

## 코팅에 의한 고온재료의 내산화성 향상을 위한 연구

강석철\*, 민경만, 안연상, 김길무

\*한국원자력안전기술원, 충남대학교 재료공학과

### A study on the improvement of the oxidation resistance for high temperature materials by coating process

S. C. Kang\*, K. M. Min, Y. S. Ahn, and G. M. Kim

\*Korea Institute of Nuclear Safety, P. O. Box 114, Yusong,  
Taejon, 305-380, KOREA

Department of Materials Engineering, Chungnam National University,  
Taejon, 305-764, KOREA

#### Abstract

High temperature materials used in the elevated temperature and corrosive atmosphere must have the good oxidation resistance and preserve their own mechanical properties simultaneously. For the oxidation resistance, it is very important to form a protective oxide scale such as  $Al_2O_3$  or  $Cr_2O_3$  on the substrate. However, the additions of protective oxide forming elements such as Cr and Al in the alloy to enhance its oxidation resistance are limited due to the deleterious effects on their mechanical properties.

PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) coating processes were employed to improve the oxidation resistance at high temperature. Cr and/or Al were coated on the substrates of Ni and Inconel 600 at various temperatures of 400, 500, 600°C and at different conditions of specimen surfaces. Then, coated specimens were exposed to isothermal and cyclic oxidation conditions in air at 1000 and 1100°C. In order to enhance the adhesion between the substrate and coated layer, heat treatments of the coated specimens were conducted in a vacuum. At isothermal oxidation experiments, Al-coated Ni specimen showed better oxidation resistance than pure Ni. At cyclic oxidation experiments at 1000°C, Cr and Al-coated specimen showed better oxidation resistance. Cr-coated Inconel 600 had also showed better oxidation resistance due to Cr in the substrate. By PECVD coating process, oxidation resistance could be improved, but it was not improved as expected due to the weakness of the adhesion between the substrate and the coated layer.

#### 1. 서 론

달아올 우주 항공 산업 사회에서 우리 나라가 주

도적인 역할을 하기 위해서는 기술개발 및 이를 발전시키기 위한 다각적인 노력이 요구된다. 이러한 노력의 일환으로 제품의 성능에 가장 많은 영향을

미치는 재료 분야의 연구가 중요하며, 특히 기존 재료보다 우수한 성질을 가지는 재료에 대한 요구가 증대되고 있다. 항공기 제트엔진의 작동 온도는 점점 상승하고 있으므로 좀더 고온에서 견딜 수 있는 내열재료의 개발과 이에 부응하는 고부가가치의 공정개발이 시급한 과제가 되었다.

그러나 이러한 부품에 있어서 반드시 필요한 내열 재료는 고온에서 원자의 이동이 용이하며, creep, fatigue 등에 의한 파괴가 일어나기 쉽고, 사용 분위기에 유입되는 산소나 유황 등의 가스와 반응하여 재료의 표면 안정성을 해칠 뿐만 아니라 보호산화층의 박리와 연속적인 산화, 그리고 부식으로 인해서 고온에서 기계적인 성질을 유지하는데 필요한 성분이 고갈되어 합금의 본래 기능을 상실하게 된다<sup>1, 2)</sup>. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 초합금을 구성하는 기본 모재위에 열역학적으로 안정하고 고온에서의 성장 속도가 느린  $Cr_2O_3$ 나  $Al_2O_3$ 의 피막을 형성할 수 있도록 코팅함으로써 이러한 산화물들이 산화 보호 피막의 역할을 하게 되는데<sup>3)</sup> 이로 인해서 내열 재료가 고온에서 본래의 우수한 기계적 성질과 좋은 표면 안정성을 유지하게 되고 궁극적으로는 재료의 수명을 연장시키게 된다. 따라서 최근에는 이러한 코팅기술의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 CVD공정은 코팅층이 고순도의 가스와 교체간의 화학반응에 의하여 만들어지는 얇은 막이기 때문에 가공이나 불순물 등이 비교적 적어 전자 산업에 주로 응용이 되어 왔으나, 최근에는 항공, 우주 기계 산업의 발달로 내마모성과 내산화성이 요구되는 고온 구조 재료에도 사용되고 있다<sup>4, 5)</sup>. CVD법 중에서 가장 보편적인 방법인 thermal CVD는 큰 성장 속도와 치밀한 박막을 제조할 수 있는 장점이 있으나, 고온에서의 증착으로 인해서 모재의 열화가 발생하게 되어 효율적인 박막 효과를 기대할 수가 없다. 따라서 저온에서 치밀한 박막의 형성과 더불어 다양한 코팅층을 얻을 수가 있고, 고온 증착의 문제점을 피할 수 있는 PECVD (Plasma Enhanced CVD)가 사용되고 있다. 플라

즈마 에너지는 R. F. 글로우 방전, D. C. 글로우 방전, 마이크로파 글로우 방전 등에 의해서 반응물질을 활성화시켜 비평형 상태에서 증착이 이루어지기 때문에 열역학적으로 불가능한 화학 증착 반응이 낮은 온도에서 가능하게 된다<sup>6, 7)</sup>.

본 연구에서는 니켈(순도 99.99%)을 기본으로 실험을 수행하였으며, 상품화된 Ni기 초합금인 Inconel 600을 선택하여  $Cr_2O_3$  보호피막을 형성하는 Cr과  $Al_2O_3$  보호피막을 형성하는 Al을 증착한 후에 고온에서의 주기산화실험과 등온 산화실험을 통해서 코팅층이 모재의 산화 현상에 어떠한 영향을 끼치는지에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 Ni 및 Inconel 600시편의 습식 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Ni기 초합금인 Inconel 600은 이미 상품화된 제품을 사용하였으며, Ni시편은 순도가 99.99%이고 지름이 6.35mm인 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 시편 가공은 두께 1mm 정도로 자른 후에 SiC 연마지 또는 알루미나 분말로써 연마한 후에 아세톤 용액에 넣어서 초음파세척기로 세척을 한 후에 건조시켜 코팅을 하였다.

본 연구에서 사용한 PECVD장치<sup>8)</sup>는 반응계, 진공배기계, 기체공급계, 제어계 그리고 플라즈마 Generator계로 구성되어 있으며, 반응계는 스테인레스로 제작된 chamber내에서 평판형의 음극과 양극사이를 3cm로 유지하였다. 시편은 접지된 전극축에 두었으며, 기판의 온도는 K형 열전대를 사용하여 보정하였다. 진공배기계는 로터리펌프를 설치해서 진공을 유지하는 한편 진공정도는  $10^{-4}$  torr 대를 유지하였다. 기체공급계 및 제어계는 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 기체의 유입량을 조절하였으며, source bubbler는 스테인레스강으로 제작해서 일정량으로 흘러 들어오는 비활성 아르곤 가스에 의해서 반응 물질이 반응계로 흘러 들어 가는데 용이하게 하기 위해서 원통형의 형태

로 제작을 하였다. 플라즈마 Generator계는 R. F. Generator를 사용하였으며 증착 반응로의 임피던스와 출력 임피던스를 동일하게 유지시켜 주기 위해서 반응로와 R. F. 전원 사이에 Matching Network System을 연결하였다. 코팅에 있어서 Al박막 형성을 위한 반응물질로써 Aldrich사의 Aluminum Chloride( $AlCl_3$ )를 사용하였으며, bubbling온도는  $100^\circ C$ 에 맞추어 실험을 했다. 마찬가지로 Cr박막 형성을 위한 반응물질로써 역시 Aldrich사의 Chromium Hexacarbonyl( $Cr(CO)_6$ )를 사용하였으며, bubbling온도는  $37^\circ C$ 에 맞추어 코팅을 하였다.

코팅 과정 중의 플라즈마를 유지하기 위한 아르곤은 반응물질관을 통해 50SCCM을 흘려주었고, 증착 chamber내의 압력은 400mtorr대를 유지하였다. 기판의 온도에 따른 코팅 상태를 관찰하기 위해서 400, 500,  $600^\circ C$ 로 나누어 코팅을 하였다. 그리고 코팅시간은 2시간으로 일정하게 유지하였다. 한편 플라즈마의 R. F. 전력은 80watt로 하였다. 그리고 bath의 온도는 bubbler로부터 Ar gas와 함께 유입되는 반응물질의 응결을 방지하기 위해 그보다 높은 온도로 설정하여 유지하였다. 모재와의 접착성을 향상시키기 위해서 본 연구에서 코팅후에 수행한 열처리방법은 직경 15mm, 길이 50mm의 석영관에 코팅한 시편을 넣고  $10^{-3}$ torr의 진공을 유지하면서 봉합한 후에 관찰로에서 각각 1시간 및 4시간 열처리한 후에 기지 금속과 코팅층에 가해지는 열응력을 최소화하기 위해서 노냉을 하였다.

시편의 표면에서 일어나는 산화현상과 반응속도를 관찰하기 위해서 대기중  $1100^\circ C$ 의 온도에서 100시간 동안 등온산화실험을 행하였다. 등온산화실험에서 시편과 대기 중의 산소와의 반응에 의한 산화 속도 증가율을 보기 위하여 CAHN D200 Microbalance<sup>9)</sup>로 구성된 TGA(Thermo-Gravimetric Analyzer)를 사용하였다. 고온에서 형성된 산화피막이 고온과 상온을 왕복하면서 모재와 보호피막사이에 발생하는 열응력과 성장응력의 환경 하

에서 모재와의 접착성을 알아보기 위해서  $1000^\circ C$  및  $1100^\circ C$ 의 고온 구역(Hot Zone)과 상온 구역(Cold Zone)에서 각각 45분과 15분을 유지하면서 주기산화실험을 하였다<sup>9)</sup>. 코팅전의 시편은 습식 분석을 통하여 조성을 분석하였으며, 코팅 후 및 산화실험 후에는 표면에 형성된 코팅층과 산화물에 대한 종류와 상대적인 양을 검토하기 위해서 XRD 분석을 하였고, 표면 및 단면의 미세구조와 형상을 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)으로 분석하였다. 그리고 표면 및 단면의 원소와 산화물을 분석하기 위하여 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)분석을 행하였다.

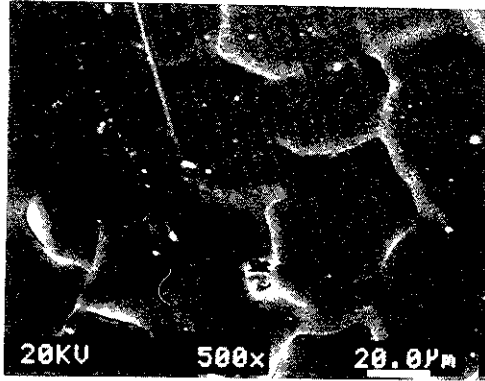
### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3. 1 코팅 실험

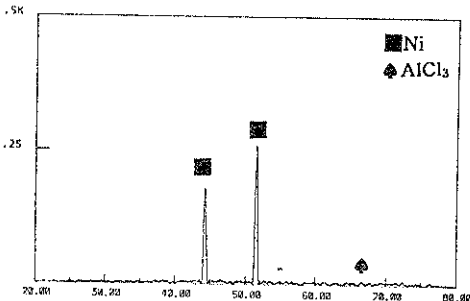
기판의 온도가 증착에 어떠한 영향을 끼치는 지를 알아보기 위하여 순수한 Ni시편에 기판의 온도를 각각  $400^\circ C$ 와  $500^\circ C$ 로 달리하면서 Cr을 코팅한 결과  $400^\circ C$ 에서 코팅한 시편의 경우 표면에 일부 박리가 발생하였으나,  $500^\circ C$ 에서 코팅한 경우 전반적으로 안정한 표면 코팅층을 얻을 수가 있었고,  $400^\circ C$ 보다는  $500^\circ C$ 에서 비교적 균일한 코팅층을 형성할 수 있었으며, 코팅층의 두께는  $400^\circ C$ 에서 코팅한 경우는 약  $3\mu m$ 정도로 코팅층이 형성된 반면  $500^\circ C$ 에서 코팅한 경우는 약  $5\mu m$ 정도의 두꺼운 코팅층이 형성되었다. 한편  $400^\circ C$ 에서 Inconel 600 및 Ni에 Al을 코팅한 결과 코팅층의 두께는 약  $0.5\mu m$ 정도로 형성이 되었으며 표면 XRD분석 결과 미량의 chloride가 검출이 되었다. 그리고 EDX 분석결과 Inconel 600의 경우 시편표면 전반에 걸쳐서 23.57wt%의 Al과 3.63wt%의 Cl이 검출이 되었으며, 나머지 부분은 모두 모재성분으로 판별이 되었다. Ni시편의 경우에도 시편표면에 전반적으로 Al과 Cl이 각각 21.88wt%와 3.41wt%가 검출이 되었다. Fig. 1은  $400^\circ C$ 에서 Al을 Ni시편에 코팅한 경우의 표면의 상태와

Table 1. Chemical compositions of substrates used. (wt%)

분 류	Cr	Ni	Co	Al	Nb	Fe
Ni	-	99.99	-	-	-	-
Inconel 600	15.09	75.20	0.14	-	-	9.20



(a)



(b)

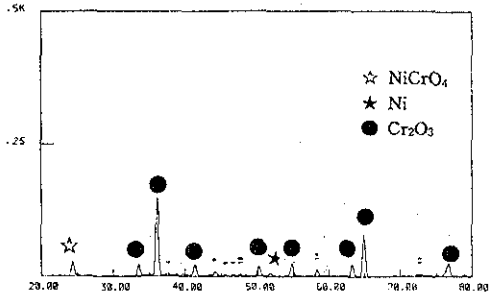
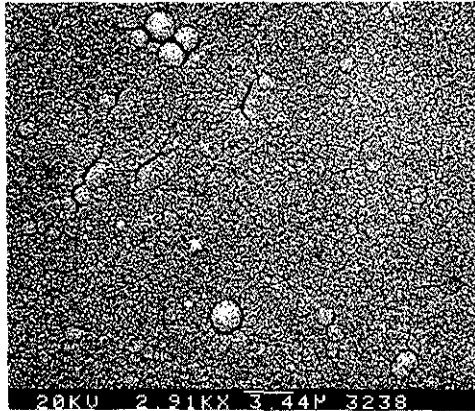


(c)

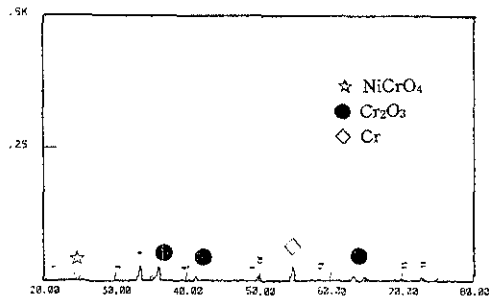
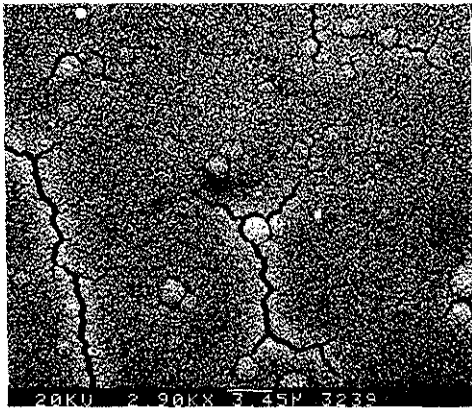
Fig. 1 (a) Surface morphology, (b) XRD patterns and (C) cross-section morphology of Al-coated Ni at 400°C

표면 XRD분석, 그리고 단면을 나타낸 것이다. 따라서 형성된 코팅층에서 검출되는 Cl을 제거하고 모재와의 접촉성을 향상시키며 좀 더 두꺼운 코팅층을 얻기 위해서는 플라즈마를 유지하고 박막 형성 물질의 carrier역할을 하는 아르곤 가스 이외에도 환원 분위기를 형성하기 위하여 수소 가스를 흘려주고 좀더 높은 증착 온도에서 반응물질의 양과 반응시간을 증가시켜야 할 것으로 생각되며 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 한편 Cr코팅층의 모재와의 접촉력을 향상시키기 위해서 열처리를 하였는데 Fig. 2에 400°C에서 Cr코팅한 시편을 1시간 및 4시간 동안 열처리했을 때의 표면사진 및 XRD 분석결과를 나타내었다. 열처리를 4시간 했을 경우 1시간 했을 때보다 코팅층의 균열이 비교적 많이 형성되었다. 그리고 단면을 Cr mapping 한 결과, 열처리를 1시간 했을 때보다는 4시간 했을 때 Cr이 더 깊숙이 모재쪽으로 확산해 들어갔으나 고온에서의 노출 시간이 길어질수록 표면에 형성된 Cr코팅층에 균열이 발생하여 모재와의 접촉력 향상을 위한 열처리 효과를 기대할 수가 없었다. 따라서 열처리 시간을 1시간으로 설정을 해서 수행하였다. 그리고 XRD 분석결과를 통해서 알 수 있듯이 대부분 표면이 순수한 Cr의 형태로 존재한다기 보다는 일부는 이미 Cr산화물의 형태로 그리고 일부는 Ni-Cr의 복합산화물의 형태로 나타났다. 이러한 이유는 진공중에서 봉합처리한 시편을 열처리했을 때 석영관 봉합단계에서 유입된 미량의 수분에 의해서 고온에서 일부는 산화된 것으로 추정되며, 코팅된 Cr과 Ni가 열처리 도중에 상호확산에 의해서 Ni-Cr의 복합산화물이 형성된 것으로 생각된다. 그리고 뒤에 설명한 산화 실험에서 알 수 있듯이 1시간동안 열처리를 함으로써 코팅층과 모재와의 접촉력이 향상되어 내산화성이 우수하게 나타났다.

표면연마 정도에 따른 코팅의 정도를 알아보기 위하여 Inconel 600과 Ni표면에 Al을 400°C에서 코팅했을 때 #800 SiC연마지로써 연마한 경우 Inconel 600과 Ni시편은 불규칙한 표면상태를 보



(a)



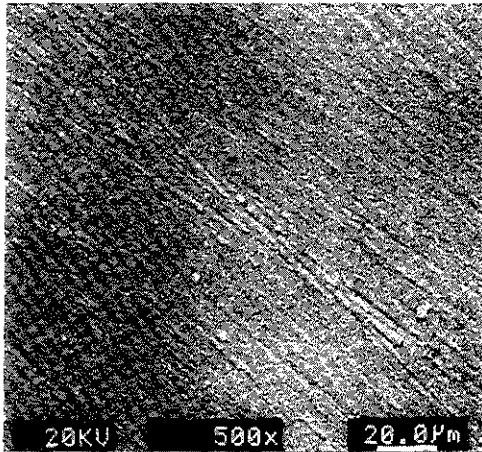
(b)

Fig. 2 Surface morphologies of Cr-coated Ni at 400°C after heat-treatment at 1100°C and their XRD patterns (a) for 1hr. and (b) for 4hrs.

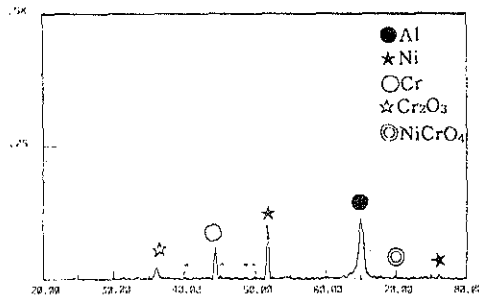
였으며, 특히 Ni의 경우에 있어서는 박리 현상이 많이 관찰되었고, Inconel 600의 경우에도 Ni보다는 적지만 일부 박리된 부위가 관찰되었다. 그러나 12.5 $\mu$ m의 알루미늄 분말을 사용하여 연마한 경우 매끈한 표면상태를 보였으며 박리현상도 월등히 감소되었다. 따라서 표면처리 상태에 따라 코팅 정도가 차이가 있으며, 표면이 매끈할수록 균일한 코팅층을 얻을 수가 있었다. 이러한 이유는 불규칙한 표면과 시편의 모서리 부분에 응력이 집중됨으로써 코팅층의 박리가 일어나기 때문으로 사료된다.

실제 1000°C 이상의 고온에서 사용하는 고온구조재료에 있어서 보호산화막을 형성하는 Cr산화물

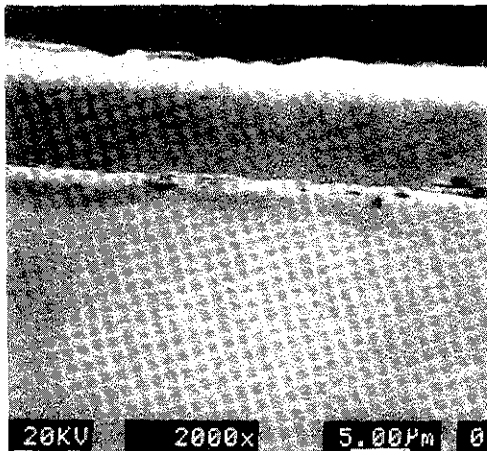
층은 약 950°C부근에서 산화에 대한 저항성이 약화되는 반면 Al산화물과 결합된 Cr산화물은 1200°C의 온도 범위에서 이르기까지 산화에 대한 저항성이 향상되는 것으로 보고된 바가 있다<sup>10)</sup>. 즉 Ni-Cr-Al계 합금에서는 Al이 고리 모양의 내부 산화물을 형성하여 열피로에 대한 안정성을 향상시킬 수가 있지만 Cr 또는 Al만 코팅하였을 때에는 이와 같은 안정한 내부산화물의 고정역할은 할 수 없을 것으로 판단이 된다. 따라서 500°C에서 Cr코팅된 Ni시편 위에 500°C에서 Al을 코팅한 결과 표면에 Al이 지배적으로 분포하고 있었으며 그밖에 Cr과 Cr산화물 그리고 Ni이 분포함을 XRD 분석



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 (a) Surface morphology, (b) XRD patterns and (c) cross-section morphology of Cr-Al-coated Ni at 500°C.

을 통하여 확인할 수 있었다. Fig. 3에 500°C에서 Cr코팅된 Ni시편 위에 500°C에서 Al을 코팅한 결과 시편의 표면사진과 XRD 분석결과 그리고 단면사진을 나타내었다.

### 3. 2 등온 산화(Isothermal Oxidation)실험

Fig. 4는 순수한 Ni시편과 500°C에서 Cr코팅한 Ni시편을 1100°C에서 100시간 동안 등온 산화 실험한 결과, 시간에 따른 단위면적당 무게 증가율로써 결과를 나타낸 것이다. 순수한 Ni는 1100°C에서의 100시간 등온 산화 후에 단위면적당 약 29 mg/cm<sup>2</sup>의 무게 증가가 있었으며, 500°C에서 Cr코팅한 Ni의 경우 약 31.5mg/cm<sup>2</sup>의 무게 증가가 있었고, 두 시편 모두 거의 같은 무게 증가 경향을 나타내었다. Fig. 5에 순수한 Ni시편과 500°C에서 Cr코팅한 시편을 1100°C에서 100시간 동안 등온 산화한 시편의 표면사진과 표면 XRD 분석결과 그리고 단면사진을 나타내었다. 표면사진과 XRD 분석 결과, 순수한 Ni의 경우 대부분 전형적인 Ni산화물 구조인 평평한 편상의 모양인 Ni산화물이 지배적으로 나타났으며, 500°C에서 Cr을 코팅한 Ni시편의 산화물의 모양은 순수한 Ni의 산화물의 모양과 거의 유사한 표면조직이 형성되었으며, 소량의 Cr산화물이 검출이 되는데 단일층이 형성되지

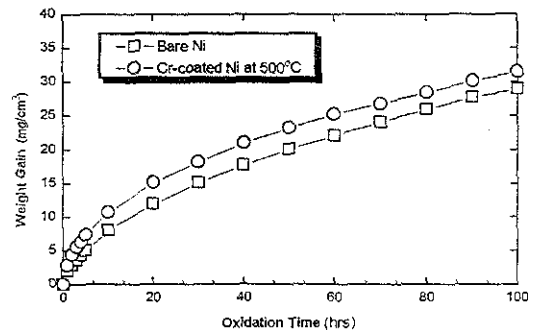
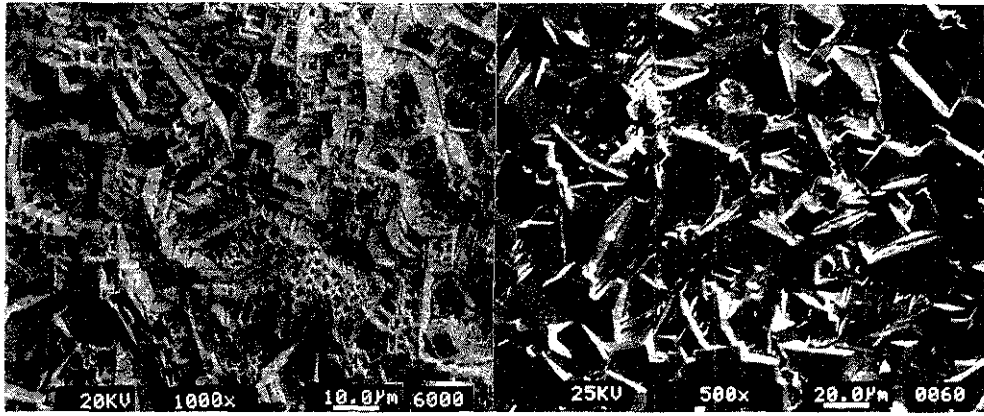
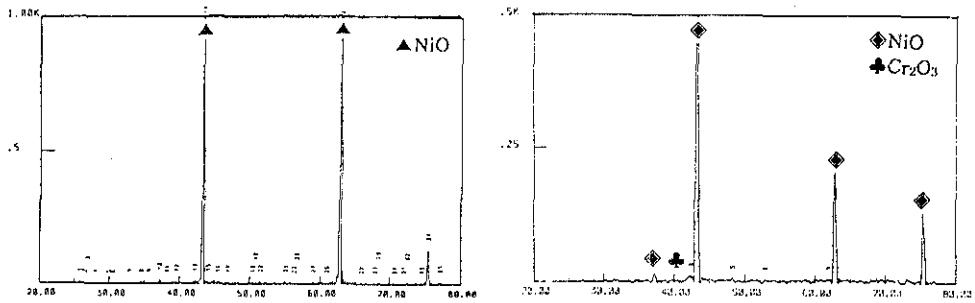


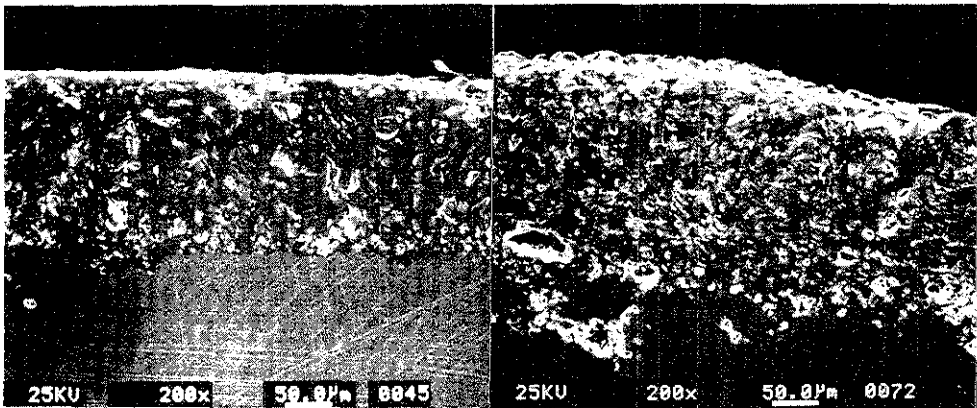
Fig. 4 Weight change vs. oxidation time for the isothermally oxidized bare Ni and Cr-coated Ni at 500°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 On isothermally oxidized bare Ni(left) and Cr-coated Ni(right) at 500°C  
 (a) Surface morphologies.  
 (b) Surface XRD patterns.  
 (c) Cross-section morphologies.

지 않은 대부분의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 등은 산화시  $\text{NiO}$ 와 복합산화물을 형성하였다. 한편  $1100^\circ\text{C}$ 에서 100시간 동안산화 후 단면사진을 비교 관찰해 보면 순수한 Ni의 경우 산화층을 따라서 공공이 형성, 발달한 것을 알 수 있으며,  $500^\circ\text{C}$ 에서 코팅한 Ni시편의 경우는 산화 후에 형성된 산화층의 두께가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 실험결과가 나타난 이유는 코팅한 Cr이 균일하고 연속적인 단일산화층을 장시간 형성하지 못하고 Cr함량이 소량인 경우에 Cr에 의한 Ni의 vacancy증가<sup>11, 12)</sup>에 의해서 상대적으로 산화속도가 빠른 Ni의 외부 확산에 의하여 산화물을 형성하면서 산화 속도의 증가를 초래한 것으로 생각된다.

Fig. 6은  $400^\circ\text{C}$ 에서 Al코팅한 Ni시편 및  $500^\circ\text{C}$ 에서 Cr코팅한 Ni시편을 열처리한 후,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 100시간 동안의 등온산화실험한 결과를 나타낸 것이다. 등온산화실험 결과 순수한 Ni의 경우와 비교해 보면  $400^\circ\text{C}$ 에서 Al 코팅한 Ni시편의 경우 Al코팅층에 의하여 약  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  정도의 현저한 무게 감소 경향을 나타내고 있다. 그리고  $500^\circ\text{C}$ 에서 Cr코팅한 Ni시편을 열처리한 것의 경우  $3.5\text{mg}/\text{cm}^2$  만큼의 산화속도 감소효과를 나타내었다. Fig. 7은  $400^\circ\text{C}$ 에서 Al 코팅한 Ni시편 및  $500^\circ\text{C}$ 에서 Cr코팅한 Ni시편을 열처리한 경우의 등온산화 후의 표면과 표면 XRD 분석 결과 그리고 단면 사진을 나타낸 것이다. 표면의 XRD 분석결과 Al코팅한 Ni

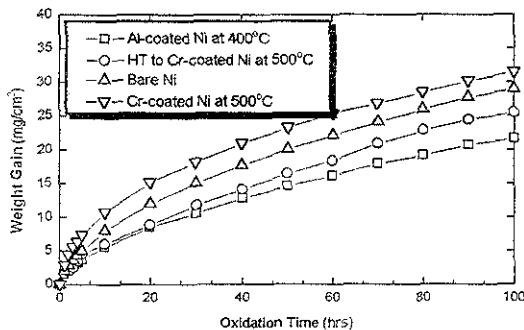


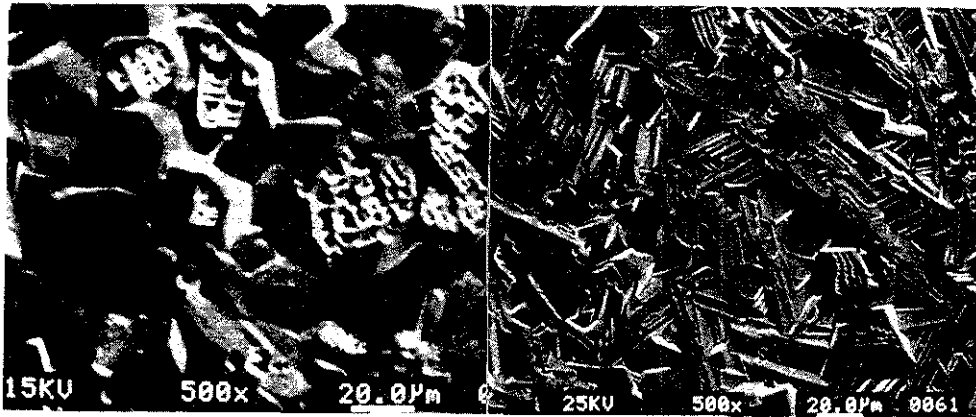
Fig. 6 Weight change vs. oxidation time for the isothermally oxidized specimens

시편은 전반적으로 Ni산화물이 형성되었으며 Al산화물도 소량 검출이 되었다. 이러한 결과를 통해서 볼 때 소량이지만 Al산화물이 Ni의 외부 확산을 억제하며  $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 고온에서 산화 보호피막으로서 화학적으로 안정하고 밀착성이 우수한 Al산화물을 표면에 형성하고<sup>13)</sup> Cr코팅한 시편에 비해 산화층을 치밀하게 형성함으로써 산화속도를 감소시켰음을 확인할 수가 있었다. 한편 열처리한 시편을 산화시킨 후의 표면의 XRD 분석결과 대부분 Ni산화물이 검출이 되었다. 그리고 비교적 미세한 표면조직으로써 코팅층과 모재와의 접착력을 향상시켜 등온산화 후 표면에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 산화층을 형성, 표면 산화물의 입자를 미세하게 함으로써 산화에 대한 억제 효과를 나타낸 것으로 생각된다. 단면사진을 통해서 알 수 있듯이 Al코팅 시편의 경우 표면의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 복합산화물층의 형성으로 인해서, 그리고 열처리한 시편의 경우는 미세한 표면산화층의 형성으로 인하여 산화층의 두께가 순수한 Ni을 등온산화했을 때보다 감소하였다.

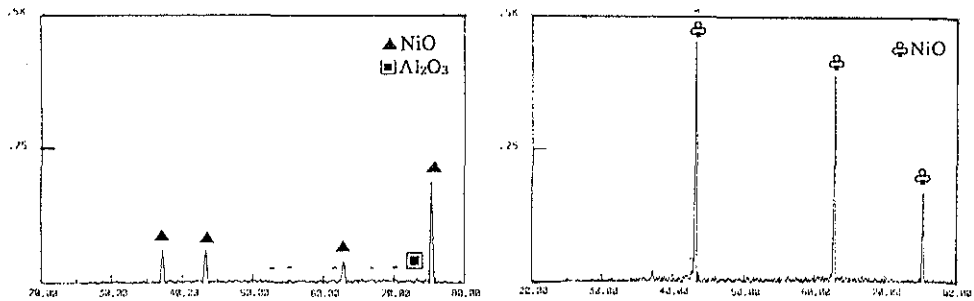
### 3.3 주기산화(Cyclic Oxidation) 실험

Fig. 8은 순수한 Ni시편과 각각  $400^\circ\text{C}$ 와  $500^\circ\text{C}$ 에서 Cr, Al, Cr+Al코팅한 Ni시편을 240시간 동안  $1000^\circ\text{C}$ 에서 주기산화실험한 결과를 산화 실험 시간에 대한 무게 변화로써 분석한 결과를 나타낸 것이다. 순수한 Ni시편의 경우 초기 20시간 후에 많은 무게 증가가 있는 후에 완만한 무게 증가가 있었다. 그리고  $400^\circ\text{C}$ 에서 Cr+Al코팅한 Ni시편은 약 200시간 정도까지 순수한 Ni보다 양호한 주기산화에 대한 저항성을 나타내었다. 그밖에 코팅한 거의 모든 시편은 산화 초기에 코팅층의 박리로 인해서 무게 감소가 있었으며, 그후에는 거의 같은 무게 증가 경향을 보여 주고 있다. 그리고 순수한 Ni과  $500^\circ\text{C}$ 에서 Cr코팅한 Ni시편의 주기산화후 XRD 분석결과 표면에 대부분 NiO산화물이 지배적으로 나타났다. 이상의 전반적인 주기산화 경향을 분석해 볼 때 Cr+Al코팅한 시편을 제외한 대부분의 코팅층이 모재와의 약한 결합력에 의하여

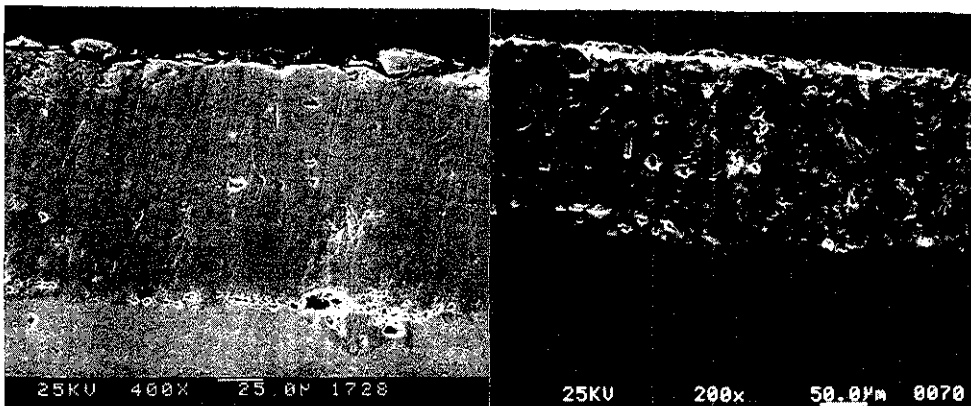




(a)



(b)



(c)

Fig. 7 On isothermally oxidized Al-coated Ni at 400°C (left) and heat-treated Cr-coated Ni at 500°C (right).

(a) Surface morphologies.

(b) Surface XRD patterns.

(c) Cross-section morphologies.

## 4. 결 론

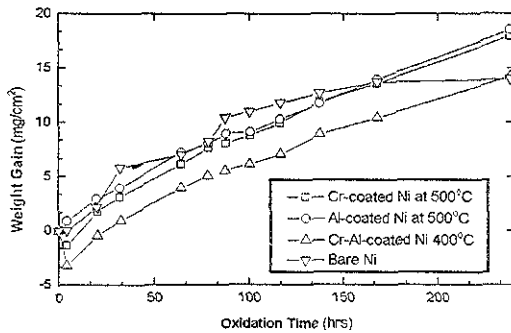


Fig. 8 Cyclic oxidation results on Cr, Al, Cr + Al coated Ni specimens at 1000°C for 240hrs.

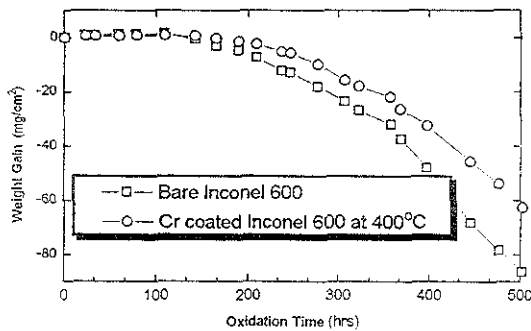


Fig. 9 Cyclic oxidation results on Inconel 600 and Cr-coated Inconel 600 at 1100°C for 500hrs.

고온과 상온의 급격한 온도 변화에 의한 열응력에 견디지 못하고 산화초기에 대부분 박리가 일어났다. Fig. 9는 기존에 개발된 Inconel 600 및 Cr코팅한 Inconel 600을 1100°C에서 500시간 동안 주기산화실험한 결과를 시간에 대한 무게 변화로써 분석한 결과를 나타내고 있는데 이를 통해서 관찰해 보면 Cr코팅한 Inconel 600은 모재에 존재하는 Cr의 외부산화에 의해 보호적인  $Cr_2O_3$ 의 형성을 촉진시킴으로 인하여 Inconel 600의 주기산화에 대한 저항성을 향상시킨 것으로 나타났다.

본 연구에서 수행한 고온재료의 내산화성을 향상시키기 위한 PECVD에 의한 코팅 및 산화실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 모재와의 접착성을 향상시켜 치밀한 산화보호피막을 형성하기 위해서 Al을 Inconel 600에 코팅하는 경우, 표면을 미세하게 연마할수록 모재와의 접착성이 향상되었다. Cr을 코팅하는 경우 모재와의 접착성을 향상시키기 위해서 500°C에서 Cr코팅한 Ni시편이 400°C에서 Cr코팅한 Ni시편보다 코팅층이 두껍고 모재와의 접착성도 향상이 되었다.

2) 500°C에서 Cr코팅한 Ni시편을 1100°C에서 1시간 동안 열처리한 후 1100°C에서 100시간 동안 등온산화실험한 결과, 열처리하지 않은 500°C에서 Cr코팅한 Ni시편과 비교하여 불 때 산화에 대한 저항성이 향상되었다.

3) 1100°C에서 100시간 동안 등온산화실험 결과 400°C에서 Al코팅한 Ni시편, 500°C에서 Cr코팅한 Ni시편을 열처리한 경우의 순으로 순수한 Ni시편을 등온산화했을 때보다 산화에 대한 저항성이 향상된 것으로 나타났다. 한편 500°C에서 Cr코팅한 Ni시편은 순수한 Ni을 등온산화했을 때보다 산화속도가 증가하였다. Cr을 코팅한 Ni시편이 순수한 Ni시편을 등온산화 때보다 오히려 많은 무게 증가가 일어난 이유는 보호 산화 피막을 형성하기 위한 임계농도 이하의 Cr의 양과 Cr에 의한 Ni의 vacancy의 증가에 기인한 것으로 생각된다.

4) 주기산화실험 결과 대부분 코팅층이 보호 산화피막으로서의 역할은 향상되지 않았지만, Cr + Al을 코팅한 Ni시편이 주기산화에 대한 저항성이 향상되었으며, Inconel 600에 Cr을 코팅 하였을 때 모재에 존재하는 Cr이 보호적인  $Cr_2O_3$ 의 형성을 촉진시킴으로 인하여 주기산화에 대한 저항성이 향상되었다.

## 후 기

본 연구는 1995년도 교육부 학술 연구 조성비 (신소재 분야)(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel : Superalloys II, John Wiley & Sons, New York, (1987) 3, 375
2. K. P. Lillerud and P. Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, (1988)22
3. Kubaschewski and Hopkins : Oxidation of Metals and Alloys, 2nd ed., Butterworths, London, (1967)286
4. H. K. Pulker : Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD, expert verlag, (1989) 25
5. K. K. Schuegraf : Handbook of Thin Film Deposition Process and Techniques, Tylan Co., Carson, (1988)
6. C. E. Morosanu : Thin Films by Chemical Vapour Deposition, Elsevier Applied Science, New York, (1990) 49
7. R. Avni : Thin Solid Films, 118 (1984) 231
8. O. K. Kang, M. M. Jung and G. M. Kim : J. Korean Institute of Surface Engineering, 28 -3, (1995) 142
9. D. H. Kim, J. C. Kim and G. M. Kim : J. Korean Institute of Surface Engineering, 28 -6, (1995) 335
10. D. C. Agarwal, W. R. Herda and U. Brill : Nickel Alloys; Combat High-temperature Corrosion, Advanced Materials & Processes, (10/95)43
11. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metal, Edward Arnold, London, (1983) 83
12. N. Hussain, K. A. Shahid, I. H. Kahn and S. Rahman : Oxidation of Metals 41 (1994) 252
13. F. Fitzer and J. Schlichting : High Temperature Corrosion NACE-6, R. A. Rapp(Ed.), San Diego, California (1981) 604