

알루미늄 확산코팅재료의 주기산화 특성에 관한 연구

강석철*, 민경만, 김길무

충남대학교 재료공학과, 금속응고신소재연구소, * 한국원자력안전기술원

A Study on the Cyclic Oxidation Properties of Aluminum Diffusion Coated Materials

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

Department of Materials Engineering, Rapidly Solidified
Materials Research Center,

Chungnam National University, Taejon, 305-764, KOREA

* Korea Institute of Nuclear Safety, P. O. Box 114, Yusong,
Taejon, 305-600, KOREA

Abstract

The protective oxide scales and coatings formed on high temperature materials must be preserved in high temperature atmosphere. And the thermal stresses induced by thermal cycling and the growth stresses by the formation of oxide scales can cause the loss of adherence and spalling of the oxide scales and coated layers. Among the coating processes Al diffusion coating is favored due to thermochemical stability and superior adherence in an hostile atmosphere. In this study, protective oxide forming element, Al was coated on Ni, Inconel 600 and 690 by diffusion coating process varying coating temperature and time. And the surface stability and adherence of oxide scales formed on those Al diffusion coated materials were evaluated by thermal cycling test.

Al diffusion coated specimens showed superior cyclic oxidation resistance compared to bare ones, and specimens coated for longer period had better cyclic oxidation resistance, due to the abundant amount of Al in the coated layer. Meanwhile Al diffusion coated Inconel 600 and 690 showed improved cyclic oxidation resistance by the effect of Al in the coated layer and Cr in the substrate. Comparing both Al diffusion coated Inconel 600 and 690, Al diffusion coated Inconel 690 maintained better adhesion between coated layer and substrate by virtue of the bridging effect resulting from the segregation of Cr in the interdiffusion zone.

1. 서 론

1960년대 이후 항공우주산업의 발달과 에너지 수요의 증가로 인하여 항공기 엔진부품 및 기타 에너지 관련 산업의 효율성을 증가시키기 위하여 점차 고온에서의 내식성 및 내산화성 향상에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 고온재료의 표면 내식성을 향상시키기 위한 대표적인 산화보호피막으로서 기지합금으로부터 Al 혹은 Cr의 외부확산에 의한 Al_2O_3 나 Cr_2O_3 를 들 수 있다. 한편 내식성을 향상시키기 위한 산화보호피막으로서 Cr_2O_3 는 $1000^\circ C$ 이상에서는 증기압이 높은 CrO_3 로 되어 보호스케일로서의 역할을 할 수 없다. 따라서 $1000-1300^\circ C$ 의 고온에서는 보호스케일로서 보다 화학적으로 안정하고 밀착성이 우수한 Al_2O_3 가 많이 활용되고 있다. 그리고 고온에서 Al과 함께 결합된 Cr은 $1200^\circ C$ 이상의 고온에서 고리모양의 보호피막을 형성하여 안정한 산화거동을 나타내게 된다¹⁾. 이러한 산화피막은 비교적 열역학적으로 안정하고 성장속도가 느리기 때문에 고온에서의 내산화성 및 내식성을 향상시키지만 스케일의 성장응력 및 고온에서의 모재와 보호피막간의 열팽창계수 차이에 의한 열응력에 의하여 재료의 표면으로부터 박리가 일어나게 된다. 이러한 보호피막의 박리와 재형성이 반복되면서 보호피막을 형성하는 원소가 고갈되어 재료의 수명을 다하게 된다. 한편 보호피막을 형성하는 원소가 합금원소로서 과량 첨가될 경우 재료의 기계적 성질에 영향을 미치게 되므로 결국 내식성과 더불어 고온재료의 내마모성과 내충격성과 같은 물성측면에서 보호피막 형성원소의 양은 제한된다²⁾. 따라서 재료의 표면에 열역학적으로 안정되고 성장속도가 느린 치밀한 코팅층 형성에 관한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있으며, 특히 고온에서 사용되는 초합금의 경우 코팅공정에 의하여 재료표면의 산화에 대한 안정성과 더불어 기계적인 성질을 유지하기 위한 다양한 코팅공정 중에 pack cementation에 의한

Al 확산코팅 공정이 효율성 및 경제적인 측면에서 선호되고 있다³⁾.

Al 확산코팅공정에 의하여 구조용 Ni-Al계 금속간화합물층을 형성하여 내식성과 더불어 내마모성 및 내충격성이 요구되는 우주항공분야의 엔진 및 발전용 가스터빈 재료에 응용하게 되는데^{4,5)} 이는 알루미나이드계 금속간화합물은 다량의 Al을 포함하고 있으므로 고온 노출시 표면에 안정한 Al 산화피막이 형성되어 내산화 거동을 나타내게 되고, 금속간화합물의 장범위 규칙성으로 인한 고온에서의 합금의 강도 및 경도가 우수함으로 인하여 모재의 기계적 성질을 향상시키게 된다⁶⁾. 그러나 고온에서의 보호피막 형성원소의 외부확산에 의한 보호피막은 산화물의 형성과 성장, 그리고 열적인 이력을 겪는 동안 스케일의 파괴와 재생성의 반복에 의해 보호피막의 형성원소가 고갈되어 재료의 파괴가 일어나므로 보호피막의 유지기간을 늘 수 있으면 길게 하여 주는 것이 필요하다^{7,8)}.

Al 확산코팅에 따른 변수 즉, pack을 구성하는 충전제, 활성제, Al의 활동도를 설정해서 코팅온도와 코팅시간을 달리하여 Al 확산코팅을 한 후 등온산화거동을 관찰하였고, 그 결과를⁹⁾ 바탕으로 본 연구에서는 $1100^\circ C$ 에서 2, 4시간의 확산공정을 선정하였고, Al 확산코팅한 Ni, Inconel 600 및 Inconel 690 시편을 고온과 상온에서의 열적인 변화를 주는 주기산화거동을 고찰함으로써 모재와 Al 확산코팅층간의 접착성 및 내주기 산화특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

순수한 Ni과 현재 원자력 발전소의 내식성 재료로 쓰이는 Ni기지의 초합금인 Inconel 600, 690을 모재로 하여 Al 확산코팅을 하였다. 각 시편의 화학적 조성은 Table 1과 같으며 Fig. 1에 나타난 것과 같이 수평 관상로에 반응튜브를 장착하여 Al 확산코팅실험을 하였다. Al 확산코팅조건 및 pack

Table 1 Chemical compositions of Inconel 600 and 690 substrates (w-%)

분류	Inconel 600	Inconel 690
C	0.05	0.02
Si	0.06	0.14
Mn	0.38	0.18
P	0.007	0.007
S	<0.001	<0.001
Cr	15.7	29.5
Cu	<0.01	<0.01
Fe	7.99	8.80
Co	0.02	0.02
Al	0.3	0.3
Ni	73.8	57.5

Table 2 Experimental conditions for aluminum diffusion coating.

Substrate Materials	Coating Temperature (°C)	Coating Time (hours)	Pack Composition (wt%)		
			Filler	Al ₂ O ₃	92
Inconel 600	900	4	Activator	NH ₄ Cl	3
	1000	4	Coating Material	Al(a _{Al} =1)	5
Inconel 690	1100	2, 4, 6			

작성 및 스케일의 성장속도를 평가하기 위하여 cyclic 장치⁽¹⁰⁾를 이용하여 주기산화특성을 평가하였다. 주기산화실험은 산화반응이 일어나는 고온부에서 45분, 그리고 냉각부에서 15분을 1주기로 하였으며, 온도 보정은 열전쌍 온도계를 사용하였으며, 실험중 노에서의 온도변화는 ±2°C로 하였다. 실험중의 시편은 10-20시간 간격으로 무게변화를 측정하여 산화주기에 따른 단위표면적당의 무게변화를 측정하여 분석하였다.

한편 코팅전 모재의 성분분석은 화학습식법으로 분석하였으며, 코팅한 시편의 표면은 XRD (X-Ray Diffractometer, RIGAKU사)로써 표면조성을 분석하였다. 표면 및 단면의 위치별 미세구조는 광학현미경 및 SEM (Scanning Electron Microscope, JEOL사 JSM-T300, HITACHI사 S-2350 및 KODAK사)으로, 성분은 SEM에 부착된 EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)을 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 실험시편분석

Fig. 2에 순수한 Ni 및 Inconel 600, 690을 1100°C에서 6시간동안 높은 Al activity (a_{Al} ~ 1) 하에서 Al 확산코팅한 시편의 단면사진 및 EDX 결과를 나타내었다. 순수한 Ni에 Al 확산코팅한 경우 코팅층 전반에 걸쳐서 어느 정도 Al의 농도가 일정하게 형성되며 모재층에서 상당량의 Al이 검출이 되었다. 이러한 현상은 모재의 합금원소의

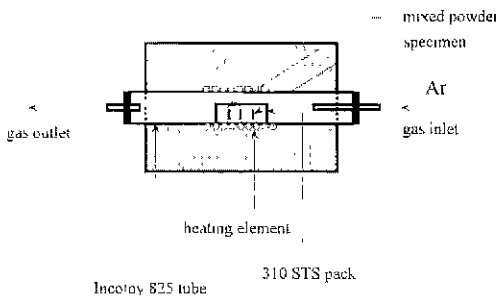


Fig. 1. Schematic experimental apparatus for A diffusion coating by pack cementation

를 구성하는 분말의 함량은 Table 2에 나타내었다. 코팅과정에서 외부공기의 유입을 방지하기 위하여 밀폐한 후 코팅 온도와 시간을 설정하여 Ar 분위기에서 코팅실험을 실시하였다. 설정온도까지의 가열시간은 50-60분으로 하였고 급격한 코팅층의 박리를 방지하기 위하여 코팅 후에는 충분한 시간을 두어 냉각을 하였다. 900°C, 1000°C 및 1100°C에서 Al코팅을 하여 등은 산화 거동을 관찰한 결과⁹⁾ 1100°C에서 2-4시간 코팅한 경우가 대체로 양호하여 주기산화 실험에는 이 시편들이 사용되었다.

열적인 이력에 의한 표면 코팅층과 모재와의 접

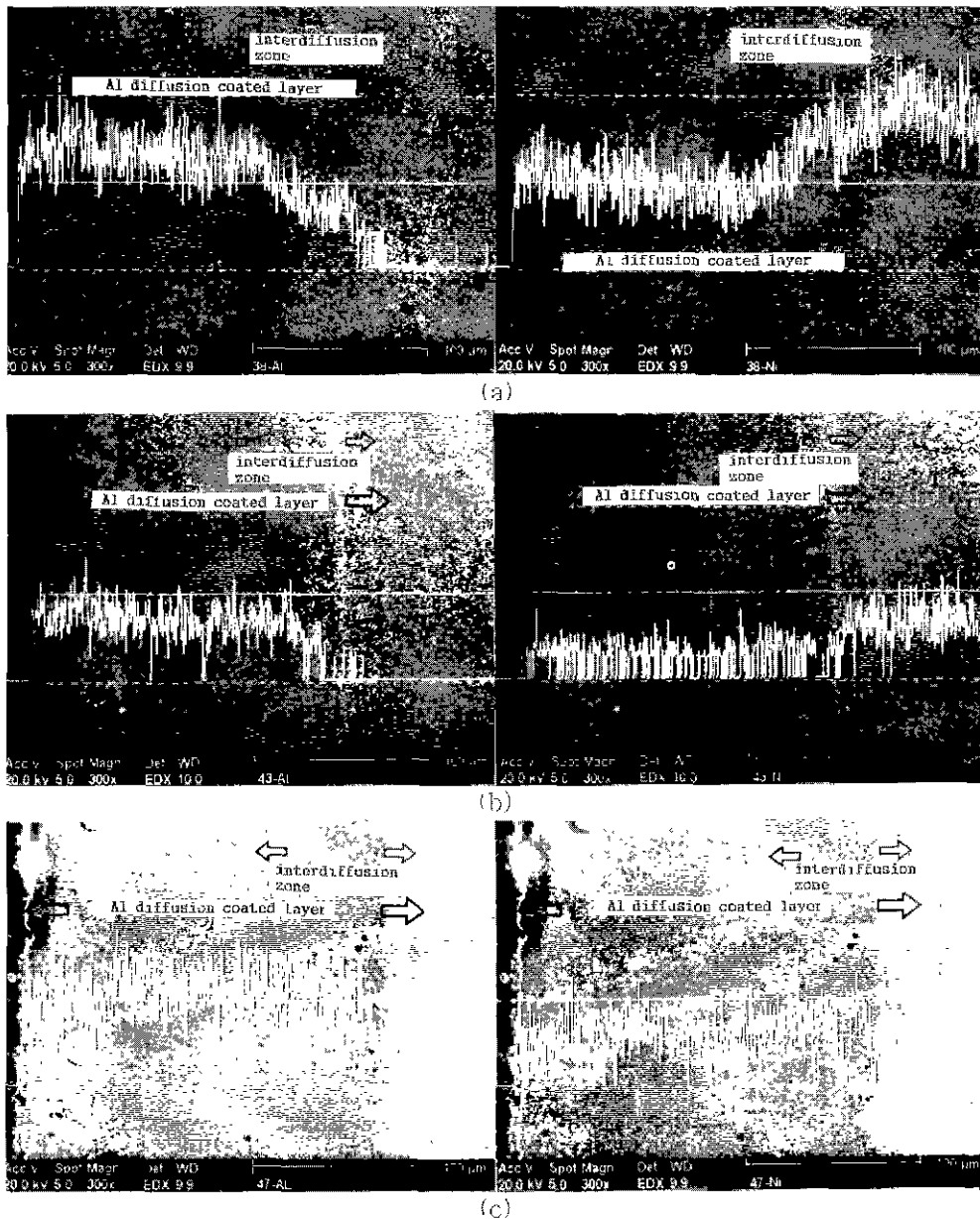


Fig 2 Cross-section morphologies and EDX analysis of Al(left) and Ni(right) on (a) AlNi6h11 (b) AlIn6006h11 and (c) AlIn6906h11

영향이 없고, 확산코팅에 의하여 형성된 Ni-Al금속간화합물층을 통한 Al의 높은 확산계수에 기인한 것으로 판단된다¹¹⁾. G. W. Goward 등의 실험 결과에 의하면¹²⁾ 순수한 Ni에서는 코팅층에 알루

미늄의 농도구배가 형성되지 않으나 합금에서는 합금원소의 영향으로 알루미늄의 농도구배가 형성되는 것으로 보고되었지만, 순수한 Ni에서 농도구배가 형성되는 결과¹³⁾도 있었다. 본 실험에서는

Ni에서와는 달리 Inconel 600과 690의 경우 3층의 sublayer가 형성되었고, 낮은 온도 또는 4시간까지의 코팅조건에서는 Ni에서도 농도구배가 관찰되었고, 1100°C 6시간 코팅했을 경우에는 농도구배가 형성되기도 했지만⁹⁾, Fig. 2에서처럼 농도구배가 뚜렷하지 않은 경우도 관찰되었다. 그러나 모재와 코팅층간의 계면에서는 알루미늄이드 금속간화합물에 낮은 용해도를 갖는 Cr이 종상의 라멜라(lamellae) 구조로 편석되었고, 이러한 현상은 G. F. Slattery의 실험결과에서도 나타난 바 있다. 특히 높은 Cr을 함유하고 있는 Inconel 690의 경우 Inconel 600에 비해 훨씬 많은 양의 Cr이 모재와 코팅층간의 계면에 편석되었다.

3 2. 주기산화실험

3. 2. 1 Ni

Fig. 3에 순수한 Ni 및 Al 확산코팅한 Ni 시편을 1100°C에서 주기산화 실험한 결과를 나타내었다. 순수한 Ni의 경우 567주기동안 무게가 약 78mg/cm² 증가하였고, 1100°C에서 2시간동안 Al 확산코팅한 Ni 시편(이하 AlNi2h11)의 경우 약 300주기동안은 무게가 약간 감소되었으나 이후에는 서서히 무게가 증가하여 567주기 후에는 무게가 8mg/cm² 증가되었다. 그리고 1100°C에서 4시간동안 Al 확산코

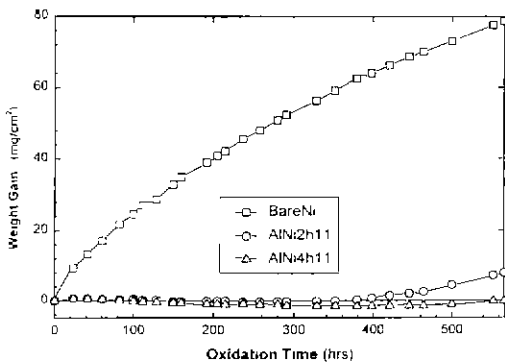


Fig 3 Cyclic oxidation results, carried out at 1100°C on the bare Ni, AlNi2h11 and AlNi4h11

팅한 Ni 시편(이하 AlNi4h11)은 약 400주기까지는 무게가 약간 감소되었으나 그후 아주 서서히 증가하여 567주기 경과 후에는 초기의 무게와 비슷하였다.

Fig. 4는 순수한 Ni 및 Al 확산코팅한 Ni 시편의 주기산화후의 표면 및 단면사진을 나타낸 것이다. 순수한 Ni의 경우 표면에 전형적인 다각형의 미세조직을 보여주고 있으며, 다공성의 Ni 산화물 층을 통하여 외부산소가 모재로 쉽게 침투하여 산화피막이 두꺼워져서 항은 산화실험에서와 같이 계속적으로 무게가 증가되었음을 알 수 있다. 이는 산화층이 두껍게 나타난 단면사진으로도 확인되었다. AlNi2h11 시편은 Al 확산코팅층의 두께가 산화 전에 150 μ m 정도였으며, 코팅층이 격심한 열적이력을 겪는 동안 코팅층에 균열이 발생하여 Ni의 산화가 촉진되면서 무게가 증가된 것으로 판단된다. 주기산화 후에 표면의 Al 확산코팅층이 많이 박리 되었으며, Ni의 산화에 의한 외부성장이 관찰되었다. 다각형 형태로 외부로 성장한 부분(A)은 표면 EDX 분석결과 Ni 산화물 층이었으며, 판상의 구조(B)는 Al 확산코팅에 의하여 형성된 Al 산화물 층이었다. AlNi2h11시편의 표면 XRD 분석결과 Fig. 5와 같이 Ni 및 Al 산화물(θ -, α -Al₂O₃)이 지배적으로 나타났으며, Ni과 Al의 복합산화물인 NiAl₂O₄도 검출되었다. 단면을 관찰해 본 결과 열응력에 의하여 다공성의 균열(B)이 생성되었고, 균열선단에 Ni 산화물(A)의 형성이 진행중임을 알 수 있다. AlNi4h11 시편의 경우 전체적인 표면 EDX 분석결과 Al 확산코팅층에 의해 형성된 Al 산화물(A)의 양이 약 47wt% 정도로 5wt% 정도인 AlNi2h11 시편에 비해 상당량 표면 산화층을 유지하고 있었다. 하지만 고온과 상온에서의 열적인 이력을 겪는 동안 표면 코팅층의 박리가 진행됨으로 인하여 Ni 산화물의 외부성장이 관찰되었다(B). 그리고 표면 XRD 분석결과 AlNi2h11 시편에 비하여 다량의 Al 산화물(θ -, α -Al₂O₃)이 검출이 되었으며, Ni 산화물의 양은

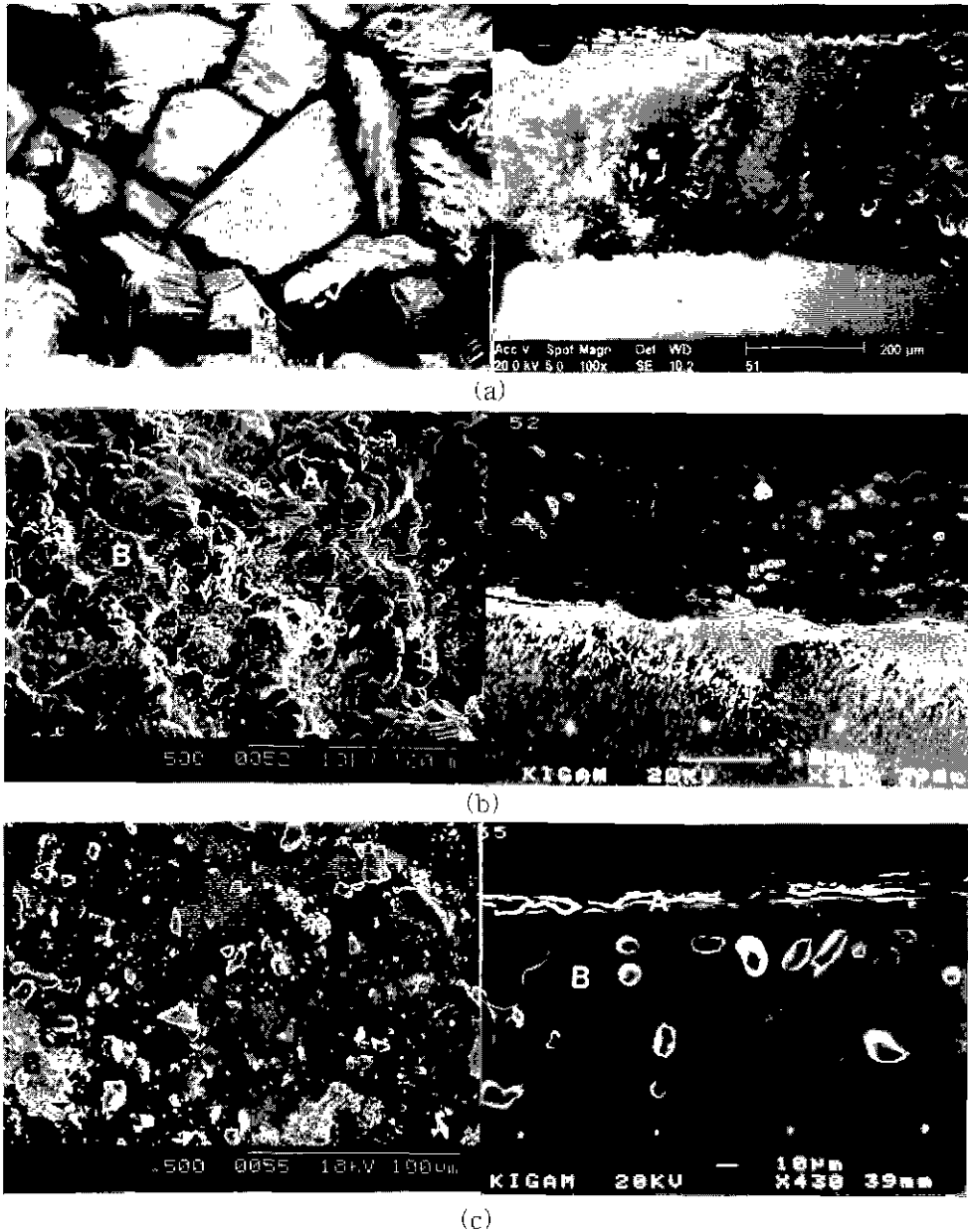


Fig 4 Surface and cross-section morphologies on (a) bare Ni (b) AlNi₂h₁₁ and (c) AlNi₄h₁₁ after 567 cyclic oxidations at 1100°C.

AlNi₂h₁₁ 시편에 비해 감소하였다. 단면 EDX 분석 및 미세구조 관찰결과 표면에 어느 정도 균일한 Al 산화코팅층(A)이 유지되었으나, 내부 코팅층(B)에는 Ni의 외부산화으로 인한 공동(void)

이 관찰되었고, 567주기 후에도 무게변화가 거의 없는 것은 Ni산화물로 인한 무게증가와 산화피막의 박리로 인하여 무게변화가 크지 않은 것으로 판단된다.

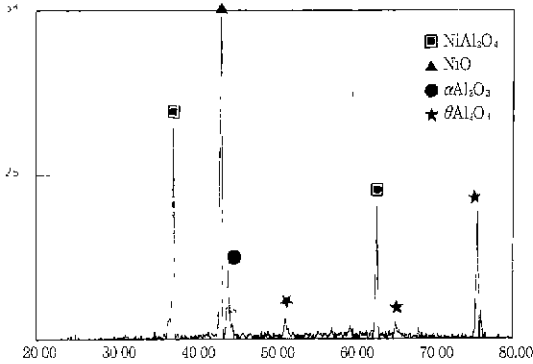


Fig 5 Surface XRD patterns of AlIn2h11 after 567 cyclic oxidation at 1100°C.

3. 2. 2 Inconel 600

Fig. 6은 코팅하지 않은 Inconel 600 및 Al 확산코팅한 Inconel 600 시편을 1100°C에서 주기산화 실험한 결과를 나타낸 것이다. 코팅하지 않은 Inconel 600은 초기에 무게가 약간 증가하였고 60주기까지는 서서히 무게가 감소되었으나 이후에는 급속히 감소하여 150주기 이후에는 약 60mg/cm²로 감소하였다. 이러한 결과는 모재에 함유된 Cr에 의한 연속적인 보호피막이 격심한 열적응력으로 인하여 단시간 내에 손상, 박리되고, 보호피막의 박리 및 재생의 반복으로 인하여 계속적으로 무게가 떨어지고 있는 것으로 판단된다. 1100°C에서 2시간동안 Al 확산코팅한 Inconel 600 시편(이하 AlIn6002h11)

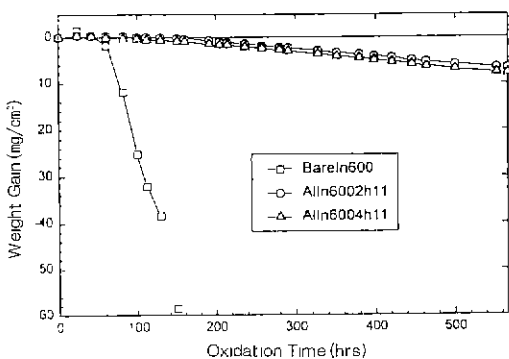


Fig. 6. Cyclic oxidation results, carried out at 1100°C on the bare Ni, AlIn6002h11 and AlIn6004h11

하 AlIn6002h11)은 급격한 무게감소가 없었으며, 약 100주기 후에 무게가 서서히 감소하여 567주기 후에 무게가 6.8mg/cm² 감소하였다. 한편 1100°C에서 4시간동안 Al 확산코팅한 Inconel 600 시편(이하 AlIn6004h11)은 AlIn6002h11 시편에 비하여 주기산화에 대한 저항성이 뚜렷이 향상되지는 않았다.

Fig. 7은 코팅하지 않은 Inconel 600 및 Al 확산코팅한 AlIn6002h11 및 AlIn6004h11 시편을 1100°C에서 주기산화 실험한 시편의 표면 및 단면 사진을 나타낸 것이다.

코팅하지 않은 Inconel 600 시편을 1100°C에서 150주기 동안 산화 실험한 경우 주로 표면에 Cr 및 Ni의 산화물이 형성되었으며 그밖에 미량의 Al 및 Fe 산화물이 검출되었다. 그리고 표면 XRD 분석결과 생성된 산화물은 Cr₂O₃와 스피넬구조의 Ni, Cr, Fe 등의 산화물이었으며, 표면은 Ni의 외부층이 관찰되며(B), 기지합금원소인 Cr에 의한 반복적인 보호피막의 형성(D)이 관찰되었다. A와 C에서는 이미 형성되어 박리되고 있는 Cr에 의한 보호피막인 것으로 판단된다. 단면 EDX 분석결과 표면과 마찬가지로 외부에 Ni 산화물이 지배적으로 나타나며, 내부에 Cr에 의한 연속적인 보호피막이 형성되었다. A부분에서는 Cr₂O₃ 보호피막의 박리로 인하여 Ni 산화물의 외부층이 형성되었고 내부(B)에서는 Cr에 의한 치밀한 보호피막이 연속적으로 형성되었다.

한편 Al 확산코팅한 AlIn6002h11 시편을 1100°C에서 567주기 동안 산화 실험한 경우 전체적으로 Al 확산코팅층에 의하여 보호피막이 형성되었고, Al과 결합된 Cr에 의하여 개선된 주기산화거동을 나타내었으며, 표면에서는 Al과 Cr의 복합산화물(B)과 Ni와 Cr의 복합산화물(A)이 관찰되었다. 시편의 표면 EDX 분석결과 전체적인 조성은 Cr 산화물이 약 8wt%, 그리고 미량의 Fe 산화물과 함께 Ni 산화물이 41wt%, Al 산화물이 46wt% 검출되었다. 그리고 표면 XRD 분석결과 Al 산화물

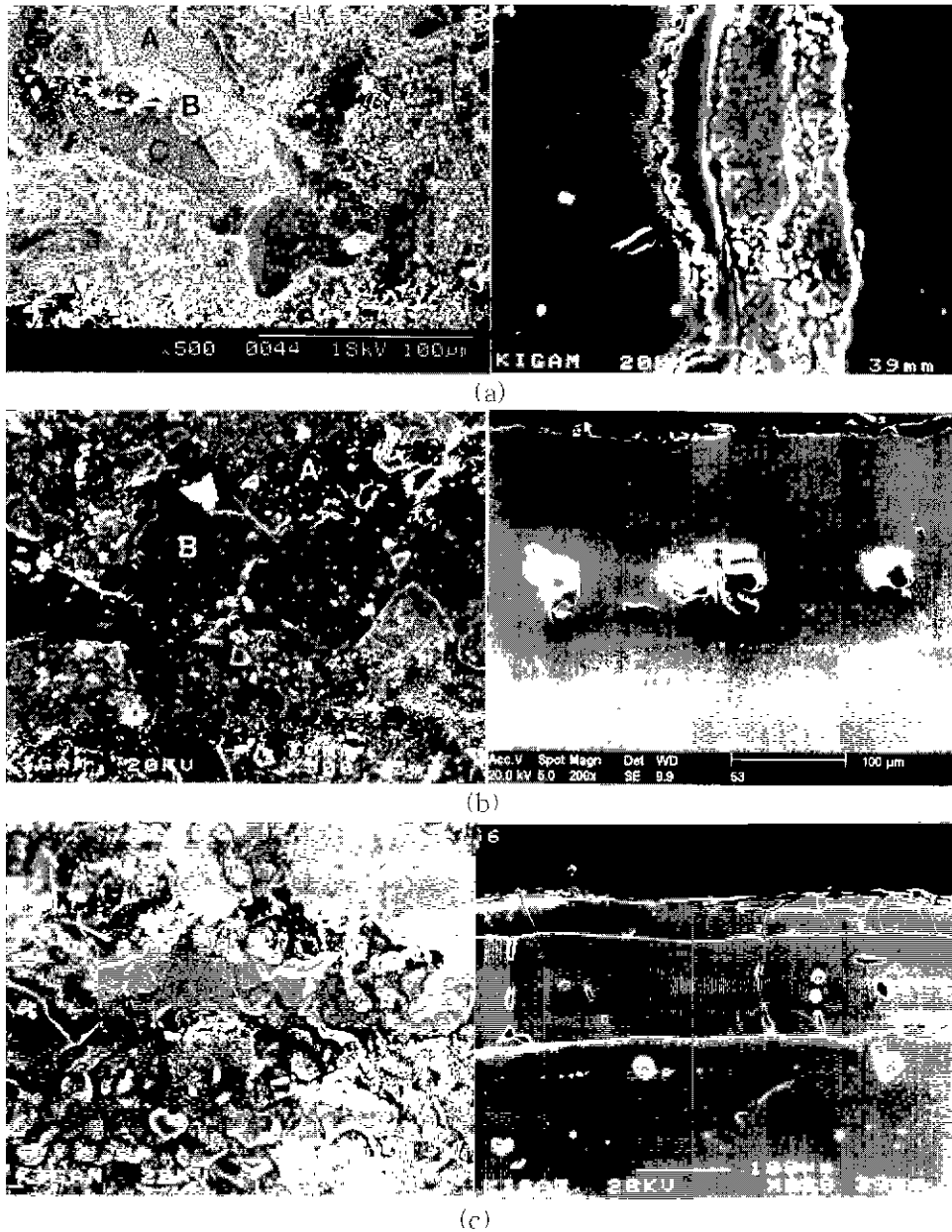


Fig 7 Surface and cross-section morphologies on (a) bare Inconel 600, (b) AlIn6002h11 and (c) AlIn6004h11 after 567 cyclic oxidation at 1100°C

인 θ - Al_2O_3 도 검출되었지만 대부분 Ni과 Cr의 복합산화물인 NiCr_2O_4 와 Al과 Fe의 복합산화물인 AlFeO_3 가 주된 산화물로 검출되었다 한편 단면 EDX 분석결과 시편의 상부(A)에서는 Al 산화물

층이 박리되어 Cr 산화물이 약 17wt%, Ni 산화물이 70wt%정도 검출되고, Al 산화물은 거의 나타나지 않는 곳도 있었으나, 내부코팅층(B)에서는 Cr의 양이 상대적으로 감소한 반면 Al의 양이 다

소 증가한 경향을 나타내었으며, 코팅층과 모재의 경계면에는 Ni의 외부확산으로 공동(void)이 많이 발생되었다.

한편 AlIn6004h11 시편은 1100°C에서의 주기산화 후에 AlIn6002h11 시편과 무게변화는 큰 차이가 없었지만, 표면 EDX 분석결과 Al 산화물의 양이 약 55wt% 검출되었으며, Cr 산화물이 약 10wt% 검출되었다. 따라서 Al과 Cr에 의한 산화피막의 형성으로 AlIn6002h11보다는 장기간 또는 더 고온에서는 안정한 주기산화거동을 나타낼 것으로 예상된다. 그리고 표면 XRD 분석결과 대부분 표면에 Al 산화물인 θ - Al_2O_3 가 지배적으로 검출이 되었으며, AlFeO_3 , Cr_2O_3 , $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 도 일부 검출되었다. 한편 단면 EDX 분석결과 열적인 이력을 겪는 동안 시편표면에 형성된 확산코팅층에 응력이 작용하여 Al 산화층이 박리되고 코팅층에 형성된 미세한 균열을 통하여 Ni의 외부확산으로 확산코팅층과 모재의 경계면에 약간의 공동(void)이 발생되었지만, 2시간 코팅한 경우보다는 모재의 Cr에 의하여 모재와 코팅층간의 결합력을 향상시켜 우수한 내산화 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 외부표면 코팅층(A)에서는 Al의 양이 10wt% 정도, Cr이 약 16wt% 검출되었으며, 내부코팅층(B, C)에서는 Cr의 양이 감소한 대신에 Al이 약 20wt% 검출되었다. 2시간 또는 4시간 Al 코팅했을 경우 Ni 보다는 Inconel 600이 우수한 것으로 나타났으나, 코팅층에 균열이 생기거나 또는 공동(void)이 발생하여 장기간 주기산화 시에는 코팅층에 손상이 생길 것으로 예측된다.

3. 2. 3 Inconel 690

Fig. 8은 코팅하지 않은 Inconel 690 및 Al 확산코팅한 Inconel 690 시편을 1100°C에서 주기산화 실험한 결과를 나타낸 것이다. 코팅하지 않은 Inconel 690의 경우 Inconel 600과 달리 급격히 무게가 감소하지는 않았으며, 567주기 후에 무게가 약 19mg/cm² 감소하였다. 150주기 후에 Inco-

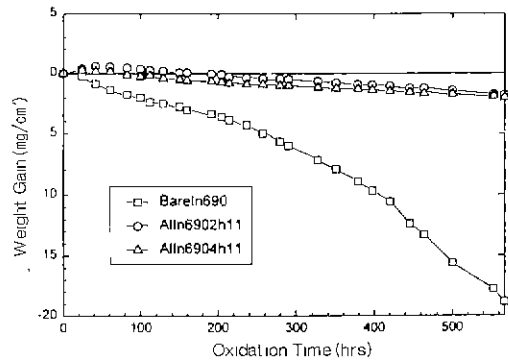


Fig 8 Cyclic oxidation results, carried out at 1100°C on the bare Inconel 690, AlIn6902h11 and AlIn6904h11.

nel 600은 무게가 약 60mg/cm² 감소한 반면, Inconel 690은 단지 약 2.8mg/cm² 감소하였다. 같은 재료에 대한 등온산화실험⁹⁾에서는 두 재료는 별다른 차이가 없었으나 Inconel 690이 Inconel 600보다 주기산화실험에서 우수하게 나타난 것은 모재에 함유된 Cr의 함량이 높으므로 산화보호피막인 Cr₂O₃층의 유지시간이 Inconel 600보다 길기 때문에 주기산화 저항성이 더 우수한 것으로 판단된다. 코팅하지 않은 Inconel 690의 주기산화 후 표면 XRD 분석결과 시편 표면에 Cr 산화물이 지배적으로 분포되어 있으며, Ni와 Cr의 복합산화물, Ni, Cr, Mn의 복합산화물 및 Ni 산화물이 존재하였다. 한편 1100°C에서 2시간동안 Al 확산코팅한 Inconel 690 시편(이하 AlIn6902h11)의 경우 초기 약 50주기까지는 무게가 약간 증가하였으나 이후부터는 서서히 감소하여 567주기 후에 약 1.8mg/cm² 감소하였다. 이 시편의 표면 XRD 분석결과 대부분 Al 산화물(θ , α - Al_2O_3)이 지배적으로 분포하고 있었으며, 그밖에 Cr산화물과 Cr 및 Ni의 복합산화물인 NiCr₂O₄가 검출되었다. 1100°C에서 4시간동안 Al 확산코팅한 Inconel 690 시편(이하 AlIn6904h11)의 경우 AlIn6902h11과 비슷한 경향을 나타냈지만, 초기에 무게증가가 적었고, 567시간동안에 약 2mg/cm² 감소되었으나, 주기가 증가할수록

오히려 무게감소가 적어지는 경향을 나타내었다. 그리고 표면 XRD 분석결과 Al 산화물 (α , θ -Al₂O₃), Ni과 Cr의 복합산화물 (NiCr₂O₄) 및 FeO(Cr, Al)₂O₃ 등이 형성되었다.

Fig. 9는 코팅하지 않은 Inconel 690 및 Al 확산코팅한 시편을 1100°C에서 주기산화 실험한 후 시편의 표면 및 단면사진을 나타낸 것이다. 코팅하지 않은 Inconel 690 시편은 Inconel 600 보다

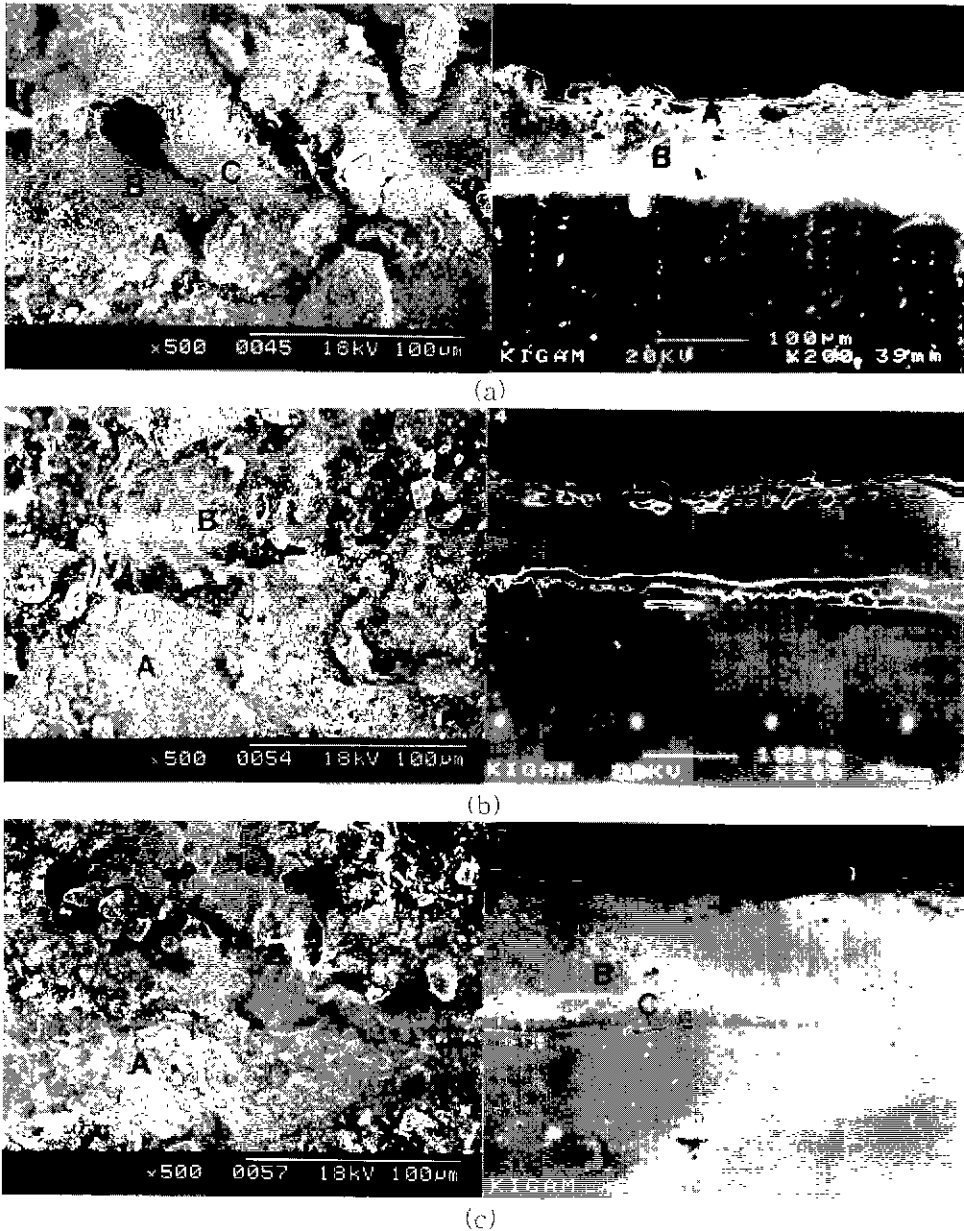


Fig 9 Surface and cross-section morphologies on (a) bare Inconel 690, (b) AlIn6902h11 and (c) AlIn6904r11 after 567 cyclic oxidation at 1100°C

조밀한 표면 산화층을 형성하여 주기산화에 대한 저항성이 우수한 것으로 판단되며, 시편 표면에 대부분 Cr에 의한 Cr_2O_3 보호피막이 형성되었다. 한편 단면 EDX 분석결과 외층(A)에서의 Cr 산화물의 양은 약 12wt%, 내층(B)에서는 20wt% 정도의 양이 존재하여 장시간의 열적이력이 가해지는 열악한 환경 하에서도 모재에 함유된 합금원소인 Cr에 의하여 지속적으로 보호피막이 형성되었다. AlIn6902h11 시편의 경우 전체적으로 Al 확산코팅층에 의하여 보호피막이 형성되었으며, Al 산화물의 양은 약 65wt%였다. 일부 박리된 부위(B)에서는 상대적으로 모재의 합금원소인 Cr에 의해 형성된 Cr 산화물의 양이 30wt% 정도 검출되었다. 따라서 이러한 Cr 및 Al에 의한 보호피막이 형성되어 주기산화에 대한 저항성이 향상된 것을 알 수 있다. 한편 단면 EDX 분석결과 Ni-Al 금속간화합물에 낮은 용해도를 갖는 Cr이 모재와 코팅층간의 접합면(C)에 편석되어 bridging 효과를 나타내어 모재와 코팅층간의 열적이력을 완화하여 전실한 bond층을 형성함으로써 접착성이 향상되었으며¹⁴⁾, 이 부분에서 Cr이 약 31wt% 검출되었다. 실제 모재와 코팅층간의 접합면에서 코팅층으로 성장한 라멜라 구조의 형성으로 인하여 모재와 코팅층간의 경도를 향상시켜 brittle하지 않는 bond층을 형성하는데, 이러한 것은 모재에 약 20wt% 이상의 Cr이 존재함으로 인하여 Ni-Al계 금속간화합물 코팅층과 모재와의 접착성을 향상시키는 결과를 나타낸다¹⁵⁾. 한편 상부 및 계면위 코팅층(A, B)에서는 전반적으로 Al의 양이 약 20wt%로써 모재의 산화를 억제하는 조밀한 보호피막을 형성하여 내산화성을 향상시켰다. AlIn6904h11 시편의 표면 EDX 분석결과 AlIn6902h11 시편에 비해서 비교적 균일한 약 70wt%의 Al 산화물이 표면에 형성되었는데 이것은 비교적 두껍게 형성된 Al 확산코팅층 때문이며, 박리된 것으로 판단되는 부위(A)에서는 AlIn6902h11 시편의 경우와 마찬가지로 모재의 합금원소인 Cr에 의한 산화보호피막의

형성으로 주기산화에 대한 저항성이 향상된 것으로 판단된다. 이러한 사실은 단면사진을 통해서도 확인할 수 있는데 AlIn6902h11 시편에 비하여 비교적 두껍게 Al 확산코팅층이 유지되었으며, 모재와 코팅층의 접경면(C)에서는 코팅층으로 길게 성장한 라멜라 구조의 Cr 편석층이 관찰되며, 이 부분에서의 Cr의 함량은 약 35wt%로써 AlIn6902h11 시편에 비해 다소 증가한 경향을 나타내었다. 한편 상부코팅층(A)에서의 Al 및 Cr 산화물의 양은 AlIn6902h11과 비슷했으며, 계면위 Al 확산코팅층(B)에서의 Al의 함량도 약 22wt%로써 AlIn6902h11 시편과 거의 같은 함량을 나타내었다.

4. 결 론

Ni 및 Ni기 초합금인 Inconel 600 및 690을 Pack cementation으로 Al 확산코팅하여 1100°C에서 주기산화 실험한 결과는 다음과 같다.

1) 순수한 Ni과 1100°C에서 2시간 및 4시간동안 Al 확산코팅한 Ni 시편을 1100°C에서 주기산화 실험한 결과 코팅하지 않은 Ni 시편에 비해 Al 확산코팅한 Ni 시편이 훨씬 우수한 주기산화거동을 나타내었다. 코팅시간에 따른 경향을 살펴보면 코팅시간을 길게 했을 때 모재 위에 형성된 두껍고 치밀한 Al 확산코팅층으로 인하여 양호한 주기산화 거동을 나타내었다.

2) Inconel 600과 690의 경우 Al 확산코팅을 함으로써 모재의 합금원소인 Cr과 코팅층의 Al에 의한 보호피막의 형성으로 코팅하지 않은 시편에 비하여 주기산화에 대한 저항성이 향상되었다.

3) Inconel 600 및 690 합금을 1100°C에서 주기산화 실험한 결과 Inconel 600에 비하여 Inconel 690 시편이 우수한 주기산화 거동을 나타내었다. 이러한 경향은 Inconel 690 시편이 모재의

합금원소인 Cr을 다량 함유하여 더 치밀하고 연속적인 Cr_2O_3 보호피막을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

4) 코팅시간에 따른 주기산화 경향을 살펴본 결과 코팅시간에 따른 영향은 크게 나타나지 않았지만 산화시편의 단면 분석결과 코팅시간이 길수록 코팅층이 양호하였다. 따라서 코팅시간을 길게 할수록 장시간의 열응력에 우수한 주기산화거동을 나타낼 것으로 기대되어진다.

5) Al 확산코팅한 Inconel 690 시편은 Inconel 600보다 주기산화에 대한 저항성이 우수했는데 이는 모재와 코팅층간의 접합면에 다량의 Cr이 편석되어 bridging 효과로 열적이력에 대한 열응력을 완화시키는 bond층을 형성하여 주기산화에 대한 저항성을 향상시킨 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 충남대학교 급속응고신소재연구소의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, 20 (1983)
2. P. Hancock and R. C. Hurst, The Mechanical Properties and Breakdown of Surface Oxide Films at Elevated Temperature Advances in Corrosion Science and Technology, ed., R. W. Staehle and M. G. Fontana, Plenum Press, New York, (1974)
3. J. H. Song, S. Y. Hwang, B. G. Seong and K. Y. Kim, J of the Korean Inst. of Met. & Mater., 30, 821 (1992)
4. James D. Destefani, Advances in Intermetallics, Advanced Materials & Process. 2, 83 (1989)
5. 山口正治, 金屬間化合物研究の現況と今後, 日本金屬學會報, 27 (1988) 49
6. H. G. Jung and K. Y. Kim, J. Corros. Sci. Soc. of Korea 26, 100 (1995)
7. D. L. Deadmore and C. E. Lowell, Oxid. Met., 11, 91 (1977)
8. F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood, Oxid. Met., 10, 163 (1976)
9. S. C. Kang, K. M. Min and G. M. Kim, J. Corros. Sci. Soc. of Korea. (in process of publishing in (1998)
10. D. H. Kim, J. C. Kim and G. M. Kim, J of the Korean Inst of Surface Engineering, 28, 335 (1995)
11. M. P. Janssen and G. D. Rieck, Trans. TMS-AIME, 239, 1372 (1967)
12. G. W. Goward and D. H. Boone, Oxidation of Metals, 3, 475-495 (1971)
13. G. F. Slattery, Metals Technology, 10, Feb. 41 (1983)
14. R. E. Fryxell, G. E. Leese, Surface and Coating Technology, 32, 97-110 (1987)