

팩 세멘테이션법에 의한 Incoloy 909 합금의 알루미늄라이징

안진성^a, 권순우^b, 윤재홍^b, 박봉규^{b*}

^aSermatech Korea, ^b창원대학교 나노신소재공학부

Aluminizing of Incoloy 909 Alloy by Pack Cementation Method

Jin-Sung Ahn^a, Soon-Woo Kwon^b, Jae-Hong Yoon^b, Bong-Gyu Park^{b*}

^aSermatech Korea, Changwon, Kyungnam 641-717, Korea

^bSchool of Nano and Advanced Materials, Changwon National University,
Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

(Received June 15 2006 ; accepted August 27 2006)

Abstract

Incoloy alloy 909 is an Fe-Ni-Co based superalloy that is attractive for gas turbine engine applications. The absence of chromium, however, makes the alloy more susceptible to oxidation in high temperature. To improve the oxidation resistance aluminizing was performed by high activity low temperature pack cementation process. Aluminizing condition was examined with different times and temperatures. Optimum aluminizing conditions were at the temperature of 552°C for 20 hrs. In the optimized condition, the thickness of the aluminized layer was about 20 μm. Also, the aluminized layer made the alloy to increase the resistance to the corrosion

Keywords: Aluminizing, Pack cementation, Incoloy alloy 909

1. 서 론

Incoloy 909* 합금은 Fe-Ni-Co 기지 내열합금으로써 시효경화형이다. 이 합금은 낮은 열팽창계수를 가지며, Inconel Alloy 718과 더불어 항공기나 지상 가스터빈엔진의 부품에 널리 사용되고 고온에서의 기계적 성질도 현저하게 개선되었다^{1,2)}. 그러나 열팽창계수를 낮게 유지하기 위하여 Cr 성분을 제거하였기 때문에 경쟁 합금인 Alloy 718에 비해 내산화성이 현저하게 약화되었다³⁾. 그러므로 내산화성을 회복하기 위해 보호막 코팅이 필요하다.

내열합금으로 제작된 터빈엔진 부품에 보호막 코팅을 하는 가장 일반적인 방법은 팩세멘테이션법이다^{4,5)}. 팩세멘테이션법은 다음과 같은 장점을 가진다⁶⁾: 1) 200 μm까지의 두께를 가진 코팅을 대량으

로 그리고 경제적으로 확산코팅할 수 있으며 두께의 조절도 상대적으로 용이하고, 2) Al, Si, Cr 그리고 Y과 같은 여러 성분을 동시에 코팅할 수 있고, 3) 코팅막과 기판의 접착력이 우수하며, 4) 다양한 크기와 모양의 부품에 균일한 코팅막을 생성시킬 수 있고, 5) 환경친화적이며, 6) 시설비용과 운용 비용이 상대적으로 싸다.

한편 Incoloy 909 합금의 주성분인 Fe와 Ni의 알루미늄라이징 상은 공히 밀도가 낮고 내산화성이 우수하다⁷⁻⁹⁾. 이들 금속간화합물들은 치밀하고 연속적인 알루미늄 층이 표면에 형성됨으로서 고온저항성이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 알루미늄라이징 처리를 하여 내열합금의 표면을 알루미늄라이징 상으로 만들면 내산화성을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 Incoloy 909 합금의 내식성을 향상시키기 위한 알루미늄라이징-크로메이트 컨버전 복합 확산코팅에서의 전단계로써 팩세멘테이션법을 사용하여 알루미늄라이징 처리를 하였으며 알루미늄라이징 상의 생성에 미치는 공정변수의 영향을 관찰

*Inco Alloys International Inc.의 등록상표

*Corresponding author. E-mail : thinknew@changwon.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of Incoloy alloy 909 (wt.%)

Material	Fe	Si	Ni	Co	Ti	Al	Nb+Ta	Others
Incoloy 909	Bal.	0.25~0.50	35.00~40.00	12.00~16.00	1.30~1.80	< 0.15	4.30~5.20	

하였다. 아울러 알루미나이드 막의 생성 후 부식 실험을 행하여 막의 효율성도 같이 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 재료는 Incoloy 909 합금이며 그 화학 조성을 표 1에 보였다. 원 소재는 982°C에서 1시간 동안 용체화처리를 행한 다음 공냉하였다. 석출경화 처리는 먼저 718°C에서 8시간 동안 시효처리를 한 다음 시간 당 최대 56°C의 속도로 621°C까지 로냉을 하여 8시간을 유지했다가 공냉하였다. 시편은 25×25×10 mm의 크기로 절단한 후 3 μm diamond paste까지 polishing을 하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용하기 전에 #220 Al₂O₃ 분말을 사용하여 샌드 블래스팅을 하여 표면의 산화물이나 기타 불순물들을 제거하였다. 그 다음 시편을 아세톤으로 초음파 세척을 하였다.

실험에 사용된 알루미나이징 장치의 모식도를 그림 1에 보였다. 장치는 가열로, 레토르트 그리고 상자로 이루어져 있으며 스테인레스 강으로 제작되었다. 알루미나이징 팩은 Al 공급원, 활성제 그리고 절연제로 구성되어 있다. 알루미늄 공급원으로는 #325 순알루미늄 분말이 사용되었으며, 활성제로는 NH₄Cl이, 그리고 절연제로는 #325 알루미나 분말이 사용되었다. 성분의 혼합비는 80:1:19(알루미늄

공급원:활성제:절연제)로 하였다. 팩 성분들은 분말 혼합기로 한시간 동안 혼합한 후 상자에 담았고 그 내부에 시편을 위치시켰다.

알루미나이징은 증착 시간과 온도를 변화시켜 행하였으며, 증착 시간은 10, 20, 30 and 40시간 그리고 증착 온도는 468, 496, 524 and 552°C(875, 925, 975, 1025°F)로 하였다. 그리고 그 결과는 통계적 분석기법 중의 하나인 two-way ANOVA (ANalysis Of VAriance)에 의해 분석되었다.

모재의 미세조직을 관찰하기 위해 표준 조직화 기법이 사용되었으며, 부식액은 Kalling's reagent (100 ml 메탄올 + 5 g 염화구리 + 100 ml 염산)였다¹⁰. SEM을 사용하여 코팅 두께를 측정하고 코팅층의 미세조직을 관찰하였다. 상분석을 위해 SEM-EDX와 X-ray가 사용되었다.

증착된 알루미나이드 막의 내식성을 조사하기 위해 부식 실험을 행하였다. 염수분무시험은 전기로 내에서 482°C의 온도에서 6시간 가열 후 염수분무 시험기로 16시간 동안 행하는 것을 1 Cycle로 하여 총 10 Cycle 반복 시험하였다.

고온산화 시험은 무처리 시편과 알루미나이징 처리된 시편에 대하여 482°C, 538°C, 593°C, 648°C (900, 1000, 1100, 그리고 1200°F)에서 168시간 동안 실시하였다. 실험 동안의 무게변화는 10분마다 연속적으로 측정되어 컴퓨터로 데이터가 전송되는 방법으로 측정하였다.

용액 내에서의 부식속도를 측정하기 위해 침지 실험도 역시 행하였다. 각각의 시편을 0.5 mol HCl 용액과 0.2 mol H₂SO₄ 용액에서 168시간 동안 침지 시험을 하였다. 실험 전 밀도측정기를 이용하여 각 시편의 정확한 밀도를 측정한 후에 전자저울을 이용하여 실험 전, 후의 무게를 측정하였다. 실험 전, 후의 무게변화와 밀도, 시간 표면적 등을 아래의 식에 대입하여 부식속도를 계산하였다.

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta W}{S \cdot T} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

이 식에서 ΔW는 무게변화를 나타내며 S는 시편의 표면적, T는 침지시간, ρ는 밀도를 나타낸다.

3. 결 과

혼합 팩의 조성비는 예비실험을 거쳐 80:1:19(알

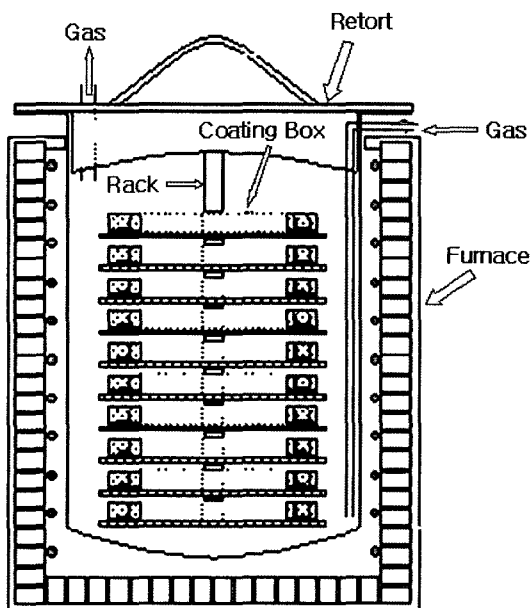


Fig. 1. Schematic diagram of aluminizing equipment.

루미늄 공급원:활성제:절연제)로 하였으며 그 비율로 알루미늄이징 처리를 행하였을 때 온도와 시간의 변화에 따른 막 두께의 변화를 그림 2에 보였다. 그리고 그 결과를 two-way ANOVA에 의해 분

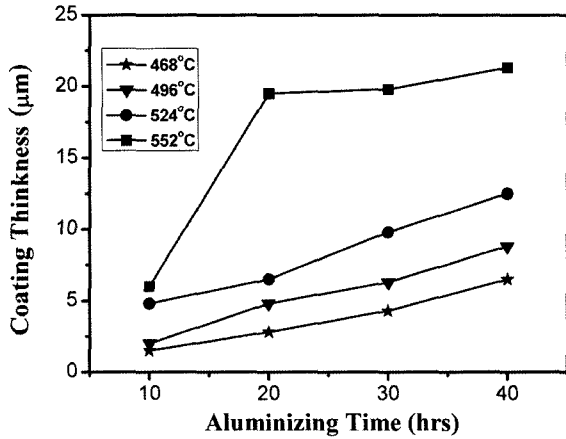


Fig. 2. Coating thickness increase with aluminizing times at various temperatures.

Table 2. Two-way ANOVA table for results of coating thickness at the different time and temperature of aluminizing

Source	DF	SS	MS	F	P
Temp	3	391.545	130.515	18.66	0.000
Time	3	163.585	54.528	7.80	0.007
Error	9	62.940	6.993		
Total	15	618.070			

석한 분석표를 표 2에 보였다. 분석 결과 온도와 시간은 알루미늄이징에 95%의 신뢰범위에서 유의한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그림 2에 보인 바와 같이 552°C의 온도 조건에서 막의 두께가 가장 두꺼웠으며 20시간 이후의 막의 두께 증가는 미미하므로 이후의 부식 시험을 위한 조건으로는 20시간이 선택되었다.

그림 3은 증착된 막의 SEM-EDX line profile을 보인다. 이 결과에 의하면 막의 주성분이 Fe와 Ni의 알루미늄이드 상이라는 것을 알 수 있으며 상호 확산층의 두께는 거의 비슷했다.

막의 두께가 가장 두껍게 형성되는 온도 조건인

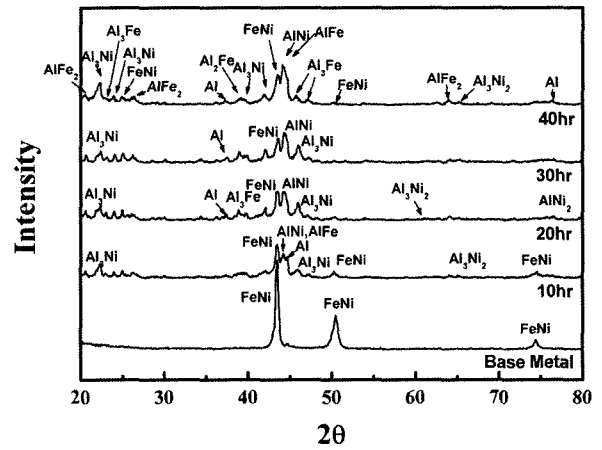


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of aluminized specimen with different aluminizing times at 552°C.

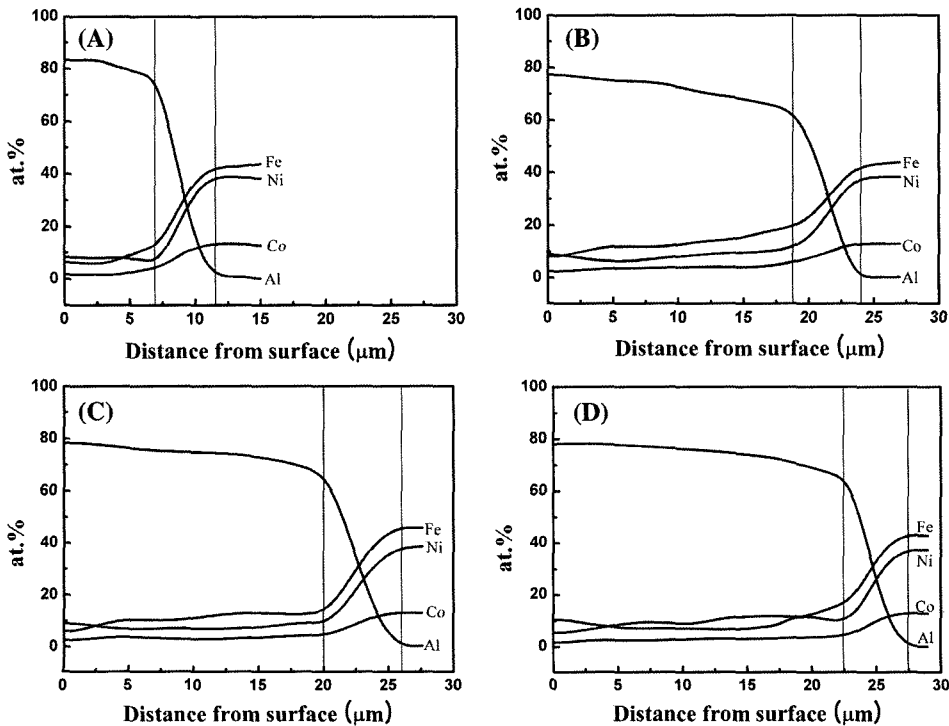


Fig. 3. SEM-EDX line profiles of the coating layers aluminized for (A) 10, (B) 20, (C) 30, (D) 40 hours at 552°C.

552°C에서 시간 변화에 따른 표면 상의 변화를 X-ray 회절분석 결과를 그림 4에 보였다. 알루미늄이징을 하기 전의 시편 표면은 Incoloy 909 합금의 주성분인 Fe와 Ni의 금속간 화합물 형태인 FeNi로 되어 있으나 알루미늄이징을 행한 후의 표면은 Fe와 Ni의 다양한 알루미늄이드로 구성되어 있었다. 그러나 40시간까지의 상의 변화는 그다지 크지 않

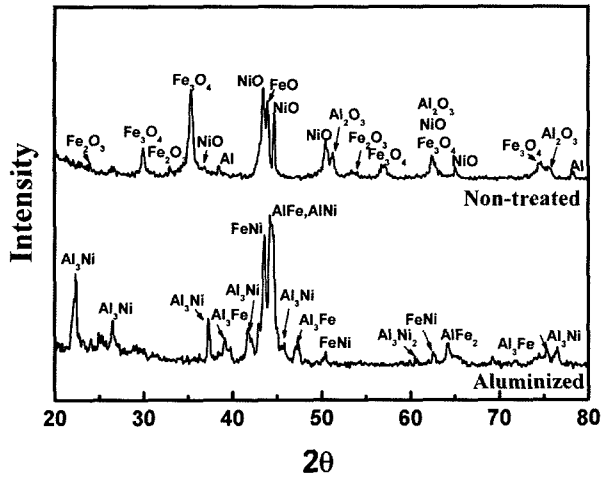


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of surface products after salt-spraying test.

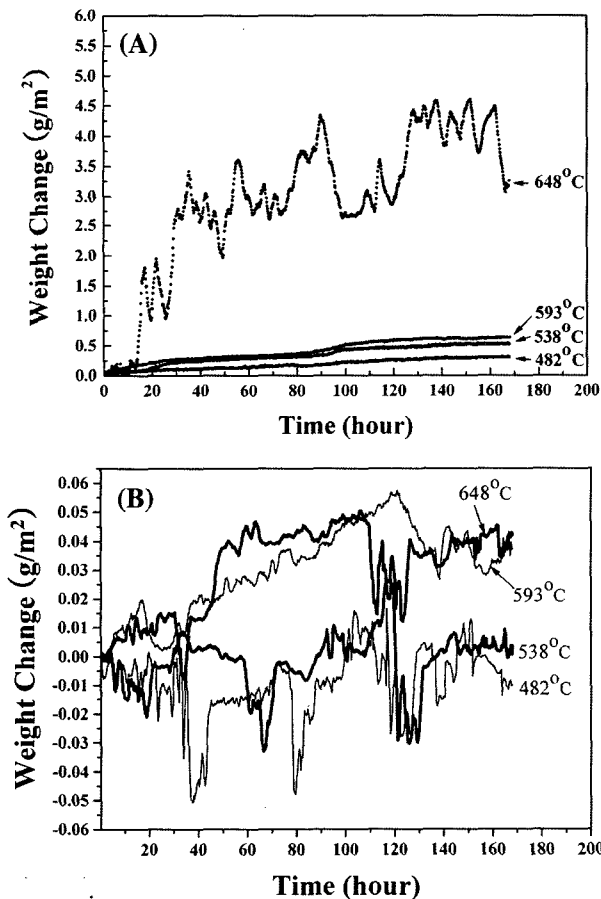


Fig. 6. Weight change during high temperature oxidation test (A) non-treated, (B) aluminized specimens.

았다.

알루미늄이징을 행한 후 생성된 막이 내고온산화성을 포함한 내식성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 행한 시험 중 먼저 행한 10 사이클의 염수분무 시험 후의 시편 표면에 생성된 상들을 X-ray 회절법으로 분석한 결과를 그림 5에 보였다. 알루미늄이드 처리를 하지 않은 시편의 경우는 염수분무 시험 후 표면이 거의 산화물로 되어 있으나 알루미늄이드 처리된 시편의 경우 상의 변화가 거의 없었다. 이는 알루미늄이징 처리를 행한 시편이 무처리 시편보다 염수분무시험 분위기에서 보다 우수한 내식성을 가짐을 보여준다.

무처리 시편과 알루미늄이징을 행한 시편의 고온산화 시험에서 무게의 변화를 그림 6에 보였다. 무처리 시편의 경우 저온 영역에서는 거의 무게 변화가 없었으나 648°C에서는 초기부터 급격한 무게 증가가 있었다. 그에 비해 알루미늄이징 처리된 시편의 경우 실험된 온도 조건에서 거의 무게 변화가 없었다.

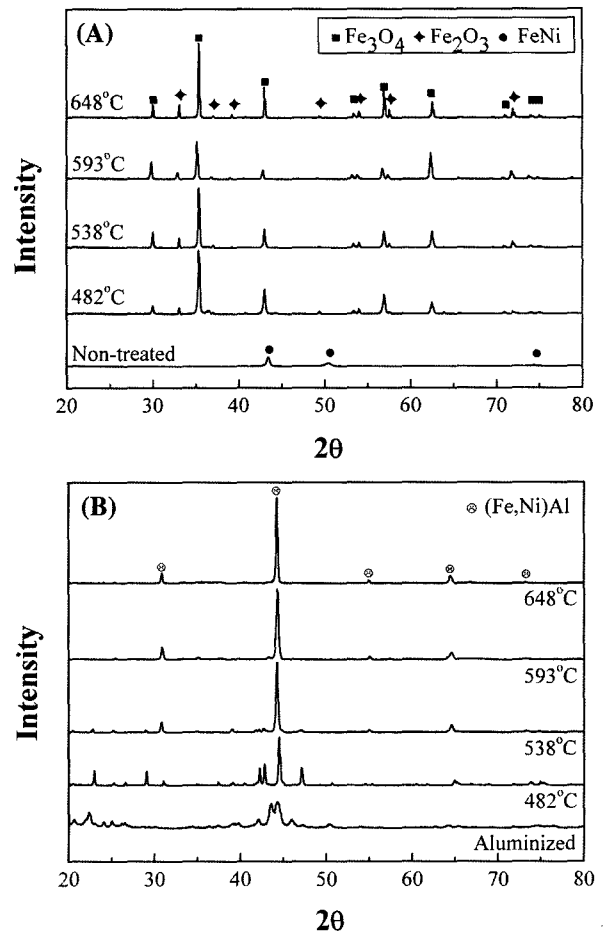


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of surface products after high temperature oxidation test (A) non-treated, (B) aluminized.

Table 3. Corrosion rate after immersion test

	0.5 mol HCl		0.2 mol H ₂ SO ₄	
	Non-treated	Aluminizing	Non-treated	Aluminizing
V _{corr} (mm/y)	2.147	1.372	0.745	0.684

그림 7은 고온 산화시험 후 표면에 생성된 상의 X-ray 분석 결과이다. 무처리 시편의 경우 고온에 노출되었을 때 산화물들이 생성되었음을 알 수 있었다. 그러나 알루미늄이징 처리한 시편의 경우 산화물은 생성되지 않고 초기의 알루미늄산화물 상들의 복잡한 혼합 상태에서 평형 안정상인 FeAl과 NiAl로 바뀌어 졌음을 알 수 있었다.

침지 시험 결과를 표 3에 보였다. 실험방법에서 주어진 식 (1)에 의해 부식속도를 계산한 결과, 0.5 mol HCl 용액과 0.2 mol H₂SO₄ 용액 모두에서 무처리 시편보다 알루미늄이징 한 시편의 부식속도가 더 느린 것을 알 수 있다.

4. 고 찰

팩세멘테이션에 의한 알루미늄이징은 HALT(High Activity Low Temperature)와 LAHT(Low Activity High Temperature) 공정으로 나눌 수 있다¹¹. 또 알루미늄 공급원에서 알루미늄의 함량이 원자분율로 60% 이상일 때 그 팩을 High Activity 팩이라고 한다. 본 실험에서 사용된 알루미늄 공급원은 순알루미늄이므로 High Activity 팩이다. 그러나 HALT라 하더라도 공정 온도는 800°C 이상이지만 본 실험에서 사용된 Incoloy 909 합금은 시효처리 온도가 621°C이고 650°C 이상에서는 사용될 수 없는 것으로 알려져 있다¹². 그러므로, 일반적인 알루미늄이징 팩에서 알루미늄 공급원이 차지하는 비율이 중량비로 5~15%인데 반해^{11,13,14} 본 연구에서는 알루미늄 공급원의 비율을 80%로 대폭 높였다.

알루미늄이징은 다음과 같은 4단계를 거치는 것으로 알려져 있다: i) 알루미늄을 운반하기 위한 기상의 생성, ii) 이 기상이 시편 표면으로 이동, iii) 기상으로부터 시편 표면에 화학적 환원반응에 의해 알루미늄 성분이 증착 그리고 iv) 증착된 알루미늄이 시편으로 고상 확산이다¹⁵. 즉, 증착 온도에서 알루미늄은 할라이드 염과 반응하여 일련의 할라이드 증기를 생성하며 알루미늄을 증착하는 팩의 특성은 이들 증기의 분압에 의해 결정되고 그 분압은 또 사용되는 활성제의 종류에 크게 영향을 받는다⁶. 여기서 알루미늄 성분을 운반하기 위한 기상 생성

에는 할라이드 화합물이 주로 사용되는데 그 중 염소가 코팅 공정에 가장 효과적인 것으로 알려져 있다¹⁶. 한편, 고온에서 기상과 함께 평형을 이루는 액상을 형성할 수 있는 안정된 활성제로써, AlCl₃는 NH₄Cl에 비해 장점이 있다. 그러나 AlCl₃가 고온에서는 안정한 화합물이나 상온에서는 불안정하여 분위기 중에 존재하는 수분과 급격히 반응한다. 이것은 공정 중의 활성화 과정을 심각하게 왜곡시키므로 결과적으로 증착에도 문제를 일으킨다⁶. 그러므로 활성제로는 NH₄Cl이 사용되었다.

비록 본 연구가 알루미늄이징-크로메이트 컨버전 복합 코팅의 전단계라고 하더라도 현 단계에서 내식성이 우수한 알루미늄산화물들이 생성되므로 알루미늄이징 만으로도 상당한 내식성 개선효과가 있을 것이라고 추론할 수 있다. 왜냐하면 β-NiAl과 Ni₂Al₃¹⁷ 그리고 FeAl⁷⁾이 코팅 재료로써 잠재력이 크다고 알려져 있기 때문이다. 한편, 본 연구에서 행하여진 알루미늄이징 처리 후 표면에 생성된 상들은 복잡한 구성을 하고 있지만 취약하여 고온 성질을 저하시키는 상인 Fe₂Al₅ 또는 FeAl₃ 상^{18,19}들이 거의 없었다. 또 초기에는 Al-rich 상들이 많았으나 알루미늄이징 시간이 길어질 수록 막의 두께는 20시간 이후 그다지 증가하지 않은 반면 Al-rich 상들이 감소하고 평형상의 비율이 점차 증가하고 있음을 보였다. 그리고 고온 산화 시험에서 알루미늄이징 처리한 시편의 경우를 보면 648°C의 온도에서 장시간 노출되어도 산화는 거의 진행되지 않고 오히려 복잡한 알루미늄산화물 상들의 혼합상태에서 평형 안정상인 FeAl과 NiAl의 혼합상태로 바뀌어 있음을 확인한 바 있다. 알루미늄이징 후 추가적인 열처리에 의해 평형상의 생성을 촉진한 것은 Das 등¹¹이 이미 확인한 바 있다. 따라서 알루미늄이징 처리는 시험 온도에서 산화 저항성을 향상시킬 수 있었다. 본 연구에서는 알루미늄이징-크로메이트 복합 확산 코팅의 전단계로써 적절한 알루미늄산화물 막의 두께를 효율적으로 얻기 위해 알루미늄이징 시간을 20시간으로 하였으나 알루미늄이징 후 열처리를 하여 알루미늄산화물 막의 성분을 평형, 안정상으로 변화시키기 위한 최적 조건과 그 상태에서의 막의 고온 특성을 확인할 필요가 있으며 이는 다음 연구를 위한 과제로 남겨 두었다.

내식성을 확인하기 위해 염수분무시험, 고온산화시험, 침지시험을 행한 결과 알루미늄이징 처리한 시편이 무처리 시편보다 모두 내식성이 우수하였다. 이는 알루미늄산화물 층이 효과적으로 부식의 진행을 차단한 결과로 판단할 수 있다.

5. 결 론

Incoloy 909 합금의 내식성을 향상시키기 위해 펙 세멘테이션법에 의해 알루미늄이징 처리를 행하였다. 알루미늄이징 처리 및 그 시편의 부식 시험을 통하여 다음과 같은 결론에 도달할 수 있었다.

1) 552°C의 상대적인 저온에서 알루미늄 공급원의 비율을 현저하게 높인 펙을 사용하여 알루미늄이딩 막을 성공적으로 증착시켰다.

2) Incoloy 909 합금의 HALT 알루미늄이징 시, 주어진 조건에서 가장 효율적인 증착 조건은 552°C에서 20시간이었다.

3) 알루미늄이징 처리한 시편의 고온산화 시험에서 168시간까지는 산화의 진행보다는 비평형 알루미늄이딩 상이 평형상으로 바뀌는 어닐링 효과가 나타났다.

4) 알루미늄이징을 행한 다음, 염수분무 시험, 고온 산화 시험, 침지시험을 행한 결과 미처리 시편에 비해 현저하게 개선된 내산화성 및 내식성을 보였다. 즉 알루미늄이징 처리가 부식을 억제하기 위한 효과적인 보호막이 될 수 있음을 보였다.

후 기

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-005-D00111).

참고문헌

1. D. F. Smith, J. S. Smith, S. Floreen, Superalloy 1984, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA (1984) 591.
2. R. W. Hayes, D. F. Smith, E. A. Wanner, J. C. Earthman, Mat. Sci. & Eng., A (1993) 43.
3. R. W. Hayes, D. F. Smith, E. A. Wanner, J. C. Earthman, Mater. Sci. Eng., A (1993) 43.
4. Z. D. Xiang, P. K. Datta, Mater. Sci. Eng., A356 (2003) 136.
5. Z. D. Xiang, P. K. Datta, Mater. Sci. Eng., A356 (2003) 185.
6. Z. D. Xiang, S. Rose, P. K. Datta, Surf. Coat. Tech., 161 (2002) 286.
7. C. Houngrinou, S. Chevalier, J. P. Larpin, Appl. Surf. Sci., 236 (2004) 256.
8. L. Levin, A. Ginzburg, L. Klinger, T. Werber, A. Katsman, P. Schaaf, Surf. Coat. Tech., 106 (1998).
9. K. C. Russell, J. W. Edington, J. Met. Sci., 6 (1972) 20.
10. Z. Chen, Scripta, 26 (1992) 1077.
11. D. K. Das, V. Singh, S. V. Joshi, Metall. Mat. Trans., 29A (1998) 2173.
12. K. A. Heck, D. F. Smith, J. S. Smith, D. A. Wells, M. A. Holderby, Superalloy 1988 (edited by S. Reichman, D. N. Duhl, G. Maurer, S. Antolovich and C. Lund), The Metallurgical Society (1988) 151.
13. A. Chien, D. Gan, P. Shen, Mat. Sci. & Eng., A206, (1996) 215.
14. H. L. Huang, Y. Z. Chen, D. Gan, Mat. Sci. & Eng., A328 (2002) 238.
15. J. Benoist, K. F. Badawi, A. Malie, C. Ramade, Surf. & Coat. Tech., 194 (2005) 48.
16. Progress Report, European Network Surface Engineering of New Alloys for Super High Efficiency Power Generation, Project no HPRN-CT-2001-00201.
17. T. Izumi, T. Nishimoto, T. Narita, Intermetallics, 11 (2003) 841.
18. K. Stein-Fechner, J. Konys, O. Wedemeyer, J. Nucl. Mat., 249 (1997) 33.
19. G. Nenamati, P. Buttol, A. Casagrande, C. Fazio, J. Nucl. Mat., 230 (1996) 214.