

Al 확산코팅된 X-40합금의 고온산화거동

이 선 동 · 김 길 무
충남대학교 재료공학과

A study on the high temperature oxidation behavior of Al-diffusion coated X-40 alloy

Sun Dong Lee and Gil Moo Kim

Department of Materials Engineering, Chungnam National University
220 Kung-Dong, Yuseong-Gu, Deajeon, 305-764, Korea

Aluminum was coated by pack cementation process on the Co-based superalloy, X-40, to improved oxidation resistance at high temperature. Isothermal and thermal cyclic oxidation experiments were carried out at 900~1100 °C to study the effect of Al diffusion coating on the high temperature oxidation of X-40 alloys. Coating thickness formed in the X-40 alloy was about 150 μm. The results of isothermal oxidation of X-40 alloy showed that weight gain due to oxidation increased with increasing temperature. However, those of Al coated X-40 alloy showed that weight gain was decreased with increasing oxidation temperature. It was believed that less weight gain at high temperature was due to the rapid formation of α-Al₂O₃. The results of thermal cyclic oxidation of X-40 alloy showed that weight loss due to spallation of oxide scale was occurred by the accumulation of the growth stresses and thermal stresses and decrease in adherence of the oxide scale with increasing thermal cycles at high temperature. However, Al coated X-40 alloy showed that there was no appreciable weight change with increasing thermal cycles at high temperature probably due to the formation of α-Al₂O₃. By the application of Al diffusion coating to the X-40, high temperature oxidation resistance was improved mainly by the formation of Al₂O₃ layer.

Keywords : pack cementation, Al-diffusion coating, X-40, oxidation, Al₂O₃, Cr₂O₃

1. 서 론

일반적으로 고온재료는 기지합금에서 안정한 산화보호피막을 형성하는 원소인 Al이나 Cr의 외부확산에 의해 Al₂O₃나 Cr₂O₃와 같은 보호피막을 표면에 성장시켜 재료를 보호한다.¹⁾ 이러한 피막 형성에 따른 성장응력과 사용도중 열이력을 겪으면서 기지합금과 피막사이의 열팽창계수차이에 의한 열

응력의 발생으로 보호피막이 박리되고, 기지합금 내의 보호피막형성 원소가 외부로 이동하여 보호피막을 재형성하는 과정이 반복되어 결국에는 보호피막형성원소의 고갈로 인해 재료의 파괴가 일어난다. 여러 종류의 코팅방법이 있으나,²⁻⁶⁾ 1000 °C이상의 고온에서 사용되는 초합금의 경우 재료 표면에 보호피막을 형성하는 원소를 공급해 줄 수 있도록 Al과 Cr을 함유시키는 코팅하고 있으며 이에 대한 연

구가 활발히 진행되고 있다.

한편, Cr_2O_3 는 1000 °C 이상에서 증기압이 높은 기체상태의 CrO_3 로 휘발되기 때문에 보호피막으로서의 역할을 오래 유지할 수가 없으므로 고온내식성을 향상시키기 위한 산화피막으로서 1000~1300 °C의 고온에서 화학적으로 더 안정한 Al_2O_3 를 이용하는 것이 바람직하다. 특히 $\alpha-Al_2O_3$ 는 전기전도도가 낮은 큰 band gap을 가지고 있어 산화피막의 성장속도가 느리므로 이상적인 보호피막의 요건에 부합된다.⁷⁾ 이러한 $\alpha-Al_2O_3$ 를 형성시키기 위해서는 표면에 Al을 첨가해야 하는데 첨가과정 중 가장 보편화된 것이 Al 확산코팅이다. Al 확산코팅은 일반적으로 고온에서 Al-rich한 환경을 만들어 재료표면에 노출시키면 모재의 내부로 Al이 확산이 일어나서 내부에서 알루미늄아이드 금속간화합물 등을 형성한다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 1000 °C 이상의 고온에서 사용되는 산업용 가스터빈의 heat shield segment의 재료인 Co기 초합금 X-40의 고온 내산화성을 향상시키기 위해서 pack cementation 공정을 이용하여 Al 확산코팅을 하였고, Al 코팅이 고온산화에 미치는 영향을 알아보기 위해 900~1100 °C에서 등온산화실험을 수행하였다. 등온산화실험을 통해서 산화속도를 구하고 있지만 합금들은 주기적인 열응력을 통해 더 쉽게 보호 피막을 손상시키기 때문에 주기산화실험도 수행하였다.⁹⁻¹¹⁾ 등온 및 주기산화실험을 통해 코팅한 시편에서 확산코팅층의 성장속도, 기지금속과 코팅층간의 접착성 및 산화피막의 생성과 파괴 등에 대한 내산화 특성을 평가하였다. 또한 코팅하지 않은 시편을 코팅된 시편과의 내산화 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 초합금 중에서 X-40 초합금을 Al 확산코팅하는 모재로 하였다. 시편의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 시편은 약 10×5×2 mm 크기의 coupon 형태로 절단하고 Al_2O_3 powder로 0.05 μ m 까지 경면 연마(fine polishing) 후 세척하였다.

Al 확산코팅에 사용된 조건을 Table 2에 나타내었다. 코팅실험 후에는 아세톤 용액에서 30초 동안

Table 1. Chemical compositions of X-40 alloy (wt%)

	Ni	Cr	Co	W	Fe	C	B
X-40	10.0	25.0	bal	8.0	1.0	0.50	0.01

Table 2. Pack cementation process and powder composition in pack

Pack cementation process		Powder composition in pack	
reaction tube	Incoloy 825	source powder	5 wt%
reaction pack	SS 310	Al($a_{Al}=1$)	
atmosphere	Ar gas	activator powder	3 wt%
reaction time	4 hours	NH_4Cl	
reaction temp'	1100 °C	filler powder	92 wt%
heating time	1.5 hours	Al_2O_3	

초음파 세척하여 시편표면의 잔류분말을 제거하였다.

등온산화실험은 Al 확산코팅층의 고온환경에서의 산화스케일의 성장속도를 알아보기 위해 시간에 따른 연속적인 무게변화를 CAHN C-2000과 D200 microbalance로 구성된 TGA (Thermo-Gravimetric Analyzer)를 사용하여 100시간 동안 측정하였다. 시편의 산화에 따른 무게증가는 초기에 급속하게 이루어지는 것을 감안하여 초기 3시간 동안은 30분 단위로 표시하였고, 그 이후는 10시간 간격으로 표시하였다. 실험 후에는 시편의 산화피막이 박리되는 것을 방지하기 위하여 충분한 시간동안 냉각시켰다.

주기산화실험은 모재와 코팅층간의 접착성을 평가하기 위하여 시편을 고온과 상온을 주기적으로 이동시키는 thermal cycling 실험이다. 석영막대에 백금선을 이용하여 시편을 건 후 모터를 이용하여 일정한 시간간격으로 반응부와 냉각부 사이를 이동하게 하였고, 반응부 40분, 냉각부 15분, 왕복이동시간 5분으로 한 주기가 1시간이 되도록 하였다. 시편의 무게변화는 시편이 냉각부에 있는 동안 꺼내어 측정하였다. 실험시간은 시편 코팅층의 박리가 일어나므로 인하여 급격한 무게 감소가 발생하는 시점까지로 하였다. 무게 변화가 심하지 않은 경우는 1000시간까지 주기산화실험을 수행하였다.

등온 및 주기산화실험은 고온재료가 사용되는 온도인 900~1100 °C에서 수행하였고, 시편이 위치할 부분의 온도를 보정하기 위하여 OMEGA사의 K-

type 열전대를 사용하였다. 실험 중 노의 온도변화는 ± 2 °C로 유지하였다.

모든 실험 후 SEM으로 표면 및 단면을 관찰하고 XRD에 의해 상분석했으며, EDX에 의해 표면 및 단면을 정량 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Al 코팅실험

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 코팅층 표면에 전체적으로 고른 코팅층이 형성되었다. Fig. 2의 XRD 분석결과를 보면, 표면에 형성된 코팅층은 Al과 기지금속에 포함되어 있는 Co, Cr의 화합물인 AlCo와 Al_8Cr_5 로 분석되었다.

Fig. 3 (a)에서 볼 수 있듯이 형성된 코팅층의 두께는 약 150 μm 정도로 표면에서 내부로 갈수록 치밀한 코팅층을 형성했다. 다양한 합금원소를 포함하고 있기 때문에 복잡한 sub-layer가 형성되었다. (b)는 코팅층의 확대사진이다. 코팅층은 어두운 영역 내에 밝은 상들이 분산되어 있었는데, (c)에 나타난 EDX 분석결과 어두운 A영역은 Al-rich 영역이고, 밝은 B영역은 Cr-rich 영역이다. 또한 코팅층과 기지금속 경계면인 C영역에서는 낮은 용해도를 가지는 탄화물 형성원소인 Cr이 편석되면서 종상의 lamellae구조가 코팅층으로 성장하는 interdiffusion zone이었고, D영역에서는 substrate의 성분이 분석되었다.

3.2 등온산화실험

Fig. 4 (a)는 X-40의 900~1100 °C에서 100시간 동안 등온산화에 의한 무게변화 그래프이다. 900에서 1100 °C로 온도가 상승함에 따라 무게증가량이 더 커졌다. 산화피막이 보호적인 역할을 할 경우 합금의 산화속도는 포물선계수(parabolic rate constant) K_p 에 의해 정형화되며 K_p 값이 클수록 산화속도가 빠르다. 각 시편의 포물선적 산화계수, K_p 값을 표시한 Table 3을 보면 무게증가와 마찬가지로 온도가 상승할수록 $\log K_p$ 값이 증가하였다.

Fig. 5 (A)에 나타난 표면사진을 보면, 900 °C에서는 입계에서 산화층이 형성되기 시작하였고, 1000 °C에서는 입계부분에서 볼 수 있었던 형상의 산화



Fig. 1. Surface morphology of Al-coated X-40 at 1100 °C for 4 hours

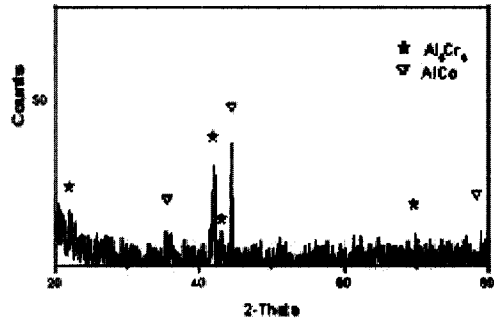


Fig. 2. XRD pattern of Al-coated X-40 at 1100 °C for 4 hours

Table 3. Comparison of parabolic rate constants of X-40 and Al-coated X-40 isothermally oxidized at 900 to 1100 °C for 100 hours

	$\log K_p$ ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{hour}$)		
	900 °C	1000 °C	1100 °C
X-40	-7.14	-6.94	-5.90
Al-coated X-40	-5.00	-6.41	-7.15

물이 시편 전체에 고르게 형성되었으며 1100 °C에서는 좀더 성장한 것처럼 보였다. XRD 분석결과, 900 °C에 형성된 산화물은 주로 Cr_2O_3 와 CoO 였으며, Fig. 6 (a)에서 보면 1000 °C에서 형성된 산화물은 Cr_2O_3 와 CoCr_2O_4 가 대부분이었다. 1100 °C에서 형성된 산화물은 1000 °C에서와 유사하였다.

Fig. 7 (A)에 단면사진을 나타냈다. EDX 맵핑결과, 900 °C에서 형성된 산화층은 5 μm 정도 두께였

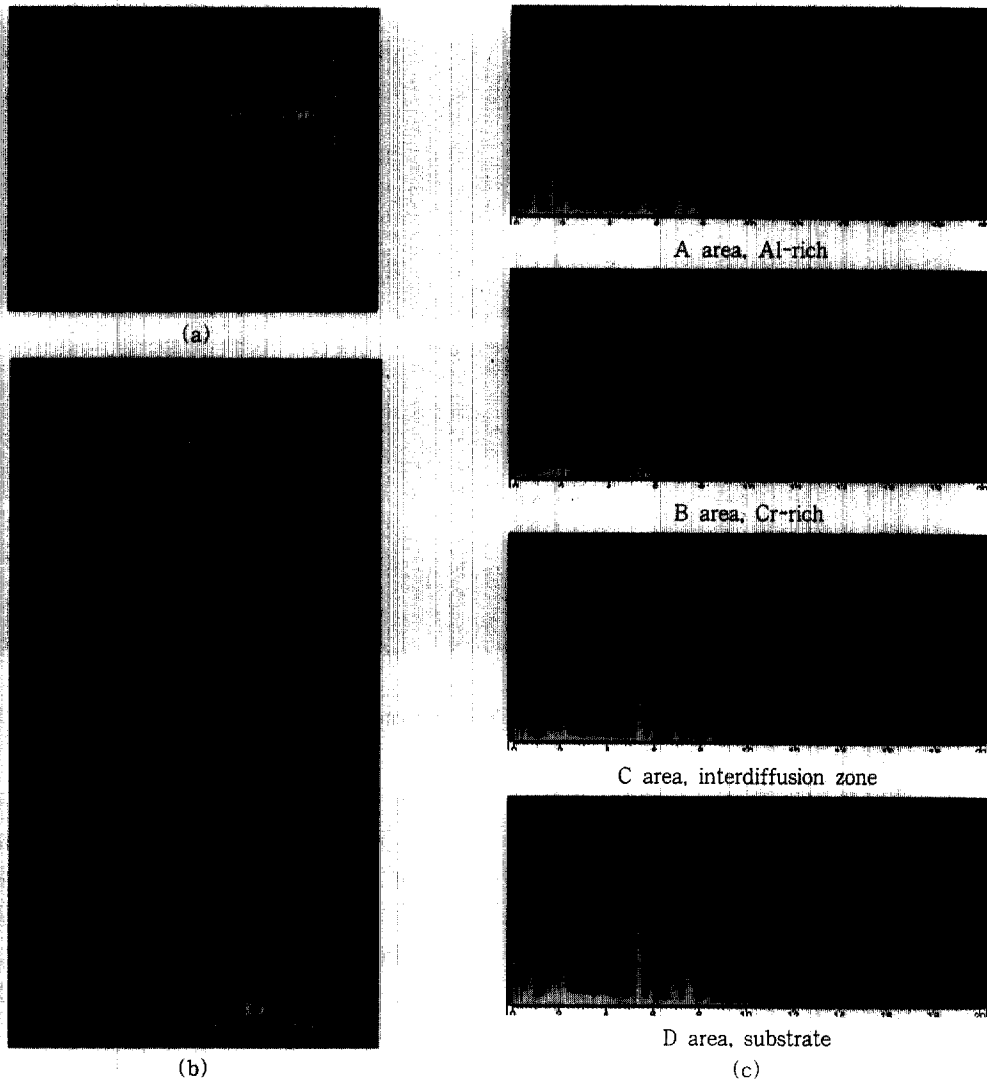


Fig. 3. Cross-sectional morphology and compositions of Al-coated X-40 at 1100 °C for 4 hours

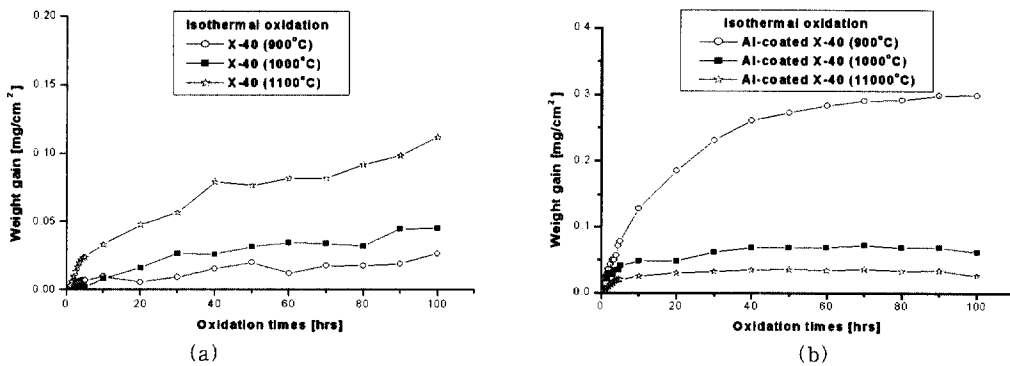


Fig. 4. Isothermal oxidation results of (a) X-40 (b) Al-coated X-40 at 900 to 1100 °C for 100 hours

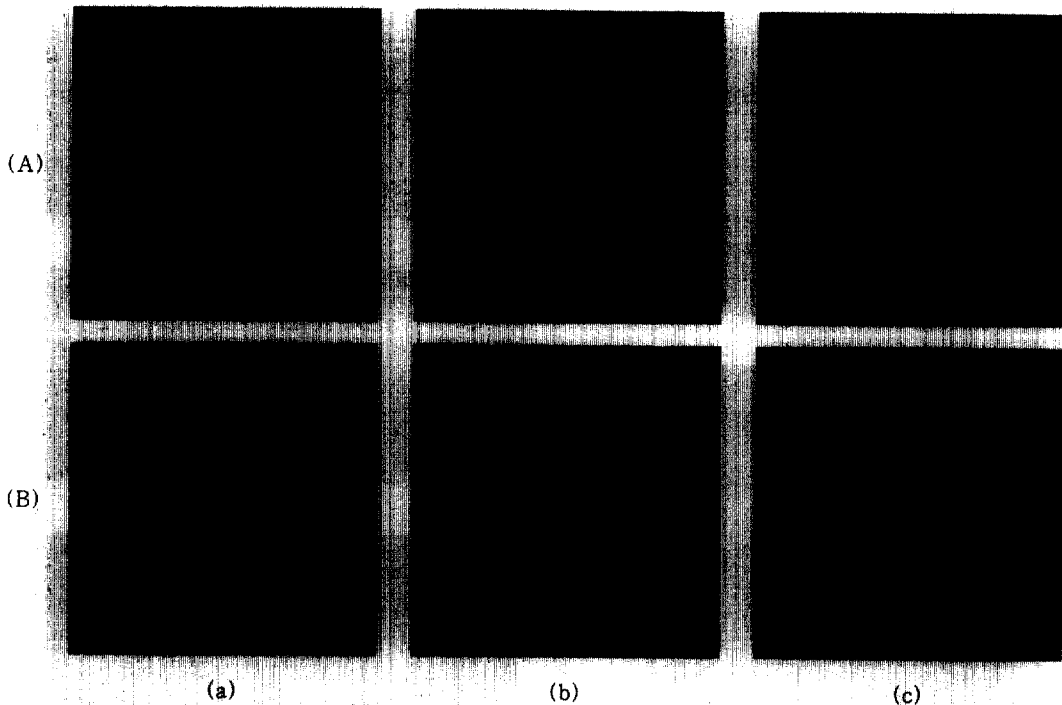


Fig. 5. Surface morphologies of (A) X-40 and (B) Al-coated X-40 isothermally oxidized at (a) 900 (b) 1000 (c) 1100 °C

으며, 내부에서 일부 Cr의 편석층이 관찰되었을 뿐 내부 산화물은 형성되지 않았다. 그러나, 1000 °C에서는 산화층의 두께가 약 15 μm 였고, 입계를 따라 내부쪽으로 Cr 산화물이 형성되었다. 1100 °C에서는 900 °C의 산화층 두께의 5배인 25 μm 정도로 더욱 두꺼워졌으며, Cr 산화물의 침투깊이가 1000 °C에 비해 더욱 깊어졌다.

3.3 Al 코팅한 X-40의 등온산화실험

Al 확산코팅한 X-40의 등온산화실험 결과를 Fig. 4 (b)에 나타냈다. 코팅하지 않은 X-40에서는 온도가 증가할수록 무게변화가 증가하는 경향을 보인데 반해, 코팅한 X-40은 온도가 증가할수록 무게변화가 감소하는 경향을 보였다. Table. 3에 나타낸 Kp 값도 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

등온산화실험 후의 표면 SEM 사진을 Fig. 5 (B)에 나타냈다. 900에서 1100 °C로 온도가 상승함에 따라 표면양상이 달리 나타났다. 900에서는 침상 형태의 상이 지배적으로 형성되었다. 1000 °C에서는 침상형태의 상이 감소했고, 1100 °C에서는 전혀 나

타나지 않았다. 표면 XRD 분석결과 900 °C에서 θ - Al_2O_3 가 분석되었는데 이 산화물들은 Prasanna 등¹²⁾이 보고한 침상의 형태와 잘 일치하였다. 반면, Fig. 6 (b)에 나타냈듯이 1000 °C에서는 α - Al_2O_3 로 분석되었고, 1100 °C에서도 유사하였다.^{9,12)}

Fig. 7 (B)에 단면사진을 나타냈다. EDX 맵핑 결과, 900 °C에서는 50 μm 정도의 두꺼운 산화층이 형성되었고, 1000, 1100 °C에서는 900 °C에 비해 산화층의 두께가 10 μm 정도로 감소하였다. 이러한 이유는, 900 °C에서 형성되는 θ - Al_2O_3 산화물은 치밀하지 않고, adherence가 낮으며 성장속도가 빠른 산화물이지만 1000, 1100 °C에서 형성되는 산화물은 치밀하고, adherence가 높으며 느린 성장속도를 갖는 α - Al_2O_3 산화물이 형성되기 때문이다. 결과적으로, Al 확산코팅한 X-40의 경우에는 900에서 1100 °C로 온도가 증가할수록 α - Al_2O_3 형성이 촉진되어 등온내산화성이 향상되는 것으로 판단된다.

3.4 주기산화실험

900 °C에서 1000주기동안 X-40과 Al 확산코팅한

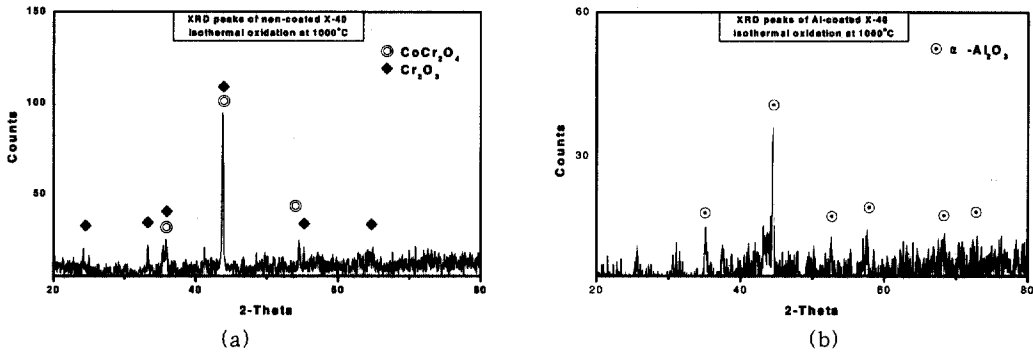


Fig. 6. XRD patterns of (a) X-40 (b) Al-coated X-40 isothermally oxidized at 1000 °C

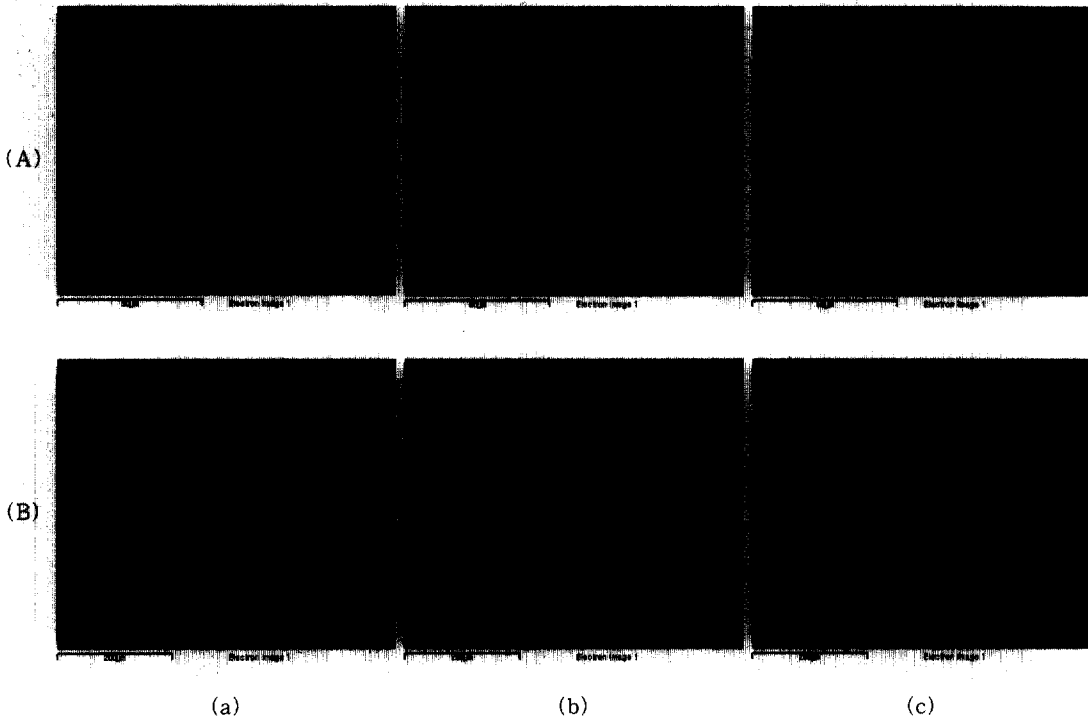


Fig. 7. Cross-sectional morphologies of (A) X-40 and (B) Al-coated X-40 isothermally oxidized at (a) 900 (b) 1000 (c) 1100 °C

X-40의 주기산화실험결과를 Fig. 8 (a)에 나타냈다. 1000주기동안 두 시편 모두 무게감소 없이 주기산화에 대한 저항성이 양호하였다. Fig. 9 (a)의 두 시편의 표면사진을 보면, 고른 형상을 나타냈다. XRD 분석결과, X-40의 산화층은 Cr₂O₃였으며, Al 코팅한 X-40에서는 θ-Al₂O₃와 Cr₂O₃ 산화물이 분석되었다. 두 시편의 단면 SEM 사진을 Fig. 11

(a)에 나타냈다. X-40의 경우에 표면에 수 μm 두께의 산화층이 형성되었는데, EDX 맵핑 결과로부터 이 산화물은 Cr₂O₃인 것으로 분석되었으며, 기지합금내에 Cr 편석층이 관찰되었다. Al 코팅한 경우에는 1000주기 후에도 Al 코팅층이 150 μm정도로 산화실험전의 두께를 거의 그대로 유지하고 있었으며, 코팅층 표면에 약 15 μm정도의 Al 산화층이

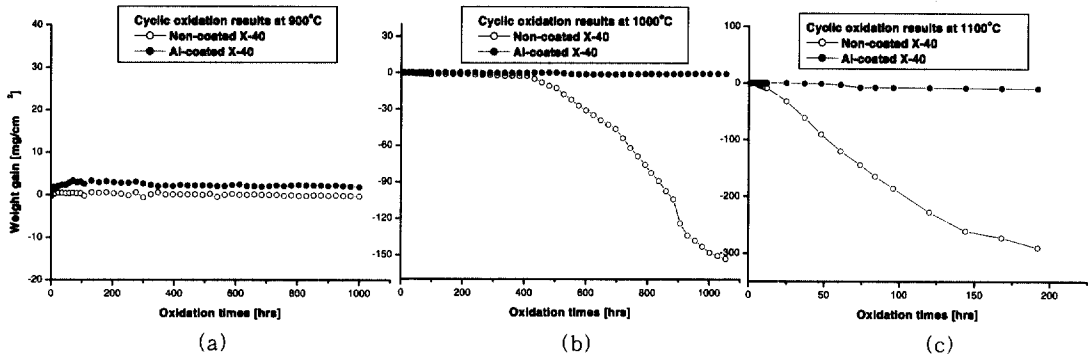


Fig. 8. Cyclic oxidation results of X-40 and Al-coated X-40 at (a) 900 (b) 1000 (c) 1100 °C

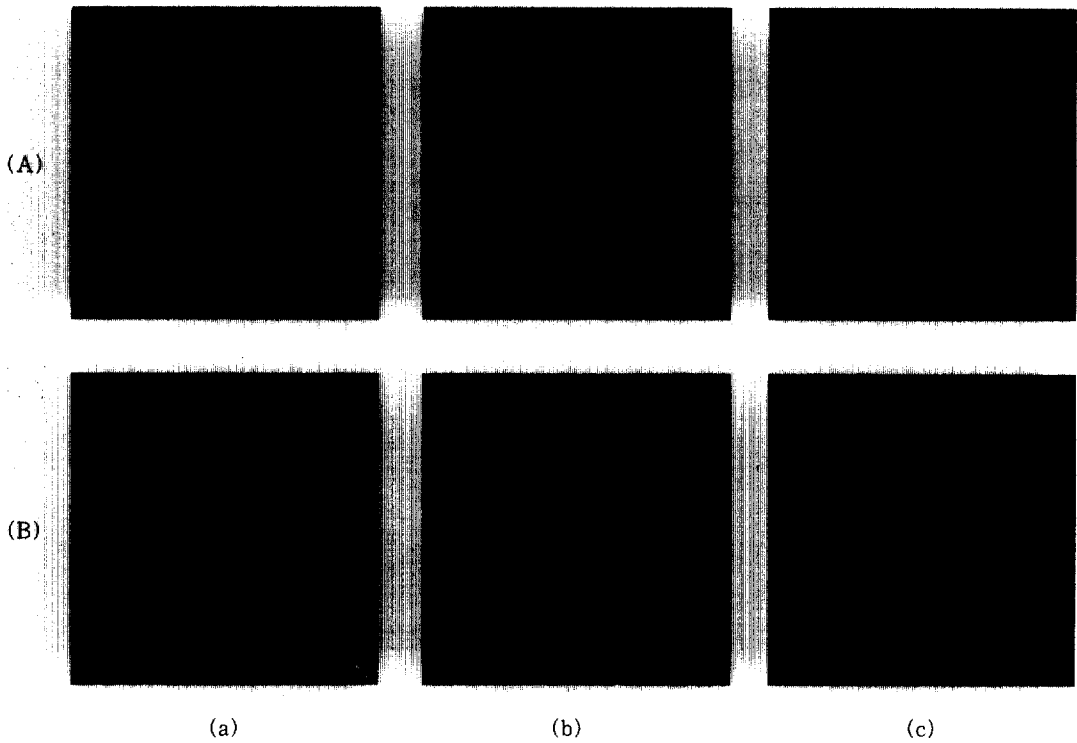


Fig. 9. Surface morphologies of (A) X-40 and (B) Al-coated X-40 cyclically oxidized at (a) 900 (b) 1000 (c) 1100 °C

형성되었다. EDX 분석 결과로부터 산화물들은 주로 Al_2O_3 와 소량의 Cr_2O_3 인 것으로 분석되었다.

1000 °C에서 주기산화 실험결과를 Fig. 8 (b)에 나타냈다. Al 확산코팅한 X-40은 1000주기까지 무게감소 없이 내산화성이 유지되었으나, X-40은 약 400주기부터 무게가 감소하기 시작하여 1000주기 후에는 180 mg/cm^2 정도의 무게감소가 일어났다.

Fig. 9 (b)의 표면사진을 보면, X-40은 심하게 박리된 것을 볼 수 있다. Fig. 10의 XRD 분석결과, X-40에서는 Cr_2O_3 , $CoCr_2O_4$, NiO 산화물이 형성되었으며, Al 코팅한 X-40은 $\alpha-Al_2O_3$ 와 Cr_2O_3 산화물이 형성되었다. Fig. 11 (b)의 단면 SEM 사진과 EDX 맵핑 결과, X-40의 경우, Cr, Co, Ni이 공존하는 산화층이 있으나 모재와의 접착성이 좋지 않

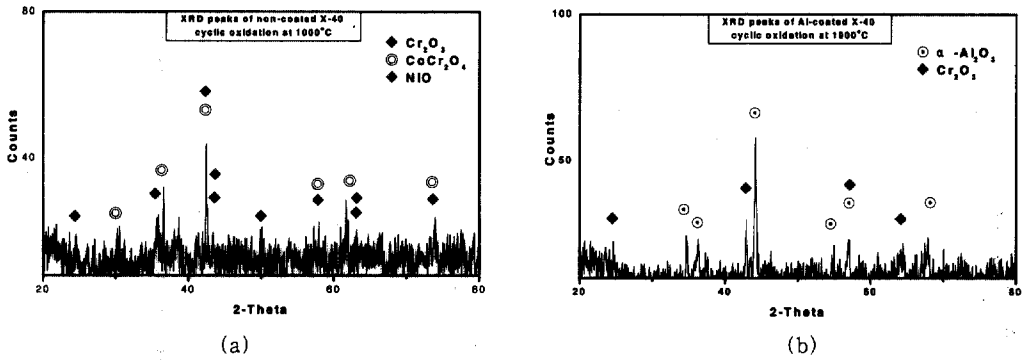


Fig. 10. XRD patterns of (a) X-40 (b) Al-coated X-40 cyclically oxidized at 1000 °C

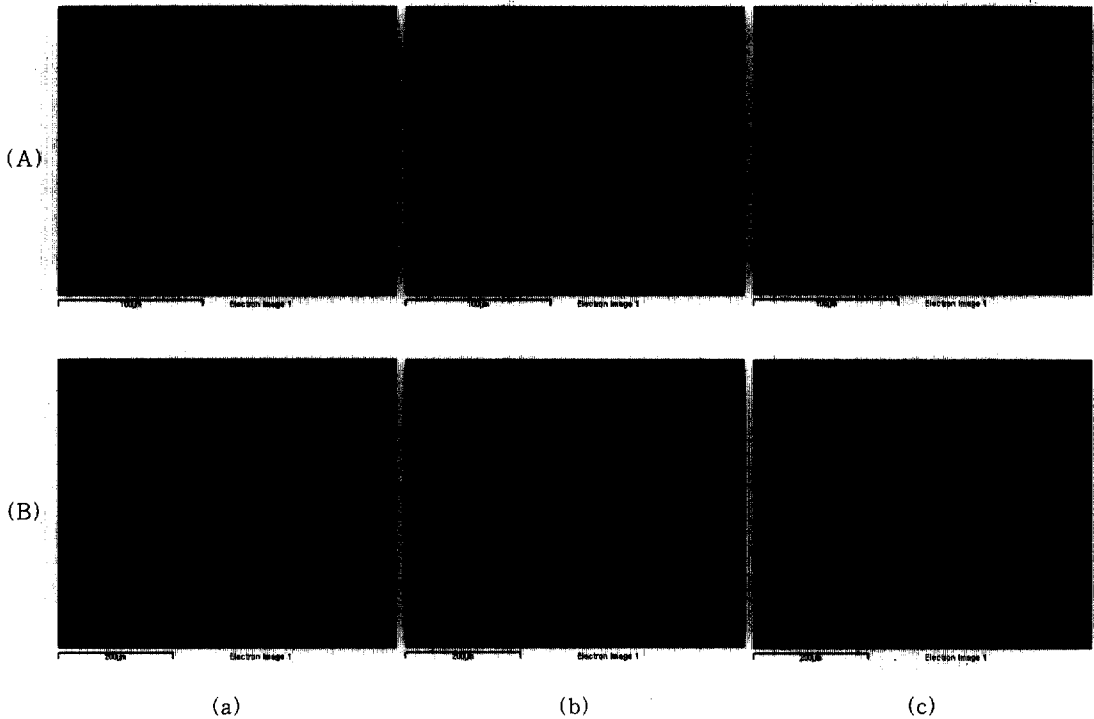


Fig. 11. Cross-sectional morphologies of (A) X-40 and (B) Al-coated X-40 cyclically oxidized at (a) 900 (b) 1000 (c) 1100 °C

아 균열이 일어나거나 산화물이 심하게 박리되었으며 내부에 형성된 Cr 편석층은 900 °C에서 보다 두꺼워진 것을 볼 수 있다. 반면, Al 코팅한 X-40은 산화실험전의 코팅층 두께를 거의 그대로 유지하고 있었으며, 안정한 Al 산화피막층이 코팅층 표면에 연속적으로 형성되어 있었다.

1100 °C에서 200주기 동안 주기산화실험한 후 그

결과를 Fig. 8 (c)에 나타냈다. X-40이 실험 시작부터 급격하게 무게감소를 일으켜 200주기에서는 약 300 mg/cm² 정도의 무게가 감소한 반면, Al 확산코팅한 X-40은 200주기까지 거의 무게감소 없이 안정한 주기산화거동을 나타냈다. 표면사진을 Fig. 9 (c)에 나타냈다. XRD 분석결과에서 X-40에서 형성된 산화물은 두 시편 모두 1000 °C에서와 유사

하였다. Fig. 11 (c)의 SEM 단면사진과 EDX 맵핑 결과, 대부분의 산화물들이 심하게 박리되었고, 이로 인해 Cr 편석층은 존재하지 않았다. 일부 남아 있는 Cr, Co, Ni 산화물들도 모재와의 접착성이 좋지 않아 심한 균열이 형성되어 있었다. 코팅한 시편은 안정한 Al 산화물이 코팅층 표면에 연속적으로 치밀하게 형성되어 있었으며 모재와의 접착성도 양호하였다. 또한 코팅층의 두께도 산화실험전의 두께를 거의 유지하고 있었다.

X-40이 1000 °C 이상에서 주기적인 열응력에 의해 산화피막과 모재금속간의 접착성이 감소하여 Cr₂O₃가 더 이상 보호피막으로의 역할을 하지 못하고 박리되면서 기지금속으로부터 Ni, Co가 표면으로 확산하여 NiO와 CoCr₂O₄와 같은 표면 산화물이 형성되는 것으로 생각된다. 급격한 무게감소를 보인 이유는 보호피막으로 형성된 Cr₂O₃가 더 이상 안정한 산화피막으로의 역할을 하지 못하고 쉽게 박리가 일어났기 때문이다. 반면, Al 확산코팅한 X-40은 열응력 저항성이 크고 모재와 접착성이 강하며 치밀하고 안정한 α-Al₂O₃가 형성됨으로써 1000 °C 이상의 주기적인 열응력에도 안정한 주기산화거동을 유지하였다.

4. 결 론

1000 °C 이상의 고온에서 사용되는 산업용 가스 터빈의 heat shield segment의 재료인 Co기 초합금 X-40의 고온내산화성을 향상시키기 위해서 pack cementation 공정을 이용하여 Al 확산코팅을 수행하였다. Al 확산코팅이 고온산화에 미치는 영향을 알아보기 위해 900~1100 °C에서 등온 및 주기산화실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ar 분위기, 1100 °C에서 4시간동안 Al 확산코팅에 의해 X-40 표면에 고른 코팅층이 형성되었다. 코팅층은 Al과 기지금속에 포함되어 있는 Co, Cr의 화합물인 AlCo와 Al₆Cr₅로 분석되었으며, 두께는 약 150 μm 정도로 내부로 갈수록 치밀한 코팅층을 형성했다.

2) X-40의 등온산화실험결과, 900 °C에서 1100 °C로 온도가 올라감에 따라 무게증가 및 산화속도 경향을 나타내는 K_p 값이 증가하였다. 이는 보호피

막으로 작용하는 Cr₂O₃가 900 °C에서는 안정하게 거동했지만, 1000 °C 이상에서는 Cr₂O₃층을 통해 산소와 Cr의 확산속도가 증가하여 내부의 Cr 산화물이 많아지고 외부의 산화층이 더욱 두꺼워지기 때문인 것으로 판단되었다.

3) Al 확산코팅한 X-40의 등온산화실험결과, 코팅하지 않은 X-40과는 반대로 900에서 1100 °C로 갈수록 무게변화 및 K_p 값도 900 °C에서 가장 높았으며, 1000, 1100 °C로 갈수록 감소하였다. 이러한 이유는 900 °C에서는 산화속도가 빠른 Cr₂O₃ 혹은 θ-Al₂O₃가 형성되었으나, 1000, 1100 °C에서는 보호산화피막으로 adherence가 높고 산화저항성이 우수한 α-Al₂O₃로 상전이가 일어남으로써 온도가 증가할수록 등은 내산화성이 향상되었다.

4) X-40과 Al 확산코팅한 X-40의 주기산화실험결과, 온도가 올라감에 따라 Al 확산코팅한 X-40의 주기산화거동이 우수하였다. 이러한 이유는 X-40은 산화초기에 피막으로 형성된 Cr₂O₃가 주기적인 열응력에 의해 모재와 산화피막간의 접착성감소로 쉽게 박리되었으나, Al 확산코팅한 X-40의 경우에는 1000 °C 이상에서 산화피막으로 열응력 저항성이 크고 모재와 접착성이 강하며 치밀한 α-Al₂O₃가 형성되었기 때문이다.

References

1. P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, p. 389 (1988).
2. G. W. Goward, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 194 (1986).
3. R. Sivakumar, B. L. Mordike, *Surf. Coat. Technol.*, **37**, 139 (1989).
4. J. R. Nicolls, D. J. Stephenson, *Met. Mater.*, **7**, 156 (1911).
5. H. Y. Lou, F. H. Wang, B. J. Xia, L. X. Zhang, *Oxid. Met.*, **38**, 299 (1992).
6. R. Z. Zhu, Y. D. He, H. B. Qi, High-Temperature Corrosion and High-Temperature Resistance Materials, Shanghai Science and Technology Press, Shanghai, p. 77 (1995).

7. G. H. Meier and N. Birks, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, p. 118 (1983).
8. P. S. Liu, K. M. Liang, *Surf. Coat. Technol.*, **126**, 64 (2000).
9. P. S. Liu, K. M. Liang, S. R. Gu, *Corro. Sci.*, **43**, 1217 (2001).
10. P. S. Liu, K. M. Liang, H. Y. Zhou, S. R. Gu, X. F. Sun, H. R. Guan, T. Jin, K. N. Yang, *Surf. Coat. Technol.*, **145**, 75 (2001).
11. J. H. Chen, P. M. Rogers and J. A. Little, *Oxid. Met.*, **47**, 381 (1997).
12. K. M. N. Prasanna, A. S. Khanna, R. Chandra, and W. J. Quadackers, *Oxid. Met.*, **46**, 465 (1996).