

팩 세멘테이션에 의한 알루미늄아이드 코팅의 컴퓨터 시뮬레이션

김 문 일 · 손 희 식* · 이 인 우**

연세대학교 공과대학 금속공학과

*국방과학연구소

**수원전문대학 열처리과

Computer simulation of aluminide coating by pack cementation

M. I. Kim, H. S. Sohn*, I. W. Lee**

Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*Agency of Defence Development, Taejon 305-600

**Suwon Industrial College, Suwon 445-742

ABSTRACT

A theoretical model which combines gaseous transport and solid state diffusion was used to study aluminide coating process by pack cementation. The aluminide coatings were applied in the high activity pack containing NH_4Cl activator with Ni substrate under argon atmosphere. On the basis of the process conditions, the suggested model allows the surface composition, the growth rate of coating layers and the aluminium concentration profiles in coatings to be calculated. In the case of NH_4Cl activator, careful consideration was required in the analysis, because activator contains nitrogen and hydrogen as well as halogen element to activate the pack. A good agreement is obtained between the theoretical predictions and the experimental results.

1. 서 론

동력용 터빈 등에 널리 사용되고 있는 구조재료 (예: 초내열 합금)에는 산화 및 용융염 부식 등이 심각한 문제를 야기시키고 있다¹⁾. 이에 대한 방지책으로 여러가지 보호 코팅이 사용되고 있으며, 그 중 화학증착법(팩 세멘테이션, 가스상 알루미늄아

이드)에 의하여 기지에 Al를 확산침투시켜 표면에 금속간화합물(NiAl 또는 Ni_2Al_3)층을 형성시키는 알루미늄아이드 코팅이 가장 널리 사용되고 있다²⁾.

팩 세멘테이션 공정은 코팅원료로 작용하는 미세한 Al 분말(또는 Al 합금분말), 활성제로 작용하는 할로겐 화합물과 소결 방지제로 작용하는 불활성 충전제로 이루어진 팩(pack)이라는 혼합분말을

이용한다. 이 팩 내에 시편을 장입한 후, 불활성 분위기에서 일정 시간동안 700~1,100°C의 온도로 가열함으로써 알루미늄산화 코팅이 형성된다. 이 공정은 팩과 코팅 기지 표면 사이에 존재하게 되는 Al의 활동도 구배로 인해 Al이 기상의 할로젠 화합물의 형태로 이동하는 현상을 응용하는 것이다. 이때 나타나는 코팅조직은 기지의 종류, 처리 온도, 시간, 원료분말(Al source or master alloy)의 Al 활동도 및 활성제의 종류에 따라 달라지게 된다.

이러한 알루미늄산화 코팅 공정을 정밀하게 제어하고 응용성을 높이기 위해서는 코팅층의 형성기구에 대한 규명이 필요하게 된다. 니켈계 초내열합금의 팩 알루미늄산화에서 가스 확산에 대한 Levine과 Caves의 연구³⁾와 Al-Ni계에서의 고상 확산에 대한 Hickl과 Heckel의 연구⁴⁾를 시작으로, 알루미늄산화 코팅의 형성 기구에 대한 여러 연구⁵⁻⁷⁾가 계속되어 왔다.

알루미늄산화 코팅의 형성은 다음과 같은 4단계로 이루어진다. 그 단계는 i) 팩 표면에서의 화학적 반응 ii) 반응물과 생성물의 가스상 이동 iii) 코팅 표면에서의 화학적 반응 iv) 기지내의 고상 확산이다. 이 공정은 일반적으로 대기압 하에서 반 밀폐된 용기내에서 행하여지며, 가스/고체 계면에서의 반응은 여타의 단계보다 빨라 가스/고체 계면에서는 화학적 평형이 이루어진다고 생각되고 있다. 따라서 코팅 공정은 가스상 확산과 고상 확산의 상대적 속도에 따라 제어된다.

그러나 최근까지의 모델들은 코팅층 표면에서 Al 농도가 시간에 따라 일정하다고 가정하거나 또는 시간에 따른 코팅층 표면의 Al 농도를 실험적 측정에 의존하는 반 실험적 모델에 머무르고 있으며, 가스상 확산과 고상 확산의 직접적인 연계라는 면에서 일반성이 떨어지는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 확산 알루미늄산화 코팅층의 형성모델을 개량함과 동시에 반 실험적 요소를 제거한 확산코팅의 이론적 모델을 제시하고 이를 실험을 통하여 검증하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 시편은 10×10×3mm의 형상의 순수 니켈로서, 전처리로 표면은 SiC 연마지로 #1,000까지 연마하고 트리클로로에틸렌 및 아세톤 속에서 각각 10분간 초음파 세척을 하였다.

알루미늄산화 코팅을 형성시키기 위한 팩 세멘테이션 공정의 과정은 다음과 같다. Ni 재질의 용기에 Al 원소의 원료분말, 활성제 및 불활성 충전제를 혼합한 팩 분말을 시편과 함께 장입하여, 그 용기를 관상로 내에 삽입한 후 Ar 분위기 하에서 가열하였다. 이때 승온 및 냉각속도는 각각 15°C/min와 10°C/min였다. 사용된 팩 분말은 원료분말로서 4wt%의 순수 Al(100mesh)과 활성제로서 4wt%의 NH₄Cl, 그리고 불활성 충전제로서 92wt%의 Al₂O₃(~10μm)를 사용하였고, 활성제는 가능한 한 미세하게 분쇄하여 사용하였다. 준비된 분말은 분말 혼합기에서 30분간 기계적으로 혼합하여 실험에 사용하였다. 코팅은 850°C와 950°C의 온도에서 각각 1, 4, 10시간 동안 처리하였으며, 위와 같은 공정조건은 고 활동도 공정⁸⁾으로 분류된다.

코팅 단면의 미세조직은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 코팅층 표면 및 코팅층내의 Al 농도분포는 EDS를 이용하여 각각 면분석 및 선분석을 행하여 이론적 해석 결과와 비교 분석하였다.

이론적 모델 구축에 사용된 기법은 먼저, 가스상의 열역학적 평형분압 계산에서는 SOLGAS-MIX 컴퓨터 프로그램⁹⁾을 이용하였고, 그 평형분압에 따라 코팅층으로 유입되는 가스상 Al 유속의 해석은 관련된 반응식과 제한조건 등을 토대로 한 비선형 연립방정식을 세워 Newton-Raphson의 수치해석 방법을 이용하여 계산하였다. 이때 계산에 사용된 화학종들의 자유에너지 자료는 I. Barin의 자료¹⁰⁾를 이용하였다. 또한 고체내의 확산계수의 해석에는 가스상 Al 유속을 경계조건에 이용하여 유한 차분법으로 계산하였다. 이론적 모델에 의한

가스상 Al 유속 해석과 고상확산 해석의 프로그램에는 파스칼 언어가 사용되었으며, 계산은 CRAY Y-MP2E/232기종의 슈퍼컴퓨터에서 실행되었다.

3. 해 석

팩 세멘테이션 공정에 의한 알루미늄아이드 코팅 공정의 해석은 Fig. 1의 개념도에 나타난 바와 같이 크게 i) 팩 내의 열역학적 평형분압 해석과 ii) 팩 내에서 형성되는 Al 고갈영역(가스상 확산 거리 또는 기체/코팅 경계층)³⁾을 통한 가스상의 Al 유속 해석, 그리고 iii) 고상내의 확산거동 해석으로 나눌 수 있다. 각 단계별 해석 과정은 아래와 같으며, 본 연구에서는 팩 내의 생성가스가 용기 외부로 유출되는 양이 작다고 가정하여 이를 무시하였다.

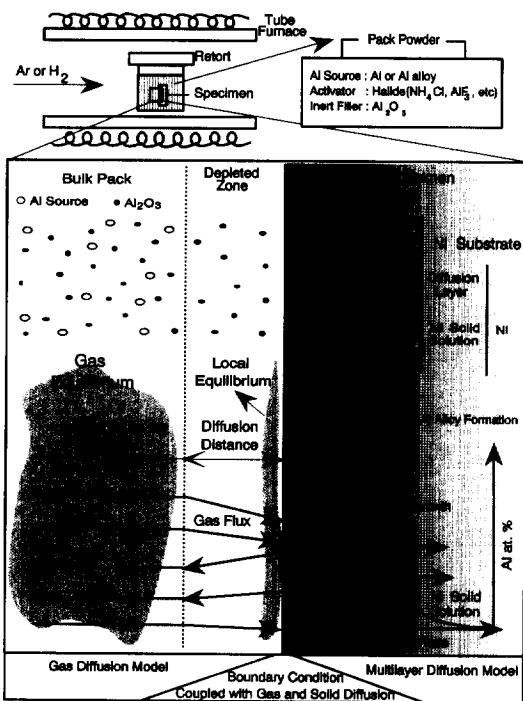


Fig. 1 Formation mechanism of the diffusion aluminide coatings for pack cementation.

3. 1 팩 내의 열역학적 평형분압 해석

혼합분말로 이루어진 팩 내에서 일어나는 반응들은 매우 복잡하지만, 다상 성분 계에 대한 열역학적 평형을 계산할 수 있는 SOLGAS-MIX 컴퓨터 프로그램⁹⁾을 이용하여, 생성 가스종이 이상적으로 행동하고 닫힌 계라는 가정 하에서 다양한 조건에 대한 평형 가스분압을 계산할 수 있다. 이 프로그램은 Eriksson에 의해 개발된 것으로 각 화학종들의 안정성을 토대로 계의 자유에너지가 최소가 되도록 원소들을 재분배함으로써 평형상태를 해석할 수 있다.

이 프로그램을 이용하여 팩 분말의 입력조건으로부터 온도에 따른 팩 내에서의 열역학적 평형분압을 계산한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 10^{-10} 기압 이하의 가스종은 제외하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 고려할 만한 주요 화학반응 가스종은 $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , HCl , H_2 , Ar 임을 알 수 있으며, H , AlH , Al 의 경우 $1,000^\circ C$ 이상의 고온 구역을 제외하고는 무시할 만한 수준임을 알 수 있다. 또한 그림에는 나타나 있지 않으나, 계산 결과 활성제 내에 존재하는 질소의 거의 전량이 응축상의 AlN 을 생성하는 것으로 나타났다.

NH_4Cl 활성제의 경우, 활성작용을 하는 할로젠 원소 이외에 반응성 원소로서 질소 및 수소가 첨가되므로 팩 내의 반응이 다소 복잡해진다. 먼저 수소의 첨가 효과 때문에 팩 내의 분위기가 초기의 아르곤 분위기에서 대부분 수소 분위기로 전환되는 것을 Fig. 2에서 알 수 있다. 둘째로 질소의 첨가 효과 때문에 나타나는 응축상의 AlN 은 팩 내에서 다음과 같은 효과를 나타낼 것으로 판단된다. AlN 이 화학적으로 안정한 화합물이므로 투입되는 질소의 거의 전량이 AlN 을 생성하고, 또한 코팅 공정 초기에 Al 분말의 표면 부위에 AlN 이 급속하게 형성될 것으로 추정된다. 이로 인해 AlN 의 형성은 i) 원료분말로 투입되는 순수 Al 분말 중 일부를 소모하므로 코팅공정에서 사용되는 원료분말의 절대량을 감소시키며, ii) 팩 내의 기체와 원료분말

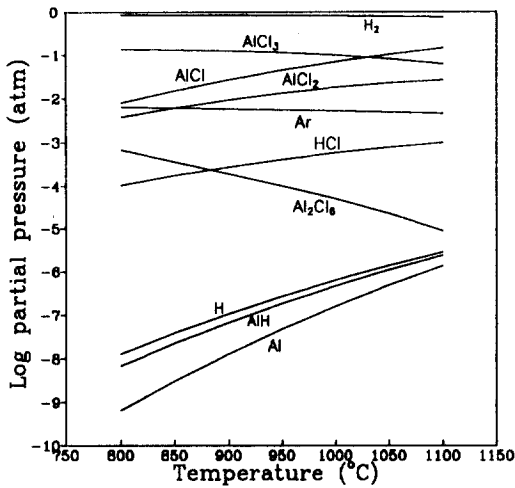


Fig. 2 Equilibrium partial pressures of the gaseous species in a NH_4Cl -activated pack containing 4wt% Al, 4wt% NH_4Cl , 92wt% Al_2O_3 under Ar.

과의 반응을 차단하는 효과를 나타낼 것으로 사료된다.

3.2 가스상을 통한 Al 유속 해석

팩에서 기지로 가스상을 통한 Al의 이동은 분위기 가스 내에서 가스상의 Al 할로젠 화합물들의 확산에 의해서 일어난다고 가정된다. 각 가스종의 유속은 분압 차이 때문에 나타나는 가스 확산에 의한 기여와 화학반응으로 인한 가스종의 몰 수 변화 때문에 나타나는 가스의 흐름(flow)에 의한 기여의 합으로 나타낼 수 있다.

$$J_i = \left[v \cdot P_i' - D_i \left(\frac{\Delta P_i}{\delta} \right) \right] / RT \quad (1)$$

여기서 J_i 는 기지표면에 평행한 면을 통한 x 방향으로의 가스종 i의 확산 유속 v 는 전체가스의 이동속도(bulk flow velocity), P_i' 는 가스종 i의 평균분압($P_i' = (P_i^s + P_i^b)/2$), D_i 는 분위기 가스에 대한 가스종 i의 확산계수, ΔP_i 는 $P_i^s - P_i^b$, δ 는 가스확산거리(Al 고갈영역 두께) 그리고 P_i^s 는 기지 표면에서 가스종 i의 분압, P_i^b 는 팩에서 가스종 i

의 분압이다.

원소성분 i의 유속은 분자종 i의 유속과 다음과 같은 관계가 있다.

$$J_i = \sum_{j=1}^m \lambda_{ij} J_j \quad (2)$$

여기서 λ_{ij} 는 가스종 i에서 성분 j의 화학정량계수이다.

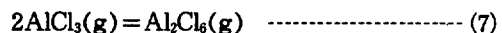
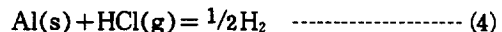
(1)식에서의 Al 고갈영역 두께 δ 는 Fig. 1에서와 같이 코팅 표면 근처에서 형성되며, Al이 팩에서 코팅층으로 이동됨에 따라 그 거리는 점차 증가하게 된다. 이때 "1"항에서 언급한 바와 같이 반응성이 낮은 AlN의 형성을 고려하면 δ 는 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\delta = \frac{\int J_{Al} \cdot dt}{(\rho_{Al}^{mole} - \rho_{AlN}^{mole})} \quad (3)$$

여기서 J_{Al}^* 은 기상으로부터 코팅으로 이동하는 Al의 유속, ρ_{Al}^{mole} 는 팩 내에서 Al의 몰 밀도, ρ_{AlN}^{mole} 는 팩 내에서 생성되는 AlN의 몰 밀도이다.

(1)식과 (2)식으로부터 가스상을 통한 Al의 유속을 계산하기 위해서는 P_{AlCl}^s , $P_{AlCl_2}^s$, $P_{AlCl_3}^s$, $P_{Al_2Cl_6}^s$, P_{HCl}^s , $P_{H_2}^s$, P_{Ar}^s 및 v 의 미지수 8개가 결정되어야 하며, 이는 수학적으로 8개의 독립 방정식을 요구한다.

코팅 표면에서 국부적인 화학적 평형이 일어난다고 가정하면 다음의 표면반응은 $dG=0$ 이라는 조건을 만족시켜야 한다.



또한 전체 압력은 1기압으로 일정하므로

$$\sum_{i=1}^n \Delta P_i = 0 \quad (8)$$

반응에 참여하지 않는 원소의 순 유속은 0이 되므로

$$J_{Ar} = \left[v \cdot P_{Ar}' - D_{Ar} \left(\frac{dP_{Ar}}{dx} \right) \right] / RT = 0 \quad \text{----- (9)}$$

$$J_{Cl} = J_{AlCl} + 2 \cdot J_{AlCl_2} + 3 \cdot J_{AlCl_3} + 6 \cdot J_{Al_2Cl_6} = 0 \quad \text{----- (10)}$$

$$J_H = 2 \cdot J_{H_2} + J_{HCl} = 0 \quad \text{----- (11)}$$

상기한 8개의 방정식과 코팅 표면에서 Al의 농도 변화에 따른 활동도의 변화(Fig. 3)¹¹⁾, 열역학적 자료 및 “1)”항에서 계산된 팩 내에서의 평형 분압을 이용하면 비선형 연립방정식을 풀 수 있게 되므로 8개의 미지수를 결정할 수 있다.

이 결과를 이용하여, Al 유속은 (2)식으로부터 다음 식으로 계산된다.

$$J_{Al} = J_{AlCl} + J_{AlCl_2} + J_{AlCl_3} + 2J_{Al_2Cl_6} \quad \text{----- (12)}$$

그러나 팩 내부가 자유공간이 아니고 작은 분말 입자로 충전된 공간이므로 보정 상수가 필요하게 되며, 또한 “1)”항에서 언급한 바와 같이 AlN이 원료분말 내에 있는 Al의 반응을 차단하는 효과가 있으므로 이에 대한 보정상수가 필요하게 된다. 따라서 기상으로부터의 Al 유속은 다음 식으로 계산할 수 있다.

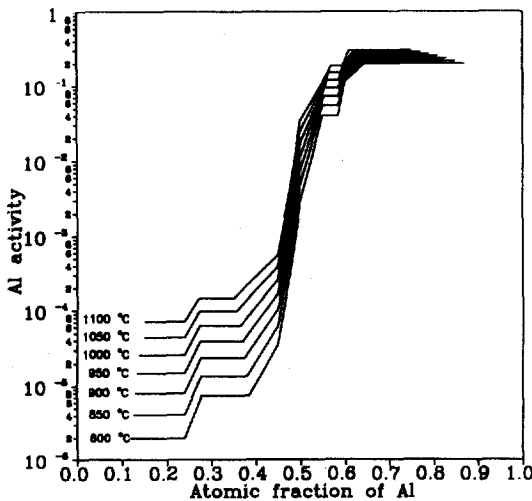


Fig. 3 Activities of Al as a function of the Al content for Ni-Al alloy at various temperatures.¹¹⁾

$$J_{Al} = (J_{AlCl} + J_{AlCl_2} + J_{AlCl_3} + 2J_{Al_2Cl_6}) \cdot \left(\frac{\epsilon}{l} \right) \cdot \alpha \quad \text{----- (13)}$$

여기서 ϵ 은 공극률(porosity), l 은 굴절계수(tortuosity)로서, 본 연구에서는 $\epsilon=0.7$, $l=4$ 를 적용하였으며¹²⁾, α 는 AlN의 차단효과를 고려하기 위해 도입된 상수로 $1/3.5$ ⁶⁾를 적용하였다.

3.2 고상 확산 해석

표면농도가 일정하고 상호확산 계수가 일정한 경우, 2 또는 3상 코팅에 대해서 각상 내의 농도 제적에 대한 해석은 알려져 있다¹³⁾. 그러나 팩 세멘테이션 공정에 의한 Fe 기지의 알루미늄아이드 코팅의 경우, 코팅층 표면의 Al 농도가 시간에 따라 변하는 것으로 알려져 있으며⁷⁾ Ni 기지의 경우에서도 코팅 초기에는 표면조성이 일정하지 않다고 알려져 있다⁵⁾. 또한 가스상 알루미늄아이드의 경우는 공정의 특성상 코팅층 표면에서의 조성이 일정하게 되지 않는다¹⁴⁾. 이와 같이 표면농도가 일정하지 않은 상태 또는 Ni-Al 이원계에서와 같이 상호확산 계수가 조성에 따라 상당한 정도로 변하는 경우¹⁵⁾ (Fig. 4 참조)는 수치해석법의 도움이 필요하다.

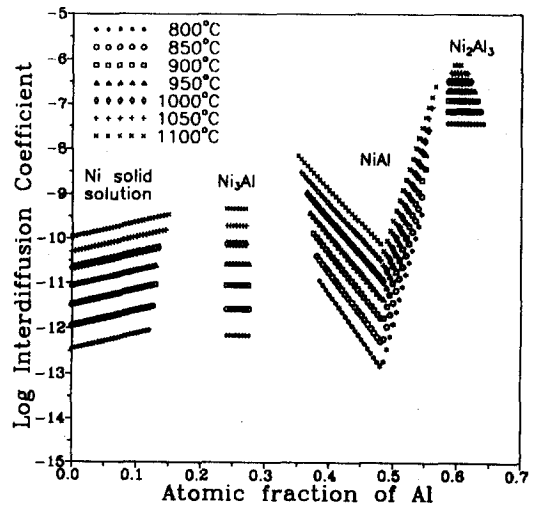


Fig. 4 Variations of the interdiffusion coefficient with concentration in the Ni-Al alloy at various temperatures.¹⁵⁾

본 연구에서는 Ni-Al 이원계 합금의 반 무한, 다상 확산에 대하여 해석하였으며, 수치해석 기법으로는 유한 차분법을 이용하였다. 이 경우 Ni-Al 이원계 상태도에 따르면 코팅 온도에서 생성 가능한 상은 액상의 Al, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al 및 Ni 고용체로 5가지의 상이 가능하다.

코팅층 표면에서의 Al 농도는 가스상으로부터 코팅 표면으로 유입되는 Al 유속과 코팅 내부로 확산해 들어가는 Al 유속의 차이에 의해 결정되며, 다음과 같은 관계식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-(J_{Al}^s - J_{Al}^g)}{\partial x} \quad (14)$$

여기서 J_{Al}^s는 고상 내에서의 Al 유속, J_{Al}^g는 가스상으로부터의 Al 유속이다.

고상 내에서는 Fick 제 2법칙이 적용되며, 상호 확산계수가 상수가 아닐 경우 다음식과 같다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \tilde{D} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (15)$$

각 상 간의 경계면은 경계면 양쪽에서의 유속 차이에 따라 이동하며 그 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \left(\frac{J_{i,i+1} - J_{i+1,i}}{C_{i,i+1} - C_{i+1,i}} \right) \quad (16)$$

여기서 ξ_i는 i상과 i+1상의 경계면의 위치, J_{i,i+1}는 i상과 i+1상의 경계면에서 i상에서의 Al 유속, J_{i+1,i}는 i상과 i+1상의 경계면에서 i+1상에서의 Al 유속이며, C_{i,i+1}은 i+1상과 접하는 i상에서의 Al 고용한계, C_{i+1,i}는 i상과 접하는 i+1상에서의 Al 고용한계이다.

백 세멘테이션에 의한 알루미늄나이드 코팅 시 고체내의 Ni이 가스상으로 나오는 양은 거의 무시할 수 있으므로¹⁶⁾, 가스상으로부터 코팅 내로 유입되는 Al 유속은 시편의 질량 측정과 체적 팽창을 가쳐온다. 이것은 표면의 위치 이동으로 나타나고, 그 이동량은 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = -J_{Al}^g \cdot V_i \quad (17)$$

여기서 ξ_i는 표면의 위치이고 J_{Al}^g은 기상으로부터의 Al 유속으로서 단위는 mole/cm²sec이며, V_i는 표면 생성상의 몰 부피이다.

위에서 언급한 기본식을 유한 차분식(양적해법)으로 변형하여 고상내의 확산거동을 해석하므로써 코팅층내의 Al 농도분포를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 코팅층의 각 상내에 격자(grid) 수를 일정하게 설정하여 계산하였으며 각 계면의 위치가 시간에 따라 이동하기 때문에 그에 따라 격자 위치를 변화시켰다. 이러한 격자 위치의 변화는 각 시간 간격마다 새로운 격자 위치에 따른 농도보정을 필요로 한다. 이러한 농도 보정에는 Murray와 Landis¹⁷⁾에 의해 제안된 아래와 같은 내삽 방정식을 이용하였다.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{grid} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \left(\frac{d\xi_n}{dt} \right) \quad (18)$$

여기서 ξ_n은 각 상 내에서 격자점 n의 위치이다.

상기한 확산해석을 위해서는 “2)”항에서 기술한 가스상 Al 유속과 Ni-Al 이원계 합금에서 Al 농도에 따른 상호확산계수 자료가 필요하다. Fig. 4에 본 연구에 사용된 Ni-Al 이원계 합금에 대한 상호확산계수 자료¹⁵⁾를 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 5는 백 내의 평행분압, Al의 농도에 따른 활동도 자료, 각 종 공정조건 및 그에 따른 관련 화학 반응식을 토대로, 코팅 표면에서 Al 농도의 변화에 따라 가스상 Al 유속을 계산한 결과이다. 가스상 Al 유속은 (1)식으로부터 δ에 따라 변하고, δ는 코팅공정동안 점차 증가한다. 따라서 Fig. 5는 편의상 δ를 1cm로 하여 계산한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5를 살펴보면 코팅 표면에서 Al 농도가 증가함에 따라 Al 활동도가 증가하므로 가스상으로부터의 Al 유속이 감소됨을 나타내며, 온도가

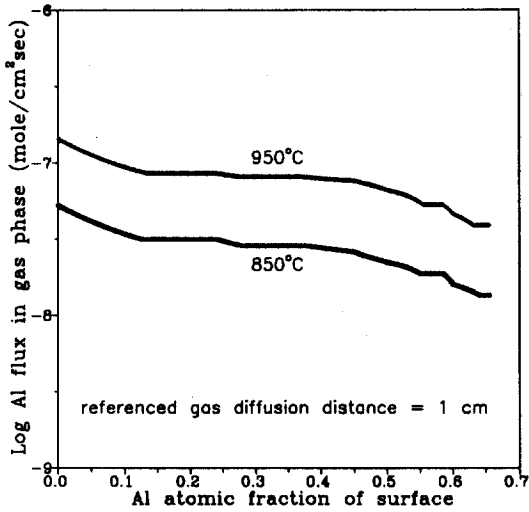


Fig. 5 Net instantaneous flux of Al in the gas phase as a function of the Al concentration at the coating surface for different temperatures; 4wt% Al, 4wt% NH₄Cl

850°C에서 950°C로 증가함에 따라 Al 유속이 약 10배 정도 증가하는 결과를 보이고 있다.

코팅층 표면에서의 Al 농도는, 가스상으로부터의 Al 유속과 고상 내의 Al 유속과의 동적인 평형으로부터 결정된다. 이로부터 “3”철의 “3”함의 해석방법에 따라 실험조건에 대한 Ni 기지내의 Al 농도 제적을 계산할 수 있다. Fig. 6과 Fig. 7은 850°C와 950°C에서 4시간 처리한 경우에 대하여 해석 및 실험결과를 비교하여 나타낸 것이다. 그림 상단에는 실험결과로 나타난 코팅층의 단면조직과 EDS 선분석을 나타내었고, 그림 하단에는 계산에 의한 코팅층 내의 Al 농도제적을 나타내어 직접 비교가 가능하도록 하였다.

Fig. 6의 위쪽에 나타낸 실험결과 조직사진을 보면, 표면쪽의 넓은 한개의 층과 내부쪽의 좁은 3개의 층이 생성되어 있음을 알 수 있다. 이 각각의 경계면 양쪽에서 EDS 정량분석을 한 결과, 표면 생성층은 Ni₃Al₃의 조성을, 그 안쪽 두개의 층은 각각 Al-rich NiAl과 Ni-rich NiAl의 조성을 나타내고 있었고, 그리고 제일 안쪽의 층은 Ni₃Al조성에 해당하였다. 이는 다른 연구자의 보고⁴⁾와 일치

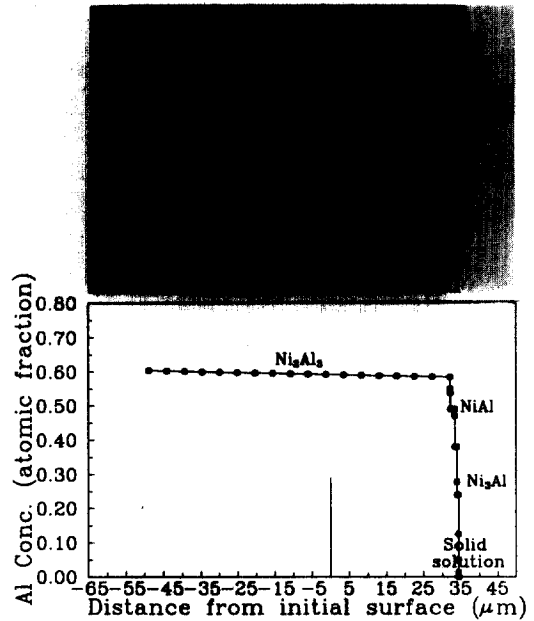


Fig. 6 Comparison of experimental EDS line-profile and computed composition-profile in the diffusion zone aluminized with 4wt% Al, 4wt% NH₄Cl, 92wt% Al₂O₃ for 4 hrs. at 850°C

한다. 이로부터 코팅층 내의 각 생성층 두께와 경계면의 위치를 쉽게 알 수 있으며, 코팅 내부의 Al 농도 분포 경향은 EDS 선분석을 통해 알 수 있다.

Fig. 6에서 실험 및 해석결과를 비교해 볼 때, 해석결과에 따르면 표면 형성상이 Ni₃Al₃층이고 그 두께가 81μm정도임을 나타내고 있으며, NiAl층과 Ni₃Al층은 흔적 정도만이 형성된다는 것을 보여주고 있다. 이는 실험결과와 일치하는 것이다. 또한 실험에 의한 EDS 선분석 결과와 해석에 의한 농도제적이 같은 경향을 보이고 있다. 같은 조건에서 온도를 950°C로 높인 Fig. 7도 해석결과가 실험결과를 거의 정확하게 예측하고 있으며, 온도의 효과로 인해 850°C의 경우보다 코팅층의 두께가 더 넓어지고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 6 및 7과 같은 농도제적은 코팅층내의 각 생성층의 두께 및 농도 분포에 대한 정보 외에, 표면 위치의 이동량에 대한 정보도 함께 보여주고 있

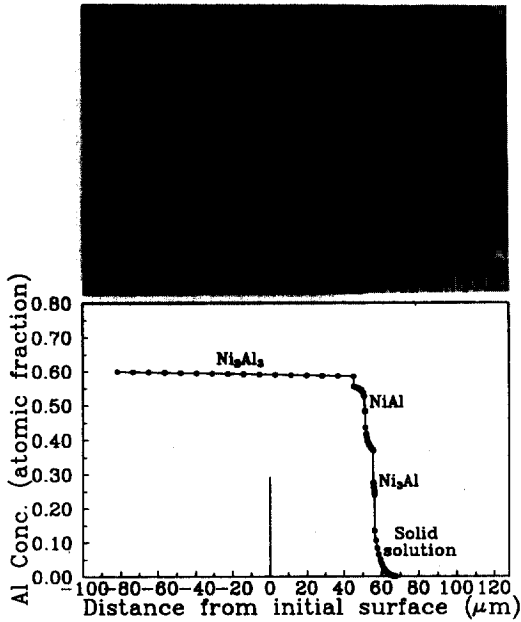


Fig. 7 Comparison of experimental EDS line-profile and computed composition-profile in the diffusion zone aluminized with 4wt% Al, 4wt% NH₄Cl, 92wt% Al₂O₃ for 4 hrs. at 950°C

다. 이로부터 코팅처리에 따른 시편의 치수변화 정도도 예측이 가능하므로 부품 설계시 이에 대한 참고자료로서의 활용이 기대된다.

한편, Fig. 4에서 알 수 있듯이 상호확산계수가 Al의 농도에 크게 의존하므로, 코팅층내의 Al 농도분포는 표면의 Al농도에 큰 영향을 받는다. 따라서 Fig. 8에 각 실험온도에서 처리시간에 따라 계산된 코팅층 표면의 Al농도를 실험결과와 비교하여 나타내었다. 계산결과에 의하면, 850°C와 950°C 모두 표면의 Al농도가 코팅 초기에 급격하게 평형값에 도달하여 약 60at%Al의 농도를 계속 유지하는 것으로 나타났으며, 이는 실험결과와 잘 일치하는 것이다.

또한 이론적 해석에 따른 코팅층 내의 Al 농도 제적을 단위 환산하여 거리에 대하여 적분하면 시편내의 단위 면적당 Al의 축적량을 계산할 수 있고, 이는 코팅실험 후 무게 변화량을 측정함으로써

검증될 수 있다. Fig. 9는 각 실험조건에서 해석에 의한 시편의 단위 면적당 무게증가량을 실험결과와 비교한 것이다. 해석결과에 의하면, 시편의 무게증가량은 시간의 증가에 따라 증가하지만 점차 증

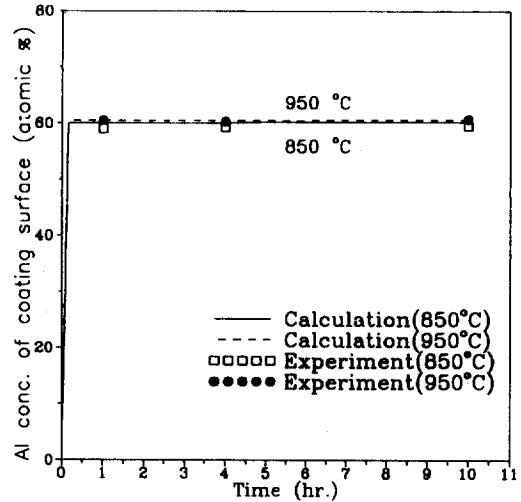


Fig. 8 Comparison of theoretical predictions and experimental data of surface concentration as a function of time for 4wt% Al packs at 850°C and 950°C

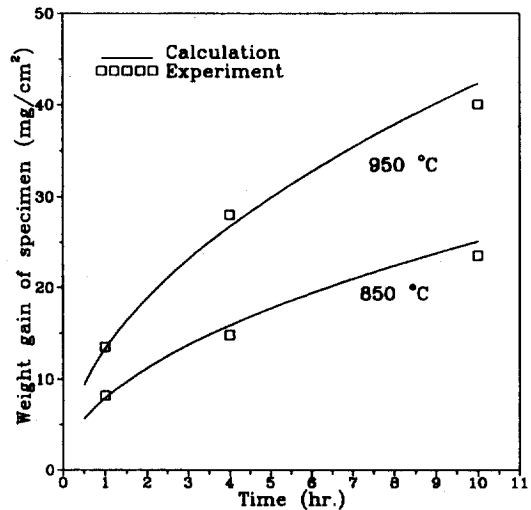


Fig. 9 Comparison of theoretical predictions and experimental data of weight gain as a function of time for 4wt% Al packs at 850°C and 950°C

가량이 둔화되는 포물선 형태를 보여주고 있으며, 온도의 효과도 명확하게 보여주고 있다. 또한 이 해석결과는 실험결과를 잘 예측하고 있음을 나타내고 있다.

5. 결 론

팩 세멘테이션 공정에 의해 Ni 기지에 알루미늄이드 코팅층을 형성시킬 때, 공정 조건에 따라 각종 물성치를 토대로 속도론적 이론 해석을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제안된 모델에 따른 계산 결과, 실험조건에서 표면의 형성상이 Ni_2Al_3 임을 나타내었고, 이는 실험결과와 일치한다.

2) 해석에 의한 코팅층내의 Al 농도분포 및 각 형성층의 두께는 실험결과를 잘 반영하고 있다.

3) 해석에 따른 코팅층 표면에서의 Al 농도와 시편의 무게 증가량은 실험결과를 잘 예측하고 있다.

4) 본 연구의 해석방법은 저 활동도 공정에 용이하게 적용이 가능할 것으로 판단되며, 팩 세멘테이션 공정 외에 다양한 확산 코팅 공정에 대한 확대 응용이 기대된다.

참 고 문 헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel : *Superalloys II*, Jonh Wiley and Sons, New York, 1987, p. 4
2. P. C. Patnaik : *Mater. & Manufact. Proc.*, 1989, Vol. 4, p. 133
3. S. R. Levine and R. M. Caves : *J. Electrochem. Soc.*, 1974, Vol. 121, p. 1051
4. A. J. Hickl and R. W. Heckel : *Metall. Trans.*, 1975, Vol. 6A, p. 431
5. B. K. Gupta and L. L. Seigle : *Thin Solid Films*, 1980, Vol. 73, p. 365
6. B. Nciri and L. Vandenbulcke : *Thin Solid Films*, 1986, Vol. 139, p. 311
7. S. C. Kung and R. A. Rapp : *J. Electrochem. Soc.*, 1988, Vol. 135, p. 731
8. G. W. Goward and D. H. Boon : *Oxid. Met.*, 1971, Vol. 3, p. 75
9. G. Eriksson : *Chemica Scripta*, 1975, Vol. 8, p. 100
10. I. Barin : *Thermochemical data of pure substance*, VCH, New York, 1989
11. A. Steiner and K. L. Komarek : *Trans. TMS-AIME*, 1964, Vol. 230, p. 786
12. N. Kandasamy, L. L. Seagle and F. J. Pennisi : *Thin solid Films*, 1981, Vol. 84, p. 17
13. B. Nciri and L. Vandenbulcke : *Surf. Technol.*, 1985, Vol. 24, p. 365
14. W. P. Sum, H. J. Lin and M. H. Hon : *Thin Solid Films*, 1987, Vol. 146, p. 55
15. S. Shankar and L. L. Seigle : *Metall. Trans.*, 1978, Vol. 9A, p. 1467
16. R. Sivakumar, N. B. Menon and L. L. Seigle : *Metall. Trans*, 1973, Vol. 4, p. 396
17. D. Murray and F. Landis : *Trans. ASME Ser D*, 1959, Vol. 81, p. 106