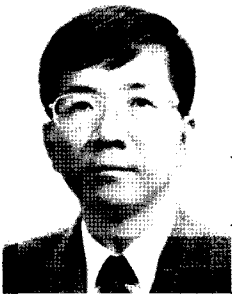


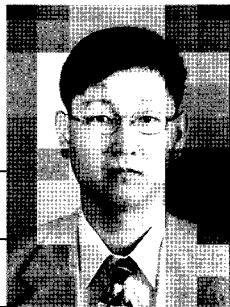
가스터빈 엔진부품의 알루미늄이징 기술 현황



남 기 석

(KIMM 표면기술연구부)

- '77 - '81 충북대학교 금속공학과(학사)
- '81 - '83 연세대학교 금속공학과(석사)
- '89 - '95 연세대학교 금속공학과(박사)
- '85 - '86 인천제철(주) 기술개발부 대리
- '96 금속재료 기술사
- '87 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



변 응 선

(KIMM 표면기술연구부)

- '81 - '88 강원대학교 재료공학과 (학사)
- '88 - '90 강원대학교 재료공학과 (석사)
- '91 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 머릿말

가스터빈의 발전은 기계요소기술에 기인한 점이 많지만 특유의 가혹한 열부하와 응력에 견딜 수 있는 각종 초내열합금과 고온, 고효율화를 가능케한 재료기술의 발전도 중요한 역할을 하였다. 예를들면, 고온의 연소가스에 직접 노출되어 고속으로 회전하는 터빈블레이드의 경우 크립강도, 열피로강도 및 내열충격성 등의 고온에서의 기계적성질은 물론 연소가스에 의한 고온 산화와 부식에 대한 저항특성이 우수한 재료가 요구되므로써 이에 대응한 수 많은 Ni 및 Co 기 초내열합금과 고온내식 코팅기술이 개발되어 사용되고 있다.

고온내식 피복기술은 터빈 입구의 온도상승 및 사용연료의 종류와 밀접한 관계가 있다. 터빈 입구의 온도상승은 터빈효율을 향상시키기 위한 직접적인 수단이기 때문에 가스터빈의 개발은 보다 높은 온도의 가스의 이용과 이것을 가능케 하는 재료의 개발과 냉각구조 설계기술에 의해 이루어지고 있다.

'50~'60년대 전반의 경우 TIT가 낮고, 냉각 없이 충분한 기능을 발휘하였던 가스터빈이라도 블레이드 재료가 연료중의 Na, S, V 등의 부식성분에 의해 심하게 부식된다든지 블레이드 표면에 이것들을 주성분으로 하는 연료회가 부착됨에 의해 터빈 효율이 낮아지는 것이 문제가 되었다. 좋은 연료를 사용하는 것이 이러한 장애를 방지하는 가장 확실한 대책이었으나 다른 동

력기관에 비해, 특히 연료비가 운전경비에서 차지하는비중이 큰 가스터빈에서는 경제적인 이유에서 가능한 저렴한 연료를 사용하고자 하는 요구가 강해졌다. '60년대 후반 냉각 터빈이 본격적으로 쓰임에 따라 터빈입구의 온도는 비약적으로 상승하였으며, 오늘날에 이르러서는 1500°C 급의 가스터빈 운전이 가능하게 되었다.

터빈입구온도(TIT)가 1000°C을 초월하는 경우 터빈블레이드의 공기냉각기술의 도입이 필수적이며, 이 경우 연소가스에 의한 온도에 따른 열응력과 원심력에 의한 인장응력이 가해지기 때문에 우수한 크립 파단강도와 열피로특성이 요구된다. 그러한 요구에 따라 γ' 상[Ni₃(Al, Ti, Nb, Ta)]의 석출강화를 이용한 Ni 기 초내열합금이 널리 쓰이고 있다. 그러나 Ni 기 초내열합금에서는 γ' 상의 석출강화를 촉진시키기 위해 Mo, W 등의 고온내식성이 부족한 금속성분을 증가시키는 한편, 석출을 억제하는 Cr 양을 낮추어, 강도를 향상시켰으며, 또한 열방향응고, 단결정 등 고온강도가 우수한 Ni기 결정제어합금이 사용되고 있다. 이 결과 고온강도는 높아졌지만 Cr과 밀접한 관계가 있는 고온내식성은 떨어지므로서 내식피복기술이 종래보다 강조되게 되었다.

고온에서 운전하는 가스터빈의 경우 과거에 거의 문제가 되지않았던 미량의 부식성분, 예를 들면 좋은 연료를 사용해도 연소용과 냉각용으로 많은 양의 공기를 흡입하기 때문에 그 공기 중에 함유되어 있는 미량의 해염입자에 의해 심한 부식현상을 가져온다. 그 동안의 연구 및 운전경험으로부터 터빈블레이드의 수명을 지배하는 인자는 크게 크립, 외력에 의한 피로, 열피로, 산화, 유화부식 등으로 분류되었지만 고온 유화부식과 열피로가 가장 큰 영향을 미친다.

이에, 피복재료는 장시간에 걸쳐 필수적으로 안정한 상태를 유지하여야 하며, 특히 가스터빈 특유의 운전시작과 부하변동시의 급격한 온도변화시에도 우수한 밀착성을 갖어야 하기 때문에 코팅방법의 선택도 제한을 받는다. 오래전부터

내열 내식용 원소로 Al, Cr, Si 등을 단독, 또는 합금으로 사용하여 초기의 가스터빈 블레이드용의 내식용 피복법으로 큰 성과를 거두었다. 그 피복방법으로는 확산층을 형성하므로서 블레이드 재료와의 밀착력이 뛰어난 확산피복법이 많이 사용되었다. 그러나 가스터빈의 고온화에 따른 부식환경의 격화로 인해 원소가 비교적 한정되는 확산피복법만은 대처할 수 없게되므로 용사법 및 증착법과 MCrAlY로 대표되는 내식합금이 개발되어 매우 우수한 내식성과 밀착성을 갖춘 피복기술이 출현하였다. Pt, Rh 등의 귀금속을 전기도금한다든지, Ni-Cr, Ni-Cr-Al 합금을 용사한 다음 Al, Cr 등의 고온 내산화 원소를 확산피복하는 등의 방법을 통해 단독피복법의 결점을 보완하는 복합피복법도 쓰이고 있다. 더욱이 MCrAlY에 합금원소로 Pt, Rh, Hf, 등의 귀금속을 첨가하는 피복기술이 개발되어 수명을 크게 연장하고 있다.

한편, 용사법 및 증착법에 의한 MCrAlY 피복기술로는 터빈블레이드의 냉각통로 내면의 고온 내산화 피복이 불가능하며, 단순한 형상의 냉각공 내면의 내산화 피복법으로 팩세멘테이션에 의한 알루미늄아이드 피복기술이 쓰여왔다. 그러나, 최근 냉각능력을 높이기위해 여러가지의 복잡한 형태의 냉각통로가 도입되므로서 종래의 팩세멘테이션법으로는 처리가 불가능하여 기상 증착법을 이용한 알루미늄아이드 피복기술이 활용되고 있다.

제1세대인 알루미늄아이드 피복기술은 처리비용이 저렴하고, 피복두께가 균일하며, 품질관리자 용이한 등 여러 장점을 가지고 있어 산업용, 항공용, 해양용 가스터빈 블레이드의 고온내산화 피복의 약 90% 이상의 시장을 점유하고 있다. 또한 MCrAlY층의 고온내산화성을 향상시키는데 활용됨과 동시에, 냉각공 내면의 필수적인 피복기술로 대두되므로서 그 기술의 중요성이 한층 더 커지고 있다. 여기에서는 초내열합금의 알루미늄아이드의 형성 및 산화기구, 피복방법 등에 대해 알아본다.

2. 가스터빈부품의 고온산화 및 부식

가스터빈 엔진은 그 용도에 따라 항공용, 발전용, 선박용으로 나누어 그 사용 환경조건에 따라 겪는 열화조건이 매우 다르다. 주로 항공용은 엔진운전 방식이 단순하고 고급연료를 사용하기 때문에 주로 고온산화가 열화의 주요인으로 중시된다.

고온산화는 금속이 산화분위기에 노출되면 산소의 흡착, 산화물 핵 생성, 산화물의 지속적 성장 등의 과정을 거치면서 산화물을 형성하게 된다. 즉 산화반응은 metal/oxide 계면에서 생성된 금속이온이 oxide/gas 계면으로 이동하거나, oxide/gas 계면에서 환원된 산소가 metal/oxide 계면으로 이동하여 일어난다. 합금의 경우 첨가된 합금원소의 종류와 양에 따라서 산화반응은 내부산화와 외부산화의 두 가지 형태를 나타낸다. 고온에서 사용되는 합금은 치밀한 보호 산화피막을 형성시켜 외부의 분위기와 기지금속을 격리시킴으로써 내부로의 산화진행을 억제하여 내고온산화 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 보호 산화피막은 산소와의 친화력이 강한 원소가 먼저 산화되는 선택산화에 의하여 일어나는데 일정농도 이하의 합금원소 함량에서는 선택산화가 일어나지 못하고 내부산화가 일어나는 것으로 알려져 있다.

내부산화는 합금의 기지 금속내부로 산소가 확산에 의해 침투하여 금속의 표피하에 금속산화물을 석출해내는 반응이다. 내부산화에 의하여 형성된 산화물은 산화속도가 빠르고 기지금속의 노치취성을 유발하므로 매우 좋지 못한 현상이다. 일반적으로 선택산화 이전에 전이산화가 일어나는데 이 때는 모든 합금원소와 가스가 반응

하여 산화된다. 내식성의 향상을 위해서는 전이산화 단계를 최소화하는 것이 가장 바람직하며 합금원소의 조성이 큰 영향을 미친다. 선택산화를 이용한 외부산화에 의하여 치밀하고 안정한 산화물이 표면에 연속적으로 생성될 경우는 부식을 유발하는 원소의 내부확산과 모재 금속이온의 외부산화를 억제함으로 고온에서 기지금속의 열화를 감속시키기도 한다. 현재까지 가장 많이 이용되는 고온에서의 보호산화막은 성장속도가 작고 열역학적으로도 안정한 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 등이 있다. 이러한 사실을 바탕으로 하여 안정한 산화물을 쉽게 형성하는 Al, Cr, Si를 금속 계의 코팅 재료 사용하여 고온 내식성을 향상시키는 코팅방법이 많이 개발되어 왔으며, 팩세멘테이션을 이용한 확산코팅이 대표적이다.

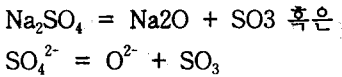
고온 산화시 표면에 형성된 산화피막은 등온 형성시 생성되는 성장응력과 사용온도가 변할 때 금속과 산화물간의 열팽창계수 차이에서 비롯된 열응력을 포함하고 있다. 이러한 응력에 의하여 보호산화막이 분리되면 새로운 피막이 형성되고 이러한 과정이 반복되면 보호산화피막 형성원소는 고갈되고, 전이산화 시간이 길어져 결국에는 보호산화피막을 형성할 수 없게 된다. 외부산화에 의하여 표면에 형성된 보호산화막의 유지가 고온 내식성 향상의 결정적 요소이므로 산화피막내 응력의 해소 및 산화막 박리후의 재생에 관한 고려는 반드시 필요하다. 표 1은 가스터빈 엔진의 사용조건에 따른 터빈부품의 교체 및 보수로 이어지는 열화요인의 정도에 대하여 명기하였다. 대체적으로 고온산화와 고온부식 문제가 모든 사용부위에 공통적으로 관계되며 그 중 발전용 및 선박용 추진엔진에서 보다 더 고온부식 문제가 심각한데 이주된 요인은 그 사용 환경이 염(salt)을 포함하는 해상 또는 임해 대기조건에 있고 또한 저급 사용연료에 유황이나 바나듐과 같은 불순물이 포함되었기 때문이다.

고온부식은 고온의 가스분위기에 노출된 금속의 표면에 형성되는 얇은 용융염피막을 통하여

표 1. 가스터빈부품의 표면손상 비교

구분	산화	고온부식	상호확산	열피로
항공용	S	M	S	S
발전용	M	S	M	L
해양용	M	S	L	M

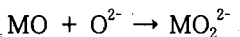
부식속도가 가속되어 유효수명의 단축이나 급격한 파괴를 일으키는 현상으로 고온용융염부식은 가스터빈 엔진의 사용환경, 연료의 순도 및 재료의 합금성분에 따라 여러 가지 유형의 용융염부식을 유발한다. 가스터빈 엔진에서 흔히 발생하는 고온용융염부식은 해수분위기에서 유입되는 Na과 연료를 통하여 유입되는 S가 반응하여 Na₂SO₄가 금속의 표면에서 액체상태로 용융염막을 형성함으로써 유발되는 현상이다. Na₂SO₄ 용융염막은 금속표면에 형성된 안정한 보호산화막과 전기화학적 반응을 하여 산화막을 용융염속으로 급격히 용해하여 보호피막의 성질을 상실하게 하는 fluxing 현상에 의하여 급속한 부식이 진행된다. 이 fluxing 현상은 Na₂SO₄의 평형반응에 의하여 다음과 같이 acidic fluxing과 basic fluxing의 2가지로 크게 분류된다.



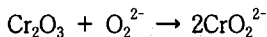
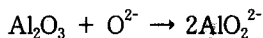
결과적으로 SO₃의 분압과 O²⁻ 이온의 활동도에 따라 산성과 염기성이 분류된다.

최근에 와서는 고온용융염부식을 Na₂SO₄의 용점인 884°C를 기준으로 이 온도 이상에서 일어나는 부식을 “제1형식 용융염부식(Type 1 Hot Corrosion)” 그리고 884°C 이하에서 일어나는 부식을 “제2형식 용융염부식(Type 2 Hot Corrosion)”으로 분류한다.

제1형식 용융염부식은 Na₂SO₄가 용점인 884°C 이상에서 완전히 액체상태로 표면에 농축된 용융염피막에 의하여 부식이 진행되는 현상으로서, “high temperature hot corrosion (HTHC)” 이라고도 한다. 보호산화피막의 용해현상은 일반적으로 다음과 같은 basic fluxing에 의하여 진행된다.



Al₂O₃ 및 Cr₂O₃ 형성 고온재료에서 나타나는 basic fluxing 현상은



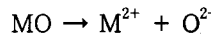
와 같이 진행되어 산화막이 용해된다. 이렇게 용

해된 이온들은 산소의 분압이 높은 가스/용융염 계면으로 확산하여 용해의 역반응에 의하여 다시 Al₂O₃와 Cr₂O₃로 석출된다. 그러나 이때 계면 부위에서 석출되는 산화물은 연속적인 치밀한 산화막형태가 아닌 산발적인 분포를 보이며 석출하기 때문에 보호기능을 완전히 상실하여 부식을 가속화시킨다. 이와 같은 basic fluxing은 산화물의 용해도가 가스/용융염 계면에서 보다 산화물/용융염 계면에서 더 높은 용해도 구배를 가지면 지속적으로 보호산화피막의 용해가 일어난다. 즉, 표면에 농축된 용융염막의 두께를 X라 할 때 산화물/용융염 계면을 X=0로 놓으면 산화물 용해도가

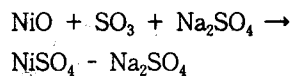
$$(d \text{ oxide solubility}/dx)_{x=0} < 0$$

의 조건을 만족할 때까지 지속적으로 basic fluxing은 계속된다.

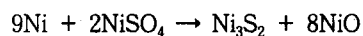
한편 제2형식 용융염부식은 Na₂SO₄가 용점 이하에서 고체형태로 표면에 부착되지만 SO₃ 분압이 높은 경우 금속산화물과 반응하여 산화물을 용해하는 부식현상을 말하여, 상대적으로 저온에서 일어난다 하여 “저온부식(LTHC)”이라고도 한다. SO₃ 분압이 높은 LTHC은 주로 acidic fluxing에 의하여 용해가 진행되는데, 일반식은 다음과 같이 표현된다.



NiO인 경우 acidic fluxing은 아래와 같은 반응에 의하여 산화물이 용해된다.



이 경우 700 - 800°C 사이의 온도 구간에서는 온도가 낮을수록 SO₃의 분압이 낮아도 쉽게 액체로 변하며, NiSO₄-Na₂SO₄의 복합용융염이 형성되면 671°C에서 공정점을 가진다. 치밀하고 안정한 보호산화막이 파괴되면 용융염은 금속표면과 직접반응을 하게되며 다음과 같은 반응에 의하여 금속은 급속도로 부식된다.



Co계 합금에서 CoSO₄-Na₂SO₄ 복합용융염이

형성되는 경우는 565°C에서 공정점을 가지기 때문에 Co계 합금은 낮은 온도에서도 acidic fluxing에 의한 용융염부식이 매우 심각하게 발생한다. 이 밖에도 순도가 낮은 연료에 함유된 V이 산소와 반응하여 V_2O_5 가스를 형성하여 acidic fluxing을 유발하는 경우도 있는데, 이 경우 V_2O_5 는 용융염과 반응하여 vanadate를 형성하는데, sodium vanadate와 Na_2SO_4 복합용융염은 공정점이 535°C로 매우 낮은 용융염도 형성하기 때문에 제2형식 용융염부식으로 분류할 수 있다. 또한 고온재료에 Mo, W, V 등의 합금원소가 포함되어 있을 경우, 이들 합금에 의하여 유발된 acidic fluxing도 있다.

3. 초내열합금의 알루미늄이징 기구

3.1 Ni 초내열합금

3.1.1 고활동도 공정(HALT)

Ni 기 초내열합금의 고온내산화를 위해 NiAl 피복기술이 활용되고 있다. 그 알루미늄이징 피복층의 형태는 수 많은 인자에 의존하나 알루미늄이징 피복공정중의 Al 활동도에 의해 지배되며, 원료로 순수한, 즉 활동도가 1인 Al 분말을 사용하여 700~950의 낮은 온도범위에서 처리하는 것을 고활동도공정(HALT : High Activity

Low Temperature Process)이라 한다.

그림 1에서와 같이 고활동도 피복공정의 경우 Al이 Ni 기, 또는 Co 기 초내열합금의 내부로 확산하게된다. 그 결과 주로 Al 원자의 확산에 의해 $\delta(Ni_2Al_3)$ 층이 처리물의 표면 아래에 형성된다. Ni_2Al_3 는 1133°C에서 포정반응에 의해 형성되며, 조밀육방 격자구조로 $a=4.036\text{\AA}$, $c=4.09\text{\AA}$ 이다. 이 금속간화합물은 취약하고 상대적으로 1133°C의 낮은 용점을 가지고 있어 고온 내산화 피복층으로 적합하지 못하다. 따라서 이 피복층을 형성한 다음 1050~1200°C의 온도범위에서 열처리하여 NiAl(β)로 전환시킨 후 사용한다. NiAl은 용점이 1638°C로 매우 높으며, 넓은 조성범위를 가지고 있어 NiAl이 Ni_2Al_3 보다 안정하다. NiAl은 CsCl(B2)형 구조를 갖으며, 격자상수는 $a=2.88\text{\AA}$ 이다. 이와같이 얻어진 피복층은 NiAl층 전반에 걸쳐 높은 Al 농도구배를 나타내며, 고온에서 사용하는 경우 기지와외의 상호확산에 의해 특성이 저하되는 것으로 보고되고 있다.

Ni_2Al_3 층은 고용상태, 또는 석출물 상태로 존재하는 모든 기지합금원소를 함유하고 있다. Ni_2Al_3 층을 피복한 다음 확산열처리에 의해 NiAl 형태로 전환시키는 것은 바깥 피복층에서 Al의 내향성 확산이 이루어지고 내부 피복층을 통해 기지로부터 Ni의 외향성확산이 수반되는 복잡한 공정이다. 그 과정에 의해 피복층은 뚜렷한 3층을 형

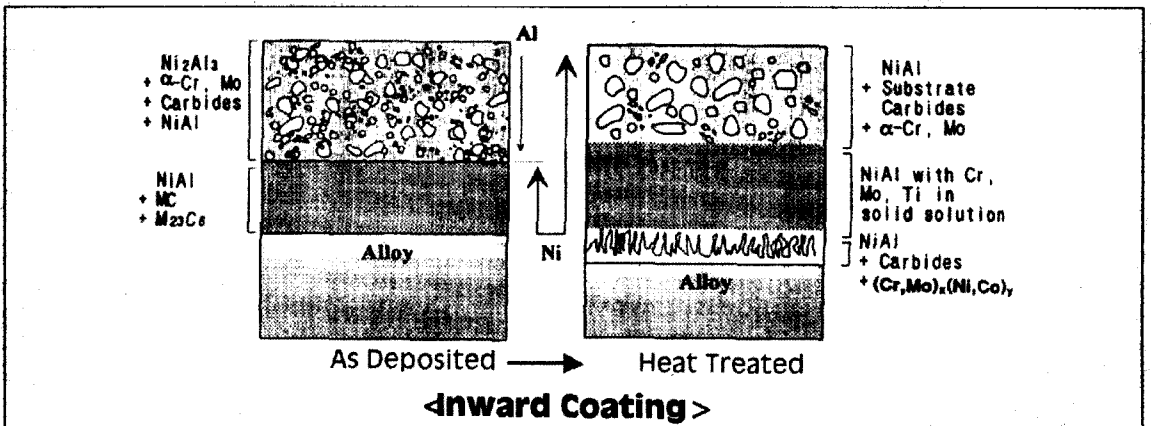


그림 1. 고활동도 알루미늄이징 기구(inward coating)

성하게 된다. 바깥층은, 기지재료에 고용상태로 존재하는 원소와 함께, 피복과 후열처리과정에서 형성되었거나 원래의 기지에 존재하던 여러 석출물을 함유하는 NiAl로 구성되어 있다. 내부는 두 부분으로 구성되어 있으며, 그 한부분은 저활동도공정에 의한 내부층과 매우 비슷하고, 다른 부분은 저활동도공정에 의한 바깥층에 해당한다.

그림 2는 HALT 피복공정의 실패로 15% Al, 3% NH₄Cl, 그리고 82% Al₂O₃의 팩조성을 이용하여 Ni 기 초내열합금인 Udimet 700을 760°C에서 2시간 동안 처리한 조직을 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서와 같이 표면으로부터 δ(Ni₂Al₃), δ(Ni₂Al₃)+β(NiAl), β(NiAl)의 상이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 그리고 기지금속 원소인 Cr과 Mo를 포함하며, fcc 구조를 갖는 2차 상들이 기지상 전체에 미세하게 분산되어 있다. 또한 원래 기지합금내에 존재해 있던 MC 및 M₂₃C₆ 탄화물들이 피복기지상 전반에 걸쳐 분산되어 있다. 그림 2(b)는 그 것을 1079°C에서 4 시간 동안 열처리한 것으로 제1층은 원래 함유되어 있던 bcc 형태의 α-Cr과 Mo, 그리고 기지금속상들이 함유되어 있는 β(NiAl)상, 중간의 제2층은 기지합금원소를 고용상태로 함유하고 있는 β(NiAl) 단상이다. 내부의 제3층은 MC, M₂₃C₆ 탄화물과 σ(Cr, Mo, Co)이 분산된 β(NiAl)상으로 되어 있다.

HALT공정에 의한 피복층의 외부 조성은 기

지조성에 강하게 의존하며, 고온산화 및 부식특성도 마찬가지로 그것에 의존한다. 한예를 보면 만약 기지재료에 티타늄 탄화물이 함유되어 있는 경우 내식특성을 만족시킬 수 없는 것이 사실이다. 특별히 MC형태의 석출 탄화물을 함유하고 있는 기지에 고효활동도공정을 적용하는 경우 문제가 될 수 있다. 그러한 탄화물이 존재하는 경우 피복층의 연속성 뿐만 아니라 우선 산화 및 부식처가 될 수 있다. 저활동도 공정과는 달리 원료로부터 도입되거나 또는 피복하기 전 처리물 표면에 존재하는 오염물의 존재는 고효활동도공정에서는 문제가 적다.

3.1.2 저활동도 공정(LAHT)

Ni₂Al₃와 같은 합금분말, 즉 활동도가 낮은 원료를 사용하여 1000~1100°C의 높은 온도범위에서 처리하는 것을 저활동도 피복공정(LAHT: Low Activity High Temperature Process)이라 하며, 주로 Ni의 외향성 확산에 의해 피복층이 형성된다. 따라서 고효활동도 피복공정과는 달리 후열처리가 필요없다.

그림 3은 그 조직 형태 및 구성 성분을 나타낸 것으로 두가지의 다른층으로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 바깥층은 피복층의 형성시 기지합금으로부터 Ni과 함께 확산되어 고용된 상태로 존재하는 여러 합금원소를 함유하는 NiAl로 구성되어 있다. 그리고 내부층은 NiAl에 용해되

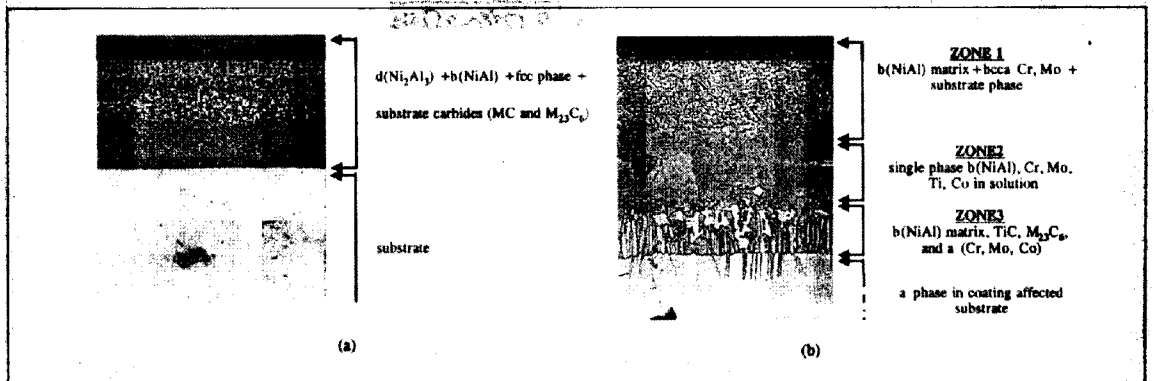


그림 2 HALT처리된 Udimet700의 알루미늄아이드 조직(a)과 열처리 후 조직(b)

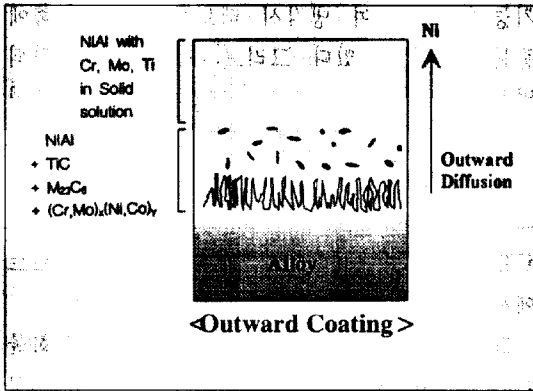


그림 3. 저활동도 알루미늄이징 기구(outward coating)

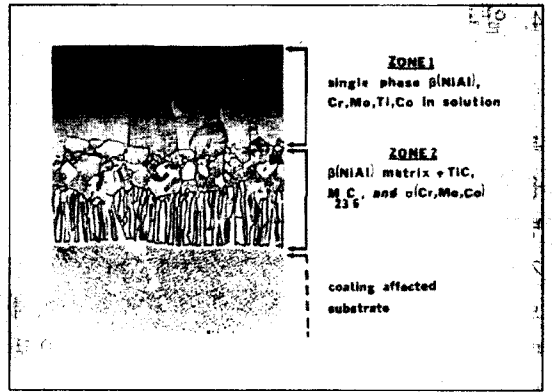


그림 4. LALT공정을 이용한 Udimet700의 알루미늄 이드 조직

지 않거나 불완전하게 용해된 기지재료의 합금 원소로부터 형성된 여러 석출물을 함유하는 NiAl로 되어있다. Ni 이 기지로부터 피복층으로 확산됨에 따라 Ni이 결여되고, 여러 가지의 다른 기지합금원소, 특히 Al 이 농축된 층이 형성된다. NiAl층은 Al의 함유량이 낮고, 피복층 전체에 걸쳐 Al 함유량의 변화가 적다. 그 이유로 인하여 이러한 피복층은 사용시 구조적으로 특별히 안정하다.

그림 4는 Udimet 700을 15% Ni₂Al₃, 3% NH₄Cl, 그리고 82% Al₂O₃의 원료조성을 이용하여 1093°C에서 10시간 동안 LAHT공정으로 처리한 알루미늄이드 조직을 나타낸다. 피복층은 두 부분으로 나누어지는데 바깥층은 기지금속의 합금원소들이 용해된 β(NiAl)상을 형성하고 있다. 내부층도 마찬가지로 β(NiAl)을 이루고 있으나 합금원소들이 용해된 상태로 존재하지 못하고 여러종류의 탄화물이나 σ상으로 존재한다.

LAHT공정에 의한 알루미늄이드 피복층은 일반적으로 처리물을 고온산화 및 부식으로부터 성공적으로 보호할 수 있으나 그들의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 처리물의 표면에 존재하는 외부입자들이 원래의 금속 표면 위치의 피복층에 유입될 수 있다. 만약 그것이 피복층간의 국부적인 층상파괴를 일으킬만한 양이 아닌 경우 일반적으로 피복층의 성능에 영향을 미치지 않을 것

이다. 따라서 피복하기 전 기지재료를 될 수 있는 한 깨끗하게 유지하여야 할 필요가 있다. 또한 피복층이 세멘테이션 원료에 의해 오염될 수 있으며, 이것은 피복층의 바깥부분에서 일어난다. 원료의 금속입자들에 기인한 오염의 경우 피복층의 산화 및 부식거동에 영향을 미칠 것이다. Cr과 다른 합금 원소들이 특별히 농축된 경우 취성을 가지게 되며, 그것으로 인해 사용시 피복층이 층상파괴될 수 있다.

3.2 Co 기 초내열합금

Co 기 초내열합금에도 고탈동도 및 저활동도 공정이 원리상 적용될 수 있으며, 그 공정과 관련된 처리사이클은 대체적으로 Ni 기 초내열합금에 적용된 처리온도보다 시간도 길다. 이러한 부류의 합금에서 형성된 피복층은 CoAl이다. Ni 기 초내열합금의 경우와 같이 CoAl에도 석출물, 또는 고용상태의 기지원소들을 함유하고 있다. Co 기 합금의 알루미늄이드 피복층 구조의 가장 중요한 차이점은 그림 5에서와 같이 피복층 자체와 기지 사이에 큰 Cr, 또는 W이 농축된 큰 연속탄화물이 다소 존재하는 것이다. 이것에 의해 사용시 피복층이 두껍거나, 열피로 조건하에서 떨어지는 현상이 발생한다. 보통 Co 기 초내열합금의 경우 저활동도공정이 적합하다.

4. 알루미늄이징 방법

일반적으로 초내열합금의 알루미늄의 확산피복에는 팩세멘테이션법, 기상법, 슬러리법 및 용융침적법 등의 4가지 방법이 활용되고 있다. 그 방법중 팩세멘테이션법을 이용한 알루미늄이징 기술이 80~90% 정도 사용되고 있으나, 냉각통로의 처리가 용이하지 못하고, 작업성이 떨어지며, 또한 환경문제 등으로 인해 점차 기상법으로 바뀌고 있다.

4.1 팩세멘테이션법

먼저 처리물을 세척하여 그림 6과 같이 금속 레토르트에 혼합분말내에 묻는다. 그 원료분말은 Al, 또는 NiAl 등의 Al 원료분말, NH₄Cl, NaCl 등의 할로겐화합물 활성화제, Al₂O₃의 불활성 충전제로 이루어진다. 여기에서 불활성 충전제는 원료분말이 소결되는 것을 방지한다. 보통 활성화제라고 불리우는 할로겐 화합물은 고온에서 할로젠 원자원으로 작용한다. 피복재료는 비교적 높은 증기압을 갖는 할로겐 화합물을 형성하는 금속이어야 한다.

피처리물의 장입이 완료되면 레토르트를 쉽게 열고 닫을 수 있는 방법으로 밀폐시키고 H₂, Ar 등의 보호가스를 공급하여, 700~1100°C의 온도 범위에서 2~24시간 동안 가열한다. 보통 용융 규산제를 사용하여 밀폐시키며, 이 방법의 경우 레토르트가 가열될 때 가스를 배출시키고, 밀폐

기능이 우수하여 냉각시 레토르트내의 수축에 충분히 견딜 수 있다. 그리고 레토르트가 냉각되었을 때 쉽게 밀폐제를 제거할 수 있다. 일부의 경우 레토르트를 완전히 밀폐시키나 많은 경우 완전히 밀폐시키지 않는다. 오염을 방지하기 위해 분위기가 유지된 큰 벨형태의 챔버내에 레토르트를 장입한다. 또한 진공분위기하의 레토르트에서 처리하기도 한다.

그 다음 처리온도로 가열하면, 할로젠 염화물이 분해되어 생성된 할로젠원자가 하나, 또는 그 이상의 금속 할로겐 화합물을 형성하기 위해 피복재료 원자와 결합한다. 그 금속 할로겐 화합물이 피처리물 표면에 접촉하여 분해되며 합금원소, 즉 피복하고자 하는 원소 Al이 표면에 증착된다. 그 표면에 증착된 Al이 초내열합금의 기지내로 확산하여 NiAl, CoAl 등의 알루미늄이징을 형성한다. 처리온도는 팩내에서의 화학반응 및 기지내에서의 확산이 잘 일어날 수 있는 속도로 설정한다. 불행하게도 그러한 온도는 높고 냉각속도는 느려서 Ni 기 초내열합금의 내부에 바람직하지 않은 조직을 형성할 수 있다. 이에 알루미늄이징한 다음 바람직한 조직 및 특성을 얻을 수 있는 조건으로 다시 열처리 하여야 한다.

알루미늄이징 조직 및 구조는 팩의 성분, 특히 Al의 활동도, 알루미늄이징온도 및 시간, 그리고 확산열처리시의 처리온도, 시간 등에 의해 변화된다. 표 2는 공업적으로 이용되는 팩세멘테이션에 의한 알루미늄이징 기술을 나타낸다.

그림 7은 Halogan Streaming 방법으로 알려진

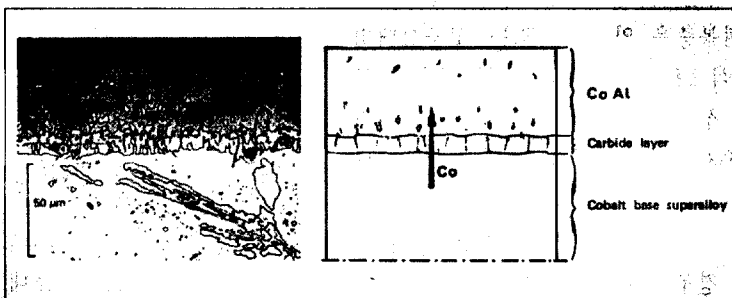


그림 5. Co기 초내열합금의 LAHT 알루미늄이징 조직

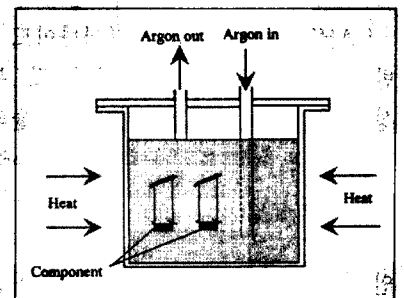


그림 6. 팩세멘테이션 장치

표 2. 공업적으로 이용되는 팩세멘테이션에 의한 알루미늄나이징 기술

Application Process	Designation	Nominal Composition	Alloy Compatibility	Supplier	Remarks
Pack Cementation	HI-15	Cr-Aluminide	Ni, Co, Fe base	Alloy Surface	Pack temperature up to 2000°F
	HI-26, HI-29	Chromium (up to 60wt%)	Ni, Co, Fe base	Alloy Surface	Pack temperature 1650-2200°F
	HI-32	Cr-Aluminide	ODS Ni alloy	Alloy Surface	Duplex pack cementation
	RT-5A-1	Chromium	Ni Base	Chromalloy	
	RT-6	Chromium	Ni base	Chromalloy	
	RT-11	Aluminide		Chromalloy	Sheet metal component
	RT-19	Aluminide	Co base	Chromalloy	
	RT-21	Aluminide(26%Al)	Ni base	Chromalloy	
	RT-573	Aluminide	Ni base	Chromalloy	Low temperature aluminide
	RT-5A-V RT-573	Cr-Aluminide	Ni base	Chromalloy	
	RT-1700	Cr-Aluminide	Ni base	Chromalloy	Thoria dispersed Ni
	RT-4339	Aluminide		Chromalloy	
	UC	Aluminide		Chromalloy	
	SUD	Fe-Aluminide		Chromalloy	
	RT-22	Pt-Aluminide (40Pt23Al)	Ni base	Chromalloy	Plating Pack Cementation
	RT-22B	Pt-Rh Aluminide	Ni base	Chromalloy	Plating Pack Cementation
	RT-23	Pt-Rh Aluminide	Ni base	Chromalloy	Plating Pack Cementation
	RT-44	Pt-Rh Aluminide (42Pt12Rh22Al)	Co base	Chromalloy	Plating Pack Cementation
	RT-20	Aluminium-Silicide	Ni, Co base	Chromalloy	
	MDC-1	Aluminide	Ni, Co base	Howmet	Slurry Pack Slurry contains Al ₂ O ₃ cementation particles
	MDC-1A	Aluminide	Ni, Co base	Howmet	MDC-1 without Al ₂ O ₃
	MDC-3	Chromium	Co base	Howmet	High Cr
	MDC-9	Cr-Aluminide	Ni, Co base	Howmet	Duplex pack cementation Uses MDC-15 for aluminide
	MDC-15	Aluminide	Ni base	Howmet	
	MDC-42	Aluminide		Howmet	
	LDC-2E	Pt-Aluminide	Ni base	Howmet	Uses MDC-15 for aluminide
	TMT2413/2813	Aluminide	Ni, Co base	Turbine Metal Technology	Low potential system
	TMT2413A	Cr-Aluminide	Ni base	Turbine Metal Technology	
	EC114	Aluminide	Ni base	Turbine Metal Technology	Variable Al
	KS138	Aluminide	Co base	Turbine Metal Technology	Contains Al ₂ O ₃ dispersed phase
	PS138	Pt-Aluminide	Ni base	Turbine Metal Technology	Al ₂ O ₃ dispersed phase
	PR138	Pt-Rh-Aluminide	Ni base	Turbine Metal Technology	Al ₂ O ₃ dispersed phase
TMT24	Chromium	Fe, Ni, Co base	Turbine Metal Technology	High Cr	

Application Process	Designation	Nominal Composition	Alloy Compatibility	Supplier	Remarks
Pack Cementation	TMT1314	Aluminide	Ni base	Turbine Metal Technology	
	KS136	Aluminide		Turbine Metal Technology	Contains SiC
	RB-70	Chromium	Ni, Co base	Walbar	
	RB-101	Aluminide	Ni base	Walbar	
	RB-202	Aluminide	Co base	Walbar	
	RB-505	Cr-Aluminide	Ni base	Walbar	Co-deposition of Cr-Al
	RB-514	Si-Cr-Aluminide	Ni base	Walbar	
	RB-578	Pt-Cr-Aluminide	Ni base	Walbar	
	RB-606	Cr-Aluminide	Ni, Co base	Walbar	
	RB-707		Co base	Walbar	Resistant to cycling(spallation)
	RB-808	Cr-Aluminide	Ni base	Walbar	
	GT-29 Plus/ Inplus	Co-29Cr-6Al-0.3Y +Aluminide Top Layer	Co, Ni base	GE	Over aluminised coating
	GT-33 Plus/ Inplus	Co-33Cr-6Al-0.3Y +Aluminide Top Layer	Co, Ni base	GE	Over aluminised coating
	CoDep A	Aluminide	Ni base	GE	Aircraft engine coating
	CoDep B	Aluminide	Co, Ni base	GE	Aircraft engine coating
	CoDep B1	Aluminide	Ni base	GE	Slurry contains Al ₂ O ₃ particles Aircraft engine coating
	BC-22	Hf-Aluminide	Ni base	GE	Includes CoCrAl bond coat Aircraft engine coating
	BC-23	Pt-Hf-Aluminide	Ni base	GE	Includes CoCrAl bond coat Aircraft engine coating
	P16TE6	Aluminide	Ni, Co base	GE	Aircraft engine coating
	P16CA62	Pt-Aluminide	Ni base	GE	Aircraft engine coating
	PWA-27	Aluminide	Co base	Pratt & Whitney	
	PWA-32	Aluminide	Ni base	Pratt & Whitney	
	PWA-45	Aluminide	Co base	Pratt & Whitney	
	PWA-47	Aluminide	Ni, Co base	Pratt & Whitney	Spray diffusion
	PWA-62	Cr-Aluminide	Ni base	Pratt & Whitney	Thoria dispersed Ni
	PWA-63	Cr-Aluminide	Ni, Co base	Pratt & Whitney	
	PWA-70	Chromium	Ni base	Pratt & Whitney	
	PWA-73	Si-Aluminide	Ni base	Pratt & Whitney	
	PWA-252	Cr-Aluminide	Co base	Pratt & Whitney	
	PWA-273	Aluminide	Ni base	Pratt & Whitney	PWA73+2nd aluminizing cycle
	PWA-545	Aluminide		Pratt & Whitney	Slurry pack cementation
	PWA-36095	Pt-Aluminide	Ni base	Pratt & Whitney	
	IM6255	Rh-Aluminide	Co base	Pratt & Whitney	
IM6257	Pt-Aluminide	Ni base	Pratt & Whitney		
IM6258	Pt-Rh-Aluminid	Ni base	Pratt & Whitney		
Seraloy J	Si-Aluminide	Ni, Co, Fe base	Sermatech	Diffusion between 1600-2100°F	

팩세멘테이션법을 나타낸 것으로 기체상 할로겐을 미리 설정된 온도에서 레토르트 밑의 세라믹 가스분산판을 통해 공급한다. 레토르트의 밑에는 할로겐이 대기압 이상을 유지하여 레토르트를 빠져나갈 수 있도록 모래로 한다. 할로겐원으로 할로겐 염화물을 사용하는 대신 Halogen Streaming을 사용하는 경우의 장점은 다음과 같다.

- ① 레토르트내의 할로겐 공급량 및 가스공급 속도를 일정하게 할 수 있다.
- ② 원할 때 할로겐을 공급할 수 있고 중단할 수 있다.
- ③ 임의의 원하는 온도에서 다른 할로겐을 공급할 수 있다.
- ④ 처리과정중 어느 때든 레토르트내의 가스를 배기시킬 수 있고, 불활성가스를 공급할 수 있다.
- ⑤ 할로겐 염화물 활성화제를 사용할 때 존재하는 이온의 변화를 제거할 수 있다. 할로겐 화합물을 사용할 때 이들 이온들이 증착과 정중 불순물로 기상반응에 도입될 수 있다.

Halogen Streaming 팩세멘테이션법을 이용하는 경우 공정관리가 용이하여 재현성이 우수하고 우수한 알루미늄이징 피복층을 얻을 수 있다. 또한, 한 피복공정으로 적당한 할로겐화물을 사용하고, 처리온도를 설정하는 경우 다른 원소를 증착할 수 있다.

또 다른 팩세멘테이션 방법으로, 슬립 팩 세멘테이션법이, 특별히 큰 처리물을 알루미늄이징하고

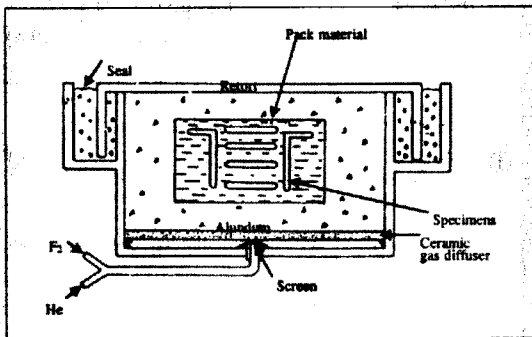


그림 7. Halogen Streaming 팩세멘테이션장치

자 하는 경우 사용될 수 있다. 이 방법은 spraying, dipping, brushing 등의 여러 방법에 의해 스러리 상태의 팩원료를 피복한 다음 불화성 분위기의 로 내에 장입한 다음 가열하여 알루미늄이징층을 형성한다. 피복부품의 현장 보수를 위하여 사용될 수 있으며, 로, 토치, 방사램프 및 발열체의 연소 반응 등에 의해 필요한 열을 공급하여야 한다. 토치, 또는 공기분위기로서 가열할 때 오염을 막기 위해 관상의 알루미늄 및 Na_2SiO_3 등의 오버슬러리를 사용한다. 발열반응을 이용하여 가열하는 경우 오버슬러리는 사용하지 않는다.

한편, 팩세멘테이션 방법의 주요 장점은 다음과 같다.

- ① 공정의 재현성이 좋다.
- ② 처리변수를 동일하게 설정하여 주어진 기지금속에 같은 피복층을 형성할 수 있다.
- ③ 레토르트내의 미리 정해진 위치에서 시험편을 채취 분석하여 피복두께 및 조성을 관리할 수 있다.
- ④ 복잡한 형태의 처리물 표면을 균일하게 피복할 수 있다.
- ⑤ 공기냉각통로에 활성분말을 채우거나 반응 가스의 수송이 보다 개선된 공정을 통해 그 내면을 알루미늄이징할 수 있다.
- ⑥ 처리비용이 저렴하다.
- ⑦ 1회에 수백개를 처리할 수 있다.
- ⑧ 다른 처리방법에 비해 투자비가 적다.

그러나 이러한 장점외에 다음과 같은 단점을 가지고 있다.

- ① 고온에서 처리하기 때문에 미세조직의 변화를 가져오며 이것으로 인해 초내열합금 기지의 기계적성질이 변하게 된다.
- ② 냉각속도를 임의로 조절할 수 없어, 특히 저활동도 피복공정의 경우 기계적성질의 저하를 가져올 수 있다.
- ③ 처리온도가 너무 높은 경우 피복하지 않을 부분의 마스크가 어렵게 된다.
- ④ 처리두께가 제한된다.

- ⑤ 처리온도가 높은 경우 기지표면에서 액상이 형성되거나, 처리원료가 국부적으로 고갈될 수 있다.
- ⑥ Co기 초내열합금은 Al을 함유하지 않기 때문에 저활동도공정의 경우 Co가 외향성 확산을 일으키며 Cr과 내화원소가 농축된 연속탄화물층을 형성한다. 이것으로 인해 열사이클이 작용하는 경우 박리될 수 있다.
- ⑦ 피복층의 조성이 제한된다.
- ⑧ 저활동도 피복층의 성능은 기지의 성분에 의존한다.
- ⑨ 팩원료가 피복층에 유입될 수 있으며, 그것으로 인해 고온내산화 및 부식특성이 변할 수 있다.

4.2 기상증착법

원리적으로 팩세멘테이션법과 아주 비슷하며, 크게 두가지 방법이 쓰인다. 레토르트 내부의 원료 혼합 분말로부터 가스상 금속 할로겐 화합물을 직접 형성하여 알루미늄izing하는 방법과, 레토르트의 외부에서 $AlCl_3$, 또는 AlF_3 등의 가스상 금속 할로겐 화합물, 또는 금속유기화합물 등을 Ar, H_2 등의 캐리어 가스와 함께 공급하여 그들의 열분해 및 환원반응에 의해 알루미늄izing하는 방법이다.

그림 8은 레토르트내에서 직접 금속 할로겐 화합물을 생성하는 방법을 나타낸 것으로 탈지, 세척 등 전처리과정을 거친 터빈부품을 바스켓에 장입하고, 그 하부에 수 mm 크기의 Al, 또는 Al 합금분말과 활성화제를 채운다. 그것을 레토르트가 설치된 로에 장입하고 Ar 가스를 공급하여 적당한 온도에서 필요한 시간동안 가열한다. SNECMA에서 개발된 이 방법은 SVPA(SNECMA Vapour Phase Aluminizing)으로 알려져 있으며, 팩세멘테이션법과 비교하여 다음과 같은 장점을 갖는다.

- ① 냉각팬을 설치하여 냉각속도를 임의로 조

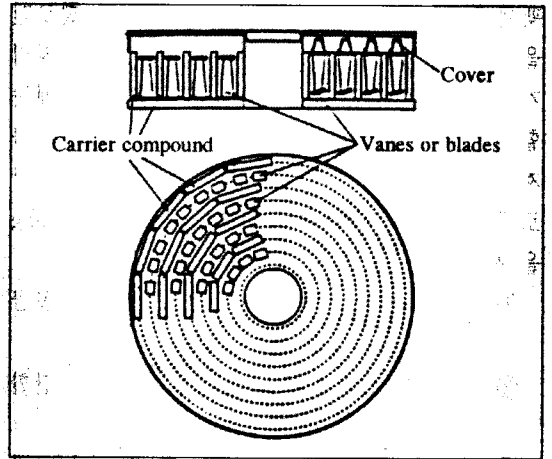
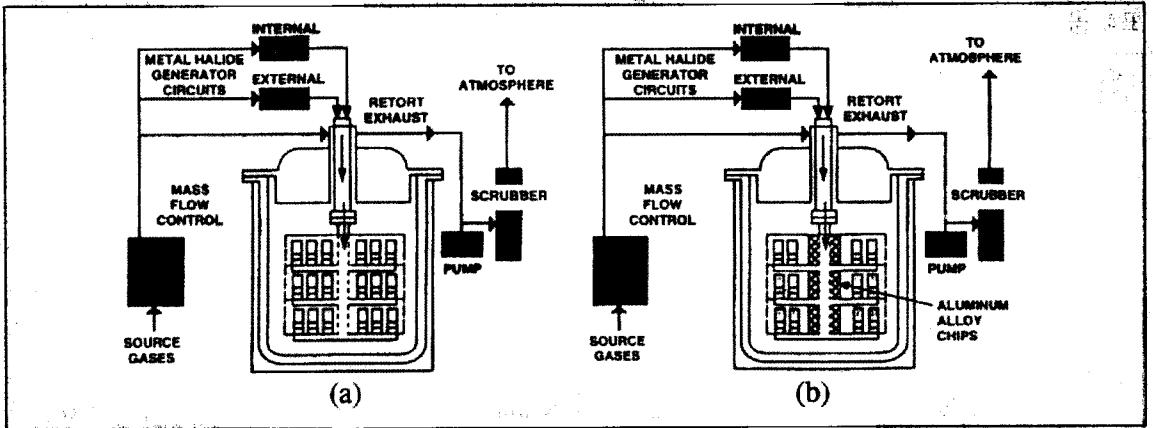


그림 8. 비접촉 팩세멘테이션 장치

절할 수 있어 기지금속 및 알루미늄이드층의 고온내산화 및 기계적 성질 등이 우수하다.

- ② 확산피복후 원료분말이 바스켓에 남게되며, 다시 사용할 수 있다. 미세한 분말을 주기적으로 스크리닝하여 제거하여 여러번 사용할 수 있다. 사용횟수가 증가됨에 따라 Al함량이 점차 감소하나 실제로 이것은 문제가 되지않는다. 동일한 원료분말을 50회 이상 사용할 수 있다. 주기적인 스크리닝시 줄어든 분말을 보충하기 위해 새로운 원료분말을 간단하게 채운다.
- ③ 마스킹에 어려움이 없다. 우수한 피로특성을 확보하기 위해 블레이드의 루트를 확산피복해서는 안된다. 저활동도공정의 경우 처리온도가 높아 루트부를 마스킹하기 어렵다. 그러나 SVPA방법의 경우 그림8에서와 같이 간단히 마스킹케이스를 덮으면 되며 그 마스킹 케이스는 여러번 사용할 수 있다.
- ④ 원료분말과 처리물이 접촉하지 않으므로 냉각통로가 막힐 염려가 없고, 매우 깨끗한 표면을 얻을 수 있으며, 더 이상 세척할 필요가 없다.
- ⑤ Ar가스를 사용하기 때문에 안전하며, 가스 배출 시간이 짧아 산화가 일어나지 않는다.

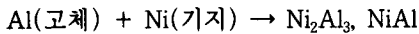
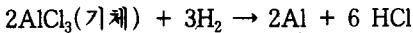


(a) 저활동도

(b) 고활동도

그림 9. CVD알루미늄나이징 장치

그림 9는 가스상 금속 할로겐 화합물을 이용한 그림 9(a)의 저활동도 알루미늄나이징 및 그림 9(b)의 고활동도 알루미늄나이징장치를 나타낸 것으로 대기압, 또는 수백 torr의 저압으로 유지된 레토르트내에 외부에서 기상의 금속 할로겐 화합물을 공급하여 다음의 화학반응을 통해 Ni기, 또는 Co기 초내열합금 표면에 Al을 석출시켜 Ni₂Al₃, 또는 NiAl의 알루미늄나이드를 형성시킨다.



금속 할로겐 화합물이나 유기화합물이 기지에서 분해되어 표면에 Al을 증착시키며, 발생하는 할로겐이나 증기상 유기물은 레토르트로부터 펌핑에 의해 배기된다. 분해에 필요한 기지온도가 충분히 높은 경우 증착시 확산이 일어날 수 있으나 만약 그렇지 못한 경우 바람직한 알루미늄나이드층을 얻기 위해 별도로 열처리하여야 한다.

그외에 수소에 의한 환원반응이 쓰일 수 있으며, 이 경우 H₂가 기체상 화합물 및 캐리어가스와 함께 공급되어야 한다.

이 방법은 복잡한 형태의 냉각통로를 쉽게 알루미늄나이징할 수 있고, 팩세멘테이션과는 달리 원료분말이 처리물 표면에 달라붙지 않는 장점이 있으나, 비교적 가격이 비싼 진공 및 가스공급장치가 필요한 단점을 가지고 있다. 표 3 및 4는 공업적으로 이용되는 기상 및 CVD법을 이용한 알루미늄나이징 기술을 나타낸다.

4.3 슬러리법

보통 두가지 방법이 쓰이며, 그 차이점은 알루미늄나이드를 형성하기 위해 열처리할 때 사용된 원료가 용융되는가의 여부이다. 그중 한 방법은 슬러리를 대기중에서 건조시킨 다음 피복원료의

표 3. 공업적으로 사용되는 기상알루미늄나이징 기술

Application Process	Designation	Nominal Composition	Alloy Compatibility	Supplier	Remarks
Gas Phase	HI-275	Aluminide (30wt% max.)	Ni base	Alloy Surface	Pack temperature to 1950°F Cooling hole protection
	RT-69	Aluminide	Ni base	Chromalloy	
	RT-57	Aluminide	Ni, Co base	Chromalloy	

표4. 공업적으로 사용되는 CVD 알루미늄이징 기술

Application Process	Designation	Nominal Composition	Alloy Compatibility	Supplier	Remarks
CVD	RT-40	Aluminide-Silicide	Ni base	Chromalloy	
	RT-41	Silicide	Ni base	Chromalloy	
	RT-42	Silicon Carbide	Ni, Fe base	Chromalloy	
	RT-47	Aluminide	Ni base	Chromalloy	
	MDC-1C	Aluminide	Ni base	Howmet	Slurry CVD
	MDC-46	Si-Aluminide	Ni base	Howmet	
	MDC-46C	Si-Aluminide	Ni base	Howmet	Slurry CVD Contains Al ₂ O ₃ particles
	MDC-143	Aluminide	Ni base	Howmet	
	MDC-150	Pt-Aluminide	Ni base	Howmet	
	MDC-210	Aluminide	Ni base	Howmet	
	PHA-275	Aluminide	Ni base	Pratt & Whitney	

확산이 일어나도록하기 위해 대기중의 불활성분 위거나 진공분위에서 가열하며, 이때 피복원료는 용융되지 않고 반응하여 기지금속으로 확산되어 알루미늄이징이 형성된다. 그리고 다른 방법은 피복원료를 700~760°C로 가열하여 알루미늄을 용융시켜 처리물 표면에 도포시킨다음, 그것을 920~1200°C로 가열하여 Al을 기지금속 내부로 확산시켜 바람직한 알루미늄이징을 형성한다.

모두 슬러리 상태의 원료를 세척된 처리물 표면에 도포시키며, 슬러리는 액상의 유기물 캐리어에 Al분말, 활성화제 등의 원료분말을 첨가하여 혼합시켜 제조한다. 그 원료 분말이 서로 뭉쳐지지 않고, 처리물의 표면조도가 나빠지는 것을 방지하기 위하여 미세한 보통 320mesh이하의 분말들이 사용된다. 캐리어는 기지금속과 반응하지 않고, 피복층에 바람직하지 않은 화합물을 형성시키지 않아야 한다. 보통 유기액제의 경우 탄화물을 형성하지 않고, 쉽게 가열하거나 태워서 분해시킬 수 있기 때문에 캐리어로 사용된다.

이들 슬러리법은 팩세멘테이션법과 비교하여 보다 빠른 냉각속도를 얻을 수 있어 바람직한 미세조직을 얻을 수 있으며, 처리하지 않는 부분의 마

스킹이 용이하다. 그러나 한쪽이 막힌 구멍 내부의 확산피복이 어렵다. 일반적으로 팩세멘테이션법에 의한 알루미늄이징의 국부적 손상부위를 보수하기 위해 사용되나 일부 블레이드 전체를 확산피복하기 위해 사용되기도 한다. 한편 YCrAl과 CeCrAl의 슬러리 확산피복기술이 Ni 기 초내열합금에 적용되어 우수한 내산화특성을 얻고 있다.

4.4 용융침적법

먼저 처리물을 세척하고 그것을 피복재료의 용융욕에 침적시킨다. 보통 용융욕은 기지금속과 용융금속의 산화를 방지하기 위한 용제로 덮여 있다. 그리고 용융금속에서 기지가 용해되는 것을 막기위해 침적시간은 수 분으로 제한된다. 이와같이, 짧은 시간으로 인해 피복재료가 기지금속으로 매우 적게 확산된다. 따라서 충분한 확산피복층을 얻기 위해 다시 불활성, 또는 진공분위기중에서 열처리하여야 한다. 이 방법은 복잡한 형상, 한쪽이 막힌 구멍, 그리고 코너부위 등에서 균일한 피복층을 얻을 수 없고, 또한 기지가 용융욕에 침적될 때 산화에 의해 피복층에 개재

물이 형성될 수 있는 단점이 있다.

5. 냉각통로의 알루미늄나이징 기술

5.1 팩세멘테이션기술

일반적으로 TIT 온도가 1000°C을 초과하는 터빈의 경우 0.5mm의 길고 작은 직경의 냉각통로를 가진 냉각블레이드가 사용되며, 가혹한 환경으로부터 그 내면을 보호하여야 한다. 그러나 종래의 팩세멘테이션법으로 냉각공을 알루미늄나이징하는 경우 몇가지 심각한 문제점을 가지고 있다. 그중의 하나로 냉각공에 원료분말을 채우고 알루미늄나이징한 다음 그것을 제거하는데 큰 어려움이 따른다. 냉각통로가 막히는 경우 국부적이 과열로 인해 블레이드의 파손을 가져오므로 반드시 피하여야 한다. 그러한 현상은 높은 처리온도로 인해 팩이 소결되기 쉬운 저활동도 알루미늄나이징공정에서 일어날 수 있다. 더욱이 저활동도 알루미늄나이징공정의 경우 기지로부터 Ni의 외향성 확산에 의해 NiAl의 알루미늄나이드가 형성되며 이때 피복층에 팩입자들이 유입되기 쉽고, 또한 냉각통로 직경을 감소시킬 수 있다.

PWA73과 같은 고활동도 알루미늄나이징공정의 경우 팩온도가 훨씬 낮아 냉각통로내에서의 팩분말의 소결은 문제가 되지않는다. 더욱이 Al의 내향성 확산에 의한 알루미늄나이드의 형성은 피복층에 팩분말이 잘 유입되지 않는다. 고활동도 알루미늄나이징공정을 사용하는 경우 냉각통로의 막힘을 방지할 수 있는 장점이 있으나 알루미늄나이징 효율이 낮아진다. 따라서 기상 및 진공팩세멘테이션에 의한 알루미늄나이드 확산피복이 냉각공의 효과적인 고온부식방지 기술로 발전하고 있다.

5.2 기상 알루미늄나이징 기술

종래의 팩세멘테이션과 매우 유사하나 원료분

말을 블레이드와 분리하여 알루미늄나이징하는 방법이 쓰이고 있다. 그 처리시 레토르트내에서 원료분말로부터 가스상 금속 할로겐 화합물이 발생되며, 이것이 가스확산에 의해 처리물 기지에 도달한다. 그 과정에서 필요한 가스상 캐리어제의 특성을 "throwing power"라고 하며, 필요한 알루미늄나이드를 형성하기 위해 기지재료와 상호 반응하여 냉각통로 내면에서 Al의 증착시키는 능력과 관계가 있다.

그림 10은 그 방법중의 하나인 펄스알루미늄나이징 방법이며, 저압의 외부가열식 반응 레토르트를 사용한다. 레토르트내에 처리물을 팩과 분리하여 장입하며, 팩은 Al 원료, 할로겐 화합물 활성화제, 불활성제 등으로 구성된다. 레토르트내의 압력은 진공배기시킨 다음 Ar을 주입하여 가압과 감압을 1분당 8회 반복한다. 우수한 특성을 얻기위해 활성화제를 잘 선택하여야 하며, AlF3가 가장 좋다. 처리온도에서 기지금속 표면으로 확산하기에 충분하도록 금속원료원의 증기압이 높아야 한다. 알루미늄나이징온도는 825~980°C 범위이다.

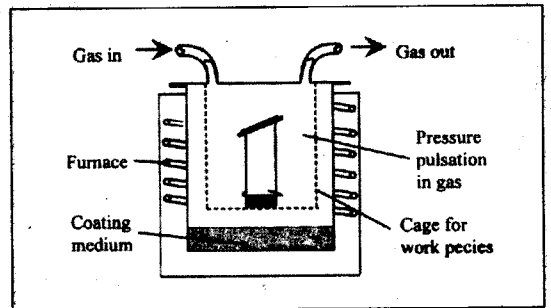


그림 10. 펄스 알루미늄나이징 장치

그림 11은 블레이드 외부 및 냉각통로 내면의 알루미늄나이드 두께를 나타낸 것이다. 팩에서 블레이드의 위치를 조절하여 알루미늄나이드 두께를 균일하게 할 수 있다. 블레이드가 팩에서 멀어질수록 피복두께는 얇아지나 더욱 균일해지며, 외부 및 내부의 두께비가 일정해진다. 그림12는 900°C에서 이 방법 통해 블레이드 외부 및 직경

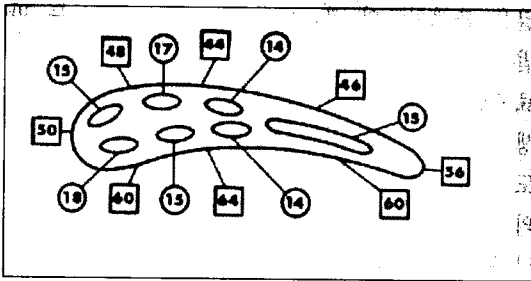


그림 11. 블레이드 외부 및 냉각공의 알루미늄이드 두께 분포

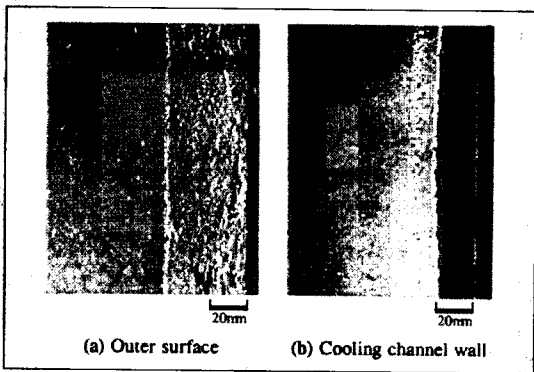


그림 12. 펄스 알루미늄이징법을 이용한 블레이드 외부 및 냉각공내면의 알루미늄이드 조직

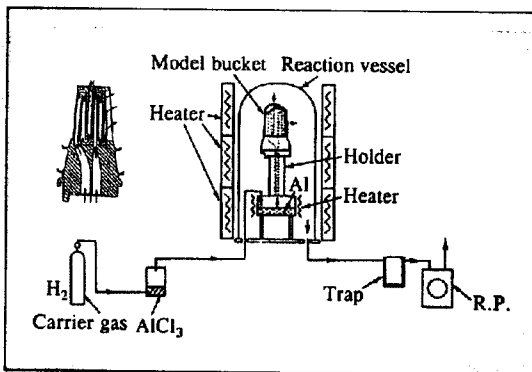
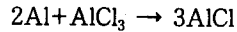


그림 13. 냉각통로 CVD장치

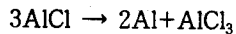
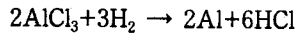
1mm, 길이 60mm의 냉각통로를 알루미늄이징한 것이다. 외부는 고회동도 증착층, 그리고 냉각공 내면은 저회동도 증착층과 같은 조직을 보인다. 종래 팩세멘테이션의 경우 Al 함유량이 28%정도이나 이 방법의 경우 그 보다 높다.

그림 13은 냉각통로에 알루미늄이드를 피복하

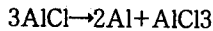
기 위한 CVD장치를 나타낸다. 저압분위기의 외부가열식이며, Si_3N_4 의 반응용기로 되어있다. 그 특징은 가스변성실에 $AlCl_3$ 의 고차염화물을 약 $900^{\circ}C$ 의 용융 Al 표면에 아래의 화학반응식과 같이 반응시켜 상온에서 불안정한 $AlCl$ 의 저차염화물 원료가스를 형성한다.



고차염화물의 Al 석출 반응온도가 $1200^{\circ}C$ 인데 비하여 저차염화물은 $1000^{\circ}C$ 의 낮은 온도로



용이하게 분해하여 Al을 석출한다. 따라서 Ni 내열합금의 용체화온도인 $1000^{\circ}C$ 보다 낮은 온도에서 CVD가 가능하고 열처리조건에 알맞다.



이 방법의 경우 CVD에 의해 Ni 내열합금의 표면에 Al 석출됨과 동시에 Al이 기지내로 확산되어 NiAl 화합물을 형성한다. 따라서 피복층의 두께를 결정하는 것은 기지표면에서의 Al의 석출속도, 혹은 그 Al이 기지내로 확산하는 속도가 된다. $950 \sim 1000^{\circ}C$ 에서 균일한 두께의 알루미늄이드층을 형성할 수 있으며, 그 이유는 저차염화물의 분해반응 속도가 느려져 출구부에 이르기까지의 $AlCl$ 의 소모가 적기 때문이다. 이와같은 저차염화물을 이용한 CVD 공정의 확립에 따라 냉각통로의 입구부에서 출구부에 이르기까지 균일한 두께의 NiAl 화합물로 구성된 고온 내산화 및 내식 알루미늄이드층을 형성할 수 있다.

6. 맺음말

그 동안 가스터빈부품의 고온산화 및 부식 방지를 위해 알루미늄이징 기술이 몇가지의 단점이 있음에도 불구하고 처리가격이 저렴하여 널리 쓰여 왔다. 우수한 고온 내산화 및 내식특성을 부여하고, 작업이 용이하며, 냉각능의 향상시키기 위해 점차 구조가 복잡해지고 있는 냉각통로 내면의 알루미늄이징을 위해 종래 팩세멘테

이선법에서 비접촉 팩세멘테이션 및 화학증착법을 이용한 알루미늄이징 기술로 전환되고 있으며, 따라서 이들 기술의 보급이 필요하다.

참 고 문 헌

- [1] D. M. Plating & Surface Finishing, July, P.20, 1992.
- [2] V. Srinivasan, JOM, Dec. P.34, 1994.
- [3] D.S. Rickerby, Materials & Manufacturing Process, &(4), P.495, 1992.
- [4] G.W. Goward, Trans. of the ASME, Vol.110, Jan. P.150, 1988.
- [5] 伊藤義康, 機械の研究, 第44卷, 第2號, P.257, 1992.
- [6] 原田良夫, 防蝕技術, 31, P.281, 1982.
- [7] 福井寛, 耐熱金屬材料 第123 委員會研究報告 Vol.28, No.3 P.357
- [8] A. Strang, AGARD, P.11.1-35, 1984.
- [9] G. W. Goward, D. H. Boone, Oxidation of Metals, Vol.3, No.5, P.475, 1971.
- [10] 梶島慶亨, 表面技術, Vol.43, No.9, P.839, 1992.
- [11] J. E. Restall, Superalloy, P.405, 1990.
- [12] Bruce M. Warnes, Surface & Coating Technology, 94-95, P.1, 1997.