

## HVOF 용사된 NiCoCrAlY 코팅의 산화막 관찰

고재황 · 이동복<sup>†</sup>

성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술센터

### Microstructural Observation of Scales formed on HVOF-sprayed NiCoCrAlY Coatings

J. H. Ko and D. B. Lee<sup>†</sup>

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(2003년 11월 20일 받음, 2004년 1월 10일 최종수정본 받음)

**Abstract** High velocity oxy-fuel sprayed NiCoCrAlY coatings were oxidized between 1000 and 1200°C in air, and the oxide scales were examined by XRD, SEM/EDS, and EPMA. The unoxidized coatings consisted mainly of  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, with some  $\gamma$ -Ni. The major oxide formed on the coatings was  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Additionally, (CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinels and Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> coexisted. NiO was not found, despite of high amount of Ni in the coating. Below the oxide layer, internally formed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existed.

**Key words** NiCoCrAlY coating, high velocity oxy-fuel spraying, oxidation

## 1. 서 론

산업발전용, 항공기용 가스터빈엔진의 고온연소 및 추진부에 사용되는 재료는 주로 Ni와 Co합금으로 설계되고 있으나, 고온의 가혹한 부식환경에 노출되기 때문에 재료의 내구성과 신뢰성은 재료수명과 엔진가동온도에 큰 영향을 미친다. 엔진금속표면에 치밀한 산화막을 형성하여 부식환경에서도 내부화산을 효과적으로 차단하여 고온내식성을 확보하기 위해 상업적으로는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성합금재인 MCrAlY(M=Fe, Ni, Co)내열코팅을 널리 적용하고 있다. M-Al계 합금에 6~30% 정도의 Cr을 첨가하면 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막의 형성을 도우며, 소량의 Y은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입계에 산화물 형태로 석출되어 입계화산을 제어하고 기지금속과의 접착력도 증진시켜 취약한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막이 기지금속으로부터 떨어져 나가는 것도 방지할 수 있다.<sup>1)</sup>

본 연구에서는 가스터빈엔진부품 코팅기술을 확보하고 코팅층의 제조방법, 성분 및 조직에 따른 코팅재의 산화 특성을 조사하기 위해 Ni계 초합금기판에 CoNiCrAlY (Amdry 9954)를 고속화염 용사법(HVOF; High Velocity Oxy-Fuel)을 이용하여 용사코팅한 후, 고온산화실험을 실시하였다. Amdry 9954에 대한 기존의 연구는 국내에서는 침봉처리와 Al화산처리를 통해 내식·내마모성을 증진시키고자한 연구<sup>2)</sup>와 HVOF 용사후 코팅층에 대한 간략한 고온산화특성분석<sup>3)</sup>이 있으며, 국외에서는 감압용사법(LPPS; Low Pressure Plasma Spray)법과 대기용사법

(APS; Atmosphere Plasma Spray)법으로 용사한 후 고온산화성질을 조사한 바 있으나<sup>4)</sup> 아직까지 HVOF법을 이용한 후 본 실험의 대상인 고온산화특성 Amdry 9954에 대한 분석은 미비된 실정이다. 일반적으로, APS법은 용사중 분말의 산화가 심하고, 높은 기공과 내부 잔류응력, 낮은 밀착력을 보이며, LPPS법은 고가의 진공장비를 이용하고 생산성이 낮아서 가격이 높아지는 단점이 있고,<sup>3)</sup> 진공용사법(VPS; Vacuum Plasma Spray)은 우수한 접착력, 낮은 기공도, 내부산화의 최소화 가능하지만 공정경비가 무척 비싸서, HVOF법보다 경제적으로 열세이다.<sup>5)</sup> 따라서, 본 연구에서는 HVOF용사된 Amdry 9954 시편을 대기중 1000~1200°C, 5~230시간동안 산화시켰을 때 형성되는 산화막을 분석함을 목적으로 하였다.

## 2. 실험 방법

Sulzer Metco 사의 직경 11~62  $\mu\text{m}$ 의 38.5Co-32.5Ni-21Cr-8Al-0.5Y(wt.%)분말 (Amdry 9954)을 가스터빈용 소재인 Hastelloy-X(49.0Ni+22.0Cr+15.8Fe+9.0Mo+1.5Co+2.0Al+0.6W+0.15C, wt.%) 기판위에 두께가 약 200  $\mu\text{m}$ 가 되도록 Metco DJ 2600 HVOF용사기기를 이용하여 H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 5:1 분위기하에서 용사코팅하였다. 코팅 전에 시편표면에 60 mesh Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그릿을 약 60 psi로 분사하여 표면의 이물질 제거하고 거칠기를 증가하여 접착강도를 도모하였다. 10×10×15 mm<sup>3</sup> 크기로 절단된 시편에 대한 산화시험은 대기중에서 1000, 1100, 1200°C 유지된 전기로를 사용하였으며, 제조 및 산화에 따른 시편의 조직, 성분분포, 존재상 등을 주사전자현미경(SEM),

<sup>†</sup>E-Mail : dlce@yurim.skku.ac.kr

미소탐침분석기(EPMA) 및 X선 회절시험기(XRD)을 통해 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 HVOF법으로 준비된 Amdry 9954 용사코팅 시편에 대한 분석결과이다. 용사중 금속분말은 부분적으로 용융된 상태로 빠른 속도로 기판에 부딪히기 때문에 Fig. 1(a)의 코팅층은 거친 표면의 미세한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 용사층에 대한 X선 회절 패턴인 Fig. 1(b)에서 주된 상은  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al, 부가 상은  $\gamma$ -Ni로 이루어져 있으며, 나머지 코팅 조성 성분은 이들 두 상에 용해되어 있거나 그 양이 작아서 나타나지 않는다. 또한, HVOF용사법을 이용하였기 때문에 금속분말의 용사중 산화가 억제되어 산화물은 회절패턴에서 관찰되지 않는다. 그런데, LPPS법과 APS법으로 용사된 Amdry 9954는  $\gamma$ -Co,  $\beta$ -NiAl로 이루어져 있음을 Narumi 등<sup>4)</sup>은 보고하였고, Amdry 9954와 유사한 조성일 것으로 추측되는 CoNiCrAlY(8Al, 12Al)의 두 종류 시편으로 나머지 조성은 밝혀지지 않았음을 VPS할 경우 코팅은 상당량의  $\gamma$ -Ni/ $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al과 소량의  $\sigma$ -CrCo로 구성됨을 Brandle 등<sup>6)</sup>은 보고한 바 있다. 본 연구에서  $\beta$ 상과  $\sigma$ 상은 검출되지 않았는데, 이는 입자크기, spray gun-기관거리, 기관온도, 연료기체의 조성, 연소가스내 free oxygen의 양 등 다양한 인자들이 코팅층내에 존재하는 상의 종류에 큰 영향을 미치기 때문으로 사료된다. 이와 유사하게, APS법으로 용사된 Amdry 962 (Ni-22Cr-10Al-1Y)의 경우  $\gamma$ 상만이, Amdry 964 (Ni-31Cr-11Al-0.6Y)의 경우  $\gamma$ 상

과 Cr 함량이 높아서 생긴  $\alpha$ -Cr상이 공존함을 Choi 등<sup>7,8)</sup> 보고하였으나, Haynes 등<sup>9)</sup>은 VPS법으로 용사시킨 Amdry 962의 경우  $\gamma$ 상과  $\beta$ 상으로 되어있음을 보고한 바 있다. 에칭된 횡단면 사진인 Fig. 1(c)에서 코팅층은 비교적 치밀하고, splat 사이의 접합상태도 양호함을 알 수 있으나, 코팅과 기판 계면에는 약간의 기공과 산화막이 존재하고 있다. 사용한 에칭액은  $\gamma'$  에칭액 (60 ml 90% 젯산+10 ml 37% 염산+65 ml 70% 질산)으로서  $\gamma'$ 와  $\beta$ -NiAl상만 에칭시키고  $\gamma$ 상과 탄화물상은 에칭시키지 않는 성질을 가진 것이었다.<sup>10)</sup> 상호 혼재되어 있는 상들이 코팅/기판 계면에서는 급냉되어 크게 미세화될 뿐만 아니라 원자번호가 작은 Al이 Fig. 1(d)에 나타낸 바와 같이 용사 공정 중 분말 공급의 불균일 등의 이유로 인해 편석되어 마치 얇은 회색띠가 존재하는 것처럼 Fig. 1(c)에 보인다. 횡단면에 대한 EPMA 선분석결과인 Fig. 1(d)에서 용사된 대부분의 금속원소들이 대체로 균일하게 분포되어 있으나 산소친화도가 매우 높은 Al과 Y는 편석되어 있다. 이러한 편석현상은 산소친화도가 높은 금속원소들은 용사중 분위기 내의 산소와 일부 반응하여 oxide stringer를 만들을 완전히 피할 수는 없기 때문으로 사료된다.

Fig. 2은 준비한 용사코팅시편의 고온산화시 생성가능한 산화물의 표준 반응자유에너지,  $\Delta G^{011}$ 에 대한 Ellingham 도표이다. 순수한 원소로부터 산화물이 생성될 때는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO 및 NiO의 순으로 열역학적으로 불안정해진다. 산화 활성화원소(OAE; Oxygen Active Element)인 Y 또는 OAE-산화물(AiYO<sub>3</sub> 또는 Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)의 역할은 아직까지 확실히 밝혀지지 않았으나, 산화과정중 1)

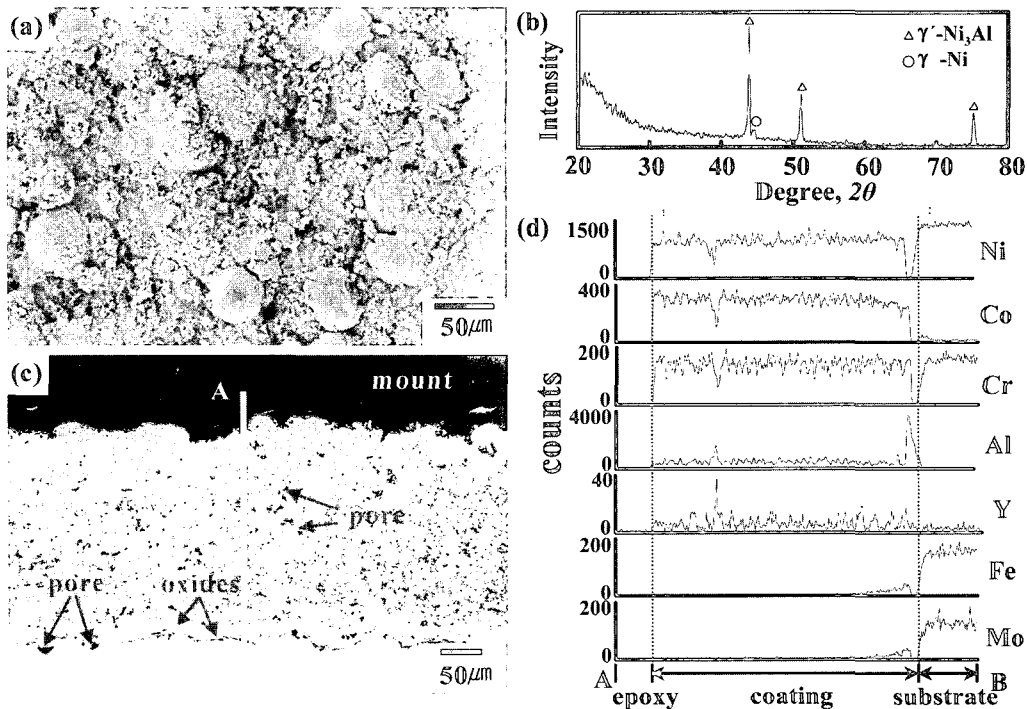


Fig. 1. HVOF-sprayed Amdry 9954 coating. (a) SEM top view ( $\times 300$ ), (b) XRD pattern, (c) etched EPMA cross-sectional image ( $\times 200$ ), (d) line profiles of (c).

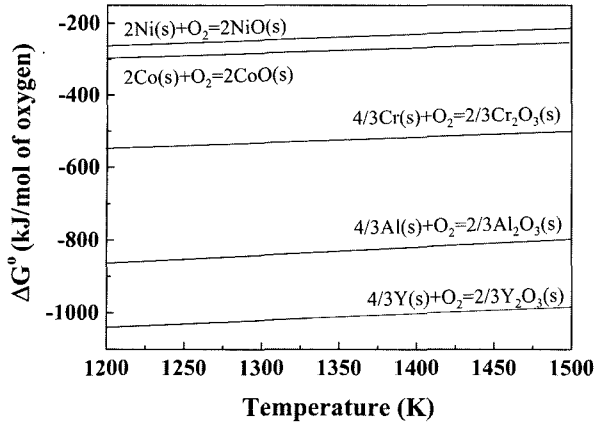


Fig. 2. Ellingham diagram of possible oxides that can be formed on NiCoCrAlY.

pegging 효과에 의해 산화막의 접착력을 증진시키고, 2) 산화막/모재계면에서의 기공생성을 억제하고, 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막 형성시 Al<sup>3+</sup> 이온의 외방확산을 억제하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 O<sup>2-</sup> 이온의 내방확산에 의해 주로 성장하도록 하여 성장응력을 감소시키고, 4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 미세화시켜 결정립계확산을 촉진시켜 열응력하에서도 소성변형을 가능하게 하여 모재와의 접착력을 증진시켜 산화피막이 파손되지 않고, 유효수명을 증진시키는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 용사코팅시편의 고온산화시 실제 존재하는 산화물상을 1000~1200°C, 5~230시간 산화영역에서 다음과 같이 X선 회절시험을 통하여 조사하였다.

Fig. 3은 Amdry 9954 용사코팅재를 여러 조건에서 산화시켰을 때 얻은 대표적인 X선 회절패턴으로서 산화막이 얇아서 코팅의 주 구성성분인 Ni<sub>3</sub>Al이 보이며 산화전과 동일하게 Ni<sub>3</sub>Al가 Ni보다 더 많이 존재하였다. 산화조건과 무관하게 코팅층내에서 양이 4번째로 많은 Al의 산화물인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주된 산화물이었고, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬들이 부가 산화물이었다. Amdry 9954시편의 산화시 Ni의 함량이 32.5%로 높아 NiO가 생길 수 있으나, Fig. 2에 의하면 Ni는 상대적으로 귀하여 X선 회절시험에서 검출될 정도로는 산화되지는 않았다. 코팅층 내의 함량이 0.5%로 가장 낮은 Y의 산화물은 산화정도가 작을 때에는 나타나지 않았으나 (예, (1000, 1100, 1200)°C/5시간, 1100°C/22시간, (1100, 1200)°C/50시간), 산화가 많이 진행된 경우에는 Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>로 나타났다 (예, (1000, 1200)°C/200시간, 1100°C/(150, 230)시간).

한편, NiAl, FeAl 합금이 산화될 때 생성되는 주 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 700~850°C에서는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 천이상으로 존재하고, 875~925°C에서는 초기의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 10-20시간 이후에는 보다 안정한 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 천이되고, 850~1050°C 구간에서는 θ-상이 가장 안정한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변태됨이 보고되고 있고, 특히, NiAl 합금에서 θ-상에서 α-상으로 변태할 때 독특한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ridge 구조가 발생하는 등의 이유로 θ→α상 천이현상은 많은 연구가 진행되고 있는 관심대상이다.<sup>13)</sup> 용사코팅의 경우, Brandle

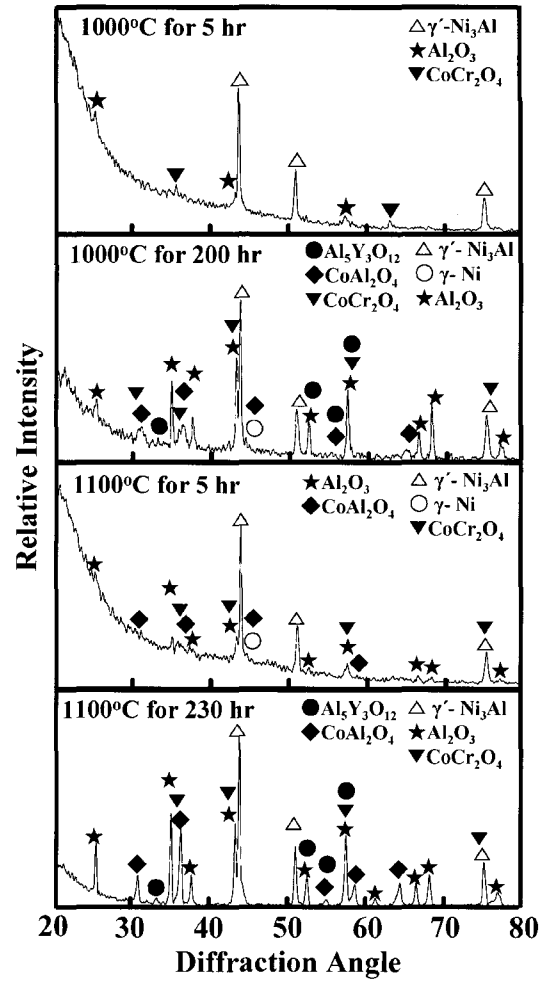


Fig. 3. XRD patterns of HVOF-sprayed Amdry 9954 coating after oxidation.

등<sup>5)</sup>에 의하면 HVOF된 NiCoCrAlYRe 용사코팅을 대기 중 850°C, 1050°C에서 산화시키더라도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 변태가 거의 관찰되지 않아서 θ→α상으로 천이가 무척 빨리 일어남을 보고하였으나, Iwamoto 등의<sup>14)</sup> laser clad NiCrAlY 코팅막에 대한 대기중 1000~1200°C, 4~100시간의 산화시에는 초기단계에서 θ상이 관찰되었고, Brandle 등은<sup>6)</sup> VPS된 NiCoCrAlY 코팅막에 대한 대기중 1050°C에서의 산화실험에서 6시간째에는 θ상이, 500시간째에는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상들이, 4000시간째에는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO상들이 관찰되었다고 보고한 바 있으며, Haynes 등은<sup>9)</sup> VPS된 Amdry 962의 경우 대기중, 1150°C, 1시간 산화시켰을 때 산화물은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (차후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 또는 AlYO<sub>3</sub>로 변태됨)로 이루어짐을 보고한 바 있다. 이와같이 연구자에 따라 θ-상이 관찰되기도 하고, 없기도 하여 본 실험에서도 산화초기 단계에서의 θ-상의 형성유무를 확인하기 위해 다음과 같이 초기단계 시편에 대해 분석하였다. 앞의 Fig. 3에서 θ-상은 검출되지 않았지만, 그 양이 적을 경우 X선시험에서 검출되지 않을수도 있다. θ-상은 독특한 whisker 또는 blade 모양을 가지기 때문에 둥글거나 주

상형태의 미세한 결정립으로 구성되는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SEM 사진으로 구별이 어느정도 가능하다.

산화에 따른 Amdry 9954 용사코팅제의 표면 조직사진과 EDS 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 외부산화막의 표면 형상은 산화전과 유사하게 Fig. 4(a)와 같이 전반적으로 거친 표면을 가지고 있었다. 고배율로 확대하여 표면형상을 관찰하였을 경우에도  $\theta$ -whisker는 존재하지 않았다. 이와 같이,  $\theta \rightarrow \alpha$ 상의 천이속도는 산화온도, 용사합금의 조성에 큰 영향을 받는 것으로 사료된다. 한편 1200°C, 5시간 산화시킨 후, 시편표면에 대한 EDS 분석결과인 Fig. 4(b)에서 Al이 다량 존재하여 외부산화막에는 X선 회절시험에서 판별된  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>이 표면에 많이 존재하며, 약간의 Cr 산화물도 같이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 5에 아직까지 산화되지 않고 남아있는 Amdry 9954 시편위에 형성된 산화막에 대한 EPMA 횡단면 분석결과를 나타내었다. Al이 주성분인 산화막은 치밀하지도 않고 접착력도 좋지 않아 쉽게 일부 박리가 일어났다. 또한, 산화막의 두께도 균일하지 않았으며, 이는 시편제조시 발생한 용사코팅조성의 국부적인 불균질에 기인한다. Fig. 5(a)와 (b)의 EPMA 선분석결과로부터 다음의 사실을 알 수 있다. 첫째, ①위치에 생긴 산화물은 시편이 처음 산화될 때의 것으로서, 코팅 구성성분 모두가 산소와 접할 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생기는데, 더욱 안정한 산화물이 되도록 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 CoO와, CoO는

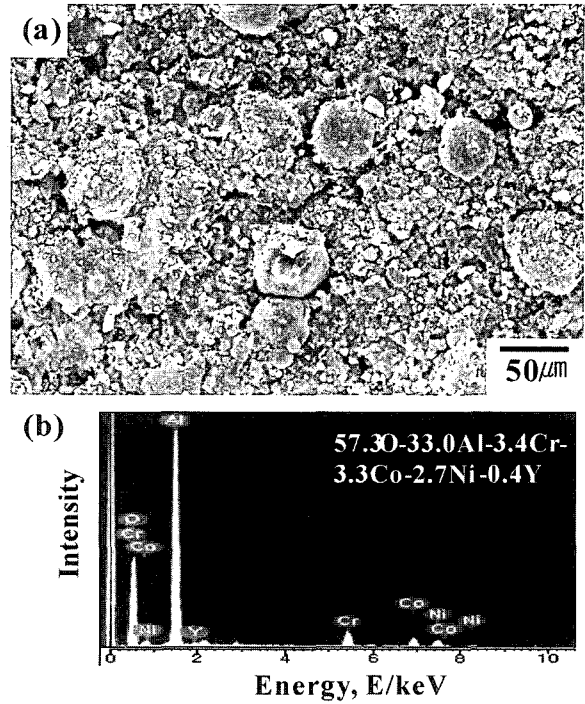


Fig. 4. SEM/EDS analysis on HVOF-sprayed Amdry 9954 coatings after oxidation at 1200°C for 5 hr. (a) top view, (b) EDS spectrum.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 각각 반응하여 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 변태되고, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 AlY<sub>3</sub>O<sub>3</sub>를 거쳐 Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>으로 변태된다. 그리고,

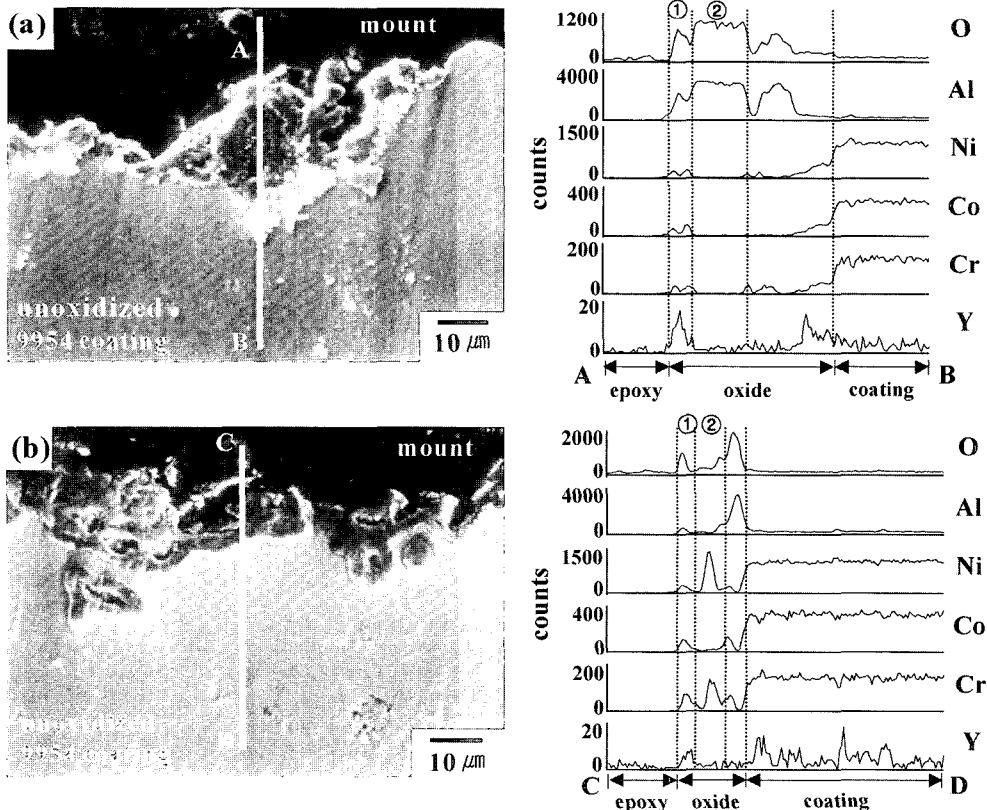


Fig. 5. Cross-sectional image and corresponding EPMA line profiles of HVOF-sprayed Amdry 9954 coating after oxidation. (a) 1200°C for 50 hr, (b) 1100°C for 100 hr.

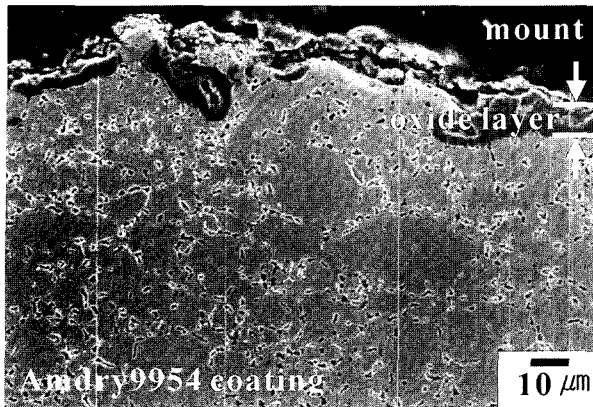


Fig. 6. Cross-sectional SEM image of HVOF-sprayed Amdry 9954 coating after oxidation at 1200°C for 50 hr.

NiO는  $Al_2O_3$ 와 반응하여  $NiAl_2O_4$ 로 될 것으로 예상되지만, Fig. 3의 X선 분석에서는 그 양이 적어서 검출되지 않았다. 둘째, ②위치에 존재하는 산화물은 이미 ①지역 산화물이 표면을 덮고 있어서 산소퍼텐셜이 낮아져 모든 성분이 유사한 속도로 산화되지는 않고, 코팅조성에 따라 산소와의 친화력이 강하고 그 양도 많은 Al이 우선적으로 산화되거나 (Fig. 5(a)), Ni와 Cr이 우선적으로 산화되는 현상이 일어난다 (Fig. 5(b)). 산화막아래의 코팅에서 산화막에서의 Al의 소모에 따라 산소친화도가 높은 Al이 크게 결핍되어 있다.

Fig. 6은  $\gamma$  에칭액으로 에칭된 Amdry 9954 시편에 대한 SEM 횡단면 조직사진이다. 산화되지 않고 남아있는 코팅층은 EDS 분석으로 확인된  $Al_2O_3$  입자들이 조대화된 splat의 경계면 또는 입자간 경계면을 따라 존재하므로 불균일한 두께의 취약한 산화층을 가로질러 산소가 어느 정도 내부확산함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

고속화염용사법을 이용하여 NiCoCrAlY(Amdry 9954) 코팅을 준비한 후 1000~1200°C에서 대기산화시켰다. 다량의  $Ni_3Al$ 상과 소량의 Ni상이 미세하게 혼재되어 있었던 용사코팅층 표면에는 산화에 의해 불균일한 두께의 박리되기 쉬운 산화층이 형성되었으며, 내부 산화물인  $Al_2O_3$

가 존재하였다. 외부 산화물의 주 성분은  $\alpha-Al_2O_3$ 이었으며,  $\theta-Al_2O_3$ 는 관찰하기 어려웠다. 부차적으로  $CoCr_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$  스피넬들도 산화막내에 어느정도 혼재하였다. 특히, Al은 쉽게 산화되어 산화막에 다량 편석되려는 경향이 강하였으며, 산소 활성화 원소인 Y은  $Al_3Y_3O_{12}$ 을 형성하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 2002년도 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었습니다(과제번호 : R-2002-B-038).

#### 참 고 문 헌

1. K. Y. Kim, J. Corros. Sci. of Korea, **27**, 289 (1998).
2. J. T. Shin, H. S. Kim and S. S. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33**, 647 (1995).
3. E. Byon, K. S. Nam, K. H. Lee, Y. S. Song and C. H. Jeong, 4th Int. Sym. Advan. Aero-materials, 179 (1999).
4. M. Narumi, Z. Yu, H. Tarumi and T. Narita, Zairyo-to-Kankyo, **50**, 466 (2001).
5. W. Brandl, D. Toma and H. J. Grabke, Surf. Coat. Tech., **108-109**, 10 (1998).
6. W. Brandl, H. J. Grabke and D. Toma, J. Krüger, Surf. Coat. Tech., **86-87**, 41 (1996).
7. H. S. Choi, B. H. Yoon, H. J. Kim, J. C. Kim and C. H. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40**, 64 (2002).
8. H. S. Choi, B. H. Yoon, H. J. Kim and C. H. Lee, Surf. Coat. Tech., **150**, 297 (2002).
9. J. A. Haynes, E. D. Rigney, M. K. Ferber and W. D. Porter, Surf. Coat. Tech., **86-87**, 102 (1996).
10. M. M. Morra, R. R. Biederman and R. D. Sisson, Jr., Thin Solid films, **119**, 383 (1984).
11. I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, p. 48, 407, 436, 1067, 1675, VCH, Weinheim, Germany, (1989).
12. J. L. Smialek and G. H. Meier, Superalloys II, p. 311, Ed. by C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, Wiley-Interscience Publication, USA, (1987).
13. H. J. Grabke, M. W. Brumm and B. Wagemann, Oxidation of Intermetallics, p. 79, Ed. by H. J. Grabke and M. Schutze, Wiley-VCH, Germany, (1998).
14. H. Iwamoto, T. Sumikawa, K. Nishida, T. Asano, M. Nishida and T. Araki, Mater. Sci. Eng., **A241**, 251 (1998).