

Calorizing 처리에서 코팅분말의 입자크기 및 코팅온도가 금속표면에 형성된 코팅층의 두께에 미치는 영향

하진욱[†] · 박해웅*

순천향대학교 공과대학 화학공학부, *한국기술교육대학교 금속·재료공학과
(1999년 8월 5일 접수, 1999년 10월 7일 채택)

The Effect of Particle Size of Coating Powder and Coating Temperature on the Thickness of Coating Layer Formed on Metal Surface

Jin-Wook Ha[†] and Hai-Woong Park*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

*Department of Metals and Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Chonan 330-860, Korea

(Received August 5, 1999; accepted October 7, 1999)

요약: Calorizing 처리에서 코팅분말의 입자크기 및 코팅온도가 금속표면에 형성된 코팅층의 두께에 미치는 영향을 XRD, SEM, 및 EDXS를 사용하여 고찰하였다. 코팅분말은 입자크기별로 3단계로 분리하였으며 코팅온도는 950 °C와 980 °C로 변화하였다. Calorizing 처리는 공기 및 아르곤 분위기에서 5시간 동안 행하였다. XRD 결과 공기분위기의 calorizing 처리과정에서 금속산화물(Al_2O_3)과 질화물(AlN)이 형성됨을 관찰하였다. 공기 및 아르곤 분위기의 calorizing 처리 결과 코팅분말의 입자크기가 감소하고 코팅온도가 증가할수록 코팅층의 두께와 코팅층에서의 알루미늄의 함량이 증가함을 알 수 있었다.

Abstract: The effect of particle size of coating powder and coating temperature on the thickness of coating layer formed on metal surface was studied by using XRD, SEM and EDXS. Coating powder was separated according to particle size by 3 steps and coating temperatures were varied from 950 °C to 980 °C. Calorizing carried out at air and Ar conditions for 5 hrs, respectively. XRD result show that Al_2O_3 and AlN were formed during calorizing at air condition. The thickness and Al content of coating layer increased as the particle size of coating powder decreased and coating temperature increased.

Keywords: calorizing coating, size of coating powder, coating temperature

1. 서 론

고온에서 사용되는 제철, 발전용 설비를 포함하는 각종 산업용 장비 및 부품의 내열 및 내식성 향상을 위해 널리 사용되고 있는 표면개질법으로 팩 시멘테이션[1]에 의한 알루미늄나이징(calorizing)이 있다. 알루미늄나이징은 일반적으로 합금으로 된 금속부품의 표면 근처에 알루미늄의 농도를 증가시키는 것이다. 알루미늄나이징으로 형성된 알루미늄산화물 층은 모재 금속의 기계적 특성에 영향을 미치지 않고 고온 내식 및 내산화성을 향상시킨다. 알루미늄나이징 처리에는 여러 가지 방법[2-4]들이 알려져 있다. 이들 방법 중에서, 알루미늄을 할로젠 화합물($AlCl_3$)로 만들어 처리하고자 하는 부품의 표면으로 이동, 분해시키고 이때 생성된 알루미늄을 고온을 이용하여 부품 내로 확산시키는 방법이 널리 사용되고 있다[5]. 이러한 처리에서 온도는 중요한 변수로서 할로젠 화합물의 분압을 결정하며 따라서 온도를 조절하면 처리하고자 하는 금속부품 속으로 확산하는 알루미늄의 양을 조절할 수 있다. 알루미늄나이징 처리는 혼합분말을 사용하거나 증착을 이용할 수 있으며 혼합분말을 이용한 공정은 다음과 같다[1]: 알루미늄이나 알루미늄 합금 분말, 알루미늄과 같은 반응성이 없는 분말 충전제, 알루미늄과 반응하여 할

로젠 화합물을 생성시키는 활성화제(NH_4Cl 등)로 구성된 혼합분말에 처리하고자 하는 부품을 넣고 이 혼합분말이 담긴 용기를 가열한다. 분말 속에 알루미늄 입자와 활성화제가 반응하여 할로젠 화합물이 생성된다. 이 화합물은 기상 확산에 의해 처리품의 표면으로 이동하고 그곳에서 분해되어 알루미늄이 증착된다.

최근에는 알루미늄산화물 층에 백금과 같은 귀금속을 첨가하여 알루미늄 코팅층의 고온 내식 및 내산화성을 극대화하고 있다[6]. 백금으로 개량된 알루미늄 코팅은 코팅층에 $PtAl_2$ 라는 취약한 상이 생겨 연성이 좋지 못하여 백금 자체의 가격이 높기 때문에 백금은 팔라듐으로 대체하는 연구가 수행되고 있으며[7,8], 팔라듐으로 개량된 것이 항공기의 엔진에 일부 사용되고 있다. 이러한 개량원소를 첨가하기 위해서는 알루미늄나이징 처리 전에 개량원소를 화학증착이나 전착 등으로 입히고 알루미늄나이징 처리후 열처리를 하여 상호 확산시킨다. 이러한 공정에서 Cr, Si, Hf 등의 개량원소를 첨가하는 방법들이 많이 연구되고 있다[9-12].

현재 상업적으로 사용되고 있는 코팅분말은 크기가 다양하고 혼합시 크기와 조성의 변화가 수반되므로 제품에 대한 코팅층의 두께 및 조성의 균일성을 유지하기가 어렵다. 또한 calorizing 코팅층의 특성 향상 및 적용재료의 확대를 위해서는 pack 분말의 크기, 조성변화에 따른 코팅층의 구조 및 형성되는 상의 특성을 체계적으로 정립할 필요가 있다. 본 실험에서는 코팅재로 사용되는 코팅분말의 조성 및 입도분포를 분석하고 코팅분말의 입자크기 및 코

[†] 주 저자 (e-mail: chejwh@asan.sch.ac.kr)

팅온도가 calozing 처리시 형성되는 코팅층의 두께에 미치는 영향을 XRD, SEM, 및 EDXS를 사용하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 코팅분말 및 시편준비

알루미늄(Al, 100%) 분말, 알루미늄 합금(FeAl, Fe와 Al의 무게비는 50:50) 분말 및 할로겐화합물(NH₄Cl)을 무게비 44:53:3으로 혼합하여 코팅분말을 준비하였다. 원료분말(Al, FeAl)과 코팅분말의 조성을 고찰하기 위하여 X-ray Diffraction(XRD)를 행하였으며 분말들의 입도분포는 체분리법을 사용하여 고찰하였다. 물리적 특성을 고찰한 후 코팅분말의 크기에 따른 코팅재료 표면에 형성된 코팅층의 두께 및 표면특성을 고찰하기 위하여 코팅분말을 입자크기별로 50~100, 100~150, 150~200 mesh 3단계로 체분리하여 서로 다른 코팅조건에서 calozing 처리를 행하였다. 일반 탄소강봉을 1.5×0.7×0.5 mm 크기로 가공하여 시편으로 사용하였다.

2.2. 코팅실험

준비된 시편은 입자크기가 서로 다른 코팅분말과 함께 인코일 재질의 팩 용기에 장입한 후 용기를 전기로 내에 넣어 공기 및 아르곤 분위기에서 코팅온도 950 °C와 980 °C에서 5시간 동안 열처리하였다. 참고자료[1,5]에 의하면 일반적으로 900~1000 °C에서 4시간 이상 열처리를 하여야 코팅물질이 재료의 표면으로부터 80 μm 이상의 확산코팅층을 형성한다고 알려져 있으며 본 실험에서는 코팅재료 표면에 형성된 확산코팅층을 확실하게 관찰하기 위하여 상기의 실험조건을 선정하였다. 공기 및 아르곤 가스의 유입유량은 10 cc/min이었고 전기로의 승온속도는 10 °C/min, 냉각속도는 15 °C/min이었다.

2.3. 형성된 코팅층의 특성고찰

코팅처리된 시편들에 대한 코팅층의 두께 및 특성을 scanning electron microscopy(SEM), x-ray diffractometer(XRD) 및 energy dispersive x-ray spectrometer(EDXS)를 사용하여 고찰하였다. XRD실험은 Rigaku Miniflex 기종의 diffractometer를 사용하여 40 kV, 30 mA의 조건에서 수행하였다. 코팅층 단면구조의 변화를 고찰하기 위하여 JEOL사의 JSM 5310 기종의 SEM을 사용하였으며, 시편의 단면은 금속표면에서의 빛의 반사를 방지하기 위하여 HCl, HNO₃, CH₃COOH를 부피비 30:20:20로 혼합하여 알코올로 희석한 에칭액을 제조하여 에칭한 상태를 고찰하였다. SEM에 부착된 EDXS를 사용하여 코팅층의 표면으로부터 매 20 μm 두께에 따른 알루미늄의 분포를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원분말 및 코팅분말의 조성

공기 및 아르곤 분위기에서 calozing 처리에 사용된 코팅분말의 조성을 XRD를 사용하여 고찰하였으며 결과를 Figure 1과 2에 실었다. XRD 결과 공기 분위기 calozing 처리 후 코팅분말의 조성은 원료분말(Al, FeAl)에서 관찰되지 않았던 금속산화물(Al₂O₃) 및 질화물(AlN)이 관찰되었으며 Figure 1에서 계산한 각 화합물의 조성비율은 Al이 45.5%, FeAl이 32.2%, Al₂O₃가 10.8%, AlN이 11.5%임을 알 수 있었다. 반면 Figure 2로부터 아르곤 분위기 calozing 처리 후 코팅분말의 조성은 원료분말(Al, FeAl)과 같음을 알 수 있었다. 이러한 공기분위기 calozing 처리 후 코팅분말의 조성변화는 고온의 열처리 과정에서 원료분말에 포함되어 있는 알루미늄이 기화되어 시편의 표면으로 이동하는 과정에서 공기 중

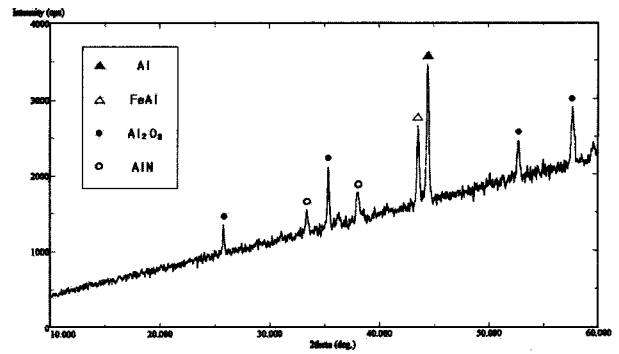


Figure 1. XRD pattern of pack powder after calozing at air condition.

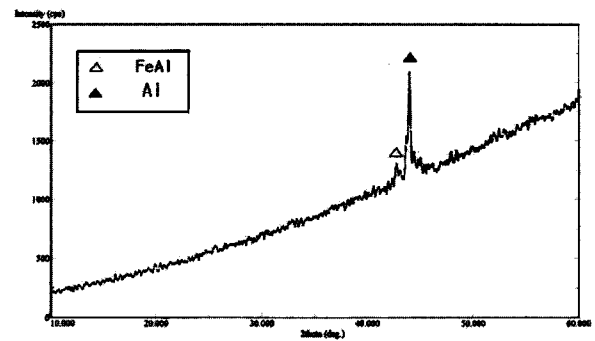


Figure 2. XRD pattern of pack powder after calozing at Ar condition.

에 존재하는 산소/질소와의 산화/질화반응에 기인한 것으로 이해된다.

3.2. 코팅분말의 입도 분포

원료분말 및 코팅분말의 입도분포를 체분리법을 이용하여 고찰한 결과를 Table 1에 실었다. 실험결과에서 보는 바와 같이 원료분말(Al, FeAl)의 70% 이상이 100 mesh 이하(150 μm 이상)의 크기를 가졌으며 calozing 처리에 사용된 코팅분말의 50% 이상이 100 mesh 이하(150 μm 이상)의 크기를 가진 것으로 관찰되었다. 이러한 원료분말의 크기가 감소하는 현상은 열처리 과정에서 알루미늄이 시편 표면에 코팅층을 형성하기 위하여 사용되었음을 나타내며 코팅층의 두께가 증가할수록 코팅분말의 입자크기는 더욱 작아질 것으로 생각된다.

3.3. 코팅분말 크기가 코팅층 특성에 미치는 영향

코팅분말 크기가 코팅층에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 분말을 크기별로 3단계로 체분리하여 공기 분위기에서 950 °C, 5시간 동안 calozing 처리를 행하였다. Calozing 처리된 시편의 코팅층을 SEM을 사용하여 고찰하였으며 결과를 Figure 3에 실었다. SEM 결과 코팅분말의 크기가 감소할수록 코팅층의 두께가 증가하였으며 특히 분말크기가 150~200 mesh인 경우 기지금속 내부에 형성된 확산코팅층도 관찰되었다. 확산코팅층의 두께는 약 35 μm이었다. SEM 결과로 볼 때 코팅분말의 입자크기가 기지금속 표면에 형성된 코팅층의 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 보이며 분말의 입자가 작을수록 코팅층의 특성을 향상시키는 것으로 보인다.

Figure 1에 실은 XRD 결과 공기분위기에서 calozing 처리를 하면 탄소강 표면에 형성된 코팅층에 금속산화물(Al₂O₃)과 질화물

(AlN)이 형성됨을 알 수 있었고 이러한 부산물중 알루미늄 질화물

Table 1. Particle Size Distribution of Al, FeAl, and Coating Powders

Particle Size [mesh(μm)]	Al powder (%)	FeAl powder (%)	Coating Powder (%)
< 20 (850)	-	3	1
50~100 (150~300)	31	54	28
100~140 (106~150)	38	28	24
140~200 (75~106)	24	11	23
> 200 (75)	7	4	24

(AlN)은 코팅층 표면특성을 저하시키는 것으로 알려져 있으므로 [13] 알루미늄 질화물(AlN)의 형성을 막기 위하여 알루미늄과 반응성이 적은 아르곤 같은 불활성 분위기에서 calorizing 처리를 행하여 코팅분말의 크기 및 코팅온도가 코팅층 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

3.4. 코팅분말 크기가 코팅층의 두께에 미치는 영향

코팅분말 크기가 코팅층의 두께에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 분말을 크기별로 3단계로 체분리하여 아르곤 분위기, 980 °C에서 5시간 calorizing 처리한 후 SEM 및 EDXS를 행하여 코팅층의 두께 및 표면으로부터 코팅층의 깊이에 따른 알루미늄의 분포를 고찰하였다. SEM 및 EDXS 결과를 Figure 4와 Table 2에 각각

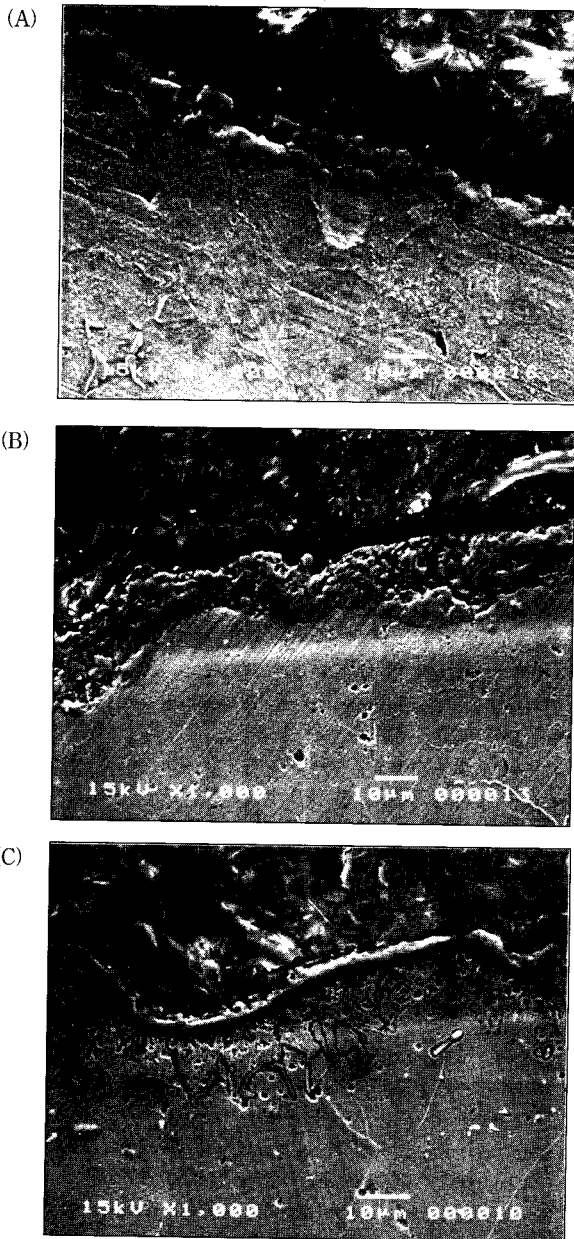


Figure 3. SEM micrographs of Al coated in NH_4Cl activated packs at air condition: (A) 50~100 mesh, (B) 100~150 mesh, and (C) 150~200 mesh.

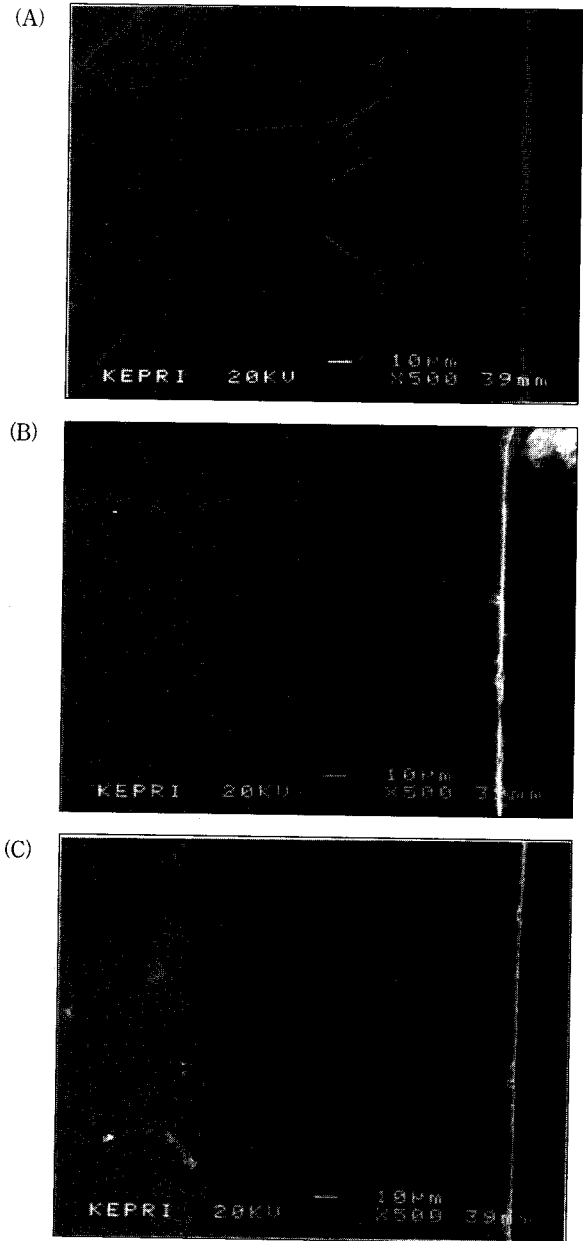


Figure 4. SEM micrographs of Al coated in NH_4Cl activated packs at Ar condition: (A) 50~100 mesh, (B) 100~150 mesh, and (C) 150~200 mesh.

Table 2. Atomic Ratio(%) of Al Element on Coating Layer at Different Particle Size of Coating Powder

Temp (°C)	Particle size (mesh)	Atomic ratio(%) of Al element according to coating depth(μm)								
		Surface	20	40	60	80	100	120	140	160
980	150~200	7.20	7.10	7.13	6.26	4.95	3.60	1.98	0.60	0.37
	100~150	6.59	6.55	5.98	4.88	3.77	2.58	1.09	0.22	0.00
	50~100	4.41	5.37	5.24	4.12	2.68	1.38	0.17	0.00	-

Table 3. Atomic Ratio(%) of Al Element on Coating Layer at Different Coating Temperature

Temp (°C)	Particle size (mesh)	Atomic ratio(%) of Al element according to coating depth(μm)								
		Surface	20	40	60	80	100	120	140	160
980	150~200	7.20	7.10	7.13	6.26	4.95	3.60	1.98	0.60	0.37
950		3.17	5.77	3.65	2.83	1.29	0.04	0.00	-	-

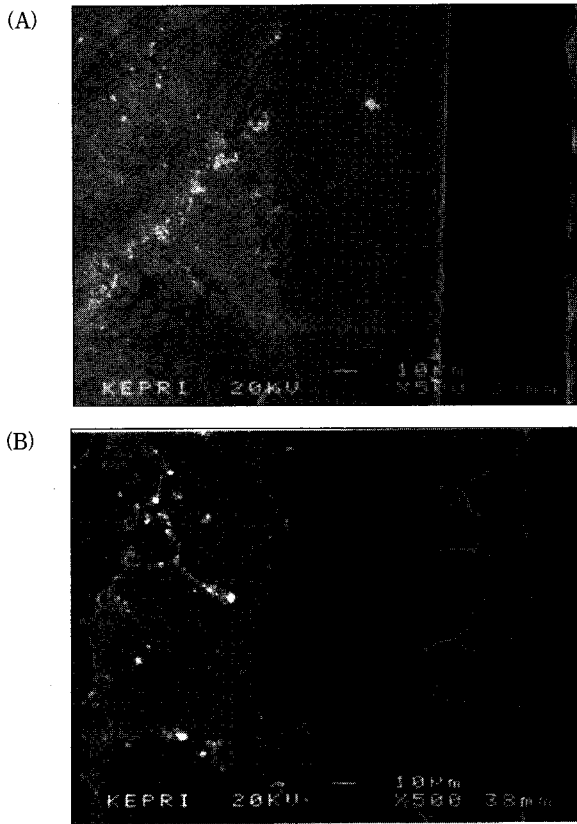


Figure 5. SEM micrographs of Al coated in NH_4Cl activated packs at Ar condition: (A) 950 °C, 5 hrs, and (B) 980 °C, 5 hrs.

실었다. SEM 결과 분말의 크기가 감소할수록 코팅층의 두께가 증가함을 볼 수 있었고 EDXS에서 얻어진 코팅층의 두께는 분말의 크기가 150~200 mesh인 경우 160 μm, 100~150 mesh인 경우 140 μm, 50~100 mesh 이하인 경우 120 μm로 SEM 결과와 잘 일치함을 보여준다. 이상의 결과 분말의 크기가 감소할수록 코팅층의 두께가 증가하고 코팅층에서의 알루미늄의 함량도 증가함을 알 수 있었다.

3.5. 코팅온도가 코팅층의 두께에 미치는 영향

코팅온도가 코팅층의 두께에 미치는 영향을 고찰하기 위하여

150~200 mesh의 크기를 갖는 분말을 아르곤 분위기, 950 °C와 980 °C에서 각각 5시간 calorizing 처리한 후 SEM 및 EDXS를 행하여 코팅층의 두께 및 표면으로부터 코팅층의 깊이에 따른 알루미늄의 분포를 고찰하였다. Figure 5에 실은 SEM 결과 코팅온도가 증가할수록 코팅층의 두께가 증가함을 볼 수 있었고 Table 3에 실은 EDXS에서 얻어진 코팅층의 두께는 코팅온도가 950 °C인 경우 100 μm, 980 °C인 경우 160 μm이었다. 이상의 결과 코팅온도가 증가할수록 코팅층의 두께가 증가함을 알 수 있었다

4. 결 론

XRD 결과 calorizing 처리 과정에서 금속산화물(Al_2O_3)과 질화물(AlN)이 형성됨을 관찰하였으며 이러한 부산물의 형성은 코팅층 표면특성을 저하시킬 것으로 판단되었으며, 이를 해결하기 위하여 알루미늄과 반응성이 적은 아르곤 분위기에서 calorizing 처리를 행하였다. 본 실험에서는 코팅재로 사용되는 코팅분말 입도분포, 코팅분말의 입자크기 및 코팅온도가 calorizing 처리시 형성되는 코팅층의 두께에 미치는 영향을 XRD, SEM, EDXS를 사용하여 자세히 고찰하였으며 다음과 같은 몇가지 중요한 결과를 얻었다.

- 1) 원분말의 calorizing 처리 후 입자크기의 감소는 열처리 과정에서 알루미늄이 시편 표면에 코팅층을 형성하기 위하여 사용되었음을 나타내며 코팅층의 두께가 증가할수록 코팅분말의 입자크기는 더욱 작아질 것으로 생각된다.
- 2) 코팅분말의 크기가 감소할수록 코팅층의 두께가 증가하고 코팅층에서의 알루미늄의 함량도 증가함을 알 수 있었다.
- 3) 코팅온도가 증가할수록 코팅층의 두께가 증가함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L. L. Seigle, "Thermodynamics and Kinetics of Pack Cementation Processes", Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 345 (1984).
2. R. A. Rapp, D. Wang, and T. Weisert, "Metallurgical Coatings", TMS-AIME, Warrendale, 131 (1987).
3. P. Deb, D. H. Boone, and R. Streiff, "Surface Modifications and Coatings", ASM, Metals Park, Ohio, 143 (1986).
4. R. Streiff, D. H. Boone, and L. J. Purvis, "Surface Engineering", Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 469 (1984).
5. R. Mevrel, C. Duret, and R. Pichoir, *Mater. Sci. Technol.*,

- 2/3, 201 (1986).
6. H. M. Tawancy, N. M. Abbas, and T. N. Rhys-Jones, *Surf. Coatings Technol.*, **49**, 1 (1991).
 7. S. Alperine, P. Steinmetz, A. Costantini, and P. Josso, *Surf. Coatings Technol.*, **43/44**, 347 (1990).
 8. S. Alperine, P. Steinmetz, P. Josso, and A. Costantini, *Mater. Sci. Eng. A*, **120/121**, 367 (1989).
 9. M. Zheng and R. A. Rapp, *Oxid. Met.*, **49**, 19 (1998).
 10. W. Da Costa, B. Gleeson, and J. Young, *Surf. Coatings Technol.*, **88**, 165 (1996).
 11. F. D. Geib and R. A. Rapp, *Oxid. Met.*, **40**, 213 (1993).
 12. R. Bianco and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1181 (1993).
 13. W. Da Costa, B. Gleeson, and J. Young, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1464 (1994).