

니켈기 자용성 합금 코팅의 방식특성에 미치는 후열처리의 영향

Effect of Fusing Treatment on Anti-Corrosion Characteristics of Ni-based Self-flux Alloy Coating

김태용* · 김재동** · 김영식****

Tae-Yong Kim*, Jae-Dong Kim** and Yeong-Sik Kim****

(접수일 : 2013년 02월 21일, 수정일 : 2013년 05월 16일, 채택확정 : 2013년 05월 27일)

Abstract: This study aims at investigating the effect of a fusing treatments on anti-corrosion characteristics of Ni-based self-flux alloy coating. Ni-based coatings were fabricated by flame spray process on steel substrates, and fusing treatments were performed using a vacuum furnace at 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C. After fusing treatments, corrosion tests were carried out using potentiostat/galvanostat at solution with pH 2 and pH 6. Corrosion potential(E_{corr}) and corrosion current density(I_{corr}) could be analyzed from polarization curve. Fusing-treated coating at 1100°C showed more favorable anti-corrosion characteristics than as-sprayed coating. Anticorrosive effect of fusing-treated coating at solution with pH 2 was relatively greater than at solution with pH 6. Fusing-treated coating at 1100°C showed the most excellent anti-corrosion characteristics.

Key Words : Thermal Spray, Ni-based Self-flux Alloy Coating, Anti-Corrosion, Polarization Curve, Corrosion Potential, Corrosion Current Density

1. 서 론

최근 우주·항공, 원자력, 조선, 자동차 등의 공업기술이 급속히 발전함에 따라 재료의 사용 환경이 가혹해지고, 특히 해양플랜트산업, 에너지산업, 석유산업 등에서는 그 사용 환경과 관련하여 부식 문제가 크게 대두되고 있다. 부식이란 금속이 주위의 환경성분과 반응하여 화합물로 변해 소모됨으로써 금속제품의 성능이 저하되는 현상

이다. 제품이나 구조물에 부식이 일어나게 될 경우 수명단축, 보수, 교환 등 간접적 손실과, 조업 단축, 효율저하, 제품오염, 설계추가 등의 직접적 손실이 일어나게 된다. 이러한 부식의 원인을 발견하여 부식을 방지하고 그 피해를 줄이는 방식 기술들이 연구되고 있다¹⁻⁴⁾. 부식을 방지하는 방법으로는 피복방식법, 희생양극법, 부식억제제 첨가법 등이 있다. 그 중에서 피복방식법은 기지금속 표면에 보다 귀(貴)한 금속이나 합금을 코팅하여

**** 김영식(교신저자) : 부경대학교 기계자동차공학과
E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6155

*김태용 : 부경대학교 대학원

**김재동 : 경상대학교 해양산업연구소

**** Yeong-Sik Kim(corresponding author) : Department of Mechanical & Automotive Engineering, Pukyong National University.

E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6155

*Tae-Yong. Kim : Graduate School of Pukyong National University.

**Jae-Dong Kim : Institute of marine Industry Gyeongsang National University.

Table 1 Chemical compositions of Ni-based powder used(wt%)

Ni	Cr	Si	B	Cu	Mo	Fe	C
53.68	14.47	6.70	17.40	2.22	1.47	2.11	1.96

기지 금속을 방식시키는 방법으로써 피복방식법에는 도금법, 용사법, 금속침투법 등이 있다.

용사법이란 열원에 의해 용사재를 용융시켜 기지재에 강하게 분사시킴으로써 코팅층을 형성하는 표면개질법중 하나이다. 용사법은 기지재의 재질에 상관없이 빠르게 코팅층을 형성할 수 있고, 기지재의 형상에 영향을 받지 않으며, 또한 기지재에 열영향을 거의 미치지 않는다. 용사재로는 분말, 선재 및 봉재 등을 사용한다.

니켈기 자용성 합금은 Ni과 Cr이외에 B와 Si 등이 포함된 합금으로써 코팅후 후열처리를 하도록 설계된 용사재이다. 후열처리시 B은 코팅층의 응집을 강하시켜 재용융을 용이하게 하며, Si는 코팅층의 유동특성을 증가시킴으로써 내부 산화물, 기공 및 미용융 입자 등을 제거하고 기지재와 코팅층간의 밀착강도를 증가시킨다. 니켈기 자용성 합금 코팅층은 내식성, 내마모성 및 내고온산화성이 우수하여 고온용 보일러, 열교환기, 고온 압연롤, 팬 블레이드, 터빈, 선박용 펌프, 내연기관의 로커암등 여러 산업분야에 다양하게 적용되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 이유로 니켈기 자용성 합금 코팅층에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나, 후열처리에 관한 연구는 그리 많지 않으며, 특히 후열처리의 방식효과에 관한 연구는 더욱 찾아보기 힘든 현실이다.

본 연구에서는 화염용사법을 이용하여 니켈기 자용성 합금 코팅층을 제조하고, 4가지 조건으로 처리온도를 달리하여 후열처리를 실시하였다. 이 코팅층에 대한 부식실험으로 분극곡선을 구해 각각의 후열처리 조건이 니켈기 자용성 합금의 방식특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 용사재료는 Sulzer Metco

Table 2 Spray condition

Acetylene gas flow (ft ³ /h)	66
Oxygen gas flow (ft ³ /h)	53
Powder feed rate (lb/min)	36
Spray distance (mm)	200

Co.의 니켈기 합금 분말인 16CNS로서 그 조성은 Table1과 같다. 기지재는 40×40×5mm SS400 평판을 사용하였으며, 용사 전 기지의 표면을 #23 알루미나 그릿트로 블라스트 처리를 하고 아세톤으로 초음파 세척을 하였다. 이와 같이 전처리된 기지의 표면에 Sulzer Metco Co.의 flame spray system(6P-II)을 이용하여 Table 2와 같은 조건으로 코팅하였다. 단위 통일시 유효숫자의 모호함을 방지하기 위해서, 장비에 쓰인 수치를 그대로 명시하였다. 코팅된 시편은 분극시험을 위해 코팅면이 10×10mm가 되도록 절취하였다. 후열처리는 Dongwon Scientific사의 진공로를 사용하여 800℃, 900℃, 1000℃, 1100℃로 승온 시간 및 각 온도에서의 유지시간을 60분으로 실시하였다. 후열처리 후 코팅층만 노출되도록 시험편을 채취하여 sandpaper로 #1500까지 연마하였다. 부식시험은 potentiostat/galvanostat과 PC를 연결된 미국 Gamry Instrument사의 CMS 100을 사용하여 scan rate 1mV/sec로 측정하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode : SCE)이며, 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 시험용액은 황산(H₂SO₄)과 증류수를 사용하여 pH 2와 pH 6로 강산성 분위기와 약산성 분위기를 조성하였다.

부식 실험이 끝난 시편은 SEM과 EDS를 통해 부식면을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기지재와 as-sprayed 코팅층의 분극곡선을 나타낸 것이다. 기지재의 경우 지속적으로 부식전류밀도가 증가하여 부식이 진행되는 양상을 보인다. 부식전위(E_{corr})와 부식전류밀도(I_{corr})가 변화하는 변곡점의 값은 pH 2의 조건에서 -529 mV/SCE, $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이며, pH 6의 조건에서는 -604 mV/SCE, $0.22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다. 약산성에서 전류밀도가 더 낮다는 것을 알 수 있다. 코팅층은 기지재에 비해 귀한 성질을 가지고 있어 코팅층보다 기지재가 더 활성적이지만 코팅층이 부식 환경을 차단하여 방식효과를 기대할 수 있다. 코팅층의 변곡점의 값은 pH 2의 조건에서 -275 mV/SCE, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이며 pH 6의 조건에서는 -504 mV/SCE, $5.03 \text{ nA}/\text{cm}^2$ 이다. pH 6에서 코팅층은 기지재에 비해 부식전위가 더 귀(+) h 한 방향으로 나타나고 있으며, 적은 부식전류밀도를 보아, 방식효과를 확인할 수 있다. pH 2의 강산성에서는 상대적으로 약산성인 pH 6에서 보다 더 높은 부식전위를 가지고 있으며 부동태화하는 분극거동이 관측된다. 이는 니켈은 강산성의 분위기하에서 부동태화하여 방식특성이 향상되기 때문이다. 분극곡선에서도 이러한 특징이 나타나며 pH 6과 달리 pH 2의 그래프에서는 부동태 영역이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

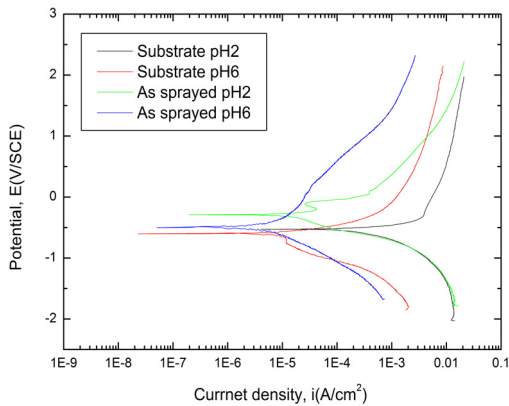


Fig. 1 Polarization curves at pH 2 and pH 6 of substrate and as-spray coating

Fig. 2는 온도를 달리하여 후열처리한 코팅층을 강산성인 pH 2에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. 800°C 와 900°C 에서 후열처리한 니켈기 코팅층의 경우는 서로 비슷한 부식거동을 나타내고 있다. 변곡점의 값은 -225 mV/SCE, $1.14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 및 -212 mV/SCE, $1.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다. 후열처리의 온도가 800°C 와 900°C 에서는 후열처리중 재용융이 원활이 일어나지 않기 때문에 비슷한 분극특성을 나타낸다. 이와 같은 결과는 동일한 재료와 동일한 장치를 사용한 다른 연구자의 실험에서도 동일한 현상을 확인할 수 있다⁸⁾. 피복방식법의 부식기구 중 공식과 틈부식은 부동태의 파괴로 일어나며 부식을 가속화시킨다. 반면, 재용융이 된 1000°C 와 1100°C 의 코팅층의 경우의 변곡점은 각각 -316 mV/SCE, $17.6 \text{ nA}/\text{cm}^2$ 및 -241 mV/SCE, $0.197 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다. 부식전위는 약간 비(-)한 쪽이지만 각 코팅층의 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 와 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 부근에서 전류가 감소하며 부동태화하려는 양상이 보이는 구간이 더 크게 나타남을 알 수 있다. 특히 1100°C 의 코팅층 부식전위의 경우는 1000°C 의 코팅층보다 더 높은 값을 가지고 있어 더 높은 방식 효과를 기대할 수 있다.

Fig. 3은 온도를 달리하여 후열처리한 코팅층을 약산성인 pH 6에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. Fig. 2와 비교하였을 때 전체적으로 더 적은 부식전류밀도를 확인할 수 있다. 또한 Fig. 1의 as-sprayed

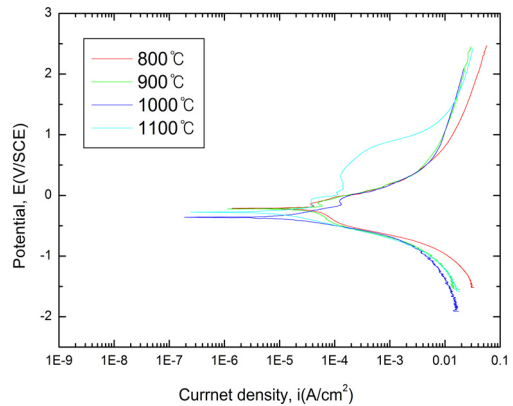


Fig. 2 Polarization curves at pH 2 of Ni-based alloy coating after fusing treatment

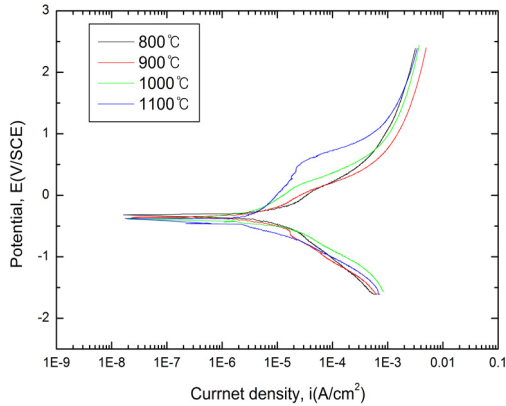


Fig. 3 Polarization curves at pH 6 of Ni-based alloy coating after fusing treatment

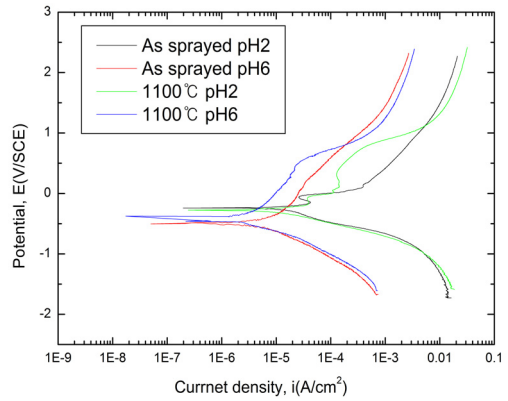


Fig. 4 Polarization curves at pH 2 and pH 6 of as-sprayed and Ni-based alloy coating after fusing treatment

coating pH 6에서와 같은 부동태는 나타나지 않으며 지속적으로 코팅층이 부식된다.

800°C와 900°C의 부식거동 역시 유사한 그래프가 나타난다. 1000°C와 1100°C의 코팅층 또한 유사하게 나타나지만 10 μ A/cm²부근에서 약간의 부식속도가 저하되며 800°C, 900°C보다 더 나은 방식 특성이 나타난다. 변곡점의 값은 800°C에서 -303 mV/SCE, 90.3 nA/cm², 900°C에서 -363 mV/SCE, 22.7 nA/cm², 1000°C에서 -392mV/SCE, 19.1 nA/cm², 1100°C에서 -375 mV/ SCE, 17.4 nA/cm²이다. 1100°C의 부식전류밀도가 가장 적고, 다소 1000°C의 부식전류밀도보다 평균적으로 높게 나오는 것으로 보아 방식효과가 뛰어나다고 할 수 있다.

Fig. 4는 as-sprayed 코팅층과 가장 좋은 방식특성을 나타낸 1100°C의 후열처리 코팅층을 pH 2 및 pH 6에서의 분극특성을 나타내었다. pH 6의 상태를 보면 후열처리를 한 후 귀한 부식전위 값을 가진다. 변곡점의 부식전류밀도 또한 더 낮은 것을 확인함으로써 부식 초기에 as-sprayed 코팅층보다 방식특성이 뛰어나다. pH 2에서도 역시 마찬가지로 초기 방식특성이 뛰어나며 as-sprayed 코팅층과 비슷한 20 μ A/cm² 부근에서 전류밀도가 감소하는 부동태화 하려는 양상이 일어난다. 하지만 부동태가 보이는 후열처리한 코팅층에 반해 as-sprayed 코팅층에서는 부동태화하려는 양상만 나타나고 지속

적으로 부식이 진행된다. as-sprayed 코팅층의 표면에 남아 있는 용융되지 않은 입자들과 기공에 의해 공식 및 틈부식이 발생되어 초기 방식특성이 낮은 것으로 판단된다. 그리고 후열처리한 코팅층은 일정량 부식이 진행된 후 오히려 방식특성이 감소하는 양상을 보인다. 이는 부식이 진행되면서 as-sprayed 코팅층의 관통기공을 통한 모재의 부식이 일어나게 되며 니켈보다 비한 금속인 철이 양극부식 효과로 먼저 부식이 되고 국부적인 부식이 완료됨으로써 부식전류가 낮게 측정되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 각 조건별로 pH 2에서의 부식실험 후 코팅층의 미세구조를 SEM 사진이다. as-sprayed 코팅층과 800°C, 900°C에서 후열처리를 한 코팅층의 경우 코팅입자들의 계면이 뚜렷하게 보이며 a)와 b)의 경우 기지재까지 연결되는 관통기공들이 뚜렷하게 나타나며 c)의 경우 입자간 계면이 약간이나마 사라졌지만 계면들이 남아있다. d)또한 계면들이 사라졌지만 여전히 조금은 남아있으며 입자와 기지재간 계면이 뚜렷하게 나타나고 있다. e)는 대부분 계면이 사라졌으며 내부유동으로 인해 용융된 입자가 뒤섞인 모습이 보인다. 또한 입자와 기지재간의 계면 또한 사라진 것을 확인할 수 있다. 계면에 보이는 기공은 오버퓨징(over fusing)의 특징으로 오버퓨징을 하게 되면 내부가

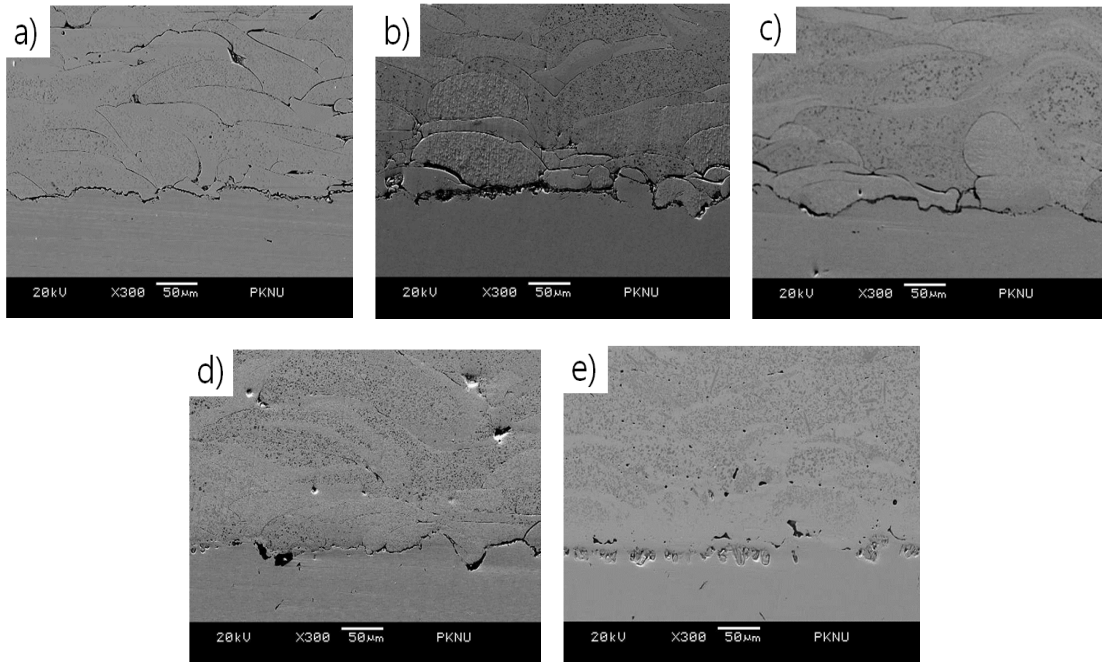


Fig. 5 Microstructure of Ni-based alloy coating layer after corrosion test at pH 2 as fusing treatment temperature : a) as-sprayed, b) 800°C, c) 900°C, d) 1000°C, e) 1100°C

스들이 모여 기지재와 코팅층 계면에 하나의 거대한 기공을 형성하게 되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 H. J. Kim의 연구논문 등에서 동일한 현상이 관측되었다고 보고된 바 있다⁹⁾.

Fig 6과 7은 as-sprayed 코팅층과 1100°C의 후열처리 코팅층의 Line profile 결과이다. as-sprayed 코팅층에서 입자부분인 니켈과 기지재인 철의 계면에 산소가 주위보다 많은 양이 검출되는 것으

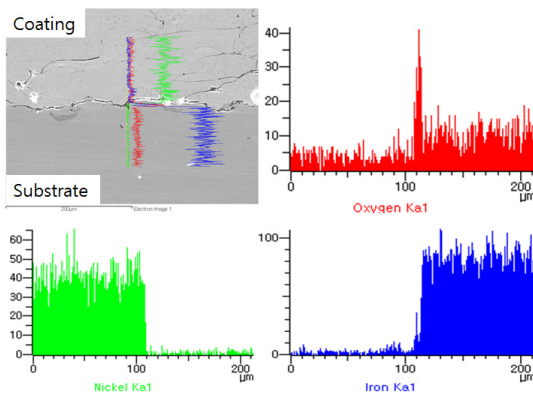


Fig. 6 Line profile of as-sprayed coating layer after corrosion test at pH 2

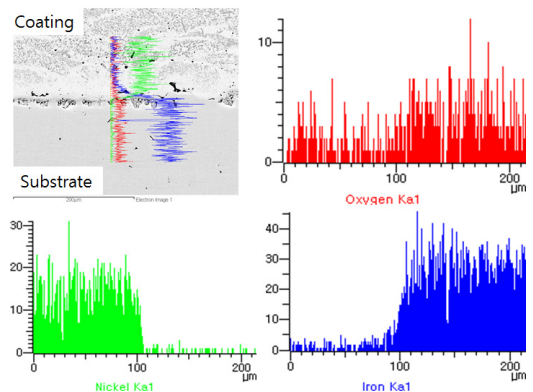


Fig. 7 Line profile of coating layer fusing treatment at 1100°C after corrosion test at pH 2

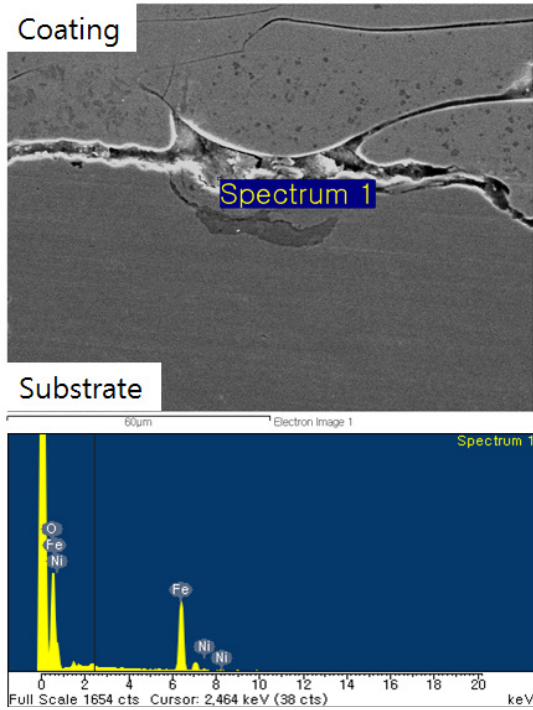


Fig. 8 Spectrum processing of corrosion in the interface between substrate and coating

로 관통기공을 통해 기지재가 부식이 되었다는 것을 확인할 수 있다. 반면에 1100℃에서 후열처리가 된 코팅층의 Line profile 결과에서는 계면에서 산소가 상대적으로 많은 양이 검출되지 않은 것을 확인할 수 있으며 기지재부분에서 산소의 양이 많아지는 것은 시편 절삭후 기지재가 대기에 노출됨과 동시에 부식이 진행되어 산화가 일어났기 때문이다.

Fig 8은 부식이 일어난 as-sprayed 코팅층과 기지재의 계면의 SEM 사진과 EDS 분석 결과이다. 관통기공으로 인해 기지재부분에 부식이 일어남으로써 갈라짐 팽창 등으로 표면에 손상이 보이는 것을 알 수 있다. 그리고 EDS 결과 O와 Fe의 원소가 대부분이며 Ni는 미세한 양이 검출되었다. 이는 기지재가 산화가 일어났다는 것을 알 수 있으며 Ni가 검출된 것은 기지재와 코팅층 사이의 확산으로 인한 것으로 사료된다.

관통기공으로 인한 기지재의 국부적인 부식으

로 오히려 코팅층을 이루는 더 귀한 금속인 니켈의 부식을 막음으로써 코팅층의 부식이 느려지게 된다. 그 후 기지재의 부식이 완료됨으로써 부식 전류가 더 적게 흐르게 된다. 이런 이유로 Fig 4에서 보이는 as-sprayed 코팅층의 부식전류가 1100℃에서 후열처리를 한 코팅층의 부식전류보다 적게 흐르게 하는 것으로 판단된다. 이러한 as-sprayed 코팅층의 단점은 봉공처리로 인해 보완될 수 있을 것으로 사료되며 이는 다음 연구에서 보고하기로 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 화염용사법을 이용하여 니켈기 자용성 합금 코팅층을 제조하고, 4가지 조건으로 처리온도를 달리하여 후열처리를 실시하였다. 이 코팅층에 대한 부식실험으로 분극곡선을 구해 각각의 후열처리 조건이 니켈기 자용성 합금의 방식특성에 미치는 영향을 분석하였다.

본 연구에서 얻어진 주요한 결과들을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 니켈기 자용성 합금 코팅층은 양호한 방식특성을 나타내었다. 특히 약산성 분위기에 비해 강산성 분위기 하에서 상대적으로 더 뛰어난 방식특성을 보였다.
- 2) 1100℃에서 후열처리를 실시한 코팅층이 pH 2와 pH 6의 환경 하에서 상대적으로 가장 양호한 방식특성을 나타내었다.
- 3) 후열처리를 실시한 코팅층은 as-sprayed 코팅층에 비해 관통기공의 효과가 나타나지 않기 때문에 기지재의 부식이 관측되지 않으며 그에 반해 as-sprayed 코팅층 및 낮은 온도에서 후열처리한 코팅층은 계면과 기공의 존재로 관통기공이 형성되고 그로 인한 기지재의 부식이 진행되었다.
- 4) Polarization curves에 의한 부식전류는 초기에는 1100℃에서 후열처리한 코팅층이 낮게 나타나지만 부식이 진행됨에 따라 as-sprayed의 코팅층의 기지재가 국부적으로 부식됨으로써 부식전류가 낮게 나타난다.

후 기

이 논문은 2012학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임 (PK-2012-C-D-2012-0568).

References

1. V. R. S. Sá Brito, I. N. Bastos and H. R. M. Costa, 2012, "Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel", *Materials & Design*, Vol. 41, pp. 282-288.
2. A. F. Baldissera and C. A. Ferreira, 2012, "Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, pp. 241-247.
3. H. J. C. Voorwald et al., 2005, "Evaluation of WC - 17Co and WC - 10Co - 4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength of AISI 4340 steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 190, Issues 2 - 3, pp. 155-164.
4. H. H. Kwak et al., 2005, "A Study on the Corrosion Properties of Underwater Wet Arc Welds Using the SM 41", *Journal of The Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 9, No. 4, pp. 110-117.
5. A. Lauwers et al., 2004, "Ni based silicides for 45 nm CMOS and beyond", *Materials Science and Engineering, Meeting*, Vol. 114 - 115, pp. 29-41.
6. L. Zheng, C. Xiao and G. Zhang, 2012, "Brittle fracture of gas turbine blade caused by the formation of primary β -NiAl phase in Ni-base superalloy", *Engineering Failure Analysis*, Vol. 26, pp. 318-324.
7. M. Rosso and A. Bennani, 1998, "Studies of New Applications of Ni-based powders for Hardfacing Processes", *PM World Congress Thermal Spraying/Spray Forming*, pp. 524-530.
8. K. T. Kim, 2007, "Effect of Heat Treatment Conditions on the Microstructure and Wear Behavior of Ni-based Self-flux Alloy Coatings", *Journal of The Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 11, No. 1, pp. 121-126.
9. H. J. Kim et al., 2003, "Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coating", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 172, pp. 262-269.