

용융 55%Al-Zn 중에서 세라믹 용사 피막의 침식 거동에 관한 연구 (A study on the erosion behavior of the ceramic sprayed coating layer in the molten 55%Al-Zn)

*강 태영, 최 장현, 임 병문 : 연합철강 기술 연구소
김 영식 : 한국 해양대학교

1. 서론

냉연 강판의 용융 도금 시 사용되는 씽크 롤(Sink roll)은 고온의 도금 욕 중에서 작동되는 롤로서 내식성이 우수한 오스테나이트계 316L 스테인리스 강이 사용되고 있다. 그러나 이 롤의 표면은 도금 욕 중의 용융금속과 강판에 계속 접촉하고 있기 때문에 마찰로 인해 롤 표면에 침식 생성물이 발생하여 도금된 강판의 판면에 스크리치(Scratch)가 발생하게 된다. 그래서 연속용융도금 설비를 몇 시간 동안 세우고 롤을 교환하게 된다. 이는 도금생산성의 저하 요인으로 작용하게 되기 때문에 용융 도금욕에 대한 내식성 및 내마모성을 향상시킨 각종의 표면처리를 실시하여 롤의 교환주기를 연장하여 제품의 생산성을 향상시키고자 하는 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 합금화 용융 도금인 55%Al-Zn 포트(Pot)에 대한 롤의 표면 처리방법은 아직 확립되지 않았다.

본 연구는 이러한 문제점을 해결하기 위해 롤의 표면에 세라믹 용사 피막을 형성하여 용융 55%Al-Zn과 롤과의 반응을 차단함으로써 용융 도금 강판의 불량감소 및 생산성 향상을 가져올 수 있는 방안을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

모재로써 STS 316L과 STS 430F를 사용하였다.

본 실험에 사용된 코팅 분말로는 본드 코팅 분말로 Co-Ni-Cr계열과 WC-Co계열 두 가지를 선정하였으며 톱 코팅 분말로는 Al_2O_3 , ZrO_2 두 가지 계열의 분말을 선정하였다.

실험에서 본드 코팅을 위해 사용된 장비는 TAFE 사제의 JP-5000으로 등유(Kerosene)와 산소를 열원으로 사용하는 초고속용사법(HVOF ; High Velocity Oxy-Fuel)으로 코팅 하였다.

톱 코팅을 위해 사용된 장비는 METCO 사제의 7MB이며 아크에서 아르곤 가스로 유도되어 발생된 플라즈마 열원을 이용하는 플라즈마 용사 방식으로 Al_2O_3 및 ZrO_2 을 코팅하였다.

모재와 용사 층의 경계 부로 용융 금속이 우선 침투하여 용사 피막을 침식시키는 것을 막기 위해 용사 층과 모재 경계 부에 BN(용융 금속 이형제)을 브러시로 도포 하였다.

Table 1은 본 실험에 사용된 시험편의 모재, 피막, 시험 시간을 나타낸 것이다. 내 침식성 시험은 용사된 부위의 3/4이상이 $600 \pm 5^\circ C$ 의 용융 55%Al-Zn에 침적되도록 하였으며 주기적으로 용융금속 중에서 시험편을 꺼내어 피막의 손상 유무를 육안으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Table 1의 각각의 시험편에 대해 용융 55%Al-Zn에서 내식성 시험 전과 후의 시험편의 표면 형상이다.

시험 후 시험편 1의 알루미늄 피막은 부분적으로 검은 색으로 변하였으며 검은 색과 흰색으로 남아 있는 부분 모두 밀착력은 거의 없이 단지 세라믹 피막이 모재에 접촉되어 있는 형태를 가지고 있다. 시험편 2에서 시험 후 용사 피막의 위 부분 대부분은 흰색으로 남아 있으며, 코팅 층과 모재의 경계 부분에서 40mm정도 용융 금속에 의해 피막이 침식되었다. 침

식된 용사 피막 끝단 부는 검은 색을 나타내는 것으로 용융금속에 의해 알루미늄 세라믹 피막이 침식되면 흰색의 알루미늄 세라믹 피막이 검게 변한 후 침식되는 것을 알 수 있다. 시험편 3은 시험편 2보다 많은 면적의 알루미늄 층이 검은 색으로 변하였으며 코팅 층과 모재의 경계 부 침식은 전혀 일어나지 않았다. 시험편 4는 시험편 2, 3보다 많은 면적이 검은 색으로 변하였으며 경계 부의 피막 손상은 전혀 일어나지 않았다. 시험편 5는 외형적인 색깔 변화는 없었으며 경계 부의 침식은 전혀 일어나지 않았다.

Fig. 2는 내식성 시험 전과 후의 용사 피막의 단면을 전자 현미경으로 관찰한 것이다. 시험편 1에서 내식성 시험 후 모재, CoNiCr 층, Al₂O₃ 층이 각각 박리 되었고 용융 금속이 CoNiCr 본드 코팅 층과 모재 사이로 침투하여 모재와 반응한 것을 관찰할 수 있다. 시험편 2에서 내식성 시험 후 모재와 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층에 균열이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 모재에 형성된 균열은 내식성 시험 할 때 WC-Co 층 및 Al₂O₃ 층이 STS 316L과 함께 팽창하면서 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층이 열팽창 한도 및 탄성 한도를 벗어나 소성 변형되었고 다시 냉각시 가열 시 형성되어 있던 소성 변형이 모재의 열 수축과 함께 수축하지 못하고 STS 316L과 소성 변형된 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층의 응력 불일치를 해소 하기 위해 모재 표면부에 균열이 형성되었다. 모재와 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층의 열팽창 차이에 의해 균열이 생성됨에도 불구하고 시험편 1과 같은 전체적인 피막 탈락이 없는 것은 고온의 용융 금속 내에서 고온 밀착력이 CoNiCr 보다 WC-Co가 우수하여 Al₂O₃ 층이 시험편 1처럼 완전하게 박리되는 것을 저지하였기 때문으로 판단된다.

시험편 3에서 내식성 시험 후 모재와 WC-Co 층 사이에서 균열은 관찰할 수 없지만 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층 사이에서 미세 균열이 생성된 것을 관찰할 수 있다. 가열과 냉각시 STS 430F의 열 팽창 및 열 수축은 본드 코팅 층인 WC-Co 층의 탄성 한도 내에 포함되지만 Al₂O₃ 층은 탄성 한도를 넘어 소성 변형되어 Al₂O₃ 층의 소성 변형에 따른 응력 불일치가 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층 사이의 균열로 발생하였다.

그림 3는 시험편 3의 내식성 시험 후 단면을 맵핑한 결과이다. Al₂O₃ 층의 단면 형상에서 나뭇 가지 모양을 관찰할 수 있는데 흰색의 나뭇가지 모양과 Zn의 형태가 일치하는 것으로 보아 열 팽창 시 형성된 Al₂O₃ 층의 결함으로 용융 금속이 침투한 것을 알 수 있다.

시험편 3의 시험 후 전체 시험편 형상 관찰 시 Al₂O₃ 피막이 부분적으로 검은 부위와 흰 부위를 관찰 할 수 있었다. 그림 4는 이러한 흰 부위와 검은 부위의 Al₂O₃ 층을 인위적으로 탈락시켜 Al₂O₃층의 검은 부위(a, c)와 흰 부위(b, d)의 표면 형상 관찰 및 성분 EDS 성분 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 4에서 흰 부위(b)의 용사 입자는 스프렛(splat) 형상을 하고 있지만 검은 부위(a)의 용사 입자가 알갱이 모양을 하고 있는 것으로 보아 용융금속과 반응한 흔적으로 추정할 수 있다.

시험편 4의 936 시간 시험 후 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층 사이에서 Al₂O₃ 층의 손상을 확인할 수 있다. 이것은 시험편 3에서 형성된 WC-Co 층과 Al₂O₃ 층 사이에서 형성된 균열이 내식성 테스트 시간의 경과에 따라 Al₂O₃ 피막에 작용하는 인장 및 압축 응력의 작용 결과로 Al₂O₃ 층이 더욱 손상된 것이다.

시험편 5에서 ZrO₂ 층이 손상된 흔적은 발견할 수 없었으며 ZrO₂ 층은 Al₂O₃ 층과는 달리 열 팽창 계수가 Al₂O₃ 층보다 약 3배 정도 크고 모재인 STS 430F와 비슷하기 때문에 가열 및 냉각 시 STS 430F의 열 팽창 계수는 WC-Co의 탄성 한계범위에 들어가고 ZrO₂ 층의 열 팽창 계수와 거의 일치하므로 응력 불일치로 인한 피막 손상이 없다고 생각한다.

그림 5는 BN을 적용하지 않은 시험편 2의 288시간 내식성 시험 후 용사 피막과 모재 경계의 단면에 대한 SEM 형상 및 맵핑 분석결과와 BN을 용사 층과 모재 경계 부에 브러싱으로 적용한 시험편 3의 432 시간 내식성 시험 후 용사 피막과 모재부 경계의 단면에 대해 SEM 형상 및 맵핑 분석결과를 나타낸 것이다. 시험편 2의 단면부는 용융 금속에 의해 침

식되었지만 시험편 3의 단면부로 용융 금속이 침입한 흔적은 찾을 수 없다.

4. 결론

1. 시험 모재로 사용된 STS 316L과 STS 430F 중에서 STS 430F에 형성된 Al_2O_3 층이 STS 316L에 형성된 Al_2O_3 층 보다 우수한 특성을 나타내었다.
2. 고온에서 WC-Co 분말이 CoNiCr 분말 보다 본드 코팅으로 효과가 우수하다.
3. 용융 금속 중에서 ZrO_2 층이 Al_2O_3 층보다 우수한 특성을 나타내었다.
4. 용사 끝단부의 밀봉제(Sealer)로 적용된 금속 이형체인 BN은 용융 금속이 침투하지 못하게 하여 용융금속에 의한 용사층 끝단의 침식에 관하여 우수한 특성을 나타내었다.

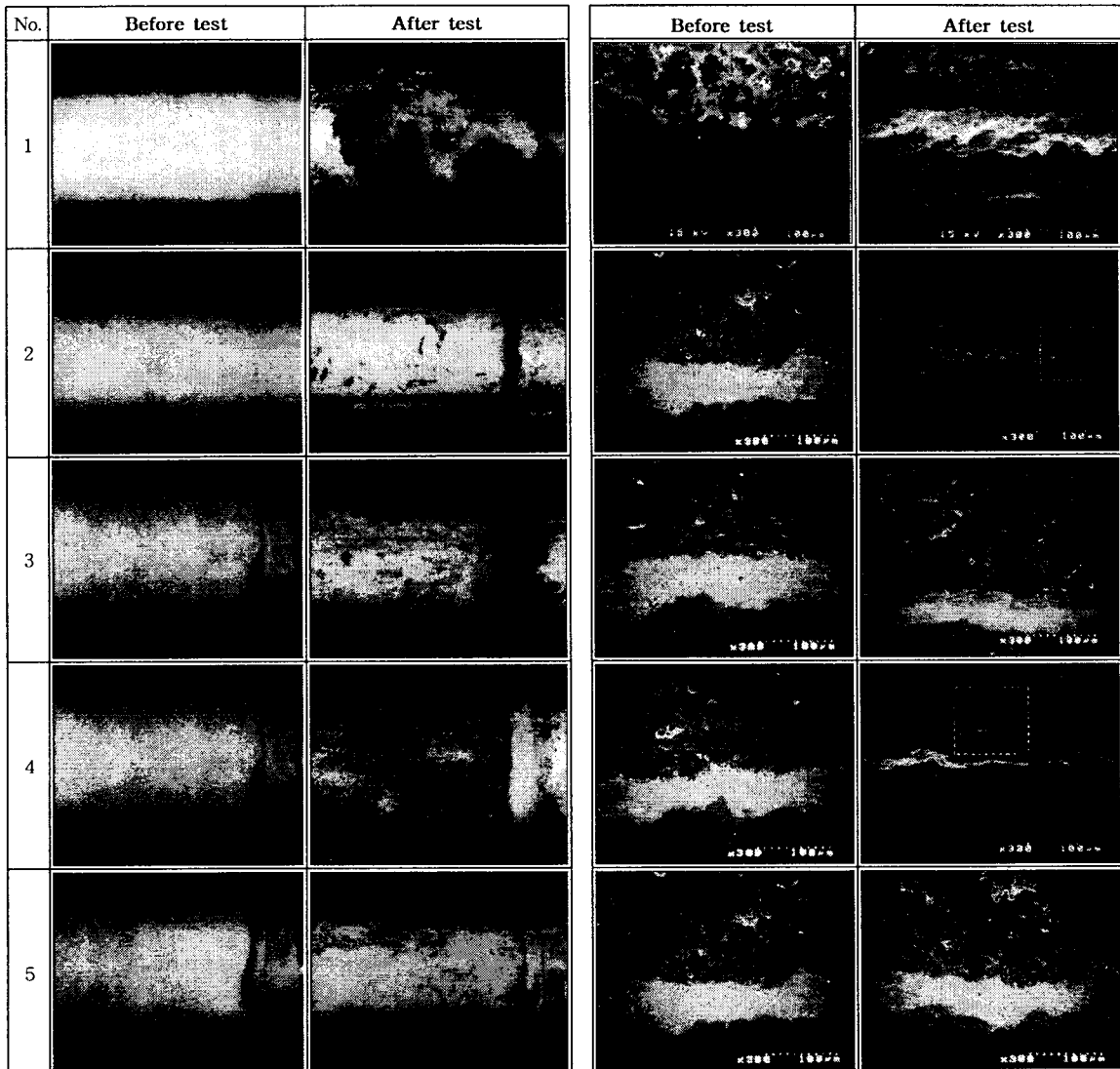


Fig. 1 Test specimen appearance before and after erosion test in melting 55%Al-Zn

Fig. 2 SEM micrograph of before and after erosion test in molten 55%Al-Zn

Table 1. Formation of test Specimen and erosion test time

No.	Substrate	Under coating	Top coating	BN Sealer	Test Time(Hr.)
1	STS 316L	CoNiCr	Al ₂ O ₃	-	288
2	STS 316L	WC-Co	Al ₂ O ₃	-	288
3	STS 430F	WC-Co	Al ₂ O ₃	O	432
4	STS 430F	WC-Co	Al ₂ O ₃	O	936
5	STS 430F	WC-Co	ZrO ₂	O	936

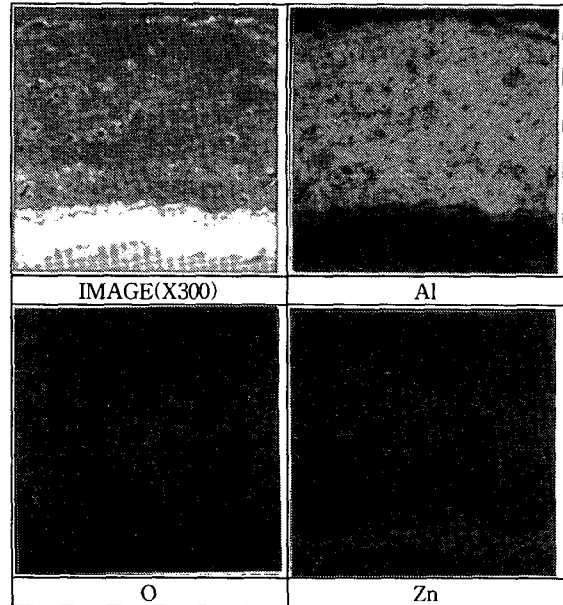


Fig. 3 SEM image and EDS-mapping of cross section after erosion test in molten 55%Al-Zn for specimen 3 in Fig. 3

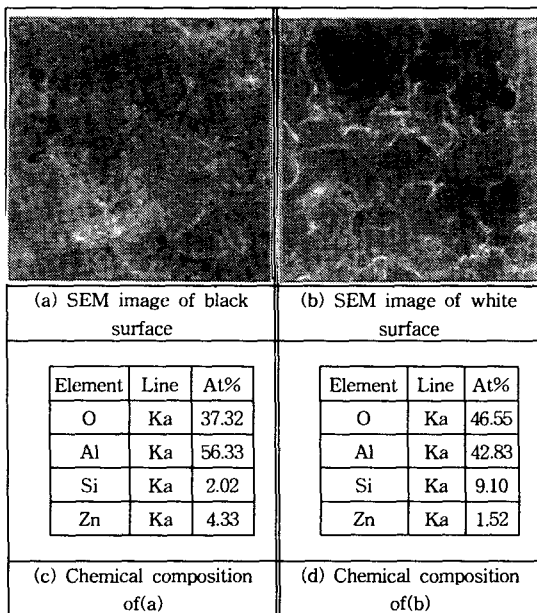


Fig. 4 SEM micrographs and EDS chemical compositions of (a) fracture white surface and (b) fracture black surface of Al₂O₃ layer after erosion test in molten 55%Al-Zn of specimen

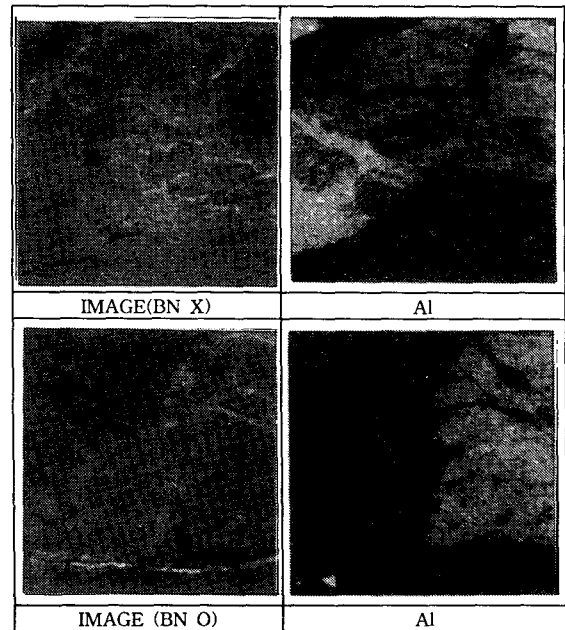


Fig. 5 SEM image and EDS mapping of cross section of spray coating layer edge after erosion test in molten 55%Al-Zn for Specimen 2 and Specimen 3