

Best Paper of this month

고온, 마모 및 부식환경에 적용가능한 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WC-Ni 및 크로마이징 코팅층의 기계적 특성 평가

조희근^{a*}

Characteristics of Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WC-Ni, and Chromizing Surface Coatings under Environment with High Temperature, Wear, and Corrosion

Hee Keun Cho^{a*}

^a Department of Mechanical Engineering Education, Andong National University 1375 Gyeongdong-ro, Andong-si, Gyeongsangbuk-do, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	14	October	2013
Revised	19	November	2013
Accepted	26	November	2013

Keywords:

Plasma coating
Thermal barrier coating
Wear resistance
Thermal resistance

ABSTRACT

Several plasma spray and metallurgical surface coatings such as Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WC-Ni, and chromizing coating have been examined for their application in environments with high temperature, wear, and corrosion. The chromizing coating is different from others coatings in the manufacturing process the surface. These coatings' characteristics were tested experimentally, and the results were compared. WC-Ni shows good performance against thermal barrier, wear, and corrosion and is one of the best candidates for the environment considered herein. These coatings were studied for their application in the steel manufacturing industry. The most commonly required functions in this industry are thermal and wear resistance.

1. 서론

최근 금속의 성능을 향상시키기 위한 코팅 기술이 급속도로 발전하고 있다. 코팅의 방법도 다양해지고 있으며 가혹한 환경조건에서 매우 우수특성을 나타내고 있다. 용사 코팅은 다양한 분야에서 다양한 기능을 구현하기 위해 많이 사용되고 있다. 금속의 표면에 코팅층을 형성하기 위하여 특별한 금속 및 세라믹을 금속의 표면에 만들어 주는 용사는 그 모재의 제한이 적고 응용분야가 다양하여 많이 사용되고 있다. 특히 용사 코팅의 장점으로는 모재에 열변형 등을 일으키지 않으며 매우 효과적이고 경제적으로 코팅을 할 수 있는 장점이 있다^[1,2]. 그러나 용사는 코팅층이 극한 환경에서 탈락하기 쉽고 외부의 힘 및 충격에 의하여 손상을 입을 가능성이 크다.

반면에 금속 확산코팅은 아주 고온에서 이루어지며 원자단위에서 금속의 확산에 의해서 접합하기 때문에 코팅 층 표면의 강성이 매우 좋다. 따라서 충격이 심한 표면층에 대해서는 금속 확산 코팅이 널리 활용되고 있다.

본 연구에서는 제철공장의 제련과정에 사용되는 부품에 적용하기 위하여 최대 700°C 정도의 고온에서 장기적으로 사용이 가능하면서 내마모 및 부식에 대한 내구성을 가지는 표면 코팅 층에 대한 특성을 분석하였다. 현재까지 열차폐 코팅(thermal barrier coating: TBC)에 대한 재료 및 방법에 대한 연구가 많이 수행되었으며 높은 고온에서의 지속적인 기계적 특성을 나타내는 재료들도 많이 알려졌다^[3-5]. 그 대표적인 것이 ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 등이다. 특히 본 연구에서는 이러한 특성을 가지면서도 실제 현장에서 적용하는데

* Corresponding author. Tel.: +82-54-820-5677

Fax: +82-54-820-7655

E-mail address: hkcho@anu.ac.kr (Hee Keun Cho).

큰 장점으로 작용할 수 있는 제작비용 문제를 동시에 고려하였다. 비교적 저렴하면서도 고내열성, 내마모성, 부식 등에 대하여 우수한 기계적, 화학적 성질을 가지는 재료인 Al_2O_3 ^[5-6], Cr_2O_3 ^[7,8], WC-Ni^[9-11] 및 크로마이징^[12,13]에 대하여 그 특성을 평가하고 적용가능성을 평가하였다.

2. 본 론

2.1 코팅재료의 특성

코팅층의 기계적 특성은 코팅재료, 모재재료, 방법, 후처리 등 다양한 변수에 의해서 좌우된다. 그중에서도 가장 중요한 것은 코팅재료의 선택이다. 일반적으로 산업기계에서 가장 많이 요구되는 기계적 성질은 내마모성, 내열성, 내충격성, 산화 등이다. 본 연구에서 저비용으로 최대 700°C 정도의 환경에서 사용할 수 있는 내열성, 그리고 초속 10 m 정도의 송풍 바람에 실려 있는 모래에 의한 마모, 그리고 부식 등에 내구성을 가지는 코팅재료에 대하여 그 성능을 검증하였다. 이러한 환경은 제철공장의 예비처리 과정중 분말관을 소결하는 공정에 사용되는 부품에 적용하기 위한 것이다. 저비용으로 적용하기 위한 후보군으로 선택된 재료는 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WC-Ni 그리고 크롬에 의한 금속 확산 코팅이다. 각 재료에 의해 형성된 코팅 층의 특징은 다음과 같다.

Al_2O_3 는 세라믹 소재 중 가장 일반적으로 사용되는 저렴한 재료이다. 다이아몬드 다음가는 모스 9의 우수한 내마모성을 가지고 있는 재료이며 치밀하고 경도가 높다. 내열성, 내약품성, 기계적강도, 고온에서의 절연저항성, 우수하다. Al의 함량은 약 32%이다. 또한 다른 세라믹에 뒤지지 않는 물성외에 상대적으로 저렴하다는 장점을 지니고 있다. Cr의 성분은 약 9~30% 정도이며 상황에 따라 다르게 사용된다. Cr_2O_3 피막의 형성으로 내산화성 면에서도 우수한 내열성을 갖는다. 내열성에 대한 크롬의 우수한 물리적 성질, 즉 열팽창계수가 적고 열전도가 높다. 주로 부식방지 코팅에 많이 적용되고 있는 실정이다. WC는 미세한 입방형의 결정을 갖는 강회색의 분말으로써 비중은 약 16, 모스경도 9.8~9.9로써 거의 다이아몬드에 가까운 경도를 갖고 있다. 녹는점은 약 3,000°C이다. 이것은 그대로 연마제로 해서 사용하는 것도 있으나 분말에 소량의 Co 기타 결합제를 가하여 압축 성형한 후 소결해서 초경공구재로 사용하는 경향이 많다. 내마모성, 내열성, 내산화성에 뛰어나다. 크로마이징은 재료의 표면에 크롬을 침투 확산시키는 법으로서, 도금할 물건을 침투제인 크롬분말에 Al_2O_3 20~50%를 첨가하여 가열한다. 탄소함량이 낮은 강의 표면에 크롬을 침투시켜 철과 크롬의 합금 층을 만든다. 크로마이징은 열처리가 가진 경도, 내마모성 및 밀착력이 유지되고, 고온 내식성, 고온 내산화성, 저온 내식성 등의 특성을 가지고 있으며, 기계적 특성에 적합한 복합층의 형성이 용

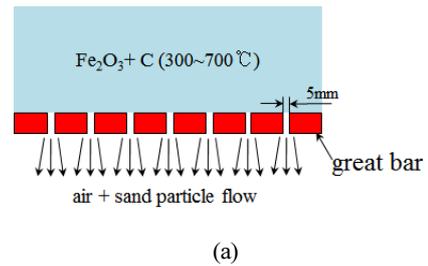


Fig. 1 Schematic draw of the coating structure application (a) and the real part layout (b)

이하다.

또한 복잡한 형상의 제품도 균일하게 코팅이 가능하다.

2.2 사용환경 조건

Fig. 1은 제철공장에서 철광석을 산화 소결하는 공정의 일부분을 나타낸다. 소결되는 철광석의 밑부분을 받치고 있는 그레이트바 (great bar)는 최대 700°C 정도의 내열성, 내마모성, 내산화성 및 기본적인 강도 등의 기계적 성질을 요구한다. 이 그레이트바에 적용하기 위해, 저비용의 코팅 재료 중에서 실제 작업환경에서 내구성을 가지기 위해 필요한 특성을 만족시키는 몇 가지 재료에 대해서 그 특성을 분석 하였다.

Fig. 1에서와 같이 그레이트바의 표면 윗 부분이 가장 취약하며 이곳에 코팅 층을 형성하여 실제 현장에 적용하고자 한다. 아랫 부분에서는 철광석과 코크스의 산화를 촉진하기 위하여 송풍기로 바람을 흡입한다. 5 mm 간격사이로 철광석과 모래의 작은 알갱이가 그레이트바의 표면에 충돌하면서 마모가 발생한다. 고온에서 송풍이 발생함으로써 고온산화가 발생한다. 이러한 환경에 적합하면서도 저렴한 코팅으로 적용가능성이 높은 후보군으로 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WC-Ni 및 크로마이징이 선택되었다. 모재는 크롬이 약 28% 정도 포함된 고크롬 내열강이다.

3. 실험

3.1 표면코팅 및 시험편

Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WC-Ni 및 크로마이징의 특성을 평가하기 위하여 표면층의 현미경촬영, 경도시험, 고온내마모시험, 샌드블라스트

시험, 열충격시험, 염수분무시험 등의 시험을 수행 하였다.

시험을 수행함에 있어서는 표면코팅을 한 것과 코팅을 하지 않은 것을 동일한 조건에서 시험하여 그 성능을 서로 비교하였다. 플라즈마 용사에 의해서 코팅 층을 형성하는 방법은 Fig. 2와 같다. 코팅층과 베이스 베이스메탈 층 사이의 열팽창에 의한 뒤틀림 방지 및 밀착력을 향상시키기 위하여 본드 코팅층 Ni₃Al을 약 30~50 μm정도의 두께로 버퍼 층을 형성한다. 이 층은 산화 및 마모에 저항성이 있으며 플라즈마에 의해서 분산되는 동안 발열반응이 일어나서 기지금속에 강한 접착력을 형성한다. 산화반응에 대해서는 약 800℃까지 저항성 있다.

내열충격성, 고온 마모성, 부식성 등의 성능을 평가하기 위하여 Table 1과 같이 시편을 준비하였다. 특히 ASTM G99-05에 따른 내마모시험을 수행하기 위한 고내마모성을 가진 핀은 크로마이징 한 핀을 사용하였다. 용사코팅은 제품설계 → 모재의 제작 → 마스

킹 → 모재 전처리 작업 → 제품 예열 → 용사코팅 → 사상 및 제품 연마 → 품질검사 → 제품시험 등의 순서로 진행됐다.

Fig. 4는 플라즈마 용사 코팅한 재료의 단면과 크로마이징한 표면 금속 조직을 나타낸다. 용사 층의 두께는 각각 Al₂O₃ 0.59 mm, Cr₂O₃ 0.34 mm, WC-Ni 0.16 mm로 하였다. 물리적, 화학적 성질이 다르고 또한 기계적 강도가 서로 다른 재료의 두께를 일정하게 하는 것은, 개별적인 성능 특성 및 코팅층과 비코팅층의 정성적 분석에는 큰 의미가 없다. 본 연구에서는 각 재료의 특성 및 코팅된 면과 코팅되지 않은 면의 표면적 특성을 분석하는데 중점을 두었다. 코팅층의 두께에 따라 내마모, 충격, 열 차단 등의 성능 수준이 틀리다. 이러한 두께의 변수는 매우 복잡하게 나타나므로 차후 연구에서 분석하기로 한다.

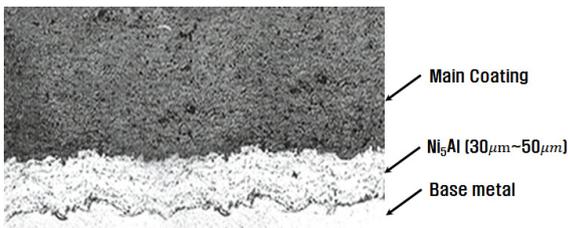


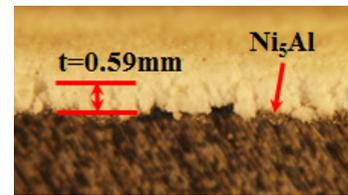
Fig. 2 The composition of coating layers



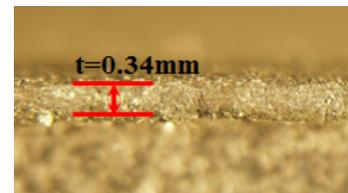
Fig. 3 Cromizing treated pin for wear test

Table 1 Specimen preparation for experiment

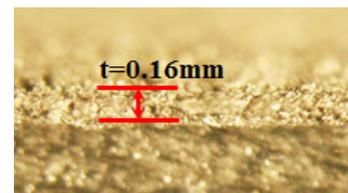
	No-coating	Chromizing	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	WC-Ni
Block					
Num.	12EA	12EA	12EA	12EA	12EA
Disk					
Num.	3EA	3EA	3EA	3EA	3EA



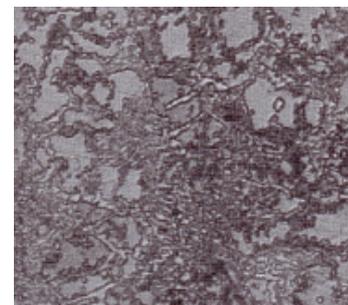
(a) (x50)



(b) (x50)



(c) (x50)



(d) (x100)

Fig. 4 Section views of plasma spray layer (a) Al₂O₃, (b) Cr₂O₃, (c) WC-Ni and micro-structure view of chromizing (d)

3.2 실험결과 및 고찰

현장 적용성 검토를 위한 예비시험으로써 경도시험, 고온내마모 시험, 샌드블라스트 시험, 열충격시험, 염수분무시험 등을 수행하였다.

i) 경도시험

경도 시험은 꼭지각이 136°인 사각뿔 다이아몬드 압입자를 사용한 비커스 경도를 측정하였다. 총 5회 측정 하여 평균값을 구하였다. 하중은 20 kgf 지속시간은 15초로 하였다. 경도 시험의 결과는 Table 2와 같다. 경도는 WC-Ni가 약 1,458 Hv 정도로 최고의 경도를 나타내었으며 코팅하지 않은 표면은 약 392 Hv 정도로 나타났다. 경도 측면에서는 WC-Ni 및 Cr₂O₃ 용사가 매우 우수함이 검증 되었다.

ii) 고온내마모 시험

고온내마모 시험은 한국산업기술시험원에서 ASTM G99-05의 방식에 의해서 시험을 수행하였다. 디스크 형태의 원판에 핀으로 압력을 가하고 회전을 시켜서 상대적인 마모량을 측정하였다. 시험의 온도는 150℃, 원판의 회전속도는 100 rpm, 선속도 236 mm/sec, 하중 90 N의 상태에서 시험이 수행되었다.

용사 코팅 및 크로마이징된 금속의 표면과 코팅이 전혀 되지 않은 상태의 표면과의 상대적인 마모량을 측정한다. 마모량은 마모깊이 및 마모되어서 손실되는 질량을 측정하여 두 가지 방법으로 측정하였다. Table 3에 마모시험의 전과 후의 시험의 상태를 나타내었다. 시험은 동일한 사이즈 및 재료(모재: 고크롬강)로 제작되었다.

핀-디스크 마모시험에 의한 결과를 Table 4에 나타내었다. 코팅하지 않은 고크롬강 모재인 경우는 약 2.55 g의 마모량에 마모의

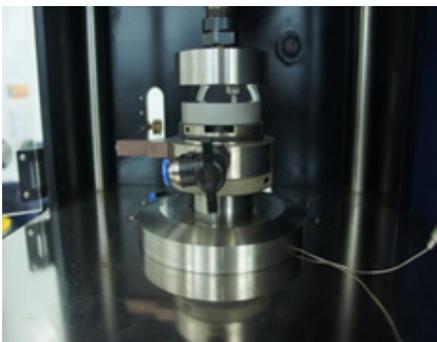


Fig. 5 Wear test machine of pin & disk at 150℃

Table 2 Vickers hardness test results

	No-coating	Chromizing	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	WC-Ni
Hv	392	462	569	1081	1458

깊이는 약 0.83 mm 정도로 나타났다. 반면 Cr₂O₃, WC-Ni, Al₂O₃ 및 크로마이징 모두 마모에 우수한 성질을 나타내었다. 특히 WC-Ni의 경우는 마모에 대해서 가장 강한 특성을 가지고 있었다. 코팅되지 않은 경우에 비해 마모량이 약 2.7% 정도 밖에 되지 않았다.

iii) 샌드블라스트시험

샌드블라스트 시험은 코팅층 표면의 탈락 정도를 정성적으로 파악하기 위하여 수행되었다. 미세한 모래입자를 고압으로 표면에 분사하여 표면 박막에 입자의 충돌에 의한 손상 정도를 평가하였다. 시험에서 고압 노즐 모래 분사 노출 시간은 120초로 하였으며, 같은 압력으로 동일한 조건에서 시험이 수행되었다.

Table 5에 샌드블라스트의 결과를 나타내었다. 동일한 직육면체의 시험에 대하여 시험을 수행하였고 시험후 50배의 배율로 관찰한 결과를 제시하였다. 샌드블라스트의 시험에 의한 표면손실율은 시각적인 측정에 의해 대략 다음과 같다. 비코팅층의 경우는 완전하게 100% 표면 손실이 일어났고, 크로마이징의 경우는 대략 5%, Al₂O₃는 약 50%, Cr₂O₃의 경우는 약 80%, WC-Ni는 표면손상이 거의 발생하지 않았다. 샌드 블라스트 시험에서는 크로마이징 한 시험의 성능이 좋게 나타났다. 이것은 예측된 결과이다. 크로마이징의 경우는 코팅층의 금속이 고온에서 모재에 원자 단위로 확산되었기 때문에 코팅층이 매우 견고하다. 반면 Cr₂O₃나 Al₂O₃는 코팅층이 모재 위에 부착되어 있기 때문에 상대적으로 외부 충격에 대하여 강도가 떨어진다.

iv) 열충격시험

열충격시험은 코팅 시료에 가열 급랭하는 열충격을 가해 도금의

Table 3 Pin & disk wear test results

	No-coating	Chromizing	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	WC-Ni
before					
after					

Table 4 Wear weight and depth results

Surface treatment	wear weight (g)	wear depth (mm)
No-coating	2.55	0.83
Chromizing	0.36	0.09
Al ₂ O ₃	0.50	0.30
Cr ₂ O ₃	0.25	0.08
WC-Ni	0.07	0.04

밀착성을 조사하는 방법으로 KS D 0254에 규정되어 있다. 시험은 대구부품시험연구원에서 수행하였으며 금속시편을 고온에서 저온으로 온도변화를 주어 금속의 박막 변화를 관찰하였다. 열 사이클은 200℃에서 30분간 유지이후 -60℃에서 30분간 유지하는 사이클이다. 온도 구배량이 $\nabla T = 260^\circ\text{C}$ 이다. 총 24사이클을 시험하였고 코팅층의 내열충격성을 시험하였다.

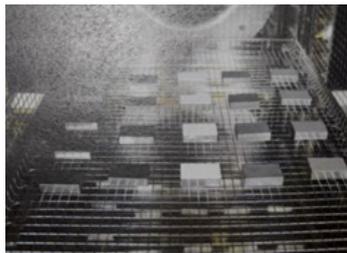
열충격시험에 있어서 시험된 코팅층 시편들은 전부 안전한 것으로 판명 되었다. Table 6에 나타난 것처럼 시험 전 과 후 코팅층의 물리적 변화는 확인 되지 않았다. 즉 열충격에 의한 코팅층의 탈락, 크랙 등에 대해서는 안전 하였다.

v) 염수분무시험(부식시험)

코팅층의 또 다른 역할은 부식방지에 대한 내구성을 가지는 것이다. 본 연구에서는 각 코팅 시편에 동일하게 염수분무 시험을 하였다. 부식은 다양한 환경조건에서 발생하게 된다. 특별한 성분이 함유된 가스, 유체, 고체 성분 등 매우 다양한 성분과 접촉했을 때 장기간에 걸쳐서 진행 된다. 하지만 본 연구에서는 금속에 있어서



(a)



(b)

Fig. 6 Thermal shock test: (a) out-view, (b) inside chamber

Table 5 Sandblast test results

	No-coating	Chromizing	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	WC-Ni
before (x50)					
after (x50)					

Table 6 Thermal shock test results

	No-coating	Chromizing	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	WC-Ni
before					
after					

Table 7 Salt water spray (corrosion) test results

	Before test	After test
No-coating		
Chromizing		
Al ₂ O ₃		
Cr ₂ O ₃		
WC-Ni		

가장 일반적이고 빠른 시간에 상대적인 부식의 정도를 파악할 수 있는 염수 분무 시험을 수행하였다.

288시간 동안 수행하였으며 수행결과는 시각적인 차이로만 판명하였다. 염수 분무시험에서는 코팅 처리되지 않은 원재료는 부식이 상당히 진행되었음을 알 수 있다. 다른 네 종류는 부식의 정도가 아주 작게 나타났다. 따라서 코팅막의 형성이 부식에 상당한 내구성이 있음을 확인하였다.

4. 결론

산업현장에서 최대 약 700℃의 온도와 지름 약 6 mm 이하의 입자충돌에 의한 마모, 부식 등의 환경에서 사용되는 제철공장의 부품에 적용하기 위해 몇 가지 표면코팅에 대해서 그 특성을 분석하였다. 용사에 의한 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC-Ni 및 금속확산 코팅인 크로마이징 네 가지 코팅에 대해서 경도, 고온 내마모, 표면 현미경 사진, 샌드블라스트, 열충격, 염수 분무시험을 수행하였다. 네 가지

코팅 모두 전반적으로 매우 우수한 특성을 나타내었다. 고온 내마모 시험에서는 특히 크로마이징과 WC-Ni 코팅이 매우 우수하였고, 부식에서는 Al_2O_3 코팅이 특히 우수하였다. 경도는 WC-Ni가 최고의 표면경도를 나타내었다. 제작 비용 면에서는 Al_2O_3 가 가장 저렴하였다. 따라서 실험을 통하여 규명된 특성을 활용하여 산업현장에서 필요로하는 가격 및 특성에 맞게 적절히 적용이 가능할 것이다.

본 연구에서 규명된 코팅의 종류 및 특징은 유사한 환경조건에서 최적의 코팅 후보군을 선택하거나 코팅의 특성을 활용하는데 있어서 훌륭한 기술적 자료가 될 수 있다.

References

- [1] Kawasaki, A., Watanabe, R., 1997, Evaluation of Thermomechanical Performance for Thermal Barrier Type of Sintered Functionally Graded Materials, *Composite Part B*, 28:B 29-35.
- [2] Cheon, J. P., Pyoun, Y. S., 2012, Evaluation Tool Life and Cutting Characteristics of Carbide Hob TiAlN Coating Surface Polishing Using Aero Lap Polishing Technology and Multi-con, *J. Kor. Soc. Manu. Tech. Eng.*, 21:5 848-854.
- [3] Teng, L. D., Wang, F. M., Li, W. C., 2000, Thermodynamics and Microstructure of Ti-ZrO₂ Metal-Ceramic Functionally Graded, *Materials Mater. Sci. Eng. A.*, 293 130-136.
- [4] Shanmugavelayutham, G., Kobayashi, A., 2007, Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Plasma Sprayed Functionally Graded Zirconia-Alumina Thermal Barrier Coatings, *Mater. Chem. & Phy.*, 103 283-289.
- [5] Li, C., Sun, B., Han, F., 2004, Characteristics of Microplasma Spraying of Al_2O_3 Ceramic Coatings, *J. Mater. Eng.*, 12 51-55.
- [6] Yang, K. Feng, J. Zhou, X., 2012, Microstructural Characterization and Strengthening-Toughening Mechanism of Plasma-Sprayed Al_2O_3 -Cr₂O₃ Composite Coatings, *J. Therm. Spray Tech.*, 21:5 1011-1024.
- [7] Wang, Y., Sun, Y., He, Y., 2004, Effect of Coating Structure on Microstructure and Properties of Cr₂O₃ Coatings, *Heat Treat. Metals.*, 29:12 7-9.
- [8] Goyal, D. K., Singh, H., Kumar, H., 2012, Slurry Erosive Wear Evaluation of HVOF-Spray Cr₂O₃ coating on Some Turbine Steels, *J. Therm. Spray Tech.*, 21:5 838-851.
- [9] Xu, J. S., Zhalg, X. C., Xuan, F. Z., 2013, Tensile Properties and Fracture Behavior of Laser Cladded WC/Ni Composite Coatings with Different Contents of WC Particle Studied by In-Situ Tensile Testing, *Mater. Sci. & Eng. Prop. Micro. Process. A.*, 560 744-751.
- [10] Jafari, J., Enayati, M. H., Saleha, M., 2013, Microstructural and Mechanical Characterizations of a Novel HVOF-Sprayed WC-Co Coating Deposited from Electroless Ni-P Coated WC-12Co Powders, *Mater. Sci. & Eng. Prop. Micro. Process. A.*, 578 46-53.
- [11] Lee, C. W., Han, J. H., Shin, M. C., Kwun, S. I., 2009, Effects of Power Mixing on the Mechanical Properties of Thermally Sprayed WC-Co-Cr Coating Layers, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 47:5 290-296.
- [12] Lin, N., Xie, F., Yang, H., 2012, Assessments on Friction and Wear Behaviors of P110 Steel and Chromizing Coating Sliding Against Two Counterparts Under Dry and Wet Conditions, *Appl. Surf. Sci.*, 258:11 4960-4970.
- [13] Kim, S. G., Park, Y. J., Yeo, K. H., 2012, Corrosion Resistance and Low Friction Property of Sintered Steel Parts via Chromizing Treatment, *Kor. J. Met. Mater.*, 50:11 809-816.