한국동력기계공학회지 제18권 제6호 pp. 40-44 2014년 12월 (ISSN 1226-7813)
Journal of the Korean Society for Power System Engineering http://dx.doi.org/10.9726/kspse.2014.18.6.040
Vol. 18, No. 6, pp. 40-44, December 2014

HVOF 용사법에 의해 제조된 WC계 합금 코팅층의 방식특성(II)
- 알칼리 용액에서의 분극특성 -
Anti-Corrosion Characteristics of WC-based Alloy Coatings Fabricated by HVOF Process
- Polarization Characteristics in Alkaline Solution -

김태용* · 김영식**† · 김재동***
Tae-Yong Kim*, Yeong-Sik Kim**† and Jae-Dong Kim***

(접수일 : 2014년 08월 13일, 수정일 : 2014년 10월 08일, 채택확정 : 2014년 10월 10일)

Abstract: The purpose of this paper is to investigate polarization characteristics of WC-based alloy coatings in alkaline solution. The coatings were fabricated with WC-CrC-Ni, WC-Co-Cr and WC-Co composite powders by HVOF process. Corrosion tests of coatings and substrate were carried out using potentiostat/galvanostat at solution with pH 8 and pH 13. Corrosion potential(Ecorr) and corrosion current density(Icorr) could be studied from polarization curve, and corrosion behavior was analyzed by SEM and EDS. WC-Co-Cr coating and WC-CrC-Ni coating showed more favorable anti-corrosion characteristics than WC-Co coating and substrate at solution with pH 8 and pH 13.

Key Words : High Velocity Oxygen Fuel(HVOF), WC-based Alloy Coating, Polarization Curve, Corrosion Potential, Corrosion Current Density

1. 서 론

HVOF 용사법에 의해 제작된 WC계 합금 코팅층은 기공이 적고, 높은 밀도와 좋은 접착강도를 가지고 있어 기계 · 자동차, 석유 · 화학, 조선 · 해양플랜트 등의 많은 산업 분야에 적용되고 있다. 그러나 WC계 합금에 대한 학술적 연구의 대부분은 기계적 특성에 관한 것으로 석유 · 화학 및 조선 · 해양플랜트 산업에서 문제가 되고 있는 부식이나 방식에 관한 연구는 그리 많지 않은 현실이다.

저자들은 이전 연구[1]에서 WC-Co-Cr, WC-CrC-Ni 및 WC-Co 3종류의 WC계 합금 코팅층의 내산성 특성에 대한 연구를 수행한 바 있다. 그 결과 pH 2의 강산성 분위기에서는 내부 바인더(binder)의 화학적 특성과 부식환경간의 작용으로 인해 WC-Co-Cr 코팅층이 가장 양호한 방식특성을 가지며, pH 6의 약산성 분위기에서는 바인더의

**† 김영식(교신저자) : 부경대학교 기계자동차공학과
E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6155
*김태용 : 부경대학교 대학원
***김재동 : 경상대학교 해양산업연구소

**† Tae-Yong Kim(corresponding author) : Department of Mechanical & Automotive Engineering, Pukyong National University.
E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6155
*Yeong-Sik Kim : Graduate School of Pukyong National University.
***Jae-Dong Kim : Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University

Table 1 Chemical compositions of WC Alloy powder used(wt%)

Powder	Powder size(μm)	C	Cr	Ni	Co	O	Fe	W
WC-CrC-Ni	15~45	7.3	21	8	-	0.2	0.3	Bal.
WC-Co-Cr	15~45	6	5	-	11	0.2	0.3	Bal.
WC-Co	15~45	5.8	-	-	13.5	-	0.2	Bal.

Table 2 Spray condition of HVOF process

Fuel rate (gph)	6.5
Oxygen gas flow (scfh)	2080
Carrier gas flow (scfh)	23
Spray distance (mm)	380

내식성이 뛰어난 WC-CrC-Ni 코팅층이 가장 양호한 방식특성을 나타내는 것을 확인하였다.

본 연구는 WC계 합금 코팅층의 내알칼리 특성에 관한 것으로서, HVOF 용사법에 의해 WC계 합금 코팅층을 제작하고 분극 실험을 통해 알칼리 분위기하에서의 방식특성 및 부식거동을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 용사재료는 WC-CrC-Ni, WC-Co-Cr 및 WC-Co 3종류로써 각 코팅재료의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 일반 구조용강인 SS400인 기지재에 JP-5000을 사용하여 Table 2과 같은 조건으로 WC계 합금 코팅층을 제작하였다. 연료는 Kerosene을 사용하였으며, carrier gas로는 질소를 사용하였다. 단위는 유효숫자의 모호함을 피하기 위해 장비 메뉴얼에 기재된 단위를 그대로 사용하였다. 부식실험은 Gamry사의 CMS 100을 사용하여 scan rate 1mV/sec로 동전위 분극실험을 실시하였다. 기준전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode : SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 이상에서 기술한 내용은 이전 연구의 것과 같으며 동일한 조건하에서 수행한 것이다. 시험용액은 염화나트륨(NaCl) 5% 용액에 수산화나트륨(NaOH)를 사용하여, pH 8인 약알칼리와 pH 13인 강알칼리인 부식환경을 조성하였다. 부식시험 후 그 미세구조와 부식면을 SEM과 EDS를 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

변곡점에서의 부식전위는 기계 재료와 구조물의 주어진 부식환경에 대한 저항성에 따라 나타나게 되며, 저항성이 높을수록 변곡점의 부식전위는 높은 값을 가진다. 또한 변곡점에서의 부식전류밀도는 부식이 일어날 때 코팅층에 흐르는 전류의 양을 나타내며, 전류의 양이 많을수록 초기 부식속도가 빠르다는 것을 의미한다. Table 3는 3종류의 WC계 합금 코팅층의

부식전위(Ecorr)와 부식전류밀도(Icorr)를 나타낸 것이다. 전반적인 부식전위를 살펴보면 약산성인 pH 8에서보다 강산성이 pH 13에서의 부식환경이 더욱 가혹하기 때문에 pH 13에서의 부식전위가 pH 8에서의 부식전위보다 더 낮게 나타난다. pH 8에서는 WC-Co-Cr 코팅층이, pH 13에서는 WC-CrC-Ni 코팅층의 값이 가장 높은 부식전위를 나타내고 있다. 이러한 결과는 pH 8에서는 WC-Co-Cr 코팅층이, pH 13에서는 WC-CrC-Ni 코팅층이 다른 코팅층들에 비해 상대적으로 양호한 초기방식특성을 가지고 있다는 것을 의미한다. 한편 3종류의 WC계 합금 코팅층과 기지재 모두 pH 8에서보다 pH 13에서 더 높은 값을 나타낸다. 부식전위와 마찬가지로 더 가혹한 환경인 pH 13에서 상대적으로 높은 부식전류밀도가 나타나며, 이는 부식속도가 더 빠르다는 것을 의미한다.

pH 8에서의 3종류의 WC계 합금 코팅층과 기지재의 분극곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

WC-Co-Cr 코팅층과 WC-CrC-Ni 코팅층이 WC-Co 코팅층과 기지재보다 상대적으로 높은 부식전위와 낮은 부식전류밀도를 나타내고 있어 초기방식효과가 더 양호한 것으로 판단된다. 또한 부식이 진행됨에 따라 같은 전위에서 다른 코팅층들에 비해 더 낮은 부식전류밀도를 나타내고 있으므로 전반적으로 더 우수한 방식효과를 가짐을 알 수 있다. 또한 WC-Co-Cr 코팅층과 WC-CrC-Ni 코팅층은 부식이 진행되는 양상도 비슷하여 pH 8의 환경하에서의 방식특성은 거의 유사할 것으로 판단된다. 반면 기지재의 경우 변곡점에서의 부식전위와 부식전류밀도는 WC-Co 코팅층보다 더 작은 값을 나타내지만 9.0×10^{-4} A/cm^2 부근에서 부식전위당 부식전류밀도가 역전되는 현상이 일어나게 된다. 뿐만 아니라 8.0×10^{-3} A/cm^2 부근에서는 부동태피막이 형성되면서 기지재보다 양호한 부식특성을 나타낸다. WC-Co 코팅층의 경우 코팅시 WC 입자들이 용융, 산화 등에 의해 WC, W_2C, W, η상 및 순수 Co상 등 여러 가지 상의 형태로 존재하게 된다[2]. 이러한 미세조성의 차이로 인한 갈바닉 부식이 일어나게 되어 초기방식특성이 떨어지게 되지만, 부식이 진행됨에 따라 코팅층의 미소 갈바닉 부식이 완료된 후에는 코팅층에 부동태 피막을 형성하여 내식성이 증가하게 된다. WC-Co-Cr 코팅층과 WC-CrC-Ni 코팅층이 WC-Co 코팅층보다 더 양호한 방식특성을 나타내는 이유는 WC계 합금 코팅층 내부에 바인더(binder)로 작용하는 입자들 때문이다. WC계 합금 코팅층의 바인더는 주로 화학적 특성을 결정지으며, WC계 합금 코팅층에 Cr 입자가 포함되어 있을 경우 표면의 바인더에는 Cr 산화물인 Cr_2O_3가 생성된다. 따라서 WC-CrC-Ni 코팅층과 WC-Co-Cr 코팅층의 경우 Cr 입자의 부동태 형성으로 인한 내식성이 향상되게 된다.

Fig. 2는 pH 13에서의 3종류의 WC계 합금 코팅층과 기지재의 분극곡선이다. WC-CrC-Ni 코팅층의 부식전위는 다른 코팅층에 비해 높으며, 부식이 진행됨에 따라 부식전류밀도는 낮게 나타내는 것으로 보아 3종류의 WC계 코팅층 중에서는 WC-CrC-Ni 코팅층이 가장 양호한 방식특성을 가짐을 알 수 있다. 하지만 가장 먼저 부동태 영역

Table 3 Inflection point of Ecorr and Icorr from polarization curves in various condition

Test condition	pH	Ecorr(V)	Icorr(A/cm^2)
substrate	8	-0.566	5.4229×10^{-8}
WC-CrC-Ni		-0.366	3.282 × 10-7
WC-Co-Cr		-0.359	1.150×10^{-8}
WC-Co		-0.900	4.252 × 10-7
substrate	13	-0.824	1.496×10^{-7}
WC-CrC-Ni		-0.776	6.209×10^{-8}
WC-Co-Cr		-0.840	6.157×10^{-8}
WC-Co		-1.03	2.896×10^{-5}

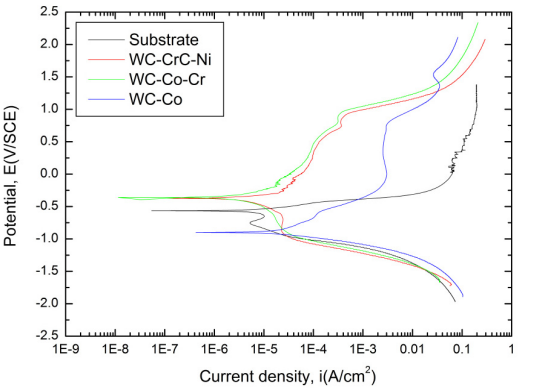

Fig. 2 Polarization curves of WC-based alloy coatings at pH 8

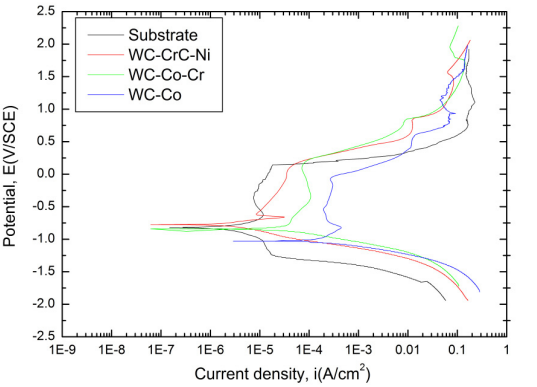

Fig. 2 Polarization curves of WC-based alloy coatings at pH 13

이 관찰되는 것은 기지재이며, 그로 인해 5.0×10^{-5} A/cm^2 부근까지의 내식성은 기지재가 오히려 더 양호하다. 그러나 WC-CrC-Ni 코팅층과 WC-Co-Cr 코팅층의 부동태 영역이 나타난 이후 부식전류밀도 값이 역전되어 5.0 × 10-5 A/cm2 부근에서부터는 WC-CrC-Ni 코팅층과 WC-Co-Cr 코팅층이 더 뛰어난 방식특성을 가지게 된다. 이와 같이 부식초기에 3종류의 WC계 합금 코팅층보다 기지재의 방식 특성이 상대적으로 양호하게 나타나는것은 강알칼리 용액에서 WC 코팅층 내에 생성된 WC, W2C, W, η상 및 순수 Co상 등으로 인한 미소 갈바닉 부식에 의해 입계 부식이 많이 일어나기 때문이다3). 입계부식이 일어나면 결정립계에서 부식생성물이 발생하게 되고 부식이 심화되면 결정립자가 떨어지게 된다. A. M. Human는 WC계 합금 코팅층에 대한 알칼리용액에서의 부식실험에서 모든 실험용액에서 W가 다량으로 검출되며, Co가 포함되어 있는 코팅층의 경우에는 Co가 검출되는 것을 확인한 바 있다[4].

Fig. 3은 pH 8 및 pH 13에서 부식실험을 실시한 3종류의 WC계 합금 코팅층의 단면 SEM 사진이다. 전반적으로 약알칼리인 pH 8에서보다 강알칼리인 pH 13에서 부식이 조금 더 많이 진행되었음을 확인할 수 있다. WC-Co 코팅층의 경우 pH 8, pH 13모두에서 다른 두 코팅층보다 부식이 많이 진행되었음을 확인할 수 있으며, 부식으로 인한 기지재의 팽창을 관찰할 수 있다. 이는 앞의 Fig. 1과 Fig. 2에서 설명한 것과 잘 부합하는 결과이다. 코팅층내에 기공이나 크랙과 같은 결함이 있을 경우 모세관현상에 의하여 용액을 코팅층 내부까지 흡수하여 기공이나 크랙에 있는 산소와 반응하여 부식전지를 형성한다. 따라서 공식이나 틈부식이 일어나게 되어 코팅층 표면 뿐만 아니라 내부까지 함께 부식이 일어난다. 또한 내부에서 생긴 부식은 부식생성물의 부피팽창으로 코팅층에 또 다른 결함을 야기하게 된다[5]. 특히 산성용액에서보다 알칼리 용액에서 이와 같은 부식이 많이 일어나는 것은 OH^-이온이 코팅입자들의 계면으로 형성된 미세한 관통기공으로 침투하여 기지재까지 부식이 일어나기 때문이다.

WC-CrC-Ni 코팅층의 경우 Cr_2C_3 입자는 코팅시 고속으로 충돌하여 WC 코팅층에 미소 크랙을 남기게 되거나 혹은 Cr_2C_3 입자자체의 결함을 야기할 수 있기 때문에 내부결함이 더욱 많아지게 되

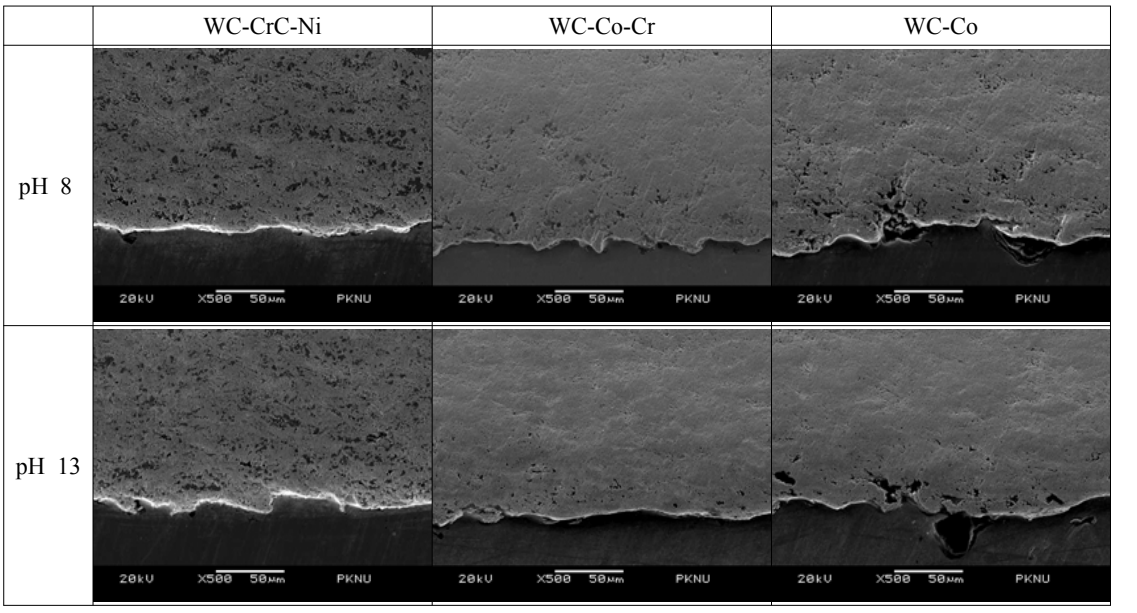

Fig. 3 Microstructure of WC-based alloy coating layer after corrosion test at pH 8 and pH 13

고 그로 인해 내부의 미소 갈바닉 부식은 더욱 가속화 된다. 이는 Fig. 4에 나타낸 WC-CrC-Ni 코팅층에 생성된 미소 크랙을 보여주는 사진으로도 확인할 수 있다. 이전 연구와 마찬가지로 Cr_2C_3 입자주위에 미소크랙이 형성된 것(①), 용융입자간의 충돌로 인해 Cr_2C_3 자체가 파괴되어 크랙이 형성된 것(②) 그리고 코팅층 내부에 기공이 형성된 것(③)을 볼 수 있다.

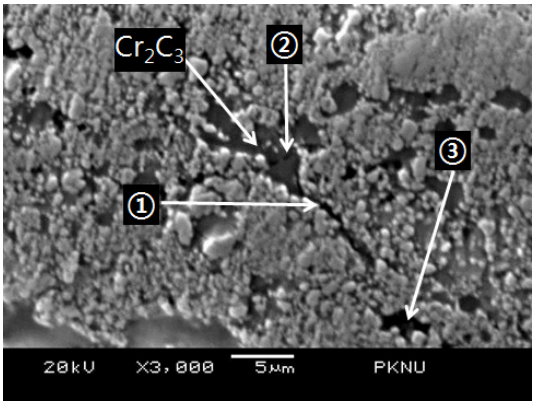

Fig. 4 Microcrack and pore in WC-CrC-Ni coating layer

4. 결 론

본 연구에서는 HVOF 용사법에 의해 3종류의 WC계 합금 코팅층을 제작하고, 분극 실험을 통해 알칼리 분위기하에서의 방식특성 및 부식거동을 분석하였다. 주요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) pH 8의 약알칼리 분위기에서는 WC-Co-Cr 코팅층과 WC-CrC-Ni 코팅층이 기지재와 WC-Co 코팅층보다 더 양호한 방식특성을 나타내었다.

2) 기지재의 경우 부식전위의 변화 없이 지속적으로 부식이 진행되는 반면 WC-Co 코팅층의 경우 모든 코팅층에 부동태 영역이 나타났으며, 9.0×10^{-4} A/cm^2 부근에서부터 기지재보다 더 우수한 방식특성을 나타내었다.

3) 강알칼리인 pH 13의 분위기에서는 모든 시험편에서 부동태 영역이 나타났다. OH^- 이온의 효과로 부식전류밀도 5.0×10^{-5} A/cm^{2}까지는 기지재의 내식성이 더 양호하게 나타났다. 부식전류밀도가 이보다 큰 경우에는 WC-CrC-Ni 코팅층과 WC-Co-Cr 코팅층이 기지재보다 상대적으로 뛰어난 방식특성을 나타내었다.

참고문헌

1. T. Y. Kim, Y. S. Kim, 2014, "Anti-Corrosion Characteristics of WC-based Alloy Coatings Fabricated by HVOF Process", Journal of The Korean Society for Power System Engineering, Vol. 18, No. 4, pp. 72-77.
2. M. Bjordal, 1995, "Combined erosion and corrosion of thermal sprayed WC and CrC coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 70, pp. 215-220.
3. F. J. J. Kellner et al., 2011, "TEM and ToF-SIMS studies on the corrosion behavior of vanadium and chromium containing WC‐Co hard metals in alkaline solutions ", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 29, pp. 376-383.
4. A. M. Human and H. E. Exner, 1996, "Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals", Materials Science and Engineering, Vol. 209, pp. 180-191.
5. T. Rogne. et al., 1996, "The importance of corrosion on erosion-corrosion performance of themal spray ceramic-metallic coating", the 9th International Conference on Thermal Spray, pp. 207.