

# 후열처리한 니켈기 자용성 합금 코팅의 알칼리 용액에서의 분극특성

## Polarization Characteristics of Heat-treated Ni-based Self-flux Alloy Coating in Alkaline Solution

김태용\* · 김재동\*\* · 김영식\*\*\*†

Tea-Yong Kim\*, Jea-Dong Kim\*\* and Yeong-Sik Kim\*\*\*†

(접수일 : 2013년 07월 16일, 수정일 : 2014년 02월 18일, 채택확정 : 2014년 03월 04일)

**Abstract:** The purpose of this paper is to investigate polarization characteristics of heat-treated Ni-based self-flux alloy coating in alkaline solution. Ni-based self-flux alloy powder was sprayed to a steel substrate using flame spray process, and heat treatments were performed in a vacuum furnace at 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C. After heat treatments, corrosion tests were carried out using potentiostat/galvanostat at solution with pH 8 and pH 13. Corrosion potential( $E_{corr}$ ) and corrosion current density( $I_{corr}$ ) could be analyzed from polarization curve. Anticorrosive effect of heat-treated coating at solution with pH 8 was relatively greater than at solution with pH 13. Heat-treated coating at 1100°C showed the greatest anti-corrosion characteristics in alkaline solution.

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

### 1. 서 론

니켈기 자용성 합금은 Ni와 Cr을 주성분으로 하며, 용접을 강하시키는 B와 유동특성을 증가시키는 Si 등이 포함된 합금으로써 코팅후 후열처리를 하도록 설계된 용사재이다. 화염용사법으로 제작되는 코팅층에는 산화물, 미용융입자 및 기공 등이 존재하며 또한 기지재와 코팅층간의 결합강도가 낮은 단점이 있지만, 후열처리 과정에서 코팅층의 표면에 얇은 flux층을 형성하여 내부의 산

화물, 미용융입자, 기공 등을 제거하고 기지재와 코팅층간의 밀착성을 증가시킨다. 니켈기 자용성 합금 코팅층은 고온용 보일러, 열교환기, 고온 압연롤, 팬 블레이드, 터빈, 선박용 밸브, 내연기관의 로커암 등 내식성, 내마모성 및 내고온산화성이 요구되는 기계장치류에 주로 사용되고 있으며, 점차 그 적용범위를 넓혀가고 있다.<sup>1-3)</sup> 이러한 이유로 니켈기 자용성 합금 코팅에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나, 이들 연구는 주로 피로강도, 경도, 내마모성 등과 같은 기계적 특성에 관한

\*\*\*† 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

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

\*\*Jea-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

것으로 전기화학적 특성, 특히 후열처리로 인한 방식특성에 관한 연구는 그다지 많지 않다.<sup>4,6)</sup>

저자들은 이전 연구<sup>7)</sup>에서 후열처리한 코팅층의 내산성 특성에 대한 연구를 수행한 바 있다. 그 결과 1100℃로 후열처리한 시험편이 가장 양호한 방식특성을 나타내었으며, 약산성인 pH 6에서보다 강산성인 pH 2에서 상대적으로 더 뛰어난 방식특성을 가지는 것을 확인하였다. 본 연구는 후속연구로서 니켈기 자용성 합금 코팅층의 알칼리 용액에서의 분극특성을 분석한 것이다. 화염용사법을 이용하여 제작된 니켈기 자용성 합금 코팅층을 4가지 조건으로 처리온도를 달리하여 후열처리를 실시하고, 이 코팅층에 대한 부식시험으로 분극곡선을 구해 후열처리 조건이 니켈기 자용성 합금의 방식특성에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용된 용사재료는 니켈기 합금 분말인 16CNS로서 그 조성은 Table 1과 같다. 기지재는 SS400을 사용하였으며, flame spray system을 이용하여 기지재의 표면에 Table 2와 같은 조건으로 코팅하였다. 단위는 유효숫자의 모호함을 방지하기 위해 장비설명서에 기재된 것을 그대로 명시하였다. 후열처리는 진공로를 사용하여 80 0℃, 900℃, 1000℃, 1100℃의 4가지 조건하에서 실시하였다. 각 온도에 이르기까지의 승온 시간 및 각 온도에서의 유지시간은 각각 60분으로 하였다.

부식시험은 potentiostat/galvanostat인 CMS 100과 PC를 사용하여 scan rate 1mV/sec로 측정하였다. 기준전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode : SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 시험용액은 염화나트륨(NaCl) 5% 용액에 수산화나트륨(NaOH)를 사용하며, pH 8인 약

Table 2 Spray condition

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

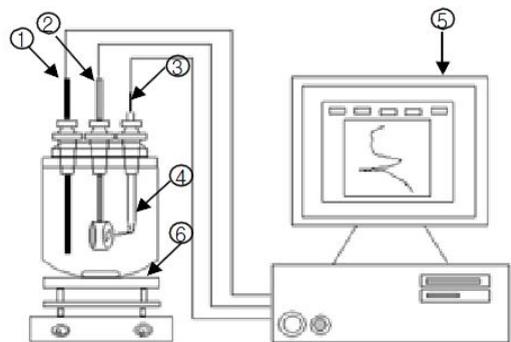


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

알칼리와 pH 13인 강알칼리인 부식 환경을 조성하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 부식시험장치의 개략도를 나타낸 것이다. ①은 보조전극, ②는 시험편, ③은 기준전극, ④는 루틴관, ⑤는 컴퓨터, ⑥은 회전교반기이다. 부식시험이 끝난 시험편은 SEM과 EDS를 통해 미세구조와 부식면을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 3은 기지재, as-sprayed 코팅층 및 후열처리한 코팅층의 부식전위( $E_{corr}$ )와 부식전류밀도( $I_{corr}$ )를 나타낸 것이다. 재료 혹은 구조물의 주어진 부식 환경에 대한 저항성이 높을수록 변곡점의 부식전위는 높게 나타난다. pH 8에서의 부식전위를 살펴보면 후열처리 온도가 높아짐에 따라서

증가하는 것을 확인할 수 있다. 후열처리를 하지 않은 as-sprayed 코팅층과 완전하게 재용융이 되지 않은 800°C 및 900°C로 후열처리한 코팅층의 부식전위는 공식이나 틈부식에 의해 1000°C, 1100°C로 후열처리한 코팅층의 부식전위보다 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 1000°C 및 1100°C로 후열처리한 코팅층에서는 부분적인 재용융 혹은 완전한 재용융이 일어나 입자간 계면, 기공 및 미용융 입자 등이 감소하거나 혹은 사라지게 되어 공식 및 틈부식의 발생 가능성이 현저히 감소함으로써 더 높은 부식전위를 나타내게 된다. pH 13의 조건에서도 pH 8에서와 같은 이유로 후열처리 온도가 올라갈수록 부식전위가 더 높게 나타난다.

변곡점의 부식전류밀도 또한 후열처리 온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 코팅층의 결함이 감소할수록 초기부식량이 적어진다는 것을 의미한다.

Fig. 2는 기지재와 as-sprayed 코팅층의 분극곡선을 나타낸 것이다. pH 8에서 기지재의 부식전위는 증가하지 않고 부식전류밀도만 증가하여 부식이 진행되는 양상을 보이는 반면, as-sprayed 코팅

층의 경우 부식전위와 부식전류밀도가 함께 증가하는 양상이 나타났다. 그러나 변곡점에서의 부식전위는 기지재에 비해 as-sprayed 코팅층이 더 낮고, 부식전류밀도는 더 높은 값을 나타내는데, 이것은 부식 초기의 방식특성은 as-sprayed 코팅층보다 기지재가 상대적으로 더 양호한 초기방식특성을 갖는다는 것을 의미한다. 그 이유는 전술한 바와 같이 as-sprayed 코팅층에서 공식이나 틈부식이 발생함으로써 더 취약한 부식환경에 노출되기 때문인 것으로 판단된다. 약  $9 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$  부근에서 코팅층의 부식전위가 기지재의 부식전위보다 높아지는 영역이 나타나는데, 이것은 부동태 피막이 형성되는 과정으로 사료된다. 강알칼리인 pH 13에서는 기지재와 as-sprayed 코팅층 모두 부동태 영역이 형성되었다. 이것은 철과 니켈이 강알칼리 환경에서 부동태 피막을 형성하는 것으로 알려진 사실과 잘 부합하는 결과이다. 하지만 pH 8에서와 마찬가지로 코팅층의 결함들로 인해 상대적으로 부식에 더 취약한 결과가 나타났다.

Fig. 3은 온도를 달리하여 후열처리한 코팅층을 약 알칼리용액인 pH 8에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. 800°C 및 900°C로 후열처리한 코팅층의 경우에는 재용융이 원활하게 일어나지 않기 때문에 서로 비슷한 부식 진행양상을 나타낸다. 하지만 후열처리 온도가 높아짐에 따라 부식전위의 값이 커지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 800°C로 후열처리한 것보다는 900°C로 후열처리한 것이 더 좋은 방식특성을 가진다는 것을 의미한다. 또한 같은 전위에서 1100°C의 부식전류밀도 값이 가장 낮다는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 후열처리가 완벽하게 되었을 때 가장 뛰어난 방식특성을 나타낸다는 것이다.

Fig. 4는 온도를 달리하여 후열처리한 코팅층을 강알칼리용액인 pH 13에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3의 결과와 마찬가지로 후열처리 온도가 높아질수록 부식전위의 값이 커지는데, 1100°C로 후열처리한 코팅층의 부식전위가 가장 높으며, 같은 부식전위에서의 부식전류밀도 또한 가장 낮은 값을 나타내어 이 온도로 후열처리한 코팅층이 초기방식특성뿐만 아니라 부식이 지속되

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

Test condition	Ecorr(V)	Icorr(A/cm <sup>2</sup> )
Substrate pH 8	-0.636	$9.967 \times 10^{-6}$
As sprayed pH 8	-0.934	$8.634 \times 10^{-6}$
800°C pH 8	-0.791	$9.808 \times 10^{-6}$
900°C pH 8	-0.692	$7.742 \times 10^{-7}$
1000°C pH 8	-0.604	$7.824 \times 10^{-7}$
1100°C pH 8	-0.568	$7.902 \times 10^{-7}$
Substrate pH 13	-0.659	$8.589 \times 10^{-7}$
As sprayed pH 13	-1.02	$9.904 \times 10^{-6}$
800°C pH 13	-0.868	$8.141 \times 10^{-6}$
900°C pH 13	-0.748	$6.902 \times 10^{-6}$
1000°C pH 13	-0.67	$8.268 \times 10^{-7}$
1100°C pH 13	-0.468	$5.455 \times 10^{-8}$

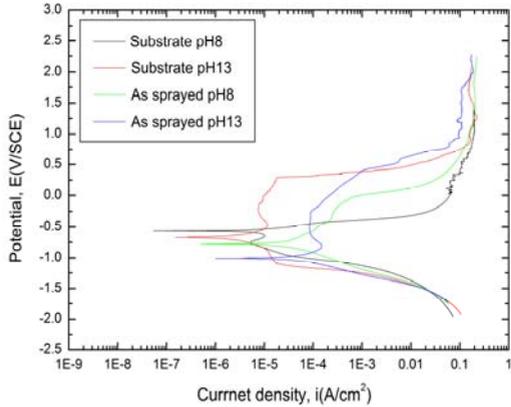


Fig. 2 Polarization curves at pH 8 and pH 13 of substrate and as-spray coating

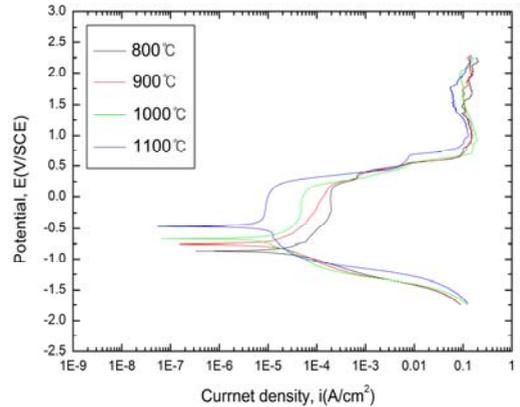


Fig. 3 Polarization curves at pH 13 of Ni-based alloy coating after heat treatment

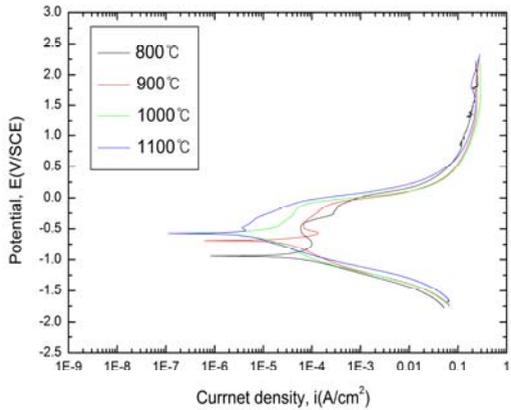


Fig. 3 Polarization curves at pH 8 of Ni-based alloy coating after heat treatment

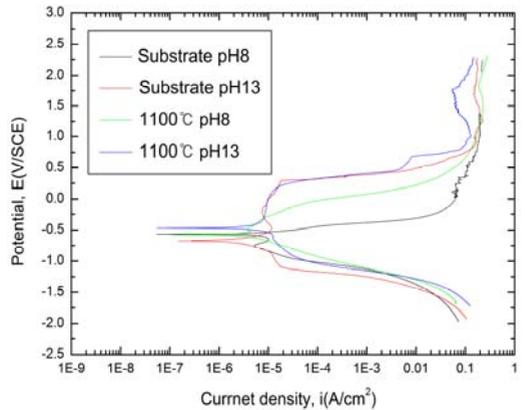


Fig. 5 Polarization curves at pH 8 and pH 13 of substrate and Ni-based alloy coating after heat treatment

는 동안에도 가장 뛰어난 방식특성을 나타낸다고 할 수 있다. 또한 Fig. 4에서 대부분의 경우에 부동태 영역이 나타났음을 확인할 수 있다. W. Liang의 연구논문<sup>8)</sup>에서 다공성인 금속이라 할지라도 부식생성물 필름은 금속 표면뿐만 아니라 내부 기공 주위에도 형성되기 때문에 부동태 피막이 형성될 수 있다고 보고한 바 있는데, 본 실험에서도 재용융처리가 완전하게 일어나지 않은 코팅층에서도 부동태 피막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 기지재와 1100 °C로 후열처리한 코팅층의 분극곡선을 나타낸 것이다. pH 8에서 기지재와

코팅층의 부식전위와 부식전류밀도는 유사한 값을 가지며 또한 부식이 진행되는 양상도 비슷하지만, 기지재에 비해 코팅층의 전류밀도가 더 낮게 나오는 것으로 보아 코팅층의 방식특성이 상대적으로 양호한 것으로 생각된다. pH 13에서의 특성은 기지재에 비해 코팅층의 부식전위가 더 높지만 부식이 진행되는 양상과 부식전류밀도의 값은 거의 유사하다. 다만 기지재의 변곡점에서의 부식전위가 코팅층보다 더 낮기 때문에 부식 환경이 기지재의 변곡점에서의 부식전위 -0.671V와 코팅층의 부식전위 -0.468V 사이라면 코팅층이

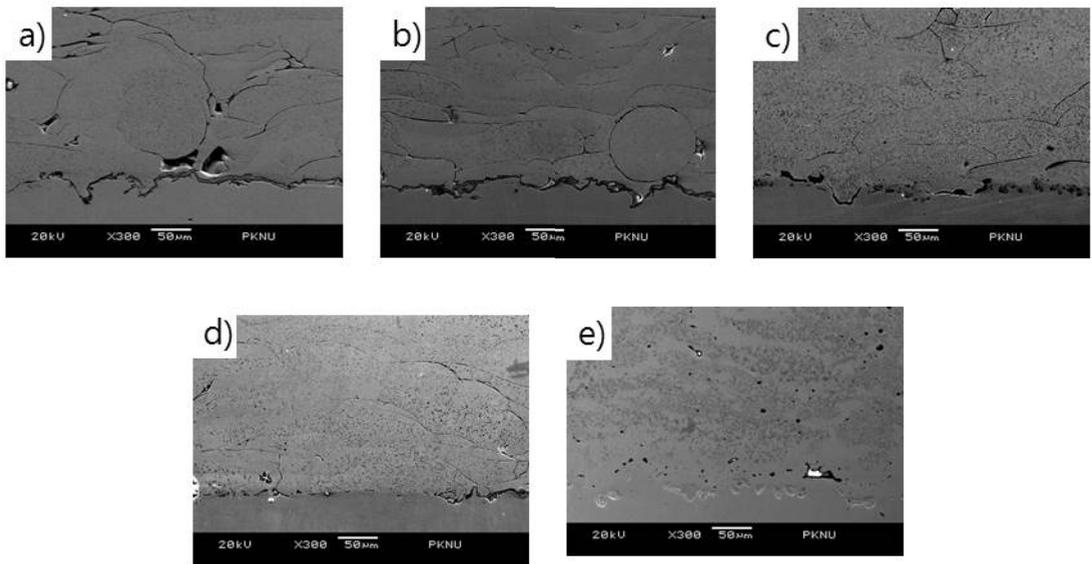


Fig. 6 Microstructure of Ni-based alloy coating layer after corrosion test at pH 13 :  
a) as-sprayed, b) 800°C, c) 900°C, d) 1000°C, e) 1100°C

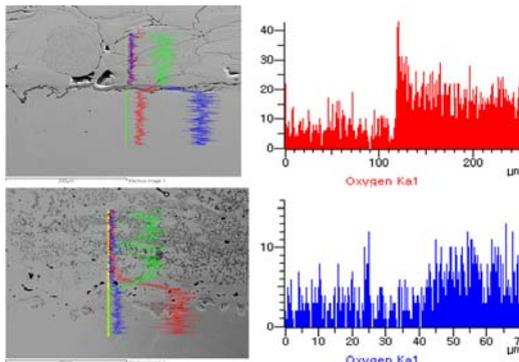


Fig. 7 Line profile of as-sprayed coating layer after corrosion test at pH 13

기지재를 방식하는데 효과가 있다고 할 수 있다.

Fig. 6은 후열처리 온도를 달리한 코팅층을 pH 13에서 부식시험을 실시한 후, 그 단면을 촬영한 SEM 사진이다. as-sprayed 코팅층과 800°C 및 900°C로 후열처리한 코팅층은 splat간의 계면이 뚜렷하게 관찰된다. 1000°C로 후열처리한 코팅층에서는 미용융된 입자들이 용융되었다는 것과 splat간의 계면 또한 점차 희미해지는 모습을 확인할 수

있다. 1100°C의 경우에는 splat간의 계면이 거의 사라지고, 용융된 입자의 내부유동이 일어나며, 또한 코팅층과 기지재간의 계면이 없어지는 것을 확인할 수 있다. 계면에 보이는 큰 기공은 오버퓨징(over fusing)으로 인한 결과이며, 오버퓨징을 하게 되면 내부가스들이 모여 하나의 거대한 기공을 형성하게 되는데 H. J. Kim의 연구논문<sup>9)</sup> 등에서 동일한 현상이 관찰되었다고 보고한 바 있다.

Fig. 7은 as-sprayed 코팅층과 1100°C로 후열처리한 코팅층의 line profile 결과이다. 두 코팅층 모두 기지재에서 산소의 양이 많아졌음을 확인할 수 있는데, 이는 시험편 절삭후 기지재가 대기에 노출됨과 동시에 부식이 진행되어 산화가 일어났기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 as-sprayed 코팅층의 산소량은 후열처리한 코팅층에 비해서 더 많고, 이것은 부식시험동안 코팅층의 관통기공을 통하여 기지재가 부식되었다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 화염용사법을 이용하여 니켈기

자용성 합금 코팅층을 제작하고 4가지 조건으로 처리온도를 달리하여 후열처리를 실시하였다. 이 코팅층에 대한 부식시험으로 분극곡선을 구해 각각의 후열처리 조건이 니켈기 자용성 합금의 방식특성에 미치는 영향을 분석하였다. 본 연구에서 얻어진 주요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 니켈기 자용성 합금 코팅층은 양호한 방식특성을 나타내었다. 1100°C로 후열처리를 실시한 코팅층이 pH 8과 pH 13의 환경에서 가장 양호한 방식특성을 나타내었다.

2) as-sprayed 코팅층 및 낮은 온도에서 후열처리한 코팅층은 splat간의 계면과 기공의 존재로 인해 관통기공이 형성되고, 이로 인해 기지재의 부식이 진행된다는 사실을 확인 하였다.

3) 강알칼리 환경에서는 기지재와 1100°C로 후열처리를 실시한 코팅층이 유사한 부식진행 양상을 보이는 반면, 약알칼리 환경에서는 1100°C로 후열처리를 실시한 코팅층의 방식효과가 뚜렷하게 나타났다.

## 후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음

## Reference

1. 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.
2. L. Zheng, C. Xiao and G. Zhang, 2012, "Brittle fracture of gas turbine blade caused by the formation of primary  $\beta$ -NiAl phase in Ni-base superalloy", Engineering Failure Analysis, Vol. 26, pp. 318-324.
3. A. F. Baldissera, C. A. Ferreira, 2012, "Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals", Progress in Organic Coatings, Vol. 75, pp. 241-247.
4. K. T. Kim, Y. S. Kim and M. S. Oh, 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.
5. J. S. Oh, J. Komotori and J. G. Song, 2008, "Fatigue strength and fracture mechanism of different post-fused thermal spray-coated steels with a Co-based self-fluxing alloy coating", International Journal of Fatigue, Vol. 30, No. 8, pp. 1441-1447.
6. H. J. Kim et al., 2003, "Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 172, No. 2-3, pp. 262-269.
7. T. Y. Kim, J. D. Kim and Y. S. Kim, 2013, "Effect of Fusing Treatment on Anti-Corrosion Characteristics of Ni-based Self-flux Alloy Coating", Abstract Book of 2013 Spring Conference of KSME, pp. 71-72.
8. W. Liang et al., 2011, "The corrosion behavior of porous Ni3Al intermetallic materials in strong alkali solution", Intermetallics, Vol. 19, pp. 1759-1765.
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.