

용사 코팅된 스틸바의 트라이볼로지적 특성의 형상학적 관찰

이 덕 규* · 조 희 근*†

* 안동대학교 기계교육과

Morphological Observation on Tribological Characteristic of Thermal Spray Coated Steel-Bar

Duk Gyu Lee* and Hee Keun Cho*†

* Dept. of Mechanical Engineering Education, Andong Nat'l Univ.

(Received September 12, 2013 ; Revised February 11, 2014 ; Accepted February 11, 2014)

Key Words: Corrosion Resistance(내식성), High Temperature Wear Resistance(고온 내마모성), Thermal Spray(용사), Thermal Shock Resistance(내열충격성)

초록: 제철공장의 소결대차 스틸바의 내열성, 내마모성, 내부식성 등의 성질을 향상시키기 위하여 용사 코팅을 적용한 연구가 진행되었다. 약 700℃의 고온환경에서 내열, 내마모, 부식 등에 노출되어 있는 스틸의 표면에 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 코팅을 적용하여 국부적으로 고온내마모성, 내식성, 내열성, 내열충격성 등을 향상시킴으로써 기존 제강공정에서 사용되는 스틸바의 수명을 향상시켰다. 스틸바에 적용한 금속 용사 코팅층에 대하여 고온내마모시험, 열충격시험, 내부식시험을 수행하였다. 코팅층의 물리적, 화학적, 기계적 특성이 코팅이 안된 재료에 비해 매우 우수하였다.

Abstract: Plasma coatings have been conducted to improve the mechanical properties of thermal resistance, wear resistance, corrosion resistance and thermal shock with respect to Great-Bar which is used as a carrier device for ironstone sintering under 700℃. The surface coatings on the upper side of the Great-Bar exposed on extreme environments of high temperature, severe wear, corrosion and thermal shock extended the life time due to the barrier coating layer. Al₂O₃, Cr₂O₃, WC coatings were applied to Great-Bar and their mechanical and chemical properties are analyzed by several experimental tests such as thermal resistance, wear resistance, corrosion resistance and thermal shock resistance. It shows excellent advantages with respect to wear, thermal shock and corrosion.

1. 서 론

산업분야 중 금속-기계관련 기간산업으로는 철강, 기계, 조선, 자동차 등과 같은 다양한 분야가 있다. 그 중 제철공장에 사용되는 부품들은 특성상 고온, 부식, 열충격 등 가혹한 환경에서 사용된다. 철광석의 소결에 사용되는 스틸바는 이러한 극한 환경에 노출되어 있는 대표적인 부품 중의 하나이다. 열, 부식, 마모 등 가혹환경에서 장시간 사용되기 때문에 일정한 시간이 경과하면 새로운 스틸바로 교체된다. 스틸바는 소결과정에서 사용

되는 부품이며, 고온-산화 분위기에서 마모가 심하게 발생하므로 수명이 비교적 짧은 편이다. 기존의 짧은 주기의 수명을 연장하기 위해서는 고온 내마모성, 내식성, 내열충격성 등의 물리적 성질의 향상이 요구된다. 국부적으로 표면경도를 향상시키는 표면처리 방법에는 침탄법, 질화법, 고주파경화법, 쇼트피닝법 등 다양한 방법이 있다. 그 중 금속 용사코팅처리는 모재 소재의 제한을 비교적 받지 않음과 동시에, 열에 의한 원재료의 변형이 상대적으로 적으면서, 우수한 물리적 특성을 얻을 수 있다. 이러한 이점 때문에 다양한 산업분야에서 매우 많이 적용 되고 있다. 특히 내마모성, 내열성, 내식성, 절연성 등이 필요한 자동차 디젤엔진, 항공기용 엔진, 압연 롤, 열교환기, 피스톤로드 등 극한재료에 적용하는 비율이 급격히 증가하고

† Corresponding Author, hkcho@anu.ac.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

있다. 금속 용사법에 대하여 지금까지 활발히 연구된 분야는, 표면 층의 마멸특성,⁽¹⁾ 외부충격으로 인한 손상 기구,⁽²⁾ 열차폐 특성⁽³⁻⁵⁾ 등 다양하다. 본 연구에서는 스틸바의 재료에 고온-고압 분위기에서 마이크로 사이즈의 금속 입자를 용융상태에서 분사하여 제품에 용착시켜 형성된 코팅층의 물리적, 화학적, 기계적 특성을 파악하고 최적의 적용성을 검토하였다. 금속 용사법의 경우, 외력에 의한 충격이 발생하는 환경에서는 금속입자의 박리현상이 발생할 수 있어 사용이 제한된다. 하지만 스틸바는 외력에 의한 충격은 크지 않으며, 마모와 열충격 및 산화분위기에 대한 내구성을 요구하기 때문에 금속 용사법 적용에 적합한 환경이다. 기존의 금속용사법에 대하여 많은 연구가 진행되었으나, 각 재료의 특성 및 효과성에 대하여 정량적인 특성이 주로 제시 되었다. 본 연구에서는 현장 적용가격, 성능, 물리적, 화학적 특성 등 코팅재의 주요한 효과성에 대하여 평가한 후, 몇 가지 가장 적절한 후보군을 선택하였다. 이 후보군을 동일한 환경조건에서 시험을 통하여 결과를 비교 검토함으로써 실제 산업현장에 적용하는데 필요한 정보를 제공하고자 한다. 고온내마모성, 내식성, 내열성 등과 같은 물리적 성질을 향상 시키기 위하여 세라믹 류의 Al_2O_3 와 금속 류의 Cr_2O_3 , WC 등 총 세 가지의 세라믹계, 금속계 코팅재에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 스틸바

스틸바는 철광석의 소결을 위한 소결대차의 부품으로 사용되고 있는데, 철광석의 소결에 의한 산화분위기에 노출되어 있는 것이 특징이다. Fig. 1의 (a)는 스틸바의 설치환경을 나타내며, (b)는 고온, 내마모 및 산화분위기에 장시간 노출되어 사용된 후의 부식된 현상을 나타낸다.

스틸바는 산화분위기에 노출될 뿐만 아니라 고온에서의 마찰에 의한 마모가 발생한다. 따라서 열차단 코팅(TBC: thermal barrier coating)⁽⁶⁻⁹⁾을 실시함으로써 스틸바의 물리적 특성을 높이고, 이를 통해 수명을 향상시킨다. 고온내마모 코팅에는 침탄법, 질화법, 용사법, 자용합금, 금속확산코팅 등 다양한 방법이 있으나, 소재의 제약을 비교적 받지 않으면서 적용이 용이한 금속 용사법을 이용하였다. 금속 용사법^(10,11)에는 화염 용사법, 플라즈마 용사법 등이 있다. 이 중 금속 분말을 고속의 속도에너지를 이용하여 소재에 용착시키는 플라즈마 용사법을 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of Great-Bar

Material Property	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S
	Max 4.0	1.0 ~2.0	0.5 ~1.0	1.0 ~1.5	Min 28	Max 0.04	Max 0.03



(a) Great-Bar installation



(b) Great-Bar corrosion

Fig. 1 Great-Bar in the field of steel manufacturing factory

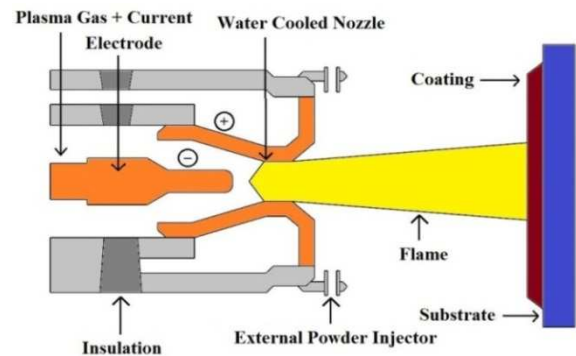


Fig. 2 Plasma thermal spray process.

Fig. 2는 플라즈마 용사법의 구조 및 공정개요를 나타낸다. 용사에 의해서 모재 위에 코팅층을 형성하는데, 모재와 코팅층의 중간에 완충작용을 하는 새로운 층을 형성하여야 한다. 주로 니켈을 주성분으로 하는 층을 형성하거나 혹은 사용 목적에 따라서 다양한 재료의 활용이 가능하다.

스틸바는 고온 환경에 노출되어 있어 기본적으로 내열성이 높은 고크롬강을 사용한다. 스틸바의 상세한 금속 조성은 Table 1과 같다. 크롬이 약 28% 정도 포함된 고크롬강이다.

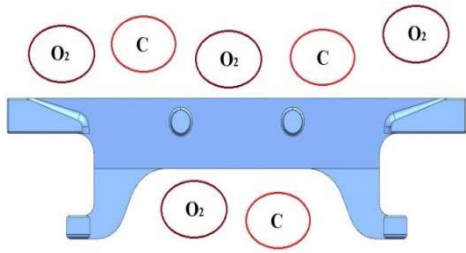
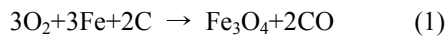


Fig. 3 Oxidizing atmosphere of Great-Bar

철광석의 소결과정에 사용되는 스틸바는 운전 중 산화분위기가 조성되어 표면에 산화철이 생성된다. Fig. 3 에 산화철이 발생하는 스틸바의 현장 적용 환경을 도식적으로 나타내었다.

아래 식 (1)은 철이 산소, 코크스와 반응하면서 산화철이 생성되는 반응을 나타낸다.



철, 산소, 코크스가 반응하여 산화철과 일산화탄소가 발생하는 현상을 반응식을 통해 확인 할 수 있다. 내산화 코팅층은 수명을 저하시키는 산화철의 발생을 억제할 수 있다.

3. 용사코팅 적용

3.1 시험 시편

표면 용사코팅된 스틸바의 코팅특성을 분석하기 위하여 총 세 가지 종류의 시편을 제작하였다. 스틸바를 절단하여 제작한 시험 시편에 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 의 분말을 플라즈마 용사하여 표면에 코팅을 하였다.

용사에 의하여 형성된 표면 코팅층의 성분을 분석하기 위하여 광전자분광기(x-ray photoelectron spectrometer)를 사용하였다. 시험 시편의 사이즈는 분광시험인 경우 10mm×10mm×10mm(W×L×H) 인 정육면체 블록이며, 내마모시험의 시험편은 ASTM G0099-05⁽¹²⁾의 규격에 의하여 제작한 디스크 형태의 원판 및 편이다. 내열충격시험 및 내식성 측정을 위한 염수분무시험의 시험편은 10mm × 40mm × 10mm (W×L×H)로 각각 제작되었다. 마모시험에 사용할 편은 크로마이징 처리를 하여 내마모성을 향상하였다. Table 2 은 플라즈마 용사 코팅을 하면서 적용된 가스종류, 전류 및 전압 조건을 나타낸다.

3.2 광전자분광시험

Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 용사 코팅은 대기 중에서 진행되기 때문에 용융상태에서 용착되는 금속은 산화

Table 2 Plasma spray operating conditions

	Gas	Ampare	Volt
Al ₂ O ₃	Ar, H ₂	500	70
Cr ₂ O ₃	Ar, H ₂	500	68
WC	Ar, H ₂	500	63

Table 3 Materials composition of thermal spray layer

	Chemical Component								
	Al ₂ O ₃			Cr ₂ O ₃			WC		
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			SiO ₂			Oxide		
	98.5			1.0			0.5		
Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃			Al			Oxide		
	99.7			0.2			0.1		
WC	WC	Ni	Cr	Al	Fe	Si	B	C	Co
	38	37	5.8	2.8	1.4	1.4	1.3	0.3	12

분위기에 노출되어 있다. 따라서 코팅층의 정확한 성분 분석을 통하여 불순물의 혼합여부, 산화물의 량 등을 정량적으로 분석할 필요가 있다. 이러한 목적으로 코팅층의 성분분석을 위해 광전자 분광기(Co. Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000)를 사용한다. X-선으로 시료 표면 원자 속의 전자들을 방출시키며, 이때 전자 운동에너지를 측정하여 원래 위치하던 궤도와 결합에너지를 알아내어 표면에 존재하는 성분을 분석한다. 표면에서 발생한 고유 피크치를 토대로 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 코팅층의 표면에 존재하는 Al, Cr, WC 관련 성분을 측정하였다. Table 3 은 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 각 코팅층의 구성 성분을 광전자분광기로 분석한 결과를 나타낸다. WC 코팅의 경우 WC가 약 38%, Ni 이 약 37% 정도로 구성되어 있다.

Fig. 4 는 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 코팅층 표면의 결합 에너지를 나타낸다. 결합에너지는 금속의 성분에 따라서 각각 고유의 값을 가지고 있다. 즉 원자의 주위를 돌고 있는 전자의 에너지 준위와 원자간의 결합 에너지를 나타낸다. 이러한 에너지 준위의 형태를 분석하여 각 금속의 성분 및 비율을 측정한다. 광전자 분광시험은 이와 같이 임의의 성분을 분석하는 방법으로써 특히 코팅층의 금속 및 무기질 성분을 분석할 때 많이 사용된다.

3.3 고온 마모시험

마모시험은 편-디스크 내마모시험기(Co. Neoplus, MPW-110)를 사용하여 수행하였다.⁽¹³⁾ 원판형의 디스크는 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 로 각각 코팅되었다. 디스크를 마모시키기 위한 편은 크로마이징하여 내마

모성을 향상시켰다. 무게 추를 이용하여 수직항력을 부여한 뒤 디스크를 회전시켜 핀과 디스크의 상대운동을 통해 마모되는 시험방식이다. 내마모 성능은 마모된 재료의 무게를 측정하여 평가한다. Fig. 5는 핀-디스크 마모 시험 장치를 나타낸다. 고온에서 마모가 일어나는 스틸바의 사용환경과 비슷한 환경을 만들기 위하여, 시험기의 온도 상승 가능 온도인 150°C로 설정하여 시험을 진행하였다. Table 4는 핀-디스크 마모시험 조건을 나타낸다. 핀과 디스크 마모시험 결과는 상대운동에 의해 생긴 마모에 의한 시험 전후 무게를 측정하여 그 양을 비교한다.

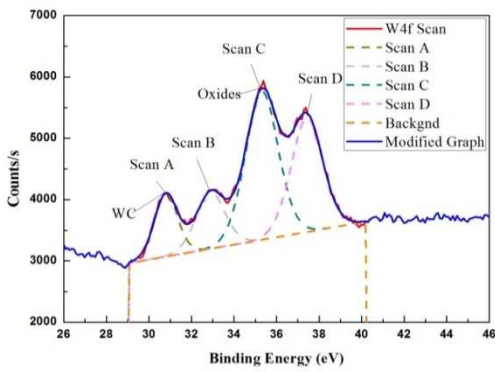
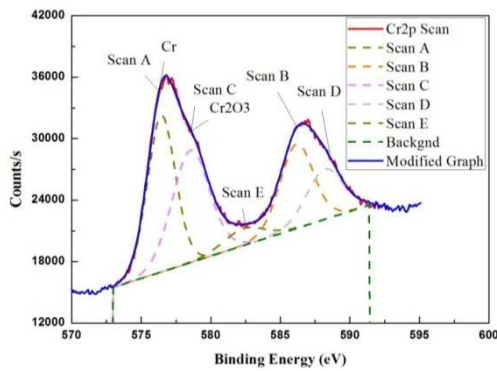
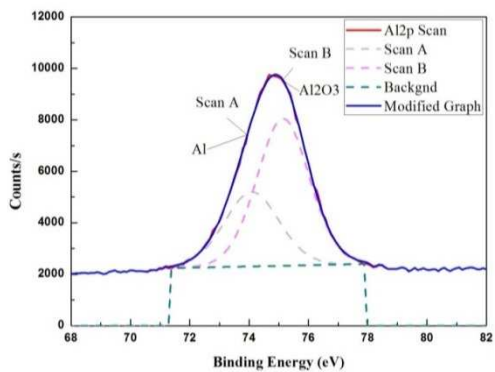


Fig. 4 XPS results on the thermal spray coating layers

Table 4에 제시된 시험조건으로 시험을 수행하였으며, 시험전과 시험 후가 육안으로도 확실히 구별될 수 있을 정도의 수준으로 시험이 진행되었다. 코팅의 효과성을 명확히 확인하기 위하여 코팅되지 않은 시편의 마모시험결과와 비교 검토하였다. 코팅되지 않은 시편(스틸바 원래 재료)의 무게 감소량은 총 2.55g으로 확인 되었으며, 시각적으로 구분할 수 있을 정도로 아주 심하게 파여 있음을 확인할 수 있다. 또한 정확한 마모 두께를 측정하기 위해서 상대 높이 측정기인 다이얼게이지를 이용하여 그 마모된 홈의 깊이를 측정하였다. 시험결과 용사 코팅 하지 않은 스틸바 본래 재료(normal)의 깊이는 0.83mm로 측정되었다.

Al₂O₃ 코팅된 시편도 코팅 하지 않은 시편과 같은 방법으로 측정된 결과 무게 감소량이 0.5g, 마모 깊이는 0.3mm였다. 코팅되지 않은 시편에 비해 매우 우수한 내마모 특성을 나타내었다. Cr₂O₃ 시편은 무게 감소량이 0.25g으로 Al₂O₃보다 무게 감소량이 작았고, 마모 깊이 또한 0.08mm로 Al₂O₃보다 효과적이었다. WC 시편은 0.07g의 무게 감소량, 마모 깊이 또한 0.04mm로 다른 용사 처리에 비하여 가장 우수한 특성을 나타내었다. Fig. 6은 코팅이 안된 시편(Normal)과 Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 코

Table 4 Pin & disk wear testing condition

Test condition	
Holder temperature	150 ± 5°C
Pin rotation velocity	100RPM
Rotation radius	22.5mm
Linear velocity	V=236mm/sec
Load	90N
Time	12600sec

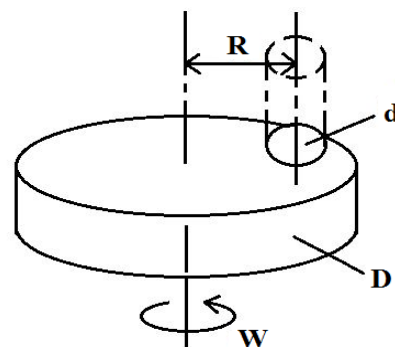


Fig. 5 Schematic of pin-on-disk wear test system (Ref. ASTM G0099-5)⁽¹²⁾

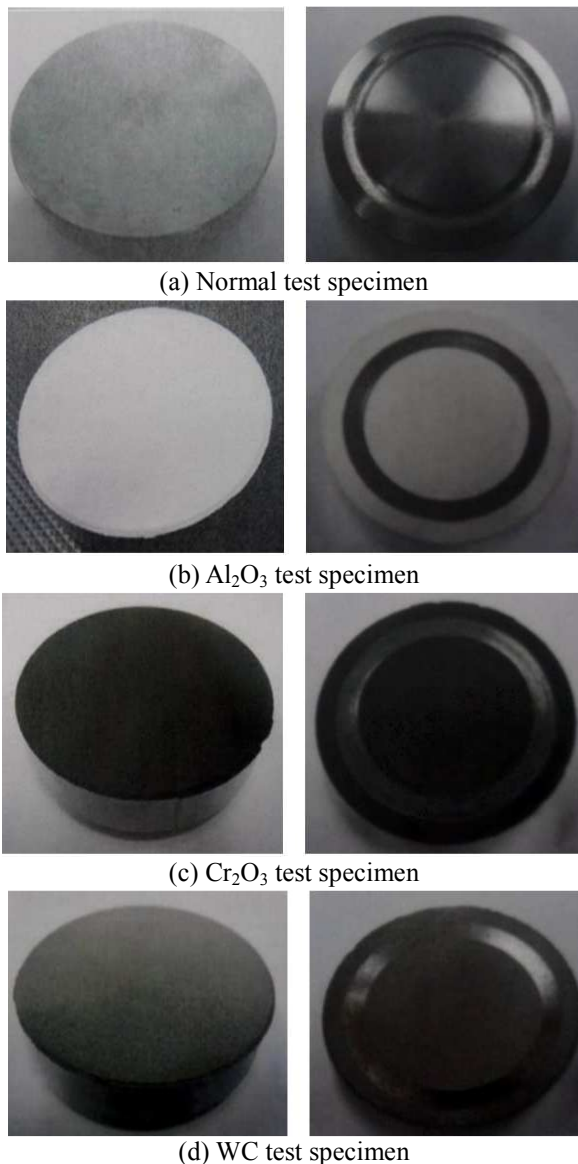


Fig. 6 Comparison of before and after wear test

팅된 시편의 고온내마모시험 전후 사진 비교를 나타낸다. Fig. 7에 코팅 종류에 대한 각각의 마모량과 마모두께 시험 결과를 그래프로 나타내었다.

Fig. 7에서 나타낸 바와 같이 가장 내마모성이 뛰어난 코팅은 WC이며, 마모에 의한 질량 손실량 비교에서는 코팅되지 않은 시편에 비하여 약 1/36 배로 마모특성이 탁월하며, 마모된 깊이는 약 1/20 배 정도로 나타났다. 마모 특성 시험을 통하여 기존 스틸바의 내마모 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 가능성을 확인하였다.

3.4 열 충격시험

스틸바는 컨베이어 벨트 형식처럼 일련의 회전 주기에 따라 움직이게 된다. 1회 소결공정을 거친 스틸바는 상온에서 방치되었다가 주기마다 다시 소결공정에 이용된다. 이러한 공정 특성에 의하여 스틸바는 고온 및 저온을 반복하는 열 사이클 변화를 겪게된다. 열사이클에 따른 온도 구배는 제품에 열충격(Thermal shock)을 발생시킨다.⁽¹⁴⁾ 코팅된 시편의 내열충격성 거동을 확인하기 위하여 열충격 시험장비(Co. WEISS, Thermal shock test chamber)로 시험을 수행하였다.

Table 5는 열충격 시험조건을 나타내며, Fig. 8에 나타낸 온도-시간 프로파일로 열주기 시험을 수행하였다.

Table 5 Thermal shock test conditions

	Test condition
1-Cycle condition	1. 30min at $-60 \pm 2^\circ\text{C}$ 2. 30min at $200 \pm 2^\circ\text{C}$ (Change time : 3min)
Total cycle	24 Cycle

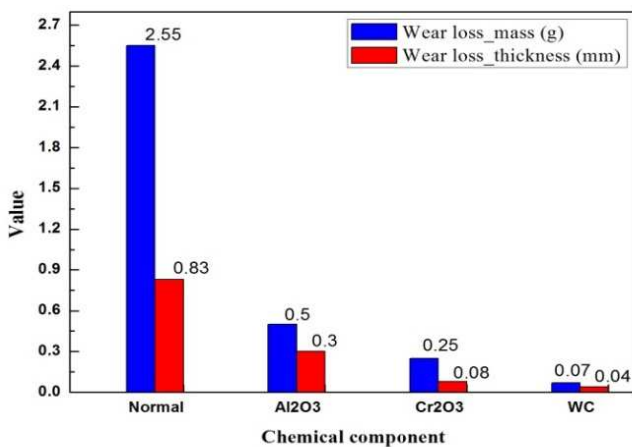


Fig. 7 Wear test results comparison among normal, Al₂O₃, Cr₂O₃, WC

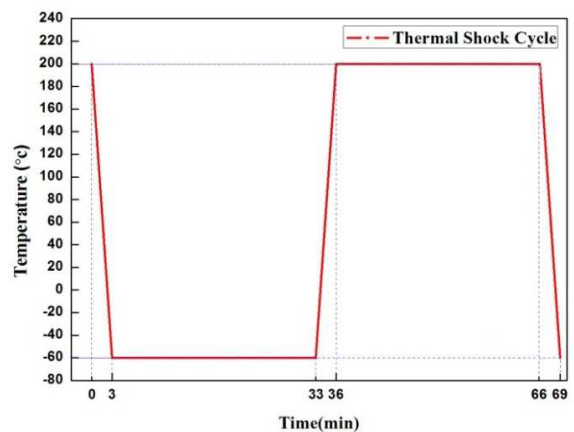


Fig. 8 Thermal shock cycle

스틸바의 사용환경은 온도가 약 400℃ 정도이며 국부적으로 최대 약 600℃정도 까지 상승하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 국내 열충격 시험장 비중 최대 상승가능 온도가 약 200~250℃ 정도 이기 때문에 실제 사용환경의 온도와 같은 수준으로 시험하는 것이 불가능 하였다. 따라서 시험기에서 최대 로 적용할 수 있는 조건을 적용하여 시험하였다. Fig. 9 는 열충격시험의 전과 후의 시편의 상태를 나타낸다. 코팅 되지 않은 시편이나, Al₂O₃, Cr₂O₃, WC 코팅 시편 모두 열충격에 의한 코팅층의 크랙, 탈락 등의 현상은 발견되지 않았다. 또한 열충격 전후의 코팅층의 경도를 측정하여 Table 6 에 나타내었다. Table 6 에서 열충격 전후의 경도의 차이를 나타내었다. 괄호안의 경도는 열충격 시험 전에 측정한 값이다. 코팅되지 않은 시편에서는 비커스 경도계로 약 3.5 정도의 차이를 보였으며, 코팅된 시편에서는 거의 의미있는 경도의 차이가 나타나지 않았다. 따라서 세 가지 경우 모두 -60~200℃ 정도의 열충격 환경에서 는 상당한 내구성이 있는 것으로 나타났다.

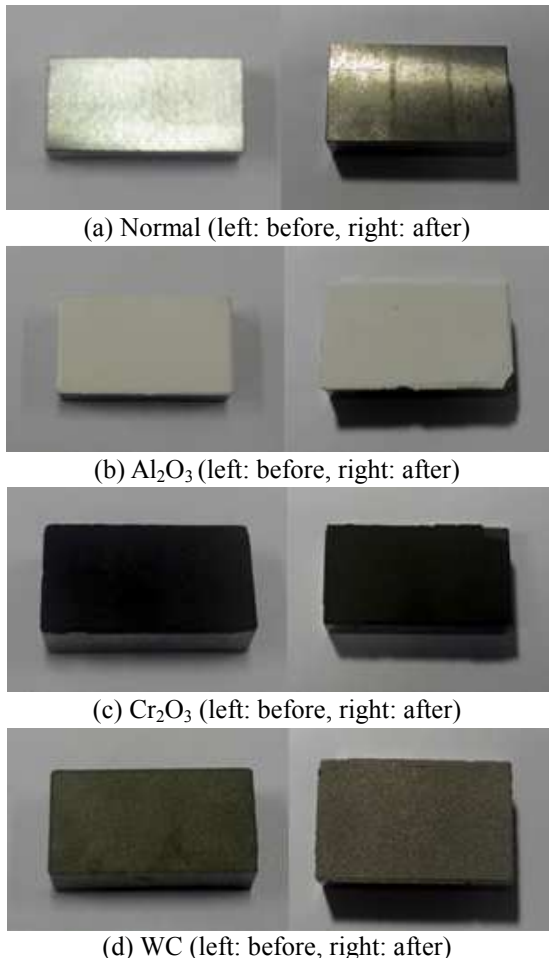


Fig. 9 Configuration of thermal shock test specimens

3.5 부식시험 (염수분무시험)

스틸바는 사용되는 동안 고온에서 상당한 풍속에 노출되어 있기 때문에 산화분위기에 의해 고온 부식이 발생하기 쉽다.

Table 6 Thermal shock test results (-60~200℃)

	Normal	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	WC
Hardness (Hv)	377.3 (380.8)	568.4 (569.5)	1080.6 (1081.2)	1459.6 (1457.8)
Crack	No	No	No	No
Coating damage	No	No	No	No

() hardness : hardness measured before thermal shock

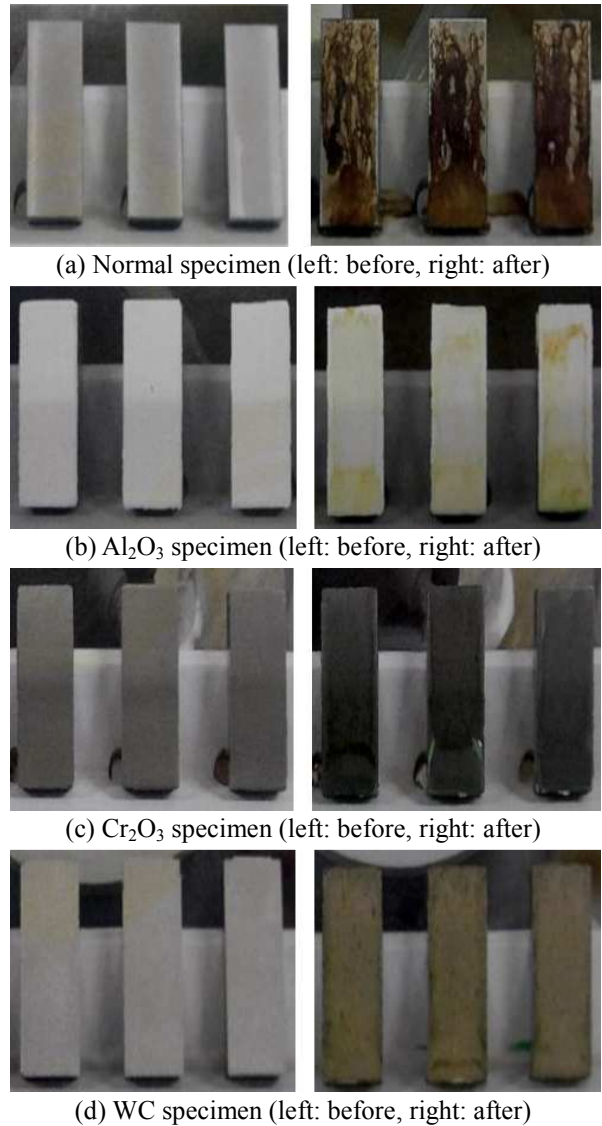


Fig. 10 Corrosion test results comparison between before and after salt spray w.r.t. normal, Al₂O₃, Cr₂O₃, WC

팅층의 탈락 등의 현상은 나타나지 않았다.

(4) 스틸바의 수명향상을 위한 표면 코팅 층의 후보군으로 제시된 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , WC 모두 우수한 특성을 나타내었으며, 내부식에서는 Al_2O_3 가 가장 우수하였고, WC 코팅이 내마모 시험에서는 가장 작은 마모량을 보였다.

참고문헌

(References)

- (1) Kim, G. S., Oh, M. J., Park, G. S. and Jung, D. W., 1998, "Wear Characteristics of Ceramics Coating Materials with Plasma Spray," *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 12, No. 4, pp. 43~50.
- (2) Suh, C. M., Lee, M. W. and Kim, S. H., 1998, "Damage Mechanism of Particle Impact in a Cr_2O_3 Plasma Coated Soda-lime Glass," *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 12, No. 3, pp. 49~59.
- (3) Kim, D. J., Shin, I. H., Koo, J. M., Seok, C. S. and Kim, M. Y., 2009, "Evaluation on the Delamination Life of Isothermally Aged Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 33, No. 2, pp. 162~168.
- (4) Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvarghi, L. and Manfredini, T., 2006, "Wear Behavior of Thermally Sprayed Ceramic Oxide Coatings," *Journal of Wear*, Vol. 261, No. 11-12, pp. 1298~1315.
- (5) Cao, X. Q., Vassen, R. and Stoeber, D., 2004, "Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, No. 1, pp. 1~10.
- (6) Gell, M., Xie, L., H.Jordan, E. P. and Pature, N., 2004, "Mechanisms of Spallation of Solution Precursor Plasma Spray Thermal Barrier Coatings," *Journal of Surface and Coating Technology*, Vol. 188-189, pp. 101~106.
- (7) Cernuschi, F., Lorenzoni, L., Capelli, S., Guardamagna, Co., Karger, M., Vaben, R., von Niessen, K., Markocsan, N., Menuey, J. and Carlo Giolli, 2011, "Solid Particle Erosion of Thermal Spray and Physical Vapour Deposition Thermal Barrier Coatings," *Journal of the Wear*, Vol. 271, No. 11-12, pp. 2909~2981.
- (8) Daroonparvar, M., Muhamad, A. M. Y., Noordin, M. Y., Farahany, S., Mohammad, S. H., Hamid, R. B., Valefi, Z. and Abdolahi, A., 2013, "Improvement of Thermally Grown Oxide Layer in Thermal Barrier Coating Systems with Nano Alumina as Third Layer," *Journal of Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, No. 5, pp. 1322~1333.
- (9) Tolpygo, V. K. and Clarke, D. R., 2003, "Morphological Evolution of Thermal Barrier Coatings Induced by Cyclic Oxidation," *Journal of the Surface and Coatings Technology*, Vol. 163-164, No. 30, pp. 81~86.
- (10) Shanmugavelayutham, G. and Kobayashi, A., 2007, "Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Plasma Sprayed Functionally Graded Zirconia-Alumina Thermal Barrier Coatings," *Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 103, No. 2-3, pp. 283~289.
- (11) Bae, J. G., Park, S. O. and Jung, I. S., 1989, "Surface Modification of a Mild and Stainless steel by Alumina Spraying," *Journal of Metal Finishing Society of Korea*, Vol. 22, No. 4, pp. 185~196.
- (12) Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, ASTM G0099-05, 2010.
- (13) Bahrololoom, M. E. and Sani, R., 2005, "The Influence of Pulse Plating Parameters on the Hardness and Wear Resistance of Nickel-alumina Composite Coatings," *Journal of the Surface and Coating Technology*, Vol. 192, No. 2-3, pp. 154~163.
- (14) Lee, J. K., Lee, J. H. and Kim, B. A., 1999, "Characteristics of Mechanical Properties of Al_2O_3 Ceramics Due to Cyclic Thermal Shock Damage," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 23, No. 9, pp. 1507~1515.
- (15) Mark, E., Kim, H. J. and Kweon, Y. G., 1999, "Microstructural Evaluation of the Al_2O_3 and Cr_2O_3 Based Coatings Produced by the APS Process," *Rist Research Paper*, Vol. 13, No. 4, pp. 459~467.