

HVOF 용사법에 의해 제조된 WC계 합금 코팅층의 방식특성(I)

- 산성용액에서의 분극특성 -

Anti-Corrosion Characteristics of WC-based Alloy Coatings Fabricated by HVOF Process

- Polarization Characteristics in Acid Solution -

김태용* · 김영식**†

Tae-Yong Kim* and Yeong-Sik Kim**†

(접수일 : 2014년 01월 22일, 수정일 : 2014년 07월 21일, 채택확정 : 2014년 07월 22일)

Abstract: The aim of this study to investigate polarization characteristics of WC-based alloy coatings fabricated by high velocity oxygen fuel(HVOF) process. The coatings were fabricated by HVOF process with WC-CrC-Ni, WC-Co-Cr, WC-Co composite powders. Corrosion tests were carried out using potentiostat/galvanostat at solution with pH 2 and pH 6. Corrosion potential(E_{corr}) and corrosion current density(I_{corr}) could be analyzed from polarization curve. WC-Co-Cr coating showed more incorrodible characteristics than other coatings at solution pH 2. WC-CrC-Ni coating was more favorable anti-corrosion characteristics than other coatings at solution with pH 6.

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

1. 서 론

용사법이란 금속이나 세라믹 등의 용사재료를 고온의 열원으로 용융시켜 기지체에 강하게 분사함으로써 코팅층을 형성하는 기술이다. 고속화염 용사법(High Velocity Oxygen Fuel, HVOF)은 연료와 산소를 고압에서 연소시켜 용사재료를 용융시키고, 용융입자들을 초음속으로 가속하여 기지체에 충돌시킴으로써 코팅층을 형성한다. 따라서

HVOF 용사법으로 제작된 코팅층은 기공이 적고, 접착강도와 밀도가 높은 우수한 특성을 가지게 된다. 이러한 이유로 HVOF 용사코팅층은 우주·항공산업, 조선·해양산업, 원자력·에너지산업과 같은 다양한 공업 분야에 적용되고 있으며, 점차 그 범위를 확대해 가고 있다.¹⁻³⁾ 특히 HVOF 용사법에 의해 제작된 WC계 합금 코팅층은 내식성, 내마모성 및 내고온산화성이 우수하여 가스터빈, 팬 블레이드, 보일러 튜브, 볼 밸브, 열교환기 등

**† 김영식(교신저자) : 부경대학교 기계자동차공학과

E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6155

*김태용 : 부경대학교 대학원

**† Yeong-Sik Kim(corresponding author) : Department of Mechanical & Automotive Engineering, Pukyong National University.

E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6155

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

Table 1 Chemical compositions of Ni-based 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.

에 적용되고 있다. HVOF 용사코팅층이 적용되는 산업은 그 사용 환경과 관련하여 내식성을 요구하는 분야가 많다. 기계 재료나 구조물에 부식이 일어나게 될 경우 수명단축, 효율저하, 보수 및 교환 등 직간접적인 피해가 일어나게 되어 예산 및 인력 손실의 결과를 가져오게 된다. 따라서 부식의 피해를 방지하기 위한 다양한 방식 기술들이 개발되어 있는데, 부식을 방지하기 위한 용사코팅 재료는 주로 Ni, Co계 합금 혹은 WC계 합금이 많이 사용되고 있다. 그러나 사업현장에서의 적용성과는 달리 WC계 합금 코팅층에 대한 학술적 연구는 주로 고경도, 내마모성과 같은 기계적 특성에 관한 것⁴⁻⁶⁾으로, 부식과 관련된 연구보고는 그리 많지 않다. 또한 부식과 관련된 연구도 알칼리 용액, 특히 해수 분위기에서의 부식거동을 평가한 것⁷⁻⁸⁾이 대부분으로, 최근 용사코팅이 석유·화학 산업 등에 폭넓게 적용되고 있음에도 산성용액에서의 부식거동을 평가한 연구는 찾아보기 힘들다.

본 연구에서는 HVOF 용사법에 의해 WC계 합금 코팅층을 제작하고, 분극 실험을 통해 강산성 분위기와 약산성 분위기하에서의 방식특성 및 부식거동을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 HVOF 용사장비인 Sulzer Metco Co.의 JP-5000을 사용하여 WC-CrC-Ni, WC-Co-Cr 및 WC-Co 3종류의 WC계 합금 코팅층을 제작하였다. 각 코팅재료의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 기지재는 일반 구조용강인 SS400을 사용하였으며, 용사 전 알루미늄 그릿트로 블라스트 처리

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

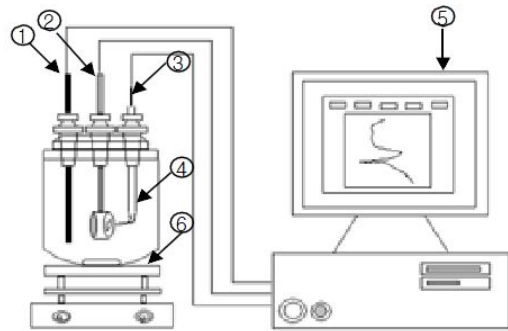


Fig. 1 Schematic diagram of polarization test apparatus and the parts name

- ①Auxiliary electrode ②Specimen
- ③Reference electrode ④Luggin capillary
- ⑤Computer ⑥Rotating stirrer

를 하고 아세톤을 이용하여 초음파 세척을 하였다. 이와 같이 전처리 된 기지재에 전술한 3종류의 WC계 합금 코팅층을 제작하였다. 연료는 kerosene을 사용하였으며, carrier gas로는 질소를 사용하였다. Table 2에 본 연구에서 사용된 코팅 조건을 나타내었다. 단위는 유효숫자의 모호함을 피하기 위해 장비 매뉴얼에 기재된 단위를 그대로 사용하였다. 코팅된 시험편을 10×10mm로 절취하여 정밀 연마하고, 코팅층 표면을 제외한 나머

지 부분을 에폭시 수지로 밀봉처리하였다. 이 시험편에 대해 Gamry사의 CMS 100을 사용하여 동전위 분극실험을 실시하였다. 부식환경은 황산(H₂SO₄)과 증류수를 사용하여 강산성인 pH 2와 약산성인 pH 6의 분위기를 조성하였다. 기준전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode : SCE)을, 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였으며, scan rate는 1mV/sec로 측정하였다.

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 부식실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 부식시험이 끝난 시험편은 SEM과 EDS를 통해 그 미세구조와 부식면을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 3은 3종류의 WC계 합금 코팅층의 분극 실험에 대한 결과로써 변곡점에서의 부식전위(E_{corr})와 부식전류밀도(I_{corr})를 나타낸 것이다. 먼저 부식전류밀도를 보면, 전반적으로 pH 2보다 pH 6에서 더 낮은 값을 보여주고 있다. 변곡점에서의 부식전류밀도는 코팅층의 부식이 시작될 때 코팅층에 흐르는 전류의 양을 나타내며, 부식전류밀도가 높다는 것은 부식속도가 빠르다는 것을 의미한다. pH 6보다 pH 2의 부식환경에서 코팅층은 더욱 빠르게 부식이 진행되고, 따라서 부식량 또한 많아지게 된다. 한편 부식전위는 코팅층이 부식되는 시작점을 나타내는데, 부식환경이 이를 결정하는 주된 요인이지만 그 외에도 제품의 결합, 혹은 다른 금속과의 접촉 등 다양한 원인으로 인해 달라질 수 있다. 3종류의 WC계 합금 코팅 시험편중 pH 2에서는 WC-Co-Cr 코팅층이 다른 코팅층에 비해 더 높은 부식전위를 나타내는 반면, pH 6에서는 WC-CrC-Ni 코팅층이 상대적으로 높은 부식전위를 나타내는 것으로 보아 각각의 분위기하에서는 이들 코팅층이 다른 코팅층에 비해 상대적으로 양호한 초기방식특성을 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 pH 2에서의 WC계 합금 코팅층의 분극곡선이다. WC-Co-Cr 코팅층이 가장 높은 부식전위를 나타내고 있으며, 같은 전위에서 상대적으

Table 3 Inflection point of E_{corr} and I_{corr} from polarization curves in various condition

Test condition	pH	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)
WC-CrC-Ni		-0.163	4.999 × 10 ⁻⁸
WC-Co-Cr	2	0.006	8.227 × 10 ⁻⁸
WC-Co		-0.356	9.602 × 10 ⁻⁶
WC-CrC-Ni		-0.048	3.284 × 10 ⁻⁸
WC-Co-Cr	6	-1.09	5.794 × 10 ⁻⁸
WC-Co		-0.442	1.207 × 10 ⁻⁷

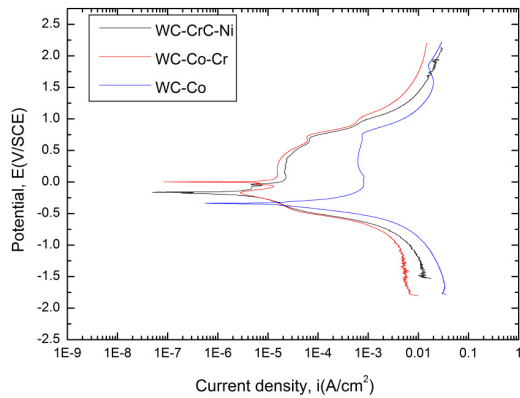


Fig. 2 Polarization curves of WC-based alloy coatings at pH 2

로 더 낮은 부식전류밀도 값을 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 pH 2에서는 WC-Co-Cr 코팅층의 방식효과가 상대적으로 가장 양호하다고 할 수 있다. WC-CrC-Ni 코팅층의 경우 부식전위와 부식전류밀도는 WC-Co-Cr 코팅층과 비슷한 값을 나타내지만, 변곡점에서의 부식전위의 값이 더 낮게 나타나는 것으로 보아 초기방식효과는 WC-Co-Cr 코팅층에 비해 떨어진다. 일반적으로 WC계 합금 코팅층의 경우 코팅층을 구성하는 탄화물인 WC와 이것을 고정시키는 바인더(binder)로 이루어져 있다. WC계 합금 코팅층의 경도나 내마모성과 같은 기계적 특성은 바인더와의 결합력 등에 의해, 내식성과 같은 화학적 특성은 바인더의 부식성과 부식환경에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.9)

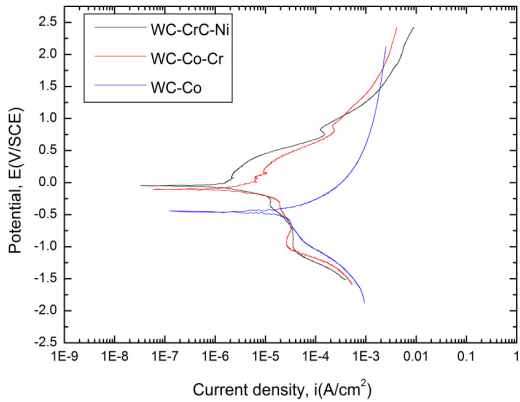


Fig. 3 Polarization curves of WC-based alloy coatings at pH 6

본 연구에서 사용한 3종류의 WC계 합금 코팅층의 경우도 바인더로 사용된 원소에 따라 상이한 방식특성을 나타내고 있다. WC-Co 코팅층의 경우 다른 두 WC계 합금 코팅층에 비해 낮은 부식전위와 더 높은 부식전류밀도 값을 나타내는 것으로 보아 방식효과가 상대적으로 낮다고 할 수 있는데, 이는 다른 두 WC계 합금 코팅층과는 달리 Cr에 의한 부동태 피막의 효과를 받지 못했기 때문인 것으로 사료된다. H. L. Lovelock는 WC계

합금 코팅층에 Cr이 첨가되었을 경우 부식환경에서 부동태 피막의 효과가 있는 것으로 확인한 바 있다.¹⁰⁾

Fig 3은 pH 6에서 WC계 합금 코팅층의 분극곡선이다. pH 6에서는 WC-CrC-Ni의 부식전위가 가장 높고, 부식이 진행됨에 따라 부식전류밀도 또한 낮게 나타난다. 강산성인 pH 2보다 전기적으로 중성에 가까운 pH 6에서는 코팅층을 형성하고 있는 각 원소의 자연전위에 따른 이온화 경향의 효과가 강하게 작용한다. 따라서 Co에 비해 이온화 경향이 낮은 Ni이 첨가되고, 또한 Cr₂C₃과 같이 내식성이 높은 입자가 포함되어 있는 WC-CrC-Ni 코팅층이 다른 WC계 합금 코팅층에 비해 더 나은 방식특성을 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 pH 2 및 pH 6에서 부식실험을 실시한 시험편의 단면 SEM 사진이다. 약산성인 pH 6에서보다 강산성인 pH 2에서 부식이 더 많이 진행되었음을 확인할 수 있는데, 특히 pH 2에서의 WC-Co 코팅층의 경우 기지재와 코팅층사이의 계면에서 부식으로 인한 팽창 및 갈라짐 등이 관찰되었다. 또한 pH 2에서 WC-Co-Cr 코팅층이 다른 WC계 합금 코팅층에 비하여 양호한 계면상태를 보여주고 있는데, 이는 분극곡선에서 나타난 부식

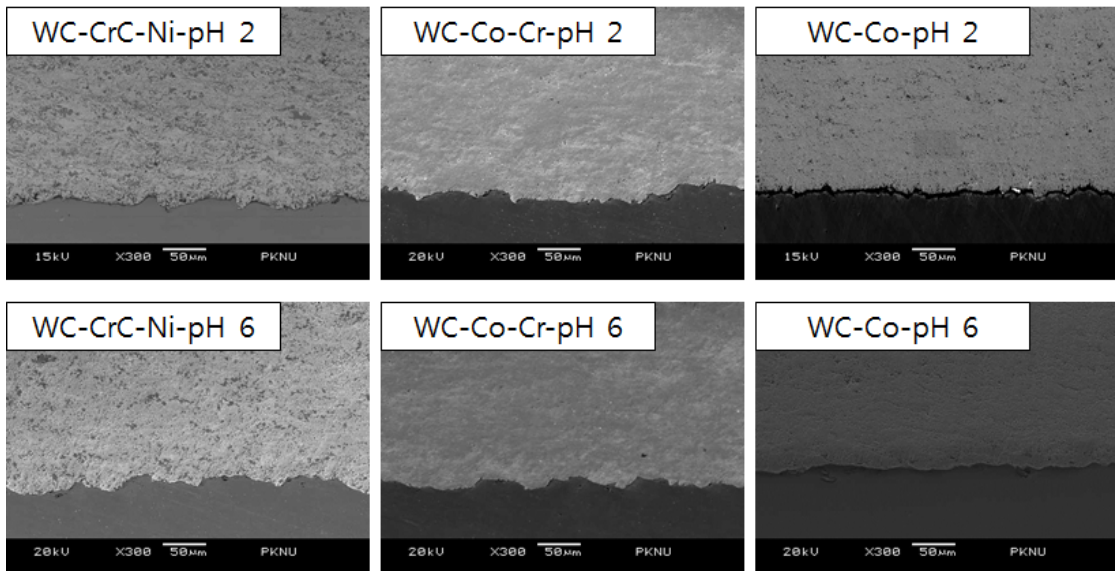


Fig. 4 Microstructure of WC-based alloy coating layer after corrosion test at pH 2 and pH 6

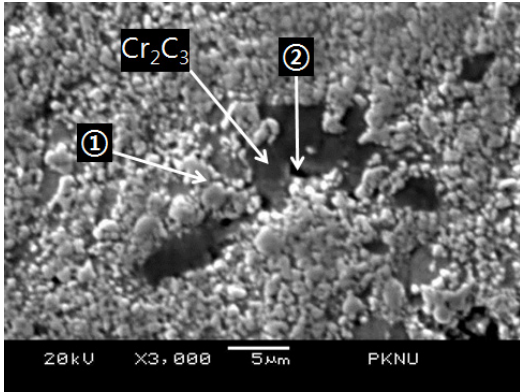


Fig. 5 Microcrack in WC-CrC-Ni coating layer

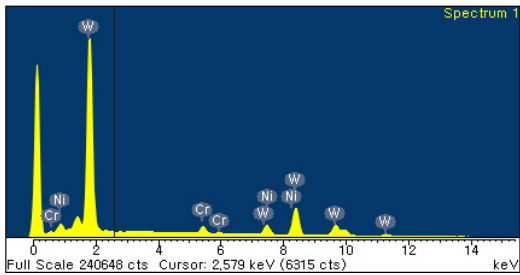
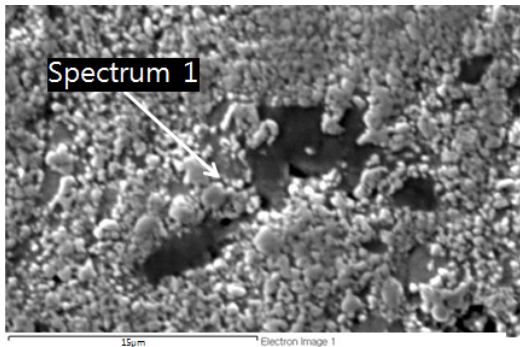


Fig. 6 ID & Point of microcrack in WC-CrC-Ni coating layer

특성과 일치한다. WC-CrC-Ni 코팅층의 경우 Cr_2C_3 입자가 불균일하게 분포해 있으며 이로 인해 코팅층 내부에서 미소 갈바닉부식이 일어나게 된다. 또한 Cho 등의 연구보고¹¹⁾에 의하면 Cr_2C_3 입자는 코팅시 고속으로 충돌하여 취성이 높은 WC 코팅층에 미소 크랙 등의 결함을 야기할 수 있기 때문에, 본 연구의 WC-CrC-Ni 코팅층에서도 내부결함으로 인한 부식이 더욱 가속화된 것으로

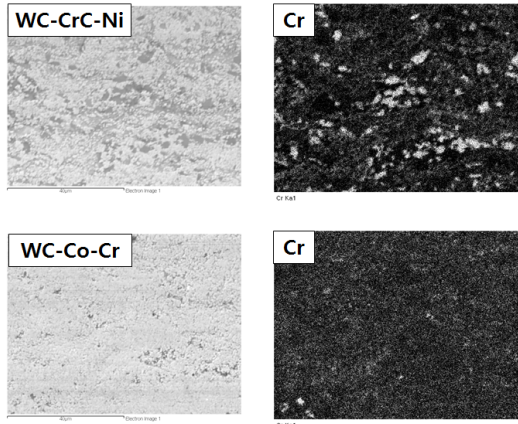


Fig. 7 Mapping of coatings layer after corrosion test at pH 2

판단된다. 이는 Fig. 5에 나타낸 WC-CrC-Ni 코팅층에 생성된 미소크랙을 보여주는 사진으로도 확인할 수 있다. Cr_2C_3 입자주위로 미세 크랙이 형성된 것(①)과 미용융입자간의 충돌로 인해 Cr_2C_3 자체가 파괴되어 크랙이 형성된 것(②)을 볼 수 있는데, Fig 6의 EDS를 이용하여 크랙의 원소를 분석한 결과에 의하면, 이 부분은 전술한 바와 같이 WC이다. 즉, 취성이 높은 WC의 경우 미용융 입자인 Cr_2C_3 에 의해 파괴가 쉽게 일어나게 되는 것이다.

Fig. 7은 WC-CrC-Ni 코팅층과 WC-Co-Cr 코팅층에 대한 EDS Mapping 결과이다. WC-CrC-Ni 코팅층의 경우 Cr_2C_3 입자가 불균일하게 분포해 있는 반면, WC-Co-Cr 코팅층에서는 미세한 Cr 입자가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있는데, 이러한 결과 pH 2에서는 WC-CrC-Ni 코팅층이 WC-Co-Cr 코팅층에 비해 상대적으로 더 낮은 방식특성을 나타내는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 HVOF 용사법에 의해 3종류의 WC계 합금 코팅층을 제작하고, 분극 실험을 통해 산성 분위기하에서의 방식특성 및 부식거동을 분석하였다. pH 2의 강산성 분위기에서는 모든 코팅

층에 부동태 영역이 나타났다. WC-CrC-Ni 코팅층은 Cr₂C₃ 입자가 불균일하게 분포되어 있고 용사 코팅시 코팅층과 충돌하여 코팅층이나 Cr₂C₃ 입자 자체에 미세 크랙을 남겨 코팅층의 기계적, 화학적 특성이 저하되는 반면, WC-Co-Cr 코팅층은 Co, Cr 원소가 코팅층에 균일하게 분포되어 있으므로 부동태 피막을 안정적으로 유지할 수 있어 가장 양호한 방식특성을 나타내었다. 한편, pH 6의 약산성분위기에서는 3종류의 WC계 합금 코팅층 모두에서 부동태 영역이 나타나지 않고 지속적으로 부식이 진행되었다. 그 중 이온화 경향이 낮은 Ni 과 내식성이 좋은 Cr₂C₃가 첨가된 WC-CrC-Ni 코팅층이 상대적으로 양호한 내식성을 나타내었다.

Reference

1. H. S. Sidhu, B. S. Sidhu and S. Prakash, 2006, "Mechanical and microstructure properties of HVOF sprayed WC-Co and Cr₃C₂-NiCr coatings on the boiler tube steels using LPG as the fuel gas", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 171, pp. 77-82.
2. B. S. Mann and V. Arya, 2003, "HVOF coating and surface treatment for enhancing droplet erosion resistance of steam turbine blades", *Wear*, Vol. 254, pp. 652-667.
3. T. Sahraoui, et al., 2004, "Alternative to chromium: characteristics and wear behavior of HVOF coatings for gas turbine shafts repair (heavy-duty)", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 152, pp. 43-55.
4. M. Jafari, et al., 2013, "Improvement in tribological properties of HVOF sprayed WC - Co coatings using electroless Ni - P coated feedstock powders", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 235, pp. 310-317.
5. J. G. L. Barbera-Sosa, et al., 2013, "Fatigue behavior of a structural steel coated with a WC - 10Co - 4Cr/Colmonoy 88 deposit by HVOF thermal spraying", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 220, pp. 248-256.
6. W. Zorawski and S. J. Skrzypek, 2013, "Tribological properties of plasma and HVOF-sprayed NiCrBSi - Fe₂O₃ composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 220, pp. 282-289.
7. 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.
8. J. Xu, et al., 2009, "Erosion - corrosion behavior of nano-particle-reinforced Ni matrix composite alloying layer by duplex surface treatment in aqueous slurry environment", *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 1055-1068.
9. T. Rogne, 1996, "The importance of corrosion on the erosion-corrosion performance of thermal spray ceramic-metallic coatings" *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 8, pp. 207-215.
10. H. L. Lovelock, 1998, "Powder/Processing/Structure Relationships in WC-Co Thermal spray Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 7, No. 3, pp. 357-373.
11. J. E. Cho, S. Y. Hwang and K. Y. Kim, 2006, "Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 2653-2662.