[논문] 열처리공학회지, 제20권 제5호(2007)
J. of the Korean Society for Heat Treatment, *Vol. 20, No. 5, (2007) pp. 231~236*

Ti(Al,O)/Al_2O_3 플라즈마 코팅한 SS41의 고온산화 거동

최갑송† · 우기도* · 이현범* · 전재열*
동명대학교 기계공학과
*전북대학교 신소재공학과, 공업기술연구센터

High Temperature Oxidation Behavior of Plasma-sprayed Ti(Al,O)/Al_2O_3 Coatings on SS41 Steel

G. S. Choi†, K. D. Woo*, H. B. Lee*, J. Y. Jeon*
Dept. of Mechanical Engineering, Engineering College, Dongmyong University, 535, Yongdang-dong, Namgu, Busan 608-711, Korea
**Devision of Advanced Materials Engineeing & RCIT, Engineeing College, Chonbuk National University, 664-14, Dugjin-dong, Chonju 561-756, Korea*

Abstracts High velocity oxy-fuel (HVOF) spraying was used to coat Ti(Al,O)/Al_2O_3 powder onto the SS41 steel plate. Macrostructure of the coated specimen has been investigated by scanning electron micrograph (SEM). High temperature oxidation behavior of the coated specimen and SS41 steel have been studied. From the results of SEM observation, Ti(Al,O)/Al_2O_3 powder was coated well onto the substrate SS41 steel. Porosity onto the coated layer was only 0.38%. The oxidation results showed that Ti(Al,O)/Al_2O_3 powder coated SS41 steel have improved little oxidation resistance at 900°C in air, but improved remarkably oxidation resistance at 800°C in air compare to the substrate SS41 steel.

(Received August 5, 2007; accepted August 29, 2007)

***Key words:** SS41 steel, High velocity oxy-fuel (HVOF), Hard facing coating, Ti(Al,O)/Al_2O_3 powder,*

1. 서 론

SS41은 일반구조용 압연강재로서 C가 0.13~0.15% 정도 포함되어 가공성은 다소 떨어지더라도 강도를 필요로 하는 구조용 강재 중에서 가장 많이 사용되는 강종이다. 즉 교량, 건축물, 선박, 차량 등의 구조용 재료 외에도 비교적 강도가 요구되는 볼트, 너트, 핀, 작은 축 등의 기계요소 및 보조재로 널리 사용된다. 그러나 이 SS41재를 열교환기나 고온용기, 지하 파이프라인과 선박 구조물 등의 부식보호를 위한 재료로 사용하기 위해서는 내고온산화성과 고온부식저항성이 매우 부족한 실정이다.

테르밋 반응으로 얻어지는 Ti기 금속간화합물-Al_2O_3 복합재료가 Ti기 금속간화합물상과 Al_2O_3상의 상호결합 네트워크를 형성하는 유일한 조직이기 때문에 큰 관심을 끌고 있다. 이 방법은 Waikato대학의 Deliang Zhang, Gorgees Adam과 Jing Liang 등이 공동개발한 새로운 프로세스로서, Al/TiO_2 분말을 고 에너지로 기계적 밀링한 뒤 테르밋 반응과 고온소결을 이용하여 Ti(Al,O)/Al_2O_3 세라믹 분말을 제조하는 방법이다[1]. 테르밋 반응으로 생긴 Al_2O_3는 화학적 저항성이 높아 내산화성과 부식저항성을 향상시키는데 기여하고, TiO_2는 코팅층과 기지금속간의 계면특성 뿐만 아니라 코팅층의 미세조직을 강화시키게 된다. 또한 이 Ti(Al,O)/Al_2O_3 복합재 내의 Al_2O_3입자는 기계적 고착작용을 유효하게 함으로서, 산화시에 형성된 산화층을 강력하게 유지하여 결과적으로 산화스케일의 파쇄를 방지하게 된다. 따라서 이렇게 만들어진 Ti(Al,O)/Al_2O_3 복합 벌크재는 Ti기 합금에서는 900°C 정도까지 우수한 산화저항성과 양호한 스케일 파쇄저항성을 나타내는 결과가 보고 되어 있다[2, 3].

하지만 이 복합재는 용해되지 못한 다량의 산소 때문에 취약하고, 그래서 구조재로서는 사용에 제한

†E-mail : gschoi@tu.ac.kr

을 받고 있다. 이를 극복하기 위해 이 복합재를 플라즈마 코팅의 공급원료 재로 사용하는 시도가 이루어고 있다. 대규모의 금속조직상에 내 고온산화성을 증대시키고 프로세스의 단순성 때문에 산업용의 프로세스로 사용될 전망이 매우 큰 상황이고[4, 5], Ti합금 등에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으나[1, 6, 7], 아직 Fe기 합금에서는 연구 보고 된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 이 Ti(Al,O)/Al_2O_3 복합분말을 HVOF 방법에 의해 SS41 Fe기지에 코팅하여, 코팅재의 미세조직과 경도 등의 특성과 고온산화 환경에서의 사용 가능성 등을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

시판되고 있는 일반구조용 압연강재(SS41)를 기지로 하고 뉴질랜드 TiTANOX사에서 개발된 Ti(Al,O)/Al_2O_3분말을 사용하여 플라즈마 코팅 용사장비(9MB Plasma, Ar gas)에 의하여 150 μm 정도의 피막 두께로 플라즈마 코팅을 실시하였으며 Table 1에 그 용사조건을 나타내었다. 코팅된 시편의 표면과 파단면의 미세조직에 대해 주사전자현미경(SEM) 관찰과 EDS 성분분석을 실시하였으며, 코팅의 건전성을 조사하기위하여 입자 및 기공 측정장치(Porosimeter: Microtrac UPA150)을 사용하여 0~10,000 psi로 압력을 높이면서 수은이 침투되는 양을 측정하여 기공률을 측정하였다.

고온산화성을 측정하기 위하여 800°C 및 900°C의 대기중에서 항온 수평 관상로에서 0~150시간 고온 노출시킨 후 조직과 성분을 SEM과 EDS로 정량분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코팅시편의 미세조직관찰과 기공율

플라즈마 스프레이의 코팅재로 사용된 Ti(Al,O)/Al_2O_3 분말 중에는 테르밋 반응으로 각종 상들이 생성되는 것으로 보고되고 있다[8].

$$3TiO_2 + 4Al = 3Ti + 2Al_2O_3 \quad (1)$$

$$3TiO_2 + 5Al = Ti_3Al + 2Al_2O_3 \quad (2)$$

$$3TiO_2 + 7Al = 3TiAl + 2Al_2O_3 \quad (3)$$

즉 (1)의 반응 생성물은 육방정의 α-Ti에 포함된 Al과 O의 불규칙 고용체에 해당되는 α-Ti(Al,O)상과 Al_2O_3의 혼합분말이고, (2)와 (3)의 반응생성물은 주로 α_2-Ti_3Al(O) 및 γ-TiAl(O)의 금속간화합물상과 Al_2O_3상으로 구성된 혼합분말로 알려져 있다.

Table 1. HVOF spraying condition

Argon pressure (carryng gas)	100 psi
Current	500 A
Voltage	70 V
Spray distance	65 mm
Spray pitch	5 mm
Gun moving speed	1000 mm/s
Spray pass number	4 pass
Thickness of coating	150 μm

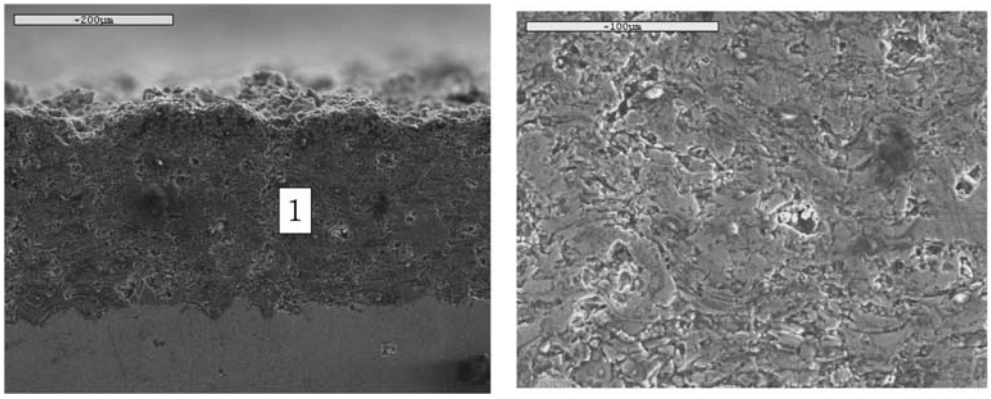


Fig. 1. SEM micrographs of cross section of coated specimen heated at 800°C for 65 h in air. (a) Low magnification (b) High magnification.

SS41강종의 기지에 Ti(Al,O)/Al_2O_3입자를 HVOF에 의해 코팅한 표면과 단면조직에 대한 SEM 미세현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 코팅층의 건전성을 관찰하기 위해 저배율로 찍은 단면조직이며 (b)는 코팅부분을 고배율로 찍은 SEM사진이다. 모든 코팅 층의 두께는 약 200~300 μm이며 촘촘하고 치밀한 것을 보여주고 있다. 코팅층의 성분 분석 결과는 O, Al, Ti이 각각 62.73%, 22.20% 및 15.06% 이었다. J.Liang등의 X-선 분석에 의하면, 계면에 가까운 코팅층의 phase는 α-Ti(Al,O)와 α_2-Ti_3Al(O) 및 γ-TiAl(O)의 금속간화합물상과 Al_2O_3상으로 구성되어 있다[7]. 이들을 종합하면 α-Ti(Al,O)와 α_2-Ti_3Al(O) 및 γ-TiAl(O) 등의 상에 미세한 Al_2O_3 입자가 균일하게 분포되어 있으며, 기공이 불규칙하게 소수 존재[Fig. 1(b)] 하지만, 상당히 양호한 코팅층을 이루고 있다. Fig. 2는 코팅층의 표면을 SEM으로 나타낸 사진으로서 코팅상태가 양호함을 알 수 있었다. 이러한 불규칙한 모양의 기공들은 스프레이 중에 splats간의 접촉에서 틈새를 불완전하게 채움으로서 생성되어지는 것으로 생각된다[4, 9].

일반적으로 코팅층의 미세조직에서는 기공이 5.4% 이상 되고 표면조도가 높게 되고 미소균열의 발생과 비표면적이 커지게 되어 코팅층의 기계적 성질과 산화저항성, 부식저항성 및 내마모 성질이 저하된다고 알려져 있으나[10], 본 실험에서는 코팅층에 대한 평균 기공률을 측정한 결과 0.38%로 일반적으로 코팅층에 존재하는 기공율 5.4% 보다 적은 값을 나타내었다.

3.2 고온산화저항

800°C 및 900°C 에서 일정시간 대기분위기에서 고온노출 후 산화에 의하여 무게 증가한 량을 Fig. 3와 Fig. 4에 각각 나타내었다. 코팅재가 내산화성이 원소재(SS41)보다 우수한 것을 알 수가 있으며 800°C에서는 처음 30시간까지는 산화가 급속히 진행되다가 그 이후에는 산화에 의한 무게의 증가가 매우 서서히 증가함을 알 수가 있다. 반면 SS41은 150시간까지 일정한 량으로 무게가 증가되는 것으로 보아 산화저항성이 거의 없다는 것을 알 수가 있다. 반면 Fig. 4에서와 같이 900°C의 고온산화분위기에 장시간 노출시는 코팅재료가 코팅하지 않은 SS41

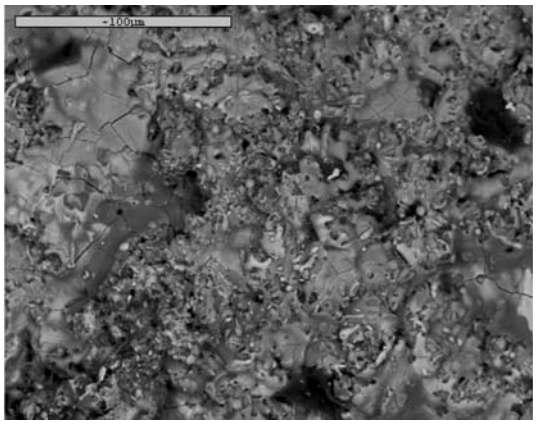


Fig. 2. SEM micrographs of surface of coated specimen heated at 800°C for 65 h in air.

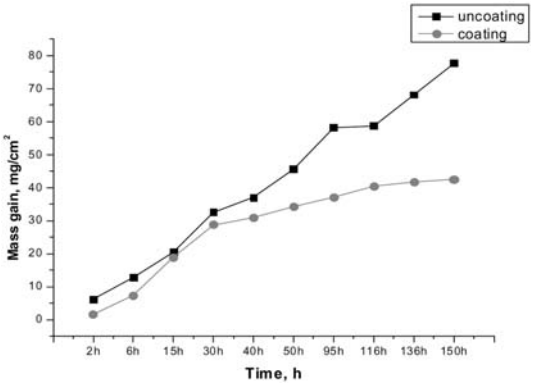


Fig. 3. The mass gain change obtained by iso-thermal oxidation at 800°C.

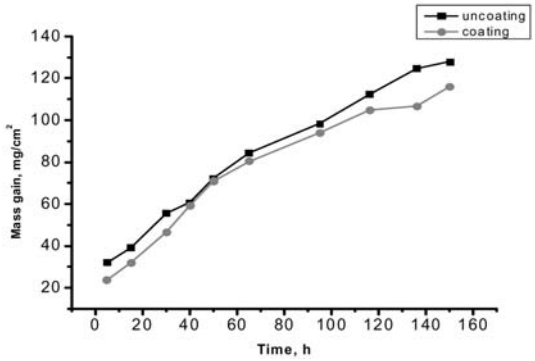


Fig. 4. The mass gain change obtained by iso-thermal oxidation at 900°C.

기지재 보다 다소 내산화성이 있지만 고온에서 노출시간에 따라서 계속하여 산화량이 증가하고 있다. 이

현상은 SS41 재료와 유사한 경향을 나타내고 있으며 이 온도에서는 코팅재의 내산화성이 낮다고 할 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 코팅하지 않은 SS41과 코팅한 SS41재료를 800°C에서 65시간 산화분위기에 유지한 후의 시편의 절단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 5에서 상부의 산화층(380~460 um 두께)과 하부의 기지가 나타나고 있으며 그 계면에 현저한 크랙이 존재하는 것을 알 수 있다. EDS분석에 의하면 산화층에는 Fe와 O이, 기지층에는 Fe만 존재하는 것으로 보아 산화층은 Fe산화물 (Fe_2O_3, Fe_2O등)이고 기지는 SS41인 것으로 확인되고 확산층이 거의 보이지 않는다. 산화층과 기지층 사이에 크랙이 일어나는 이유는 기지인 SS41과 Fe산화물 간의 현저한 열팽창계수의 차이에 기인한다고 사료된다. 그러나 Fig. 6에서와 같이 Ti(Al,O)/Al_2O_3 분말로 SS41을 코팅한 재료에서 상부에 흰부분의 산화층을 포함한 코팅층(200~214 um)과 하부의 기지재(SS41)와 사이에 새로운 확산층(68~96 um)이 존재하지만 각 층간의 크랙은 발견되지 않는다. Fig. 6의 코팅재를 선분석으로 성분 분석한 결과와 확산층의 "1" 부분을 점분석으로 성분 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 분석결과 대부분의 성분이 Fe와 O으로 구성되어 있으며 일부의 Al과 미량의 Ti이 공존하고 있다. 즉 Ti은 확산이 잘되지 않고 기지의 Fe와 코팅층인 Ti(Al,O)/Al_2O_3의 성분인 O과 반응하여 Fe산화물을 만들지만 Al이 3.4 at%나 함유하고 있는 혼합산화물로 사료된다. 이들 확산층이 코팅층의 내산화에 어떤 영향을 미치는 지는 차후 검토가 필요하다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 코팅하지 않은 SS41과 코팅한 SS41 재료를 800°C에서 95시간 산화분위기에 유지한 후의 시편의 산화층의 표면조직을 관찰한 SEM사진을 나타낸 것이다. Fig. 7에서는 고온에서 장시간 유지하는 동안 표면이 산화되어 2가지의 상이한 Fe산화물이 형성되었지만, 코팅재인 Fig. 8에서는 기지의 주성분인 Fe는 코팅제에 의하여 산화물이

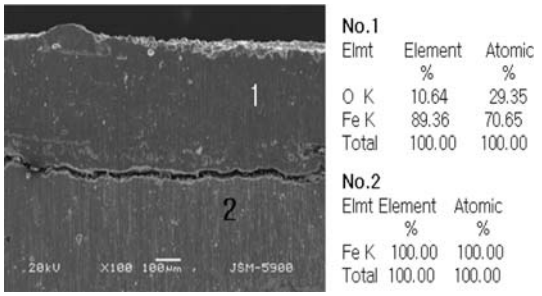


Fig. 5. The SEM image of the cross section of the uncoated specimen oxidated for 65 h at 800C.

Table 2. Chemical composition of diffusion part (point 1 of Fig. 6)

Element	Element %	Atomic %
O K	9.34	25.96
Al K	2.07	3.41
Ti K	0.67	0.62
Fe K	87.92	70.01
Total	100.00	100.00

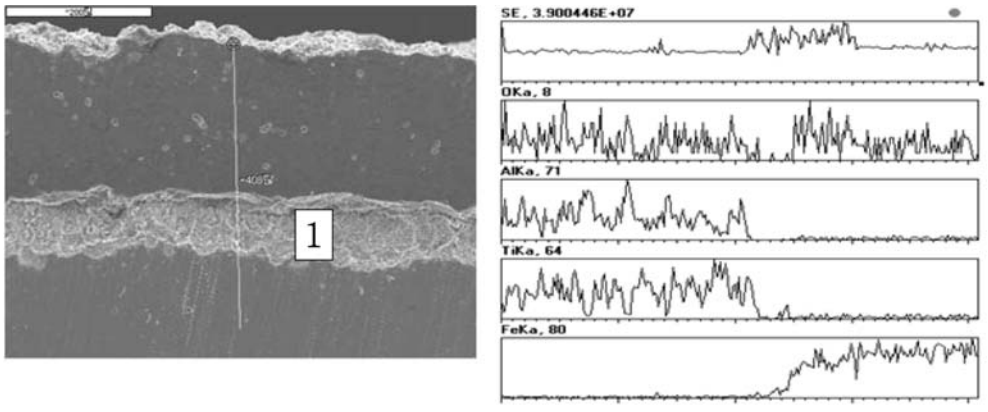
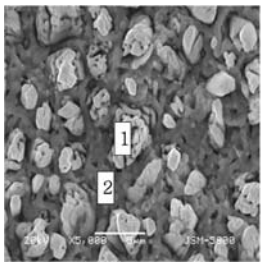
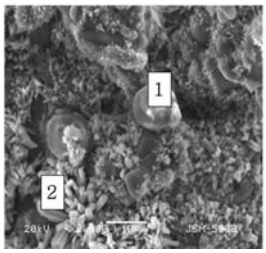


Fig. 6. The SEM image of the cross section and line profile of the coated specimen oxidated for 65 h at 800C.



	Point 1	Point 2
O	38.89	32.53
Al	-	-
Mn	-	0.65
Ti	0.0	-
Fe	61.11	66.82
Total	100.0	100.0

Fig. 7. The SEM image of the surface of uncoated specimen oxidated at 800°C for 95 h and elemental point analysis result.



	Point 1	Point 2
O	51.47	31.78
Al	41.43	2.81
Ti	5.96	63.84
Fe	1.14	1.57
Total	100.0	100.0

Fig. 8. The SEM image of the surface of coated specimen oxidated at 800°C for 95 h and elemental analysis result.

형성되지 않고 표면에서 코팅재 Ti(Al,O)/Al_2O_3의 존재에 의하여 구상형태의 Al_2O_3와 고온에서 유지하는 동안 Ti의 산화에 의하여 주상정형태의 TiO_2상이 혼재한 산화 스케일 층을 이루고 있으며, 이들 표면층에 의해 산화가 억제되었다고 할 수 있다.

한편 900°C에서 고온산화 시험한 결과는 코팅하지 않은 시편은 산화부식층과 기지와의 경계층에 심한 균열이 나타났고, 코팅한 시편의 경우에는 Fig. 9에서와 같이 5시간 유지한 경우의 (a)에서는 코팅층과 경계층간의 균열은 보이지 않았으나, 65시간의 (b)에서는 미세균열이 선명하게 나타났으며 이것은 코팅층과 모재와의 사이에 형성된 확산층의 열팽창계수의 차이에 기인된 것으로 사료된다. Fig. 9(b)에서 코팅한 시편을 900°C에서 65시간 고온산화 시험한 절단면의 위치별 성분분석을 한 결과를 Table 3에 나타내었다. 코팅층의 최상부에서 기지층으로 갈수록 O량이 감소되었으며, Al과 Fe량이 증가되었다. 반면 Ti의 량은 큰 변화가 없다. 즉 Ti은 고온에서 장시간 대기중에서 열처리시 확산이 표면까지 되지만 Al은 Al_2O_3 형태로 존재하여 확산이 크게 억제되었다. 실험 결과로부터 표면층 ①은 고온산화되어 ②와 ③

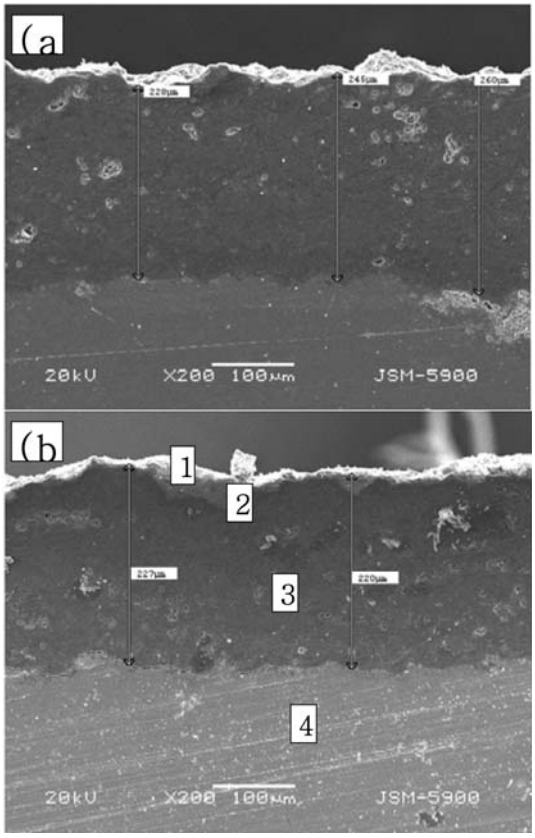


Fig. 9. The cross section of coated specimen for 5 h(a) and 65 h(b) during the oxidation at 900°C. (a) 220-260 μm (b) 220-227 μm.

Table 3. Chemical compositions of the coated specimen oxidated for 65h at 900C. (point 1, 2, 3, 4 of Fig. 9 (b))

at%	1	2	3	4
O	60.32	54.69	44.00	–
Al	3,14	6.06	14.85	–
Ti	36.44	38.74	40.30	–
Cr	–	–	0.16	–
Fe	0.10	0.51	0.69	100
Total	100.00	100	100	100

의 중간층에 비해 Al량과 Ti량이 적은 것을 알 수 있고 ④는 완전한 기지(Fe)층임을 볼 수 있어, 800°C까지 양호하게 유지되던 내고온산화성이 900°C에서는 저하되는 Fig. 3 및 Fig. 4의 결과와 일치함을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 Ti(Al,O)/Al_2O_3 복합분말을 HVOF에 의해 코팅처리한 SS41

강재는 열교환기와 같은 고온용기, 지하의 특수 파이프라인과 선박 구조물 등의 강력한 내열재료로서 사용이 기대된다.

4. 결 론

$Ti(Al,O)/Al_2O_3$ 복합분말을 HVOF에 의해 코팅처리한 SS41 강재의 코팅층에 대한 미세조직과 고온산화 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅층에 대한 SEM 미세조직관찰로부터 Ti(Al,O) 등의 모상에 미세한 Al_2O_3 입자가 균일분포되어 있으며, 기공이 0.38%로 불규칙하게 존재하였고 코팅층의 표면상태도 양호함을 알 수 있었다.

2. 800°C의 65시간 고온노출에 의한 고온산화시험에 의해 코팅층의 산화층의 두께가 크게 증가하지 않았으나 코팅층과 모재사이에 확산층이 형성되었다. 반면 모재와 중간 Fe 확산층과 코팅층간의 밀착도가 우수하였으며 층간 크랙이 발생하지 않았으나, SS41 강을 800°C의 65시간 고온노출시에는 두꺼운 산화층이 형성되었고, 산화층과 모상간 계면에 크랙이 현저하게 발생하였다.

3. 코팅층의 표면은 기둥형태의 TiO_2와 구형의 Al_2O_3가 존재하였으나, SS41재의 산화 후 표면은 산소량이 보다 많은 국화꽃과 같은 형태의 산화물과 Mn이 소량 함유한 산화물로 구별되었다.

4. 고온산화시험에 의해 800°C정도까지는 코팅처리재가, 코팅처리하지 않은 SS41시편에 비해 고온산화저항성이 현저히 향상되는 것을 알 수 있었지만, 900°C에서는 코팅하여도 SS41재는 내산화성이 크게 개선되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 뉴질랜드 TiTANOX사의 $Ti(Al,O)/Al_2O_3$ 분말을 이용하여 (주)세원하드페이싱에서 HVOF로 코팅한 재료를 이용하여 수행한 연구로서 이들 두 회사에 감사를 드린다. 아울러 본 연구에 큰 도움을 준 김상준, 윤성진, 박경호군에게도 감사를 드린다.

참고문헌

1. D. L. Zhang and M. Newby : US patent 2001, Patent No. (US6, 264,917 B1).
2. Z. Li, W. Gao, J. Liang and D. L. Zhang : Mater. Letters, **57** (2003) 1970-1976.
3. Z. Li, W. Gao, J. Liang and D. L. Zhang : Inter. J. Modern Physics B, **17(8&9)** (2003) 1770-1777.
4. R. Mcpherson : Surf. Coat. Technol., **39/40** (1989) 173.
5. Yu. I. Evdokimenko, V. M. Kisel, V. KH. Kayrov, A. A. Korol and O. I. Get'man : Powder Metall. Metal Ceram., **40** (2001) 121.
6. Y. S. Song, I. G. Lee, S. N. Hong, B. Y. Kim, K. H. Lee and D. Y. Lee : J. Mater. Sci., **41** (2006) 2059-2065.
7. J. Liang, W. Gao and D. L. Zhang : Private paper.
8. Z. Liu, W. Gao, K. Dham and F. Wang : Acta Metall. & Materialia, **46** (1998) 1691-1700.
9. Y. Song, I. Lee, D. Y. Lee, D. Kim, S. Kim and K. Lee : Mater. Sci & Eng., **A332** (2002) 129.
10. Y. Song, D. Y. Lee and B. Kim : Mater. Lett., **58** (2004) 817.