



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

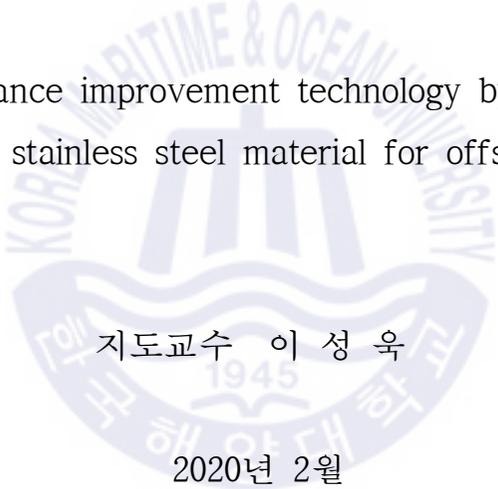
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

해양플랜트용 스테인레스 강(Stainless steel)
소재의 팩 크로마이징 공정에 의한 성능 향상
기술 연구

Study on performance improvement technology by pack chromizing
process of stainless steel material for offshore plant



지도교수 이 성 욱

2020년 2월

한국해양대학교 해사산업대학원

조선해양플랜트융합학과

김 성 태

본 논문을 김성태의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 부 승 환 (인)

위 원 최 민 주 (인)

위 원 이 성 욱 (인)

2019년 12월

한국해양대학교 해사산업대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
1. 서론	1
1.1 연구배경	1
2. 이론적 고찰	3
2.1 스테인레스 강의 특징	3
2.2 스테인레스 강의 표면처리 기술	3
2.3 팩 세멘테이션 공정을 이용한 고농도 크롬 확산층 형성 기술	4
3. 시험 방법	14
3.1 고농도 크롬 확산 층 형성 공정 장치 (팩 크로마이징 장치)	14
3.2 코팅 사용 원료 및 장치	15
3.3 대상 제품 및 제조 공정	18

4. 시험 결과 및 토의	21
4.1 코팅 조건에 따른 조직 및 경도 변화	21
4.2 코팅 조건에 따른 마모 시험	34
4.3 코팅 조건에 따른 표면 분석	47
4.4 코팅 조건에 따른 내식성 평가	49
5. 결 론	52
References	54



List of Tables

Table 1	팩 크로마이징 처리공정의 장·단점	8
Table 2	시험장치의 각 위치별 온도 변화 측정 결과	16



List of Figures

Fig. 1	팩 크로마이징(세멘테이션)의 반응 원리 요약도	11
Fig. 2	활성제 순환 모델	12
Fig. 3	활성제 농축 모델	13
Fig. 4	활성제와 크롬 원료 고갈 모델	13
Fig. 5	팩 크로마이징 공정 장치	15
Fig. 6	시험용 장치의 구조	17
Fig. 7	시험 공정의 예(온도 시간 변수)	17
Fig. 8	주요 적용대상 제품(볼 밸브 부품)	18
Fig. 9	볼 밸브의 식각에 의한 부식형태 예	19
Fig. 10	코팅된 볼 밸브의 제조 공정 요약	20
Fig. 11	스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰	22
Fig. 12	스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 경도 분석	23
Fig. 13	스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰	24
Fig. 14	스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 경도 분석	25
Fig. 15	스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰	26
Fig. 16	스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 경도 분석	27
Fig. 17	스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰	28
Fig. 18	스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 경도 분석	29
Fig. 19	스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰	30
Fig. 20	스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 경도 분석	31
Fig. 21	스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰	32
Fig. 22	스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 경도 분석	33
Fig. 23	스테인레스 강의 KCr 950°C 시간별 마모 시험 결과	35
Fig. 24	스테인레스 강의 KCr 950°C 시간별 마모 시험 결과	36
Fig. 25	스테인레스 강의 KCr 1000°C 시간별 마모 시험 결과	37
Fig. 26	스테인레스 강의 KCr 1000°C 시간별 마모 시험 결과	38
Fig. 27	스테인레스 강의 KCr 1050°C 시간별 마모 시험 결과	39
Fig. 28	스테인레스 강의 KCr 1050°C 시간별 마모 시험 결과	40
Fig. 29	스테인레스 강의 FCr 950°C 시간별 마모 시험 결과	41
Fig. 30	스테인레스 강의 FCr 950°C 시간별 마모 시험 결과	42

Fig. 31	스테인레스 강의 FCr 1000℃ 시간별 마모 시험 결과	43
Fig. 32	스테인레스 강의 FCr 1000℃ 시간별 마모 시험 결과	44
Fig. 33	스테인레스 강의 FCr 1050℃ 시간별 마모 시험 결과	45
Fig. 34	스테인레스 강의 FCr 1050℃ 시간별 마모 시험 결과	46
Fig. 35	스테인레스 강의 소재의 KCr 1000℃ 20hr코팅 표면 관찰(SEM)	48
Fig. 36	KCr 코팅 제품의 해수 내식 시험 사례(사우디 아람코 제공)	50
Fig. 37	KCr원료 1000℃ 20hr 코팅된 판재 소재의 염수 분무 부식 시험	51
Fig. 38	FCr원료 1000℃ 20hr 코팅된 판재 소재의 염수 분무 부식 시험	51



A Study on performance improvement technology by pack chromizing process of stainless steel material for offshore plant

Kim, Seong Tae

Department of Ship and offshore Plant Convergence
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Currently to make up for exhausting energy supplies, deep water drilling and mining of crude oil and gases are being carried out.

In the case of deep-water drilling/mining, there are attempts by the World Corrosion Association to improve problems of corrosion that is emerging in the equipment and plumbing material being used. Through attempts such as seminars, they are researching stronger material and improved surface treatment to prevent seawater corrosion.

Stainless steel is known to be strong against corrosion, however when the chromium oxidation film that is formed on the surface of the steel is damaged, 'Pitting Corrosion' may occur causing serious problems, which is why offshore plants are avoiding using stainless steel as a material.

Therefore, carbon steel, which is only affected by simple corrosion, is being used with periodic substitutes rather than using stainless steel as material. Although by doing this, a large amount of loss in costs is occurring.

In order to prevent corrosion of stainless steel and carbon steel,

research on applying Pack Chromatizing Surface Treatment to prevent seawater corrosion needs to be carried out.

Pack Chromatization method involves chrome penetrating the metal surface, where the chrome can then combine with the ingredients of the base material to form a new alloy layer.

In the process of forming the alloy layer, by filling the absence of the crystal structure on the metal's surface, it prevents the infiltration of other matters which prevents corrosion. As the surface layer will be made up of 80% chrome layer, resistance against corrosion will further be strengthened.

Also, the alloy layer with chrome and carbon combined will be carbonized, causing high levels of hardness making for excellent wear resistance.

Therefore, offshore plant parts with corrosion and wear resistance supplies can be made possible through the aforementioned methods.

Particularly, for valves that require corrosion and wear resistance these methods are very suitable and can further cut costs and create reliability in equipment costs.

As a result, I am looking forward to great results in the field of Offshore Plant Material Part development and I am sure that the aforementioned methods will have a big impact on the offshore plant industry.

해양플랜트용 스테인레스 강(Stainless steel) 소재의 펙크로마이징 공정에 의한 성능 향상 기술 연구

김 성 태

한국해양대학교 해사산업대학원
조선해양플랜트융합학과

초 록

고갈되어가는 에너지를 공급하기 위해 심해에서 시추를 하고 원유 및 가스를 채굴하고 있는 시정임.

이렇게 심해에서 채굴을 함에 있어 사용되고 있는 장비 및 배관재의 부식이 대두되고 있어 이를 개선하기 위해 세계 부식협회 등에서 많은 세미나를 개최해서 해수 부식에 강한 소재 및 표면처리 방법을 연구하고 있다.

부식에 강하다고 알려진 스테인레스강의 경우 표면에 형성되어 있는 크롬산화 피막이 손상되는 경우 공식(Pitting Corrosion) 현상이 발생하여 심각한 문제를 초래할 수 있어 해양 플랜트용 소재로 사용이 기피되고 있는 현실이다.

이에 단순 부식이 진행되는 탄소강을 사용하고 있어 주기적인 교체로 인한 많은 원가 손실이 발생하고 있다.

스테인레스강과 탄소강의 부식방지를 위해 본 연구를 통해 펙크로마이징 표면처리를 적용해 해수 부식에 견딜 수 있는 방법에 도달하고자 한다.

펙크로마이징 공법은 크롬을 금속 표면에 침투시키는 기술로 크롬이 금속 표면에 들어가 모재의 성분과 결합하여 새로운 합금층을 형성시킨다.

합금층을 형성하는 과정에 금속의 표면에 결정구조의 공백을 메워주므로 다른 물질의 침투를 막아 부식을 막아주며 표층에 80%이상의 크롬층이 형성됨으로 부식에 더욱 강해진다.

또한 크롬과 탄소가 결합된 합금층이 크롬 카바이드화 되어 높은 경도를 나타내어 내마모성이 아주 탁월해진다.

그러므로 내부식성과 내마모성을 갖춘 해양플랜트용 부품 공급이 가능하게 된다.

특히 내부식성과 내마모성이 요구되는 밸브에 아주 적합한 공법이 되어 원가 절감 및 설비의 신뢰성확보에 큰 영향을 미칠 것으로 판단 된다.

따라서 해양플랜트 소재 부품 분야에 큰 성과가 기대되며 해양플랜트 산업 발전에 크게 기여할 것으로 생각한다.



제 1 장 서론

1.1 연구 배경

해양플랜트 및 조선, 선박의 경우 사용 환경 특성상 강한 햇빛과 바람 그리고 염분에 의한 부식 분위기내에서 강한 하중과 내식성을 필요로 한다. 따라서 제품이 가져야 하는 기계적인 기능으로서 소재의 기본적인 물성과 더불어 내식성, 내마모성의 향상이 주요한 기능으로 작용하는 경우가 많다.

한편, 국내 스테인레스 강 소재는 유럽이나 일본과 달리 몇개 강종만이 대량 생산 되어 사용되고 있으며, 내식, 고경도, 내열성 등 성능이 요구되는 곳에서 주로 사용가능한 품질의 고크롬 스테인레스 등 특이 사양의 경우는 주조에 의해 소량 생산되고 사용되고 있다. 또한 이는 대상 제품의 형태, 크기에 따라 정해진 제품의 품질을 제어하는데 한계를 가지고 있다.

해양플랜트용과 같이 특수한 목적에 사용되는 스테인레스 강 소재의 종류가 한정되어 있는 국내 산업에 맞게 제조 판매되고 있는 스테인레스 강을 이용한 제품화를 통해 원가경쟁력과 품질경쟁력을 확보할 필요성이 있다.

스테인레스 강의 표면에 고농도의 크롬 및 크롬 함유 합금 층을 형성하여 기존 소재가 가지지 않는 내식성 및 고경도로 내마모 기능을 부여하여 해양플랜트에 적합한 신 소재를 개발하고, 합금화 공정 기술의 이해를 통해 제품의 기능에 적절한 특성을 확보하도록 한다. 또한 소재에 따라 형성된 표면층의 물성을 기존 스테인레스 강 소재와 비교하여 변화된 특성을 비교 평가하여 이에 대한 적용성을 넓히도록 하는 것이 중요하다.

이에 해양플랜트용으로 많이 사용되는 스테인레스 강 소재로 사용된 밸브의 제품 표면에 새로운 합금 층을 형성하는 팩 세멘테이션을 이용하여 고농도 크롬을 확산시키는 공정인 팩 크로마이징 공정에 의해 새로운 표면을 형성하여

성능을 향상시키는 공정 기술에 대한 개발과 적용을 통해 소재의 한계를 극복하는 제품을 개발하고자 한다.



제 2 장 이론적 고찰

2.1 스테인레스 강의 특징

1820년경에 영국의 M. Faraday에 의해 크롬이 들어간 합금에 대한 연구가 시작되었으며 이후 강 중의 탄소량 제어 기술의 개발과 적절한 양의 합금에 의해 내식성이 향상되는 상관 관계를 규명하여 스테인레스 강이 탄생되었다. 잘 알려져 있듯이 Stainless Steel은 [녹이 슬지 않는다] or [녹이 없다]는 의미를 가지고 있다. 스테인레스강의 최 표면은 합금강의 표면에 합금으로 포함된 성분에 의해 Å 두께의 치밀한 산화막이 형성되고, 이로 인해 소재 전체의 부식 전위를 높여 내식성이 향상되는 현상이 발생하며, 이를 자기 보호 필름(Self-protective film)이라고 명명하고, 또 다른 표현으로 이를 부동태 피막이라고 한다. 이 피막은 크롬산화물로 형성되어 부식을 방지하여 녹이 생기지 않는 강으로 알려져 있다. 이러한 스테인레스 강은 중성의 물에서는 거의 부식이 되지 않지만 용액 속에 염화물 이온(Cl-)이 존재하면 부동태 피막이 국부적으로 파괴되어 이 부분에 구멍이 뚫리거나(Pitting), 인장 응력이 가해지는 환경하에서는 터짐(stress corrosion crack)이 발생하기도 한다. 이런 문제가 발생하면 해양플랜트용 요소 부품의 극심한 피해가 발생하고 있어 표면 층에 기존 소재의 한계를 극복하는 연구방향을 선정하고, 이에 의해 기존 스테인레스 강을 사용하면서도 인장 및 압축 응력에 대한 저항성을 향상시킬 수 있는 합금화 층 형성시키고, 이에 의해 얻어지는 결과물을 활용한 대안 가능한 공정 및 기술이 개발이 필요하다. [1-7]

2.2 스테인레스 강의 표면처리 기술

스테인레스 강이 가지는 내식성 저하없이 표면 경도를 향상시켜 제품화하는

연구는 질화 및 침탄을 이용한 고온에서 사용하는 제트엔진의 터빈 바디 등은 고온에서 진공 침탄으로 제조하는 기술이 개발되어 있고, 저온에서 사용하는 경우는 저온 질화, 플라즈마 질화 및 플라즈마 침탄 공정에 의한 제품화 기술이 개발되어 적용되어 있으나 이는 해양플랜트에 적용하기에는 내식성 등에서 한계가 있어 사용이 어렵고, 380~420도 부근에서 스테인레스 강 소재에 고농도의 질소를 석출없이 침투시켜 철의 격자 내에 경도를 향상시키는 기술이 “S-Phase” 질화로 개발되어 적용하고 있다. [8]

2.3 팩 세멘테이션 공정을 이용한 고농도 크롬 확산층 형성 기술

기상 확산 코팅 공정 (Chemical Vapor Deposition)을 이용하여 금속(metal) 혹은 세라믹(ceramic)을 코팅하기 위해서는 고순도의 전구체(precursor)를 가스화 단계가 필요하고, 이는 가스화 되어 있는 할로젠화합물 혹은 유무기 합성 물질을 운송가스(carrier)와 함께 반응 용기까지 이송하거나, 액상의 전구체를 진공 중 가열과 함께 가스를 투입하여 버블링(bubbling)등 복잡한 장비와 고가의 원료를 사용하고 있는 공정에 의해 표면에 금속, 반도체 및 세라믹 코팅을 진행하는 공정으로 표면에 전기적 기계적 물성 등을 포함한 다양한 기능을 부여하는 층을 형성하는 공정을 제조하는 기술을 활용한 제품화 공정이 응용 가능한 기술로 개발되고 있다. 이는 반도체, 하드디스크 드럼 및 금형의 내구성 코팅층 형성 등 적용 사례가 있으나 고가인 점과 양산 장비와 부대 설비 및 유지관리 비용이 고가이며 대형 제품에 적용이 어려운 등으로 해양플랜트의 부품에 적용된 사례가 없다. [9-21]

CVD공정과는 달리 전구체가 필요하지 않고 금속 원료를 바로 반응성 가스로 변환시켜 대상물 즉, 제품의 표면에 코팅하고자 하는 원료를 가스로 만들고 이를 이동시켜 원료에서 제품의 표면까지 이동시키고 이후 제품의 표면에서 화학적 반응을 일으켜 표면에 얹어지고 이후 이것이 고상 확산 과정을 거쳐 금속 및 비금속 물질의 생성을 일으키는 공정이 팩 세멘테이션이다. 이렇게 만들어진 코팅 표면은 고온의 열에서 산화 피막을 일으키거나 내식성을 올리거나 고

경도로 내마모성을 우수하게 하는 목적에 따라 기능성 표면이 제작가능하고, 미국의 NASA에서 우주항공용 부품으로 개발하는 기술에 적용하였고 이후 항공기 엔진과 터빈 엔진에 적용하기 시작했다. [22-29]

철계 소재 특히 고탄소강의 경우 고내식성 및 내마모성을 향상시키기 위해 1950년대 우주항공용 부품의 처리를 위한 팩 세멘테이션 공정이 개발되었고, 특히 터빈 블레이드 부품의 고온 내산화성을 향상시키기 위하여 알루미늄 코팅(aluminizing)으로 개발되어 우주 항공 부품에 적용하기 시작되었다.

팩 세멘테이션 공정은 표면에 고농도의 합금층을 원료의 증기압을 열역학적 계산에 의해서 설계하고, 이를 금속 원료와 할로젠화 원소에 의해 가스화 시킬 수 있는 활성제를 몰량과 활성도에 의해 가스 발생량 만큼 비율로 믹싱하여 원료를 제작하게 된다. 이 때 금속 원료와 활성제가 매우 급속하게 반응하게 되고 하나의 고상으로 되어 원하는 층을 조절하기가 어렵기 때문에 불활성 중간재로서 알루미나 분말을 충분히 계산하여 혼합하여 이를 잘 건조하여 사용한다.

코팅 대상 제품과 코팅 원소 및 반응 물질이 한꺼번에 들어가 있어서 팩 세멘테이션이라 부르고 있으며, 원하는 기능 혹은 목적에 따라 코팅 원소 및 활성제와 분위기 가스를 바꾸는 변수와 장치에 있어서 활성제의 위치를 바꾸어 원격 반응을 일으키는 장치를 구현하여 제품을 부유하게 하여 반응을 일으키는 유동상료를 이용한 방법 등 다양한 장치의 설계와 응용이 가능하다.

이 때 주요 반응 외의 반응을 억제하기 위해서 반응 용기에 혼합 원료 분말과 제품을 넣고 분위기 장비 내에 장입 후 내부 수분과 분위기 중 산소를 최소화하기 위한 퍼징 작업을 진행하고 이후 온도와 시간으로 제품화를 진행하는 것으로 주요한 공정이 진행된다.

팩 세멘테이션 공정은 분위기 유지 구조 장치와 공정 변수로 구성되는 매우 심플한 구성으로 운영이 가능하다. 공정 변수에 있어서도 금속 원소 및 활성제와 불활성 필러를 적절하게 배합 후 반응온도 및 분위기를 선정하면 양산이 매우 순조롭게 이루어지며 상용화시 산포도가 매우 적어 안정적인 기술이다.

반응물질의 최종 형태를 로 내에 투입하여 제품의 표면에 코팅을 일으키는 CVD와는 다르게 반응 물질이 다양하게 형성되며, 제품의 표면에서 일어나는 화학반응이 클로우즈 시스템의 평형상에 가까운 분위기에서 반응시키기 때문에 CVD와는 다르게 3차원적인 형상과 좁은 틈에도 코팅을 일으킬 수 있다는 장점이 있다. 반면 대부분 고온의 화학적인 반응을 유도하고, 확산에 의해 층을 형성하는 기법으로 되어 있기 때문에 이에 관련된 시뮬레이션에 의해 부 반응과 각종 발생 가스 종에 대한 열역학적인 모델을 연구해야하는 부수적인 문제가 있는 것이 연구의 큰 테마 중 하나이다.

팩 세멘테이션에 의한 코팅 메카니즘은 다음과 같이 네 개의 연속된 과정으로 설명이 가능하다.

- 1) pack 내에서 반응에 참여하는 가스의 압력을 결정하는 활성제와 코팅 원소 사이에서의 열역학적인 평형 관계
- 2) pack 내부와 모재 표면사이에서의 할라이드 가스 분압 차이에 의한 pack 내에서 발생하는 금속 할라이드 가스가 코팅되는 모재까지의 기상확산과정
- 3) 모재 표면에 도달한 금속 할라이드 가스 종에 따른 코팅 원소가 모재 표면에 도달하는 화학반응과정
- 4) 증착된 코팅 원소의 모재표면에서 모재 내부로의 상태도 상의 상을 형성하여 코팅 층을 형성하는 고상확산과정

으로 나눌 수 있다. 이 때 1)과 3)의 경우 반응이 평형상태에서 반응을 일으킨다는 경계조건이 있으므로 항상 평형이라는 가정에서 반응이 개시되어 일어나기 때문에 실제 코팅조건에서는 잠복 시기를 거쳐 반응 물질이 해당되는 평형조건으로 도달되는 시간까지를 포함하여 일어나는 현상을 감안해서 예측하여 계산 하여야 한다.

또 4)에서는 모재표면에서의 흡착 반응과 모재 내로 확산하는 고상 확산과

상호 확산에 대한 부분은 소재 별로 그 차이가 있기 때문에 소재 내의 확산 계수(diffusivity)를 알아야 하고 합금원소의 활성도(activity)에 따라서 확산 속도와 표면에서 형성된 막의 농도 두께가 달라지게 되어 이에 대한 이해와 연구가 필요하다. 또한 상용화를 위한 실용적인 연구의 필요성은 pack 내의 합금원소의 단상의 합금상을 이루어야 하며, 코팅에 적합한 활성도가 요구되며, pack내의 확산 경로에 의한 최소평균거리는 항상 일정하다고 가정되어야만 한다. 이때 pack내에서 다른 지역과의 가스 교환이 이루어지지 않는데다가 지역적으로도 합금 입자의 영향이 전혀 없다는 사실이다.

활성제로 사용하는 할라이드계 종류에 따라서 pack내에서 화학반응에 의해 donor 금속원소의 공급 속도에서도 차이를 보이는데, $F \approx Cl > Br > I$ 와 같이 주기율의 무거운 쪽에 비례하여 일어나는 특징이 있다.

활성제가 고온에서 pack 내에서 반응에 의해 발생하는 가스의 특성에 기인하여 대부분 NH_4Cl 과 $NaCl$ 등 Cl계가 많이 사용되고 있다.

활성제의 사용에 따른 부수적인 효과로서 플루오르계의 경우 대기 방출시 오존 파괴 및 인체의 생식 활동에 미치는 영향을 고려하여, Cl계를 선호하여 많이 사용하고 있으며, 플루오르계는 반응에 있어서도 급속한 코팅층 형성거동으로 코팅층에서 기포 및 불순물의 함유가 많은 것에 비해 염소계의 경우 제품 표면이 비교적 깨끗하게 형성되는 장점이 있다. 한편, $NaCl$ 활성제의 경우 성장속도는 빠른 코팅층에 함유되는 가스종이 많아 코팅층의 내부 입계에서 가스의 반응에 의해 포어가 발생하여 포러스한 층이 생성되는 단점이 있어 활성제의 선택시 고려되는 사항이다.

최근 일본, 독일에서 2010년 이후 보론계 (Boronizing, 보로나이징) 및 크롬계 (pack chromizing, 이후 팩 크로마이징) 코팅 기술을 개발하여 각종 특허와 자동차 부품에 적용하기 시작했다. [30-44]

팩 세멘테이션 코팅 이후 소재에 따라서 제품의 내부 소재의 영향이 있는 경우는 퀘칭/템퍼링 등의 다양한 열처리 공정을 후 공정으로 첨가하여 제품의 내부의 특성을 향상시켜 제품의 품질을 고도화하는 공정이 연계되어 적용할 수

있다.

팩 크로마이징 처리 공정의 장점과 단점을 Table 1에 나타냈다.

Table 1. 팩 크로마이징 처리 공정의 장·단점

장 점	단 점
<ul style="list-style-type: none"> - 구조적으로 복잡한 제품의 3차원 처리가 가능함 - 장치가 단순하고 배출가스의 처리가 용이함 - 부대 설비가 단순함 - 코팅층의 밀착력 (adhesion)이 우수함 - 내식성, 강도, 경도 등 기계적 성능이 우수함 	<ul style="list-style-type: none"> - 처리 온도가 높음 (철강 소재의 내부 강도가 필요시 열처리가 수반되어야 함) - 분말 사용으로 관리가 요구됨 - 가격이 고가인 원료의 경우 재활용 시설이 필요함

극한 환경에 노출되는 부품 특히, 우주/항공, 발전소 및 선박 부품의 경우 고온의 내산화 및 내식성이 요구되는 재료를 사용하며, 그 특성을 극대화하고자 표면에 보호 코팅을 함으로서 고온에서의 내산화성 및 피로 특성 등의 향상으로 구동부의 안정성, 해수 부식 저항성 및 내마모성 향상 등 사용 환경에 대한 내구성을 부여하고, 또한 열효율 향상에 효과적이기 때문에 연구의 주 관심 분야이다. [9-12]

금속재료에 가장 많이 적용되는 방법으로 크게 PVD (Physical vapor deposition)와 CVD (Chemical vapor deposition)방법에 의한 코팅이 적용되고 있으나 PVD는 국부적으로 미세한 곳에 적용이 불가능하는 것 때문에 금형이나

마모 등 국부적인 부분에 적용되고 있으며, CVD공정의 경우 대부분의 코팅 원료를 의한 가스화 즉 전구체 (precursor)개발이 어렵고 부산물이 환경오염이나 인체에 치명적인 것이 많아 매우 제한적으로 적용되고 고온에서 형성되는 세라믹 코팅에 적용되거나 반도체에 적용되고 있는 공정 기법이다.

열역학적 계산에 의해 증기압을 예측하고 금속 원료를 이용하여 할로겐화 시키는 pack cementation 공정은 다른 코팅에 비해서 원료의 수급이 용이하고 가스로 나오는 것은 할로젠과 분위기 가스로 수용성 스크러버로 제거가 용이하여 사용이 용이하며, 침탄이나 질화에 비해서 공정 특허 등이 매우 적은 편이다. 특히 항공우주에 사용되는 기술로 그 사용이 매우 제한적이고 비밀리 사용되고 있는 하나의 이유이다. 한편 공정 장치가 고온의 분위기가 유지되면되기 때문에 제품의 형상이나 크기 등에 대해 다양한 공정 장비의 설계 및 제작이 필요하다. 이 부분에서 공정기술을 확보한 기업이 다양한 노하우가 필요한 부분이다.

Pack 내에 넣어 코팅의 base로 되는 원료 금속 재료는 대상 사용 환경과 목적에 적합하게 선정하게 된다. 이 때 사용되는 금속 원료의 이름을 붙여서 알루미나이징 (Aluminizing), 크로마이징 (Chromizing), 실리콘나이징 (Siliconizing) 등으로 붙여서 사용하고 있다. 특히 1990년부터는 여러 원소를 합금화하여 넣으면 복합 코팅이 가능한 원리를 이용하여 화학종의 활성도를 조절하여 복합 코팅을 실시하는 연구가 활발히 진행되었다. 코팅 표면의 안정성과 평활도 및 코팅 내 입계의 안정성을 위해 각종 원소들을 첨가하는 연구의 진행이 실시되었다. [13-21]

한편 반응에 있어서 CVD와 유사하지만 pack내에서 발생하는 발생종의 화학적 활성도에 따른 복잡성으로 정확한 메카니즘을 이해하기란 복잡하여 이를 열화학적 데이터 베이스를 활용한 계산을 통하여 시뮬레이션을 하는 연구를 통해 코팅의 두께 및 조성을 예측할 수 있는 SOLGASMIX-PV라는 프로그램 코드가 개발되었고, HSC Chemistry 프로그램은 윈도우기반으로 열역학적 다양한 계산이 가능하여 이를 활용하면 보다 쉽게 시뮬레이션이 가능하다.[22-29]

또한, 이렇게 반응에 의해 형성된 코팅 층의 조성에 대해서는 Thermo-Cal의

데이터베이스의 방대한 자료를 활용하여 합금화 분석이 가능하여 이를 이용한 합금계의 변화에 따른 반응 예측 및 비교분석 연구가 유럽 내에서 진행되고 있다. [23-29]

미국의 경우 OSU의 Rapp 교수를 중심으로 진행되었으나, 그의 은퇴와 동시 관련 연구 테마가 급격히 사라졌으나, 최근 그의 제자가 프랑스와 인도 등으로 퍼져 지속적인 연구를 꾸준히 진행되고 있으며, 최근 그리스에서는 열전재료의 개발에 기술이 활용되고 있다. 주변 기술과 연계된 연구로서 플라즈마 질화 기술이 병합되어 크로마이징 처리된 표층에 크롬질화물을 만들어 고경도 및 내마모성 코팅 처리하는 공정과 탄소를 넣어서 카바이드로 만드는 등의 연구와 보론나이징 등 금형 등에 적용하여 내열성을 향상시키는 등의 연구와 접목시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다. [6,19,21]

관련된 지적재산권은 항공, 우주 및 발전소가 발달한 미국이 확보하고 있으며, 주로 고온에서의 내식성 및 내마모성 등 성능향상에 관한 것과 최근 자동차 부품 등에 확대되어 적용된 일본 특허 등이 꾸준히 등록 및 출원되고 있다.

팩 세멘테이션 공정은 항공기용 엔진 및 발전소 가스터빈 등에 사용하는 기술로서 신뢰성이 우수한 고순도의 원료를 사용하여 코팅을 주로 하는 공정으로 당초 매우 고가의 소재만을 사용하도록 설계되어 있었다. 항공기용이나 발전소용 부품의 경우 대형 사고와 관련되기 때문에 이에 대한 안전성 문제로 고가의 재료를 사용하고 관리 문제도 복잡하기 때문이다.

팩 세멘테이션 공정에 의한 팩 크로마이징 공정은 아래 화학 반응 (1) ~ (4)와 같이 표현이 가능하고, 스테인레스강 혹은 다른 철강 소재의 표면에서 화학 반응 (4) 처럼 크롬 금속 원소를 제품의 표면에 남기게 된다. 이 때 활성제로 함유된 HCl은 다시 화학반응 (3)으로 이용하게 되어 반응에 재 참여하게 되어 마치 촉매와 같이 반응이 지속되게 된다. 다만 분위기 유지를 위한 분위기 가스 (Ar, H₂,N₂)가 투입되는 경우 외부로 나가는 일정량이 존재하게 되어 서서히 반응 속도가 느려지게 된다.

- (1) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
- (2) $2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
- (3) $2\text{HCl}(\text{g}) + \text{Cr}(\text{s}) = \text{CrCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (4) $\text{CrCl}_x(\text{g}) + 1/2 x\text{H}_2(\text{g}) = \text{Cr}(\text{s}) + x\text{HCl}(\text{g})$

공정 장치 내에서 금속 원료가 가스화 되는 부분은 요약한 바 그림 1과 같고, 제품과 함께 표면에서 가스화 된 코팅 원료가 위 식 (1) ~ (4)의 요약과 같이 반응하여 CVD와 유사하게 코팅이 일어나게 된다. Fig. 1의 좌측 평행 반응을 계산한 것은 코팅 원료가 조성과 온도에 따라서 열역학적으로 분압 발생을 유발시키고, 내부 수소와 염소 가스가 순환되어 마치 촉매와 같이 반응을 유지하게 된다.

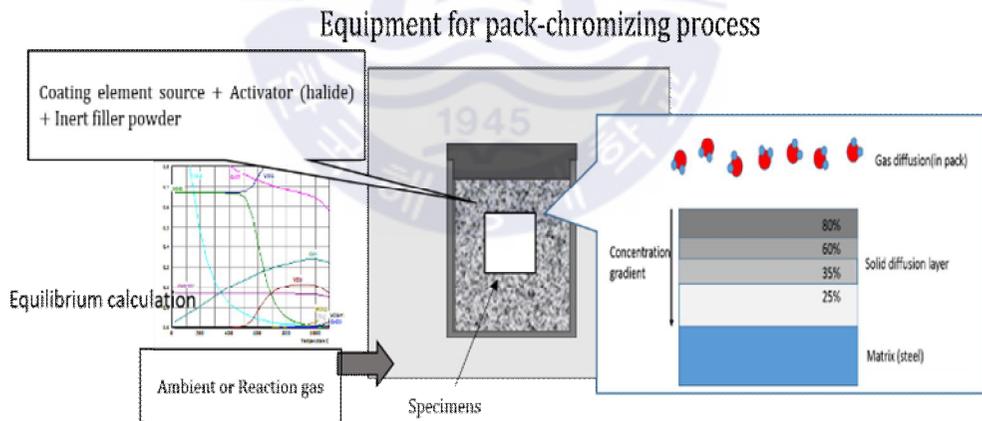


Fig. 1 팩 크로마이징(세멘테이션)의 반응 원리 요약도

한 편 할라이드계 활성제에 의해 가스화된 코팅원료가 제품의 표면까지 이동하려면 농도구배가 발생하여야 하고 이후 반응에 의해 분압차이가 발생하게 되는 원리에 대한 모델은 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 에서 처럼 설명이 가능하다.

Fig. 2는 활성화 가스가 제품의 표면까지 팩 내부에서 발생된 가스와 제품사이의 분압차에 의해 이동 재료를 코팅 소재의 표면에 남겨두고 다시 수소와 반응하여 팩 내부로 돌아오는 순환 모델을 Fig. 3는 코팅 후 할라이드가 남겨지는 모델을 Fig. 4는 활성화제와 금속 원료 두가지 다 사용되어 고갈되는(deplete) 모델로 설명하는데 이 모든 개념이 화학적 설명과 제품의 표면 분석에 있어서 다 맞는 결과를 보여주고 있다. [26]

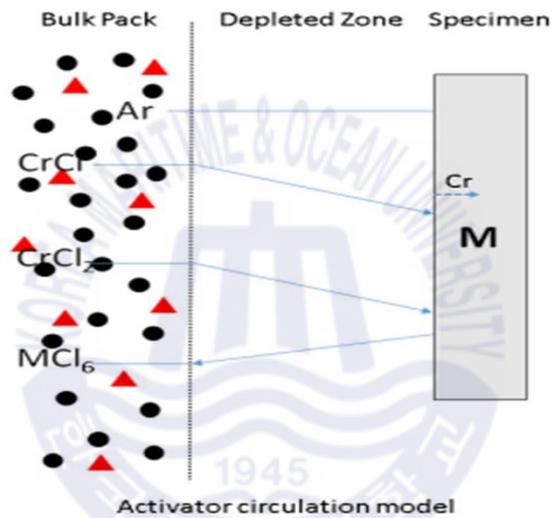


Fig. 2 활성화제 순환 모델

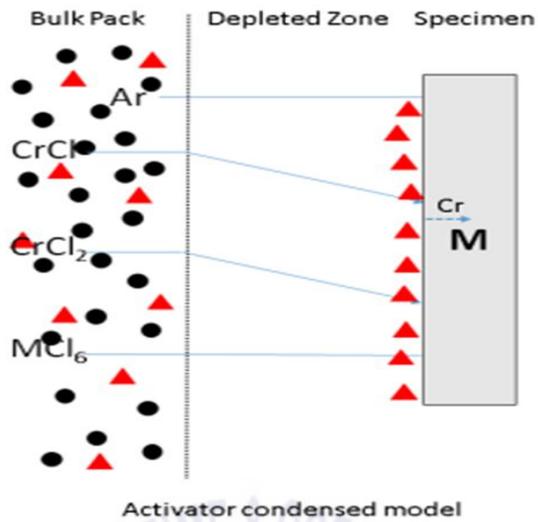


Fig. 3 활성제 농축 모델

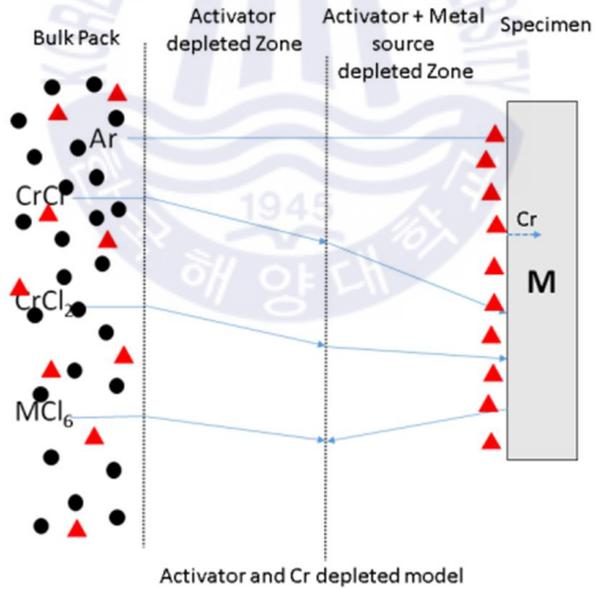


Fig. 4 활성제와 크롬 원료 고갈 모델

제 3 장 시험 방법

3.1 고농도 크롬 확산 층 형성 공정 장치 (팩 크로마이징 장치)

Fig. 5의 경우 두가지 형태의 팩 크로마이징 장치의 외관을 보여준다. 좌측 수평로(a)의 형태는 제품의 장입과 취출이 용이하고, 자동화 및 빠른 냉각이 유리하다. 그러나, 용기가 고온에 장시간 노출되면 처지는 형태이기 때문에 대형의 물건을 넣는 경우에는 적합하지 않고, 축을 회전시키면서 사용 시간을 늘리는 구조적인 부분이 필요하다.

반면, 우측 수직로(b)의 경우는 제품이 고하중인 경우 수평형의 경우 내부 세라믹 배열과 균일 가열시 용기 자체의 변형이 발생하므로 수직형로의 개발도 필요하다. 제품의 사양과 형태에 따라서 다양한 로의 구성이 가능하다. 그러나 로의 구조가 복잡해 지고, 냉각이 느린 문제로 두개의 분위기 챔버를 이용하여 가열 챔버가 반응 후 이동 냉각이 진행되도록 텐덤 형태로 구성하는 것이 양산성을 위해 유리한 구조이다.

시험에 사용되는 로는 Fig. 5(b)의 수직형로로서 최대 온도 1050℃, 60KW로 유효 공간 $\varnothing 400 \times 950$ 크기의 장비를 사용하였다.



(a) 수평형

(b) 수직형

Fig. 5 팩 크로마이징 공정 장치

3.2 코팅 사용 원료 및 장치

팩 크로마이징을 위한 주요 크롬 원료는 99.8% Cr (KCr, KITECH Chromium 이하 KCr)과 사용한 경우와 Fe-Mn-C-Cr(FCr)계 혼합 분말을 두가지를 사용하여 코팅 시험을 실시하였다.

재료는 고체 분말 형태로서 믹싱의 구성이 쉽도록 최적화 조성으로 제조하였고, 크롬 원료 (KCr, FCr)의 경우 입도 60mesh로 구성하였고, 활성제와 알루미늄의 경우는 200~300mesh의 고운 분말을 사용하였다. 각 실험을 위한 대표적인 조성은 KCr 및 FCr 20%, 0.5~1% NH₄Cl를 각각 1000ml의 PE용기에 투입하여 원통형 믹서를 이용하여 3시간 정도 혼합하여 재료를 준비하였다.

공정 시험 장치는 Fig. 6와 같고 제품의 위치에 따른 온도변화를 예측하기 위해 측정된 로의 위치별 시간의 변화에 따른 온도 분포를 측정된 결과는 Table 2과 같다. 코팅을 위한 시간 및 온도에 따른 변화는 Fig. 6와 같은 형태로 프로그램하여 실험을 진행하였다.

시험변수로는 공정 온도에 따른 영향을 관찰하기 위하여 950℃, 1000℃, 105

0℃의 온도구역에서 실시하였고, 코팅층의 최적화 및 산포도를 구현하기 위해 시간별 시험 4시간, 10시간, 20시간으로 변화에 따라 코팅 공정 시험을 실시하였다.

Table 2 시험장치의 각 위치별 온도 변화 측정 결과

Position		1	2	3	4	5
Time						
20m	SP	250(297)	268(294)	275(283)	266	252
	Heater	251(297)	270(294)	276(284)	267	252
	Chamber	77(152)	102(148)	115(126)	81	51
50m		536(518)	529(523)	522(531)	541	563
		535(517)	528(522)	522(530)	541	562
		472(356)	485(377)	477(448)	481	473
1h 20m		788	796	801		784
		787	795	800		783
		636	700	733		686
1h 50m		1050	1050	1050		1050
		1051	1050	1050		1047
		851	1044	1044		891
2h 20m		1050	1050	1050		1050
		1050	1050	1050		1050
		885	1044	1044		933
2h 50m		1050	1050(1050)	1050(1050)	1050	1050
		1050	1050(1049)	1050(1049)	1050	1050
		887	1044(1046)	1044(1044)	1031	935

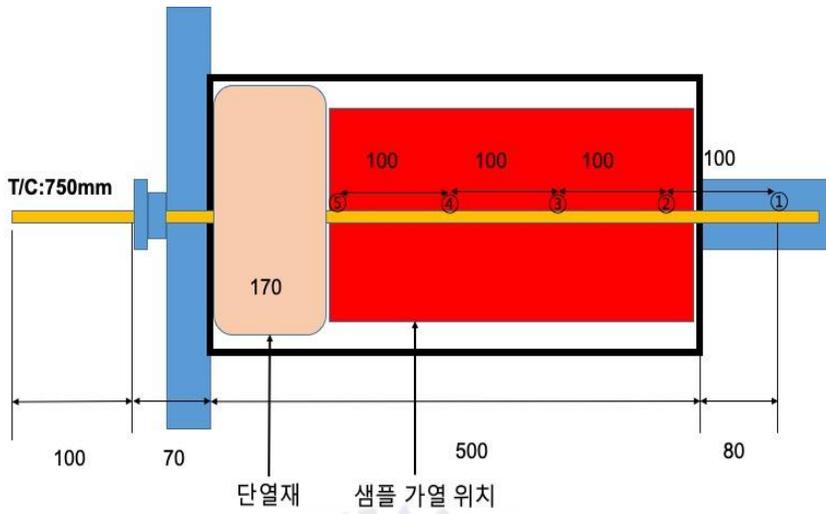


Fig. 6 시험용 장치의 구조

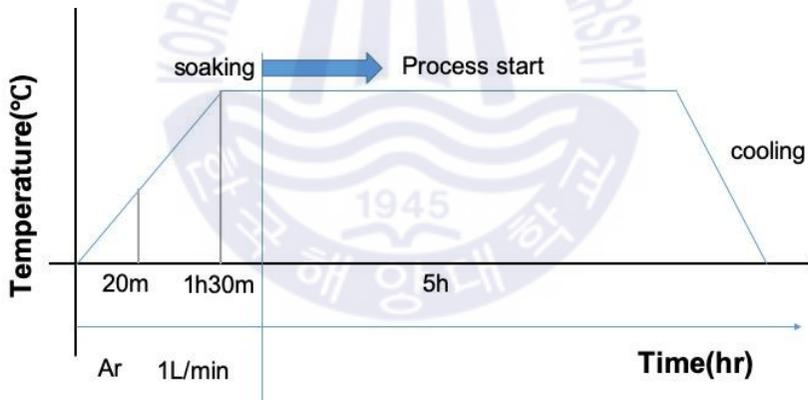


Fig. 7 시험 공정의 예(온도 시간 변수)

3.3 대상 제품 및 제조 공정

Fig. 8는 코팅 개발 시 적용되는 주요 해양플랜트 및 각종 환경에 사용되는 볼 밸브와 관련된 스테인레스강 등 다양한 소재의 밸브류에 고경도 및 내식성, 내마모성이 필요한 부품에 적용 가능하다.

밸브의 볼과 볼을 지지하면서 실링이 되는 시트와의 마모 및 그 사이에 고압의 독성 물질에 의한 부식은 제품의 표면을 식각시켜면서 피팅 마모를 일으키고 Fig. 9에서 보는바와 같이 이는 커다란 기공을 만들어 리크를 만들게 되어 제품의 수명이 다하게 된다. 이에 기존 스테인레스 보다 고농도의 크롬을 함유한 층이 표면에 남게 되어야 하는 이유이다. 크롬의 고경도 내식성 코팅층은 이러한 부식저항이 커 내식성 향상에 유리하게 적용된다.

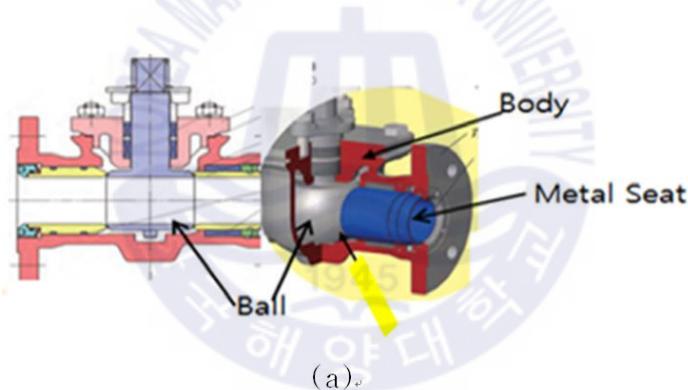


Fig. 8 주요 적용대상 제품(볼 밸브 부품)



Fig. 9 볼 밸브의 식각에 의한부식형태 예

Fig. 8의 볼은 코팅전 준비되는데, Fig. 10과 같은 과정을 거쳐 밸브로 제조되게 된다. 간단히 요약하면 살펴보면 볼을 주조 → 단조 → 황삭 가공 후 → 연마 → 코팅 → 연마 가공과 측정 → 조립 완성 단계로 제품화 된다.

이때 코팅 후 연마 가공과 측정단계에서 리크 없이 가공하게 되면 코팅 층의 두께 여유가 없다면 가공 공차에 의해 모재가 남게 되므로 충분한 밀착력과 일정한 상을 가지는 두꺼운 코팅 층이 필요하고 PVD나 CVD 공정으로 이러한 제품을 제조하게 되면 원가경쟁력이 없고 코팅층의 밀착력 측면에서도 팩 세멘테이션 공정이 우수한 재현성과 경쟁력을 가지고 있다.

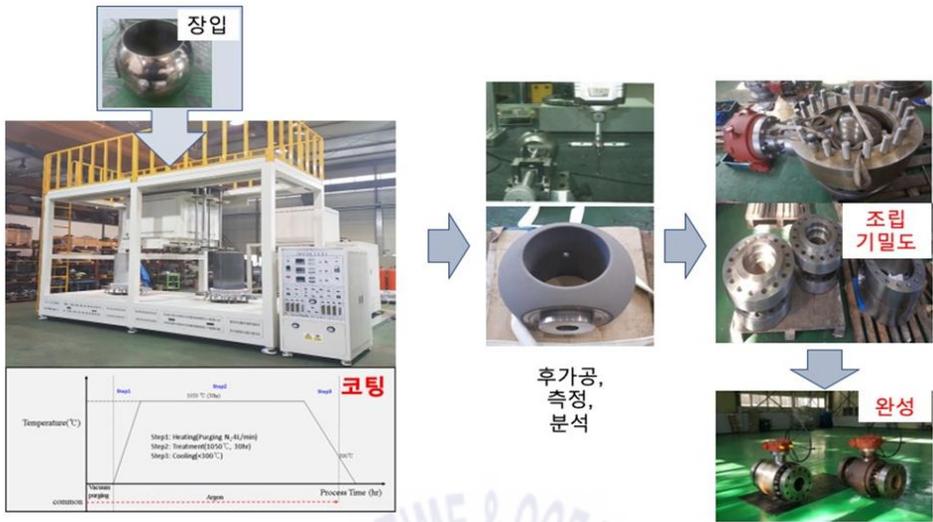


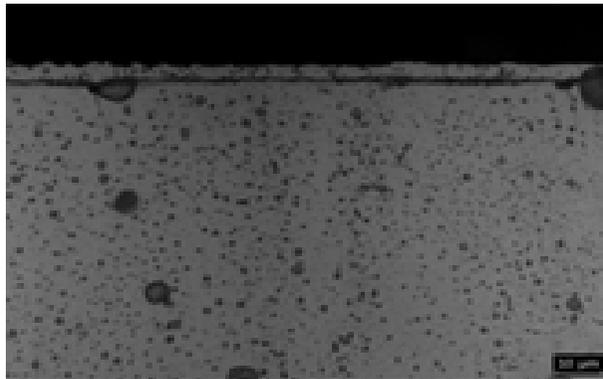
Fig. 10 코팅된 볼 밸브의 제조 공정 요약



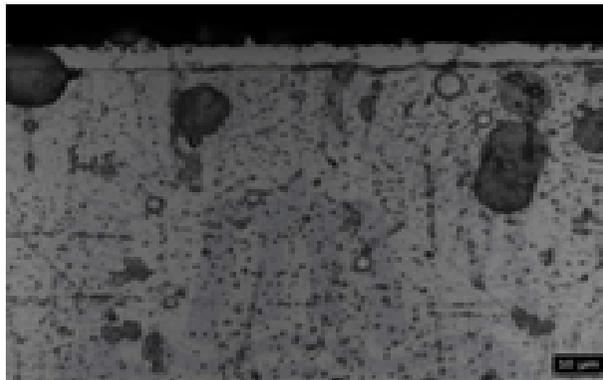
제 4 장 시험 결과 및 토의

4.1 코팅 조건에 따른 조직 및 경도 변화

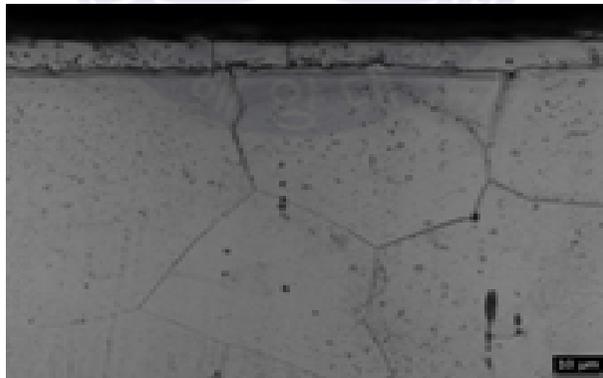
코팅 원료 KCr을 이용하여 900℃에서 스테인레스 용기에 팩과 샘플을 넣고 100℃ 오븐에 하루 정도를 건조시킨 후, 장입 후 퍼징 5회 및 승온을 단계별로 2시간 정도 서서히 가열 후 반응시간을 체크하는 시험을 실시하였다. 이렇게 실시한 결과 Fig. 11 a)는 950℃에서 4시간 코팅 처리한 SUS316의 심부 조직과 코팅 층 형성 조직을 보여준다. 형성된 코팅 층의 두께는 약 5.2 μm 으로 관찰되었다. Fig. 11 b)는 950℃에서 10시간코팅 처리한 심부와 코팅 층 형성 조직이며, 이 때의 코팅 층의 두께는 약 6.3 μm 으로 관찰되고 있다. Fig. 11 c)는 950℃에서 20시간 코팅 처리한 시험 편의 코팅 층 형성 조직이고, 코팅 층의 두께는 약 9.2 μm 으로서 크롬이 균일한 확산 층 두께를 형성하며 파라 볼릭 함수 ($x=\sqrt{Dt}$)에 근접한 확산 계수를 따르는 형태임을 알 수 있다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 11 스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰

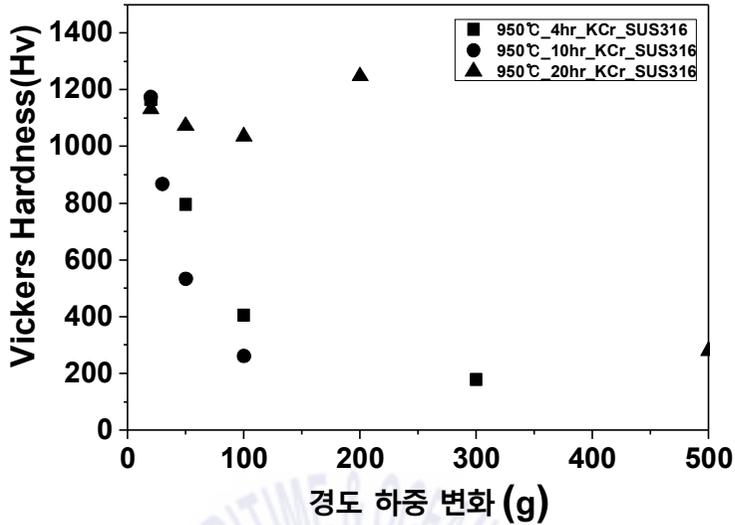
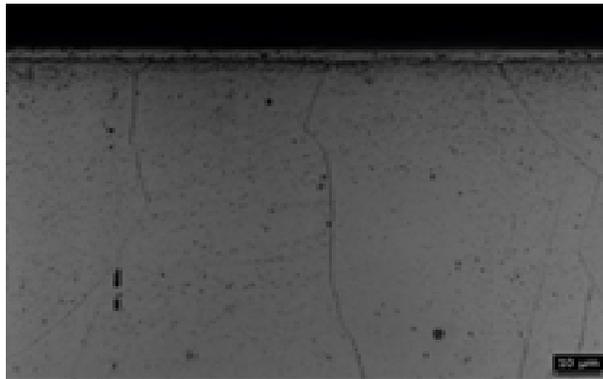


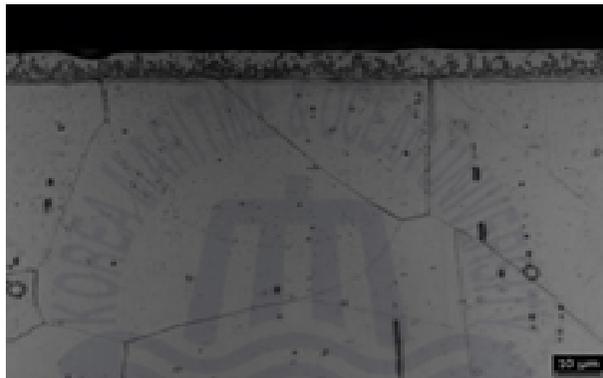
Fig. 12 스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 경도 분석

Fig. 12에서는 Fig. 11의 각 코팅 950°C 시간별 코팅 층의 상용화 경도 측정 데이터로서 확보 가능한 경도 측정 값을 예측하기 위한 방법으로 마이크로 비커스 경도 분석을 하중을 달리하여 측정한 결과이다. 두께가 얇은 경우 통상 소재 경도에 가깝게 나오며 어느 정도 두께에서 내부 소재 경도에 영향 없이 경도가 측정가능한지 예측하는 실용데이터로서 활용 가능하다.

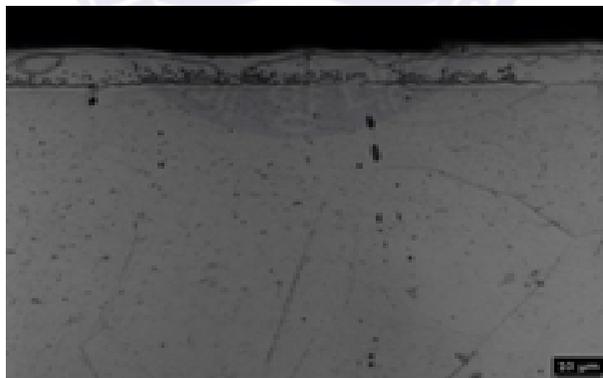
KCr 950°C 4시간의 경우 대략 800Hv정도를 보이지만 10, 20시간의 경우 1150~1200Hv정도의 경도 값을 가지는 것을 알 수 있고 20시간의 경우 대략 200gram의 하중에서도 1050~1200Hv의 값을 보이는 것을 알 수 있었다. 따라서 응력이 크게 걸리는 경우는 최소 6미크론 이상의 크롬화산층을 확보하는 것이 하중 변화에 따른 응력에도 견딜 수 있을 것으로 판단된다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 13 스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰

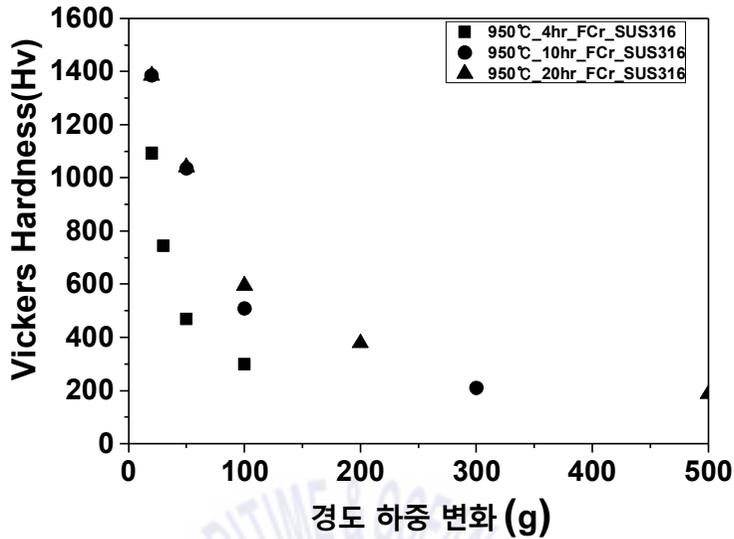
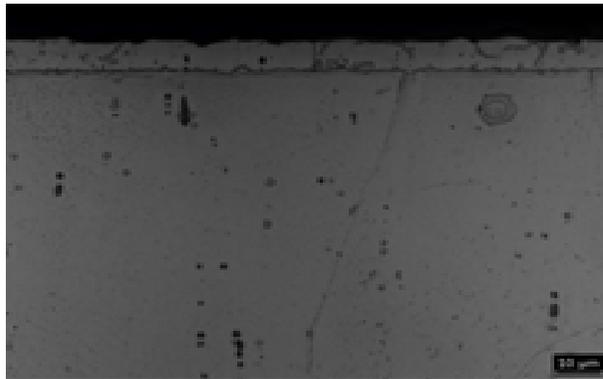


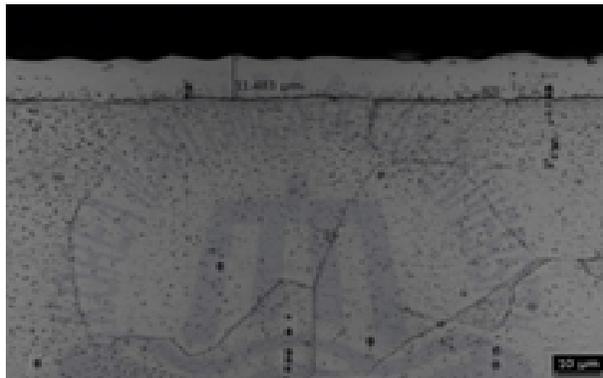
Fig. 14 스테인레스 강 소재의 950°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 경도 분석

Fig. 13은 FCr원료로 같은 공정에서 시험한 코팅층 형성 거동을 보여주고 있으며, 코팅층 두께에 Fig. 13 a) 4hr 3.2 μ m, b) 10hr 7.2 μ m, c) 20hr 9.3 μ m 정도로 성장하며 KCr소재의 코팅 두께 변화와 거의 유사한 두께 형성 거동을 보이고 있다.

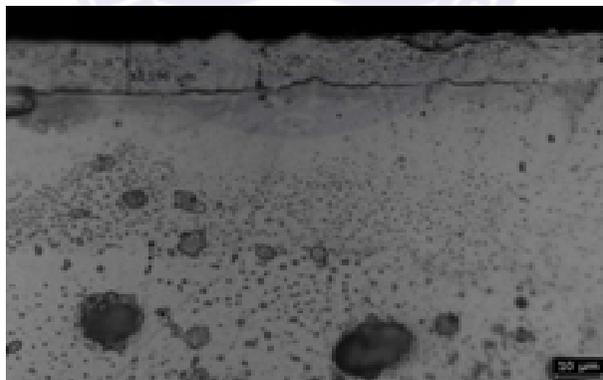
Fig. 14은 950°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 하중 변화에 따른 경도 분석결과를 보여 주는 것으로 낮은 하중에서는 1400Hv까지도 보여지지만 50gram범위에서 약 1050~1100Hv정도의 값을 나타내고 있다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 15 스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰

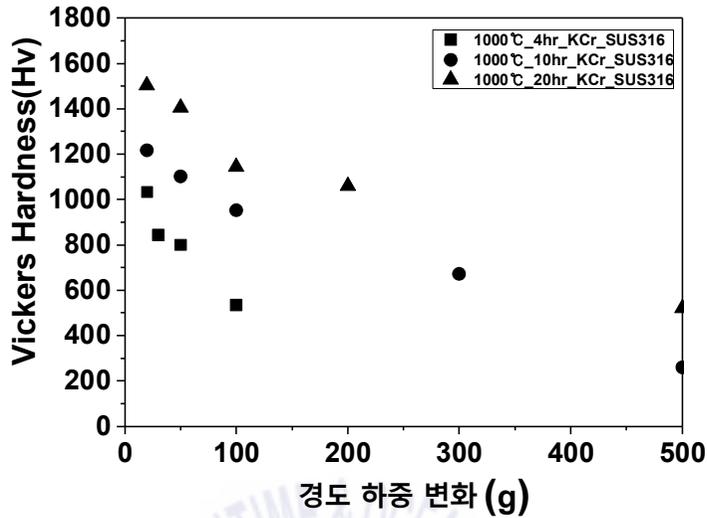
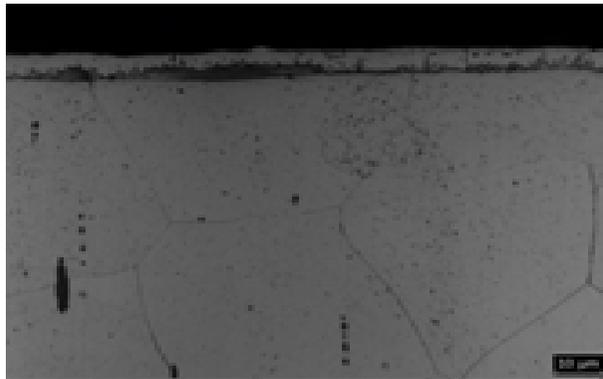
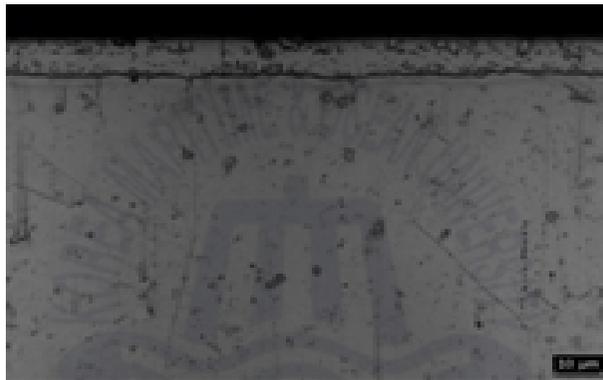


Fig. 16 스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 경도 분석

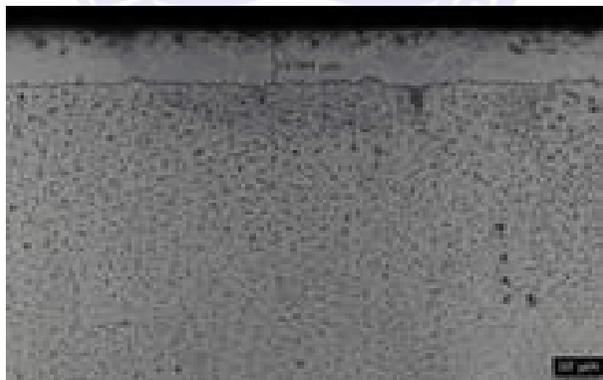
Fig. 15는 KCr원료로 1000°C 시험한 코팅층 형성 거동을 보여주고 있으며, 코팅층 두께에 Fig. 15 a) 4hr 8 μ m, b) 10hr 11 μ m, c) 20hr 13 μ m 정도로 성장하면서 균일한 두께를 보이고 있으며, Fig. 16에서 보면 하중에 따라서 최대 경도는 1400~1500Hv 까지로 매우 높은 경도를 보이고 있다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 17 스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰

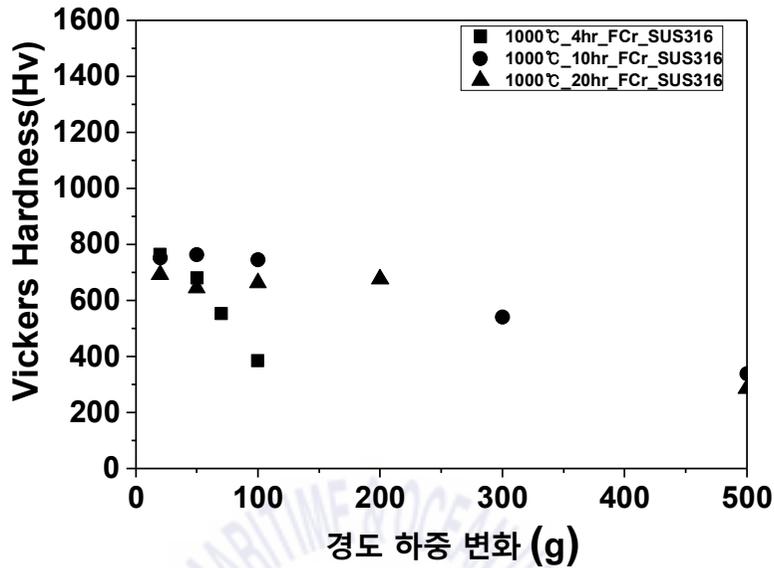
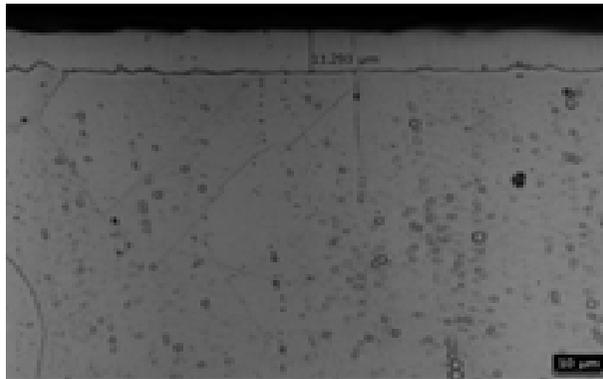


Fig. 18 스테인레스 강 소재의 1000°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 경도 분석

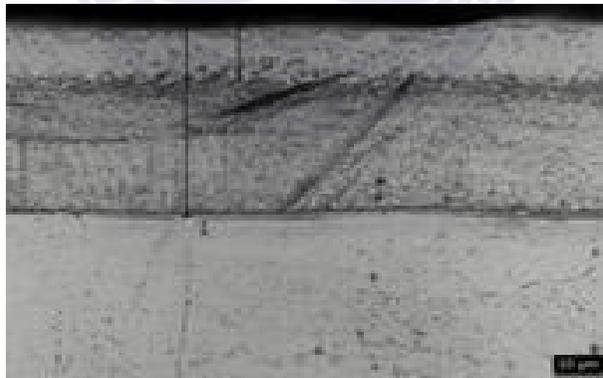
Fig. 17는 Fig. 15와 같은 시험조건에서 FCr원료로 1000°C 시간별 코팅을 진행한 것으로서 a) 4hr 6 μ m, b) 10hr 9 μ m, c) 20hr 14 μ m로 KCr원료와 거의 유사한 두께 형성 거동을 보이거나 경도 측면에서 Fig. 18와 같이 800Hv수준으로 다소 낮게 관찰되는 것을 알 수 있었다. 이는 Cr-Fe혼합상이 페라이트 구조의 형성 조건으로 조성되어 일어나는 현상으로 판단된다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 19 스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰

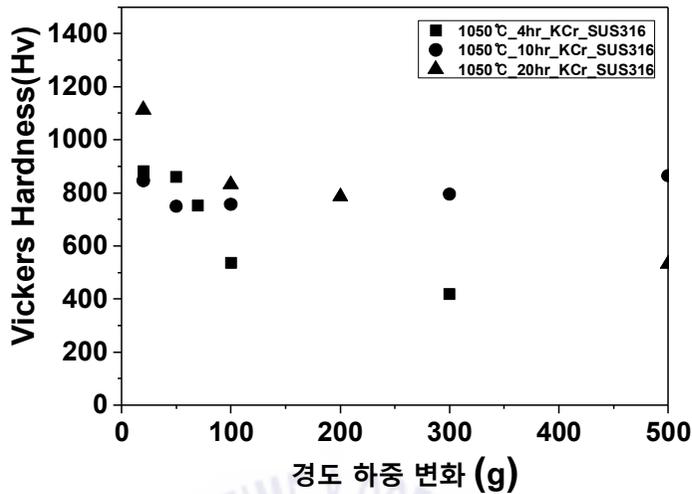
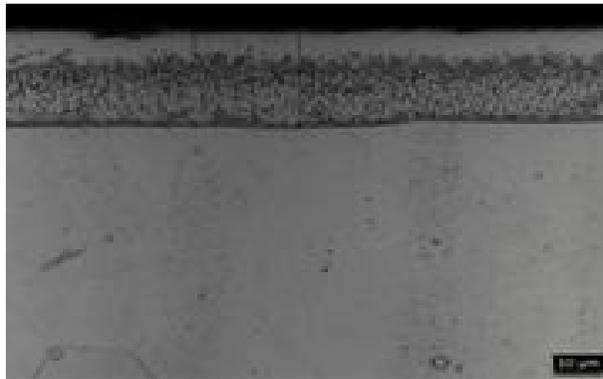
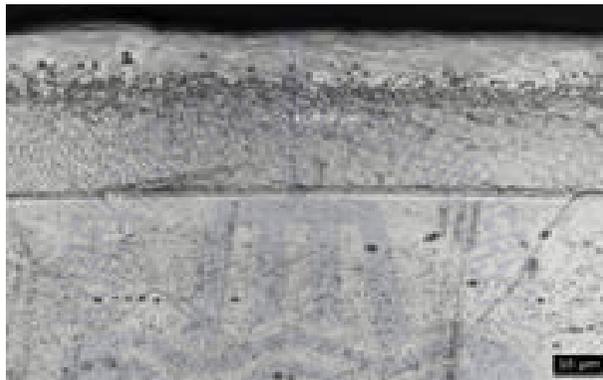


Fig. 20 스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 KCr 코팅 시험 후 경도 분석

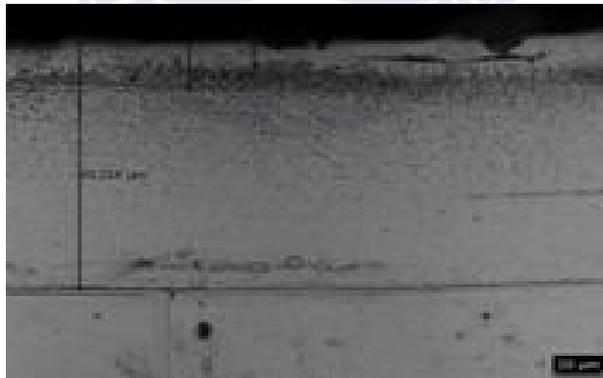
Fig. 19은 KCr원료로 1050°C에서 시간별 코팅을 진행한 것으로서 a) 4hr 11 μm , b) 10hr 29 μm , c) 20hr 49 μm 로 매우 급속히 두께가 두꺼워지는 형성 거동을 보이고 있으며, 경도는 Fig. 20과 같이 850~1100Hv수준으로 관찰되고 있다. 이는 1050~1200°C 사이에는 크롬 복합 할라이드 가스의 분압이 매우 빠르게 형성되기 때문이다. Fig. 19의 b), c)를 보면 표층과 중간 층 계면 사이의 새로운 층이 형성되는 것이 보이고 이 부분은 가스확산속도가 내부 고상확산속도보다 빨라서 연질의 층이 표면에 형성되어 경도가 다고 낮고 내부 층은 1000°C와 같이 높은 조직을 유지하고 있다는 것을 알 수 있었다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 21 스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 단면 조직 관찰

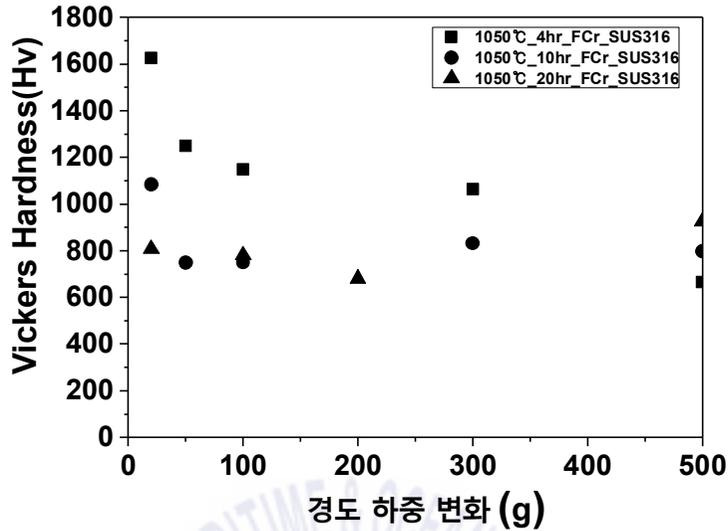


Fig. 22 스테인레스 강 소재의 1050°C 시간별 FCr 코팅 시험 후 경도 분석

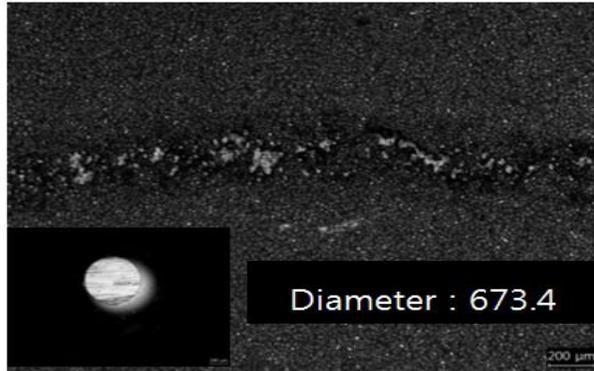
Fig. 21은 FCr원료로 1050°C에서 시간별 코팅을 진행한 것으로서 a) 4hr 25 μm , b) 10hr 41 μm , c) 20hr 63 μm 로 매우 급속히 두께가 두꺼워지는 형성 거동을 보이고 있으며, 단면 조직에 표층에 형성되는 조직이 KCr 원료와 다소 다른 구성을 가지고 경도에 있어서도 Fig. 22와 같이 1200Hv수준으로 높게 관찰되고 있다. 하중이 커짐에 따라서도 매우 높은 경도를 유지하고 있다.

4.2 코팅 조건에 따른 마모 시험

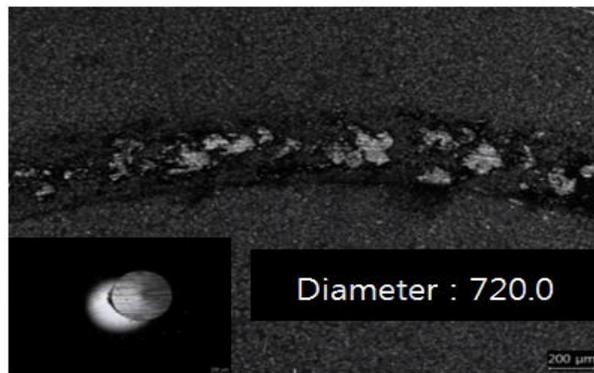
팩 크로마이징에 의한 코팅의 조직과 경도와 표면의 마모와의 연관성을 조사하였다.

마모시험의 조건은 무게 추를 이용하여 5N의 하중을 걸고 10mm/sec의 속도로 시험편을 회전시키며 볼을 이용해 마모시키는 Ball-on-plate 마모 시험을 실시하였다. Fig. 34까지는 상기 두가지 코팅 소재와 볼을 이용한 마모시험편의 상태와 볼의 마모 그리고 이때의 상대 마찰계수를 정리하였다.

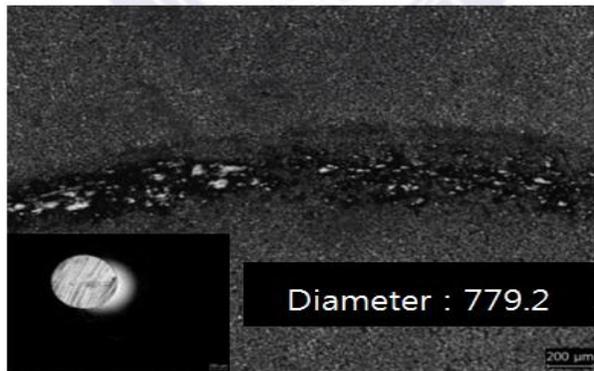




a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 23 스테인레스 강의 KCr 950°C 시간별 마모 시험 결과

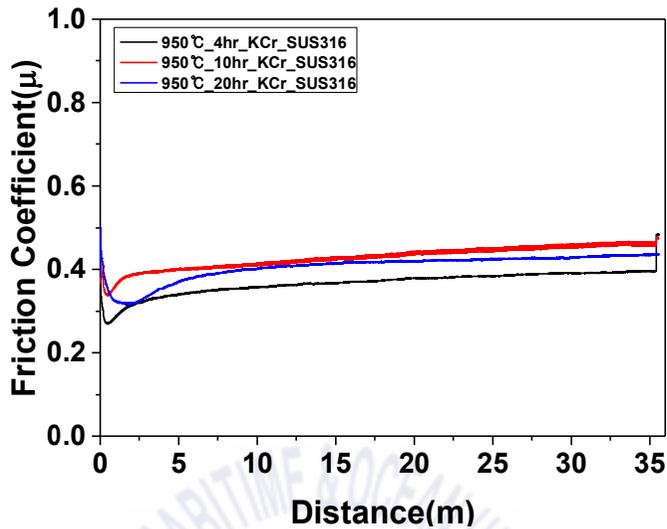
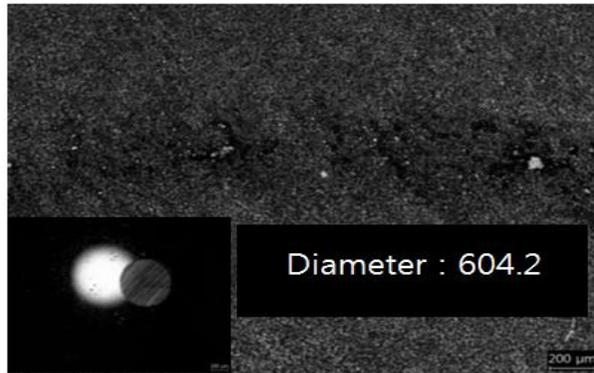
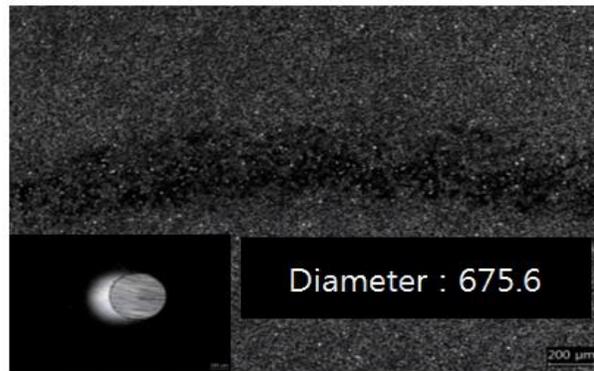


Fig. 24 스테인레스 강의 KCr 950°C 시간별
마모 시험 결과

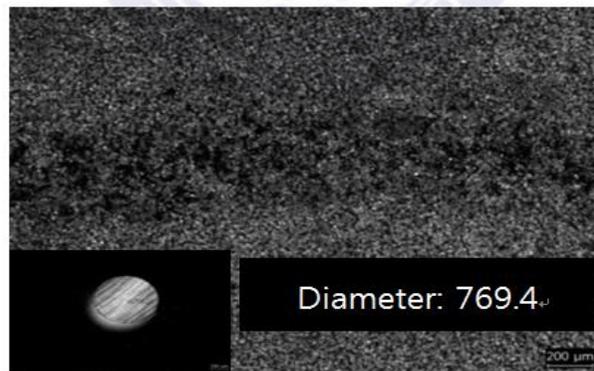
Fig. 23은 KCr원료 950°C 시간별 마모 시험 후 코팅면과 불 마모 상태를 관찰한 사진으로 마모 흔의 직경과 불의 마모 상태가 거의 일정한 것을 알 수 있고, 이는 코팅의 상과 표면 경도에서도 거의 일정한 것을 유추할 수 있다. 이에 따른 상대마찰계수는 Fig. 24에서 보여주고 있으며 마찬가지로 포화된 마찰계수를 나타내고 있다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 25 스테인레스 강의 KCr 1000°C 시간별 마모 시험 결과

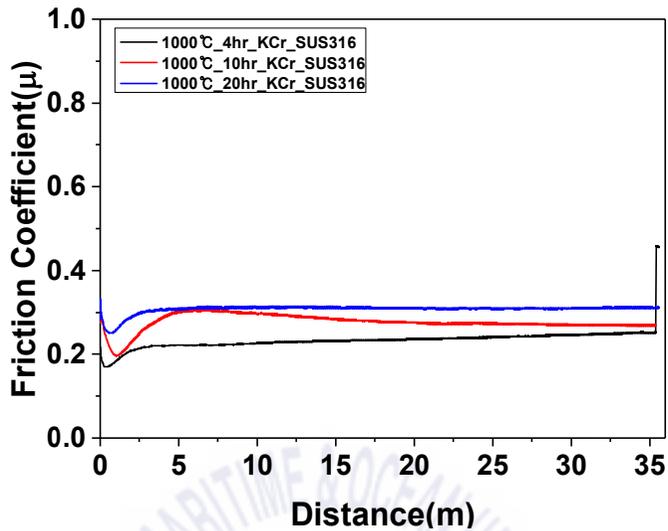
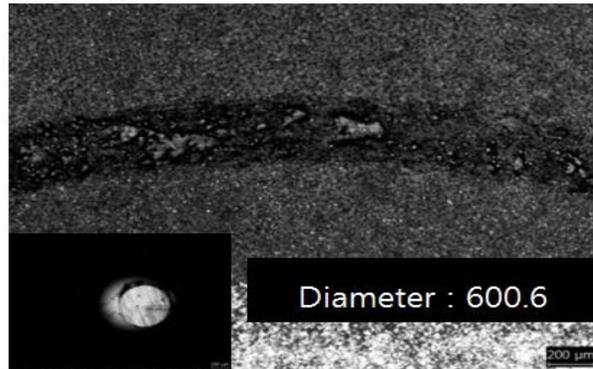
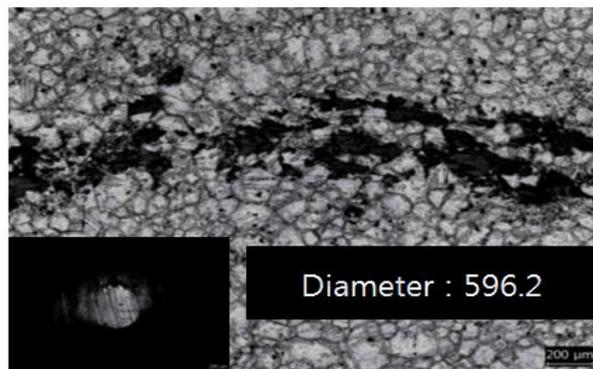


Fig. 26 스테인레스 강의 KCr 1000°C 시간별
마모 시험 결과

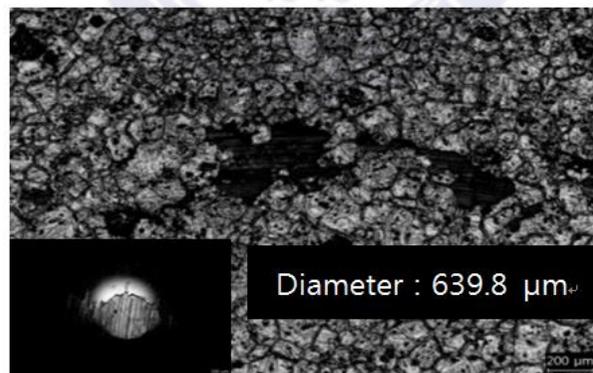
Fig. 25는 KCr 1000°C 시간별 마모 시험 후 마모흔과 볼 관찰결과인데 마모면이 깨끗하고 Fig. 26과 같이 마찰계수도 0.2~0.3정도로 낮은 결과를 보이는데 앞에 경도가 높은 것과 일치하는 결과는 보이고 있다. 이는 이미 본 연구개발 초기 염소가 결정질 내부에 포함되는 경우 얻어지는 결과로서 설명되어 지고 있다.[45]



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 27 스테인레스 강의 KCr 1050°C 시간별 마모 시험 결과

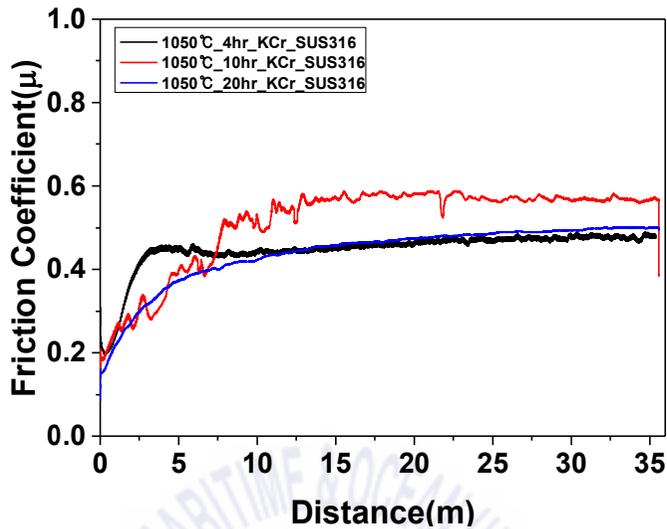
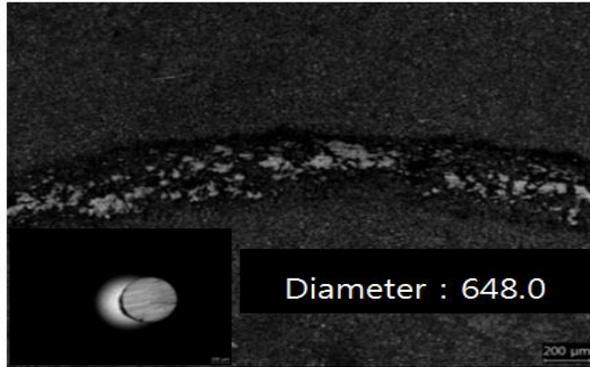
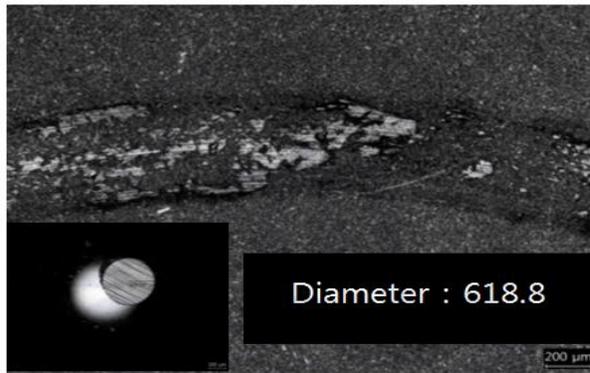


Fig. 28 스테인레스 강의 KCr 1050°C 시간별
마모 시험 결과

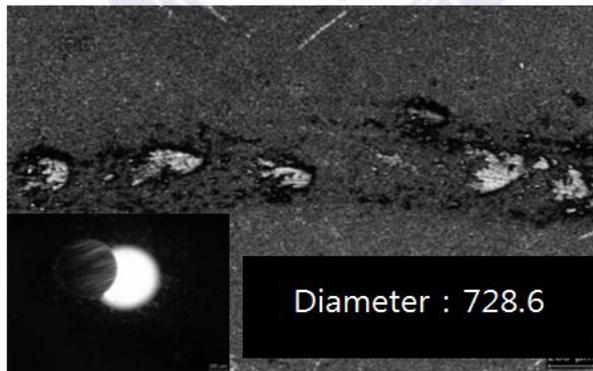
Fig. 27는 KCr 1050°C 시간별 마모 시험 후 마모흔과 불 관찰결과에서는 마모된 시험편의 표면이 a) 4hr에서는 약의 950, 1000°C와 유사한 표면이나 b) 10, c) 20hr 에서는 마찰면에 조직이 큰 상정 조직까지 관찰되는 것을 알 수 있고, Fig. 28의 마찰계수에 있어서도 10hr에서는 뜯겨 나가는 deburi가 관찰되며 마찰계수도 다소 0.5이상으로 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 다른 경우는 0.4정도로 포화되어 관찰되었다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 29 스테인레스 강의 FCr 950°C 시간별
마모 시험 결과

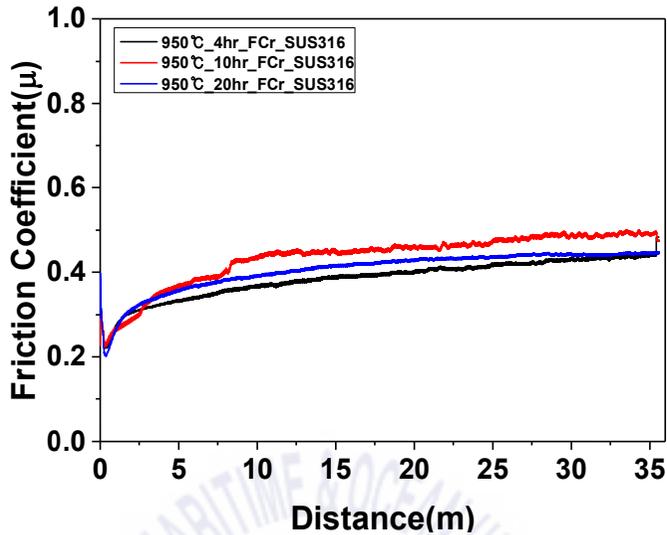
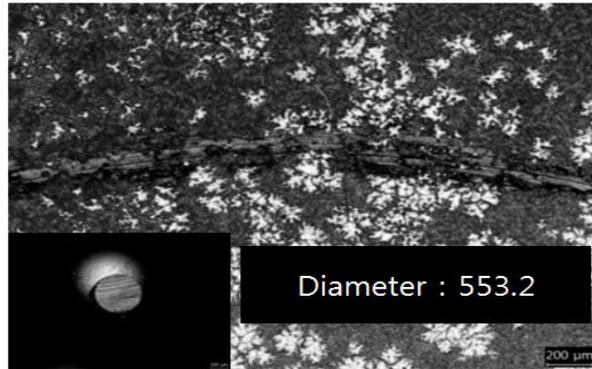
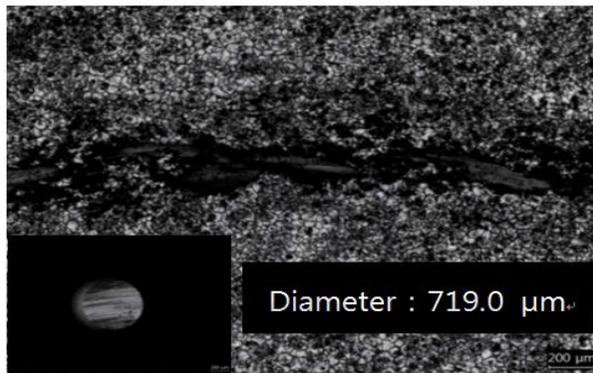


Fig. 30. 스테인레스 강의 FCr 950°C 시간별
마모 시험 결과

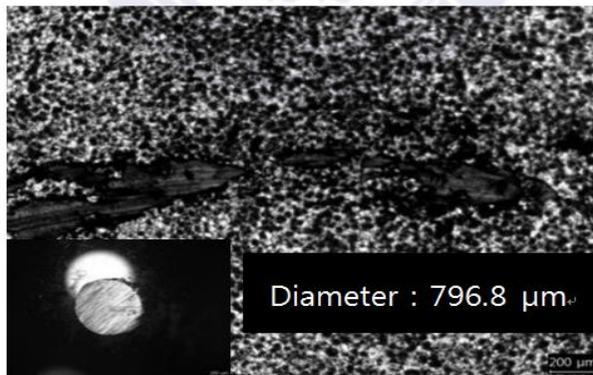
Fig. 29는 FCr 950°C 시간별 마모 시험 후 마모흔과 볼 관찰결과를 보여 주고 있는데 마모 면의 트랙 크기가 b) 10hr에서 넓게 나타나는 결과를 보이고, Fig. 30의 마찰계수도 약간 상승되어 보이나 대부분 0.35~0.4정도 포화되어 나타나는 결과가 관찰되었다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 31 스테인레스 강의 FCr 950°C 시간별
마모 시험 결과

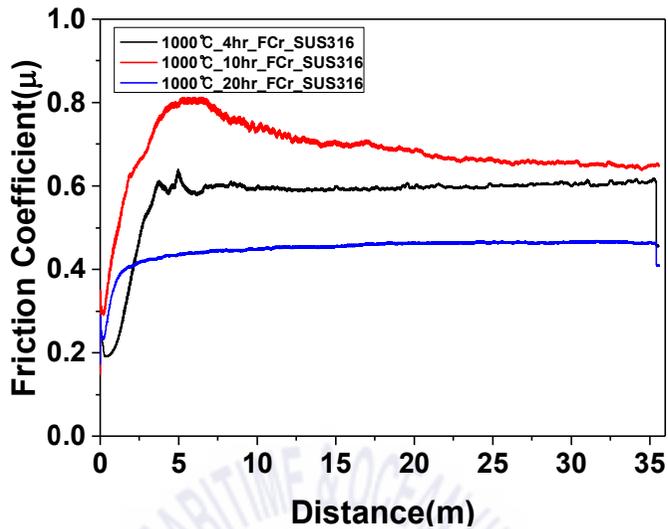
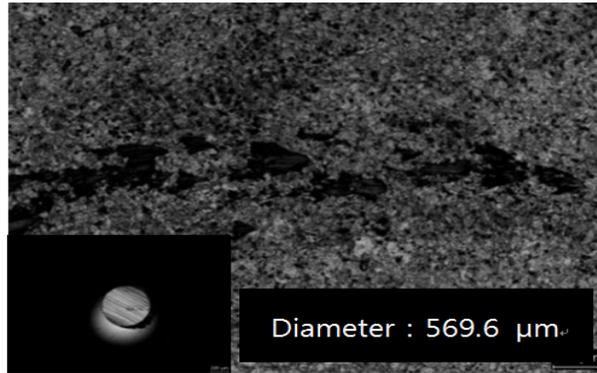
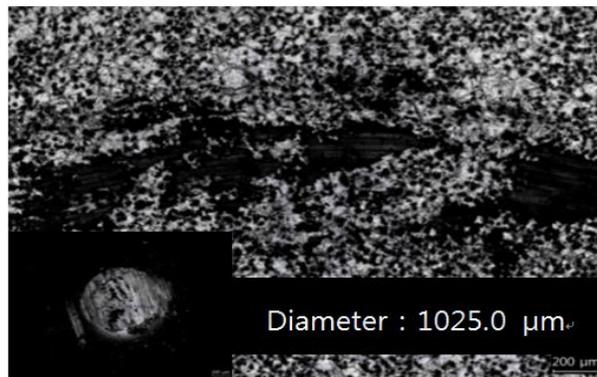


Fig. 32 스테인레스 강의 FCr 1000°C 시간별
마모 시험 결과

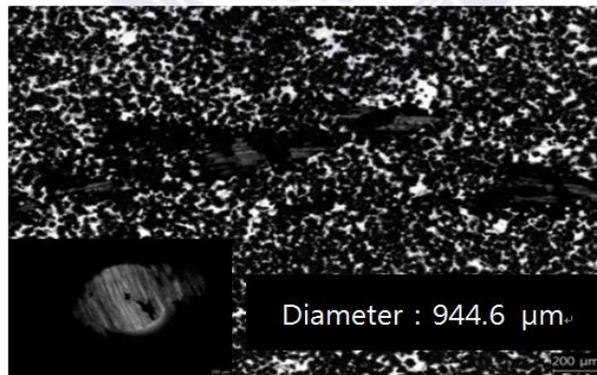
Fig. 31은 FCr 1000°C 시간별 마모 시험 후 마모된 시험편의 표면에 눈꽃 형태의 크롬-철 복합상이 관찰되고 마모 흔적도 매우 넓고 불균일 하게 시험되는 것을 알 수 있으며, Fig. 32의 마찰계수에 있어서도 0.4~0.6정도로 다소 높은 마찰계수로 보여지고 있다.



a) 4hr



b) 10hr



c) 20hr

Fig. 33 스테인레스 강의 FCr 1000°C 시간별
마모 시험 결과

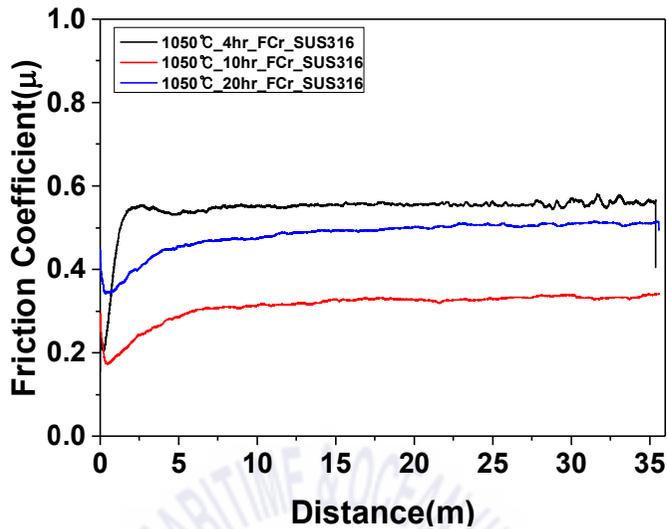


Fig. 34 스테인레스 강의 FCr 1050°C 시간별 마모 시험 결과

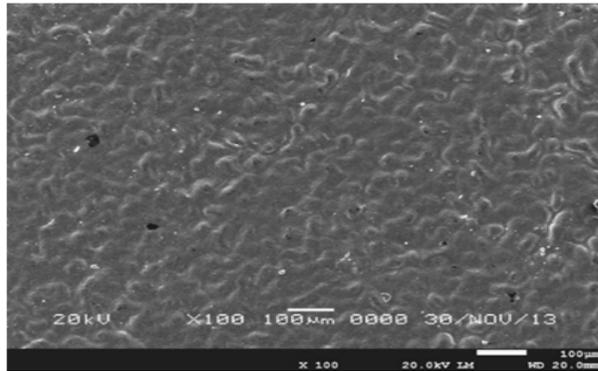
Fig. 33은 FCr 1050°C 시간별 마모 시험 후 마모된 시험편의 표면에서는 Fig. 31 b), c) 1000°C 표면과 유사한 표면을 보이고, Fig. 34의 마찰계수에 있어서도 0.3~0.5정도로 다소 높은 마찰계수로 보여지고 있다.

두가지 재료에 의한 코팅의 결과 적절한 코팅층의 형성과 마찰계수가 낮게 되는 경우는 KCr 1000°C 10~20hr처리된 것이 높은 경도와 적절한 두께 그리고 0.2 ~ 0.3정도로 포화되는 낮은 마찰계수를 확보 할 수 있는 적절한 상을 확보 할 수 있었다.

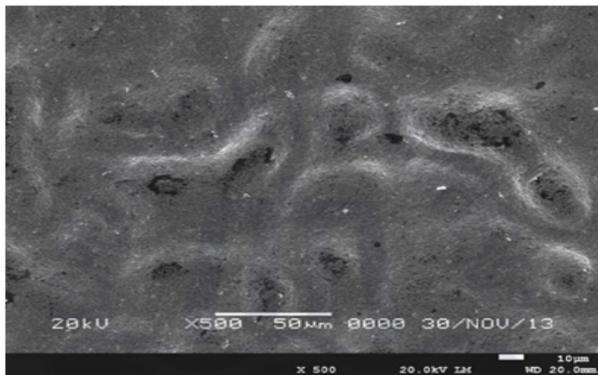
4.3 코팅 조건에 따른 표면 분석

코팅의 원료와 코팅의 시간에 따라서 표면의 조도 및 조직이 어떤 식으로 형성되는 지에 대해서 특히 조도 변화에 대한 의문이 있고 이에 따라서 스테인레스 강 소재의 KCr 1000°C 20hr코팅 후 주사전자현미경 (SEM) 으로 코팅 제품의 표면을 Fig. 35와 같이 관찰하였다. 배율에 따라서 관찰해 보면 약 100배에서 30~50 μm 크기의 구상의 조직이 관찰되고 이를 확대하여 보면 매우 치밀한 조직이 형성되어 있는 덩플 구조임을 알 수 있었다. 이러한 덩플 구조가 고경도로 형성되어 있어 표면의 구조가 매끄러운 특성을 나타내고 있다. 이러한 조직은 온도나 시간에 따라서 크기만 조금 다른 경향이 있다.





a) x100



b) x500



c) x1000

Fig. 35 스테인레스 강 소재의 KCr 1000°C 20hr코팅 표면 관찰(SEM)

4.4 코팅 조건에 따른 내식성 평가

코팅의 원료와 처리 상태에 따라서 형성된 코팅 층의 차이가 크게 없는 것으로 앞에서 결과가 관찰되었다. 중요한 성능 중 하나인 부식시험은 실험실상에서 염수 분무에 의한 내식성 평가가 가능한데 통상적으로 상용처리의 경우 바닷물을 이용해 직접 처리하는 것으로 평가 하고 있다(Fig. 36). 처리 조건별 및 원료와 공정 시간에 따른 코팅된 판재의 내식성을 비교하였다. 이 때 Fig. 31과 같이 각 소재를 염수분무시험장치 내에 배열 후 시간별 체크하여 내식성을 평가하였다. 이 때 최대 소재별 최적 코팅 층을 적용한 경우 내식성이 원 소재에 비해 48hr 이상 내식성을 유지하는 시험편과 확산층 위주의 판재의 경우 내식성이 다소 차이를 보이는 것을 포함하여 저탄소강의 내식성이 다소 낮은 것으로 나타났다. 이는 단면 부식의 경우와 차이를 보이는데 이는 표층에 형성된 오염층에 의해 부식이 발생되는 현상으로 판단된다.



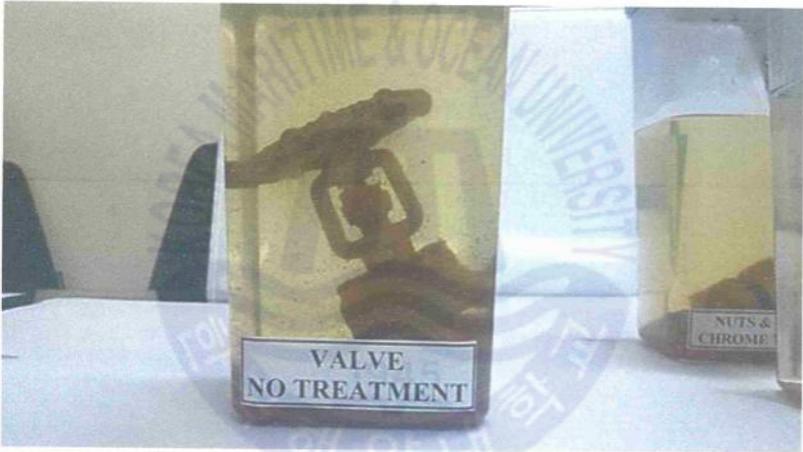
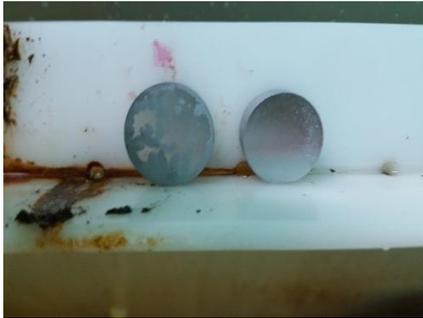


Fig. 36 KCr 코팅 제품의 해수 내식 시험 사례
(사우디 아람코 제공)



a) 코팅상태



b) 320hr

Fig. 37 KCr원료 1000°C 20hr 코팅된 판재 소재의 염수 분무 부식 시험



a) 코팅상태



b) 320hr

Fig. 38 FCr원료 1000°C 20hr 코팅된 판재 소재의 염수 분무 부식 시험

제 5 장 결 론

해양플랜트는 국내 주력산업중 하나이며 다양한 내식성 및 기능성 소재를 요구한다. 그러나 국내의 현실상 다양한 소재 개발이 어려운 현실이다. 이에 대해 팩 세멘테이션 및 크로마이징 기술은 소재의 기능을 바꾸는 기술로 재료의 변화나 조성을 통해서 다양한 기술적 특성을 구현할 수 있는 기술이다.

시험결과로는 크롬 99.5%의 원료와 크롬 72% - 철 28%의 혼합 재료를 사용하여 코팅을 실시하여 그 특성을 온도 시간별로 실험을 실시하고 이에 대한 특성 분석을 통해 어떻게 팩 크로마이징의 특성이 바뀌게 되는지를 알게 되었다.

팩 크로마이징에 의해 얻어지는 스테인레스 강 표면의 성능에 있어서는 내부 탄소량이 적어 경도 확보가 다소 한계가 있으나 원료를 변화시켜 950℃에서는 시간에 따라서 10 μ m수준이지만 온도에 따라서 최대 50 μ m정도의 두께 확보가 가능하여 후 가공에 의한 정밀 제품에 적용이 가능한 것을 알 수 있었고, 이를 적용하여 시제품을 제작하여 반도체 장치에 삽입하여 수개월간의 내식 시험을 성공적으로 수행 중에 있다. 또한 스테인레스 강보다 코팅이 어려운 인코넬 강종에서도 수백 μ m 수준의 두께와 경도를 확보하는 기술을 지속적으로 개발하고 있다.

내부 경도 160~200Hv정도가 800~1400Hv까지 얻어지는 것을 알 수 있었고, 내식성은 320시간 까지 측정하였으나 전혀 변화가 없으므로 관련되어 산업적으로 적용하는데는 전혀 문제가 없다. 또한 크롬 99.5%이상 원료와 72%크롬원료의 경우 오히려 경도와 두께 형성에 있어서 유리한 측면이 있는 72%원료 FCr을 독창적으로 개발하여 사용할 수 있기 때문에 가격 및 공정의 독창성이 있는 기술로서 향후 해외 판매에 있어서 기술 유출을 어느정도 방어 가능한 기술이라는 점이 독특한 기술이다. 이 때 마찰계수는 원소재인 스테인레스 강만의 마찰계수는 철과 철 사이에 0.8이상의 높은 마찰계수를 가지나 본 공정에 의해서

는 최대 0.2 ~ 0.5사이로 상대제와의 마찰계수를 낮추는 효과가 있어 제품의 마찰 마모 특성이 우수해 밸브의 동작 저항이 작은 효과까지 얻을 수 있는 장점이 있으며 오랜 사용에도 마찰계수가 0.2로 포화되어 적은 힘으로도 동작이 잘 되는 장점을 가지고 있다.

본 논문에서는 스테인레스 강에 대한 일부 공정개발 과정의 일부 결과만으로 전체 특성을 논의하기에는 공간이 협소하여, 코팅의 형성과정과 일부 특성에 대한 부분인 내부 조직과의 반응과 표면 경도만의 변화로 공정이 가지는 기능성에 대해서 표현하였다. 전체적으로 제품에 적용하여 제품화 과정에서 보이는 여러 가지 상과 조립과정에서 연마에 따른 최적두께 등에 관련된 부분은 기술 개발 과정 중에 보다 우수한 특성의 조성과 상을 형성하여 국가적으로 부족한 소재의 한계를 극복하고자 한다.

마지막으로 연구 결과를 토대로 해양플랜트 소재부품 산업에 다양한 기능성 부품에 적용하여 어려운 경제 여건을 탈피 할 수 있도록 기여하는 조그만 계기가 될 것이라고 확신하는 바이다.

참고문헌

- [1] P. A. Choquet, et al., "Chromizing-Aluminizing and Chromizing-Siliconizing Coating of a Ferritic Steel", Proceedings of the 7th European Conference on Chemical Deposits from a Gas Phase, Perpignan, France, June 1989.
- [2] R. A. Rapp, "Fundamental Aspects of High-Temperature Corrosion", J. Phys. IV, Colloque C9, 3 (1993) 1-15.
- [3] R. A. Rapp, "Pack Cementation Coatings of Steels for Fossil Fuel Environments", Corrosion 1989, NACE, paper #532.
- [4] M. A. Harper and R.A. Rapp, "Codeposited Chromium and Silicon Diffusion Coatings for Fe-Base Alloys Via Pack Cementation", Oxid. Metals, 42 (1994) 303-333.
- [5] X. Wan, et al., "Resistance to Aqueous Corrosion of Steels Protected by a Cr-Si Diffusion Coating", Proceedings of International Corrosion Congress, Sept. NACE, Houston, TX., 1 (1993) 353-369.
- [6] S. Y. Lee, et al., "Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304, Surface and Coating Technology", 112 (1999) 71-75.
- [7] E. Pangestuti, et al., "Aqueous Corrosion Resistance of Cr-Si Diffusion Coatings", submitted for publication to Corrosion.
- [8] 이상율, et al., "Al-Cr의 동시 확산과 플라즈마질화의 복합처리에 의한 표면특성 향상에 관한 연구", 한국표면공학회지, 31(6) (1998) 325-333.
- [9] R. A. Rapp, "Pack Cementation Coating of Steel for High Temperature Applications", paper 131, Corrosion 88, NACE.
- [10] V. A. Ravi, et al., "Chromizing-Aluminizing Coating of Ni- and Fe-Base Alloys by the Pack Cementation Technique", Oxidation of High

Temperature Intermetallics, T. Grobstein and J. Doychak, eds., TMS, Warrendale, PA, pp. 127-145.

- [11] C. McVay and R. A. Rapp, "Diffusion Aluminizing Coatings to Produce Ni₃Al Alloy Welding Rods" ,submitted for publication to Scripta Met & Mater. Oct(1994).
- [12] F. D. Geib and R. A. Rapp, "Diffusion Coatings for Iron Aluminide Fe₃Al by Halide-Activated Pack Cementation" , Processing and Manufacturing of Advanced Materials for High Temperature AD. publications, V. A. Ravi and T. S. Srivatsan, Eds., TMS Warrendale, PA, 347-360.
- [13] M. A. Harper and R. A. Rapp, "Codeposition of Chromium and Silicon in Diffusion Coatings for Iron-Base Alloys Using Pack Cementation" , 4th International Conference on Surface Modification Technologies, Paris, 1990.
- [14] M. A. Harper and R. A. Rapp, "Chromized-Siliconized Diffusion Coatings for Iron-Base Alloys by Pack Cementation" , Paper #66, Corrosion 91, NACE 1991 ibid Materials Performance, Sept. (1991) 41-44.
- [15] M. A. Harper and R. A. Rapp, "Chromized-Siliconized Pack Cementation Diffusion Coatings for Heat-Resistant Alloys" , in Heat-Resistant Materials, K. Natesan and D.J. Tilack, Eds., ASM Internat., (1991) 379-386.
- [16] R. A. Rapp, "The Codeposition of Elements in Diffusion Coatings by the Pack Cementation Method" , Proceedings of International Workshop on Gasifiers, Petten, Netherlands, June 1993; Materials at High Temperatures, 119 (1993) 181-184.

- [17] F. D. Geib and R. A. Rapp, "Simultaneous Chromizing-Aluminizing Coating of Low Alloy Steels by a Halide-Activated Pack Cementation Process", *Oxid. Metals*, 40 (1993) 213-228.
- [18] N. He, et al., "The Common Component Effect in Multiphase, Multicomponent Equilibria", submitted for publication to *High Temperature Science*, (1994).
- [19] S. Y. Lee, et al., "Mechanical Properties of Duplex Layer Formed on AISI 403 Stainless Steel by Chromizing and Boronizing Treatment", *Surface and Coating Technology*, 177-178 (2004) 178-184.
- [20] R. A. Rapp, "Pack cementation Diffusion coating for Iron-base Alloy" (report), 1995.
- [21] 이상율, et al., "Chromizing과 Boronizing처리에 의한 STS403 스테인리스강의 표면물성 향상에 관한 연구" *대한금속학회지*, 37(5) (1999) 578-583
- [22] A. A. Moosa, et al, *Eng. & Technology*, 25(7), 2007 918-939.
- [23] Par M. Valentin Rohr, "DEVELOPPEMENT DE REVETEMENTS POUR LES ACIERS D'ECHANGEURS THERMIQUES ET AMELIORATION DE LEUR RESISTANCE A LA CORROSION EN ENVIRONNEMENT SIMULANT LES FUMES DE COMBUSTION DE CHARBON", Ph D. Dissertation of LE TITRE DE DOCTEUR DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2005.
- [24] D. M. Miller, et al., "Simultaneous Chromizing-Aluminizing Coating of Austenitic Stainless Steels", *Oxid. Metals*, 29 (1988) 239; *ibid*, Thermochemistry of alloys NATO-AS1 Series, C286, H. Brodowsky and H. J. Schaller, Eds., (1987) 547.
- [25] V. A. Ravi, et al., "Thermodynamics of Simultaneous Chromizing-Aluminizing of Alloys in Halide-Activated Cementation Packs", *MRS*

- International Meeting on Advanced Materials, 4 (1989), pp. 483-500.
- [26] P. A. Choquet, et al., "Simultaneous Chromizing and Aluminizing of Iron-Base Alloys", *Materials Science and Engineering*, A121 (1989) 413-418.
- [27] C. F. Weber, "Convergence of the Equilibrium Code SOLGASMIX", *JOURNAL OF COMPUTATIONAL PHYSICS* 145 (1998) 655-670.
- [28] W. T. Thompson, et al., "Extension to SOLGASMIX for interactive calculations with the F*A*C*T thermodynamic database", *CALPHAD*, 7(2) (1983) 113-123.
- [29] C. W. Bale, et al., "FactSage Thermochemical Software and Databases", *CALPHAD*, 26(2) (2002) 189-228.
- [30] Chen-Yi Wei, "Wear Resistance Improvement of AISI D2 Tool Steel by Post Treatment of Plasma Nitriding on Chromium Carbide Coating Prepared by TRD", PhD Dissertation, Tatung Univ., (2004).
- [31] E. P. Ponomarenko, et al., *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 6(2) (1970) 102-105.
- [32] S. Y. Lee, et al., "Duplex plasma surface treatment process on mild steel and high alloyed tool steel", *Surface and Coating Technology*, 86-87 (1996) 325-331.
- [33] S. Y. Lee, et al., "Synthesis of wear resistant compounds by plasma diffusion process", *Surface and Coating Technology*, 89 (1997) 185-190.
- [34] S. Y. Lee, et al., "Effects of the Relative thickness of the Duplexed-treated layer on the surface properties of AISI H13 steel", *Surface and Coating Technology*, 94-95 (1997) 272-278.
- [35] S. Y. Lee, et al., "Effect of plasma nitriding on the surface properties of the chromium diffusion coating layer in iron-base alloys", *Surface*

and Coating Technology, 116-119 (1999) 391-397

- [36] S. Y. Lee, et al., "Effect of plasma nitriding on the surface characteristics of Al-Cr diffusion-treated steels", High Temperature Materials and Processes, 21(3) (2002) 157-166.
- [37] G. S. Kim, et al., "Duplex Treatment for improvement of the die performance", Materials Science Forum 426-432 (2003) 2617-2622.
- [38] 이상율, et al., "고온 플라즈마 확산법을 이용한 내열피막 화합물형성 및 고온내마모성 향상에 관한 연구", 대한금속학회지, 34(2) (1995) 196-206.
- [39] 이상율, et al., "Calorizing과 플라즈마질화의 복합처리에 의한 표면 특성 향상에 관한 연구", 대한금속학회지, 34(9) (1996) 1220-1229.
- [40] 이상율, et al., "Studies on high temperature properties of duplex-treated AISI H13 steel", 한국표면공학학회지, 29(6) (1996) 634-639.
- [41] 이상율, et al., "복합표면처리된 AISI H13강의 내산화 및 내마모특성", 대한금속학회지, 35(12) (1997) 1734-1743.
- [42] 이상율, et al., "Chromizing과 이온 질화에 의한 CrN 표면층 형성에 관한 연구", 한국표면공학학회지, 31(6) (1998) 334-344.
- [43] 이상율, 양준혁, "Pack cementation 과 이온 질화 처리된 합금강의 cyclic 산화 특성", 대한금속학회지, 38(2) (2000) 332-337.
- [44] Z. Zhou, et al., "A novel powder aluminizing technology assisted by direct current field at low temperatures", Surf. & Coat. Tech. 203 (2008) 23-27.
- [45] S. G. Kim, Y. J. Park, K. H. Yeo, and J. H. Lee, Kor. J. Met. Mater. Vol. 50, 2012, 809-815: DOI: 10.3365/KJMM. 2012. 50. 11. 809.

감사의 글

60여년을 살면서 제 자신에게 세월의 흔적을 찾으려 하지만 부족함 많이 남아 부끄럽기만 합니다. 대학원 공부를 시작하면서 두려움도 있었지만 배움의 길과 도전은 인생의 가장 큰 재산이라 생각합니다.

흰 머리 할아버지가 된 부족한 저에게 배움의 길로 이끌어 주시고 본 논문이 완성되기 까지 끊임없는 염려와 사랑으로 지도해주신 이성욱 지도교수님의 무한한 은혜에 진심으로 감사의 마음을 올리며 항상 교수님의 애써주신 심중을 마음속 깊이 간직하겠습니다.

아울러 본 논문이 완성될 수 있도록 많은 충고와 가르침을 아끼지 않으신 부승환 교수님, 최민주 교수님께 감사의 마음을 올립니다.

어려운 여건 하에서도 남편에 대한 배려와 사랑으로 학업을 마칠 수 있도록 말없이 음지에서 뒷바라지와 힘이 되어 주었던 사랑하는 나의 아내 조춘자씨와 아들, 딸에게도 고맙다고 말하고 싶으며, 우리가족 사랑한다고 전하고 싶습니다.

동고동락하면서 어려움을 극복하기 위해 저를 믿고 따라주는 KST plant 임직원분들께도 감사의 마음을 전합니다. 본 논문이 완성되기까지 도움을 주신 분들에게 부족하나마 지면을 통해 감사를 드리고자 합니다.