

## 치밀화 세라믹 피복에 의한 금속표면의 내식성과 내마모성의 개선

朴炳玉\* · 尹秉河\*\*  
 慶北大學校 工科大學

### Improvement of Corrosion and Wear Resistance of Metal Surface by Densified Ceramic Coating

Byung-Ok Park, Byung-Ha Yoon  
 Department of Metallurgical Engineering  
 Kyung Pook National University, Daegu, Korea

The coatings shown in Table 1 on mild steel were prepared by the slurry method. The specimens were uniformly coated with thin layers of slurry and dried in air and next electric dryer.

The dried specimens were then sintered at 600°, 650°, 700° and 750°C for 1 hr respectively, followed by cooling in the furnace.

Several of the coatings were densified with chromate agents and then were sintered at 700°C for 1 hr.

The mechanical properties of the coatings before and after the densified treatment were measured and compared.

The results obtained were as follows:

The maximum hardness of each coatings without the densified treatment; (a) 4:1:5, (b) 4:1, (c) 4:1:1 were (a) Hv 850 (700°C), (b) Hv 1560 (750°C) and (c) Hv 1260 (750°C), respectively.

The relative hot corrosion and wear resistance performance of the chromate-agents can be represented by the following sequence; 20% Chromate ( $Cr^{+3}/Cr^{+6}=4:1$ )-ethyl silicate solution > 20% Chromate ( $Cr^{+3}/Cr^{+6} = 4:1$ ) > 10% Chromate ( $Cr^{+3}/Cr^{+6}$ ) > 40% Chromate ( $Cr^{+3}/Cr^{+6}$ ).

The hardness for densified coatings showed only negligible difference compared with that of without densified coatings.

The coatings have better wear resistance than without densified coatings, after densified three times with 20%Chromate-ethyl silicate.

### 1. 서 론

세라믹과 금속의 성질을 비교하면 세라믹은 고온

에서의 내식성, 내열성 및 내마모성등의 우수한 성질을 가지고 있지만, 가공성과 인성이 없다. 그러나 금속은 가공성과 인성은 있지만, 내식성 및 내마모성과 고온에서의 내산화성이 약하다. 그래서 내열합금 표면에 세라믹을 피복하여 내산화성을 가지게

\* 경북대학교 공과대학 무기재료공학과 조교수

\*\* 경북대학교 공과대학 금속공학과 교수

하는 연구가 많이 보고되었다. 최근에 와서는 금속 표면에 세라믹스를 접합한 재료가 새로운 재료로서 주목되고 있다.<sup>1)</sup> 현재까지 금속재료 표면에 세라믹을 피복하는 연구와 방법은 용사법<sup>2)</sup>, 화학증착법(CVD)<sup>3-4)</sup>, 물리증착법(PVD)<sup>5-6)</sup> 및 스파타링<sup>7)</sup> 등과 같이 복잡한 기계장치를 이용하는 방법도 있고, 무기 및 유기물을 결합제로 사용함으로써 값비싼 기계장치가 필요없이 dipping으로 피복하는 방법도 있다.

본 연구자들은 피복재의 종류를 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )-산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-물유리( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )계와 무수크롬산( $\text{CrO}_3$ )-5산화바나듐( $\text{V}_2\text{O}_5$ )계 그리고 무수크롬산( $\text{CrO}_3$ )-산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )-5산화바나듐( $\text{V}_2\text{O}_5$ )계의 3종류를 택하고, 각 종류마다 성분 비율을 달리해서 각각 3가지의 피복재를 제조했다.

강판에 피복하는 방법은 dipping법으로 하고, 소결온도는  $750^\circ\text{C}$  이하로 했다. 그리고 피복층의 경도와 마모성 및 고온부식 등의 기계적인 성질을 조사해서 피복재에 대한 기능을 비교했다. 특히 dipping으로 피복을 한 피복층은 건조와 소결과정에서 피복층 중에 기공과 미세한 크랙 등이 발생하게 된다. 이 기공과 미세한 크랙의 발생 정도는 전기 화학적인 방법으로 측정을 하고, 그리고 이 기공과 크랙 등은 크로메이트계 후 처리액을 제조하여 치밀화 처리를 해서 제거하고, 치밀화 처리의 전과 후의 피복층을 비교했다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 시편 제작 및 전처리

시편의 재료는 국내 시판되고 있는 두께 0.6mm 내연 강판과 강판을 사용해서 경도 및 고온부식용과 마모시험용의 2종류로 제작했다. 경도와 고온부식용 시편은  $20 \times 50\text{mm}$ 로 제작하고, 마모시험용은 측정 기기의 규격에 맞게 내경 19mm, 두께 3mm, 길이 15mm로 제작했다.

시편의 전처리는 2단계로 했다. 1단계는 시편과 피복재와의 계면에 밀착성을 주기 위해서 40번 연마지로 연마를 하여 시편의 표면에 요철이 있게 했다. 2단계는 1단계 처리를 한 시편을 알카리 탈지와 수세를 한 다음  $80^\circ\text{C}$ 의 9% 황산용액 중에서 4분간 침지해서 조화처리를 하고, 수세한 후 무전해 니켈 도금액욕 중에서 5분간 도금해서 수세하고, 완전히 건조한 다음 데시케이터 중에 보관하여 사용했다.

### 2-2 피복재와 치밀화 처리액의 제조

피복재의 조성 성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Starting materials and mixed ratio (weight) in coatings

a	b	c
$\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{CrO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$	$\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5$
4 : 1 : 5	5 : 1	5 : 1 : 1
3 : 1 : 4	4 : 1	4 : 1 : 1
2 : 1 : 3	3 : 1	3 : 1 : 1

피복재의 제조방법은 Table 1에서 나타낸 성분을 혼합하여 열분석 (Fig. 1)한 결과에 의해서 (a)는  $900^\circ\text{C}$ , (b)와 (c)  $500^\circ\text{C}$ 에서 1시간 예비 소결을 한 다음 급냉해서 250메쉬 이하로 분쇄했다.

그리고 250메쉬 이하로 분쇄한 분말을 불밀에 넣고 물의 양은 분말양에 대해서 무게 비율로 약 5% 정도 첨가하고 50시간 습식으로 분쇄해서 slurry로 만들어서 사용했다. 사용한 시약들은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용했다.

치밀화에 사용한 후처리액은 크로메이트계 3종류와 혼합액 1종류를 사용했다. 즉 10%, 20%, 40%의 무수크롬용액을 만들고, 이 각각의 용액에 옥살산을 첨가하여 6가-크롬과 3가-크롬의 비율이 1:4가 되게 환원을 했다.

그리고 혼합액은 20% 크롬산용액( $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{Cr}^{6+}] = 4:1$ )과 10% 에틸실리케이트(98% 메타놀 용매)를 부피비로써 4:1로 혼합했다.

여기서 옥살산의 첨가량은:  $2\text{CrO}_3 + 6\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$  반응에 의해서 각각의 무수크롬산용액에 옥살산을 300g(10%), 600g(20%), 1200g(40%)을 첨가했다. 그리고 용액 중에 6가-크롬의 양은 double-beam UV spectro photometer를 사용하여 6가-크롬의 최대 흡수파장인 350nm에서 측정했고, 3가-크롬의 양은 계산으로 구산 결과 6가 및 3가-크롬의 비율이 근사적으로 1:4이었다.

### 2-3 피복처리와 치밀화처리

피복처리는 전처리를 끝내고 보관 중인 시편을 slurry상태의 피복제 중에 dipping으로 피복하여 대기 중에서 3시간 건조하고, 다시 100°C의 전열 건조기에서 완전히 건조했다. 특히 피복제의 두께가 40 $\mu\text{m}$  정도 이상이 되면 건조과정에서 균열과 박리가 일어났다. 그래서 소결용 시편은 건조과정이 완료된 것 중에서 피복층의 두께가 40 $\mu\text{m}$  이하인 것을 선택하여 사용했다. 그리고 소결처리는 온도는 650°C, 700°C, 750°C로 하고, 시간은 60분으로 했다.

치밀화 처리 방법은 피복의 소결처리가 끝난 시편을 치밀화 처리액 중에 침지한 후, 건조는 피복처리과정과 동일하게 하였고, 열처리는 700°C에서 1시간으로 했다. 이 과정을 반복했다.

## 3. 측 정

### 3-1 경도와 치밀화

경도측정은 미소경도계를 사용하였고, 측정조건은 하중 200g, 시간은 30초로 했다. 경도치는 3개의 시편에서 각각 5회씩 측정하여 그 평균치를 취했다.

피복층의 치밀화정도의 비교는 전기화학적인 방법으로 potentio stat/Galvano stat기기를 사용해서 소지의 활성화 상태에서 나타나는 최대의 부식 전류밀도로 했다. 또한 부식전류밀도의 측정과정은 피복처리와 치밀화 처리가 끝난 시편을 직경 15mm

의 원판으로 편치하여 아세톤 중에서 2분간 초음파 세척한 후 시편 접시에 끼웠다. 이 시편접시의 노출 면적은 1cm<sup>2</sup>이었다. 전해액은 25°C에서 공기를 포화시킨 0.3몰 황산용액을 사용했다. 그리고 시편은 전해액에 침지해서 자연전극전위가 일정하게 될 때까지 유지를 했다.

대조전극은 포화감홍전극(SCE)을 사용하였으며, 전위의 주사속도는 1mV/sec로 하여 동전위법으로 분석시켰다.

### 3-2 고온부식과 마모시험

고온부식은 피복처리와 치밀화 처리가 끝난 시편을 40°C로 예열을 하고 40% 황산소다용액을 넣은 분무기로 시편표면에 황산소다의 양이 2.0mg/cm<sup>2</sup>가 되게끔 도포했다. 그리고 부식에 의한 무게 증가는 화학천칭과 관상로를 이용하여 만든 열천칭으로 측정했다.

마모시험은 니시하라식 마모시험기(shimazu type 2)를 사용하였고, 실험조건은 미끄럼율 20%, 마찰 속도 1.26m/sec, 압축강도 1.24kg/mm<sup>2</sup>로 하고, 하중은 10kg으로 해서 건식 마모시험을 했다.

그리고 표준 상태시편은 고주파 담금질 처리를 한 Hv 800인 강을 사용했다. 마모량은 1000cycle마다 시편을 꺼내어 메타놀 중에서 초음파 세척한 다음 화학 천칭으로 무게감량으로 측정했다.

## 4. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 산화물을 Table 1에서와 같은 비율로 혼합하여 열분석한 결과이다. (a)의 경우 물유리의 혼합비율이 50%이기 때문에 600°C까지는 유리 그 자체의 물리적인 성질을 나타내고, 600°C 이상에서는 용융상태로 되는 양이 많아짐에 따라 흡열량이 급격히 증가되고 있다.

(b)와 (c) 경우에는 다 같이 200°C 부근에서 발열 peak가 나타났으며, 이것은 융점이 낮은 무수크롬

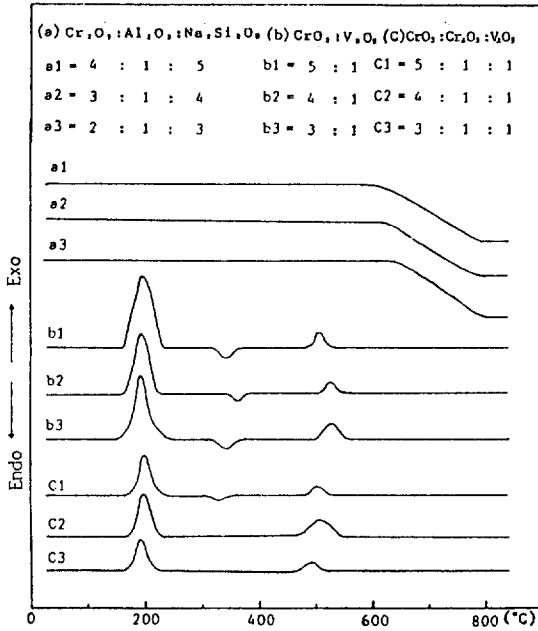


Fig. 1 Differential thermal analysis curves.

산(196°C)이 용융되면서  $2CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3/2 O_2$  반응식과 같은 발열 분해반응이 일어나기 때문이다. 그리고  $CrO_3 - V_2O_5$ 계의 혼합물은 350°C 부근에서 다시 약간의 발열 peak가 나타나고, (c)의 경우에는 무수크롬산이 가장 많이 들어 있는 조성에서만 나타났다. 이 발열 peak는 200°C 부근에서 분해반응으로 생성된  $Cr_2O_3$ 가 산소를 흡수하여  $CrO_2$ 와  $Cr_5O_8$ 와 같은 복잡한 부정비(不定比)의 생성물 형성이 일어나기 때문이라 생각된다.

500°C 부근에서 나타나는 발열 peak는  $\beta - Cr_2O_3$ 가 분해되면서 chromic-chromate( $Cr_2(CrO_4)$ )와  $Cr_2O_3$  표면에 크롬-바나듐의 복합산화물( $CrVO_4$ )의 형성 때문이라 생각된다.

Fig. 2는 (b)와 (c)의 조성 중에서 성분 혼합비율이 각각 4:1과 4:1:1된 산화물들을 700°C에서 1시간 소결하고, 로빙 한것을 X-선 회절 분석한 결과이다.  $CrO_3$ 의 혼합비율이 많은 (b)의 경우에는 부정비(不定比)로 된 산화바나듐의 생성이 많고, 또한 크롬-바나듐의 복합산화물도 생성되고 있다.

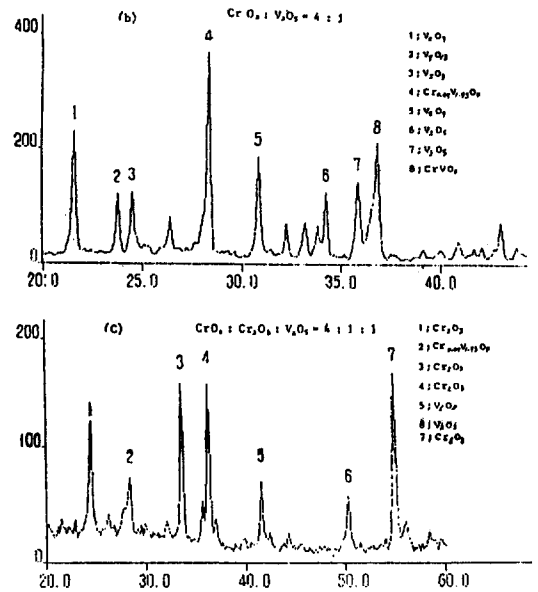


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of coatings sintered for 1hr at 700°C

그리고 3성분계인 (c)의 경우는  $Cr_2O_3$ 와  $V_2O_5$ 의 혼합비가 2성분계에 비해서 적기 때문에  $Cr_2O_3$ 와  $V_2O_5$ 간의 입자표면 반응이 적어서 미 반응의  $Cr_2O_3$  입자가 많이 존재하고 있는 것으로 생각된다. 특히 (a)의 경우는 새로운 화합물의 형성없이 혼합성분으로 나타났기 때문에 이 그림에 나타내지 않았다.

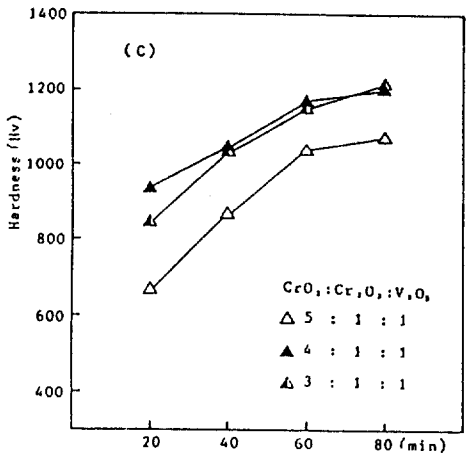
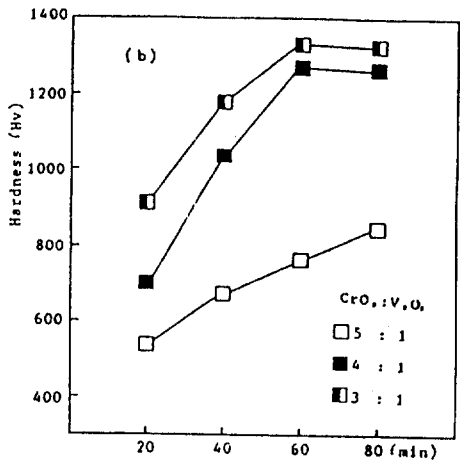
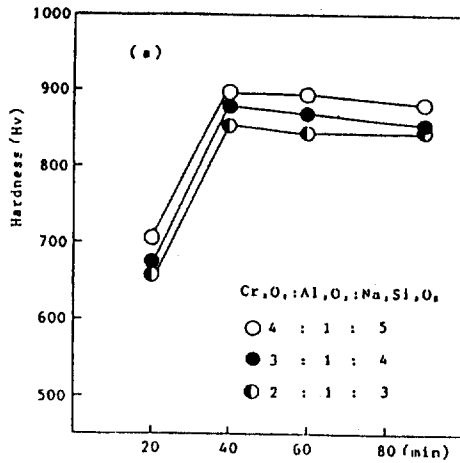
4-2 경도와 부식전류밀도

소결시간에 따른 경도치의 변화를 알아보기 위해서 3종류의 피복재 (a), (b), (c)를 피복하여 700°C에 소결을 했을 때 소결시간과 경도치의 관계를 조사한 것이 Fig. 3이다.

소결시간이 60분 지나면 피복층의 경도는 변화가 없다. 따라서 전 조성의 피복을 소결하는 시간은 60분으로 했다.

Fig. 4는 피복재의 (a), (b), (c)를 dipping으로 피복을 해서 각 온도에서 1시간 소결 처리했을 때 각 피복층의 경도치를 나타낸 것이다.

(a)는 조성 중에  $Cr_2O_3$ 함량이 많은 조성의 경도



치가 높게 나타났고, 최대의 경도치는 700°C에서 Hv 850이였으며, 이 경도치는 경질 크롬도금의 경도치에 대등한 값이다. 그러나 750°C에서는 오히려 경도치가 낮게 나타나고 있다. 이 현상은 700°C 경우는 유리 성분의 연화량이 많아져서 피복체의 결합이 강하게 됨과 동시에 첨가된 산화물들이 균일하게 분산되고, 또한 강판 표면으로부터 확산되는 산화

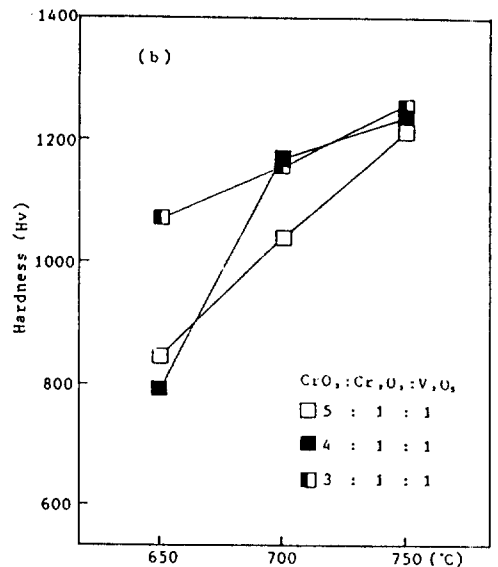
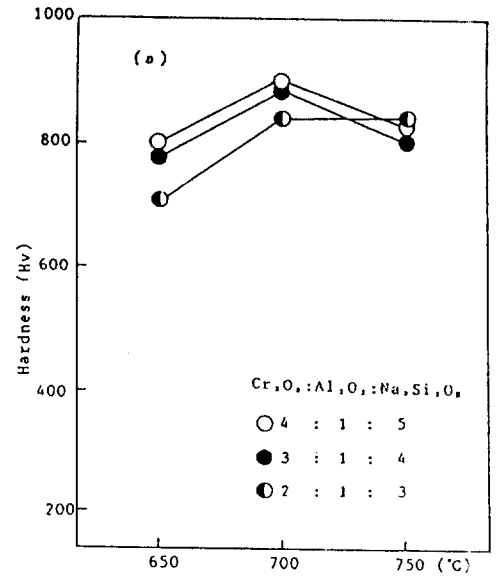


Fig. 3 Variations of microhardness of coatings with sintering time at 700°C

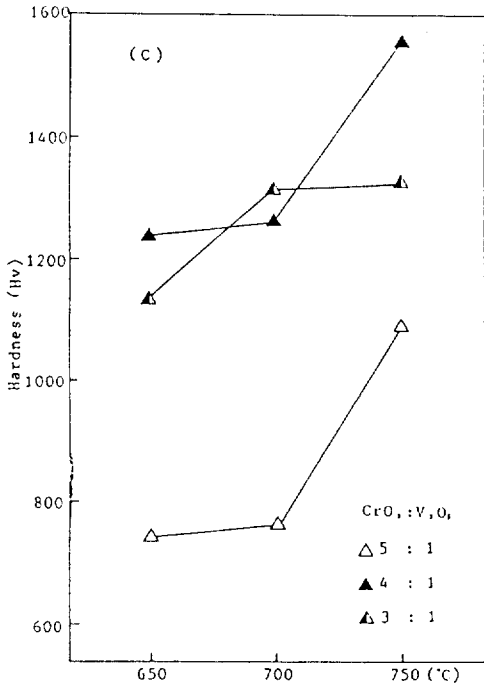


Fig. 4 Variations of microhardness of coatings sintered for 1hr at 650°C, 700°C and 750°C

철이 분산됨에 따라 분산강화효과가 크게 되기 때문이라 생각된다.<sup>7)</sup> 그러나 750°C의 경우는 피복층 중에 분산된 산화물들이 응집이 되므로서 강화효과가 소멸되기 때문에 경도치가 낮아진다고 생각된다. (b)와 (c)의 경우 최대의 경도치는 각각 Hv 1560, Hv 1260이었고, 그 조성은 4:1과 3:1:1이었으며 온도는 750°C이었다.

(b)와 (c) 두 경우의 경도치를 비교하면 (b)의 경우가 (c)보다 높게 나타나고 있다. 이 현상을 알아보기 위해서 피복층을 X-선 회절분석한 것이 Fig. 5이다.

(b)는 650°C에서 산화바나듐이 약간 나타나고 온도가 높아지면 산화바나듐의 peak는 사라지면서 피복층 중에는 부정비(不定比)의 크롬산화물의 중합체와 크롬-바나듐 복합산화물들이 나타나고 있다. 그리고 750°C에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak가 많이 나타나고 있는 것으로 보아서 크롬산화물의 중합체가 분해

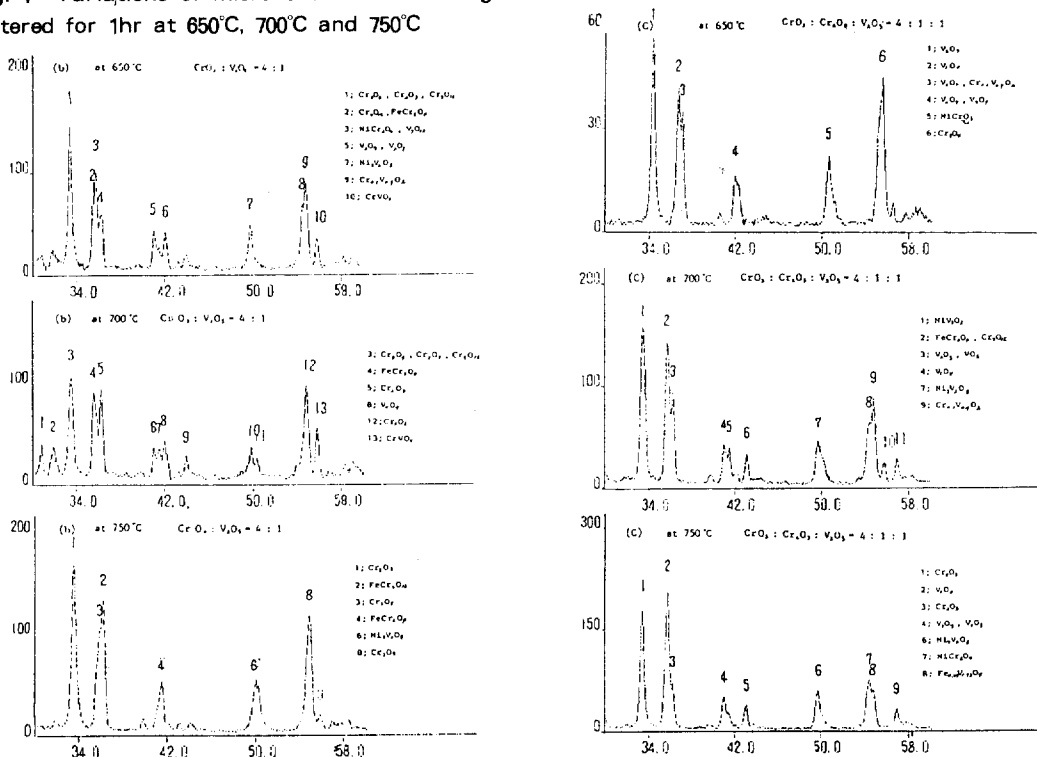


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of coatings sintered for 1hr at 650°C, 700°C and 750°C

되면서 미세한  $Cr_2O_3$  입자가 균일하게 분포되어 강화효과를 나타내는 것으로 생각된다.

(c)의 경우는 조성 성분들의 용점을 보면,  $CrO_3$  ( $196^\circ C$ ),  $Cr_2O_3$  ( $2275^\circ C$ ),  $V_2O_5$  ( $690^\circ C$ )로 비교적 높은 산화물로 되어 있다.

slurry상태의 피복제를 제조할 때,  $500^\circ C$ 에서 예비 소결을 했기 때문에  $Cr_2O_3$  입자표면에는  $V_2O_5$ 와 부분적으로 성층반응(成層反應)이 일어남과 동시에 부정비의 복잡한 산화 바나듐이 생성된다. 온도가 높아지면 복잡한 산화바나듐의 peak가 다소 소멸되고, 크롬-바나듐의 복합산화물의 peak가 나타나는 것으로 보아서 산화 바나듐과  $Cr_2O_3$  입자 간에 성층반응이 더욱 많이 일어난다고 생각되고, 이

반응이  $Cr_2O_3$  입자 간의 결합제 역할만을 하기 때문에 피복층의 경도치가 (b)보다 낮게 된다.

Photo. 1은 소지금속의 표면과 피복층 간의 계면 상태를 알아보기 위해서 최대의 경도치를 나타내는 시편을 택하여 그 단면을 찍은 SEM조직이다. 그리고 계면부위의 성분 분석은 (a)는 EPMA로서, (b)는 EDAX로서 사진중의 철 소지와 피복층간의 ① ② ③점을 택하여 정성적인 성분분석을 한 것이다. 다만 (b)와 (c)는 같은 형태의 계면이므로 (b)만을 나타내었다.

계면에는 철 표면에 도금한 니켈 도금층이 피복층으로부터 확산된 산소와 반응하여 산화니켈이 되고, 이 산화니켈이 철의 소지금속과 반응해서 니켈

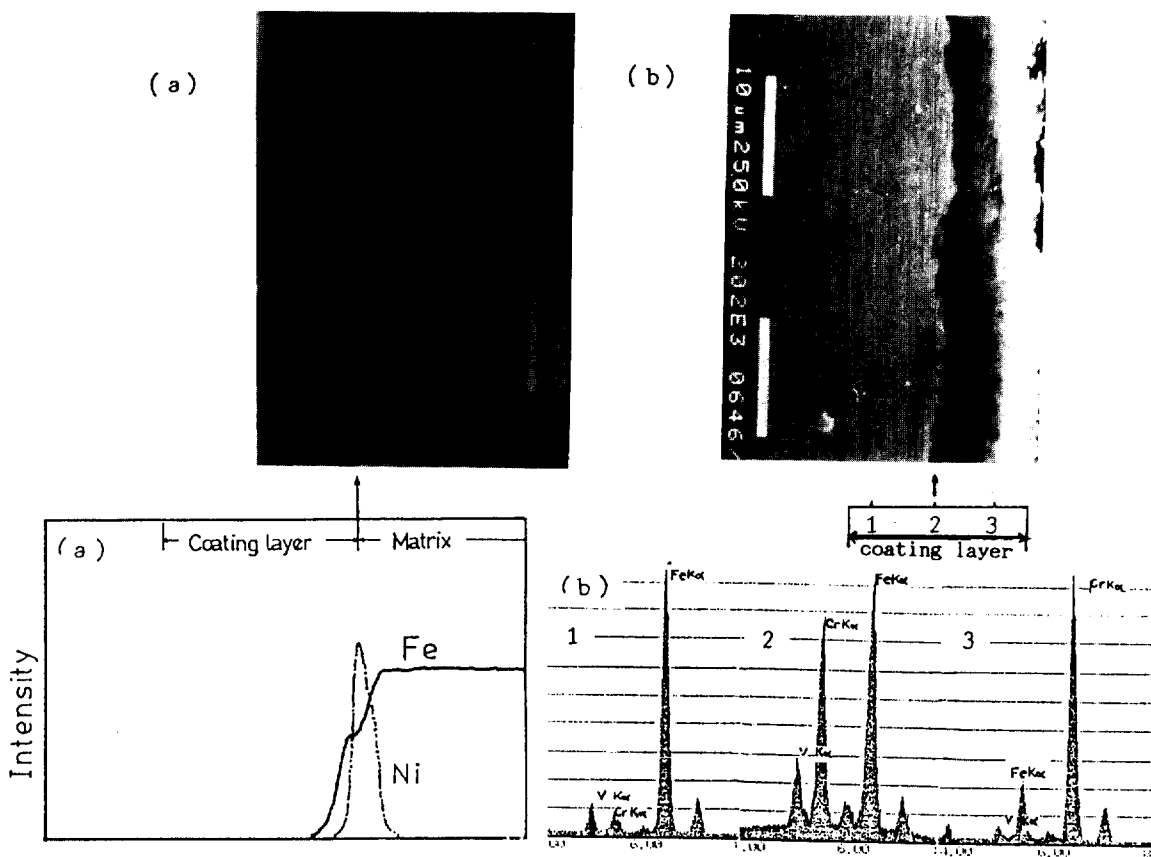


Photo. 1 Scanning electron micrographs and component profile in the boundary between matrix and coating.

은 소지 쪽으로 또한 철은 피복층 쪽으로 확산이 일어나서 소지 금속의 표면과 피복층 간에는 합금층과 복합산화물층이 형성되어 있다.

Fig. 6은 피복층의 경도측정이 끝난 시편을 전기화학적인 방법으로 부식 전류밀도를 측정된 결과이다.

각 피복층의 전류밀도는 소결온도가 높아짐에 따라 급격히 감소하고 있다. 즉 (a), (b), (c) 조성 중에서 4 : 1 : 5, 4 : 1, 3 : 1 : 1인 경우를 보면, 소결온도가 600°C 또는 650°C에서 부식전류밀도는  $4.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $6.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,  $2.8 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  이었고, 750°C에서는 각각  $1.4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ,  $9.2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ,  $3.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  로 급격한 감소를 나타내었다. 따라서 이 결과는 B. Tsujino 등<sup>2)</sup>이 금속표면에 세라믹을 피복하면 전기화학적인 부식과정에서 물리적인 보호 피막의 역할을 한다는 보고와 그리고 佐藤<sup>3)</sup> 등이 피복저항이 크면 부식 전류밀도가 적어지고, 반대로 저항이 적어지면 밀도는 크게 된다는 연구결과와 일치하고 있다. 그리고 피복층이 치밀화됨에 따라서 경도치의 변화는 무시할 정도의 차이를 보였고, 특히 (a) 조성의 경우는 700°C 이상에서 보면 부

식전류밀도와 경도치는 반대현상이 나타났다.

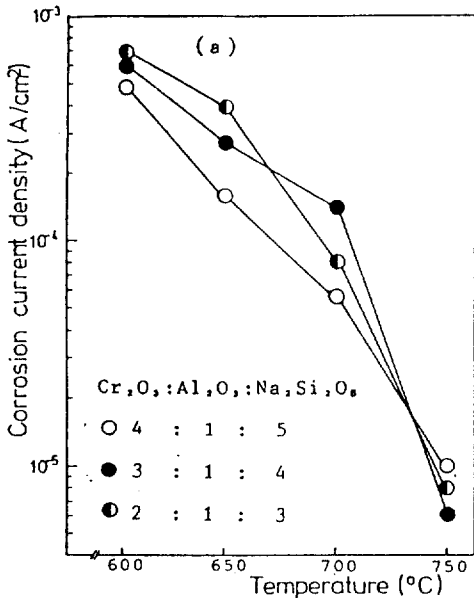
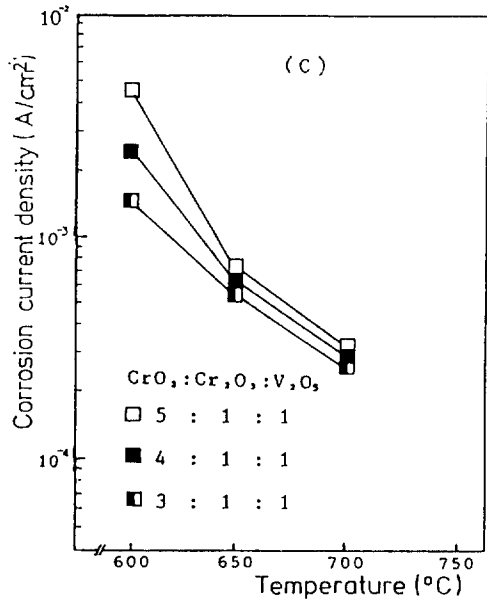
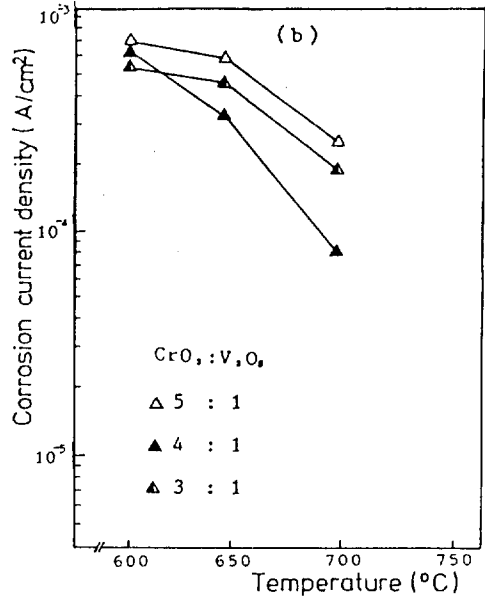


Fig. 6 Corrosion current density as a function of sintering temperature for the specimens coated with the slurry.



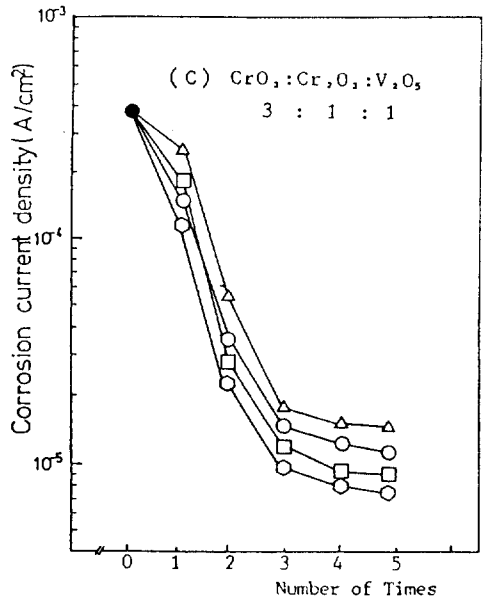
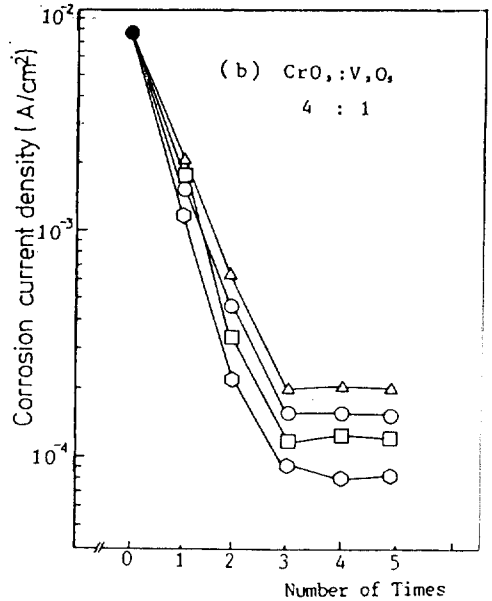
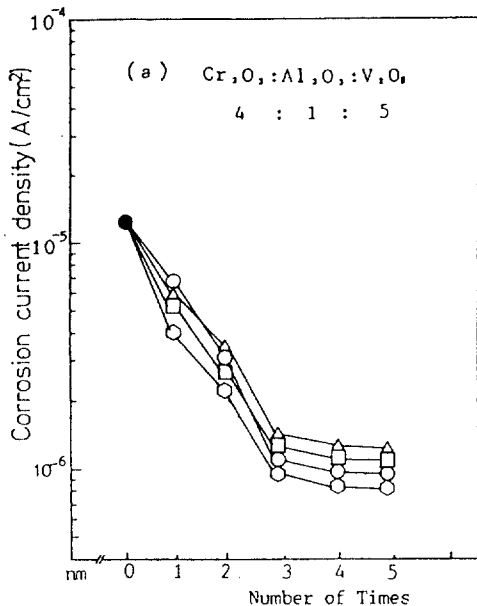
4-3 치밀화 처리

일반적으로 금속 산화물을 사용한 피복체는 피복 처리 과정에서 피복층 중에 기공과 미세한 균열이 생기게 된다. 이런 결점은 후처리를 해서 피복층이 치밀화가 되면 소멸된다.

치밀화 처리에 사용한 시편은 (a), (b), (c) 3 종류의 각 피복층 중에서 경도치가 가장 높은 조성을 택했다.

Fig. 7은 경도측정이 끝난 시편을 치밀화처리를 반복했을 때, 그 처리 회수에 따라 변화되는 부식전류밀도를 나타낸 것이다. (a), (b), (c) 어느 경우에 있어서도 치밀화처리 회수가 3회 까지는 부식전류밀도가 급격히 감소하고, 그 이상의 처리에서는 거의 변화가 없었다.

그리고 치밀화 처리액 중에서 부식전류밀도가 가장 적은 크로메이트액은 20% 크로메이트-에틸실리케이트의 혼합액이었다. 치밀화처리를 하지 않는 시편과 크로메이트-에틸실리케이트 액으로 3회 반복처리를 한 시편의 부식 전류밀도의 변화를 보면 (a)의 경우는  $1.4 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 에서  $9.2 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ , (b)는  $9.2 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 에서  $8.3 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ , 그리고 (c)는  $3.8 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$ 에서  $9.2 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 로 감소했다. 그리



- 10% Chromate
- 20% Chromate
- △ 40% Chromate
- ◇ 20% Chromate-Ethyl silicate

Fig. 7 Corrosion current density as the coatings performed the densified treatment of three time with chromate solutions.

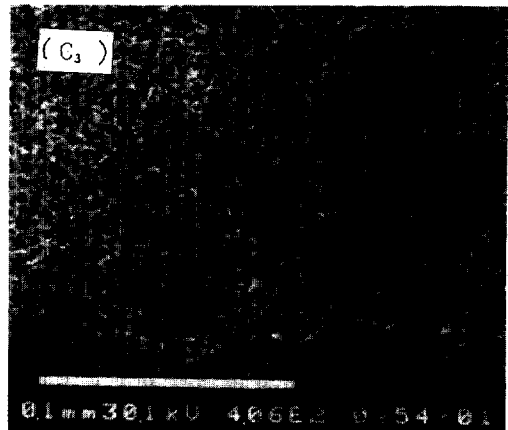
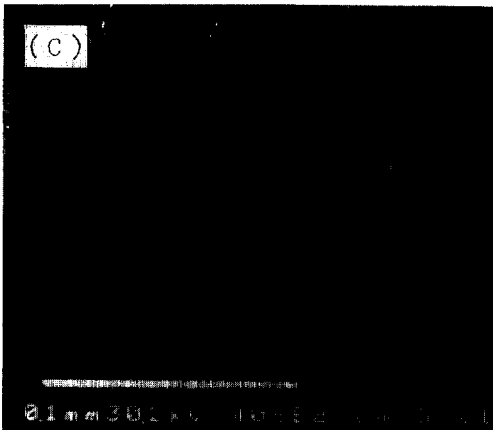
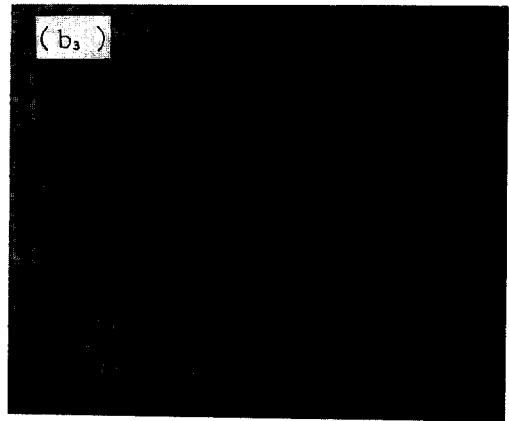
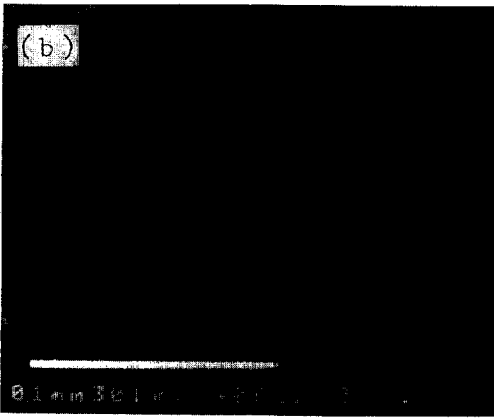
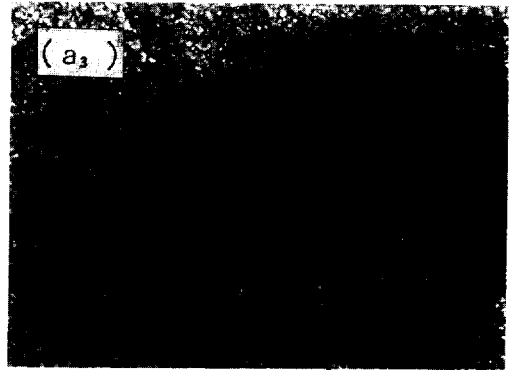
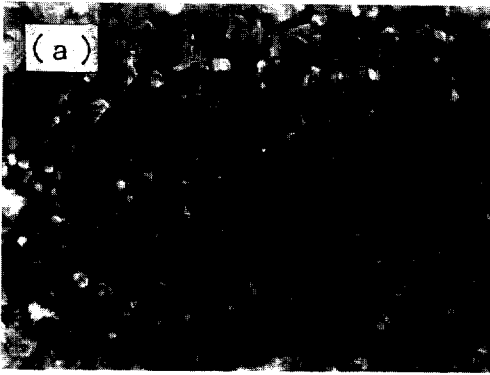


Photo 2 Scanning electron micrographs of the coatings before and after the densified treatment of three times with 20% chromate-ethyl silicate  
Before : (a), (b), (c). After : (a<sub>3</sub>), (b<sub>3</sub>), (c<sub>3</sub>).

고 이들 시편의 조직을 SEM으로 찍은 것이 Photo. 2이다.

사진 (a), (b), (c)는 치밀화처리 전의 피복층이고, (a<sub>3</sub>) (b<sub>3</sub>) (c<sub>3</sub>)는 3회 반복처리한 조직이다. 두 경우를 비교하면 치밀화처리 한 경우가 조직의 균열과 입자의 결합 경계가 소멸된 상태로 나타났다. 그리고 Fig. 8는 부식 전류밀도 측정에 사용한 동일 시편을 20% 크로메이트-에틸실리케이트 액으로 치밀화 처리를 했을 때, 피복층의 성분 변화를 정성적으로 나타낸 것이다. 그림에서 (a), (b), (C)는 치밀화처리 전의 각 시편이고, 기호아래 표시된 첨자는 치밀화 처리 회수를 표시한다. 치밀화 처리를 하지 않는 경우는 철 소지쪽의 철성분이 많이 나타났고, 치밀화의 처리 회수가 많아지면 철성분 peak는 첨차 사라지고, 크롬 성분 peak가 커지는 현상을 나타내었다.

4. 4 고온 부식과 마모성

고온 부식과 마모성 시험에 있어서도 시편은 치밀화 처리 시편과 동일한 것을 택해서 치밀화의 처리를 하기 전과 20% 크로메이트-에틸실리케이트 액으로 3회 처리한 시편을 사용했다. 부식 시험은 각 시편에 황산소다를 2mg/cm<sup>2</sup>로 도포한 것을 800°C의 대기 분위기 하에서 일정시간 유지했을 때, 시편의 무게증가를 측정하여 부식량으로 했다. 그 결과는 Table 2, 3과 같다. Table 2는 치밀화 처리 전의 시편이고, Table 3은 치밀화 처리를 한 시편이다.

고온 부식에서도 치밀화 처리를 한 것이 부식량이 적게 나타났다. 특히 (b)와 (c)의 경우는 20분과 40분이 지나면 무게 변화는 거의 없었다.

Table 2. Weight gain value(Wt%) for different coatings without densified treatment in presence of 2mg/cm<sup>2</sup> of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 800°C

time(min) coating	20	40	60	80	100	120
A	0.029	0.032	0.39	0.42	0.42	-
B	0.008	0.012	0.016	0.016	-	-
C	0.009	0.052	0.10	0.10	-	-

Table 3. Weight gain value(Wt%) for different coatings in presence of 2mg/cm<sup>2</sup> of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 800°C, after densified treatment of three times with 20% Chromate-ethyl silicate.

time(min) coating	20	40	60	80	100	120
A	0.028	0.032	0.032	-	-	-
B	0.008	-	-	-	-	-
C	0.009	0.006	-	-	-	-

마모 시험 역시 고온 부식시험에 사용한 시편과 동일한 조성의 피복제를 택하여 치밀화의 처리를 하기 전의 시편과 20% 크로메이트-에틸실리케이트 액으로 3회 치밀화의 처리를 한 시편을 사용해서 마모성을 비교했다. 치밀화 처리 전과 후의 마모량을 각각 Fig. 9에 (a), (b)로 나타내었다. 처음 5분간 피복층의 표면이 다소 파괴되어 무게 감량이 다소 많아지고, 5분이 지나면 무게변화는 거의 없는 상태가 된다.

치밀화 처리를 하지 않은 경우 시험시간 5분과 10분에서 마모량을 비교하면, 5분인 경우는 (a)1.25mg, (b)0.45mg, (c)0.62mg이고, 10분인 경우는 (a)1.05mg, (b)0.42mg, (c)0.53mg이었다. 치밀화 처리를 했을 때, 5분의 경우 (a)1.04mg, (b)0.32mg, (c)0.34mg이고, 10분에서는 (a)1.04mg, (b)0.22mg, (c)0.33mg이었다.

치밀화 처리를 한 시편은 마모량의 변화가 거의 없었다.

5. 결 론

강의 표면에 Table 1과 같은 조성의 피복제를 slurry 상태로 만들어 피복한 다음 소결온도를 600°C, 650°C, 700°C, 750°C와 800°C로 하고, 각각의 온도에서 1시간 소결하여 피복층을 얻었다. 그리고 치밀화 처리를 하지 않은 경우와 처리를 했을 때, 피복층의 기계적 성질의 변화는 다음과 같다.

(1) 피복제 (a), (b), (c)각 조성중에서 최대의 경도치를 나타내는 혼합 비율은 (a)4 : 1 : 5, (b)4 : 1, (c)3 : 1 : 1이었고, 경도치는 (a)의 경우 700°C에

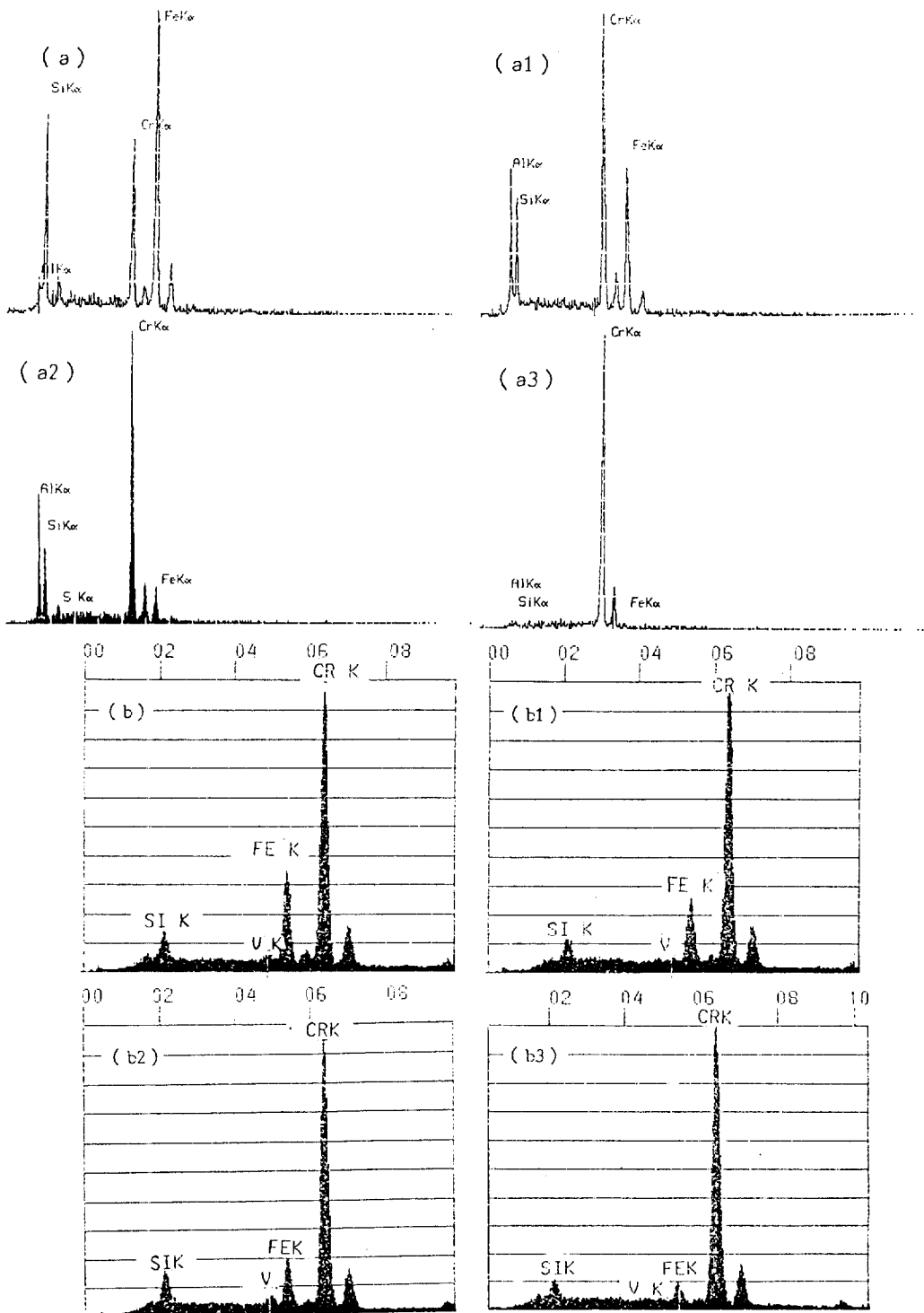


Fig. 8 EDX profile of the components changed in the surface as the coatings performed the densified treatment of three times with 20% chromate-ethyl silicate solution (a) : Before (b) : After

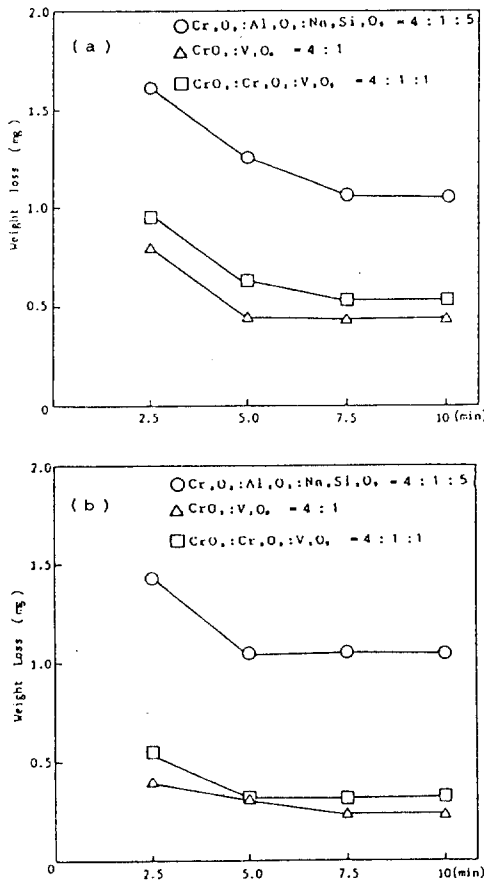


Fig. 9 Weight loss of the coatings before and after the densified treatment ; Before (a), (b) agter three times with 20% Chromate-ethyl silicate solution.

서 Hv 850, (b)와 (c)는 750°C에서 각각 Hv 1,560, Hv 1,260이었다.

(2) 3가-크롬과 6가-크롬의 비가 4 : 1이고, 농도는 10%, 20%, 40%인 크롬산용액과 20% 크로메이트-에틸실리케이트 용액으로 치밀화 처리를 했을 때, 20% 크로메이트-에틸실리케이트 용액이 치밀화 효과가 가장 좋았다.

(a), (b), (c) 피복 조성 중에서 최대의 경도치를 나타내는 피복층의 부식 전류밀도와 20% 크로메이트-에틸실리케이트 용액으로 3회 치밀화 처리를

했을 때 부식 전류밀도를 비교하면, (a)  $1.4 \times 10^{-4} A/cm^2$ 에서  $9.2 \times 10^{-6} A/cm^2$ , (b)  $9.2 \times 10^{-4} A/cm^2$ 에서  $8.3 \times 10^{-5} A/cm^2$ , (c)  $3.8 \times 10^{-3} A/cm^2$ 에서  $9.2 \times 10^{-5} A/cm^2$ 로 감소했다.

(3)  $Na_2SO_4$ 를 2mg/cm<sup>2</sup> 도포하여 800°C의 대기 분위기에서 부식시험을 했을 때, 부식시간 60분에서 무게 증가는 치밀화 처리 전의 경우 (a) 0.39%, (b) 0.016%, (c) 0.1% 이었고, 처리 후는 (a) 60분에서 0.032%, (b) 20분에서 0.008%, (c) 40분에서 0.006% 이었다.

(4) 마모시간을 5분과 10분을 기준해서 마모량을 보면 치밀화 처리전의 마모량은 (a) 16%, (b) 6.7%, (c) 19.4% 이었고, 3회 치밀화 처리한 경우는 마모량의 변화가 없었다.

## 6. 참고 문헌

- 1) 新居和嘉 : 日本金屬學會, 50, 654 (1986)
- 2) B. Tsujio and S. Miyase : Thin solid films, 108, 51 (1985)
- 3) R. W. Rice : Better Ceramic through chemistry New York, 337 (1984)
- 4) 齊藤肇 : 日本表面技術, 36, 36 (1985)
- 5) 土居陽, 土井養彦 : 日本金屬學會 會報, 22, 8 (1983)
- 6) T. Hanada and N. Soga : J. of the American Ceramic Society, 65, 84 (1982)
- 7) I. W. Donald and P. W. Mcmillan : J. of Material science, 11, 949 (1976)
- 8) 佐藤晴, 星野念, 田邊弘住 : 防蝕技術, 28, 524 (1979)

\* 본 연구 논문은 한국과학재단의 지원연구비에 의하여 수행된 것으로 깊이 감사드립니다.