

HVOF 열용사에 의한 크롬 카바이드 코팅의 마모·마찰거동

김장엽 · 임대순 · 이상로* · 변응선* · 이구현*

고려대학교 재료공학과

*한국기계연구원

(1995년 9월 11일 접수)

Tribological Behaviors of Chromium Carbide Coatings by HVOF Thermal Spraying

Jang-Yup Kim, Dae-Soon Lim, Sang-Ro Lee*, Eung-Sun Byun* and Gu-Hyun Lee*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

*Korea Institute of Machinery and Metals

(Received September 11, 1995)

요 약

Taguchi 실험계획법에 의해 크롬 카바이드 코팅의 최적 조건이 선택되었다. HVOF법에 의해 코팅된 크롬 카바이드 코팅을 사용하여 실험온도 상온~800°C, 하중 8N~30N으로 변화시키며 마모 실험을 하였으며 XRD, EPMA, AES 분석등을 통하여 코팅층의 미세 변화를 살폈고 SEM을 이용하여 코팅층의 마모손상면을 조사하였다. 마모량은 가한 하중이 증가함에 따라 증가하였으며 400°C에서 600°C의 온도 범위를 기준하여 그 이하의 온도에서는 온도가 증가함에 따라 마모는 증가하는 경향을 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 친이점을 갖고 감소하는 현상을 마찰열과 실험온도 증가에 의한 크롬 산화층의 생성으로 설명할 수 있었다. 또한 SEM에 의한 마모면 관찰과 여러 가지 분석방법에 의해 크롬 카바이드의 고온에서의 마모거동을 이해할 수 있었다.

ABSTRACT

The optimal coating condition for chromium carbide coating was selected by Taguchi method. The wear tests with coated specimens by HVOF method were performed in the temperature range from room temperature to 800°C. Applied normal loads were selected to be from 8N to 30N. The worn surfaces and subsurfaces were characterized by XRD, EPMA, AES and SEM. The wear track increased with increasing applied normal load, and in terms of the temperature range from 400 to 600°C, below that range, the wear track increased, and above that temperature range, the wear track decreased. The degree of oxidation caused by the test temperature and the frictional heating was responsible to the unique high temperature wear behavior chromium carbide coatings.

Key words: Chromium carbide, HVOF, High temperature wear, Oxidation wear transition

1. 서 론

크롬과 탄소의 금속간 화합물인 크롬 카바이드는 크롬에 비해 높은 경도와 고온에서의 안정도가 커서 약 500~900°C 정도의 고온에서 내마모용이나 내부식성이 요구되는 항공, 자동차산업 및 기계가공산업 등에 고온 열간 단조용 die, 터빈 inner nozzle supports, 터빈 exhaust struts, 터빈 baffle dampers 등 코팅제로 쓰이고 있다¹⁾. 크롬 카바이드 코팅 방법은 여러가지가 있으며,

그 중 열 용사 코팅은 고온의 열원을 이용하여 용융된 입자를 기판에 고속으로 충돌시켜 증착시키는 방법이다. 열 용사 코팅은 증착하는 코팅의 두께를 조절하기 용이하며 복잡한 모양의 부품에도 쉽게 코팅을 행할 수 있다는 장점이 있으나 공정상 각각의 용융입자의 증착과 같은 특성으로 인해 발생하는 코팅층간의 결합력 및 코팅층의 균질성, 기공의 존재 등의 단점을 가지고 있다^{2,3)}. 그러나, 여러 열 용사법중 직은양의 열 에너지를 사용하며, 높은 용사 속도로 기판과의 충돌에너지를 증

가시켜 용융된 분말을 고르게 분산시켜 코팅층의 결합력을 증가시키고, 또한 코팅층의 내부기공 생성을 줄이고 lamellare 구조의 억제등으로 높은 밀도의 코팅을 얻을 수 있는 장점을 갖는 HVOF(High-Velocity Oxy-Fuel) 법으로 코팅되어 그 특성을 연구한 결과들이 보고된 바 있다^{4,5)}.

고온에서 응용되는 코팅은 코팅층 표면, 내부 및 기판과의 결합력과 기계적 특성이 상온 및 고온에서도 유지되어야 하는데⁶⁾ 크롬 카바이드 코팅은 열처리 온도 변화에 의해 산화등의 의한 미세구조의 변화를 보이고 있으며 열처리 온도의 증가에 의한 경도의 증가와 같은 기계적 특성도 변화한다는 보고가 있다^{7,8)}. 작동 온도 변화에 의한 기계적 특성의 변화는 내마모 부품에의 응용시 코팅층의 마모·마찰거동에 많은 영향을 미치리라 생각된다. 고온에서 thermal barrier coatings이나 내마모 코팅등에 사용되는 지르코니아계 용사 코팅층은 상온과 고온에서 마모 거동이 변화하며 작동 분위기에 의해서도 많은 변화를 보임이 보고되고 있다^{9,10)}. 고온 부품용 코팅재로 카바이드계 코팅의 고온에서의 재료의 마모·마찰특성과 같은 기본적인 특성에 대한 이해 및 연구가 충분치 않은 실정이다. 이러한 마모·마찰특성에 대한 이해는 재료 부품의 수명과 신뢰도 예측에 중요한 인자이므로 고온에서의 마모·마찰거동에 대한 자료를 제공하고자 이 실험을 계획하였다.

실험에 사용한 크롬 카바이드 코팅은 여러 열 용사법중 여러 장점을 갖는 HVOF 법에 의해 제작되었다. 마모 실험은 plate와 ball 사이의 미끄럼 마찰실험을 하도록 제작된 ball on plate형 고온 왕복 마모시험기를 사용하였다. 실험 온도 변화에 따른 코팅층의 마모거동의 변화를 마모흔적(wear track)을 통해 관찰하였으며 온도 변화에 의한 코팅층의 미세변화는 SEM(Scanning Electron Microscopy), XRD(X-Ray Diffractometer), EPMA(Electro Photon Mass Analysis), AES(Auger Electron Spectroscopy) 등을 사용하여 고온에서의 마모거동을 설명하고자 하였다.

2. 실험방법

코팅용으로 사용된 크롬 카바이드 분말은 20 wt%의 nickel-chromium alloy를 포함하고 있는 Metco사 Diamalloy 3007 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 기판 재료로는 bearing steel(AISI 52100)을 사용하였으며 지름이 15 mm, 두께 5 mm의 disc 표면과 직경 0.5 inch인

Table 1. Selected Levels of Coating Parameters

Parameters	Level
Oxygen (SCCM)	45
Propane (SCCM)	45
Air (SCCM)	60
Spray distance (mm)	150
Amount of Powder feeding (lb/h)	8

구의 표면에 여러가지로 용사조건을 변화시켜가며 코팅을 제조하였다. Taguchi의 실험계획법에 의해 코팅하여, 마모실험 하여 최적으로 선택된 조건을 Table 1에 표시하였다¹¹⁾. 마모 실험은 코팅의 초기 표면거칠기의 영향에 민감하므로 코팅된 시편의 표면을 1 μm 의 diamond paste까지 최종 표면 연마를 행하였다.

마모실험은 실험실 분위기에서 행하였으며 실험온도 상온 \sim 800 $^{\circ}\text{C}$. 하중 8N \sim 30N으로 조절 하였으며 실험유지시간은 600초로 고정하였다. 사용된 마모시험기는 ball on plate형 고온 왕복 마모시험기를 사용하였으며 왕복 거리는 10 mm, 왕복속도는 10 mm/sec를 유지하였다. 마모실험이 진행되는 동안 발생하는 마찰력에 의한 마찰계수값의 변화는 GPIB(General Purpose Interface Bus) board를 통해 컴퓨터로 연속하여 기록되었다. 상세한 개략도는 기발표 논문에 나타났다⁷⁾. Plate 시편의 마모 흔적인 wear track을 측정하여 상대적인 마모 특성을 비교하였다. Plate와 ball과의 상대적 마찰을 계속 하게 되면 접촉하는 ball에서는 둥근 모양의 wear scar가 생기게 되고 plate에서는 ball에 의해 접촉된 소위 wear track이 생기게 된다. 이와 같은 wear scar와 track은 실험 시간 및 하중이 증가함에 따라 직경이 증가 하고 넓이가 넓어지게 된다. 본 실험에서는 마모된 정도의 비교를 위해 wear track의 넓이를 측정하였다.

코팅층의 미세구조를 관찰하기 위해 코팅층의 절단면, 마모 손상 부위를 JEOL사 SEM과 광학 현미경으로 관찰하였으며 Rigaku사 D/Max-2A 형 XRD를 이용하여 2 θ =30 \sim 50 $^{\circ}$ 영역, Cu K α =1.5408 \AA 을 이용해서 코팅층의 구조를 분석하였다. 실험 온도의 변화에 의한 코팅층의 변화를 알아보기 위해서 산소와 크롬에 대해 마모면과 마모입자에 EPMA 분석을 행하였다. 사용된 EPMA 장치는 JEOL사의 JAX-8600SX 형이었고 가속전압 20KV, ZAF 법에 의해 보정된 값을 얻었다. AES 분석을 통해 300 $\text{\AA}/\text{mm}$ 의 sputtering 속도로 코팅면의 깊이 방향으로 조성변화를 측정하였다.

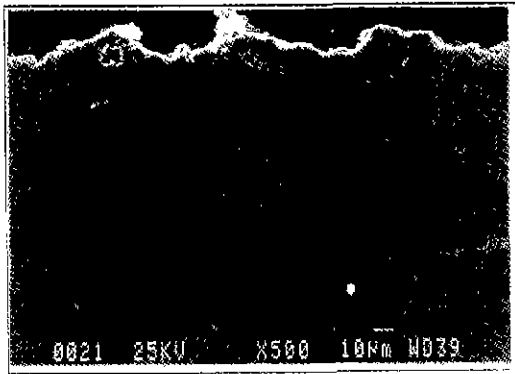


Fig. 1. The SEM micrograph of cross sectional area of chromium carbide coatings.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에 코팅층 cross-section의 SEM 사진을 보였다. 시편은 약 100 µm 정도의 코팅 두께를 가지고 있으며 거친 표면을 가지고 있음을 보여준다. 코팅층 내부에는 여러 연구 결과에서 볼 수 있는 용사코팅의 전형적인 결함인 내부기공들이 존재하고 있음을 알 수 있다¹²⁾.

실험 온도 변화에 따른 마찰계수값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 코팅과 ball과 plate 간의 상온에서의 마찰계수값이 0.15에서 0.25 사이를 유지함을 보인다. Fig. 2(b)에서의 400°C의 마찰계수값은 전체적으로 진폭이 증가 했으며 실험 초기에 큰 마찰계수값을 보여주고 있다. Fig. 2(c)에 보이는 800°C 마모실험의 경우에는 초기의 마찰계수값의 증가를 보이는 구간이 더욱 길어지고 있고, 실험시간이 지속됨에 따라 마찰계수값은 다시 낮아지고 진폭도 감소하고 있음을 알 수 있다. 고온에서의 초기의 마찰계수값의 증가는 온도가 증가함에 따라 코팅층이 약하게 되어 초기마모가 심하게 일어나는 결과로 생각된다. 800°C 온도에서 진폭 및 평균마찰계수의 감소는 초기 미끄럼 마모에 의해 표면의 소성변화에 의한 효과등으로 표면이 매끄럽게 되고 표면 산화층의 연화에 의한 고체 윤활 효과가 생긴 것으로 보인다¹³⁾.

Fig. 3에 실험 온도 변화에 따른 마모 흔적의 변화를 보였다. 실험 온도의 증가에 따라 마모 흔적도 커지고 있음을 알 수 있다. 하중이 낮은 8N의 경우에는 실험 온도가 400°C에서 600°C로 증가함에 따라 마모흔적의 증가량이 급격히 변화하는 모습을 보이나, 10N 이상의 하중에서는 실험온도 400°C에서부터 마모흔적의 급격한 증가를 보이는 마모흔적을 보여주고 있다. 마모현이후의 경향은 대체로 800°C에서의 마모가 600°C에서 보다는

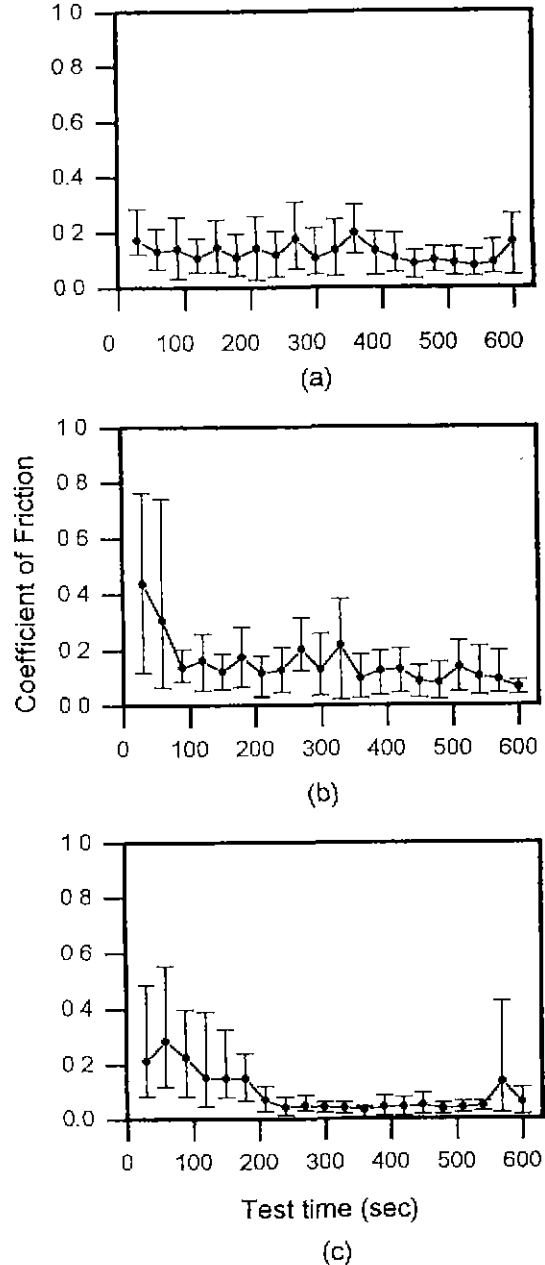


Fig. 2. The dynamic coefficient of friction changes tested at (a) room temperature, (b) 400°C, and (c) 800°C.

떨어지는 경향을 보인다. 이러한 현상에 대한 원인을 설명하고자 코팅층의 미세구조변화를 XRD 분석을 통하여 살펴보고자 하였다.

상온, 400°C, 800°C에서 실험한 시편의 XRD 결과를

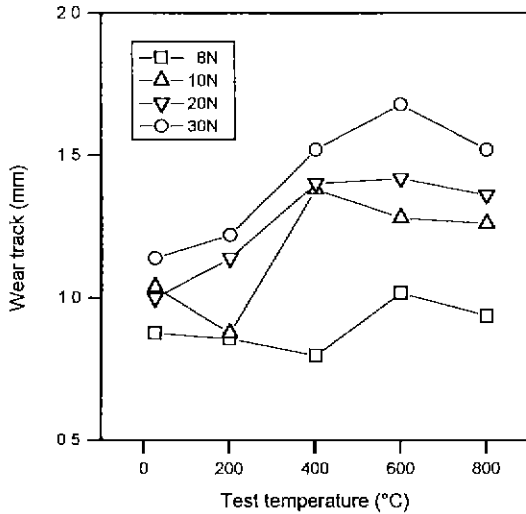


Fig. 3. The wear track changes as function of test temperature at various applied normal load.

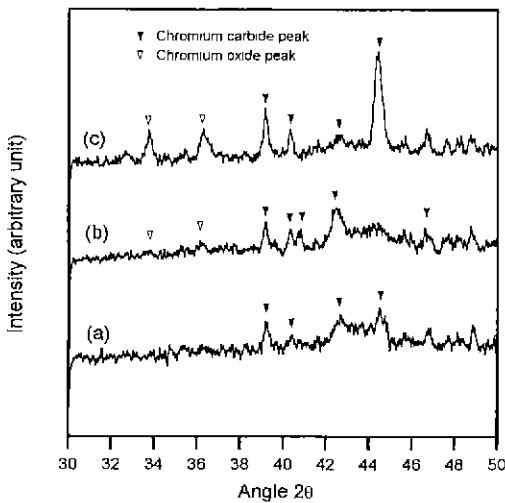


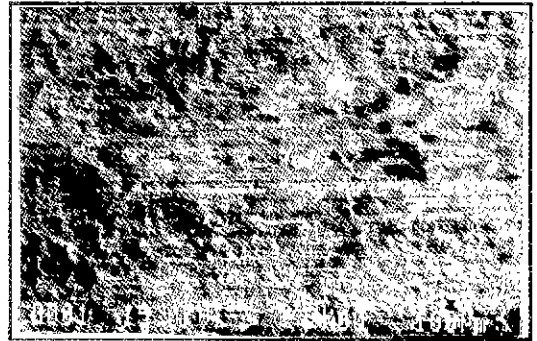
Fig. 4. The X-ray diffraction pattern of coatings tested at (a) room temperature, (b) 400°C and (c) 800°C showing chromium carbide and chromium oxide phases.

Fig. 4에 나타냈다. 상온 시편에서는 산화물 peak가 보이지 않으나 400°C, 800°C의 경우에는 산화물 peak가 나타나고 있다. 산화물 peak intensity가 고온에서 더욱 증가 하고 있으며 실험온도 변화에 의해 생성된 산화물은 코팅층의 마모거동에 영향을 미칠 것이라고 예상할 수 있다.

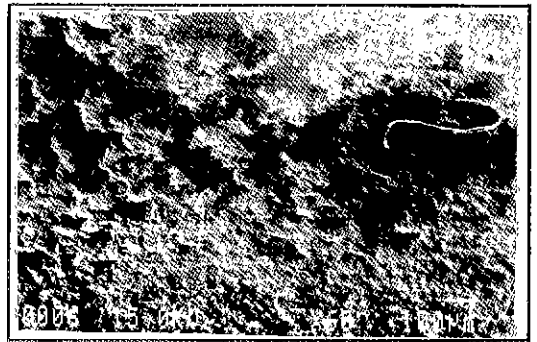
Fig. 5에 보이는 마모 손상면의 SEM 사진을 살펴보면



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. The SEM micrographs of worn surface at various test temperature, (a) room temperature, (b) 400°C, (c) 800°C.

상온에서의 마모 손상면과 고온에서의 마모 손상면에 그 모습의 차이를 보이고 있다. 상온에서 마모에 의해 손상된 면은 전형적인 취성에 의해 마모 부스러기가 떨어져 나간 형태를 보이며 400°C에서 800°C로 온도가 증가함에 따라 상단의 ball과 plate 사이 돌기의 미끄럼에 의해 형성된 배끄러운 부분(사진에서 검은 부분)이 증가함을

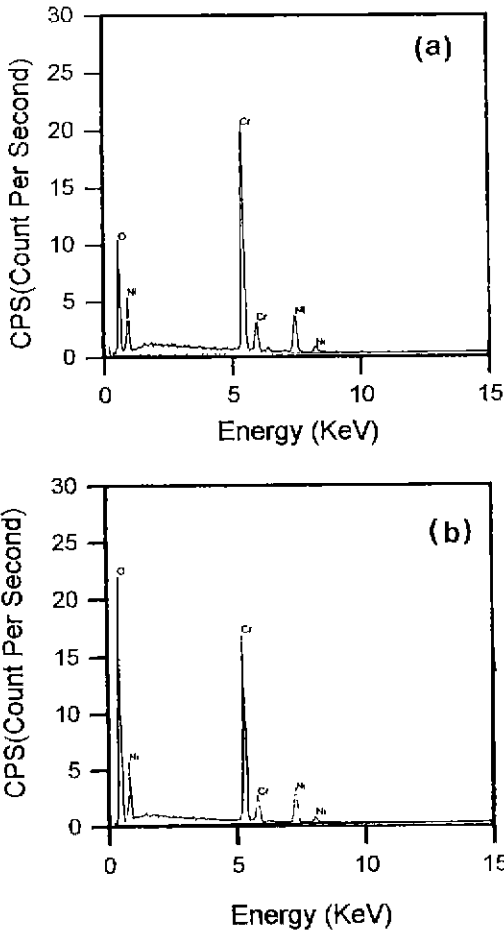


Fig. 6. The EPMA spectra showing that relative chromium oxide formation during test temperature, (a) room temperature and (b) 800°C.

보인다. 이는 고온에서의 마모기구는 소성변형에 의한 표면 layer의 박리가 중요하다는 Jin 등의 연구결과와 같이¹⁴⁾ 소성변형의 결과로 보인다. 소성 변형된 layer는 연속적인 미끄럼에 의해 떨어져 나가게 되며 이는 상대적으로 희게 보이는 부분에서와 같이 취성파괴의 양상을 보이게 된다¹⁵⁾. 고온에서는 표면의 박리와 함께 고온에서의 소성 변형에 의해 고체 윤활효과로 마모 흔적의 감소효과를 보여주고 있다. 이러한 소성변형의 흔적은 400°C보다는 800°C에서 더 많이 보여지고 있다. 이러한 결과는 앞서의 800°C에서의 평균 마찰계수와 진폭의 감소의 결과와 일치한다.

Fig. 6은 상온에서 실험된 마모면의 상대적 산화 정도를 보여 주는 전형적인 EPMA 분석결과이다. Fig. 6(a)에서 보이는 상온 마모시편의 경우에는 마모 손상면의

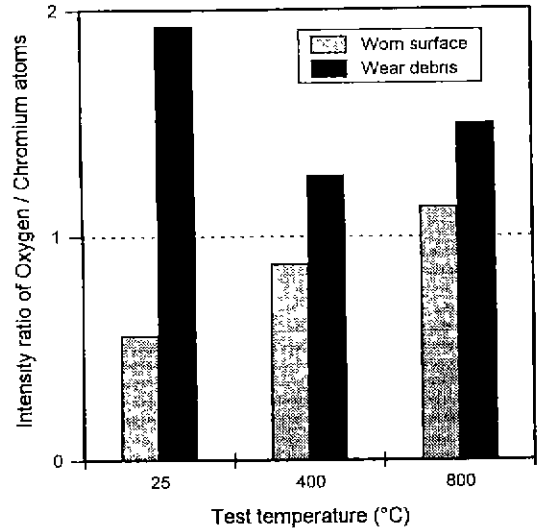


Fig. 7. The relative peak intensity ratio between oxygen and chromium detected by EPMA with various specimen.

EPMA 분석 peak에서 산소의 intensity보다는 크롬의 intensity가 상대적으로 크게 나타나고 있다. Fig. 6(b)의 800°C 마모실험의 경우에는 마모 손상면의 산소가 크롬보다 intensity가 상대적으로 증가함을 나타내고 있다. Fig. 7에 각 실험온도에서 마모면과 마모입자의 산소 원자와 크롬원자의 조성비를 계산하여 산소와 크롬의 atomic ratio를 나타냈다. 산소의 비가 커지면 상대적으로 코팅면의 산화도가 심해지는 것을 의미한다. 마모 입자의 EPMA 분석에 의하면 상온 마모 실험에서도 산소의 intensity가 크롬의 intensity보다도 크게 나타났다. 마모 실험중 발생하는 마찰열등에 의해 코팅층 표면에 산화가 발생했으리라 생각되며 가하는 하중의 증가에 의해 발생하는 마찰열도 그 정도가 더 심해지리라 생각된다. 400°C에서 생성된 마모입자의 경우에도 산소의 intensity가 크롬의 intensity보다 커짐을 보여준다. 800°C에서의 실험중 발생한 마모입자에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 모든 실험 온도 범위에서 미끄럼 마찰에 의해 손상된 부위 보다는 떨어져 나간 마모 입자 부위의 산화정도가 심함을 보여준다. 마모실험중 실험온도 및 발생한 마찰열에 의해 생성된 산화물층은 본래의 코팅층과의 결합력이 약해져 쉽게 떨어져 나갔음을 시사한다. 코팅층의 깊이 방향으로의 산화정도를 알아보기 위하여 300 Å/min의 속도로 sputtering을 시키며 AES 분석을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)에서 보이는 as-sprayed 코팅은 산소의 양이 표면으로부터 약 600 Å

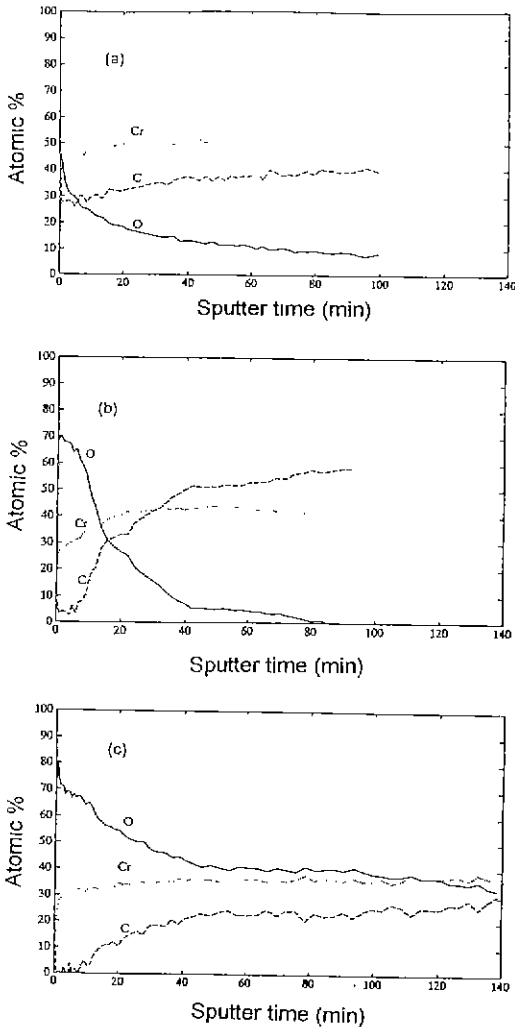


Fig. 8. The depth profile, (a) as-sprayed, (b) room temperature, (c) 800°C treated Cr₃C₂ coatings by Auger electron spectroscopy.

정도의 깊이에서부터 크롬보다 작아지고 있다. 이는 고온에서의 용사 코팅 과정에서 생성된 약간의 산화물층이 표면에 보이고 있으나 코팅 내부로 들어감에 따라 산화물은 급격히 감소하고 탄화물의 양이 증가하고 있음을 보여준다. Fig. 8(b)의 상온 마모시험의 경우에는 표면에서부터 약 5000 Å 정도의 깊이 까지 표면에 많은 산화물을 보여주고 있다. 이는 위의 EPMA 분석에서와 같이 마모시험시 발생하는 표면의 마찰열에 의한 온도증가의 결과로 산화가 일어남을 보여준다. 그러나 코팅내부로 AES 분석을 함에 따라 Fig. 8(a)에서 보이는 as-sprayed 코팅의 경우와 마찬가지로 산소의 양은 급격히 줄어

들어감을 보여준다. Fig. 8(c)의 800°C 마모시험 코팅의 AES 분석 결과를 살펴보면 산소의 양이 코팅층의 내부 깊숙하게 약 4 μm 정도까지도 크롬보다 많이 존재하며 그 감소도 완만히 줄어들고 있음을 알 수 있었다. 이는 고온의 실험온도와 실험중에 발생하는 마찰열로 인해 산화가 코팅 내부로 깊이 진행됨을 알 수 있었다. 코팅층 내부 깊숙히 까지 존재하는 산화물층은 표면 막리에 대한 저항을 증가시키고 표면에서의 산화물층에 의한 윤활에 기여하여 Fig. 2에서 볼 수 있는 마찰계수의 진폭감소에 기여하리라 생각된다. 따라서 Fig. 3에서 관찰된 800°C에서의 마모가 600°C에 비해 떨어지는 경향에 기여했을 것으로 보인다.

4. 결 론

용사코팅된 크롬 카바이드 코팅의 고온에서의 마모·마찰 실험결과에 의해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

실험온도 및 실험시 가한 하중이 증가하면 마찰계수 값과 마모 흔적이 증가함을 보였으며 400°C 이상의 고온 마모에서는 마모흔적이 일정하게 유지 내지는 감소하는 경향을 보였다.

XRD 분석에 의하면 표면 산화는 400°C에서 산화물 peak를 보이고 있으며 EPMA 및 AES 분석결과에 의하면 상온에서도 산화층을 보이고 있어 마찰열에 의한 산화도 기여함을 알 수 있었다. 실험온도가 증가함에 따라 산화정도가 더욱 심했으며 마모 손상면 보다는 생성된 마모입자의 경우가 산화도가 더욱 심했음을 알 수 있어 산화층이 마모에 취약함을 알 수 있었다. 또한 400°C에서 600°C의 온도범위 이상의 고온에서는 산화정도가 코팅 내부 깊숙히까지 진행되었으며 생성된 두터운 산화물층은 마모에 취약하지 않은 것으로 나타났다. 이와 같은 이유로 마모천이가 존재함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술처 지원의 특정연구개발사업의 일환으로 한국 기계 연구원에서 수행하고 있는 세라믹 over layer 코팅기술개발 과제(1994년도 연구비 지원)에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. P. Vuoristo, K. Niemi, and A. Makela, "Abrasive and

- Erosion Wear Resistance of Cr_3C_2 -NiCr Coatings Prepared by Plasma, Detonation and High Velocity Oxy-Fuel Spraying," *Proc. of the 7th Thermal Spray Conf.*, 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts. 121-126.
2. G. Wuest and S. Keller, "Plasma Spray Deposition Efficiencies," *J Vac Sci. Technol.*, **A3**(6), Nov/Dec., 2464-2468 (1989)
 3. D.K. Das and R. Sivakumar, "Modelling of the Temperature and the Velocity of Ceramic Powder particles in a Plasma Flame-II Zirconia," *Acta Metall Mater.*, **38**(11), 2193-2198 (1990).
 4. G. Irons, W.R. Kratochvil, W.R. Bullock, and A. Roy, "Investigation of Erosion-Resistant Chromium Carbide Coatings Sprayed with the High Pressure HVOF Process," *Proc. of the 7th Thermal Spray Conf.*, 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts. 127-133.
 5. D.A.J. Ramm, and T.W. Clyne, "Correlation between Spraying Conditions and Microstructure for Alumina Coatings Produced by HVOF and VPS," *Proc. of the 7th Thermal Spray Conf.*, 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts. 245-250.
 6. S.E. Hartfield-Wunsch, and S.C. Tung, "The effect of Microstructure on the Wear Behavior of Thermal Spray Coatings," *Proc. of the 7th Thermal Spray Conf.*, 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts. 19-24.
 7. 김수식, 김한삼, "플라즈마 용사법에 의한 Cr_3C_2 피막층의 열처리특성에 관한 연구," *대한금속학회지*, **31**(10), 1289-1298, (1993).
 8. S.Y. Hwang and B.G. Seong, "Degradation Behavior of plasma Sprayed Cr_3C_2 -NiCr Coating at High Temperatures," *Proc. of the 1993 National Thermal Spray Conf.*, Anaheim, CA, 7-11 June (1993).
 9. 김장엽, 임대순, 안효석, "플라즈마용사법에 의한 ZrO_2 - Y_2O_3 코팅의 고온에서의 마모," *한국요업학회지*, **30**(12), 1059-1065 (1993).
 10. 김장엽, 임대순, "플라즈마용사된 부분안정화 지르코니아 코팅의 상온 마모 거동에 미치는 열처리 온도 및 분위기의 영향," *한국요업학회지*, **31**(3), 305-311 (1994).
 11. Madhave S. Phadke, *Quality Engineering Using Robust Design*, AT & T Bell Lab.
 12. J. Ilavsky, H. Herman, C.C. Berndt, A.N. Goland, G.G. Long, S. Krueger, and A.J. Allen, "Porosity in Plasma Sprayed Alumina Deposits," *Proc. of the 7th Thermal Spray Conf.*, 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts. 709-714.
 13. Said Jahanmia edted, *Friction and Wear of Ceramics*, 24. Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
 14. Y.S. Jin. and Y. Wang, "Abrasive Wear Performance of Cr_3C_2 -25% NiCr Coatings by Plasma Spray and CDS Detonation Spray," National Tribology Lab., Tsinghua Univ., Final report, (1993).
 15. Tong Zhaohe, Ding Chuanxian and yan Dongsheng, "A Fracture Model for Wear Mechanism in Plasma Sprayed Ceramic Coating Materials," *Wear*, **155**, 309-316 (1992).