

研究論文

H₂/O₂ 비에 따른 Hybrid HVOF 용사된 Cr₃C₂-7wt%(NiCr) 용사층의 특성 및 산화거동

김 병 희* · 서 동 수**

Characteristics and oxidation behavior of the hybrid-HVOF sprayed Cr₃C₂-7wt%(NiCr) coatings depending on H₂/O₂ ratio

Byoung Hee Kim* and Dong Soo Suhr**

Key Words : hybrid-HVOF spray, H₂/O₂ ratio, Cr₃C₂-7wt% (NiCr), Heat treatment, Oxidation behavior, Activation energy

Abstract

This study was performed to investigate the influence of fuel/oxygen ratio (F/O=3.2, 3.0, 2.8) on the characteristics and the oxidation behavior of the hybrid-HVOF sprayed Cr₃C₂-7wt%NiCr coatings. Decomposition and the oxidation of the Cr₃C₂ was occurred during spraying. The degree of transformation from Cr₃C₂ to Cr₇C₃ was increased with decreasing the F/O ratio.

The microstructural differences of the as-sprayed coatings with F/O ratio can not be distinguished. However, large pores were diminished and then the coatings became dense by heat treatment. Microhardness of the as-sprayed specimen which sprayed with F/O=3.0 condition was highest (Hv₃₀₀=1140) and the hardness was increased to 1500 after heat treatment at 600°C for 50hrs in air. It was supposed that hardness was increased due to the formation of Cr₂O₃ within Cr₃C₂/ Cr₇C₃ matrix and the densification of coating layer during heat treatment. Apparent activation energy for oxidation was varied from 21.2 kcal mol⁻¹ K⁻¹ to 23.8 kcal mol⁻¹ K⁻¹ with respect to the F/O ratio. The surface morphology was changed to porous and oxide clusters were grown after oxidation 1000°C for 50 hours by the aggressive evolution of gas phase (CrO₃ and CO₂). The oxide cluster was composed of Ni and Cr.

* 1997년 3월 20일 접수

* 학생회원, 충남대학교 재료공학과

** 정회원, 충남대학교 재료공학과

1. 서 론

탄화물계 용사용 재료에는 WC, Cr₃C₂, TiC, B₄C, TaC, ZrC 등이 있으며, 이들 탄화물만의 용사층은 결합력이 약할뿐 아니라 고온의 화염 중에서 탄화물이 과도하게 분해되고 입자간 결합력이 약하므로 단독으로는 사용되지 않는다^{1,2)}. 그러므로 코팅층의 결합력을 증대시키기 위해 NiCr, NiAl, CoNi 등의 금속 결합제를 첨가하여 코팅층의 결합력을 증가시키고 카바이드 분해를 줄이기 위해 크롬탄화물 분말에 금속기를 코팅하여 카바이드 분해를 최소화할 수 있다. 탄화물계 용사용 재료중에서 WC-Co, Cr₃C₂-NiCr이 가장 널리 사용되는 용사용 재료이다³⁾. WC-Co계 용사층은 Cr₃C₂-NiCr계 용사층 보다 높은 경도 값을 보이고 있지만 열팽창계수 ($6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)가 낮고, 산화성분위기 또는 부식성분위기에 대한 저항성이 약한 단점이 있다⁴⁾. 또한 WC-Co계는 650 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서 사용되는 용사제품에는 사용되지 않는다. 이에 비하여 크롬탄화물은 비교적 가격이 저렴하고 열팽창계수^{5,6)}도 $9.3 \sim 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 철금속 재료 ($12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)와 비슷하여 모재와의 열팽창계수 차이에 의한 열응력을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 800 $^{\circ}\text{C}$ 정도까지의 고온에서는 WC보다 뛰어난 내마모 및 anti-erosion 특성과 높은 경도 값을 갖기 때문에 고온에서 내마모용 부품 및 erosion / corrosion 저항성이 요구되는 compressor blades, compressor stator vane, bearing housing 부품에 적용되고 있다⁷⁾. 최근에는 경기용 자동차 엔진의 피스톤 링에 적용한 보고도 있다⁸⁾.

용사과정은 고온의 화염으로 분말을 녹여 고속으로 모재에 달라 붙이는 과정이며, 고온, 고속의 화염에 노출된 Cr₃C₂는 카바이드분해에 의한 Cr₇C₃와 Cr₂₃C₆로의 상변화가 촉진되며 용사시 이와 같은 상변화는 코팅층의 내구성을 떨어뜨린다고 알려져 있다⁹⁾. 그러나 용사과정중에 발생하는 카바이드분해는 근본적으로 막을 수 없으며, 적절한 용사변수들의 조합으로 카바이드 분해를 최소화할 수 있다. HVOF 용사법¹⁰⁾은 연료와 산소를 혼합하여 연소시킴으로써 2700 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 고온을 얻을 수 있으며, 마하 5 이상의 초음속 가스속도를 얻을 수 있기 때문에 플라즈마 등의 다른 용사법으로 제조된

용사층 보다 경도가 높고, 낮은 기공율 및 결합력이 강한 용사 층을 얻을 수 있다. 특히 고온에서 분해가 문제되는 탄화물계 용사재료 (WC, Cr₃C₂)의 분해를 최소화 할 수 있는 장점이 있다. HVOF 용사법에서 사용되는 연료로는 프로필렌, 아세틸렌, 프로판, 수소 등이 사용되며, 사용하는 연료에 따라서 용사층의 미세구조 및 기계적 특성이 상이하게 된다^{10,11)}. 수소를 연료로 한 hybrid-HVOF system은 열 손실이 적고 (5~10%) 가스속도 및 입자속도가 빠르기 때문에 다른 HVOF system에 의해 제조된 용사층 보다 용사층에 기공이 적을 뿐만 아니라 접착력이 우수하여 용사층은 높은 접합강도와 경도값을 갖는다. 그러나 Cr₃C₂-NiCr계 용사 분말에 대해서 수소를 연료로 한 hybrid-HVOF system에 의한 용사변수들이 용사층에 미치는 특성에 관한 연구 내용은 많이 보고되어 있지 않을 뿐만 아니라 특히 Cr₃C₂-NiCr계 용사층의 산화거동에 대한 연구는 거의 보고되지 않았다. 따라서 H₂/O₂ 비에 따른 코팅층의 특성 (미세구조, 경도, 상변화) 및 산화거동의 고찰은 코팅층의 내구성을 이해하는데 매우 중요하다.

본 연구에서는 hybrid-HVOF Diamond jet 으로 Cr₃C₂에 금속결합제 NiCr이 7wt% 첨가된 분말을 이용하여 H₂/O₂ 비를 2.8~3.2로 변화시켜 용사한 후, 용사층의 특성을 고찰하였으며, 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리하여 용사층의 미세구조 변화와 상변화 그리고 경도변화를 조사하였다. 또한 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 고온산화 실험을 통해서 용사층의 산화거동을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 용사 및 분석

금속모재는 SM45C 탄소강으로 직경 25.4mm의 코인 형태로 하였으며 용사전 모재의 전처리로 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 탈지 후 아세톤으로 초음파 세척하여 모재표면의 불순물을 제거하였다. 이렇게 준비된 시편은 80mesh의 알루미늄으로 브라스팅하여 모재표면에 요철을 만든 후 용사를 하였다. 본 연구에 사용된 용사용 분말은 결합제 금속분말 NiCr이 80 대 20의 비율로 Cr₃C₂에 7wt% 혼합된

PLASMALAY 3005 상용분말을 사용하였다. Table 1 에 가스조합과 용사조건을 보인 것처럼 수소(H_2)의 양은 681 slpm을 기준^[2]으로 산소(O_2)의 양은 215 slpm, 229 slpm, 243 slpm의 3 영역으로 구분하여 용사 하였다. 용사된 시편은 공기 중에서 600℃ 및 800℃ 에서 50시간 열처리한 후 미세 조직변화와 상변화 그리고 경도 변화를 조사하였다. 미세조직은 전자현미경 (SEM) 으로 분석하였다. 또한 용사층의 기공분포를 알아보기 위해 Micromeritics Pore Sizer 9305 을 이용하여 수은 주입법으로 조사하였다. 이때 $\theta=130^\circ$ 의 주입조건으로 주입압력 0.6~29400 psi 까지 하였다. 그리고 용사 상태에서의 H_2/O_2 비에 따른 용사층의 산소농도 변화를 알아보기 위하여 EPMA (CAMECA Model SX-50)를 이용하였다. 이때 spot 크기는 20 μm 의 probe 를 사용하였다. 결정상 분석은 monochromator 가 부착된 XRD 이용하였다. 타겟은 $CuK\alpha$ 를 사용하였고, power는 40kw, 80mA로 하였으며, scan speed 는 분당 1° 로 하여 $30\sim 60^\circ$ 범위까지 측정 하였다. 경도는 용사층의 단면을 미세경도기 (Digital Micro Hardness Tester MXT- α 7 ;MATSUZAWA)를 이용하여 300g 하중으로 10초간 유지하여 10회 측정 한 값을 평균하여 경도 값을 구하였다. 그리고 H_2/O_2 비에 따른 용사층의 산화율 (oxidation rate)을 비교하기 위해 용사된 시편에서 Cr_3C_2 용사층만을 분리하여 600℃, 800℃, 1000℃ 에서 50 시간동안 등온산화실험을 하였다. 등온산화실험에 사용한 장치는 Shimadzu microthermogravimetry TGC-20을 사용하였다.

Table 1. H_2/O_2 gas combinations for hybrid-HVOF spray.

Specimen No.	Hydrogen Flow Rate (SLPM)	Oxygen Flow Rate (SLPM)	H_2/O_2 ratio	Air Flow Rate (SLPM)
S ₁	681	215	3.2	361
S ₂		229	3.0	
S ₃		243	2.8	
other conditions : gun to work distance : 20 cm rotating speed : 221 m/min gun traverse rate : 7.8 m/min				

3. 결과 및 고찰

3.1 용사층의 미세조직

Fig. 1 은 본 연구에 사용한 Cr_3C_2 -7wt%NiCr 분말의 전자현미경사진 (SEM) 과 입도분석 결과로 각형인 Cr_3C_2 와 구형의 NiCr 금속결합체가 기계적으로 혼합되어 있는 분말임을 알 수 있다. 평균 입자 크기는 15.9 μm 이며, 입도 분포는 5~50 μm 으로 비교적 넓은 입도 분포를 나타내고 있다.

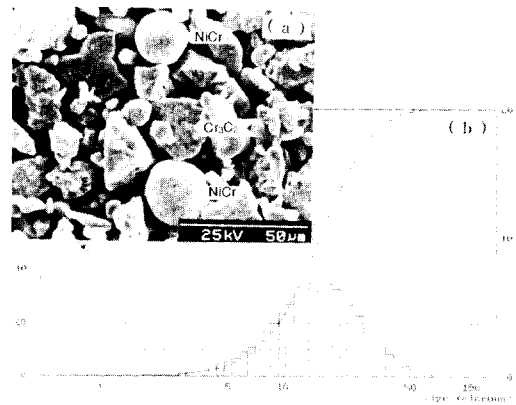


Fig. 1 Particle shape and particle size distribution of the Cr_3C_2 -7wt%NiCr powder.
(a) SEM image
(b) particle size distribution

Fig. 2 는 H_2/O_2 비 (이하 F/O 비)에 따른 용사상태에서의 전자현미경 미세조직 사진과 기공분포를 분석한 결과이다. F/O비에 따라 용사층의 전자현미경상의 미세조직은 큰 차이는 없으나 기공의 분포는 F/O=3.2 인 경우에 1 μm 내외의 기공과 10 μm 이상의 기공이 많이 존재하고 있음을 알 수 있으며, F/O=3.0 일 때에는 미세한 기공이 넓게 분포하고 있다. 산소의 양이 더 증가하여 F/O=2.8 인 경우에는 1 μm 이상의 기공은 관찰되지 않지만 20 μm 이상의 기공은 관찰되지 않는다. 이와 같이 수소와 산소의 비에 따라 용사층의 기공분포가 달라지는 것은 수소와 산소의 비에 의해 화염의 온도와 속도가 달라져 용사층의 적층구조가 달라지기 때문으로 F/O=2.8의 경우에 큰기공의 분포가 가장 적음을 보였

다. 일반적으로 용사층의 기공생성의 원인은^{13, 14}
 ① 용사시 고온의 화염에 의하여 용융된 액상 입자가 빠른 속도로 모재에 충돌할 때 판상 혹은 방사형으로 퍼지게 되며 얇고 불안정한 끝부분에서 작은 입자로 분리된다. 이와 같이 끝(edge) 부분에 후속 용융입자가 적층될 때, 조대기공이 생성되며 또한 ② 고온의 화염 중에서 용융입자에 고립된 가스가 모재에 달라 붙고 후속 응고과정이 진행될 때, 고립가스의 증발이 생기게 되어 splat 내에는 가스 증발에 의해 용사층내에는 미세기공이 형성된다. 일반적으로 크롬카바이드의 HVOF용사 층에는 1%미만의 기공이 관찰된다고 알려져 있다.¹²⁾

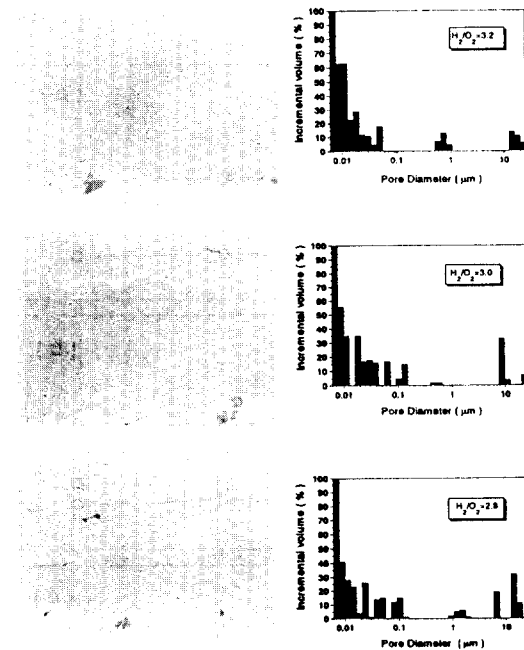


Fig. 2 SEM microstructure and pore size distribution of the as-sprayed coatings depending on F/O ratio.

Fig. 3 은 열처리에 따른 미세조직변화 및 기공 분포 변화를 고찰하기 위해 F/O=3.0 으로 용사된 시편을 공기중에서 600℃ 와 800℃, 50시간 열처리 한 후의 파단면 사진과 기공분포를 나타낸 것이다. 미세조직의 변화를 관찰해 보면 용사상태에서 splat이 뚜렷이 구별되고 있는 반면 열처리 온도가

높아짐에 따라 splat의 구별이 불명확해 지고 있음을 보이고 있는데, 이것은 열처리 온도가 높아질수록 소결효과에 의해 용사층이 치밀해지기 때문이라 생각된다. 또한 수은 주입에 의한 기공의 분포에서는 열처리 온도가 600℃ 에서 800℃ 로 높아짐에 따라 10μm 이상의 큰기공이 감소함을 보였다.

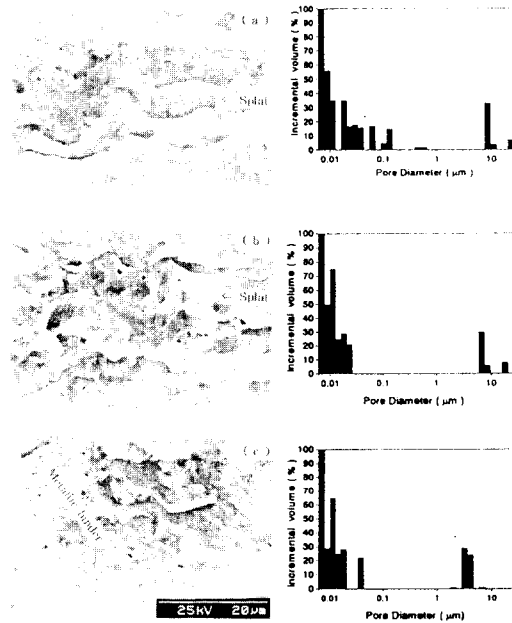


Fig. 3 Cross-sectional microstructure and pore size distribution change of the coating at F/O=3.0.
 (a) as-sprayed
 (b) after heat treatment at 600℃ for 50hrs
 (c) after heat treatment at 800℃ for 50hrs

3.2 상 분석 및 용사층의 산소농도

크롬탄화물¹⁶⁾은 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 의 세 가지 형태의 상이 존재하며, 이들 각각의 용융점은 1518℃, 1787℃, 1920℃이다. Cr₃C₂는 고온에서 장시간 노출시키면 탄소의 산화에 의해 탄소의 결핍이 야기되므로 사방정구조인 δ-Cr₃C₂는 육방정 구조인 γ-Cr₇C₃와 입방정 구조인 β-Cr₂₃C₆로 상변화한다. Cr₃C₂에서 Cr₇C₃로 상변화할 때, 부피수축이 일어나며 용사층의 파괴의 원인으로 작용하여 기계적 성질을 저하 시킨다고 알려져 있다¹⁵⁾. Fig.

4는 용사분말 및 F/O=3.0의 용사조건으로 용사된 시편의 용사상태(as-sprayed) 및 600℃ 그리고 800℃ 에서 50시간 열처리한 후의 XRD 분석 결과이다. XRD 분석결과 용사분말의 주된 상(phase)은 Cr₃C₂와 결합체 금속인 NiCr 이외에 Cr₇C₃도 관찰되고 있으며 또한 철 산화물인 Fe₂O₃도 관찰되고 있다. 그러나 용사 후 주된 상(phase) Cr₇C₃ 상임을 알 수 있다. 이것은 Cr₃C₂가 용사 과정 중에 고온, 고속의 화염 중에서 탄소성분이 분해, 소실되어 탄소 결핍상인 Cr₇C₃로 상변화 하였기 때문이다. 또한 용사층에는 약간의 Cr₂O₃ 산화물도 관찰되고 있으나 Yasuo⁸⁾ 등이 보고한 Cr₃O₄ 산화물은 관찰되지 않았다. 용사 과정 중에 산화물이 생기는데 이것은 화염 중에 있는 입자들은 연료중의 산소와 반응하여 산화물을 형성하기 때문으로 HVOF 용사에 의한 용사층내의 산소농도는 약 10% 이하로 사용된 가스의 종류와 양에 의존한다⁸⁾. 크롬산화물의 경우에 산화물 생성은 크롬산화물 그리고 결합제인 Cr이 산소와 반응하여 크롬이아(Cr₂O₃)를 형성하며, 결합제 금속인 니켈과 산소가 반응하여 니켈옥사이드(NiO)가 생긴다. 그러나 Fig. 4의 XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 용

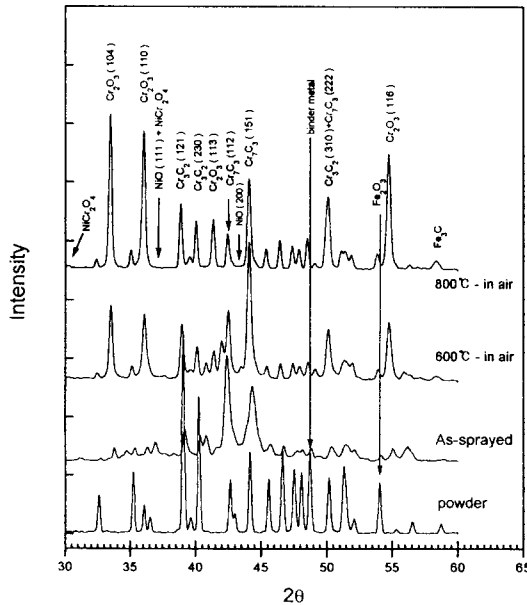


Fig. 4 XRD pattern of the powder and the coating at F/O=3.0.

사상태에서는 크롬이아(Cr₂O₃)는 관찰되고 있으나 NiO 산화물은 관찰되지 않았다. 800℃ 열처리 후에 NiO 산화물은 37°와 43.5° 부근에서 trace로 관찰되고 있으며, 또한 30° 부근에는 Ni과 Cr의 복합 산화물인 spinel 형태의 NiCr₂O₄이 성장 하였음을 보이고 있다. 공기중에서 600℃ 열처리 후에는 Cr₇C₃ (112)면의 peak 강도가 급격히 감소하는 반면에 Cr₇C₃ (151)면의 peak 강도는 급격히 증가하고 있다. 용사 후 용사층 표면에는 심한 인장응력에 의한 peak broadening이 일어났으며, 600℃에서 열처리 후 응력은 이완되고, 800℃ 열처리 후에는 산화물이 성장함에 따라 용사층 표면에는 압축응력에 의해 peak가 (-)로 이동되어 있음을 보이고 있다. Fig. 5는 F/O비에 따른 용사층의 상변화를

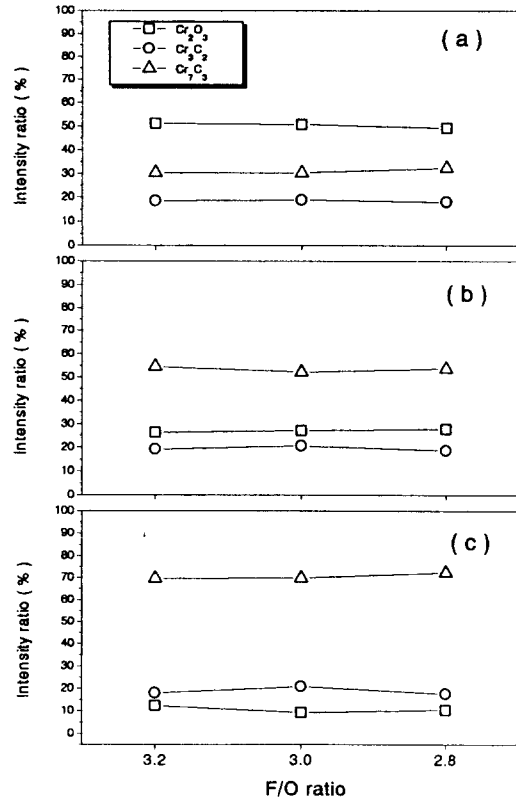


Fig. 5 XRD intensity ratio of the Cr₂O₃, Cr₃C₂ and Cr₇C₃ depending on F/O ratio.
 (a) heat treatment at 800℃ for 50 hrs in air.
 (b) heat treatment at 600℃ for 50 hrs in air.
 (c) as-sprayed.

알아보기 위해 XRD분석 회절선의 Cr₃C₂ (121) 면과 Cr₇C₃ (151) 면 그리고 Cr₂O₃(104) 면의 회절강도를 가우시안 피팅을 통하여 면적을 구해 얻은 값으로부터 상대적인 강도 비를 백분율(%)로 나타낸 그림이다. 용사상태에서의 F/O비에 따른 Cr₇C₃의 상변화는 F/O =3.0 일 때 상대적으로 가장 낮았으며 F/O=2.8 인 경우가 가장 높았다. 이것은 산소의 양이 증가하면서 화염의 온도가 가장 높았음을 의미한다. 따라서 F/O비가 낮아질수록 크롬탄화물의 분해는 촉진되고 있음을 알 수있다. 용사상태에서 주된 상인 Cr₇C₃는 열처리온도가 높아지고 산화가 진행되어 Cr₂O₃ 산화물이 증가함에 따라 Cr₇C₃ 상은 상대적으로 감소하는 반면 800℃ 열처리 후에도 Cr₃C₂ 상은 일정함을 보이고 있다.

Fig. 6 은 용사상태에서의 F/O비에 따라 용사층에 존재하는 산소농도를 EPMA 분석을 통해 얻은 결과를 나타냈다. 용사층 내의 산소농도는 5.0~6.2 wt%를 보였으며, F/O=3.0인 경우가 F/O=2.8의 경우 보다 약 6.2 wt%로 오히려 높게 분석되었는데 이와같은 이유는 정확히 알 수없다. Yasuo Shinize[®] 등은 C₃H₈를 연료로 사용하여 이론 연소비에 따른 F/O비를 0.8~2.5비로 변화 시켰을 때, 용사층내의 EPMA에 의한 산소 검출농도는 6~9 wt% 였다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 6 에 보인 것처럼 용사층의 산소농도는 6.2 wt% 정도 검출되었는데, 이와 같이 차이를 보이는 것은 사용한 연료가 다르기 때문이라 생각된다.

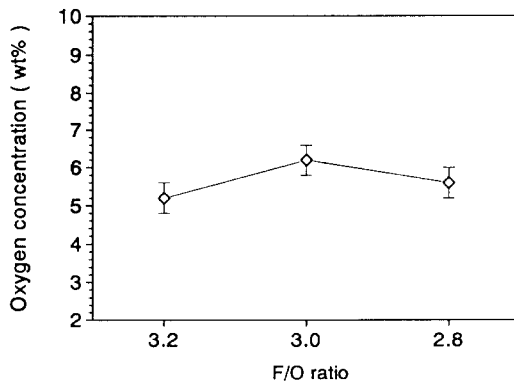


Fig. 6 Oxygen concentration of the as-sprayed coating depending on F/O ratio.

3.3 경도 특성

Fig. 7은 F/O 비에 따른 용사상태에서의 미세경도값과 600℃, 800℃에서 50시간 열처리 후의 경도값 변화를 나타내었다. 용사상태에서의 경도값은 F/O=3.0 일때 평균 Hv₃₀₀ =1140 으로 가장 높았으며, F/O=3.2 인 경우에는 1099 이었다. 또한 F/O=2.8인 경우에는 F/O=3.2 와 유사한 값을 보였다. 여기서 알 수 있는 것은 용사상태에서의 경도값은 연료와 산소비에 따라 달라지며 또한 용사층에 존재하는 산소농도와도 밀접한 관계가 있음을 보이고 있다. 용사상태에서의 용사층에 존재하는 산소농도는 Fig. 6 에서 보인 것 처럼 F/O=3.0에서 6.2 wt%로 가장 높았다. 그러나 용사상태의 경도값과 기공분포와의 뚜렷한 관계를 찾을 수 없었다. 공기중에서 600℃ 열처리 후의 경도값은 평균 300~400 이상 증가 하였으며, 용사상태에서 경도값이 가장 높았던 F/O=3.0 에서 1500으로 가장 높은 경도값 상승을 보였다. 600℃에서 열처리 후 경도값이 높아지는 이유는 첫째 열처리에 의한 소결 효과로 용사층이 치밀해졌기 때문이며, 둘째는 Cr₃C₂ 또는 용사시 생성된 Cr₇C₃가 산화반응하여 생성된 산화물 Cr₂O₃와 크롬탄화물 과 matrix와의 복합체 (composite)로 작용하여 높은 경도값을 보인 것이라 생각된다. 이와 같은 Cr₂O₃ 에 의한 경도값 상승은 Cr₃C₂ matrix 에 Cr₂O₃를 첨가 하여 소결한 소결체에서 관찰되고 있다⁵⁾. 열처리에 따른 경도값의 변화는 Mitsumasa¹⁷⁾ 등이 보고한 결과와는 상

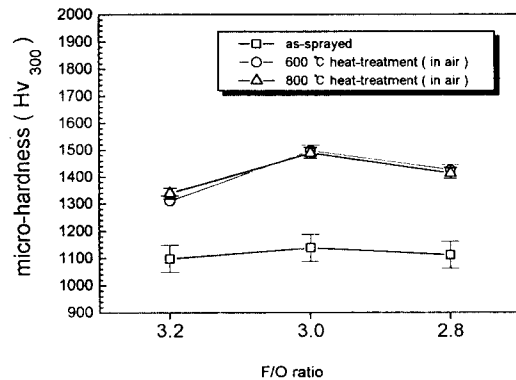


Fig. 7 micro-Vickers hardness change of the coating depending on F/O ratio.

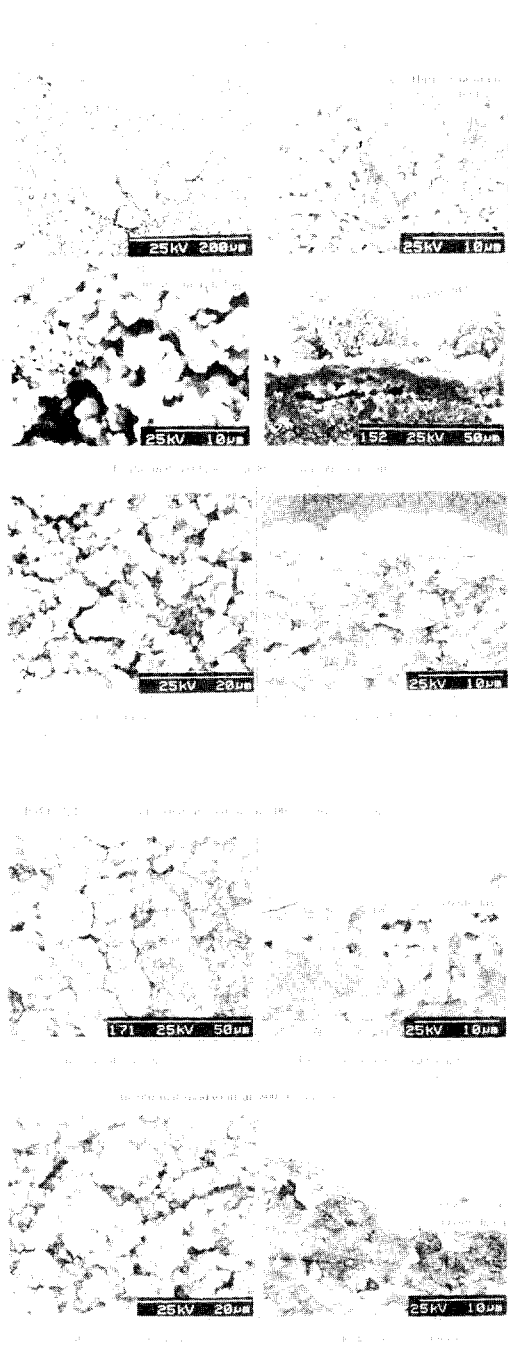


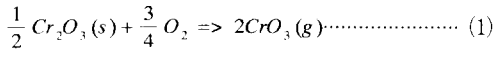
Fig. 8 Comparison of surface morphology and cross sectional morphology of F/O=3.0 and F/O=3.2 after isothermal oxidation.

반된 결과를 보이고 있으며, S. Zimmermann¹³⁾ 등이 보고한 결과와는 일치하고 있다. 이와 같이 Mitsumasa 등이 보고한 결과와의 차이는 사용한 연료와 분말중의 결합제의 양 그리고 열처리 시간이 다르기 때문이라 생각된다. 그러나 800℃ 공기 중의 열처리 후에도 Zimmermann¹³⁾ 등이 보고한 정도값의 저하는 일어나지 않고, 600℃ 열처리 후의 정도값과 유사한 값을 보였다.

3.4 Oxidation 특성

3.4.1 산화에 의한 용사층의 형상변화

Fig. 8 은 F/O에 따른 용사층을 1000℃까지의 산화실험을 한 후 산화에 의한 표면 및 단면 형상 변화의 전자현미경사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 F/O=3.0 과 F/O=3.2 는 서로 다른 산화 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. F/O=3.0의 경우에 800℃까지는 표면에 비교적 균일한 산화물 층이 형성되었지만 1000℃의 경우에는 균일한 산화물 층이 형성되지 못하고 과도한 Cr₂O₃의 증발에 의한 다공성의 산화물이 형성되어 있으며, 구형의 oxide cluster가 표면에 생성되었다. oxide cluster를 EDS로 분석한 결과 Ni 과 Cr으로 이루어진 산화물 이었으며, 다공성 부분에서는 Ni 이 검출되지 않았다. 또한 산화물 층과 용사층 사이에는 크고 많은 기공(void)이 형성되었으며 이와 같은 void는 용사층 내부까지 관찰되고 있다. F/O=2.8인 경우에는 F/O=3.2와 유사한 산화거동을 보였다. 그러나 산소농도가 낮은 F/O=3.2 경우에는 1000℃ 산화에서도 F/O=3.0 과 같은 oxide cluster가 표면에 형성되지 않고 표면 요철을 따라 비교적 균일하게 산화물층이 형성되어 있음을 보이고 있다. F/O비에 따라 산화정도가 다른 것은 Cr₇C₃(혹은 Cr₇C₂)가 고온에서 산화반응이 진행될 때, 내부 산소 농도가 높은 경우에는 Cr₂O₃ 형성이 촉진되기 때문이며, 더욱이 용사층표면이 다공성으로 변한 것은 용사에 의해 생성된 Cr₇C₃가 Cr₇C₂보다 산화에 대한 저항성¹⁸⁾이 약하기 때문에 식 (1)과 같은 CrO₃의 증발^{19),20)}이 촉진되기 때문이라 생각된다.



3.4.2 TGA 에 의한 산화거동

크롬탄화물의 산화거동^{18,19}은 산화물 층을 통한 산소이온의 확산에 의해 지배되며 시간이 지남에 따라 산화율이 감소하는 포물선법 (parabolic law) 을 따르고 있다. 이 경우 산화율 (oxidation rate)은 식 (2)와 같이 표시된다.

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{A}\right)}{dt} = \frac{K_p}{\left(\frac{\Delta m}{A}\right)} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 Δm/A 는 단위 면적당의 무게변화, K_p 는 parabolic rate constant, t는 산화시간이다. Fig. 9는 산화시간에 따른 무게 증가(weight gain) (mg/cm²) 를 나타낸 도표로서 F/O=3.0 과 F/O=2.8 의 경우가 F/O=3.2 경우보다 온도가 높아짐에 따라 산화율(oxidation rate)이 급격히 증가하고 있음을 보이고 있는데 이와 같은 차이는 위에서 설명한 용사층 내부의 산소농도에 기인한 것으로 F/O비에 따라 용사층의 산화율은 달라짐을 알 수 있다. 그러나 위와 같은 결과는 용사층의 EPMA 분석 결과와는 일치하지 않았다. 크롬카바이드 소결체²⁰와 비교하면 산화율(oxidation rate)은 낮은 값을 보이고 있는데 소결체의 산화율과 차이를 보이는 것은 용사층의 표면조도가 소결체에 비하여 거칠기 때문에 산화물이 생성되어 성장할 때, 표면에 균일한 산화물 층을 이루지 못하고 산화물 성장에 의한 성장 응력(growth stress)에 의해 산화물 층이 쉽게

떨어지기 때문으로 Fig. 10 은 성장 응력에 의해 떨어진 산화물 부스러기(debris)의 전자현미경사진으로 성장 응력(growth stress)에 의해 생긴 crack이 관찰되고 있다.

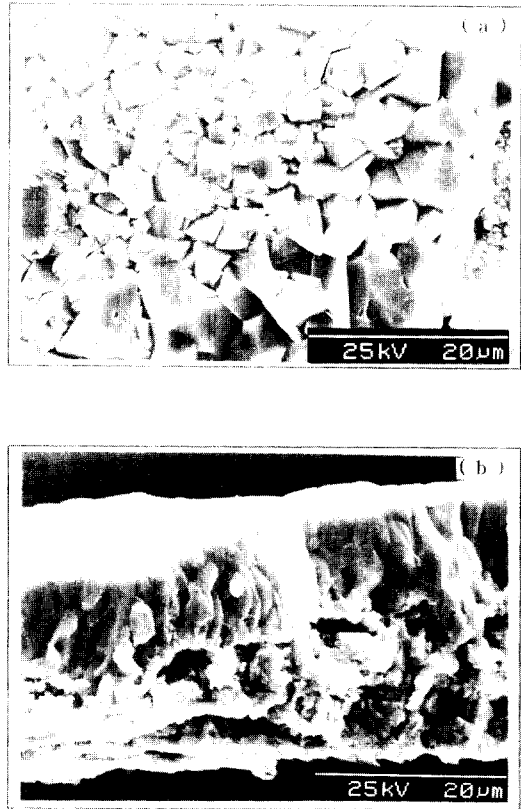


Fig. 10 Oxide debris caused by growth stress during isothermal oxidation at 1000°C for 50hrs in air.
(a) surface morphology
(b) cross sectional morphology

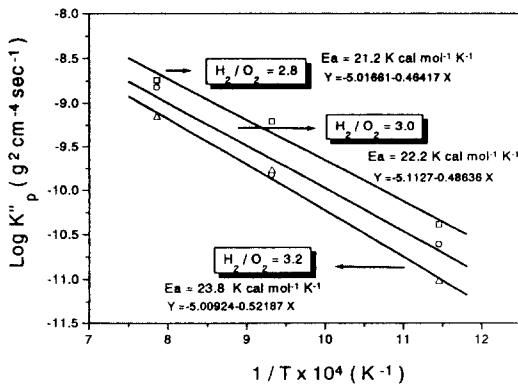


Fig. 9 Kinetic oxidation of the coating depending on F/O ratio.

Table 2 는 식 (2)로 부터 산화반응에 의한 F/O 비에 따른 parabolic rate constant K_p (g²cm⁻⁴sec⁻¹) 를 온도의 함수로 나타낸 것이며, Fig. 11 은 log Kp 를 1/T 의 함수로 나타낸 도표이다. 여기서 Arrhenius plot 의 기울기로 부터 F/O비에 따른 결 보기 활성화에너지를 구해 본 결과, 용사상태에서 산소농도가 높은 F/O=2.8 과 F/O=3.0의 경우에는

Table 2. Variation of parabolic rate constant depending on F/O ratio as a function of oxidation temperature.

Temp. (°K)	Parabolic Rate Constant Kp (g ² cm ⁻² sec ⁻¹)		
	F/O=2.8	F/O=3.0	F/O=3.2
873	4.095E - 11	2.453E - 11	9.439E - 12
1073	6.174E - 10	1.489E - 10	1.661E - 10
1273	1.812E - 09	1.493E - 09	6.853E - 10

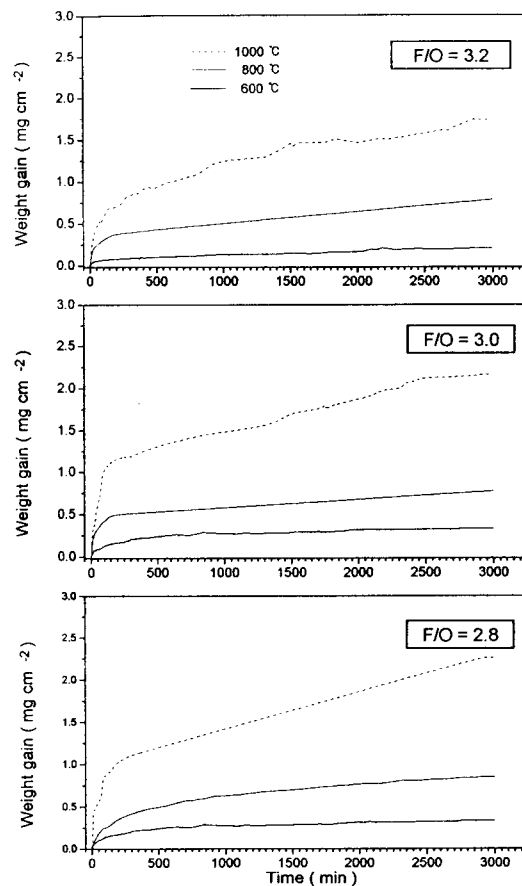


Fig. 11 Plots of the apparent parabolic rate constant with temperature for the oxidation of Cr₃C₂-7wt% (NiCr) coatings.

각각 21.2 kcal mol⁻¹ K⁻¹와 22.2 kcal mol⁻¹ K⁻¹ 이었으며, 용사상태에서 가장 낮은 산소농도를 보인

F/O=3.2의 경우에는 23.8 kcal mol⁻¹ K⁻¹로 F/O비에 따라 크롬카바이드 용사층의 산화거동은 F/O비가 낮을 수록 즉, 용사시 산소의 유량이 많을 수록 크롬카바이드 용사층의 산화는 용이하게 일어남을 알 수 있다.

7. 결 론

H₂/O₂ 비에 따른 Cr₃C₂-7wt% (Ni-20Cr) HVOF 용사층의 용사특성 및 산화실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 용사상태에서 EPMA 분석에 의한 용사층의 산소농도는 F/O = 3.2 일 때 5.2 wt% 였으며, F/O= 3.0 경우가 6.2 wt%, F/O= 2.8 일 때 5.7wt%의 산소농도를 보였다.

2) 용사상태에서 XRD 분석결과 F/O 비에 관계 없이 카바이드분해에 의한 δ-Cr₃C₂ 상에서 β-Cr₇C₃ 상으로 상변화는 일어났으며, 산소의 양이 많은 F/O= 2.8 인 경우가 β-Cr₇C₃ 로의 상변화율이 가장 높았다. 또한 용사층에는 산소와 반응하여 생성된 Cr₂O₃ 산화물도 관찰되었다.

3) 용사상태에서 경도값은 F/O= 3.0 일 때 Hv₃₀₀=1140 으로 가장 높았으며 F/O= 3.2, F/O= 2.8 일 때, 각각 Hv₃₀₀=1099 과 Hv₃₀₀=1100 이었다. 또한 공기 중에서 600℃ 열처리한 후, 경도값은 F/O= 3.0 인 경우 Hv₃₀₀=1500으로 가장 높은 값을 보였으며, 800℃ 열처리 후에도 경도값은 감소하지 않고 600℃ 열처리 후의 경도값과 유사한 값을 보였다.

4) 1000℃ 까지 산화실험 후 산화에 대한 저항성은 F/O= 3.2 인 경우가 F/O= 3.0 과 F/O=2.8의 경우보다 안정하였으며, 겉보기 활성화에너지는 F/O= 3.2 의 경우 23.8 kcal mol⁻¹ K⁻¹ 였으며, F/O= 3.0 과 F/O= 2.8의 경우에는 각각 22.2 kcal mol⁻¹ K⁻¹, 21.2 kcal mol⁻¹ K⁻¹ 이었다.

5) 1000℃에서 50시간 등온산화실험 후, F/O= 3.2 의 경우에는 산화물이 표면 요철을 따라 비교적 균일하게 성장한 반면 F/O= 3.0 과 F/O= 2.8 의 경우에는 용사층 표면이 porous 하게 변하였다. 또한 표면에는 oxide cluster가 관찰되었으며 EDS 분석결과 Ni, Cr으로 이루어진 복합산화물이었다.

참 고 문 헌

1. H. R. Eschnauer, O. Knotek : "Complex Carbide Powder for Plasma Spraying" Thin Solid Film., 45, (1977), pp. 287
2. O. Knotek : "Metal and Carbide Powders for Thermal Spraying" Thin Solid Film., 95, (1982), pp. 209
3. S. Rangaswamy : "Metallurgical Characterization of Plasma Sprayed Tungsten Carbide-Cobalt Coating" Ph. D. Dissertation, State University of New York, (1987)
4. J. F. Lynch, C. G. Ruderer and W. H. Duckworth : Engineering Properties of Selected Ceramic Material, The American Ceramic Society, Inc. (1966), pp. 5.2.6.9
5. Paul Schwarzkope and Richard Kieffer : Cemented Carbide., The Macmillan Company, NEW YORK (1960), pp. 178
6. Hans K. Pulker, et al., : "Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD," Expert-Verl., (1989)
7. D. W. Parker, et al., : "HVOF-spray Technology - Poised for Growth" Materials and Processes., 4/91, (1991), pp. 68
8. Yasuo Shimizu : "Wear Behavior of HVOF Sprayed Cr₃C₂-20%NiCr Coating," 일본 용사 협회 제59회 전국대회講演集, (1994), pp. 54
9. G. Y. La : "Evaluation of sprayed chromium carbide coatings for gas cooled reactor application," Thin Solid Films., 53, (1978), pp. 343
10. Zimmermann, H. Kreye : "Chromium Carbide Coating Produced with Various HVOF Spray System," Thermal Spray., (1996), pp. 147
11. H. Kreye, et al., : "High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying-Process and Coating Characteristics," Thermal Spray., (1996), pp. 451
12. Metco, Hybrid-Diamond jet 2600 Technical Note., (1992)
13. 清水保雄 : "ジルユニア溶射被膜の機械的性質に及ぼす溶射條件の影響," 日本溶射協會誌., Vol. 26 (3), (1989), H1124~H1130
14. S. Safai, Ph. D. Dissertation, State University of New York (1979)
15. R. McPherson : "A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings," Surf. and Coat. Technol, Vol. 39/40, (1989), pp. 173
16. Paul Schwarzkope and Richard Kieffer : Refractory Hard Metals The Macmillan Company, (1953), pp. 122
17. Mitsumasa Sasaki : "Characteristics of Cr₃C₂-Cermets Coatings Sprayed with System-Report 3 -," 日本溶射協會第58回全國大會講演論文集, 1993-11, (1993), pp. 86
18. T. Ya. Kosolapova and G. V. Samsonov, Russian Journal of Physical Chemistry, 35 (2) (1961), pp. 175
19. N. Cuplan and G. I. Sproule, Oxide, Mat., 9, 459 (1975)
20. C. S. Tedman, J. E. C. S. (1966), pp. 113
21. Voitoich, R. F and Pagach, E. A : "High Temperature Oxidation Characteristics of the Carbide of the Group VI Transition Metals," Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics., 12(4), (1973), pp. 314