

HVOF 용사된 Cr₃C₂-NiCr 용사층의 산화 거동

김 병 희 · 서 동 수
충남대학교 공과대학 재료공학과

Oxidation Behavior of the HVOF-sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating Layer

Byoung Hee Kim and Dong Soo Suhr

Dept. of Materials Science and Engineering, Chungnam National University Taejon, 305-764

(1998년 4월 20일 받음, 1998년 6월 22일 최종수정본 받음)

초 록 수소를 연료로 하여 HVOF 용사된 크롬카바이드 용사층의 산화거동을 이해하기 위해 용사분말의 제조방법이 서로 다른 두 종류의 용사용 분말을 (Cr₃C₂-20wt%NiCr로 구성된 크래드 분말과 Cr₃C₂-7wt%NiCr로 구성된 혼합분말) 이용하여 F/O 비율 3.2, 3.0, 2.8로 변화시켜 용사한 후, 1000℃까지 등온 산화실험 후, 산화 특성을 고찰하여 크롬카바이드 용사층의 F/O비에 의존하는 산화거동을 비교 검토하였다. 그 결과 NiCr이 20wt% 크래드된 분말로 용사된 용사층과 NiCr이 7wt% 혼합된 분말로 용사된 용사층은 전혀 다른 산화거동을 보였다. 혼합분말의 경우에 1000℃에서 50시간 등온산화실험 후, F/O = 3.2의 조건인 경우에는 산화물이 표면 요철을 따라 비교적 균일하게 성장한 반면 F/O = 3.0과 F/O = 2.8의 경우에는 용사층 표면이 다공성의 산화물이 형성되었으며, 또한 Ni, Cr으로 이루어진 복합산화물인 oxide cluster로 성장하였다. 반면에 크래드 분말로 용사된 용사층의 표면 산화물 층은 다공성으로 변화되지 않았다. 이러한 용사분말의 제조방법에 따라 산화거동이 차이를 보이는 것은 용사 중에 발생하는 카바이드분해와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각되며 또한 일반적으로 알려진 크롬카바이드 소결체 보다 산화율이 높았다. 이러한 결과로 볼 때, 환원성의 수소의 양에 따른 용사층의 산화 거동에 대해서도 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Abstract This study was performed to investigate the influence of fuel/oxygen ratio (F/O=3.2, 3.0, 2.8) on the oxidation behavior of two kinds of (20wt%NiCr clad Cr₃C₂, and 7wt%NiCr mixed Cr₃C₂) composite powder with different manufacturing method. The results show that the oxidation behavior between the 20wt% NiCr clad Cr₃C₂ and 7wt% NiCr mixed Cr₃C₂ coating was widely different. The surface morphology of the coating composed of 7wt% NiCr mixed Cr₃C₂ was changed to porous with F/O ratio by the aggressive evolution of gas phases(CO₂, CO and CrO₃) and the oxide cluster composed of Ni and Cr were grown after oxidation at 1000℃ for 50 hours. But the surface morphology of the coating composed of 20wt% NiCr clad Cr₃C₂ was not changed to porous after oxidation at 1000℃ for 50 hours. Therefore, the reason for high oxidation rate is due to activation of Cr₃C₂ to oxidation by entrapped oxygen gases within coating layer, and to closely relate with the decomposition of Cr₃C₂ to Cr₇C₃ phase. Accordingly, On the evidence of these results, the study about the oxidation behavior of the HVOF sprayed Cr₃C₂ coating depending on hydrogen flow rate must be done.

1. 서 론

크롬카바이드(Cr₃C₂)는 TiC, ZrC, VC, HfC, NbC, TaC, Mo₂C 등의 다른 천이금속의 카바이드 보다 kinetic 연구결과 산화저항성이 가장 높은 것으로 알려져 있으며,^{1,2)} 또한 일반적으로 널리 사용되고 있는 WC 보다 훨씬 산화에 대한 저항성이 높으며 크롬카바이드 표면에 형성된 산화물은 nonporous하고 산화물/기지와의 결합력이 매우 강해 산화가 진행됨에 따라 효과적으로 모재를 보호할 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁾

그러나 HVOF 용사에 의해 제조된 크롬카바이드 용사층은 연소과정에서 생성된 가스에 의해 여러 형태의 gas 즉, O₂, H₂O 등이 용사층의 splat 내에 entrapped 되기 때문에 이와 같은 gas들의 작용으로 고온에서의 산화거동은 일반적인 plasma 용사법에 의해 제조된 크롬카바이드 용사층

과 크롬카바이드 소결체의 산화거동과는 다를 것으로 생각된다.

또한 HVOF 용사된 크롬카바이드는 800℃ 정도의 고온 산화성 분위기에서 사용되기 때문에 산화거동을 고찰하여 이해하는 것은 크롬카바이드 용사층의 내구성을 이해하는데 매우 중요하다고 할 수 있다. 그러나 지금까지 크롬카바이드 용사층에 대해 보고된 연구 결과들은 대부분 미세구조변화, 경도변화, 마모특성 등의 연구에 국한되어 행해졌으며, HVOF 용사에서 산소의 양(oxygen flow rate)에 따라 제조된 크롬카바이드의 용사층이 고온에서 어떠한 산화거동을 보이고 있는지에 대한 연구 결과는 전혀 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 수소를 연료로 한 HVOF 용사된 크롬카바이드의 산화거동을 이해하기 위해 제조방법이 서로 다른 두 종류의 용사용 분말을 (Cr₃C₂-20wt%NiCr로 구성된 크래

Table 1. Hybrid-HVOF spraying parameters for the 7wt%NiCr mixed and 20wt%NiCr clad Cr_3C_2 .

Hydrogen Flow Rate (SLPM)	Oxygen Flow Rate (SLPM)	H ₂ /O ₂ ratio	Air Flow Rate (SLPM)
681	215	3.2	361
	229	3.0	
	243	2.8	

Other Conditions : gun-to-work distance : 20cm
rotating speed : 221m/min
gun traverse rate : 7.8m/min

드분말과 Cr_3C_2 -7wt%NiCr로 구성된 혼합분말) 이용하여 연료로 사용한 수소를 681 slpm으로 고정하여 F/O비를 3.2, 3.0, 2.8로 변화시켜 용사한 후, 크롬카바이드 용사층의 사용온도 범위인 600°C, 800°C 에서 50시간 동안 등온 산화(isothermal oxidation) 실험을 행한 후 산화반응에 의한 용사층 표면의 형상변화 및 TGA에 의한 산화 특성을 고찰하여 크롬카바이드 용사층의 F/O비에 의존하는 산화 거동을 비교 검토하였다. 또한 용사층의 사용온도 범위 보다 높은 온도에서는 어떠한 산화거동을 보이는지 알아보기 위해 1000°C에서 50시간 동안 등온 산화실험 후 산화특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 용사용 분말은 결합제 금속분말 NiCr이 80대 20의 비율로 Cr_3C_2 에 7wt% 혼합된 Diamalloy 3005와 20wt% 크래드된 Diamalloy 3007 상용분말을 사용하였다. HVOF 용사는 표 1의 가스조합과 용사조건처럼 수소(H₂)의 양(hydrogen flow rate)을 681 slpm으로 고정하고 산소(O₂)의 양(oxygen flow rate)을 215 slpm, 229 slpm, 243 slpm까지 변화시켜 용사하였다. H₂/O₂비에 따라 용사된 용사층의 산화율(oxidation rate)을 비교하기 위해 용사된 시편에서 Cr_3C_2 용사층만을 모재로부터 분리하여 600°C, 800°C, 1000°C 에서 50시간동안 등온산화실험을 하였다. 등온산화실험에 사용한 장치는 Shimadzu사의 micro-thermogravimetry TG C-20을 사용하였다. 미세조직과 성분변화는 전자현미경(SEM)과 EDS로 분석하였다. 결정상 분석은 monochromator가 부착된 XRD 이용하였다. 타겟은 CuK α 를 사용하였고, power는 40kw, 80mA로 하였으며, scan speed는 분당 1°로 하여 30~60° 범위까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산화에 의한 용사층의 표면 형상변화

제조 방법이 서로 다른 용사용 분말로 H₂/O₂비(이하 F/O비)를 3.2, 3.0, 2.8로 변화시켜 용사한 후, 600°C, 800°C 그리고 1000°C에서 산화실험을 통해 용사층의 표면 산화에 의한 형상변화는 그림 1에 보인 전자현미경사진과 같다. 먼저 NiCr이 7wt% 혼합된 분말로 용사한 경우 용사 상태에서는 관찰되지 않았던 산화물이 600°C에서 산화 실험 후 용사층의 표면에는 전반적으로 Cr₂O₃ 산화물이 생성

되어 성장해 있음을 보이고 있다. 그러나 이들 산화물의 생성 및 성장정도는 F/O비에 따라 차이를 보인다. F/O=3.2인 경우에 작은 산화물의 핵이 표면 요철을 따라 생성되어 있는 반면, F/O가 낮아질수록 즉, 용사시 산소의 양이 많은 F/O=3.0과 2.8인 경우에 산화물은 더 성장되어 있음을 보인다. 보고에 의하면 크롬카바이드 소결체는 900°C 이상에서 산화가 시작되는 것으로 문헌상²⁾에 보고되어 있으나 소결체 산화 거동과는 달리 HVOF 용사층의 경우에는 600°C의 낮은 온도에서도 산화물이 생성되고 있다. 이것은 HVOF 용사에서는 연료와 산소를 연소시킴으로써 얻어진 열원으로 용사하기 때문에 HVOF 용사과정에서 생성되는 산소 gas가 크롬카바이드 용융입자에 흡착되어 있다가 층을 형성할 때, splat내로 포획(entrapped)된 gas들이 후속으로 고온에서 산화될 때, 마치 산소의 분압이 높은 것처럼 작용하여 산화물이 생성되는 온도를 낮추기 때문으로 판단된다. 산화온도가 더 올라가 800°C가 되면 용사층의 표면에는 F/O비가 낮을수록 산화물 성장이 더 빨라져 산화물 층이 표면에 형성되어 있으며, 600°C에서 산화 후와는 달리 표면을 이루는 산화물은 Cr₂O₃와 NiO 그리고 Ni, Cr의 복합산화물인 NiCr₂O₄이 생성되어 있음을 XRD 분석에서 알 수 있었다.³⁾ 그리고 산화 온도가 1000°C가 되면 F/O비에 따라 전혀 다른 산화거동을 보이고 있는데 먼저, F/O=3.2의 경우에는 용사층의 표면 요철을 따라 산화물 층으로 성장하였으나 F/O=3.0인 경우에는 용사층의 표면 요철을 따라 균일하게 산화물 층이 형성되지 못하고 용사층 표면은 다공성의 산화물 층(그림 1의 B점)이 형성되었다. 이것은 용사과정에 산소의 양이 많아짐에 따라 1000°C 산화과정 중에 표면을 형성하고 있던 크롬카바이드가 산화하여 Cr₂O₃ 산화물이 생성될 때, 발생하는 CO, CO₂ 그리고 CrO₃ gas가 과도하게 증발하기 때문으로 생각된다. 그리고 일부 산화물은 oxide cluster로(그림 1의 A점) 성장하였다. 이와 같이 산화물층 표면이 다공성으로 변하는 것은 dissociation mechanism이라 불리는 것으로 산화물 층을 통해 CO, CO₂ gas들이 증발하기 때문이다.^{4,5)} 또한 구형의 oxide cluster의 내부는 그림 2(b)의 단면사진에서처럼 hollow 형을 이루기도 하였다. 그림 3(a), (b)는 oxide cluster와 다공성의 표면을 이루고 있는 산화물을 EDS로 분석한 결과이다. 그 결과를 oxide cluster를 이루는 그림 1의 A 점은 Ni:23.17wt%, Cr:76.83wt%로 구성되어 있는 복합산화물 이었으며, 표면을 이루고 있는 다공성 부분

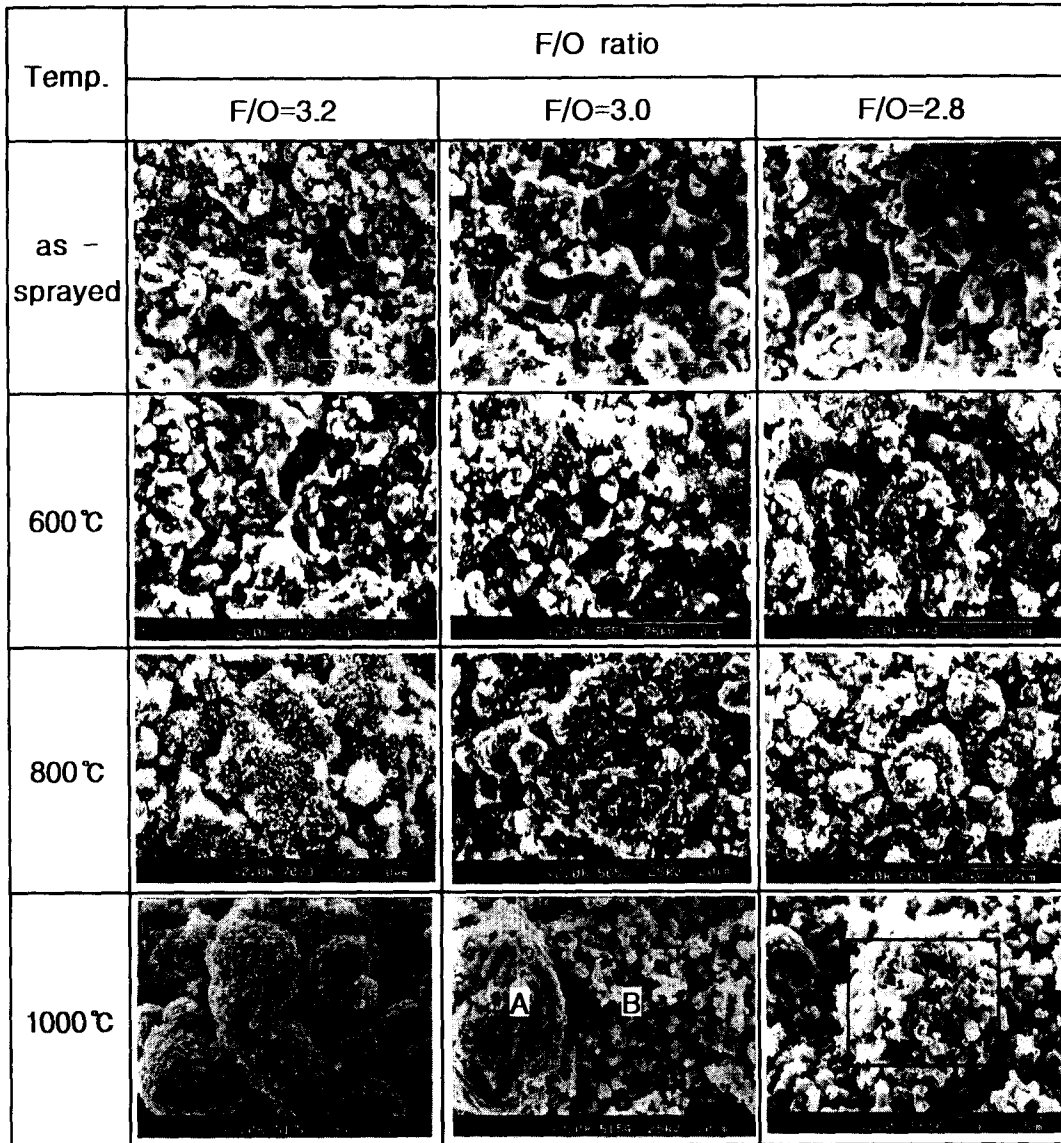


Fig. 1. SEM micrograph showing the surface morphology change of the Cr₃C₂-7wt%NiCr coatings depending on F/O ratio after oxidation at 600 °C, 800 °C and 1000 °C for 50 hours.

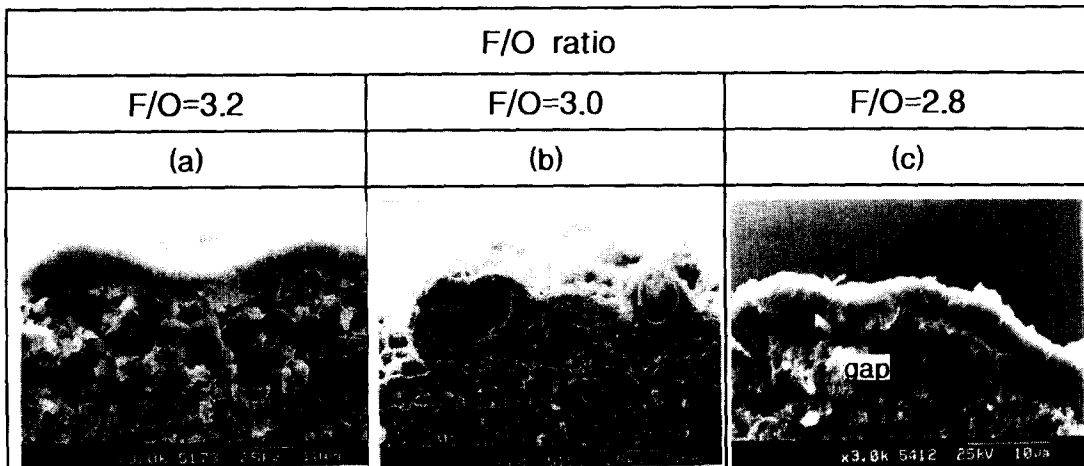


Fig. 2. SEM micrograph showing the fractured cross-sectional morphology of the Cr₃C₂-7wt%NiCr depending on F/O ratio after oxidation at 1000 °C.

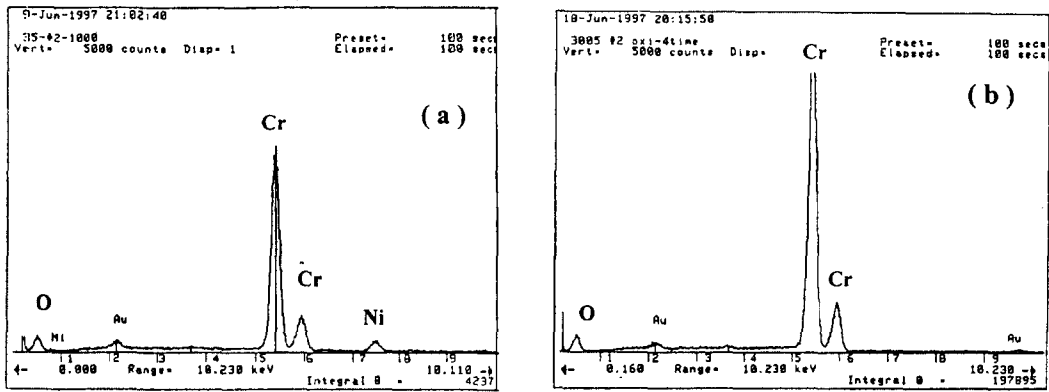


Fig. 3. EDS analysis of the coating sprayed with F/O=3.0 after oxidation at 1000°C for 50 hours. (a) A point and (b) B point in Fig. 1.

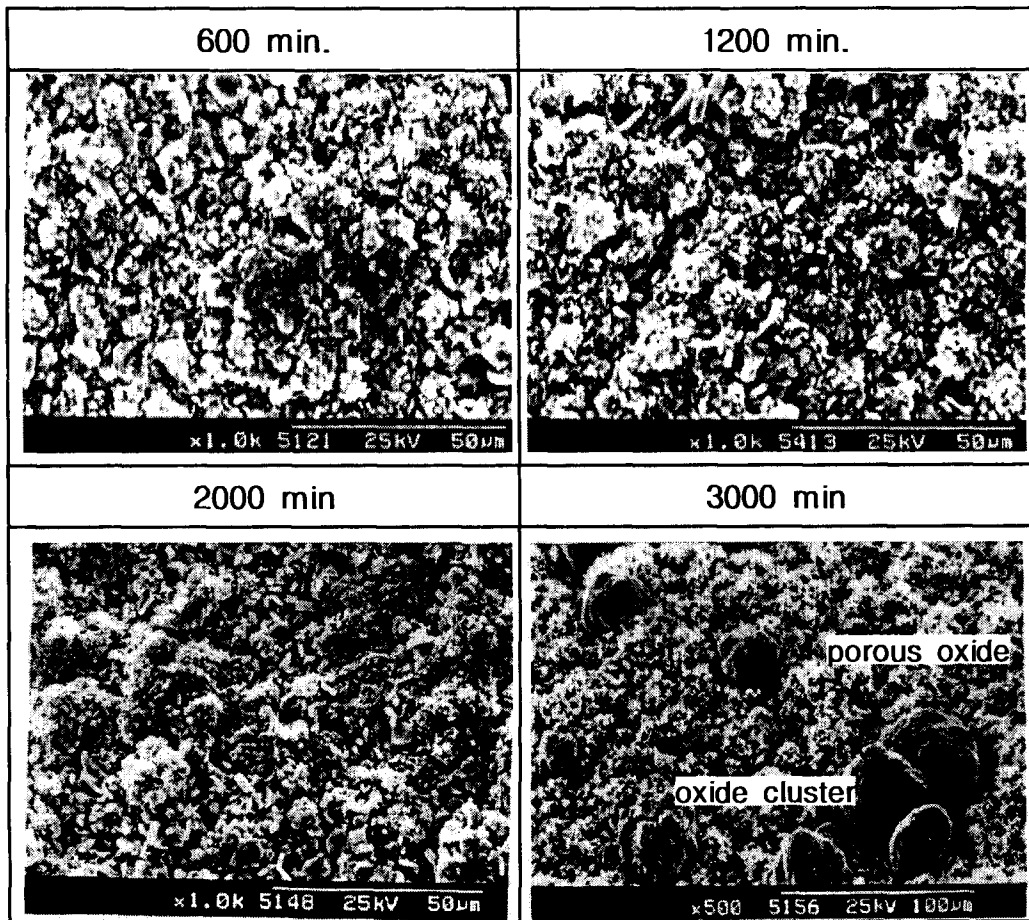


Fig. 4. Surface morphology change of the Cr₃C₂-7wt%NiCr coatings depending on oxidation time at 1000°C. (sprayed with F/O=3.0) (a) 600 min. (b) 1200 min. and (c) 2000 min. (d) 3000 min.

인 그림 1의 B에서는 Ni이 전혀 검출되지 않았다. 그리고 산소의 양이 더 많아져 F/O=2.8인 경우에는 F/O=3.2와 유사한 산화거동을 보였으나 산화물 층의 증발은 더욱 심하여 용사층의 표면은 F/O=3.0보다 더욱 더 다공성으로 변화되었으며 oxide cluster를 이루고 있던 산화물도 F/O=3.0과는 달리 치밀한 산화물을 이루지 못하였다(□포시). 그림 4는 F/O=3.0으로 용사된 용사층을 산화시간에 따라 용사층의 표면 변화를 나타낸 전자현미경사진이다. 산화 시간이 10시간에서 20시간으로 길어짐에 따라 표면 요철을

따라 산화물의 성장해 가고 산화시간이 40시간으로 길어지면 용사층은 산화물이 표면을 완전히 덮고 있다. 그러나 산화시간이 50시간이 되면 Cr₂O₃ 산화물층을 이루고 있던 표면은 다공성으로 변화하고 금속 결합체 NiCr이 있던 표면에서는 oxide cluster로 성장하였다. 따라서 혼합분말의 경우에 1000°C의 산화에서 40시간까지는 산화물이 안정하게 유지되지만 그 이후에 과도하게 증발이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 F/O비에 따라 산화거동이 다른 것은 F/O비에 따라 용사과정에서 발생하는 Cr₃C₂에서 Cr₇C₃로

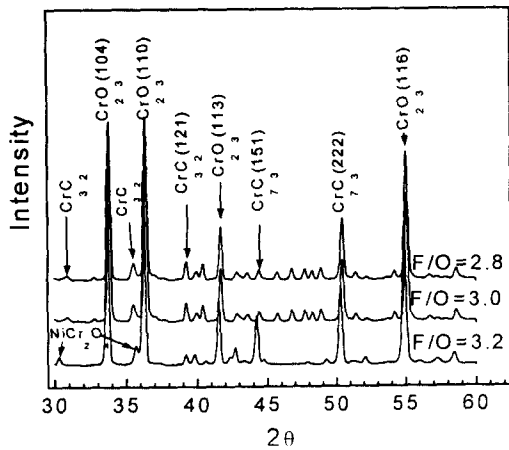


Fig. 5. XRD patterns of the Cr₃C₂-7wt%NiCr coatings depending on F/O ratio after oxidation at 1000°C for 50 hours.

상변화율이 달라지는 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각

되며, 또한 Cr₃C₂(혹은 용사 중에 상변화한 Cr₇C₃)가 고온에서 산화반응이 진행될 때, F/O비가 낮은 조건일수록 산소에 민감화 정도가 높아져 Cr₂O₃ 형성 및 성장이 촉진되기 때문이다. 더욱이 용사층 표면이 다공성으로 변한 것은 용사에 의해 생성된 Cr₇C₃가 Cr₃C₂보다 산화에 대한 저항성¹⁾이 약하기 때문에 gas 증발이 용이하기 때문으로 생각된다. 그림 5는 1000°C에서 산화 후 표면의 XRD 분석 결과로 F/O비가 낮아짐에 따라 Cr₇C₃(151) peak 강도가 낮아지고 있으며 Cr₃C₂(121)의 peak 강도는 반대로 높아지고 있다. Cr₇C₃(151) peak 강도가 낮아지고 있는 이유는 위 표면관찰에서 설명하였듯이 F/O비가 낮아질수록 용사중에 형성되어 있던 Cr₇C₃가 Cr₃C₂보다 산화에 대한 저항성이 약해 과도한 증발이 일어나기 때문이며¹⁾ 반대로 Cr₃C₂(121)의 peak 강도가 높아지는 것은 과도한 증발에 의해 용사층의 표면이 다공성으로 됨에 따라 다공성의 표면을 통해 내부 용사층이 노출되어 XRD분석과정에서 내부층의

Temp.	F/O ratio		
	F/O=3.2	F/O=3.0	F/O=2.8
as - sprayed			
600°C			
800°C			
1000°C			

Fig. 6. SEM micrograph showing the surface morphology change of the Cr₃C₂-20wt%NiCr coatings depending on F/O ratio after oxidation at 600°C, 800°C and 1000°C for 50 hours.

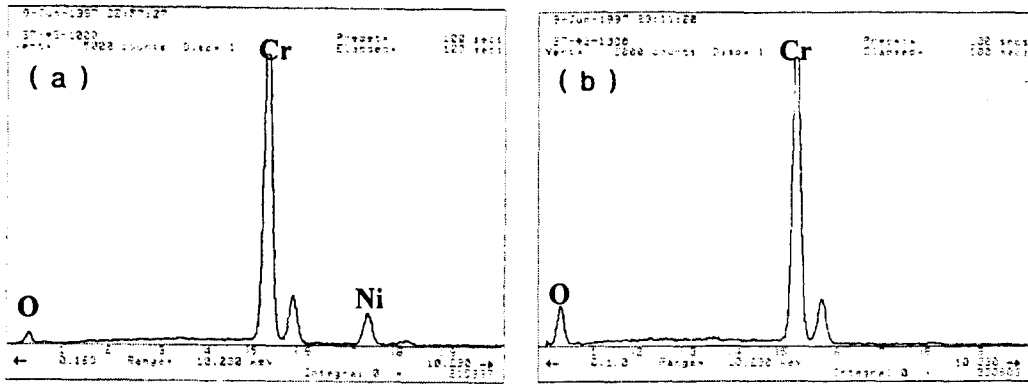


Fig. 7. EDS analysis of the coating (spray with F/O=2.8) after oxidation at 1000°C for 50 hours : (a) A point and (b) B point in Fig. 6.

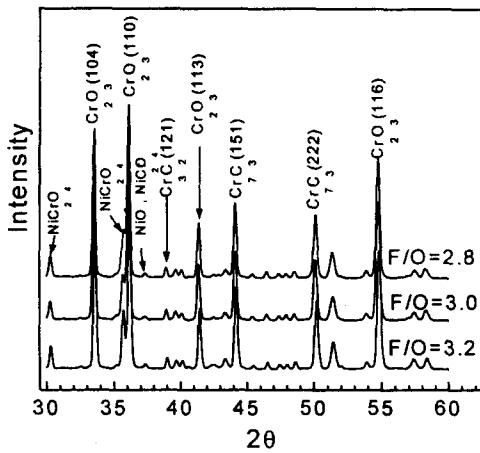


Fig. 8. XRD patterns of the Cr₃C₂-20wt%NiCr coatings depending on F/O ratio after oxidation at 1000°C for 50 hours.

Cr₃C₂가 검출되기 때문으로 생각된다.

그림 6은 NiCr이 20wt% 크래드된 분말로 F/O를 3.2, 3.0, 2.8로 변화시켜 용사한 후 F/O비에 따른 용사상태와 600°C, 800°C 그리고 1000°C에서 산화실험 후, 산화에 의한 표면 형상변화를 보인 전자현미경사진이다. 600°C에서 산화를 시킨 후에는 작은 산화물의 핵(↓표)만이 표면에 생성되어 있으며, 800°C로 산화 온도가 올라가면 비로서 산화물들이 성장하였다. 그러나 이러한 산화거동은 NiCr이 7wt% 첨가된 혼합분말에서의 산화거동과는 달리 F/O 비에 큰 변화는 관찰되지 않았다. 산화 온도가 1000°C로 높아지면 F/O비에 따라 표면에 성장한 산화물의 형상이 달라졌으며, F/O=3.2에서는 크롬카바이드가 산화 반응하여 만든 다각형(↓B표)의 Cr₂O₃와 NiCr과 Cr₂O₃와 산화 반응하여 만든 삼각형(↓A표)의 NiCr₂O₄ 복합산화물이 전면에 성장하고 있다. 그러나 F/O= 3.0과 F/O=2.8의 경우에는 삼각형의 NiCr₂O₄ 복합산화물(↓A표)은 치밀한 산화물을 이루고 있으나 Cr₂O₃만을 이루고 있는 곳에서는 나팔꽃 모양의 크롬산화물이 관찰되고 있다(그림 6의 F/O=2.8에서 ←B표). 이것은 산화 반응과정에서 생성하는 CO와 CO₂ gas가 산화가 진행되면서 산화물 내부에 고립되어 있던 CO와 CO₂ gas가 gas압이 증가하면서 산화물의

위쪽을 뚫고 외부로 빠져 나오기 때문으로 생각된다. 그림 7은 이러한 나팔꽃 모양의 산화물을 EDS로 분석한 결과로써 Cr만으로 이루어진 산화물이었으며 Ni은 전혀 검출되지 않음을 확인할 수 있었다. 그림 8은 1000°C 산화 후 용사층의 XRD분석 결과로 혼합분말의 경우와는 달리 F/O비에 큰 변화를 보이지는 않고 있으며 표면층을 이루고 있는 산화물은 Cr₂O₃와 복합 산화물인 NiCr₂O₄ 이외에 NiO 산화물이었다.

3-2. TGA 에 의한 산화거동 분석

크롬탄화물의 산화거동^{1,2)}은 산화물 층을 통한 산소이온의 내부이동(inward migration)과 크롬탄화물에서의 크롬의 외부이동(outward migration)에 의해 지배되며 시간이 지남에 따라 산화율이 감소하는 포물선법(parabolic law)을 따르고 있다. 이 경우 산화율(oxidation rate)은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d(\frac{\Delta m}{A})}{dt} = \frac{K_p}{\frac{\Delta m}{A}} \tag{1}$$

여기서 $\Delta m/A$ 는 단위 면적당의 무게변화, K_p 는 parabolic rate constant, t 는 산화시간이다. 표 2는 식 (1)로부터 F/O비에 따른 혼합분말 및 크래드분말로 용사된 용사층의 산화반응에 의한 parabolic rate constant K_p' ($g^2cm^{-4}sec^{-1}$)를 온도의 함수로 나타낸 도표이다. 이 도표로부터 혼합분말과 크래드 분말에서의 산화에 대한 겉보기 활성화 에너지(apparent activation energy)를 구하기 위해 $\log K_p'$ 를 $1/T$ 의 함수로 나타낸 그림이 그림 9이다. 여기서 Arrhenius plot의 기울기로부터 혼합분말과 크래드 분말로 이루어진 크롬카바이드 용사층의 F/O비에 따른 겉보기 활성화에너지를 구해 본 결과, 먼저 혼합분말의 경우 산소 양이 많은 F/O=2.8 과 F/O=3.0의 경우에는 각각 21.2 kcal mol⁻¹ K⁻¹와 22.2 kcal mol⁻¹ K⁻¹ 이었으며, 산소 양이 적은 F/O=3.2의 경우에는 23.8 kcal mol⁻¹ K⁻¹로 F/O비에 따라 혼합분말로 이루어진 크롬카바이드 용사층의 산화는 F/O비가 낮을 수록 즉, 용사시 산소의 유량이 많을 수록 산화는 용이하게 일어남을 알 수 있다. 또한

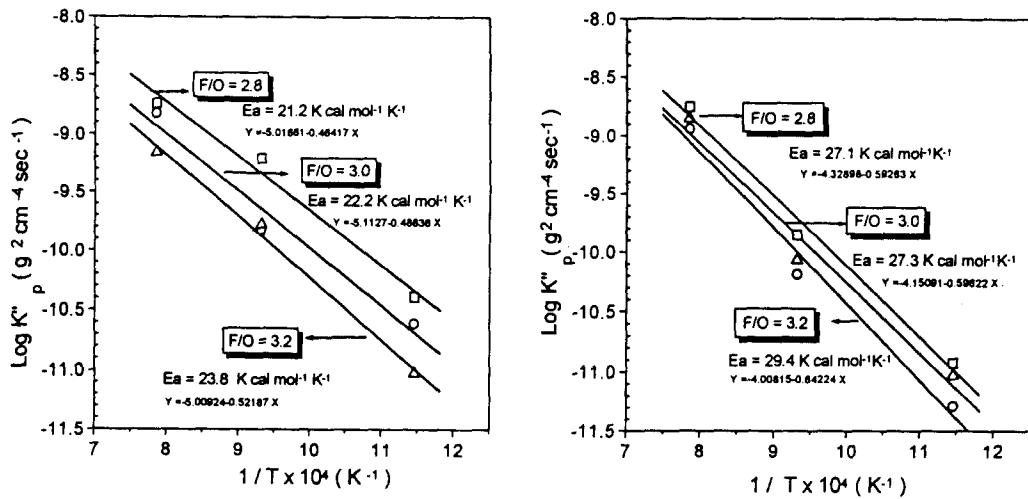


Fig. 9. Plots of the apparent parabolic rate constant with temperature for the oxidation of (a) Cr₃C₂-7wt% NiCr and (b) Cr₃C₂-20wt% NiCr coatings.

NiCr이 20wt% 크래드 분말로 이루어진 크롬카바이드 용사층의 F/O비에 따른 겉보기 활성화에너지는 F/O=3.2의 경우에는 29.4 kcal mol⁻¹ K⁻¹이었으며 F/O=2.8과 F/O=3.0의 경우에 각각 27.1 kcal mol⁻¹ K⁻¹와 27.3 kcal mol⁻¹ K⁻¹이었다. 그러나 혼합분말과 크래드분말로 용사된 용사층의 산화에 대한 겉보기 활성화에너지와 비교해 보면 크래드분말로 이루어진 크롬카바이드를 산화시키는데는 6~7 kcal mol⁻¹ K⁻¹의 에너지가 더 필요함을 알 수 있다. 즉, 크래드 분말로 이루어진 크롬카바이드가 혼합분말로 이루어진 크롬카바이드 용사 층 보다 산화속도가 더 낮음을 알 수 있다. 이 결과로부터 HVOF 용사된 크롬 카바이드의 산화 특성은 온도뿐만 아니라 F/O비에 따라서도 달라지며 따라서 크롬카바이드 용사층의 산화율에 대한 온도 의존성을 구해본 결과 혼합분말인 경우, F/O비에 따라 식 (2), (3), (4)와 같이 나타낼 수 있었다.

$$F/O=2.8 \text{ 일 때, } \log K_p = -5.02 - \frac{4642}{T} \quad (2)$$

$$F/O=3.0 \text{ 일 때, } \log K_p = -5.11 - \frac{4864}{T} \quad (3)$$

$$F/O=3.2 \text{ 일 때, } \log K_p = -5.02 - \frac{5912}{T} \quad (4)$$

그리고 20wt% NiCr이 크래드된 크롬카바이드 용사층의 산화율에 대한 온도 의존성은 식 (5), (6), (7)과 같이 나타낼 수 있었다.

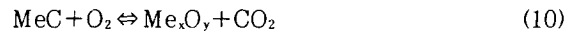
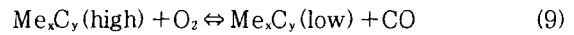
$$F/O=2.8 \text{ 일 때, } \log K_p = -4.15 - \frac{5966}{T} \quad (5)$$

$$F/O=3.0 \text{ 일 때, } \log K_p = -4.33 - \frac{5962}{T} \quad (6)$$

$$F/O=3.2 \text{ 일 때, } \log K_p = -4.10 - \frac{6422}{T} \quad (7)$$

4. 고 찰

카바이드(Cr₃C₂, Mo₂C, TiC, HfC, NbC, TaC, WC)-산소계에서 평형상태를 열역학적인 관점에서의 반응식은 아래와 같다. 이러한 반응을 열역학적인 관점에서 보면 식 (8)이 가장 카바이드의 가능한 산화반응이다.^{1,2)} 그리고 크롬카바이드는 산소와 반응하여 크롬카바이드 중의 카본과 산소가 반응하여 식 (9)와 같이 분해(decarburization) 과정을 통하여 카본이 결핍된 상(phase) 즉, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆로 상변화된다.



또한 식 (9)의 반응보다는 식 (10)의 반응이 더 열역학적으로 가능 하지만 카바이드에 형성된 산화물이 균열이 생길 때 산소가 카바이드 기지(matrix)까지 산화를 시키게 되며 이때 CO 혹은 CO₂가 빠져나가게 된다. 이와 같이 크롬 카바이드가 산화 반응하여 생긴 Cr₂O₃에서 CrO₃와 CO, CO₂ gas의 증발에 의해 크롬 카바이드와 산화물층간의 결합력을 약화시키고 크롬카바이드의 내부 산화를 촉진시키게 된다.^{1,2)}

산화는 온도와 산소 분압에 의해 좌우되며 크롬카바이드는 900℃까지 산화에 대단히 안정하여 크롬카바이드에 생긴 크롬산화물이 보호피막으로써 작용하는 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 그러나 HVOF 용사의 경우 사용되는 산소는 용사층의 splat 내부에 여러 형태 즉, O₂, H₂O gas로 포획되어 있기 때문에 산화과정 중에 이와 같은 gas들이 산화를 촉진시키는 촉진제로 작용하여 산화물을 생성시키는 온도를 훨씬 낮추고 있으며 특히 이러한 경향은 크롬카바이드 용사 분말의 종류 즉, NiCr 결합체가 혼합된 분말과 크래드 분말과 비교하면 혼합분말의 경우에 훨씬 두드러졌으며 또한 F/O비가 낮을 수록 산화율은 더 높았다. 즉, 혼합된 분말

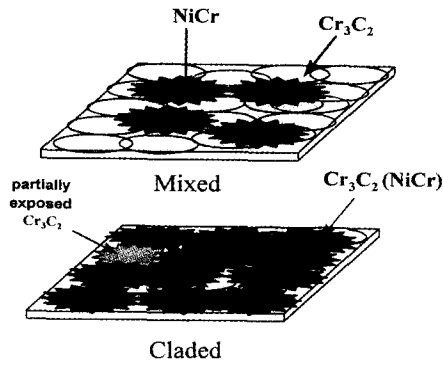


Fig. 10. Schematic diagrams of the splats for Cr_3C_2 -7wt%NiCr (mixed) and Cr_3C_2 -20wt%NiCr (claded) coatings.

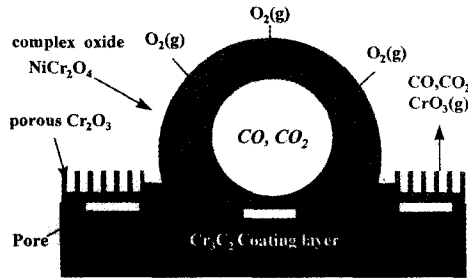


Fig. 11. Schematic diagrams for the hollow-shaped oxide cluster formation of the Cr_3C_2 -7wt%NiCr coating during oxidation at 1000°C for 50 hours in air.

로 용사된 용사층에서는 용사과정 중에 크롬카바이드는 화염에 직접적으로 노출되기 때문에 더 높은 탄소 결핍상으로 상변화가 일어나게 되는 반면에 산화 저항성이 높은 NiCr이 크롬카바이드를 감싸고 있는 크래드 분말의 경우에는 같은 F/O비에서도 화염에 크롬카바이드가 노출되는 면적이 적으므로 상변화율이 낮아지게 된다. 따라서 용사된 용사층이 산화실험 중에 고온에 노출되면 800°C까지는 용사층 표면 요철을 따라 산화물이 비교적 균일하게 생성되고 성장하여 용사층을 효과적으로 보호하지만 온도가 올라가 1000°C가 되면 이미 용사과정에서 산소에 민감화된 크롬 카바이드는 훨씬 더 쉽게 산화가 진행되어 CO, CO₂ 등의 gas 증발을 촉진시키기 때문에 효과적으로 용사층을 보호하지 못하고 계속산화(active oxidation)에 의해 용사층 표면을 다공성의 산화물로 변화시키는 것으로 생각된다. 그리고 혼

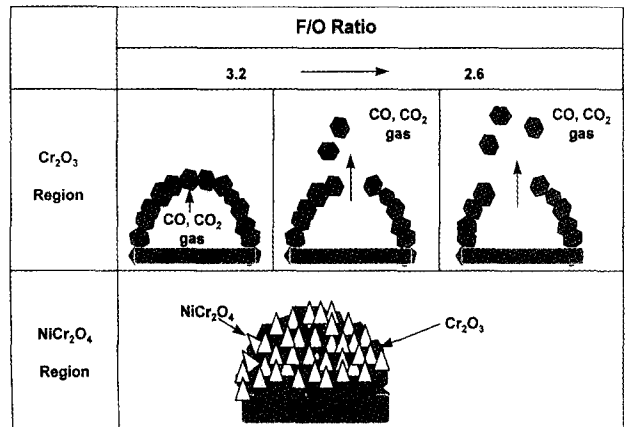


Fig. 12. Schematic diagram for the Cr_2O_3 and $NiCr_2O_4$ oxide type of the Cr_3C_2 -20wt%NiCr coating depending on F/O ratio after oxidation at 1000°C.

합분말에서 1000°C 산화 후 표면에 생긴 복합산화물의 형성은 그림 10에 도식적으로 나타낸 것처럼 혼합분말로 용사된 표면은 NiCr이 국부적으로 크롬카바이드를 위에 퍼지게 되어 NiCr이 없는 표면에는 과도한 증발에 의해 표면이 다공성으로 되는 반면에 산화 저항성이 높은 NiCr이 퍼져 있는 부분은 고온에서 NiCr이 산화하여 생긴 Cr_2O_3 , NiO 산화물과 크롬카바이드가 산화하여 만든 Cr_2O_3 와 NiO가 반응하여 복합산화물을 만들기 때문에 산화가 진행되어 산화물이 성장할 때 구형의 oxide cluster를 형성하는 것으로 생각된다. 또한 그림 11에 도식적으로 나타낸 것처럼 oxide cluster의 내부가 비어 있는 hollow 형태를 이루는 것은 산화가 진행되어 산화물이 성장할 때, 생긴 gas가 산화 초기에는 산화물 내부에 고립되어 있다가 산화시간이 길어지면서 복합산화물을 형성하는 곳은 산화물 내부에 CO, CO₂ gas가 고립되기 때문으로 생각된다.⁶⁾ 그러나 혼합분말과는 달리 NiCr이 크래드 분말의 경우 HVOF 용사 과정에서 크롬 카바이드는 화염 중에 일부만이 노출될 뿐이며 대부분 NiCr이 표면을 감싸고 있기 때문에 용사과정에서 탄소 결핍상으로의 상분해율이 낮아 산화에 대한 저항성이 훨씬 높게 된다. 따라서 F/O비가 낮은 경우에도 1000°C 고온의 산화과정 중에서 용사층의 표면에는 Cr_2O_3 와 $NiCr_2O_4$ 로 이루어진 산화물이 용사층 표면에 치밀한 산화물 층을 이루기 때문에 혼합분말에서의 산화와는 전혀 다른 산화거

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

Temp.(°K)	Parabolic Rate Constant $K_p(g^2cm^{-4}sec^{-1})$			
	F/O powder	F/O=2.8	F/O=3.0	F/O=3.2
873	Mixed	4.095E-11	2.453E-11	9.439E-12
	Claded	5.156E-12	9.345E-12	1.195E-11
1073	Mixed	6.174E-10	1.489E-10	1.661E-10
	Claded	6.556E-11	8.547E-11	1.414E-10
1273	Mixed	1.812E-09	1.493E-09	6.853E-10
	Claded	1.146E-09	1.393E-09	1.778E-09

동을 보이는 것으로 생각된다. 그러나 일부 산화물이 나팔꽃 (morning glory) 모양을 이루는 것은 위에서 설명한 것처럼 CO, CO₂ gas가 산화반응이 진행되면서 Cr₂O₃ 산화물 내부에 고립되게 되고 산화 시간이 길어지면서 산화물 내부 gas 압력이 증가되면 혼합분말에서의 경우는 다공성의 산화물을 통해 gas가 밖으로 빠져나가게 되지만 크래드 분말에서는 1000°C 산화반응에서도 다공성의 산화물 층을 형성하지 않기 때문에 산화물 내부에 차 있던 gas는 주위의 산화물을 통해 빠져나가지 못하고 그림 12에 도식적으로 나타낸 그림처럼 Cr₂O₃ 산화물의 위 부분으로 gas가 분출되기 때문으로 생각된다.

이러한 결과들로부터 제조방법과 NiCr의 양이 서로 다른 용사용 분말을 이용하여 크롬카바이드의 산화에 대한 거동을 종합해 볼 때, HVOF용사에 사용되는 연료인 환원성의 수소의 양에 따른 용사층의 산화 거동에 대해서도 연구가 필요할 것으로 생각된다.

5. 결 론

제조 방법이 서로 다른 두 종류의 용사용 분말을 사용하여 H₂/O₂비를 2.8, 3.0 그리고 3.2로 변화시켜 용사한 후, 용사층의 산화율을 비교하기 위해 용사된 시편에서 Cr₃C₂ 용사층 만을 분리하여 600°C, 800°C 그리고 1000°C에서 50시간동안 등온 및 TGA에 의한 산화실험 통해 제조 방법이 서로 다른 두 크롬카바이드 용사층의 산화거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

NiCr이 20wt% 크래드된 분말로 용사된 용사층과 NiCr이 7wt% 혼합된 분말로 용사된 용사층의 고온산화거동은 F/O비에 따라 전혀 상이한 결과를 보였다. 혼합분말로 1000°C에서 50시간 등온산화실험 후, F/O=3.2의 경우 산화물이 표면 요철을 따라 비교적 균일하게 성장한 반면

F/O=3.0과 F/O=2.8의 경우에는 용사층 표면이 다공성의 산화물로 변화하였으며 또한 Ni, Cr으로 이루어진 복합산화물인 oxide cluster로 성장하였다. 반면에 크래드분말로 용사된 용사층의 표면 산화물층은 다공성으로 변화되지 않았다. 산화에 대한 이러한 차이를 보이는 것은 HVOF 용사에서 혼합분말의 경우와는 달리 크래드분말의 경우 Cr₃C₂ 분말이 화염에 직접 노출되는 면적이 적으므로 탄소 결핍 상으로의 상 변화율이 혼합분말에서 보다 훨씬 낮고 또한 크롬카바이드를 감싸고 있는 NiCr이 산화되어 생성된 산화물이 크롬카바이드를 보호하기 때문이다. 이러한 산화거동은 소결체 크롬카바이드^{1,2)} 비교하면 전혀 다른 산화거동을 보이는 결과이다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때, HVOF용사에 사용되는 연료인 환원성의 수소의 양에 따른 용사층의 산화 거동에 대해서도 연구가 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Voitoich. R. F and Pagach. E. A : Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics., **12(4)**, pp. 314 (1973)
2. T. Ya. Kosolapova and G. V. Samsonov, Russian Journal of Physical Chemistry, **35(2)**, pp. 175 (1961)
3. B. H. Kim and D. S. Suhr, J. of KWS, Vol.15 No. 4 (1997)
4. D. Gan. Metallurgical Transaction, Vol. **14 A**, pp. 519 (1975)
5. R. H. Bricknell, and D. A. Woodford., Acta Metallurgica, Vol. **30** pp. 257 (1982)
6. C. S. Tedman. J.E.C.S. pp. 113 (1966)