

크로뮴 카바이드 나노 분말을 이용한  
용사코팅 층의 내마모 특성에 관한 연구

Tribological Behavior of Thermally Sprayed Nano Composite  
Chromium Carbide

이정엽, 신중환, 임대순, \*안효석

고려대학교 재료금속공학부

\*한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터

Abstract

Chromium carbides have the excellent wear properties as transition metal carbides. Their tribological applications were studied recently. The nano-sized ceramic could enhance the mechanical and electrical properties of materials. In this study, it was observed to test the wear of the coated surface of nano-sized chromium carbides. The nano-sized chromium carbides were produced by sol-gel processing. Coating surface of produced powders was obtained from plasma spraying. Wear test of coating surface was held increasing temperature. The friction coefficient and the wear loss were testified in dry environment. And the worn surfaces were analyzed by XRD and SEM.

Key words ;  $Cr_3C_2$ , nano powders, plasma spray, wear, tribology

1. 서론

과학 발달로 인한 재료의 요구가 심화됨에 따라서 산화 세라믹 재료 계통만으로는 쓰일 수 없는 열악한 조건에서 사용될 재료의 개발이 시급해졌다. 일례로, 냉동시설 같은 대기가 아닌 여러 가스 분위기의 조건에서는 산화 세라믹들이 부식 또는 분해가 되어 시스템에 영향을 미친다. 이러한 요구에 따라서 카바이드와 니트라이드 등의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

최근까지 많이 연구된 전이 금속계 카바이드 재료들은 금속 기지상을 포함한

cemented carbides들인데, 이들은 뛰어난 코팅 효과로 인해서 많은 분야에서 다양하게 적용되고 있다[1]. Cemented carbides는 뛰어난 마모 마찰 효과로 인하여 여러 내마모 부위에 이용되고 있으나 부식에 대한 저항성이 떨어지는 단점이 있다[2,3]. 본 연구에서는 금속 기지상이 없는 형태의 크로뮴 카바이드에 의한 마모 마찰의 거동을 살펴보기로 한다. 크로뮴 카바이드는 높은 경도와 고온 안정성이 커서 내마모 및 내산화성이 요구되는 항공우주산업, 자동차, 철강 등 각종 산업 분야로 확대되고 있다[4]. 금속 기지상이 없는 형태의 크로뮴 카바이드는 높은 용점으로

인하여 코팅 층의 질이 떨어지지만 나노 크기의 분말로 코팅함으로써 코팅 층의 질이 향상될 것으로 예측된다.

카바이드의 재료를 가공하는 코팅 기술 중에서는 physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), 용사 코팅 (thermal spray), sol-gel coating, 그리고 electrochemical 코팅방법 등이 있다. 본 연구에서는 마모 실험에 적합한, 비교적 두꺼운 수백 마이크로 미터에서 수 밀리미터 두께로 코팅할 수 있는 용사코팅을 선택하였으며, 그 중에서 손쉽게 사용할 수 있는 atmospheric plasma spray(APS)법을 채택하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말제조

Chromium Oxide( $CrO_3$ )를 증류수에 녹여 1몰을 만들고 tartaric acid 역시 증류수에 녹여 1몰 제조하였다. Chromium oxide와 tartaric acid를 약 1:3의 몰비로 섞어 주면서 가열하여 겔이 생성되면서 끝나치는데, 이때 얻어진 겔을 썰서  $130^{\circ}C$ 의 오븐에서 건조시켜 수분을 제거한다. 수분이 제거된 겔을 분쇄하여 시초분말을 제조하였다[5].

이렇게 얻어진 시초분말을 불활성 기체의 분위기에서 열처리하여 Carbothermal reduction의 반응을 통하여 고온에서 열처리하면, 크로뮴옥사이드 또는 크로뮴 옥시카바이드가 크로뮴 카바이드로 상변태한다. 열처리는 알루미나 튜브로에서 행하였으며, 흑연 boat를 제작하여 분말을 담았다.  $7^{\circ}C/min$ 으로 가열하여  $1000^{\circ}C$ 에서 1시간 열처리 한 후  $5^{\circ}C/min$ 으로 냉각하였다. Ar은  $400 ml/min$ 으로 공급하였으며, 발생된 가스는 물이 들어있는 삼각 플라스크를 통과하도록 하여, 튜브 내에 Ar 분위기가 유지되도록 하였다.

이렇게 제조된 크로뮴 카바이드 분말은 용사코팅에 적합하도록 분무건조하였다. 슬러리 타입으로 분말을 녹여서 atomizer를 통하여 챔버에서 구형의 입자가 만들어지는 방식을 택하고 있다. 용사코팅을 용이하게 하기 위해서는 입자가 일정한 크기와 좋은 흐름성을 가져야 하므로, 분무 건조를 통하여 약  $40-60\mu m$ 의 크기의 구형이 되도록 한다. 게다가 나노 크기의 분말은 조대화하지 않으면, 입자가 너무 작아서 용사코팅에 부적절하다. 분무 건조를 위해서는 적절한 농도의 수용액을 만들어야 한다. 나노 크기의 제조된 분말과 마이크로 크기의 상용 분말을 각각 슬러리를 만들어 Table 1의 조건과 같이 분무건조했다.

Table 1. Spray drying condition

Spray Drying Condition	
Atomizer speed	9000-9300 r.p.m
Feed rate	1 l/hour
Inlet temperature	200 $^{\circ}C$
Outlet temperature	100 $^{\circ}C$

### 2.2. 용사코팅

분무 건조하여 구형의 입자로 준비된 분말을 플라즈마 용사 코팅하였다. 나노 크기의 분말을 분무건조한 분말과 마이크로 크기의 상용분말을 분무 건조한 것 두 가지를 약 400g 정도 분비하여 APS(atmospheric plasma spraying)하였다. 용사코팅에 사용된 기판 재료로서는 주철(FC25 cast iron)이 사용되었으며, 기판의 모양은 링과 평면의 두 가지 형태를 준비하였다. 기판 표면의 이물질 제거하기 위하여 아세톤으로 초음파 세척하였고, 코팅 층과 기판 층의 접착력을 높이기 위해서 grit blasting하였다. grit은 alumina 45 mesh를 사용하였다. 코팅 공정은 본드 코팅과 크로뮴 카바이드 분말 코팅

으로 나누어 진행하였다. 본드 코팅의 재료로서는 Ni-Cr-Al 계열의 443NS(Sulzer-Metco)를 사용하였다. 본드 코팅은 약 40 $\mu$ m의 두께로서 코팅하였다. 크롬 카바이드 코팅은 약 400 $\mu$ m이상이 되도록 하였다. Table 2에서는 용사코팅의 조건을 나타내었다.

Table 2. plasma spray condition

Item Coating	Substrate	Thickness	Coating Condition
Ceramic Coating	Ring	400 $\mu$ m	Carrier gas : 15mHg
	Plate	600 $\mu$ m	Plasma : 500A, 75V Gas : Ar 100, H <sub>2</sub> 20
Bond Coating	Ring	40 $\mu$ m	Carrier gas : 15mHg
	Plate	60 $\mu$ m	Plasma : 500A, 75V Gas : Ar 75, H <sub>2</sub> 20

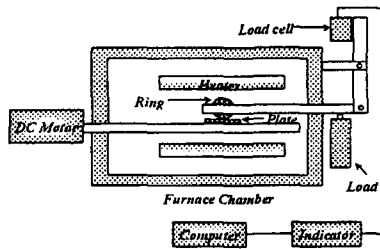


Figure 1. Schematic diagram of wear tester

### 2.3. 마모시험

Fig. 1는 용사된 코팅의 마모 마찰 특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기의 모식도이다. 이 실험 기기는 furnace chamber 내에 석영관을 설치하여 마모시험을 석영관 내에서 할 수 있어서 1000 $^{\circ}$ C까지의 고온 마모 시험도 할 수 있도록 고안되었다. 시편은 plate 형태로서 가공되며, 상대재는 Ring 또는 Ball 형태로서 가공되어 Plate 시편 위에 얹

은 형태로써 왕복식 미끄럼 마모시험에 사용된다. 가해지는 하중은 약 10-30 N까지 조절할 수 있다. Table 3에서는 사용된 마모시험의 조건을 나타내었다. 마모시험은 상온, 200, 400, 600 $^{\circ}$ C의 온도에서 각각 행하였으며, 주위의 온도와 습도는 가습기, 제습기, 온도계, 습도계 등을 이용하여, 습도 40%에 온도 20 $^{\circ}$ C로 조절하여 실험하였다. 마모시험은 표면의 오염에 따라서 영향을 받으므로 표면의 이물질을 제거하고 grinding하였다. 마모 시험 시에 온도에 따른 적응 시간을 위해서 약 40분 간의 적응 시간을 거친 후에 마모 시험을 행하였다. 마모 시험에 사용된 하중은 19 N으로 고정하였고  $1 \times 10^{-2}$  m/s의 왕복 속도를 가졌으며 왕복 거리는  $8 \times 10^{-2}$  m이며, 마모 시험에 사용된 시간은 시편 당 1시간이었다.

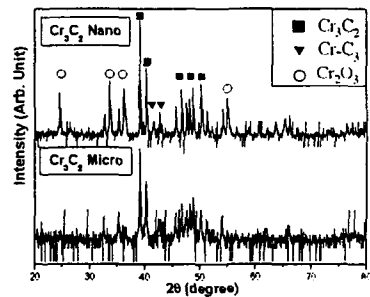
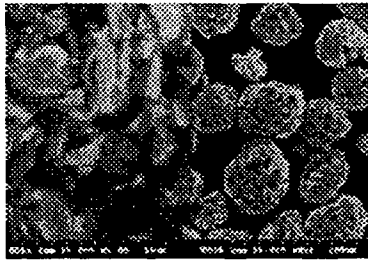


Figure 2. XRD of produced chromium powders and commercial powders



(a)



(b)

Figure 3. Micrograph of chromium carbides powders shows (a) nano-sized powders and granule powders and (b) micro-sized powders and granule powders.

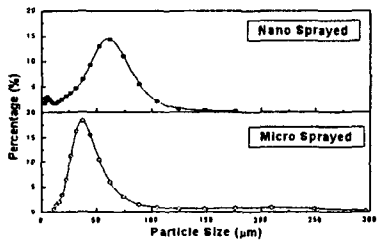


Figure 4. Powders analysis from distribution of chromium carbides

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 XRD에 의해서 크로뮴 카바이드의 분말이 완성되었음을 보이고 있다. XRD는  $4^\circ/\text{min}$ 으로  $20-80^\circ$  로서 분석하였다. 이처럼 보는 바와 같이 크로뮴 카바이드의 상이  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 이 주로 분포하며  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 의 상과 약간의 oxide가 존재함을 알 수 있다. 또한 peak의 경향으로 보아서 제조된 분말의 크기가 상용 분말보다 작은 것을 보이고 있다.

Fig. 3는 나노 크기의 분말과 마이크로 크기의 분말을 각각 분무 건조한 입자의 모습을 SEM으로 본 것이다. 나노 크기의 분말은 약  $200\text{nm}$  이하의 입자들이 형성되었음을 보이고 분무 건조한 상태가 매우 양호함을

보이고 있다. 또한 마이크로 입자의 경우 수에서 수십  $\mu\text{m}$  크기의 입자들이 분무 건조된 입자를 이루고 있음을 보이고 있다. Fig. 4은 나노크기의 분말과 마이크로 크기의 분말을 분무건조하여 분말의 크기를 입도분석 것이며, 사용한 기기는 MICROTRAC-X100이다. 나노크기의 분말은 약  $60\mu\text{m}$ 에서 가장 많은 형태를 보였으며, 마이크로 크기의 분말은 약  $40\mu\text{m}$ 에서 주로 분포한 형태를 보이고 있다. 이 크기의 입자는 용사 코팅하기에 최적 상태를 제공하는 모양 조건이다. 분무 건조에서 입자의 크기를 결정하는 요소는 feed rate, atomization speed, viscosity 등이다[6].

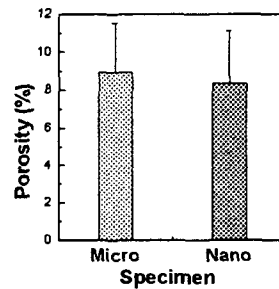


Figure 5. Porosity of sprayed coating surface

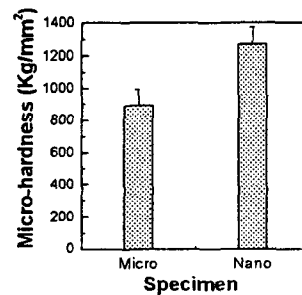


Figure 6. Micro-hardness of sprayed coating surface

나노 크기의 제조된 분말과 마이크로 크기의 상용분말을 용사코팅에 적합한 크기와 흐

를성을 위해서 분무건조하여 구형의 입자를 얻어낸 후 이 분말들을 용사코팅하였다. 용사코팅은 APS (atmosphere plasma spraying)으로 행하였다. Fig. 5에서 보듯이 나노 분말로 용사한 것의 기공율이 마이크로 크기의 분말로 용사한 것에 비해 0.7 % 작음을 알 수 있다. 이것은 나노 크기의 분말의 용융상태가 마이크로 크기의 용융상태 보다 우수하여 상대적으로 기공율이 낮아진 것으로 볼 수 있다. 또한 Fig. 6에서 보듯이 미세 경도 또한 나노 크기의 분말 쪽이 약 350(kg/mm<sup>2</sup>) 정도의 차이를 보이며 더 우수한데, 그 이유는 상대적으로 기공율이 더 우수하고 미세 구조가 마이크로 크기의 분말에 비해서 더 작기 때문으로 생각된다.

이렇게 얻어진 코팅 층을 마모실험하였다. Ring on Plate의 방식으로 미끄럼 마모실험하였다. Fig. 7은 온도 증가에 따른 마찰계수의 값들을 나타내었다. 나노분말에 의한 코팅과 마이크로 분말에 의한 코팅 시편 모두 온도가 증가하면서, 마찰계수 값들이 감소한다. Fig. 8에서 보듯이 마모 면적 역시 두 시편 모두에서 온도가 증가하면서 감소하고 있다. 그리고 나노 분말의 코팅 특성이 마찰계수와 마모 면적 면에서 우수한 특성을 보이고 있다.

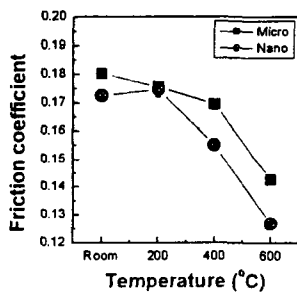


Figure 7. Result of friction test in the range from room temp. to 600°C

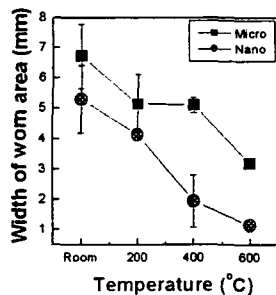
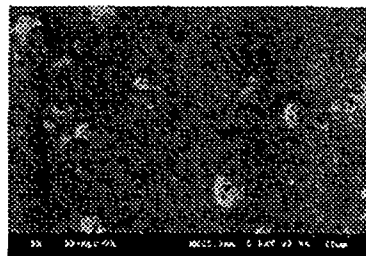


Figure 8. Result of wear test in the range from room temp. to 600°C



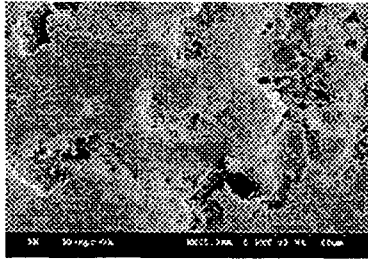
(a) Nano-specimen in room temp.



(b) Nano-specimen in 600 °C



(c) Micro specimen in room temp.



(d) Micro specimen in 600 °C

Figure 9. Micrograph of worn surface shows (a), (b) worn surface of nano-sized powder coating and (c), (d) worn surface of micro-sized powder coating

또한 Fig. 9에서는 온도에 따른 마모면의 흔적을 볼 수 있는데 상온에서의 마모면보다 600°C에서의 마모면이 덜 침식당하여 크로뮴 카바이드는 고온에서의 특성이 더 우수한 것을 알 수 있다. 그리고 나노 크기의 면에 비하여 마이크로 크기의 코팅 층이 마모 시에 손상이 심한 것을 알 수 있다. 이것은 나노 크기의 입자에 의한 코팅 층이 마모 결과가 더 우수하다는 것을 보여주고 있다.

마모 실험 전반적인 경향을 볼 때 나노 분말에 의한 코팅 층이 마이크로 분말에 의한 코팅 층에 비해서 상대적으로 더 우수한 특성을 보이고 있다. 마찰계수의 값이 더 작으며 마모 면적 또한 더 작은 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 10에서는 코팅 층을 XRD로 분석하였다. 용사코팅에 의한 열에너지에 의하여 크로뮴 카바이드가  $Cr_3C_2$ 에서  $Cr_7C_3$ 로 상당량 변화했으며, 소량 존재하는 크로뮴 옥사이드가 형성되었음을 알 수 있다. 이는 코팅 시에 미세한 입자가 공기 중에서 산화 반응이 일어나서 stoichiometry가 변화한 것으로 예측된다. 그리고 비교적 고온인 400, 600 °C에서 크로뮴 옥사이드의 양이 증가함을 알 수 있다. 또한 이때 발생한 크로뮴 옥사이드는 나노 및 마이크로 입자의 코팅 층을 강화시키는 효과와 함께 윤활작용을 하여

고온으로 가면서 마모 효과를 향상시켰을 것으로 예상된다.

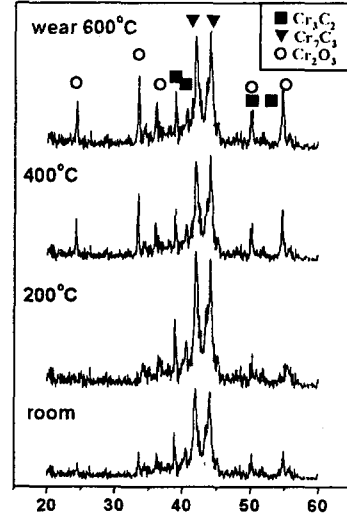


Figure 10. XRD of Worn Surfaces in the range from 20° to 60°

#### 4. 결론

나노 분말 및 상용 분말을 용사코팅하여 비교실험하였다.

줄겔 법을 통하여 크로뮴 카바이드를 제작할 수 있었다. 그리고 분무 건조를 통하여 나노 크기의 분말 및 상용 크기의 분말을 적당한 크기로 구형화 할 수 있었고, 용사코팅에 적합한 크로뮴 카바이드 분말을 나노 분말로서 제조할 수 있었다.

용사 코팅으로 얻을 수 있는 효과는 나노 크기의 분말로 제조한 코팅 층으로 기공도를 낮추고, 표면경도를 증가시키는 것이었다. 마모실험에서는 마찰계수를 낮추고, 마모 면적을 줄이는 효과가 있었다. 이는 SEM과 마모실험기를 사용하여 분석할 수 있었다.

고온으로 가면서 마모 효과가 향상되는

것은 표면에 옥사이드의 생성으로 인한 표면 강화와 윤활 특성 때문이다. 그리고 나노 분말에 의한 코팅 층이 마이크로 분말에 의한 코팅 층에 비하여 밀도를 높임으로서 기공율을 낮추고 경도를 증가시켰다. 기공율의 감소와 경도의 증가는 나노 분말로 만든 코팅 층의 마모특성이 더 향상된 원인이라고 볼 수 있다.

결론적으로 나노 분말로 만든 용사코팅 층이 기공율, 경도, 마찰계수, 마모 면적 등의 트라이볼로지 특성면에서 마이크로 분말로 만든 용사 코팅 층 보다 향상되었다.

#### 참고문헌

1. S. Miyake, "Potential Applications of Hard, Lubricating Coatings to Modern Triboelements," Int. Tribology conf., (1996) pp. 463-468
2. H. Engqvist, N. Axen and S. Hogmark, "Tribological properties of a binderless carbides," wear, vol.232 (1999) pp. 157-162
3. S. Imasato, K. Tokumoto, T Kitada and S. Sakaguch, "Properties of Ultra-fine Grain Binderless Cemented Carbide 'RCCFN'," Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials vol. 13(1995) pp. 305-312
4. D. Chicot and J. Lesage, "Absolute Hardness of Films and Coatings," Thin Solid Films, vol. 254 (1995) pp. 123-130
5. H. Preiss, D. Schulze and K. Szulzewsky, "Carbothermal Syntesis of Vanadium and Chromium Carbides from Solution Derived Precursors," J. of the European Ceramic Society (1999) pp. 187-194
6. W. H. Walton and W. C. Prewitt, " The Production of Sprays and Uniform Drop size by means of Spinning Disc Type

Sprayers," proc. physics soc., vol. 62 no.6 (1949) pp. 341-350