

용사피복법에 의한 준결정코팅층의 제조 및 특성 평가

E. Fleury · 김유찬 · 김도형 · 김도향 · 김원태 · 안효석 · 이상목

Preparation, Structure and Tribological Properties of Al-based Quasicrystalline Coatings Deposited by Thermal Spray Techniques

E. Fleury, Yoo-Chan Kim, Do-Hyung Kim, Do-Hyang Kim, Won-Tae Kim, Hyo-Suk Ahn and Sang-Mok Lee

1. 서 론

1984년에 Shechtman에 의해 급냉된 Al-Mn 합금에서 처음 발견된 준결정은 그동안 많은 연구가 되어 왔으며 결정에 대한 정의를 바꾸게 되었다¹⁾. 준결정에 대한 연구는 80년대에서 90년대 초까지는 주로 결정학적 특성, 원자구조, 전기적 특성에 중점을 두었지만, 90년대 중반부터는 준결정상이 갖는 고유한 기계적 성질과 화학적 성질을 이용하기 위한 응용분야를 발견하는데 초점을 두고 있다²⁻⁵⁾. 준결정 소재는 높은경도값 및 비강도, 낮은 전기저항 및 전기전도도, 내마모특성, 내산화 특성 등을 보유하고 있기 때문에 잠재적인 응용분야를 확대해 가고 있다⁶⁻⁸⁾. 특히 표면처리용 소재로서 준결정은 Physical vapor deposition, 용사코팅(thermal spraying), EBMS(electron beam melting solidification), 레이저클래딩(laser cladding) 등과 같은 여러 가지 표면증착기술을 이용해 코팅층을 형성할 수 있으며, 표면에너지가 낮아 "non-sticking" 거동을 보이므로써 자동차나 항공기산업등의 열장벽 및 열차폐 소재로써 응용되어질 수 있고, 항공기 연료 및 대기중의 불순물의 연소에 따른 반응생성물이 잘 달라붙지 않으며 흡착된 그을음 및 각종 이물질들은 매우 쉽게 제거할 수 있는 특성을 보유한다. 또한 각종 생산공정 도중 해로운 물질을 만들지 않는 환경 친화적인 소재이기도 하다^{6,8-11)}.

앞서 언급한 여러 가지 장점들 때문에 플라즈마 용사법(plasma spray), 플레임 용사법(flame spray), HVOF(high velocity oxy-fuel) 용사법등과 같은 다양한 용사방법을 이용해 제조된 준결정 코팅층의 트라이볼로지 특성에 대한 연구가 수행되어져 왔다^{6,12-14)}. 이들 연구중, 플라즈마 용사법에 의해 형성된 준결정 코팅층의 단점들도 보고되고 있다. Sordelet 등은 준결

정상의 낮은 열전도도로 인해 용사과정에서 분말 특히 상대적으로 큰 분말의 경우는 균일한 용융이 이루어지기 어렵고^{12,15)}, 이와 같은 불균일한 코팅층이 포함하고 있는 기공이나 crack, 부분용해된 분말등과 같은 여러 가지 결함으로 인해 준결정 코팅층의 마모저항성이 크게 떨어진다고 보고했다¹⁶⁾.

여기서는 먼저 가스분무법을 사용하여 준결정상이 포함된 Al계 분말의 제조와 이 분말을 플라즈마용사법 및 HVOF용사법을 이용해 준결정 코팅층을 제조하고, 제조된 Al계 준결정코팅층에 미치는 첨가원소 및 실험 변수의 영향을 비교평가하였으며, 다음으로 상온에서의 마찰마모 특성을 향상시키기 위한 알루미늄계 준결정상을 함유하는 복합분말의 코팅에 대해 알아보려고 한다.

2. 준결정구조의 특성

준결정은 그 결정학적 특성으로 보아 크게 두 가지 부류로 구분할 수 있는데 하나는 $m\overline{35}$ 의 icosahedral(I) 준결정이고 또 다른 하나는 10/mmm의 decagonal(D) 준결정이다²⁾. icosahedral 대칭을 갖는 Al-Cu-Fe 준결정 코팅은 구성원소들의 가격이 매우 싸기 때문에 그 경제적인 측면에서 많은 연구가 이루어졌다^{2,6,7,13-15,18)}. 3차원 준결정구조를 가지고 있는 (I)상은 2, 3, 5회 회전대칭축을 가지고 있다. 이에 비해 2차원 준결정인 decagonal 구조는 준주기 평면상에 10회 대칭축을 가지며 3번째 축에서는 2회 주기대칭축을 가진다. 이 두 가지 준결정은 가장 일반적인 준주기적 구조로 알려져 있다. 이밖에도 준결정과 아주 유사한 구조를 가지는 것도 있다¹⁹⁾. 이 상은 매우 큰 격자상수를 가진 주기적 결정구조지만 어떤 결정학적 축을 따라서는 준결정 구조를 나타내는데, 이와 같은 구조는 준결정 유사구조(approximant)로 알려져 있다. Al계 합금에서 형성되

는 준결정인 (I)상과 (D)상은 850°C 까지 안정하며 경도값이 800~1100Hv 정도로 매우 높고, 낮은 표면에너지, 낮은 열전도도, 낮은 마찰계수, 내산화성, 높은 경도와 같은 성질들을 가지며, 이와 같은 특성을 잘 이용함으로써 각종 자동차부품 및 항공기산업 등에 응용할 수 있음이 제시되고 있다. 특히 표면에너지가 낮아 "non-sticking" 거동을 보이므로써 항공기 연료 및 대기중의 불순물의 연소에 따른 반응생성물이 잘 달라붙지 않고 또한 흡착된 그을음 및 각종 이물질들은 매우 쉽게 제거할 수 있는 특성을 보유한다. 몇가지 합금계의 열적 특성을 표 1에 요약하였다. 이러한 준결정 소재의 열팽창계수는 스틸(steel)의 열팽창계수와 유사하여, 금속기저위에 코팅할 때 대표적인 방열재료인 지르코니아 등의 세라믹재료가 갖는 낮은 열팽창 계수로 인해 유발되는 높은 잔류응력을 형성시키지 않아 그 대체 소재 중의 하나로서 인식되고 있다. 그러나 영률이나 경도를 제외하면 상온에서의 기계적 특성은 그다지 특징적이지 않다 (표 2). 준결정 소재가 0.6T_m (T_m: 용융점) 이상의 온도에서 초탄성거동을 나타내지만, 본질적인 주기성의 부재로 인해 전위거동을 방해하므로 상온에서 매우 큰 취성을 가진다. 준결정합금은 그 형성 조건이 매우 어렵지만, 연성이 있는 금속기저위에 반응용상태에서 분말을 증착시켜 저온 취성특성이 문제가

되지 않으므로 용사코팅에는 특히 적당하다.

3. 준결정 분말의 제조

3.1 Al-Cu-Fe 분말

준결정상은 1984년에 Shechtman에 의해 처음 보고되었지만¹⁾, 준주기적 배열을 갖는 상은 그 이전에도 관찰되어져 왔다. 예를 들면, 1939년에 Bradley 등은 Al-Cu-Fe 삼원합금계에서 그 구조는 규명하지 못했지만, ψ 상이라하여 보고하였다²⁰⁾. 그후 Tsai 등이²¹⁾ 보고한 조성영역을 조직적으로 관찰한 Calvayrac 등은²²⁾ ψ 상이 (I)상인 것을 확인하였다. 이 합금계에서 (I)상은 매우 좁은 조성영역에서만 존재하며²³⁾ 액상과 monoclinic λ 상 또는 β 상 사이의 포정반응에 의해 형성되기 때문에 완전한 (I) 단상을 얻기는 매우 힘들다²⁴⁾.

Lee 등은 응고속도가 Al-Cu-Fe합금계의 구조에 영향을 미친다고 보고했다¹⁸⁾. 즉, 가스분무법이 행해질 때 과냉각 온도가 충분히 크면 액상으로부터 (I)상이 형성된다는 것을 확인하였다. 반대로 Al-Ni-Co-Si 합금계에서 (Al,Si)₇₀Co₁₀Ni₂₀-(Al,Si)₇₅Co_{17.5}Ni_{7.5}의 조성영역에서 (D)상이 존재하며 이 decagonal 준결정상의 형성에는 응고속도가 아무런 영향을 미치지 않는다

Table 1 Thermal properties of Al-based icosahedral QC and approximant alloy systems

		Density (g/cm ³)	Thermal conductivity (W/mK)	Specific heat (J/g/K)	Diffusivity (10 ⁶ m ² /s)	Thermal Expansion (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Quasicrystals	Icosahedral Al-Cu-Fe	3.5-5.0	1.8	0.60	0.8	14-19
	Approximant Al-Co-Fe-Cr	3.5-5.0	2.3-4	0.60-0.61	1.0-1.5	14-19

Table 2 Mechanical properties of Al-based icosahedral, decagonal QC and approximant alloy systems.

		Young's modulus (GPa)	Fracture strength (MPa)	Elongation at fracture (%)	Microhardness Hv (kg/mm ²)	Friction coefficient
Quasicrystals	Al-Cu-Fe (icosahedral)	130-140	250-690	0.35-1.10	715	0.12
	Al-Cu-Fe-B (icosahedral)	140	595	0.65	670	-
	Al-Cu-Co-Si (decagonal)	165	1060	1.0	560	0.17
	Al-Cu-Fe-Cr-Si (approximant)	150	1010	0.85	850	-
	Al-Cu-Fe-Cr-Si-B (approximant)	157	810	0.9	830	-

고 보고했다²⁵⁾. 몇몇 연구자들은 가스분무법 및 용사코팅과정에서 Al원소가 손실된다는 것을 보고했다. Al-Cu-Fe합금계의 경우에 Al의 회수율은 약 95%이고 또한 제조과정의 여러 가지 변수들에 의존한다는 것을 발견했다. 결과적으로 초기분말조성은 이 Al의 회수율을 고려하여 설계하여야 한다. 그림 1(a) 및 (b)는 제조된 분말의 외형 및 단면을 보여주는 사진으로 가스분무시 형성된 분말은 적어도 두 상이상이 존재함을 보여준다. 그림 1(a)에서 연회색으로 나타나는 상은 TEM 분석결과 (I)상으로 분석되었다 (그림 2). 또한 그림 1(b)에서 검은색으로 보이는 상은 τ -(Al)₅₀(Cu,Fe)₅₀ 상 (b.c.c. CsCl-type, a=2.89 Å)으로 분석되었으며, 광학사진상에선 발견하지 못했지만 아주 작은 분율의 θ -Al₂Cu 상 (tetragonal) 상도 관찰되었다.

3.2 Al-Cu-Fe 준결정상의 피복

3.2.1 플라즈마 용사법 및 HVOF용사법의 비교

플라즈마 용사법은 Cu 양극과 W 음극사이에 고압의 역극성 아크 (non-transferred arc)를 발생시켜 불활성 가스로부터 생성되는 마하 2, 중심온도 약 20,000°C 정도의 고속 플라즈마 flame 속에 분말상의 피막재료를 투입하고, 순간적으로 용융시켜 분말용사재를 고속으로

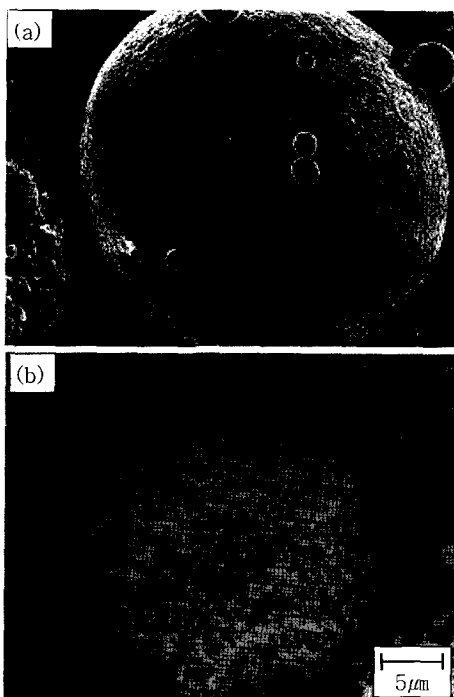


Fig 1 Micrographs of the Al-Cu-Fe gas atomized powders: (a) scanning electron micrograph (SEM) image showing the external view, (b) cross-sectional view obtained from optical microscopy (OM)

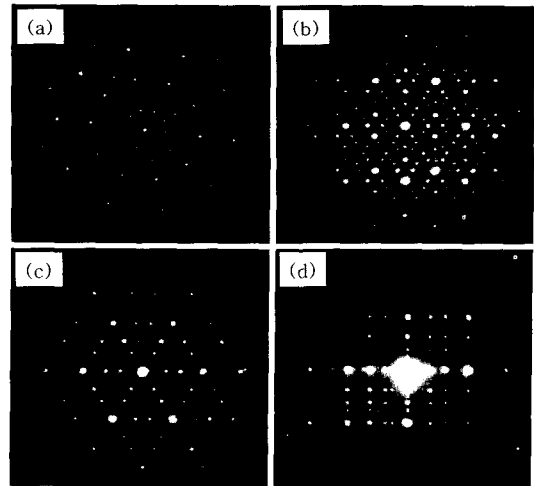


Fig 2 Transmission electron microscopy of the Al-Cu-Fe-as-gas atomized powders showing selected area diffraction patterns taken from the icosahedral phase: (a) 5-fold axis, (b) 2-fold axis, (c) 3-fold axis, and (d) another 2-fold axis

분사충돌시켜 기관위에 피막을 형성시키는 코팅방법이다. HVOF용사법의 경우는 초음속 제트 토오치 (supersonic jet torch)를 사용하며, 플라즈마용사법과 비교하여 용사된 분말의 표면온도가 더 낮아 더 빠른 속도로 제조되고 따라서 더 치밀하고 균일한 코팅층을 얻을 수 있다.

그림 3(a) 와 (b)는 플라즈마용사법과 HVOF용사법에 의해 각각 제조된 Al-Cu-Fe 용사코팅층의 종단면 조직사진을 보여주고 있다. 본 그림에서 명확히 알 수 있듯이, HVOF법으로 제조한 코팅층이 플라즈마 코팅법에 의해 제조한 코팅층에 비해 현격하게 기공의 분율이 감소하는 것을 알 수 있다. 플라즈마 용사코팅층의 경우 불균일한 구조를 가지고 있고 용융되지 않은 부분과 비교적 큰 기공들이 관찰되며, 이와 비교하여 HVOF 구조는 더 미세하고 균일하며, HVOF용사의 빠른 속도로 인해 매우 낮은 기공율을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 같은 준결정 소재 합금이라 할지라도 플라즈마 코팅법으로 분무한 코팅층은 열차폐재료로서의 응용을 고려하는 것이 유리하다. 왜냐하면 준결정 소재 자체의 열전도도도 다른 재료에 비해 매우 낮지만 기공의 존재로 인하여 코팅층의 열전도도를 최소화할 수 있기 때문이다. 반면 HVOF법으로 제조된 코팅층은 우수한 마모특성이 요구되는 응용제품의 개발이 유용하다고 판단된다. 그림 4에서 보는 바와 같이 플라즈마 용사법과 HVOF용사법으로부터 얻은 피복층의 X선 분석결과는 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있다. 그러나 (I)상과 결정상의 피크의 강도는 코팅층의 형성후 변화되었으며, 이를 통해 (I)상의 분율이 감소되었음을 알 수

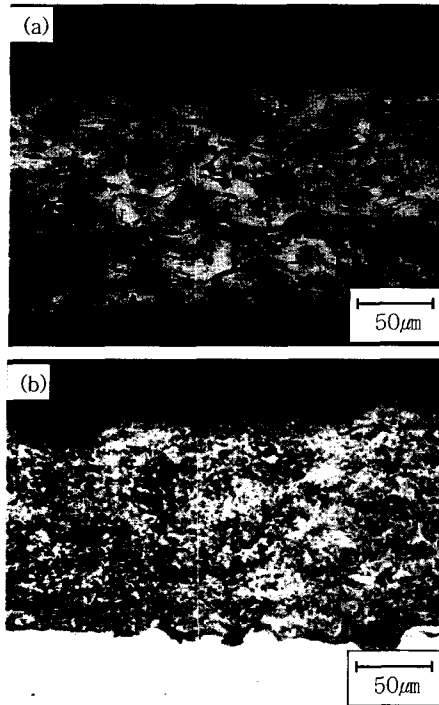


Fig 3 Optical micrograph showing the cross-sectional views of Al-Cu-Fe coating layer: a) plasma spray coating, and b) HVOF coating

있다. 이는 코팅과정에서 Al의 손실로 인해 β상쪽으로 조성이 변화되었기 때문인 것으로 사료된다⁶⁾.

3.2.2 공정조건의 영향

용사코팅방법은 매우 유용하지만 코팅층의 제조하기 위한 최적조건을 얻기 위해서는 공정변수가 미세조직과 여러 가지 특성에 미치는 영향을 우선적으로 관찰해야 한다. 공정변수가 준결정 Al-Cu-Fe 크팅층에 미치는 영향이 최근 보고되어지고 있다⁶⁾. 아크전류, 용사거리, 분말 흐름 속도(powder flow rate) 및 기지표면의 예열등의 공정변수들이 Al-Cu-Fe 코팅층의 미세조직 및 특성에 영향을 미친다. 코팅층의 미세경도는 기공율과 준결정상의 분율에 의존함을 확인하였으며, 적당한 분말 온도와 높은 냉각속도의 조건에서 기공율은 감소하였고, 준결정상의 분율도 증가하였으며 높은 경도값과 우수한 결합강도를 가지는 것을 확인하였다. 실험시 적용되는 플라즈마 및 HVOF용사코팅시 공정변수의 예를 표 3 및 표 4에 나타내었다.

3.3 준결정상의 형성에 첨가원소가 미치는 영향

Al-Cu-Fe계에서는 Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5}의 아주 좁은 조성영역에서만 안정한 준결정상이 형성되어지며, 일반적으로 제4의 다른 원소를 첨가하면 이 (I)상의 안정성이

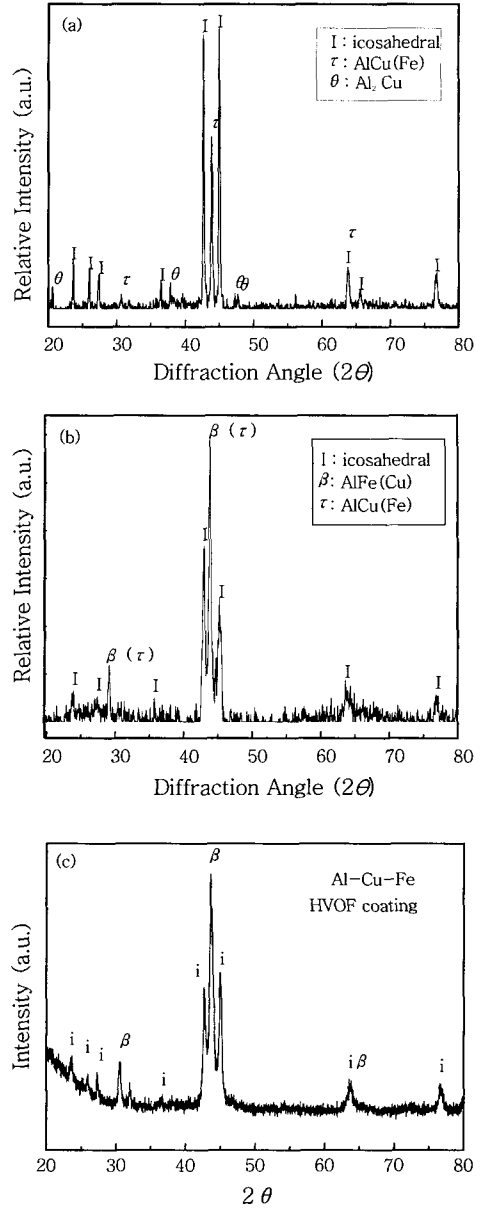


Fig 4 XRD traces of the Al-Cu-Fe: (a) gas atomized powder, (b) plasma coating and (c) HVOF coating

Table 3 Parameters for plasma spraying

Gun model	GC800 (2PS)
Primary gas: Ar	70 l /min
Secondary gas- H ₂	3 l/min
Arc current	600 A
Powder feeding rate	15 gr/min
Spraying distance	80 mm
Gun displacement rate	60 m/min

Table 4 Parameters for HVOF

Gun model	DJ1000S (Metco)
Primary gas: O ₂	48 slpm
Fuel: LPG	46 slpm
Powder feeding rate	40 gr/min
Spraying distance	250 mm
Gun displacement rate	150 m/min
Air cooling condition	on the surface

다소 떨어진다. 예외적으로 Be의 첨가는 주조상태의 시편에서 준결정형성능을 증가시킨다고 보고되었다^{26,27}. Be의 양이 증가함에 따라 포정반응의 온도는 증가하고, 따라서 포정반응전에 형성될 수 있는 결정상의 분율이 감소한다. 결과적으로 Be의 첨가는 준결정의 분율 및 경도값을 증가시키기가 확인되었다.

Dong 과 Dubois 등은 Al-Cu-Fe합금계에 Cr을 첨가함으로써 (D)상의 형성을 촉진시킨다고 보고했다²⁸. Cr의 첨가로 인해 (D)상의 분율이 증가하고 상대적으로 (I)상의 분율이 감소한다. 그러나 i/d 의 분율비는 응고속도에 의존한다¹¹. 즉, 빠른 응고속도에서는 (I)상의 형성이 반면 느린 응고속도에서는 (D)상의 형성이 촉진된다. 또한 용사코팅에 의해 제조된 코팅층에

있어서 i/d상의 분율은 또한 공정변수에 따라 변한다.

3원계와 4원계에서 형성된 (I)상은 약간 차이가 있는데, Al-Cu-Fe계에서의 (I)상은 face centered 인 반면 Al-Cu-Fe-Cr에서 형성된 (I)상은 primitive이다. 더구나, (I)상과 (D)상이 같이 형성된 경우에 orthorhombic O₂(a=12.4, b=12.2, c=38.2) decagonal 준결정상의 유사구조상으로서 형성될 수도 있다. 1 at%이상의 B의 첨가는 τ -Al₅₀(Cu,Fe)₅₀ 상의 형성이 용이해지지만²⁹, Al-Cu-Fe계 준결정상의 기계적 성질을 상당히 증가시킨다^{10,30}. 5 at%이상의 Si의 첨가는 (I)상의 안정성을 감소시키면서 1/1 준결정 유사구조상(cubic approximant)으로 변화시킨다³¹. Al-Cu-Fe-Cr 계에서 언급하였던 바와 같이 가스분무법등과 같은 높은 응고 속도하에서 준결정상은 여전히 초정으로 형성된다³².

앞서 언급한 각각의 분말과 코팅층에서의 조성과 형성된 상을 표 5에 요약하였다. 분말의 경우 용사코팅시의 Al의 회수율을 고려하여 Al의 양을 증가시켰기 때문에 많은 분율의 결정상이 포함되기도 하며, 코팅층의 경우는 비교적 안정하게 준결정상으로 구성된다. 또한 Al-Cu-Fe-Cr(-B)의 경우는 준결정 유사구조상(orthorhombic approximant)을 포함한다. 코팅시 기공율은 코팅기술에 의해서도 결정되며, 경도는 코팅층의 조성과 구조에 따라 매우 민감하게 변화한다.

용사코팅시의 공정변수가 준결정 코팅의 미세조직 및

Table 5 Compositions, constituent phases, porosity and microhardness of the QC powder and coatings

Powder composition [§]	Coating composition [#]	Processing	Phase constituents	Porosity level (%)	Vickers microhardness (kg/mm ²)*
Al ₆₂ Cu ₂₆ Fe ₁₂	Al ₅₉ Cu ₂₆ Fe ₁₅	Plasma	i + β	12.2 ± 2.4	456 ± 70
	Al ₆₁ Cu ₂₇ Fe ₁₂	HVOF	i + β	3.9 ± 0.5	534 ± 45
Al _{57.1} Cu _{23.6} Fe _{12.6} Be _{6.7}	N/A	Plasma	i + β	10.8 ± 1.9	544 ± 42
	N/A	HVOF	i + β		564 ± 38
Al _{61.5} Cu _{22.5} Fe ₁₄ Be ₁ B	Al _{61.5} Cu _{22.5} Fe ₁₄ Be ₁ B	Plasma	i + β	11.4 ± 2.2	579 ± 34
Al _{69.8} Cu _{9.4} Fe _{14.1} Cr _{6.7}	Al _{64.2} Cu _{12.2} Fe _{16.4} Cr _{7.2}	Plasma	d + i + O ₂ + λ + β	7.2 ± 2.0	561 ± 56
Al _{70.3} Cu _{9.1} Fe _{13.3} Cr ₆ Bo _{0.9}	Al _{71.3} Cu _{9.4} Fe _{12.4} Cr _{5.8} B ₁	Plasma	d+i+O ₂ + λ + β	12.6±2.1	584 ± 43
	Al _{72.2} Cu _{8.9} Fe _{12.6} Cr _{5.3} B ₁	HVOF	d+i+O ₂ + λ + β	6.9±1.8	605 ± 34
Al ₅₇ Si _{10.5} Cu _{17.8} Fe _{14.7}	Al _{49.9} Si _{14.1} Cu _{23.1} Fe _{12.9}	Plasma	1/1 a and β	12.2±4.4	632 ± 78
	Al _{50.8} Si _{13.6.5} Cu _{22.7} Fe _{12.9}	HVOF	1/1 a and β	2.6±0.9	659 ± 59
Al _{75.2} Ni _{11.5} Co _{10.6} Si _{2.7}	Al _{65.1} Ni _{15.4} Co _{15.9} Si _{3.6}	Plasma	d + γ	11.8±1.8	559 ± 46
	Al _{65.4} Ni _{14.9} Co _{16.0} Si _{3.7}	HVOF	d + γ	6.3±1.1	577 ± 50

[§]determined by IC-AES, [#] determined by EDS, * load 50g, 1/1 a = 1/1 cubic approximant, O₂ = orthorhombic approximant, λ = Al₁₃Fe₄, λ = Al₅₀Fe₅₀, γ = Al₉Co₂

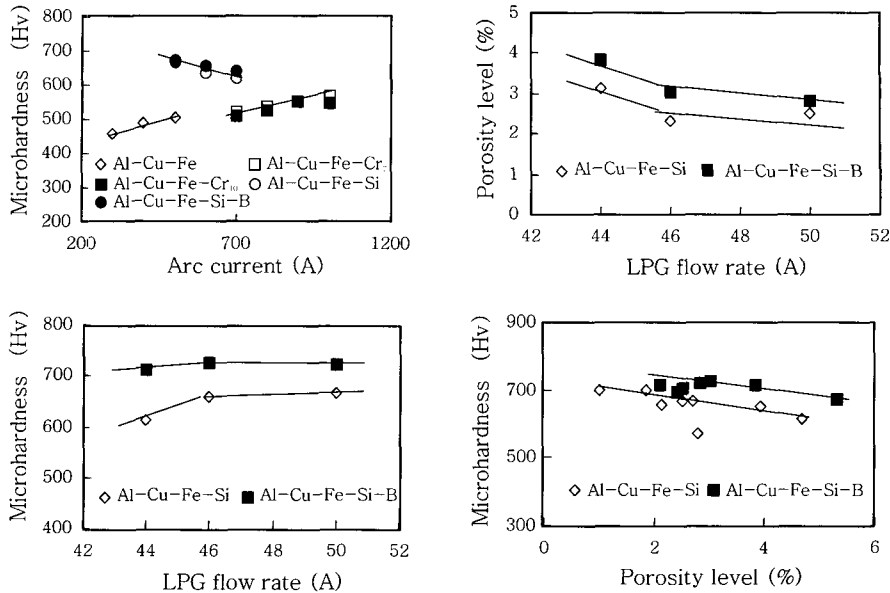


Fig 5 Variation of the Vickers microhardness, Hv, and porosity level in QC coatings as a function of the processing parameters: a) Hv-f (arc current) for Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr and Al-Cu-Fe-Si(-B) plasma coatings, b) porosity-f(LPG flow rate) for Al-Cu-Fe-Si(-B) HVOF coatings, c) Hv-f(LPG flow rate) for Al-Cu-Fe-Si(-B) HVOF coatings, and d) Hv-f (porosity) for Al-Cu-Fe-Si(-B) HVOF coatings

특성에 미치는 영향은 Al-Cu-Fe-Cr 플라즈마 코팅과 Al-Cu-Fe-Si(-B) 플라즈마 코팅 및 HVOF 코팅에서 관찰되었다. 그림 5에서 볼 수 있는 바와같이 Al-Cu-Fe-Cr 용사코팅층의 공정변수의 영향은 앞서 언급한 Al-Cu-Fe계와 유사하다. 그러나 첨가원소에 따라서는 분말과 피복층의 조성과 특성이 역으로 나타나기도 한다. 예를 들면, (D)상의 형성을 촉진시키지는 Cr의 첨가는 분말의 용융점을 증가시키지만, (I)상을 1/1 준결정유사상(approximant)으로 변화시키는 Si의 첨가는 용융점을 감소시킨다.

용사하는 동안 Al-Cu-Fe-Si(B) 분말에서 준결정상은 1/1 cubic approximant로 변태되며, HVOF 용사시 LPG 흐름속도 (LPG flow rate), 용사거리와 같은 온도를 조절하는 공정변수들이 코팅층의 미세조직과 특성에 더 중요한 요소로 작용하기도 한다. 예를 들면, 그림 5(b)와 (c)는 LPG 흐름속도를 증가시키므로써 기공율을 감소시키고 이를 통해 경도를 증가시키는 것을 보여주는 그래프이다. Al-Cu-Fe-Si 및 Al-Cu-Fe-Si-B 의 HVOF 용사코팅시 경도와 기공율사이의 적절한 관계를 설명할 수 있다.

3.4 Al-Cu-Fe-X 플라즈마 용사코팅층의 마찰 거동

준결정 코팅층의 트라이볼로지 특성에 대한 초기 연

구에서 일반 상용금속의 마찰계수값이 대략 0.22에서 0.55의 값을 나타내는 반면 준결정의 경우는 약 0.1의 마찰계수값을 가짐으로써 매우 우수한 마찰특성을 가짐이 보고되었다¹³⁾. 이 실험은 일방향미끄럼운동으로 매우 좁은 접촉면과 느린 미끄럼 속도 및 짧은 미끄럼 거리를 가지는 스크래치실험을 통해 이루어졌다. 이 실험으로부터 얻은 중요한 결과는 더 경한 상대재를 사용하면 더 낮은 마찰계수값을 얻을 수 있다는 것이다. 최근에는 pin-on-disc 내마모시험기를 이용하여 동일한 미끄럼 조건하에서 Al-Cu-Fe HVOF 용사코팅층의 낮은 마찰계수값을 얻었음을 보고하고 있는 반면³³⁾, Sordelet 등은 같은 조건하에서 Al-Cu-Fe 플라즈마 용사코팅층의 마찰계수가 1.2까지 나타남을 보고하고 있다³⁴⁾. 실제로 마찰계수값은 고유의 특성값이 아니라 많은 변수들에 의존하는 상대값이다. Al-Cu-Fe-Cr의 플라즈마 용사코팅층에서 접촉면의 형상이 마찰계수값에 상당한 영향을 미치는 것을 확인하였다³⁵⁾. 표면접촉이 증가할수록 국부적인 stress가 감소한다 하더라도 마찰계수값은 대략 0.1에서 0.35로 떨어진다. 이결과는 국부적인 마찰열과 왕복운동의 결과로 설명되어질 수 있는데, 기공등의 결함을 포함하는 코팅층에서 마찰 실험에 의해 준결정코팅층으로부터 입자들이 쉽게 이탈하고 이때 생긴 debris들이 마찰열에 의하여 서로 결합하여 새로운 intermediate layer를 형성할 수 있기 때문인 것으로

보고되고 있다. 이러한 intermediate layer의 형성은 마찰계수와 마모량에 큰 영향을 끼친다³⁶⁾.

실제 산업에서의 적용을 위해 자동차에서 왕복운동하는 피스톤에 붙어있는 실린더 라이너의 운동특성을 모사하는 방법으로, 빠른 속도로 왕복운동과 560m 정도의 미끄럼 거리를 가진 마찰실험이 25°C부터 450°C의 온도범위에서 수행되었다. 플라즈마와 HVOF 용사코팅 방법으로 제조된 여러 가지 Al계 준결정에서 측정한 마찰계수결과를 기존의 세라믹이나 서밋코팅의 값과 비교하여 그림 6에 나타내었다. 건식상태(dry condition)에서 Al-Cu-Fe의 마찰계수값은 약 0.35~0.38의 값을 가지며, Al합금이나 스테인레스 스틸이 대략 0.5~0.6을 가지는 것과 비교하면 상당히 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있고, ZrO₂ 및 Cr₂O₃의 플라즈마 용사코팅층이나 WC-12Co HVOF 용사코팅층보다 안정화 되어 있음을 알 수 있다^{37,38)}. Be의 첨가로 인한 마찰계수값의 변화는 거의 없지만 Cr, B등과 같은 원소의 첨가는 마찰계수값을 약간 증가시킨다. Al-Cu-Fe 및 Al-Ni-Co-Si 계 합금에서 마찰계수값은 HVOF방법에 의해 제조된 코팅층의 경우 더 낮은 값을 가짐을 확인하였다.

25°C와 450°C사이의 마찰계수값의 변화는 거의 없었기 때문에 고온에서의 마찰거동의 관찰을 통해 실제 산업에서의 적용에 매우 유리할 것으로 판단된다^{16,17,39)} 또한 상온과 200°C에서의 윤활상태(lubricated condition)에서의 마찰실험에서 준결정코팅층의 마찰거동이 매우 우수함을 그림 7에서 보여주고 있다.

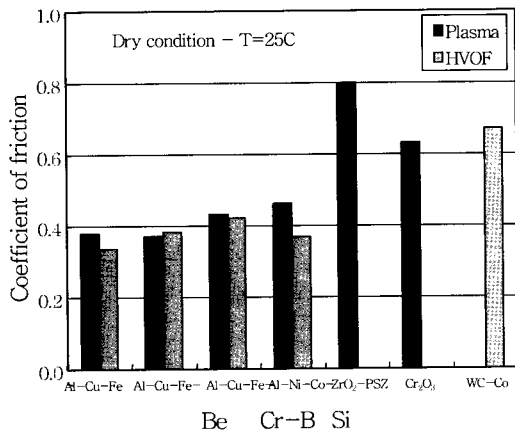


Fig 6 Comparison of the coefficient of friction under dry sliding condition at 25°C of Al-based QC plasma and HVOF coatings with that of zirconia and Cr₂O₃ plasma coatings and WC/12Co HVOF coatings (sliding velocity=0.56m/s, distance=560m, load, 80N, counterpart material=Cr electroplated cast iron)

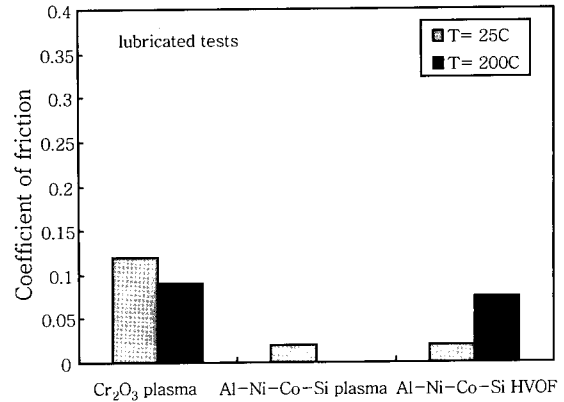


Fig 7 Comparison of the coefficient of friction under lubricated condition at 25 and 200°C of Al-Ni-Co-Si plasma and HVOF coatings with that of Cr₂O₃ plasma coating (sliding velocity =0.56m/s, distance=560m, load=80N, counterpart material=Cr electroplated cast iron).

3.5 Al-Cu-Fe-X 플라즈마 용사코팅층의 마모 거동

Al-Cu-Fe-X 플라즈마 용사코팅의 마모율을 그림 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Al-Cu-Fe의 마모율은 Be 및 Cr이 첨가되어짐에 따라 향상됨을 알 수 있다. 또한 Al-Cu-Fe-Be 및 Al-Cu-Fe-Cr 합금에 B를 첨가하게 되면 강도가 증가하고, 이로 인해 마모특성이 상당히 향상되는 것을 알 수 있다 (표 5). 결과적으로 Be의 첨가는 (I)상의 형성을 강화 시킴에 의해서, Cr의 첨가는 (I)상 및 (D)상의 분율을 크게 증가시킴에 의해서 그리고 B의 첨가는 경도가 향

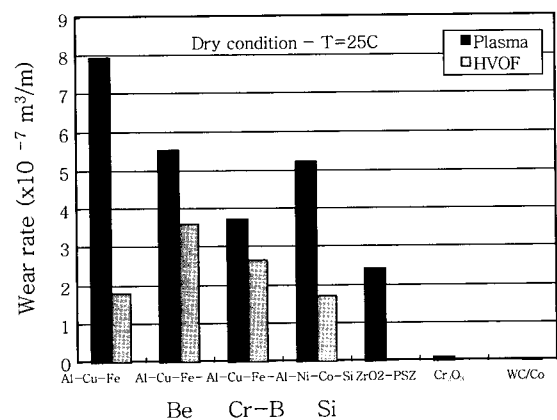


Fig 8 Comparison of the room temperature wear rate of Al-based QC plasma and HVOF coatings with that of zirconia and Cr₂O₃ plasma coatings and WC/12Co HVOF coating tested (dry sliding condition, sliding velocity=0.56m/s, distance=560m, load=80N, counterpart material=Cr electroplated cast iron)

상됨에 의해서 마모특성이 향상된다[30]. 또한 낮은 기공율과 높은 경도값을 가지는 HVOF용사법에 의해 제조된 경우가 더 우수한 마모특성을 나타내고 있다.

플라즈마 및 HVOF 용사법에 의해 제조된 Al계 준결정의 마찰실험이 260°C와 450°C에서 행해졌다. 관찰된 온도범위에서 준결정 코팅층의 마찰거동은 온도에는 거의 무관하며, 미끄럼 속도 및 상대재의 변화에 의해 마찰계수가 영향을 받는다^{16,17,39}. 그러나 준결정 코팅층의 마모거동은 미끄럼속도 및 상대재의 영향뿐만 아니라 마찰계수와는 달리 온도의 증가에 의해서도 변화가 생김을 알 수 있다. 그림 9은 온도에 따른 마모특성의 변화를 도시하고 있다. 이와 같은 결과는 코팅층표면에 산소의 확산을 억제하는 산화보호막이 형성됨에 따라 준결정재료의 온도가 증가하고 이때 연성이 증가하기 때문인 것으로 설명되어질 수 있다^{16,40}. 이는 준결정 코팅층의 마모저항성이 온도가 증가함에 따라 sintering의 효과가 코팅표면에 적용됨으로써 공정변수에 영향을 적게 받기 때문이다. 일반적으로 온도가 증가함에 따라 세라믹 코팅층의 경우 마모특성이 저하되는 것과는 달리 준결정의 코팅층은 상온에 비해 450°C에서 더 우수한 마모특성을 갖는다²². 이를 통해 준결정코팅층이 400°C~600°C의 고온에서의 사용에 적합하다는 것을 알 수 있다. 그러나 더 넓은 응용범위를 갖기 위해서는 저온에서의 마모특성을 향상시킬 필요가 있다.

취성재료에서 결함은 코팅층의 경우 초기에 파괴가 일어날 수 있는 crack의 생성 및 성장을 촉진시킬 수 있으므로 코팅층내의 결함을 제어하는 것이 마모특성을 향상시키기 위한 중요한 방법 중에 하나가 될 수 있다.

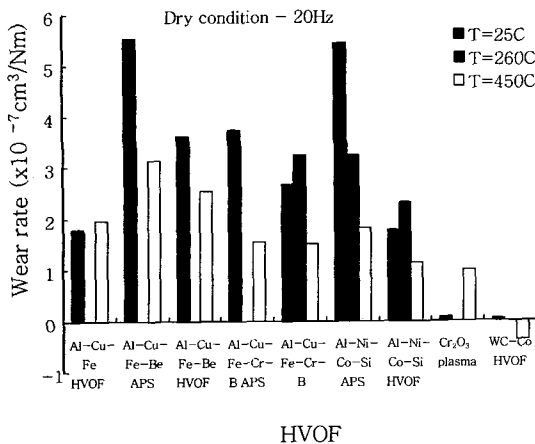


Fig 9 Variation of the wear rate of Al-based QC plasma and HVOF coatings, as well as zirconia, Cr₂O₃ plasma coatings and WC/12Co HVOF coating, with the temperature (dry sliding condition, sliding velocity=0.56m/s, distance=560m, load=80N, counterpart material=Cr electroplated cast iron)

Yuan 등은 준결정상을 유지하면서 기공이나 용융되지 않은 분말등을 제거할 수 있는 레이저처리가 Al-Cu-Fe 플라즈마 코팅층의 상온 마모특성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다⁴¹. 여기서는 준결정을 이용하여 복합코팅층을 형성함으로써 마찰 및 마모특성을 향상시킬 수 있는 방법을 알아보려고 한다.

4 준결정 복합재

4.1 연성이 있는 재료의 첨가 효과

약 12, 20, 30% 부피분율의 Sn을 포함하는 Al-Cu-Fe 복합분말을 가스분무법에 의해 제조하였으며, 스테인레스 스틸기지에 플라즈마 용사코팅법을 이용하여 코팅층을 얻었다⁴². 연성이 있는 Sn 분말을 첨가한 경우 준결정기지내에 미세한 Sn상이 포함된 미세조직을 얻을 수 있으며, 이는 일반적으로 용사법에 의해 형성된 코팅층이 가지고 있는 기공을 채워 기공율을 크게 감소시킨다. 따라서 그림 10에서 볼 수 있는 바와 같이 Al-Cu-Fe 준결정 코팅층과 비교하여 플라즈마 용사에 의하여 증착된 Al-Cu-Fe+20Sn 복합재 코팅층 및 상대재의 마모율은 거의 조성에 영향을 받지 않지만, Al-Cu-Fe 코팅층과 비교하면 Sn의 첨가에 의하여 코팅층의 부피감소는 상당히 감소함을 보여준다. 즉, Sn의 첨가에 의해 전체적인 경도는 감소하지만, 약 20%의 Sn을 첨가함으로써 형성된 복합코팅층은 우수한 마모특성을 나타냄을 알 수 있다.

결론적으로 준결정 코팅층의 취성을 보완하고 내마모성을 최적화하기 위해 준결정 분말에 연성이 있는 재료

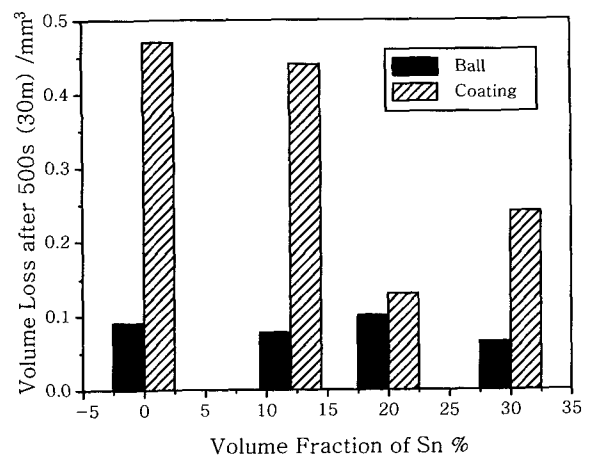


Fig 10 Variation of the volume loss of the Al-Cu-Fe/Sn composite coatings and counterpart ball as a function of the Sn volume fraction (dry sliding condition, sliding velocity=0.06m/s, sliding distance=30m, load=10N, ball=12.7 mm bearing steel)

인 Sn을 질량비로 20%를 첨가하면 Al-Cu-Fe 플라즈마 코팅재와 비교하여 부피감소율이 감소되며, 금속기판 표면부분에 낮은 표면에너지, 낮은 열전도도, 낮은 마찰계수를 요구할 때와 경도, 내마모성, 내산화성을 증가시키고자할 때도 알루미늄(Al)과 같은 연한금속재료와 준결정 분말을 혼합하여 사용하면 그 특성을 향상시킬 수 있다.

4.2 WC-12Co 서밋 코팅에서 준결정의 첨가 효과

재료의 트라이볼로지 특성은 두 재료사이의 마찰을 수반하게 되고, 대부분의 산업에서 마찰이 일어나는 두 재료는 다른 재료이며, 이들의 특성에 의해 트라이볼로지 특성이 평가되어진다. 결론적으로 건식미끄럼 조건 하에서 연성이 있는 재료가 더 빨리 마모가 된다. 실제로 친환경성을 고려하여, 텅스텐카바이드(WC) 용사코팅이 점차적으로 크롬(Cr) 전기코팅에 대체되고 있다. WC는 취성이 강하므로 Co, Ni, Fe등의 연성이 있는 재료를 질량비로 약 8~28%정도 혼합한다. WC/Co 서밋재료와 같은 경한 재료가 일반적으로 중요요소의 보호를 위하여 사용되어지는데, 용사방법에 의해 증착된 WC/Co 코팅층은 경도가 높음과 동시에 매우 우수한 마모특성을 나타내지만, 상대재의 마모를 제어할 수가 없는 단점을 가지고 있다. 따라서 이를 보완하여, 경한코팅층이 가지고 있는 우수한 특성을 이용하고 낮은 마찰 및 표면에너지 같은 표면특성을 향상시킬 목적으로 준결정분말을 첨가한 복합코팅층에 대한 연구가 수행되어졌다⁴³⁾. 그림 11은 WC/12Co 코팅층과 비교

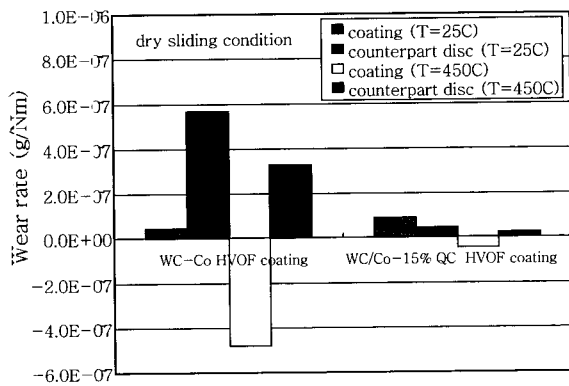


Fig 11 Comparison of the wear rate at 25° and 450°C of the HVOF WC/12Co coating and its counterpart material with that of QC/12Co+15%QC composite coating and its counterpart material (dry sliding condition, sliding velocity=0.56m/s, distance=560m, load=80N, counterpart material=Cr electroplated cast iron)

하여 HVOF 용사에 의하여 증착된 WC/12Co +15% Al-Cu-Fe-Si 준결정 복합재 코팅층의 마모율을 보여주는 그래프이다. 그림 11에서 보는 바와 같이 25°C에서 WC/Co 코팅층의 마모율은 매우 낮지만 상대재의 마모율은 상대적으로 매우 높기 때문에 실제 산업재로 이용하는 것은 매우 어렵다. 이와 비교하여 준결정상을 포함하는 WC/12Co+15% Al-Cu-Fe-Si 준결정 복합재 코팅층은 코팅층의 마모율을 유지하면서 상대재의 마모율을 상당히 감소시키는 것을 보여주며, 450°C에서의 거동도 이와 유사하고, 오히려 복합재 코팅층과 상대재의 코팅층의 마모특성 모두 향상되는 것을 보여준다. 결론적으로 낮은 표면에너지를 가지는 약 30%이하의 부피분율의 준결정상을 포함시키면 마찰, 마모특성을 저하시키지 않으면서 상대재의 마모를 감소시킬 수 있다.

5. 결 론

플라즈마 및 HVOF용사법에 의해 제조된 Al계 준결정 코팅층은 건식조건 뿐 아니라 윤활조건에서도 25°C~450°C 온도범위에서 우수한 트라이볼로지특성을 나타낸다. 이와 같은 준결정재료는 상온에서는 취성을 보이지만 고온에서는 연성을 가지며, 우수한 산화저항성을 가지기 때문에 상온 보다 450°C의 고온에서 더 우수한 마모특성을 나타낸다. Sn과 같은 연성을 가진 분말을 준결정 코팅시 첨가하게 되면 상온에서의 마모특성을 향상시킬 수 있다. 또한 Be, Cr, B 같은 원소를 첨가하면, 마찰거동에 영향을 미치지 않으면서 마모특성을 향상시킬 수 있다. 마모율을 결정짓는 중요한 요소중에 하나는 경도이며, 그림 12에서 볼 수 있는 바와 같이 마모율과 경도사이에 선형의 관계가 있음을 확

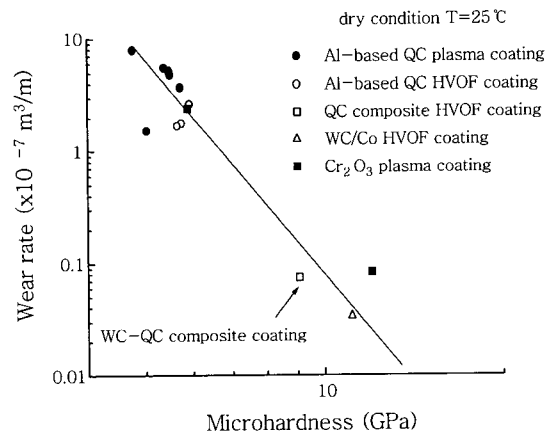


Fig 12 Variation of the room temperature wear rate as a function of the microhardness of thermal spray Al-based QC, ceramic and cermet coatings

인할 수 있다. 또한 Al계 준결정코팅층은 지르코니아 코팅층과 마모특성이 유사하고, WC/C₀ 서밋 코팅층에 준결정 분말을 첨가하면 상대재의 마모를 감소시킬 수 있다. 또한 이 복합코팅층은 상온에서 Cr₂O₃ 플라즈마 코팅층과 유사한 마모율을 나타내었으며, 450°C의 고온에서는 보다 우수한 특성을 나타내었다.

Al계 준결정의 경제성, 밀도, 열전도도, 산화저항성, 트라이볼로지 특성 및 재활용성을 고려하면, 표면보호용 재료로서 매우 우수하며, 상온뿐만아니라 400°C~600°C의 높은 온도범위에서의 표면보호용 코팅재료로도 활용이 가능하다.

후 기

본 연구는 과학기술부 창의적 연구진흥사업 추진으로 수행된 연구결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 1951
- F. Shi, Z. Shen, D.W. Delaney, A.I. Goldman, C.J. Jenks and M.J. Kramer, *Surface Science* **411** (1998) 86.
- C. Dong, Q.H. Zhang, D.H. Wang and Y.M. Wang, *Micron* **31** (2000), 504.
- K. Balzuweit, H. Meeks, G. Van Tendeloo and J.L. De Boer, *Philosophical Magazine B*, **67**(4) (1993), 513
- J.M. Dubois, S.S. Kang and A. Perrot, *Materials Science & Engineering*, A179/180 (1994), 122
- E. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim and D.H. Kim, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **278** (2000), 194
- J.M. Dubois, S.S. Kang, J. von Stebut, *J. Mater. Sci. Lett.* **10** (1991), 537
- J.M. Dubois, in *Quasicrystals: an introduction to structure, physical properties and applications*, J.B. Suck, M. Schreiber, P. Haussler (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 2002, 507
- A. Yamamoto and A.P. Tsai, *International Conference Quasicrystals 2001*, held in Sendai, Japan, 24-28 September, 2001
- J.M. Dubois, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **18** (1993), 423
- J.M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille, P. Cathonnet, C. Dong, V. Richard, A. Pianelli, Y. Massiani, S. Ait-Yazza and E. Belin-Ferre, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **19** (1994), 3
- D.J. Sordelet, M.F. Besser and J.L. Logsdon, *Materials Science and Engineering*, A255 (1998), 54
- S.S. Kang, J.M. Dubois and J. von Stebut, *J. Mater. Res.*, **8**(10) (1993), 2471
- D.J. Sordelet, M.J. Kramer and O. Unal, *J. Thermal Spray Technol.*, **4** (3) (1995), 235
- D.J. Sordelet, M.F. Besser and I.E. Anderson, *J. Thermal Spray Tech.*, **5** (1996), 161
- E. Fleury, S.M. Lee, J.S. Kim, W.T. Kim, D.H. Kim and H.S. Ahn, *Wear*, **253** (9-10) (2002), 1057
- E. Fleury, Y.C. Kim, J.S. Kim, D.H. Kim, H.S. Ahn, W.T. Kim and S.M. Lee, *Journal of Alloys and Compounds*, **342** (2002), 321-325
- S.M. Lee, H.J. Jeon, B.H. Kim, W.T. Kim and D.H. Kim, *Materials Science and Engineering*, A304-306 (2001), 871
- C. Janot, in *Quasicrystals: a Primer*, 2nd ed., (Clarendon Press, Oxford, 1994), 22
- A.J. Bradley and H.J. Goldschmidt, *J. Inst. Met.*, **62** (1939), 389
- A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L1505
- Y. Calcayrac, A. Quivy, M. Bessiere, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon and D. Gratias, *J. Phys. I France*, **51** (1990), 417
- F. Fauchot, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **18** (1993), 445
- C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boisseu and C. Janot, *J. Phy. Condens. Matter*, **2** (1990), 6339
- J.S. Kim, Ms. Sci. dissertation, Yonsei University, 2002
- S.M. Lee, B.H. Kim, D.H. Kim and W.T. Kim, *J. Mater. Res.*, **16** (6) (2001), 1535
- G.S. Song, E. Fleury, S. M. Lee, W. T. Kim and D. H. Kim *Mat. Sci. & Eng. A*, **346** (1-2) (2003), 42
- C. Dong and J.M. Dubois, *J. Mat. Sci.*, **26**, 1647 (1991).
- S.Y. Huang and J.E. Shield, *Philosophical Magazine B*, **75** (1) (1997), 157
- Eric Fleury, Yu-Chan Kim, Do-Hyung Kim, Do-Hyang Kim, and Won-Tae Kim, *Journal of Non-Crystalline Solids*, submitted to publication.
- S.M. Lee, J.H. Jung, E. Fleury, W.T. Kim and D.H. Kim, *J. Mater. Sci. & Eng. A.*, 294-296 (2000), 99
- E. Fleury, J.H. Lee, K.B. Kim, W.T. Kim and D.H. Kim, *Metallurgical and Materials Transactions A*, in press.
- S. De Palo, S. Usmani, K. Kishi, S. Sampath, D.J. Sordelet, and M.F. Besser, in: *Proceedings of the 15th Int. Thermal Spray Conf.*, 25-29 May, 1998, Nice, France, 705.
- D.J. Sordelet, P.D. Krotz, R.L. Daniel Jr. and M.F. Smith, in: *Proceedings of the 8th Nat. Thermal Spray Conf.*, 11-15 September, 1995, Houston, USA, 627.
- S.M. Lee, E. Fleury, J.S. Kim, Y.C. Kim, W.T. Kim and D.H. Kim, in: *Quasicrystals*, A.P. Tsai, E. Belin-Ferre, P. Thiel and K. Urban, eds. (Mat. Res. Soc. Proc., Warrendale, 2001) **Vol. 643**, K15.2.1
- N.P. Suh, *Tribophysics*, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986

37. H.S Ahn, J.Y. Kim and D.S. Lim, *Wear*, 203-204 (1997), 77
38. H.S. Ahn and O.K. Kwon, *Wear*, 225-229 (1999) 814.
39. E. Fleury, Y.C. Kim, Jae-Soo Kim, H.S. Ahn, S.M. Lee, W.T. Kim and D.H. Kim, *Journal of Materials Research*, 17 (2) (2002), 492-501.
40. J.S. Kim, Y.C. Kim, E. Fleury . . . Korean paper on Al-Ni-Co-Si coatings
41. W.D. Yuan, T.M. Shao, E. Fleury and D.R. Chen, *Surface and Coating Technology*, in press.
42. T. Shao, X. Cao, E. Fleury, D.H. Kim, M. Hua and D. Se, *Journal of Non-Crystalline Solids*, submitted to publication
43. Korean patent (submitted)



- Eric. Fleury
- 1961년생
- 연세대학교 준결정 재료 연구단
- 금속공학전공
- e-mail: fleury@yonsei.ac.kr



- 김원태 (金元泰)
- 1958년생
- 청주대학교 응용과학부 컴퓨터응용물리학과
- 금속공학전공
- e-mail: wontae@chongju.ac.kr



- 김도향 (金道郷)
- 1958년생
- 연세대학교 재료공학부 금속시스템 공학과
- 금속공학전공
- e-mail: dohkim@yonsei.ac.kr