

화염용사에 의한 TiO₂ 코팅재의 마모특성

김 귀 식*

Wear Characteristics of TiO₂ Coating Materials with Flame Spraying

Gui-Shik Kim*

ABSTRACT

This paper is to investigate the wear behaviors of a thermal sprayed TiO₂ coating film by a pin-on-disk type wear testing machine. The test specimens were to flame sprayed TiO₂ coating on carbon steel substrate (S45C) with Ni-4.5%Al alloy bond coating. Wear characteristics, which were friction force and friction coefficient, and wear rates, according to friction conditions were conducted on the three kinds of load at room temperature. The friction coefficient and wear amount of the TiO₂ coating were remarkably decreased than those of substrates in the dry and the lubrication condition. As increasing the load, the wear effects of the TiO₂ coating in lubrication environment were decreased by the abrasion wear.

Key words : Ceramic coating, Flame spray, Heat treatment, Friction environment,
TiO₂ coating film

1. 서론

최근 우주, 항공, 원자력 등의 공업기술이 발달함에 따라 고온, 부식, 마모 등이 복합적으로 작용하는 가혹한 환경 중에서 사용되는 산업기계들이 증가하고 있으며, 이러한 가혹한 환경에 종래에 사용해오던 금속재료로 대처하기에는 한계가 있으므로 신소재의 개발이 요구되고 있다. 세라믹은 일반 강재에 비하여 고온경도 및 강도가 높으며 열팽창률이 적고 내열성, 내마모성, 내식성 등의 기계적 성질이 뛰어나기 때문

에 금속의 표면에 세라믹을 코팅하는 표면 개질 기술이 주목되고 있으며 특히 내마모성이 요구되는 절삭공구와 금형 분야, 또는 정밀기계와 반도체 산업 등에 그 활용의 폭을 넓혀가고 있는 실정이다^{1),2)}.

표면개질 기술은 도금법, 화학증착법(CVD), 물리증착법(PVD), 고상접합법, 용사법 등이 있는데 이중 용사법은 플라즈마, 가스화염, 또는 아크열원을 이용하여 모재에 고속으로 분사된 액체 미립자의 적층에 의해 피막을 형성하는 방법으로 다른 표면개질 기술에 비해 소재 및 용사재료의 선택범위가 넓고, 소재의 형상과 치수의 제약이 적으며, 설비가 간단하고 작업 공정이 빠른 특징을 갖고 있으므로 공업적으로 응용범위가 넓다³⁾.

* 제주대학교 기계공학과
Dept. of Mechanical Eng., Cheju Nat'l Univ.

그러나 용사는 기재(substrate)와 코팅층간의 밀착성의 불량, 용사입자들간의 기공형성에 의한 피막강도의 저하, 용사재와 기재의 열팽창 계수의 차이에 의한 잔류응력 등이 문제로 되어 왔지만, 최근 중간층(bond coating)의 삽입에 의한 밀착강도 개선⁴⁾, 열처리에 의한 밀착강도 및 피막강도 개선^{5),6)} 및 잔류응력 저감⁷⁾ 등이 보고되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 강도 및 경도가 우수해서 내마모성이 필요한 기계요소에 사용하는 세라믹 코팅재의 마모특성을 평가하기 위하여, 화염 용사법에 의해 내마모성 세라믹 TiO₂ 와 중간재 Ni-4.5%Al을 기계구조용 탄소강 S45C에 코팅한 후, 800°C와 1000°C의 열처리를 실시한 코팅재에 대하여, 건조 마찰상태인 공기 중과 윤활 환경 중에서 마모실험을 행하여 TiO₂ 코팅재의 열처리의 영향에 따른 마모 특성을 검토하였다.

II. 실험 장치 및 방법

2.1. 시험편

마모시험에 사용한 고정 핀(pin)과 시험편의 형상과 치수는 Fig. 1에 나타낸다. 시험편 제작에 있어서 기재(substrate)는 기계구조용 탄소강 S45C를 직경 90mm, 두께 5mm의 원판형으로 가공한 후 마모시험기에 장착을 하기 위하여 4개의 M10 탭 볼트 구멍을 가공하였다. 고정 핀은 직경 5mm의 고탄소 크롬 몰리브덴강(SUJ II)이며 시험편 표면과 면 접촉이 되도록 하였다. 기재와 고정 핀의 화학성분과 기계적 성질을 Table 1에 나타낸다.

코팅피막은 기재의 이물질 제거 및 용사재 간의 접착력 향상을 위한 건식 블라스팅 처리를 한 후 초음파 세척을 하고, 화염 용사법에 의해 본드코팅(Ni-4.5%Al)과 세라믹(TiO₂) 코팅하였다. 블라스팅과 용사조건은 Table 2에 나타낸다. 용사 후 코팅피막은 평면 연삭기에 의해 표면가공 및 연마를 행하여 표면조도 0.05 μ m R_{max}, 피막의 두께는 300 μ m (본드코팅 피막 200 μ m, 세라믹코팅 피막 100 μ m)으로 하였다.

코팅재의 열처리에 따른 마모특성을 조사하기 위하여 시험편을 진공 전기로 중에서 800°C 및 1000°C의 온도에서 20분 동안 유지하여 강화 열처리를 행하였다.

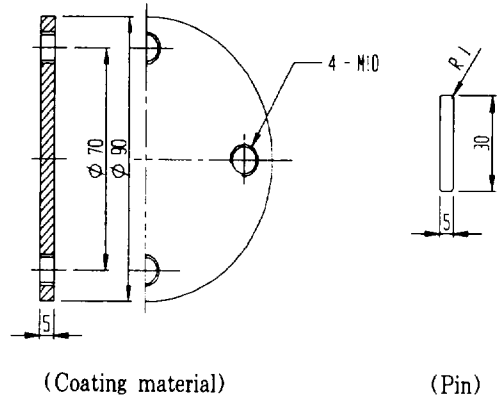


Fig. 1 Shape and dimensions of specimen

Table 1 The chemical composition and mechanical properties of substrate (S45C) and pin (SUJII)

(a) Chemical composition (wt. %)								
	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Cu	Fe
S45C	0.45	0.21	0.75	0.021	0.02	0.13	0.01	Bal
SUJ II	0.95-1.10	0.15-0.35	0.5	0.25	0.25	1.3-1.60	0.25	Bal

(b) Mechanical properties						
	σ_y (MPa)	σ_t (MPa)	δ (%)	ν	gravity (g/cm ³)	Young's modulus (GPa)
S45C	675	760	12.1	-	-	-
SUJ II	-	1568 -1960	-	0.3	7.77	208

Table 2 Spraying conditions

	Blasting process	Under coating	Top coating
material composition	W A	Ni-4.5%Al	TiO ₂
powder size (μ m)	15~53	45~90	10~53
Air pressure (atm)	6	-	3.7
Spraying distance (mm)	100	150	60~70
Oxy. gas pressure (atm)	-	1.4	1
Ace. gas pressure (atm)	-	1	1

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 경도시험

열처리에 의해 코팅 피막의 밀착성이 향상되므로 열처리가 마모에 미치는 영향을 조사하기 위하여 경도의 측정이 필요하다. 따라서 무열처리재(as-sprayed)와 800°C 및 1000°C 열처리재의 경도를 측정하였다. 경도는 마이크로 비커스 경도시험기에 의해 시험하중 500gf, 하중 유지시간 15초로 하여 측정하였으며, 10회 측정 후 그 평균치를 경도(Hv)로 하였다.

2.2.2. 마모시험

본 연구에 사용한 마모 실험 장치는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 자체 제작한 Pin on Disk형의 마모시험기이다. 이 시험기에 대한 상세 내역은 별도로 보고한 바 있으므로⁸⁾ 여기에서는 간략히 소개한다.

Fig. 2에서 부하하중과 마찰력은 Load Cell (NTS Co., LCW-500K)에서 검출하여 스트레인 증폭기(Kyowa Co., DPM612)를 통한 후 A/D 변환기(Advantch Co., PCL-812PG)에 의해 디지털 신호로 변환하여 컴퓨터 저장되며 내장된 프로그램에 의해 마찰계수와 마찰거리 등을 산출하여 모니터와 프린터에 출력할 수 있도록 구성되었다.

마모시험은 고정 핀에 접촉한 코팅 시험편을 회전시키면서 소정의 하중을 가하는 면접촉 미끄럼 마찰 형식으로 실험조건을 Table 3에 나타낸다. 하중조건은 100N, 200N, 300N이며 미끄럼속도를 0.183m/s, 마찰거리는 1350m이다. 실험 환경은 실온의 공기 증과 윤활 환경이며, 윤활 환경은 회전 원판과 같이 회전하는 윤활유 챔버를 설치하여 윤활유 중에 핀과 시험편이 완전히 침지되도록 하였다. 윤활유는 양질의 API SG, SAE 10W/40을 사용하였고, 매 실험마다 윤활유를 교환하고 적정 윤활이 되도록 보충했다.

Table 3 Experimental conditions

Load (N)	Sliding distance (m)	Sliding speed (m/s)	Environment	Test temp (°C)
200, 300	1350	0.183	in air, in oil	room temp.

각 실험조건에서 부하하중(P), 마찰력(F), 마모량(W), 마찰거리(L)를 측정하여 마찰계수($\mu = F/P$), 비마멸율(specific wear rate, W/PL), 마찰동력(frictional power, μPV)을 산출하여 그 특성을 비교하였다. 여기

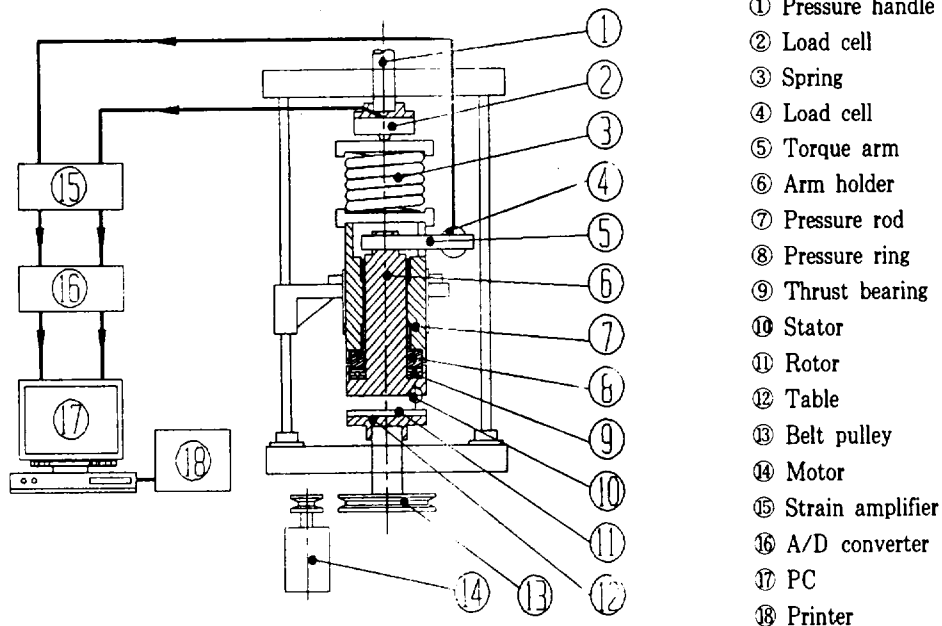


Fig. 2 Schematic diagram of wear testing machine

에서 V는 시험편의 회전속도이다. 마모량(W)의 측정
은 시험 전과 시험 후 시험편을 15분간 초음파 세척을
행하고 완전히 건조시킨 후 정밀천칭으로 5회 이상 중
량을 측정하고 그 평균치를 측정값으로 결정하였다.

그리고 마모실험 후 마모면은 금속현미경과 주사형
전자현미경(SEM)으로 정밀 관찰하였다.

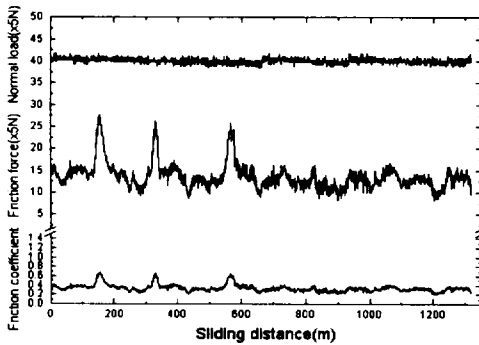
III. 결과 및 고찰

3.1. 마찰력과 마찰계수

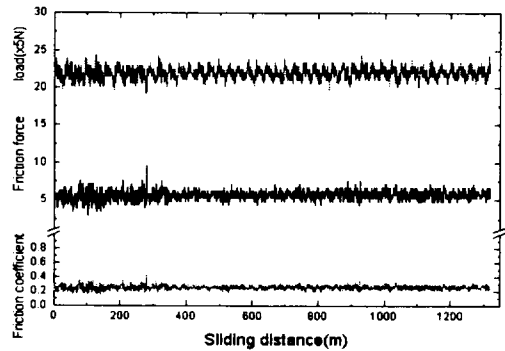
기재(S45C)와 코팅재를 200N의 하중을 가하여 공
기 중과 오일 중에서 마모시험을 행하였을 경우의 하
중, 마찰력 및 마찰계수의 변화를 Fig. 3에 나타낸다.

Fig. 3(a)에서 기재의 공기 중 마모는 작용하중이
일정해도 마찰력 변화가 심하며 오일 중에서의 마모
는 윤활작용으로 인해 마찰력이 안정되었다. 그리고
마찰계수는 공기 중에서 0.40, 오일 중에서 0.18로 윤
활에 의한 마찰계수 감소가 뚜렷하였다. Fig. 3(b)에
서 TiO₂ 코팅재의 경우는 공기 중과 오일 중 모두
마찰력이 안정되었다. 그리고 마찰계수는 공기 중에
서 0.47, 윤활 중에서 약 0.40으로 윤활에 의한 마찰
계수 감소 효과는 작으며 기재의 건 마찰상태인 공기
중의 마찰계수와 비슷하다.

Fig. 4는 100N, 200N, 300N의 하중을 가하였을 때
기재와 코팅재의 마찰계수를 나타낸다. 마찰계수는
전체 시험거리에 나타난 부분 마찰계수 값을 평균
하였다. 기재의 경우, 오일 중의 마찰계수는 공기

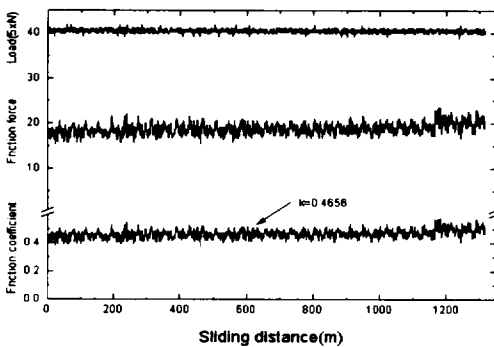


(a) in air

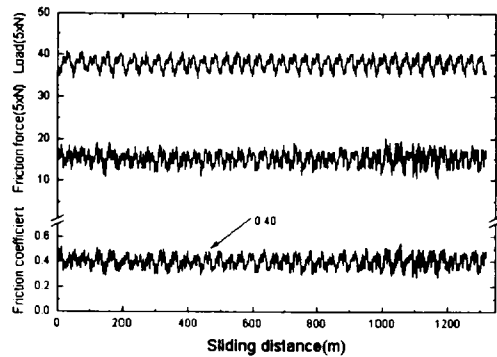


(b) in oil

(I) Substrate (S45C)



(a) in air



(b) in oil

(II) TiO₂ coating

Fig. 3 Friction force and friction coefficients with sliding distance at 200N

중의 마찰계수보다 크게 감소하지만, 코팅재의 경우 그 차이는 작다. 그리고 각 하중에서 마찰계수는 하중의 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다. 작용하중이 증가하면 마찰력도 증가하여 마찰계수는 일정한 값을 유지하겠으나 마찰이 진행되는 동안 시험편과 고정 편 사이의 진실접촉면이 수없이 변화하여 마찰력에 영향을 주게 됨으로 하중의 대소, 접촉면의 청정도 등의 영향인자들에 의해 마찰계수는 변화된다고 생각되며 이후 더욱 연구가 필요하다. 기재는 마찰마모 증 상대재인 고정 편과 함께 동종재료들의 미끄럼 접촉을 형성하고 있지만 코팅재는 세라믹과 강의 이질접촉상태로 되어 계면이 불안정하고 열전도가 나빠져 코팅재의 오일중의 마찰계수는 기재보다 크며 공기중의 마찰계수와 비슷하다.

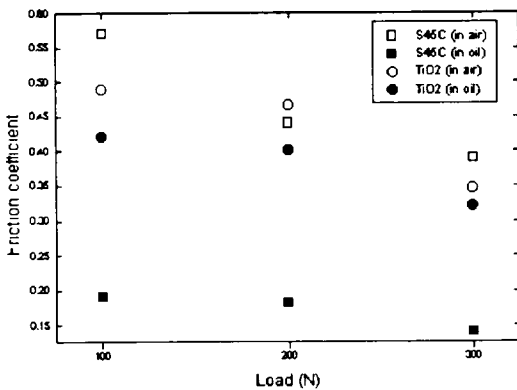


Fig. 4 The friction coefficient

결론적으로 TiO₂ 코팅재의 마찰계수는 공기 중에서는 기재보다 낮고 오일 중에서는 높아지는 경향을 나타낸다. 따라서 TiO₂코팅재는 건 마찰 상태, S45C 재는 유체마찰상태에서 각각 양호한 마찰 마모 특성을 가진다.

한편 Fig. 5는 TiO₂ 코팅재에 200N의 하중을 가하여 공기 중 및 오일 중에서 일정 마찰거리마다 마찰계수를 측정된 그래프이며, 마찰거리에 따른 마찰계수의 변화를 나타낸다. 공기 중의 마찰계수는 마찰거리에 따라 마찰계수의 변동폭이 크고 오일 중에서 변동폭이 작아 일정한 마찰 계수 값을 나타냈다. 이 원

인은 건 마찰상태인 공기 중의 경우, 피막에 내재된 기공들이 마찰마모와 함께 파괴되어 진실접촉면이 변화함으로써 마찰계수가 불규칙하게 변화되었으며, 마찰계수의 상승원인은 접촉면 사이에서 발생한 마찰열로 인하여 순간적으로 마찰계수가 상승하며 마찰계수가 상승됨에 따라 발열량은 더욱 커져 온도상승은 가속되며 평형상태의 유지가 어려워지기 때문이다. 그러나 오일중의 경우는 냉각작용에 의해 마찰열의 발생이 억제되고, 윤활에 의해 마찰저항이 감소되어 일정한 마찰계수를 유지하였다.

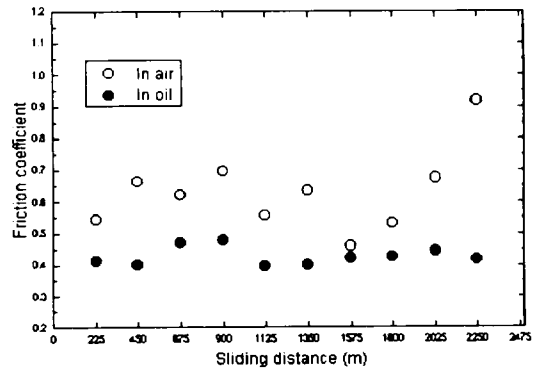


Fig. 5 Relationship between frictions and sliding distance on interrupted test

3.2. 마모량

Fig. 6은 기재와 코팅재의 공기 중 및 오일 중에서의 마모량을 나타낸다. 기재의 공기 중에서의 마모량은 코팅재에 비해 매우 크고 하중이 증가할수록 마모량도 증가하였다. 그리고 윤활 중에서의 마모량은 작용하중이 증가하면 마모량도 증가하나 그 증가폭은 매우 작다. 코팅재의 공기 중 마모의 경우에는 기재와 마찬가지로 하중의 증가에 따라 마모량이 증가하고 윤활 중에서는 공기 중보다 감소하지만 감소 정도는 매우 적다. 이는 Fig. 7에서 나타난 것처럼 코팅재의 표면 경도가 기재의 경도보다 높아 기재의 마찰마모에서 볼 수 있었던 하중의 증가에 따라 마모량이 증가하는 마모의 하중 의존성이 크게 둔화되어 마모량은 감소되지만 오일 중에서는 높은 경도에 의해 유막이 손상되어 윤활효과가 감소되고 그 결과 마모량 감소 효과는 크지 않다.

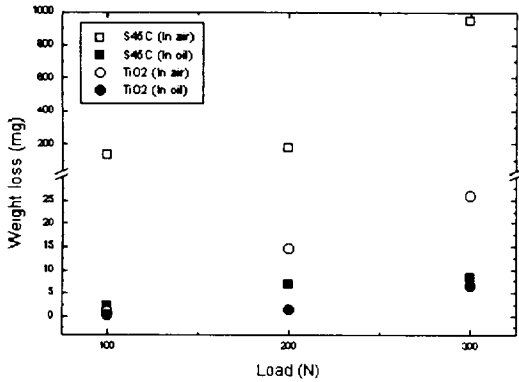


Fig. 6 Relation between load and weight loss

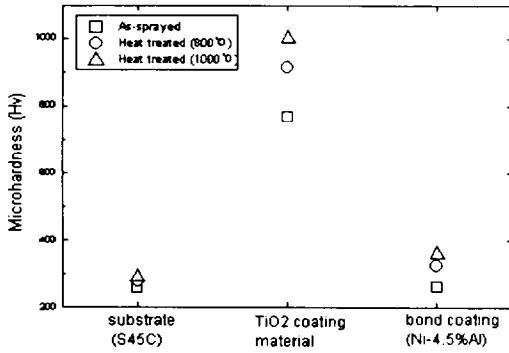


Fig. 7 The micro-hardness of S45C and coating film

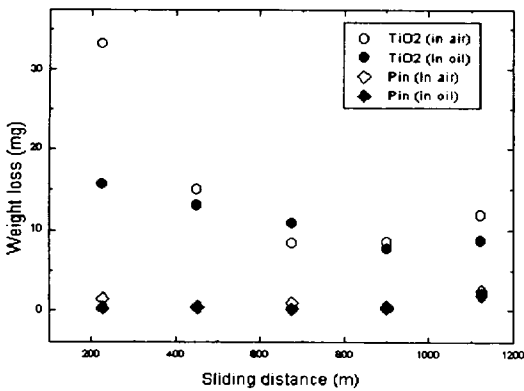


Fig. 8 The weight loss of pin

Fig. 8은 TiO₂ 코팅재와 상대재인 고정 핀의 마찰 거리에 따른 마모량의 변화를 나타낸다. 각 시험편에

200N의 하중을 가한 상태에서 미끄럼 마찰을 시켜 마찰거리 225m마다 마모량을 측정하고 비교 검토하였다. 공기 중 마찰 마모의 경우 코팅재의 초기 마모량이 매우 크며, 마찰거리 450m 이후에는 마모량이 감소되어 마찰거리가 증가해도 마모량은 비교적 일정하게 유지되었다. 한편 윤활 중의 경우는 코팅재에서 초기 마모량 증가 현상은 거의 없어 마모량이 일정하게 유지되었다.

고정 핀의 마모량은 공기 중과 윤활 중을 막론하고 매우 작고 일정하다.

3.3. 비마모율과 마찰동력

Fig. 9는 마찰거리에 따른 기계와 코팅재의 비마모율을 나타낸다. 공기 중과 윤활 중에서 200N의 하중을 가한 다음 미끄럼 마찰을 시켜 S45C재의 경우 15분마다, TiO₂재의 경우는 30분마다 마모량을 측정하여 비마모율을 산정 하였다. 공기 중에서는 마찰 초기의 비마모율이 다른 구간에 비해 매우 크나, 시간이 증가함에 따라 점차 접촉면이 안정되어 일정한 비마모율을 나타내고 있으며 이는 마찰 중에 마찰면에서 분리, 탈락된 입자들은 미소 돌기가 되어 절삭작용을 하고 어브레시브 마모를 일으켜 초기 마모량이 많아져 비마모율이 증가했다. 마찰거리가 길어지면서 마찰면 사이에서 발생한 마모 분말이 자기 윤활 및 산화에 의해 재료간의 친화력을 향상시켜 마모량이 다소 작아지고 비마모율도 점차 안정되어졌다. 윤활 중에서도 비마모율이 초기에 다소 증가하였으나 윤활 작용으로 인해 450m 이후의 비마모율은 작고 일정하게 안정된다.

Fig. 10은 100N, 200N, 300N의 하중 하에서 마찰동력을 나타낸다. 기계의 마찰동력은 공기중의 경우 하중이 증가함에 따라 마찰동력도 증가하나, 윤활 중에서는 공기 중의 경우보다 크게 감소하였다. 코팅재의 경우 하중의 증가에 따라 크게 되며 윤활 효과도 보이지 않는다. 이는 코팅재의 표면이 기재보다 불균일하여 마찰 중 탈락된 마모입자들이 미끄럼운동을 방해하므로써 큰 마찰동력이 소요되며 유체마찰 환경을 이루기 어려워 윤활효과가 작지만 코팅 피막내의 기공을 줄이고 코팅밀도를 높이면 양호한 효과를 보일 것으로 생각된다.

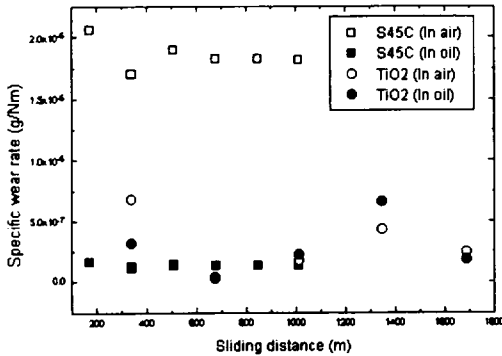


Fig. 9 Specific wear rates of specimens as function of sliding distance

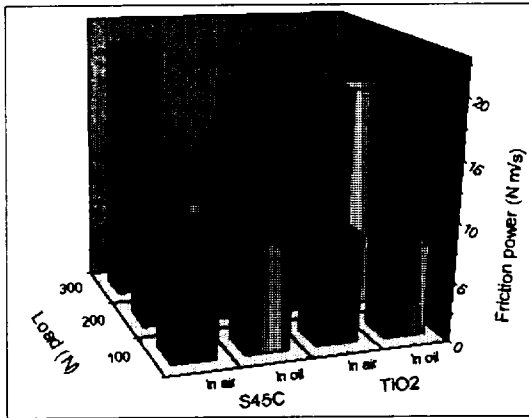


Fig. 10 The friction power

3.4. 마모면 관찰

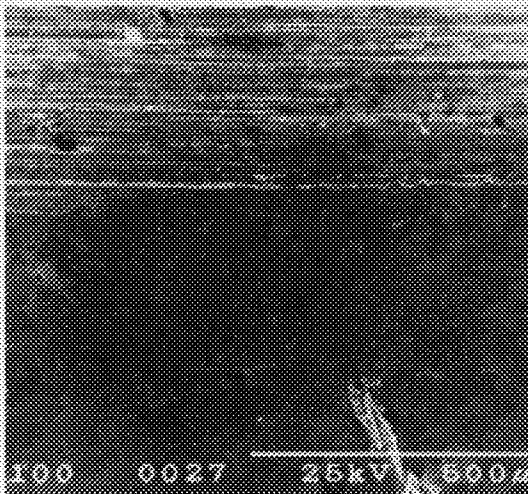
Fig. 11은 공기 중 및 오일 중에서 마모면의 형상을 나타낸다. (I)는 S45C재의 마모면, (II)는 코팅재의 마모면이다. Fig. 11(I) (a)의 S45C재에 있어서 공기 중에서의 마모면의 형상은 육안으로도 매우 거칠었으며, 마모가 진행되면서 상대 재와의 응착과 탈락으로 마모입자들이 생성되고 이 입자들에 의한 입자 마모로 굵은 줄무늬와 함께 뜯겨나가거나 파여진 흔적이 산재하여 있었으며 홈(groove)과 골(ploughing)에 마모된 파편들이 누적되어 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 덩어리 상태(cluster)의 입자들과 개개의 입자들이 활발히 이동하면서 홈이나 골을 형성하며 상대적으로 경도가 낮은 기재의 마모를

촉진시킨다. 그러나 Fig. 11(I) (b)의 윤활 환경에서는 머리카락 같은 가늘고도 연속적인 줄무늬만 관찰되었다. 마모 초기에서부터 접촉면이 윤활 환경으로 인하여 응착이 일어나기 어렵고 따라서 마모입자의 생성이 어려웠기 때문이라고 생각된다. 기재에서의 입자 탈락이라는 현상도 없기 때문에 상대적으로 경도가 높은 고정 시험편과의 접촉에 의해서만 마찰이 이루어지고 있으므로 입자에 의한 연삭 작용이 전혀 없는 것으로 사료된다. 한편, Fig. 11(II)의 코팅재의 경우 (a)는 건조마찰 상태 100N의 하중에서 실험한 것이고, (b)는 오일 중에서 100N의 수직하중을 작용하였을 때의 마모 면이다. 코팅층의 표면에 산재되어 있으나 경도가 핀보다 높기 때문에 마모 흔적 매우 작게 나타나 있으며 윤활상태에서는 마모흔을 식별하기 어렵다.

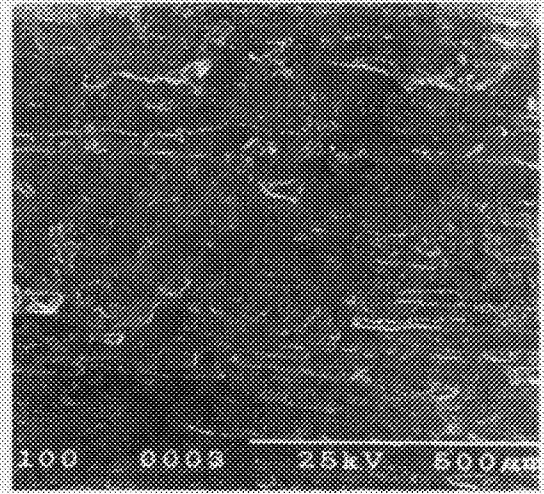
IV. 결 론

Pin on disk형 마모시험기에 의해 건조마찰 상태 및 윤활 환경에서의 S45C 탄소강과 화염용사에 의한 TiO₂ 코팅재에 대하여 마모 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. S45C재는 마찰 마모의 하중 및 경도 의존성이 매우 크며 TiO₂ 코팅재는 하중 및 경도 의존성이 적다.
2. 평균 마찰계수는 경도가 높아짐에 따라 증가하고 하중이 증가함에 따라 감소한다. 그리고 TiO₂ 코팅재의 평균 마찰계수는 공기 중에서 0.35-0.49, 오일 중에서 0.32-0.42 정도이다.
3. 마모 저항은 공기 중에서는 TiO₂ 코팅재가 우수하고 오일 중에서 S45C재가 우수하다. 그리고 마찰 초기에 마모량이 현저하게 증가하며 시간이 경과함에 따라 마모량은 점차 감소하여 일정해지는 경향을 보인다.
4. 마모면의 양상은 공기 중은 응착에 의한 마모 입자의 연삭 작용에 의해 급격한 마모가 진행되고 있음이 관찰되었고 윤활 환경에서는 윤활에 의한 응착의 저하로 인하여 접촉 마모 현상만 관찰되었다. 세라믹 코팅층은 마모의 영향이 거의 없다.

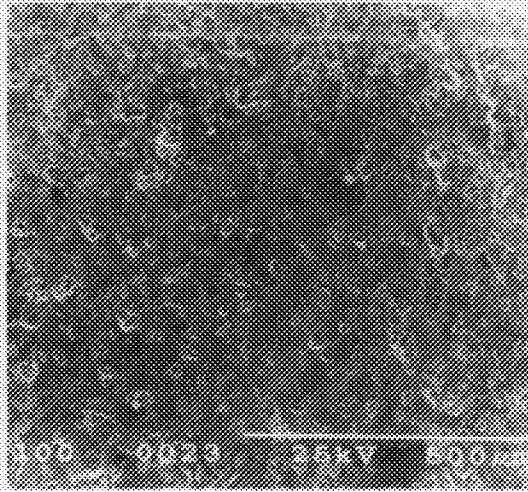


(a) In air (100N)

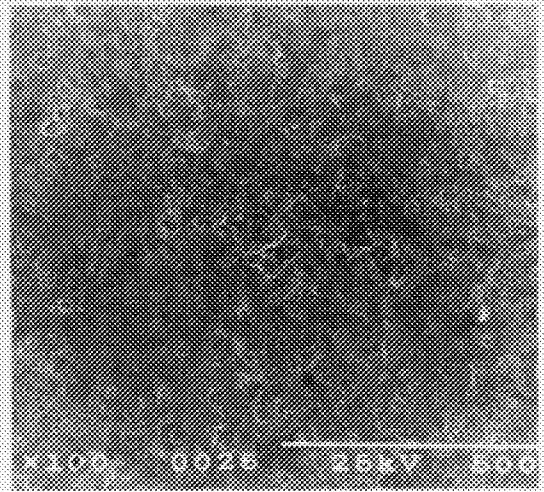


(b) In oil (100N)

(I) Substrate (S45C)



(a) In air (100N)



(b) In oil (100N)

(II) TiO₂ coating material

Fig. II Wear surfaces

참고문헌

1) 冲猛雄, 1980, "表面改質による材料の高性能化技術", Boshoku Gijyutsu, Vol. 39, No. 4, pp. 201-210.
2) 손요경, 어구현, 노병오, 1996, "기능성 용사피막 용

용 현황", 기계의 재료, 제8권, 4호, pp. 82-94.
3) M. Nakagawa, 1997, "Recent Trends in Thermal Spray Technology", Jour. of Japan Thermal Spraying Society, Vol. 34, No. 3, pp. 147-153.
4) K. Takeda, 1998, "Recent Development of Science

- and Technology in Plasma Spraying". Jour. of Japan Thermal Spraying Society, Vol. 35, No. 1, pp. 4-12.
- 5) S. Kuroda, T. Dendo, and S. Kitahara, 1995, "Quenching Stress in Plasma Spraying Coating and Its Correlation with the Deposit Microstructure", Jour. of Inter. Thermal Spraying Society, Vol. 4, No. 1, pp. 75-84.
 - 6) K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo, T. Sonoda, 1997, "Enhancement of Adhesion Strength of Ceramic Coating Plasma-Sprayed onto Ceramic Substrate by Heat Treatment", Jour. of Japan Thermal Spraying Society, Vol. 34, No. 3, pp. 120-126.
 - 7) T. W. Clyne and S. C. Gill, 1996, "Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion", Jour. of Inter. Thermal Spraying Society, Vol. 5, No. 4, pp. 401-418.
 - 8) 김귀식, 오맹중, 김성익, 고장권, 1997, "Ni-4.5%피복강재의 마모특성", 제주대학교 산업 기술연구소 논문집, 제8권, 제1호, pp. 1-10.
 - 9) 오맹중, 오창배, 김귀식, 1998, "세라믹 용사된 S45C 강재의 기계적 특성 및 피로강도", 한국해양공학회지, 제12권, 1호, pp. 32-38.
 - 10) 이영제, 1996, "미끄럼환경의 변화에 따른 Si₃N₄의 마멸거동", 대한기계학회논문집 (A), 제20권, 제6호, pp. 1753-1761.