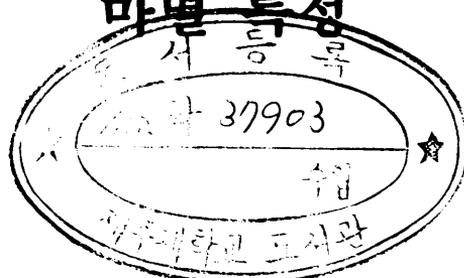


D  
ETP.44  
0379t

博士學位論文

# TiO<sub>2</sub> 세라믹 용사 코팅재의 강도 및

마멸 특성



濟州大學校 大學院



제주대학교 중앙도서관  
機械工學科  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

吳 孟 鍾

1998年 12月

# TiO<sub>2</sub> 세라믹 용사 코팅재의 강도 및 마멸 특성

指導教授 金 貴 植  
吳 孟 鍾

이 論文을 工學博士學位 請求論文으로 提出함



吳孟鍾의 工學博士學位 論文을 認准함

審査委員長	_____	인
委 員	_____	인

濟州大學校 大學院

1998年 12月

# Strength and Wear Characteristics of TiO<sub>2</sub> Ceramic Sprayed Steel

Maeng-Jong Oh

(Supervised by professor Gui-Shik Kim)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

DECEMBER 1998

# 목 차

Abstract .....	1
I. 서 론 .....	4
1. 연구의 배경 .....	4
2. 연구의 목적 및 필요성 .....	6
II. TiO <sub>2</sub> 용사 코팅재의 강도 및 AE 특성 .....	10
1. 서 언 .....	10
2. 실험 장치 .....	11
3. 실험 재료 및 방법 .....	13
3.1 시험편 .....	13
3.2 실험 방법 .....	17
4. 실험 결과 및 고찰 .....	20
4.1 피막 특성 평가 시험 .....	20
4.2 AE 특성 .....	27
5. 결 언 .....	31
III. TiO <sub>2</sub> 용사 코팅 피막의 열응력 해석 .....	32
1. 서 언 .....	32
2. 이론 해석 .....	34
2.1 유한 요소법에 의한 열전달 해석 .....	34
2.2 열응력 해석 .....	36
3. 수치해석 .....	38
4. 결 언 .....	45

IV. TiO <sub>2</sub> 용사 코팅재의 피로특성 .....	46
1. 서 언 .....	46
2. 시험재료 및 실험 방법 .....	47
2.1 시험편 .....	47
2.2 피로시험 .....	48
3. 실험 결과 및 고찰 .....	49
3.1 S-N 선도 .....	49
3.2 파괴 기구 관찰 .....	55
4. 결 언 .....	58
V. TiO <sub>2</sub> 용사 코팅재의 마멸 특성 .....	59
1. 서 언 .....	59
2. 실험 장치 .....	60
2.1 마멸 시험기 .....	60
2.2 시험편 .....	65
3. 실험 방법 .....	67
3.1 마찰력과 마찰계수의 산출 .....	68
3.2 마멸량과 비마멸량의 측정 .....	69
3.3 마찰동력 .....	69
4. 실험 결과 및 고찰 .....	69
4.1 마찰계수의 변화 .....	69
4.2 하중에 따른 마멸량 및 비마멸율 변화 .....	80
4.3 마찰동력 .....	85
4.4 SEM 관찰 .....	89
5. 결 언 .....	94
VI. 결 론 .....	95
참고 문헌 .....	98

## 표 차례

### II. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅재의 제작 및 피막 특성

Table II -1 Chemical composition of S45C (wt %)	13
Table II -2 Blasting conditions	13
Table II -3 Spraying conditions	
(a) Frame spraying	14
(b) Plasma spraying	14
Table II -4 Heat treatment condition.	14
Table II -5 Variation of micro hardness by heat treatment	22
Table II -6 Mechanical properties of sprayed specimens	25

### III. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅피막의 열응력 해석

Table III-1 Physical properties of materials used for heat stress analysis	40
Table III-2 Mechanical properties of materials used for thermal stress analysis	40

### V. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅재의 마멸 특성

Table V-1 The chemical composition and mechanical properties of specimens	
(a) Chemical composition (wt.%)	65
(b) Mechanical properties	66
Table V-2 Experimental conditions	67
Table V-3 Heat treatment conditions	67

## 그림 차례

II. TiO <sub>2</sub> 용사 코팅재의 제작 및 피막 특성	
Fig. II-1 General view flame spray apparatus. ....	12
Fig. II-2 General view plasma spray apparatus. ....	12
Fig. II-3 The microstructures of coating layer.	
(a) Flame sprayed specimen .....	15
(b) Plasma spraying materials .....	16
Fig. II-4 The shapes and dimensions of test specimens(unit:mm).	
(a) Test specimen of adhesive strength .....	18
(b) The test specimens of tensile strength .....	18
Fig. II-5 Basic principle of the acoustic emission method. ....	19
Fig. II-6 The variation of micro hardness. ....	21
Fig. II-7 The variation of microhardness according to heat treatment temperature. ....	22
Fig. II-8 The adhesive strength. ....	24
Fig. II-9 The variation of coating density and porosity according to spraying distance. ....	24
Fig. II-10 Tensile characteristics of test specimens. ....	26
Fig. II-11 The surface cracks of TUC specimen under tensile test. ....	26
Fig. II-12 Relation between stress-strain diagram and AE signals (amplitude). ....	28
Fig. II-13 Relation between stress-strain diagram and AE signals(event). ..	29
Fig. II-14 Relation between stress-strain diagram and AE signals(energy). ..	30
III. TiO <sub>2</sub> 용사 코팅피막의 열응력 해석	
Fig. III-1 Finite element model used for thermal stress analysis. ....	40
Fig. III-2 Variation of substrate temperature and coating thickness during spraying procedure. ....	41

Fig.III-3	Variation of substrate temperature during cooling procedure. ....	42
Fig.III-4	Residual stress distribution of ceramic coating	
	(a) Stress distribution in the top layer of coating .....	43
	(b) Stress distribution in the bottom layer of coating .....	43
Fig.III-5	Deformed configuration by thermal stress	
	(a) View of X-Y-Z axis (unit=meter) .....	44
	(b) View of X-Z axis .....	44
	(c) View of Y-Z axis .....	44
IV.	TiO <sub>2</sub> 용사 코팅재의 피로 특성	
Fig.IV-1	The shape and dimension of test specimen(mm). ....	47
Fig.IV-2	The rotary bending fatigue testing machine. ....	48
Fig.IV-3	S-N curve of fatigue test in air.	
	(a) Inclusion of coating layer .....	51
	(b) Exception of coating layer .....	51
Fig.IV-4	S-N curve of fatigue test in 3% NaCl solution.	
	(a) Inclusion of coating layer .....	52
	(b) Exception of coating layer .....	52
Fig.IV-5	Comparison for S-N curve of bond coating specimens in air and in 3% NaCl solution.	
	(a) Inclusion of coating layer .....	53
	(b) Exception of coating layer .....	53
Fig.IV-6	Comparison for S-N curve of ceramic coating specimens in air and in 3% NaCl solution.	
	(a) Inclusion of coating layer .....	54
	(b) Exception of coating layer .....	54
Fig.IV-7	Photograph of cross section in air .....	56
Fig. 8	Fractograph for TUC specimen in 3% NaCl solution.	
	(a) Occurrence of corrosion pits .....	56

(b) Growth of corrosion cracks. ....	57
(c) Fracture by growth of cracks. ....	57

## V. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅재의 마멸 특성

Fig.V-1 Flow diagram of friction test machine. ....	63
Fig.V-2 Block diagram of friction testing machine. ....	64
Fig.V-3 The shape and dimension of specimen(mm). ....	66
Fig.V-4 Calibration of friction force. ....	68
Fig.V-5 The friction coefficient as a function of load(S45C). ....	71
Fig.V-6 The friction coefficient as a function of load. ....	74
Fig.V-7 Variation of friction coefficient and friction power for applied normal load (plasma spraying).	
(A) As-sprayed specimens ....	75
(B) heat treated specimens(800°C) ....	76
(C) heat treated specimens(1000°C) ....	77
Fig.V-8 Friction coefficient of flame coating specimens. ....	78
Fig.V-9 Friction coefficient of plasma coating specimens. ....	78
Fig.V-10 Friction coefficient as a function of sliding distance 150N. ....	79
Fig.V-11 Relation between load and weight loss. ....	81
Fig.V-12 Weight loss. ....	82
Fig.V-13 Specific wear rate. ....	82
Fig.V-14 Relation of weight loss and sliding distance. ....	84
Fig.V-15 specific wear rate. ....	85
Fig.V-16 The friction power. ....	87
Fig.V-17 The variation of friction power applied on sliding distance. ....	87
Fig.V-18 The friction power. ....	88
Fig.V-19 Wear surface of S45C specimens. ....	91
Fig.V-20 Wear surface of As-sprayed specimens. ....	92
Fig.V-21 Wear surfaces of 1000°C treated specimens. ....	93

## Abstract

The purpose of this study is to investigate the strength and wear characteristics of S45C carbon steel with thermal sprayed coating layers of under coating(Ni-4.5%Al) and top coating(TiO<sub>2</sub>).

The first work investigated the effect of spraying condition on the mechanical properties of coating layer. Ni-4.5%Al powder and TiO<sub>2</sub> ceramic powder were sprayed on the S45C carbon steel substrate under the various spraying distance. And the heat treatment of sprayed specimens was carried out in vacuum 10<sup>-5</sup> torr. Treatment temperatures were 800°C and 1000°C. Holding time was 15 minutes at each treated temperature. The mechanical properties such as microhardness, adhesive strength, coating density, porosity and tensile strength were tested under the various spraying and heat treatment conditions above mentioned.

The microhardness of Ni-4.5%Al coating layer was superlative at spraying distance of 150mm and the adhesive strength and the coating density at spraying distance of 100mm. Regarding heat treatment temperature, Ni-4.5%Al coating layer was superlative at 800°C and TiO<sub>2</sub> ceramic coating layer at 1000°C. The tensile strength of the ceramic coated steel depended mainly on the strength of substrate.

The second work was to develop a numerical method for analyzing the transient heat transfer and evaluating the residual stress. The analysis of heat transfer and thermal stress by three-dimensional finite element method. In order to improve the mechanical properties of thermal sprayed ceramic coating layer, the accurate and effective analysis of heat transfer and thermal stress

was essentially required.

The third work was to investigate the fatigue strength of  $\text{TiO}_2$  ceramic coated steel in air and in 3% NaCl solution.

Fatigue strength of  $\text{TiO}_2$  ceramic coated steel in the air was larger than that of the substrate due to blasting and constraint surface of plastic deformation effect. The corrosion fatigue strength of the ceramic coated steel was larger than that of substrate in a low stress region and will be increased if the adhesive strength of coating layer is improved. In corrosion fatigue process, corrosion pits were initiated at the interface between the under coating layer and the substrate. Subsequently, cracks were initiated from pits and grew into the substrate.

The last work was to investigate the wear behaviors of a  $\text{TiO}_2$  ceramic coated steel. The types of friction were dry sliding contact and lubricating sliding contact. The wear characteristics were experimentally studied using the wear testing machine of pin-on-disk type. This new manufactured wear testing machine of pin-on-disk type not only can dispose all the data through computer but test the ball-on-disk type and experiment under the lubrication environment or erosion environment.

The mean value of friction coefficient of S45C material was 0.39 to 0.57 in the air and 0.14 to 0.19 in the lubricating oil. That of ceramic coated steel was 0.35 to 0.49 in the air and 0.32 to 0.42 in the lubricating oil. The friction coefficient was decreased according to the increase of the load. The friction coefficient of heat treatment specimens was lower than that of as-sprayed specimens in the air. Also, in the case of heat treatment specimens, wear resistance was more improved in the air than in the lubrication environment.

The wear amount was also increased in proportion to the load. In the beginning, the wear amount was remarkably increased, but as time goes by, it kept somewhat even. And the wear amount was remarkably decreased in the

air as well as in the lubrication environment. The wear amount of  $\text{TiO}_2$  material was much less than that of S45C material.

Specific wear rate of S45C material was  $10^7$  to  $10^6$  and that of ceramic coated steel was  $10^9$  to  $10^8$ . The main wear mechanism was found to be the abrasive and the adhesive wear, and they occurred in the mixed state.



# I. 서론

## 1. 연구의 배경

용사법은 1908년경 Dr. M. U. Schoop에 의해 용사에 대한 착상을 얻게 된 이래 1910년경에 독일 및 스위스에서 용사장치가 개발되었다. 이 시기의 용사장치는 관상코일에서 가열된 압축공기가 용융 상태의 아연을 금속의 표면에 분사하여 부착시키는 용탕법과 금속선을 고온의 화염으로 녹여 압축공기에 의해 분사하는 용선식 용사장치가 주류를 이루었으나, 원리적으로는 현재와 거의 다를 바 없었다. 그리고 분말식 용사장치도 이미 이시기에 제안되었다[1].

1920년경에는 미국을 비롯한 여러 나라에서 용사장치에 대한 연구가 시작되고 점차 실용화되어 산업에 적용되기에 이르렀다. 그러나 1942년까지의 용사장치에 대한 세계의 주류는 가스 용선식 용사장치였다.

1950년 이후, 용해아세틸렌이나 고압 프로판가스의 제조가 가능해지면서 급속하게 가스 용선식 용사장치 및 가스분말식 용사장치가 급증하였으며, 미국에서는 자유합금 용사재료의 개발이나 플라즈마 용사장치의 개발에 의한 초산화물( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_3$ )이나 초경물질(WC)등도 용사가 가능하게 되었다. 특히 연료와 산소의 혼합 가스에 스파크플러그로 점화하여 용사재료를 폭발화염과 같은 속도로 기재에 충돌시켜 용사피막을 형성하는 폭발용사(Detonation spraying)의 방법이 이 시기에 개발되었다.

1960년에는 MIT에서 플라즈마 발생기 제작에 성공하여 열원으로서 플라즈마를 이용할 수 있게 되었으며 1970년대 이후가 되면서 감압용기내에서 용사를 함으로써 산화가 억제되어 용사피막의 성능이 향상되는 감압 플라즈마 용사, 선폭 용사(wire explosion spraying), 고속 화염 용사(high velocity oxy-fuel spraying), 수 플라즈마 용사(water stabilized plasma spraying), 인덕션 플라즈마 용사(induction plasma

spraying)장치 등이 개발되었다. 그리고 용사장치는 더욱 발달하여 아크 플라즈마보다 더 높은 에너지 밀도를 가진 레이저를 에너지원으로 하는 레이저 용사가 실용화되어 기능성이 높은 용사피막을 제작할 수 있게 되었다[2].

코팅 기술은 크게 습식법과 건식법으로 분류되며 습식법은 액상에서 각종 화학 반응에 의해 재료 표면에 석출하는 현상을 이용하는 방법이며, 액상의 종류에 따라 수용액, 용융염, 유기용매를 이용하는 방법으로 분류할 수 있다. 그리고 건식법은 기상에서 수송과 반응에 의해 행해지기 때문에 PVD(물리 증착법), CVD(화학 증착법), 용사법 등으로 분류되며 각종 재료의 방식이나 육성 등에 응용되는 표면 개질기술의 유력한 수단으로 각광받으며 선단재료의 개발을 위해 주목받게 되었다. 표면개질기법 중 용사 법은 화염용사법(flame spraying), 플라즈마 용사법(plasma spraying) 등으로 분류되며, 화염용사법은 기체연료인 아세틸렌(또는 프로판)과 산소를 연소시키면 가스는 고온으로 가열되고 팽창되어 노즐을 통하여 고속으로 분사되며 공급된 분말상의 재료는 이 고온기체 속에서 녹으면서 금속의 표면에 고속으로 분사되고 적층되어 피막을 형성시키는 기법이다. 그리고 플라즈마 용사법은 음극과 양극 사이에 전기를 통하고 여기에 가스(Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He)를 통과시키면 가스는 가열과 분해에 의해 팽창되고 이온화를 일으켜 초고온(10000-15000℃) 플라즈마로 되면서 고속으로 노즐을 통하여 분사되어 분말상의 재료가 플라즈마 속에서 녹으면서 적층되는 기법이다[3].

용사법은 재료의 선택범위가 다양하고 소재의 형상이나 치수의 제약을 덜 받으므로 우주·항공, 전자기기, 원자력발전 등 첨단 공업분야뿐만 아니라 종래의 공업 분야에서도 적용 범위가 확대되고 있다[4]. 이제까지의 세라믹 용사는 주로 내열성 내마모성 및 내식성 등의 개선을 목적으로 이용되고 있으나 세라믹 피막의 특성은 순간적으로 일어나는 용사 과정에서 세라믹 분말은 고온의 액상에서 급랭되는 심한 열적 변화로 인해 열역학적으로 안정치 못한 결정상이나 비정질상으로 남아있는 경우가 많게 되고 이들은 본래의 세라믹에 비해 강도나 경도면에서 낮은 특성치를 나타내게 되며 피막에는 급랭에 의해 잔류응력 및 미세 균열이 생길 수도 있다. 그리고 이질재료인 기재와 코팅층 사이의 낮은 결합력으로 인한 계면 박리가 생기며 용사 과정이 안정되더라도 그 과정 자체가 순간적이고 찰나적이어

서 온도, 용사거리, 분말의 공급속도 등의 국부적인 변화가 불완전한 용융을 발생시켜 피막에 기공을 생성시켜 기계적 특성이 저하되는 결점을 가지고 있다[5]. 세라믹 용사피막은 단열·내열·내고온 부식성의 향상을 위하여 항공기용 제트엔진의 연소실 내벽, 밸브류, 로켓의 연료분사노즐 터빈 블레이드 등에  $ZrO_2$ 계 피막을 사용하고 있으며, 내부식성이 요구되는 펌프류, 제트엔진의 컴프레서 등에 W-C, TiC,  $Cr_2O_3$ 계 피막이 적용되고 있다. 그리고 내마멸성이 요구되는 기계 요소에는  $Al_2O_3$ 계 피막을 적용하여 세라믹 재료가 가지는 고경도에 의해 내마모성의 향상을 도모할 수 있어서 마찰·마멸이 문제시되는 기계요소에서의 적용에 대한 전망을 밝게 하고 있다[6]. 특히 재래의 윤활기술을 적용하기 어려운 원자력, 우주산업 등과 같은 분야에 절대적으로 필요하다[7]. 그러나 세라믹의 우수한 내마멸성에도 불구하고 세라믹의 마찰·마멸에 대한 연구는 접촉형태 및 실험 조건이나 환경에 따라 마찰·마멸에 대한 특성의 차이가 크며 대부분의 연구도 특정 영역에서만 이루어지고 있어서 포괄적인 세라믹 재료의 마멸거동에 대한 연구는 부족한 실정이다.

또한 용사과정의 재현성, 각 용사층간의 결합력, 기공률 등의 많은 문제점도 가지고 있는데, 국내에서 용사기술을 산업에 효과적으로 적용하기 위한 학문적인 관점에서의 연구가 시작된 것은 비교적 최근의 일이다. 1980년경부터 학계 및 산업계에서 피막의 제조 및 잔류 응력, 밀착성, 마찰·마멸특성 및 거동 등에 관하여서는 적극적으로 연구되고 있다. 그러나 용사 코팅재의 피막 특성 및 정적강도 특성, 피로 강도 등의 동적 강도에 관한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다.

## 2. 연구의 목적 및 필요성

최근 점점 가혹한 환경이나 조건하에서 기계 및 구조물의 작동이 요구됨에 따라 이들 구성 부재의 표면에 소재와 다른 성질을 부여해서 환경을 극복하는 방법으로 표면개질기술이 주목받고 있다. 그 중 세라믹 용사 기술은 재료를 플라즈마 등의 고온 화염으로 용융시키고, 용융된 입자를 빠른 속도로 가속시켜, 기재 위에 0.1~1.0mm 두께의 피막을 형성시키는 기술로서 바탕 재료에 관계없이 용사피막의

특성을 활용할 수 있다[8].

용사코팅은 다른 방법에 비해 소재 형상의 제약이 적어 대형 제품 및 형상이 복잡한 제품에 대한 피복이 용이하고 설비 구성이 간단하다. 그리고 용사작업이 용이한 특징을 가지고 있으므로 공업적으로 널리 이용되고 있다[9].

용사재료 중 세라믹은 뛰어난 열적, 기계적 특성으로 인해 기계구조용 재료로 널리 사용되고 있다. 특히 경사기능을 부여할 수 있는 특징을 갖고 있으므로 우주·항공 등의 첨단 산업분야에 연구가 폭넓게 진행되고 있다[10]. 그 중에서도  $TiO_2$  세라믹은 내마모성을 비롯한 내열, 내식 등의 기계적 특성뿐만 아니라 전자기적인 특성이 뛰어나 가장 광범위하게 사용되는 재료이다.

이제까지의 세라믹 용사는 주로 내열성 내마모성 및 내식성 등의 개선을 목적으로 각종 산업에 널리 이용되고 있으나 아직도 해결해야 할 많은 과제를 안고 있다. 그 중에서도 가장 큰 문제점은 소재와 코팅층 사이의 낮은 결합력이다. 기재인 금속과 세라믹 피막 사이의 결합 기구는 기재의 표면 거칠기에 의한 기계적인 결합이므로 금속에서와 같은 만족할 만한 결합력을 얻는 것은 어렵다. 이러한 낮은 결합력은 가혹한 환경 하에서 박리를 일으키는 직접적인 원인이 되어 용사 제품의 신뢰성과 내구성을 떨어뜨리는 원인이 된다. 그리고 세라믹 피막은 용사입자가 기재에 충돌하여 평편, 응고, 냉각되는 과정을 통해 형성되므로 이러한 가열과 냉각 과정에서 재료 자체의 변화는 물론 재료 내부의 온도 구배, 양 재료의 물성차, 특히 열팽창계수의 차이에 의해 열응력이 발생하며 이들은 용사 후 재료 내부에 잔류응력으로 남게 되어 피막의 박리를 일으키는 주요 원인이 된다. 그리고 이질 재료인 기재와 코팅층 사이의 낮은 결합력도 계면박리의 원인이며 용사과정이 안정되더라도 그 과정 자체가 순간적이어서 온도, 용사 거리, 분말의 공급 속도 등의 국부적인 변화가 불완전한 용융을 발생시켜 피막에 기공을 생성시켜 기계적 특성이 저하되는 결점을 가지고 있다[11].

한편, 기계는 수많은 기계요소들로 구성되며 각 기계 요소들은 상호 접촉하면서 목적인 운동을 반복 수행하므로 마찰·마멸은 항상 수반된다. 기계 요소의 마찰·마멸 현상은 진동과 소음을 유발하며 나아가서는 기계 동작의 정밀도 및 정확도를 저하시키는 원인이 되기도 한다[12]. 비록 윤활유를 사용할지라도 경계윤활 상

태의 경우 고체마찰이 혼합되기 때문에 건식 미끄럼 운동과 동일한 거동이 일어난다. 이러한 거동은 고속 고하중화되어 갈수록 심화되므로 최근의 연구들은 금속 재료의 표면에 목적하는 효과를 발휘할 수 있는 세라믹을 코팅하여 재료의 표면 특성을 향상시키기 위해 노력하고 있다[13].

재료의 표면경화 및 내마모성을 향상시키는 세라믹 재료는  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  등 여러 가지가 있지만, 그 중에서도  $TiO_2$  세라믹은 내마모 및 내식성이 우수하여 pump seals, bearing sleeves, propeller shaft 등에 널리 적용되고 있다.

금후 세라믹 용사재를 구조부재에 이용하기 위한 내구성과 신뢰성의 확보를 위해서는 용사공정의 재현성을 높이고 기재와의 결합력 증대, 잔류응력의 평가 및 제어에 대한 체계적인 연구가 시급한 실정이다. 그리고 상대운동을 하는 기계 및 기구에 용사피막이 적용되기 위해서는 반복부하에 대한 특성, 즉 피로특성의 평가 및 마멸에 대한 평가가 필수적이나 세라믹 코팅재의 피로 및 마멸 특성의 평가에 대한 학문적인 연구는 CVD, PVD법에 치우쳐 있고 용사 코팅재의 강도 일반에 관한 학문적인 연구가 적은 것이 실상이다[14].

따라서 본 연구는 탄소강 S45C를 기재로 화염 용사 및 플라즈마 용사코팅에 의해 다양한 제작 및 열처리 조건에서 세라믹 용사 코팅재를 제작하여 용사공정의 재현성 및 신뢰성을 높이기 위한 강도 특성 및 AE 특성을 평가하였다. 아울러 용사과정에서 발생하는 피로강도의 영향인자를 파악하고, 열처리에 따른 세라믹 용사 코팅재의 피로강도와 피로파괴기구를 조사하였다. 그리고 자체 설계·제작한 마멸시험기에 의해 마멸특성을 평가하였다.

본 연구는 모두 6장으로 구성되어 있으며 각 장의 내용을 요약하면 다음과 같다.

제1장에서는 서론으로서 용사 기술의 이용과 문제점, 본 연구의 목적과 필요성 등을 기술하였다.

제2장에서는 코팅강재의 제작 및 기계적 특성에 관한 것으로서 용사거리 및 열처리 온도의 변화에 따르는 용사피막의 경도, 밀착강도, 인장강도의 변화를 실험에 의하여 구명하고 AE시험과 비교·해석함으로써 최적의 용사조건을 도출하여 용사의 재현성을 높였다.

제3장에서는 유한요소 수식화를 이용하여 세라믹 용사시 열전달 해석과 코팅층

에 발생하는 잔류응력을 해석할 수 있는 수치해석 프로그램의 개발에 관한 것으로서 3차원 유한요소 프로그램에 의해 코팅과정 동안의 기재의 온도 변화 및 코팅층의 잔류 응력을 평가하였다.

제4장에서는 피로 특성의 평가를 위하여 대기 중 및 부식환경 하에서 회전굽힘 피로시험기에 의해 피로 시험을 행하고 피막 및 열처리 온도가 피로 강도에 미치는 영향을 고찰하였다.

제5장에서는 마멸 특성의 평가를 위하여 자체 제작된 마찰·마멸시험기에 의해 마찰계수, 마찰력, 마멸량을 측정하고 이를 토대로 비마멸율, 마찰동력을 산출하여 코팅 및 열처리에 따른 마멸 특성을 구명하였다.

제6장은 결론으로서 본 연구의 전체 내용을 요약하고 각 장에서 얻어진 결과들을 정리하였다.



## II. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅재의 강도 및 AE 특성

### 1. 서 언

용사법에 의해 제작된 용사피막은 그 기계적 특성에 있어서 용사변수들에 의해 영향을 받는다. 그러므로 사용 환경이나 재료에 따른 적절한 용사 조건의 선정은 용사 공정에 있어서 가장 중요한 조건이다[15].

용사 공정은 크게 전 처리, 용사, 후 처리로 구분된다. 그 중 전 처리는 기재의 표면에서 이물질을 제거하는 청정(cleaning), 재료의 표면에 거칠기를 조성하는 블라스팅(blasting), 본드 코팅으로 구분된다.

블라스팅은 이물질의 제거 및 표면 거칠기의 조성에 의해 기재와 용착금속 사이의 밀착력 향상의 이점을 살릴 수 있어서 널리 이용되고 있다. 블라스팅 작업에 사용되는 입자로는 그릿(grit), 모래(sand), 쇼트(shot) 등을 사용하여 습식과 건식의 방법으로 작업을 행하며 용사에는 주로 건식을 사용한다[16].

본드코팅(bond coating)은 기재와 본 코팅과의 사이에 그 중간층을 형성하여 열팽창 계수의 차이에 기인하는 응력을 최소화하여 계면의 박리현상을 억제하고 결합력을 향상시키기 위하여 실시한다. 용사 코팅에 사용되는 본드 코팅 재료는 주로 Mo, Ni-Cr-Al, Ni-Al, Ni-Al-Mo 등이 사용된다.

상기의 전 처리 이 외에도 산소 및 열원가스의 압력과 유량, 용사거리, 용사분말의 송급량 등 많은 용사변수가 있다. 그 중에서도 용사거리는 용사재의 품질을 결정하는 중요한 변수이다. 이러한 일련의 전 처리 작업은 용사 피막의 밀착성 향상에 큰 영향을 미치므로 전 처리의 중요성이 더욱 강조되고 있다[17].

한편 용사피막의 밀착 강도를 평가하는 방법으로는 열충격 시험, 이로우전 시험 등이 사용되고 있으나 최근에는 물질 내부에서 기계적 변형이 일어날 때 발생하는 탄성파를 검출하는 AE(acoustic emission)법을 사용하여 밀착 강도 및 피막의 박리와 균

열 거동을 해석하고 있다. 코팅 피막과 기재의 박리는 그 과정에서 AE를 방출하며 이 AE신호들은 재료의 미세조직과 변형 과정에 따라 다른 거동을 보인다. 따라서 박리 부분에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있으므로 밀착 강도의 평가를 위한 방법으로 유용하게 쓰여진다[17]. 밀착 강도를 개선, 향상시키는 또 한가지 요소는 피막의 열처리이며, 1000℃로 가열하면 약 10배 정도의 밀착 강도 증가를 보고하는 등, 다양한 조건 및 방법에 의한 열처리가 연구되고 있다[22].

따라서 본 장에서는 용사거리 및 열처리 온도를 달리하여 제작한 코팅 시험편에 대하여 경도, 기공률, 밀착강도, 인장강도 등의 기계적 특성을 고찰하려 한다. 그리고 인장 시험 중에 발생하는 AE 신호를 검출하여 계면박리가 발생할 때의 피막의 파괴거동을 구명하고, 열처리가 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

## 2. 실험 장치

용사 시험편을 제작하기 위해 사용한 화염 용사 및 플라즈마 용사장치를 Fig. II-1과 Fig. II-2에 나타낸다.

Fig. II-1은 화염 용사장치(METCO Co.,5PⅡ)인데, gas control unit, gas flow meter, thermo spray gun 등으로 구성된다. 산소 및 연료(아세틸렌)가스는 gas control unit 및 gas flow meter에 의해 용사에 필요한 적당한 압력과 유량으로 조절되어 spray gun 내부로 공급된다. 용사건 내부로 공급된 산소 및 연료가스를 불꽃에 의해 점화하여 연소시키면 가스는 3100℃ 내외의 고온의 화염으로 가열되고 팽창되면서 노즐을 통하여 빠르게 분사된다. 그리고 공급된 세라믹 분말은 고온의 기체 속에서 녹으면서 50~60m/sec의 빠른 속도로 날아가 기재에 부딪쳐 편평되면서 적층되어 피막을 형성하게 된다.

Fig. II-2는 플라즈마 용사장치(METCO Co.)로서 spray gun, powder feed unit, heat exchanger, power supply unit 등으로 구성된다. powder feed unit 내의 파우더는 중력, 유동성, 압력차와 이송가스를 이용하여 용사장치로 이송된다. 노즐의 음극과 양극 사이에서 발생하는 아크 열에 의하여 1차 가스인 질소가 이온상태로 분해되었다가 다시 재결합할 때 플라즈마를 형성한다. 2차 가스로는 수

소가 사용되며 아크열에 의하여 초고온(10000~15000℃)의 플라즈마를 형성하여 고속으로 노즐을 통하여 분사되면 분말상의 재료가 플라즈마 속에서 녹으면서 기체에 적층된다.



Fig. II-1 General view flame spray apparatus.

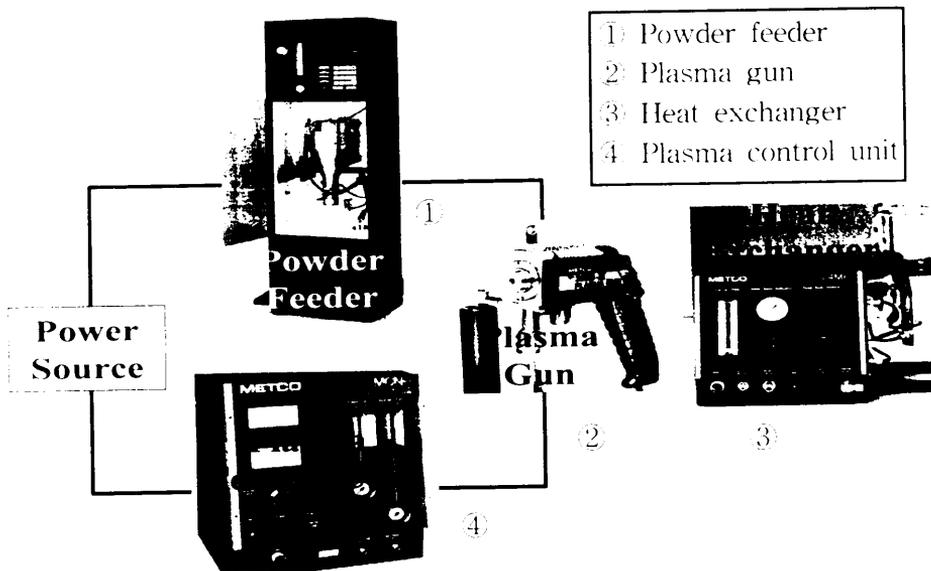


Fig. II-2 Installation of plasma spray system.

### 3. 실험 재료 및 방법

#### 3.1 시험편

기계 구조용 탄소강(S45C)을 기재로 하여 시험편 표면의 이물질을 제거하고 용착 금속 사이의 접착력을 향상시키기 위해 알루미나 그릿을 이용한 건식 블라스팅 처리를 하였다.

기재의 화학 조성은 Table II-1에, 블라스팅 조건은 Table II-2에 나타낸다.

Table II-1 Chemical composition of S45C (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.45	0.21	0.75	0.026	0.013	0.01	0.02	0.13

Table II-2 Blasting conditions

Type	Material	Powder size( $\mu\text{m}$ )	Pressure (atm)	Spraying distance (mm)
Dry	White Alumina	15~53	5.5	50~100

상기와 같이 전 처리를 마친 시험편에 대하여 Ni-4.5%Al 분말을 사용하여 100  $\mu\text{m}$  내외의 두께로 본드코팅(bond coating)을 하였다.

본 코팅은  $\text{TiO}_2$  세라믹 분말을 이용하여 코팅두께를 100 $\mu\text{m}$ 으로 하여 적층 형태 및 열처리의 유무에 따라 서로 다른 5종류의 코팅 시험편을 화염 및 플라즈마 용사에 의해 제작하였다. 이들 시험편의 명칭은 다음과 같이 각각 BS, UC, UCH, TUC, TUCH로 정하고 진공 전기로 중에서 각각 800 $^{\circ}\text{C}$ , 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열한 후 20분 동안 유지하고 노냉하는 과정을 거쳐 열처리를 하였다.

BS : 기재에 blasting 처리한 시험편

UC : BS재에 본드코팅(Ni-4.5%Al)한 시험편

UCH : UC재를 열처리한 시험편

TUC : UC재에 세라믹코팅(TiO<sub>2</sub>)한 시험편

TUCH : TUC재를 열처리한 시험편

화염 및 플라즈마 용사 조건은 Table II-3에 나타냈으며, 열처리 조건은 Table II-4에 나타낸다.

Fig. II-3(a)와 (b)는 화염 용사 및 플라즈마 용사코팅재의 단면을 나타낸다.

Table II-3 Spraying conditions

(a) Flame spraying

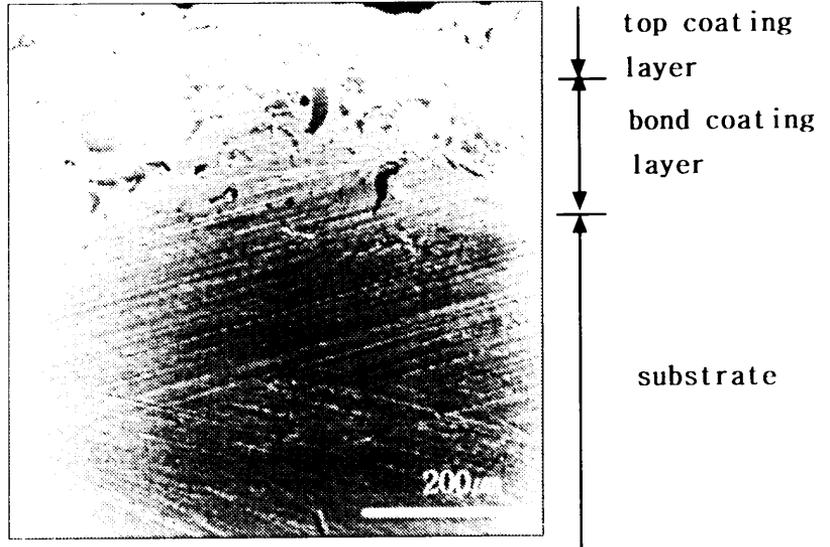
Coating	Materials	Powder size( $\mu\text{m}$ )	Gas pressure (kg/cm <sup>2</sup> )		Gas flow (kg/cm <sup>2</sup> )		Spraying distance (mm)
			Oxy.	Ace.	Oxy.	Ace.	
Bond	Ni-4.5%Al	45~90	1.5	1.0	1.64	1.91	100~150
Ceramic	TiO <sub>2</sub> (99%이상)	10~53	2.07	1.03	2.35	2.35	70

(b) Plasma spraying

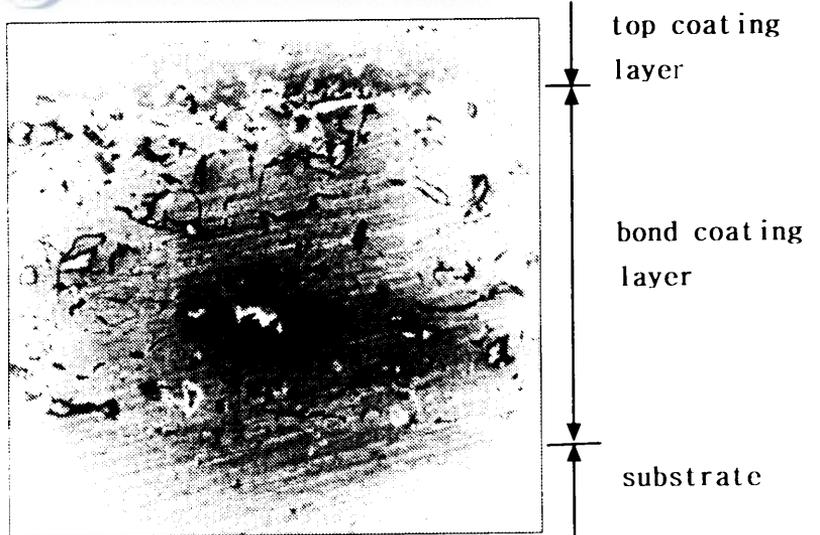
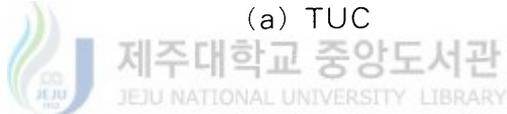
Arc current (A)	Arc voltage (V)	Ar gas pressure (atm)	H <sub>2</sub> gas pressure (atm)	Spraying distance (mm)
500A	65	6.8	3.4	70

Table II-4 Heat treatment conditions

Vacuum (torr)	Heating rate (°C/min)	Temperature (°C)	Holding time (min)
$1.0 \times 10^{-9}$	44	800, 1000	20

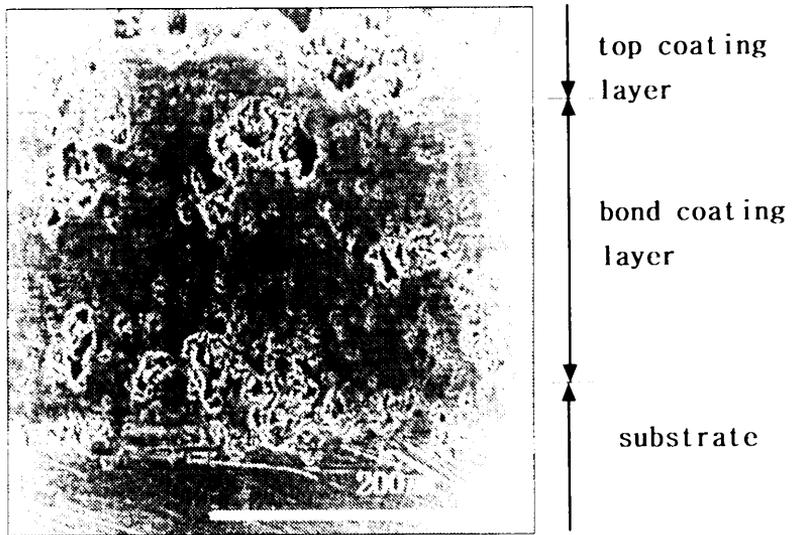


(a) TUC

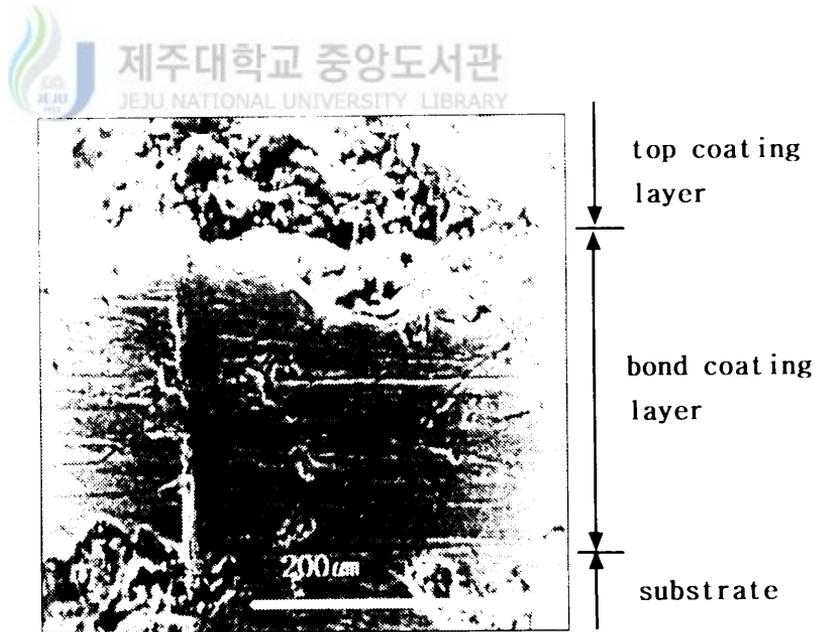


(b) TUCH (800°C)

(A) Flame sprayed materials



(a) TUC



(b) TUCH (800°C)

(B) Plasma spraying materials

Fig. II-3 The microstructures of coating layer.

### 3.2 실험 방법

용사 피막의 특성을 구명하기 위하여 용사 거리 및 열처리 온도의 변화에 따른 경도와 밀착강도, 코팅밀도 및 기공도의 변화를 비교·검토하였으며, AE에 의해 피막의 박리와 균열 거동에 대하여 관찰하였다.

#### 1) 경도 시험

용사 조건 및 열처리 온도가 코팅층에 미치는 영향을 검토하기 위하여 용사거리 및 열처리 온도를 변화시켜 비교, 시험하였다.

경도의 측정은 마이크로 비커스 경도 시험기에 의해 시행하였다. ASTM E384-73에 의거 시험하중 300gf, 하중 유지시간 30초로 하여 측정하였다.

측정 횟수는 10회로 하였으며, 측정값을 평균하여 시험값으로 결정하였다.

#### 2) 밀착강도 시험

용사 코팅층과 기재와의 밀착강도는 코팅의 질을 판정하는 중요한 요소이며, 다 음식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{밀착강도} = \frac{\text{최대하중}(N)}{\text{단면적}(mm^2)} \text{ (MPa)}$$

Fig. II-4(a)와 같이 직경 30mm의 탄소강 S45C 시험편을 2개 준비하고, 그 중 한 개의 단면에 본드코팅 분말 Ni-4.5%Al을 코팅 두께 0.40mm로 용사를 실시한 후 두께의 균일도가 0.025mm 이하가 되도록 연삭 가공하여 코팅 두께를 균일하게 하였다. 시험편의 접착은 steel bond를 사용하였다.

시험은 ASTM시험법(633-69)을 기준으로 5회 이상 실시하였으며 가장 낮은 값을 밀착강도로 간주하였다.

#### 3) 코팅밀도 및 기공도 측정

코팅밀도와 코팅재에 내재되어 있는 기공의 양을 다음 식 (1)과 (2)에 의해 측정하였다.

$$\text{코팅밀도}(g/cm^3) = \frac{A-B}{C-D} \quad (1)$$

여기서,

A : 코팅 시편의 질량(g)    B : 코팅 전 시편의 질량(g)

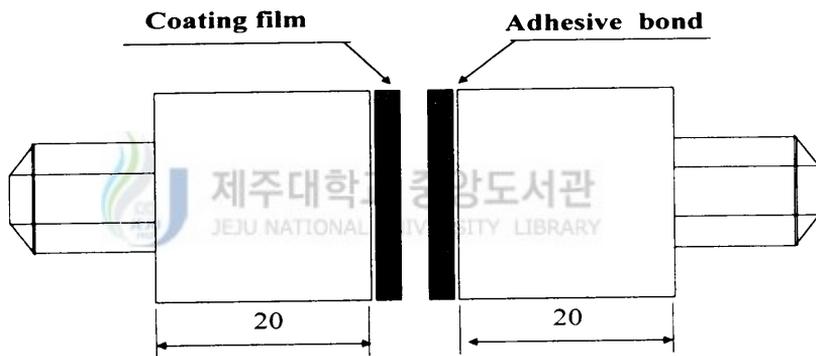
C : 코팅 시편의 부피(cm<sup>3</sup>)    D : 코팅 전 시편의 부피(cm<sup>3</sup>)이다.

$$\text{기공률} = \frac{\text{실제밀도} - \text{측정밀도}}{\text{실제밀도}} (\%) \times 100 \quad (2)$$

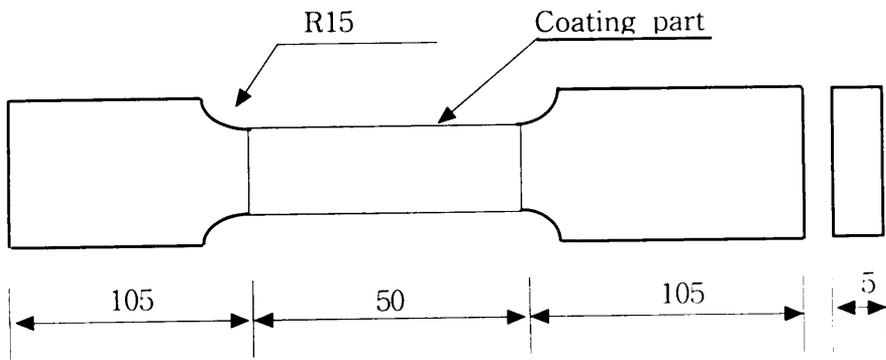
#### 4) 인장강도 시험

UTM(Zwick, Co.)에 의해 크로스헤드 속도 10mm/min으로 인장 강도 시험을 행하였다.

인장 시험에 사용된 시험편의 형상과 치수는 Fig. II-4(b)에 나타낸다.



(a) Test specimen of adhesive strength



(b) The test specimens of tensile strength

Fig. II-4 The shapes and dimensions of test specimens(unit:mm).

### 5) AE 특성

AE는 고체 내부에 국부적으로 형성된 변형(Strain) 에너지가 급격히 방출되면서 발생하는 탄성파(Elastic wave)로 정의된다[42]. AE 측정장치는 비파괴검사 장치의 일종으로 고체 내부의 AE를 해석하여 고체 내에서의 전위의 이동이나 미소균열의 생성 및 성장 등의 거동을 판단하는 장치이다[43]. 본 실험에 사용한 측정기는 PAC, ADESP-32/16이며, 이를 이용하여 amplitude, count, hit, energy를 측정 후 인장시험에서 나타난 응력-변형률 선도와 중첩하여 비교하였다.

Fig. II-5은 AE측정 장치의 계통도를 나타낸다.

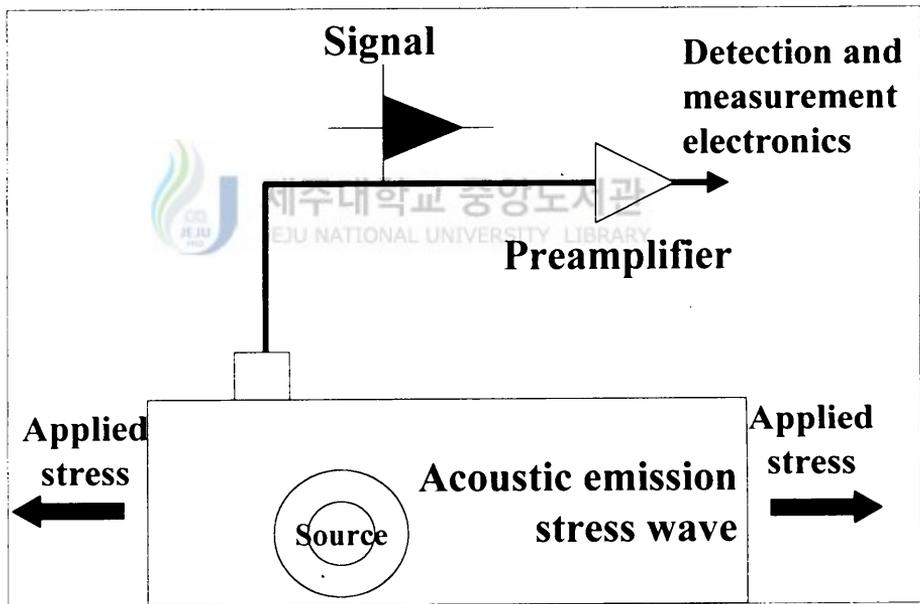


Fig. II-5 Basic principle of the acoustic emission method.

## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4.1 피막 특성 평가 시험

#### 1) 경 도

Fig. II-6은 용사거리를 100, 125, 150, 175mm로 변화시켜 본드 코팅재(UC재)를 코팅하였을 때의 용사거리와 열처리 온도에 따른 경도변화를 나타낸다. 먼저 용사거리와 경도의 관계를 보면, 용사거리를 150mm로 하였을 경우, 125mm, 175mm보다 높은 경도를 나타낸다. 이는 용사거리 125mm까지는 용사화염의 온도가 용사입자의 용점보다 높지만 용사입자가 충분한 가속도를 얻기 위해서는 일정한 용사거리 이상이 필요하게 된다[18]. 그리고 용사 입자가 화염에 노출되어 있는 시간은 용사거리 100mm, 125mm인 경우가 150mm의 경우보다 상대적으로 짧다. 따라서 비행속도가 느리고, 불완전한 용융 상태에서 기재에 용착되므로 퍼짐성이 불량하고 용착입자사이의 결합력도 약해지므로 완전히 용융되어 기재에 용착된 150mm의 경우보다 경도가 낮아진다고 생각된다. 또한 용사거리 175mm에서는 용사화염의 온도가 대기와의 접촉에 의해 용점 이하의 온도로 점차 냉각되어 용사입자는 응고가 시작된 상태에서 기재에 용착되고 용사입자의 체공 시간도 길어진다. 따라서 가속도에 의한 영향보다 체공시간에 따른 입자의 냉각, 공기와의 결합에 의한 용사입자의 분해 등의 원인이 더욱 크게 작용하여 150mm의 경우보다 경도가 낮아진 것으로 생각된다.

한편 열처리 온도와 경도의 관계는 열처리를 행한 UC재가 무열처리재보다 경도가 크다. 이는 열처리에 의해 코팅층의 내부에 존재하는 기공들이 미세화됨에 따라 조직이 치밀해지고 밀착성도 양호하여 경도가 상승한 것으로 생각된다. 이에 대해서는 김영식등(1992)이 상세히 연구하여 보고한 바 있으며 본 실험 결과와도 좋은 일치를 보였다.

Table II-5 및 Fig. II-7은 BS재, UC재 및 TUC재의 열처리 전후의 경도를 나타낸다. 여기에서 TUC재는 화염용사 및 플라즈마용사에 의해 2종류의 시편을 제작하였다. 제작에 따른 용사거리는 70mm로 고정하였다.

용사한 후, 본드 코팅재와 같은 조건에서 열처리를 실시하여 경도를 측정하였다. 코팅재의 경도는 TUC재가 UC재와 BS재보다 높게 나타났으며, 열처리 온도에 따른 경도는 1000℃의 경우가 800℃일 때보다 높게 측정되었다.

기재의 경도는 열처리에 의해 Hv10~20 정도 상승하고 있으나 열처리에 따른 재료의 소성변형에 대한 저항성의 영향은 작을 것으로 생각된다.

세라믹 코팅을 행한 무열처리(as-sprayed)재의 경도는 화염 용사재와 플라즈마 용사재에서 각각 768, 736으로 나타났다. 열처리를 하였을 때는 800℃의 경우가 912, 760으로 무열처리재보다 상승하였다. 1000℃ 열처리재의 경우는 800℃의 경우보다 Hv100 내외의 향상을 보이고 있어서 세라믹 코팅재의 열처리온도에 따른 경도는 1000℃의 열처리 재가 가장 크게 나타났다. 이는 열처리에 의한 확산 작용에 의해 기재와 본드층 사이의 계면의 밀착강도가 높아지고, 또 세라믹 피막내의 균열, 기공, 용사입자들의 경계가 화학적 혹은 물리적으로 접합되어 코팅밀도가 향상되므로 경도가 높아진 것으로 생각된다.

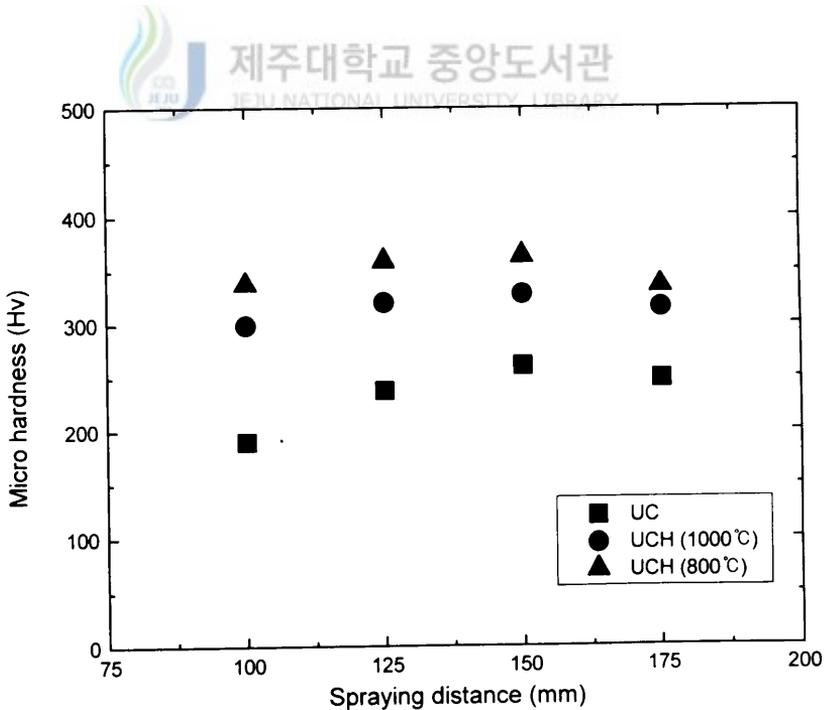


Fig. II-6 The variation of micro hardness.

Table II-5 Variation of micro hardness by heat treatment

Specimens		Spraying distance (mm)	Microhardness (Hv)		
			As-sprayed	800(°C)	1000(°C)
BS			260	290	280
UC		150	261	363	327
TUC	F	70	768	912	999
TUC	P	70	736	760	868

F : Flame sprayed, P : Plasma sprayed

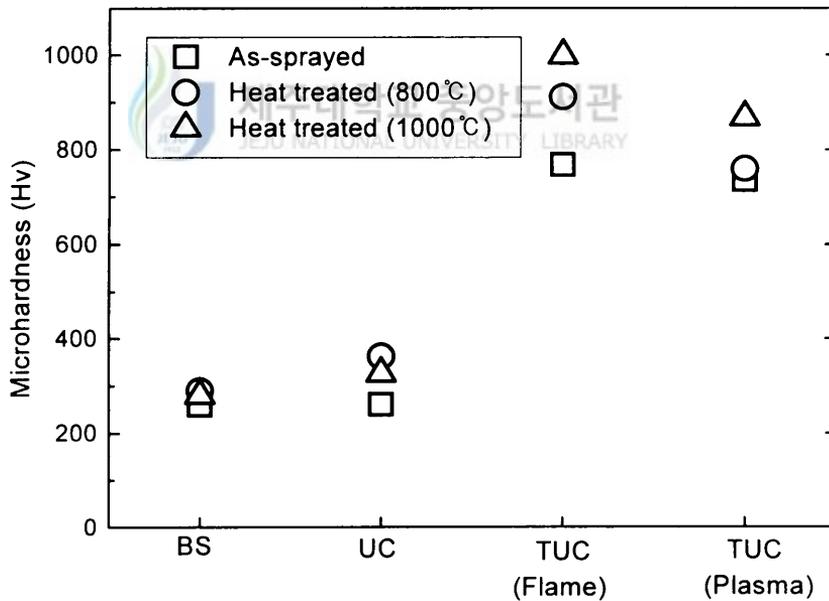


Fig. II-7 The variation of microhardness according to heat treatment temperature.

## 2) 밀착강도

Fig. II-8은 밀착강도 실험을 하였을 때의 하중-변위 선도를 나타낸다.

UC재의 밀착강도는 13.1MPa이고, UCH재는 17.7MPa를 나타냈다. 즉 열처리를 행함으로써 밀착강도가 개선되었음을 알 수 있으며 이는 기재와 코팅층 사이의 계면이 열처리로 인한 원소의 상호 확산에 의해 야금학적으로 결합이 이루어진 때문으로 생각된다. 岸武承彦등(1998)도 열처리를 행함으로써 맥상 생성물에 의한 물리적 접합 및 피막계면에서의 화학적 접합의 복합 효과에 의해 밀착강도가 개선됨을 보고하고있으며 본 연구와 좋은 일치를 보였다[19].

## 3) 코팅밀도 및 기공률

Fig. II-9는 UC재의 용사거리에 따른 코팅밀도 및 기공률의 변화를 나타낸다.

코팅밀도는 용사거리에 따라 6.86~7.76(g/cm<sup>3</sup>)의 값을 가지고 있으며 100mm, 125mm인 경우가 150mm, 175mm보다 비교적 치밀한 밀도를 나타냈다. 특히, 용사거리 175mm인 경우는 코팅밀도가 가장 낮다.

기공률은 4.45~7.34(%)의 값으로 용사거리가 멀어질수록 직선적으로 증가하고 있다. 용사거리가 길어지면 용사 입자의 체공 시간도 따라서 증가한다. 그러므로 공기와 용융입자가 결합에 의한 입자 분해시간도 길어져서 코팅밀도가 감소하고 기공의 함량이 증가하는 것으로 생각된다. 즉 용사거리가 가까울수록 입자의 용융 정도가 양호하게 되고 기재에 도달하여 충돌 및 응착될 때의 퍼짐성이 양호하여 코팅밀도는 증가하고 기공은 감소할 것으로 생각된다. 그러나 추후 폭넓은 시험 조건을 통한 원인 분석이 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

코팅밀도 및 기공도의 측면만을 고려하면 본 실험에서는 용사거리가 가까울수록 우수한 피막을 얻을 수 있었으며, 용사거리 100mm일 때 코팅밀도 및 기공도가 가장 양호하였다.

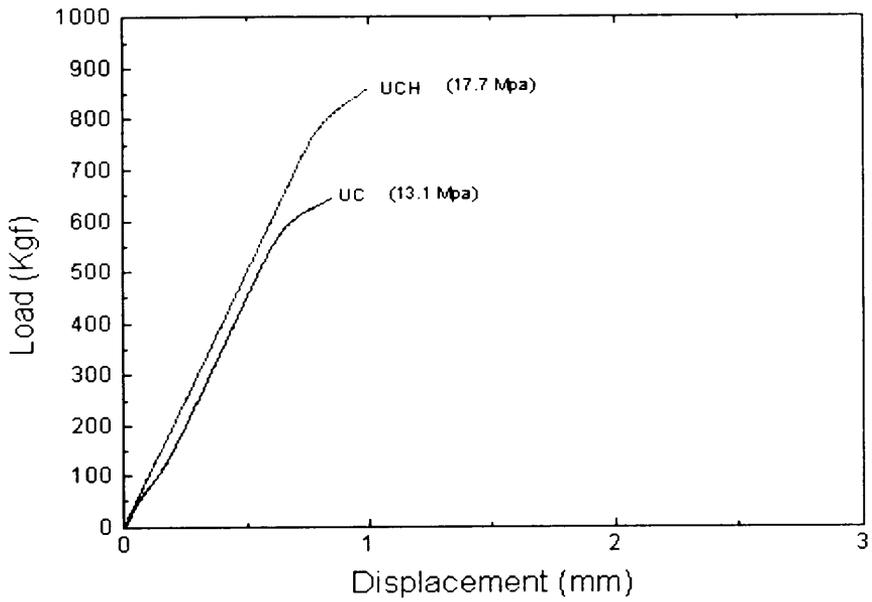


Fig. II-8 The adhesive strength.

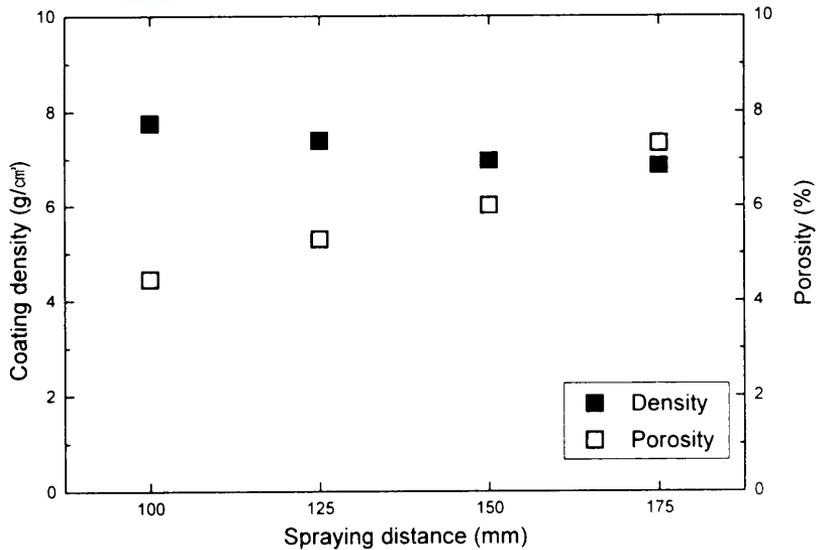


Fig. II-9 The variation of coating density and porosity according to spraying distance.

#### 4) 인장 특성

기재와 각 용사재의 인장 특성을 Fig. II-10과 Table II-6에 나타낸다. Table II-6에서 괄호 내의 수치는 기재의 단면적으로 계산한 값이다. Fig. II-5와 Table II-6에서 볼 때, 열처리를 하지 않는 UC재와 TUC재의 인장강도, 항복강도 및 연신율은 BS재와 거의 비슷하다.

열처리를 행한 UCH재와 TUCH재는 BS재, UC재 및 TUC재보다 강도가 저하하였으며 연신율은 증가하였다.

Fig. II-11은 인장 시험 중에 발생하는 코팅층의 표면균열 형태의 대표적인 모습을 나타낸다. 이 표면균열들은 부하 초기에 인장 방향과 수직으로 발생하였으며, 연신율의 증가와 더불어 성장하여 최대하중 직전에 용사 코팅층이 부분적으로 기재에서 완전히 분리되어 탈락하였다. 이 관찰 결과들에 따르면, 용사재의 인장 특성은 열처리에 의해 밀착강도가 다소 증가하였으나, 코팅층의 하중부담 효과는 경미하였다. 용사 코팅재의 인장특성은 전적으로 기재의 특성에 의존함을 알 수 있다.



Table II-6 Mechanical properties of sprayed specimens

Specimens	Tensile strength $\sigma_t$ (MPa)	Yield strength $\sigma_y$ (MPa)	Elongation $\delta$ (%)
BS	760	675	12.1
UC	722(763)	677(710)	8.3
UCH	691(706)	487(496)	23.7
TUC	710(746)	667(701)	12.2
TUCH	669(704)	485(509)	24.1

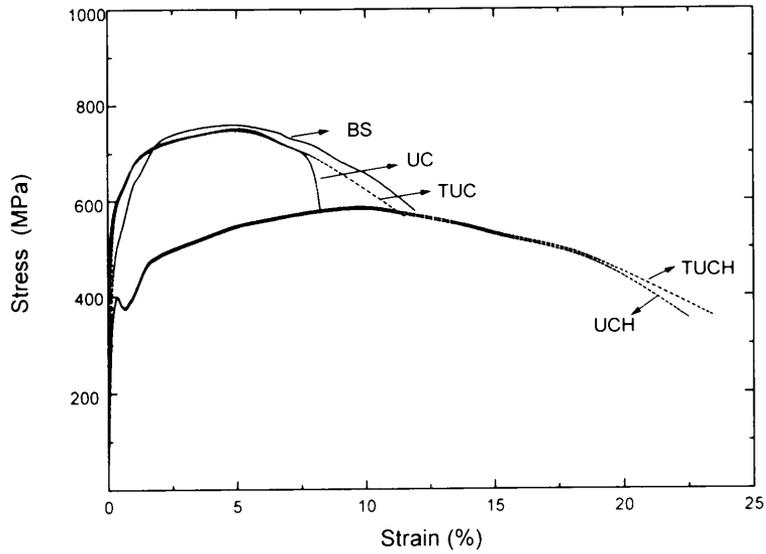


Fig. II-10 Tensile characteristics of test specimens.

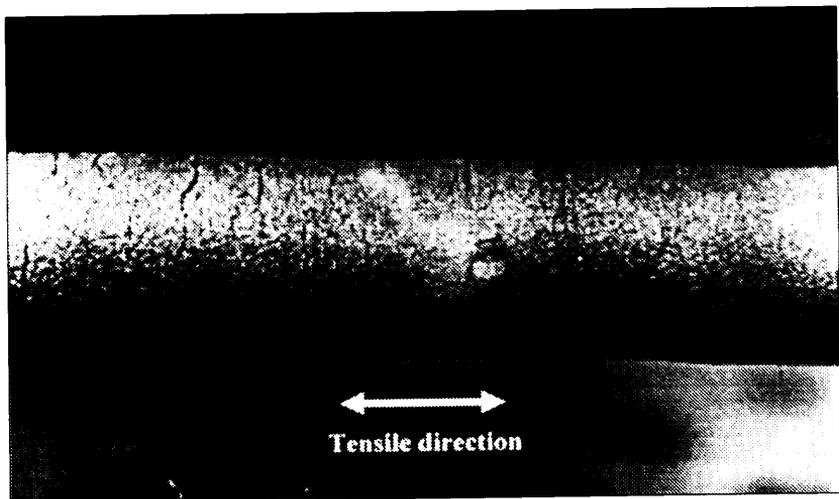


Fig. II-11 The surface cracks of TUC specimen under tensile test.

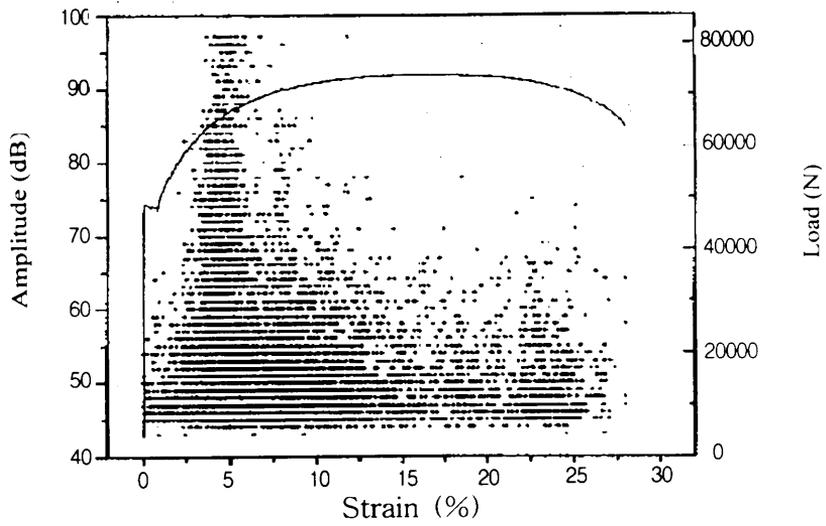
## 4.2 AE 특성

Fig. II-12, 13, 14는 TUC재와 TUCH재를 인장시험을 하였을 때의 AE amplitude, energy, event 특성을 stress-strain 선도와 중첩하여 나타내었다. 여기서 amplitude는 threshold를 45dB 이하로 설정하여 threshold 값 이상의 신호만 나타나도록 하였다.

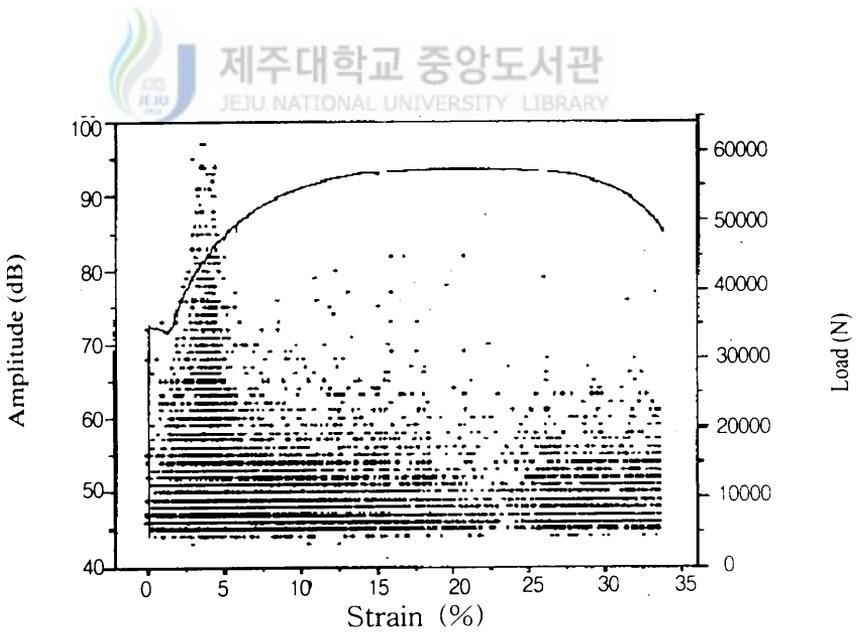
Fig. II-12(a), (b) 및 13(a), (b)와 인장 시험 시 이동현미경 및 육안 관찰을 통한 파괴과정의 감시 결과를 비교·분석하여 보면, 전 시험 과정에 걸쳐서 55dB 이하의 amplitude를 가진 event가 가장 많이 발생하고 있음을 알 수 있다. 이들의 AE event 특성은 하중의 증가에 따라 TUC재의 경우는 변형률 5%와 8%를 전후한 구간에서, 그리고 TUCH재의 경우는 변형률 3% 근방에서 AE event가 급격하게 증가하여 그 값이 97dB에 달하고 있다. 이때 시험편 폭 방향 양단에서 하중 방향과 수직되게 bond coating과 top coating층 사이의 계면에서 층간 박리가 발생하였는데, 이층간 박리는 변형률의 증가와 함께 증가하였다.

그 후 AE event는 급격하게 감소하여 80dB 이하의 비교적 활발한 event가 발생하였다. 변형률의 증가에 따라 층간 박리 현상도 지속적으로 일어나며 이때 top coating층의 일부가 본드층으로부터 떨어져 나가기 시작하였다. 그리고 변형률 15~25%의 인장하중이 일정하게 유지되는 구간에서는 AE event 발생이 활발하지 않았다. 이 구간을 지나 파단점 부근에서 용사 피막에 균열이 발생하여 변형률의 증가와 함께 균열의 수도 서서히 증가하므로 AE신호가 급격히 감소하는 구간을 전후하여 용사피막은 서서히 탈락된다. TUC재는, 이 구간에서 AE event가 급격히 증가하며 시험편 변형률의 증가와 top coating층과 bond coating층 사이의 박리 및 기재와 bond coating층 사이의 박리가 관찰되었다. TUCH재의 경우는, 대부분의 박리가 top coating층에서만 일어나고 bond coating층의 박리는 시험편 단면 수축부 근처에 집중되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. II-13과 Fig. II-14는 AE event 및 energy 특성을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 TUC, TUCH재의 변형률이 약 5%를 전후하여 높은 energy를 가진 Event들이 급격히 증가됨을 알 수 있다. 이 구간에서 많은 AE energy가 축적된 결과로 비교적 규모가 큰 박리가 발생된 것으로 추정된다. 또한 이 구간을 벗어나 변형률이 계속 증가하면서 energy가 급격히 감소하는데, 이 시점에서 박리가 완료된 것으로 생각된다.

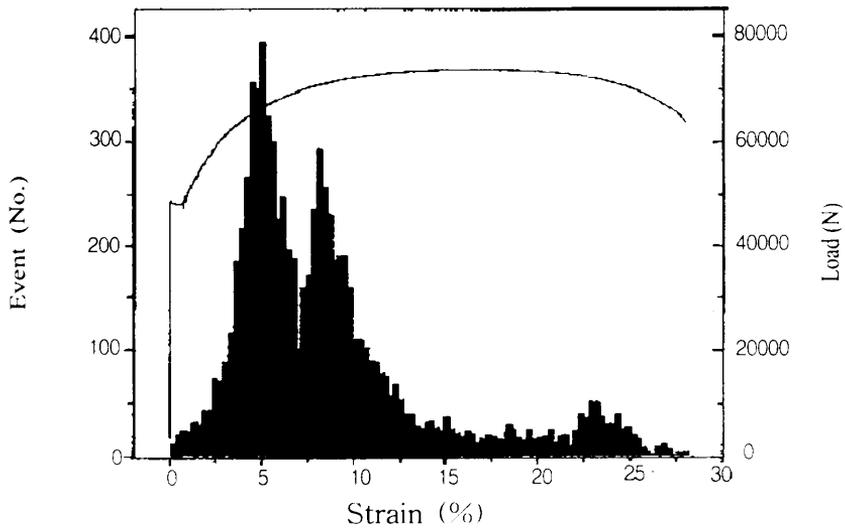


(a) TUC

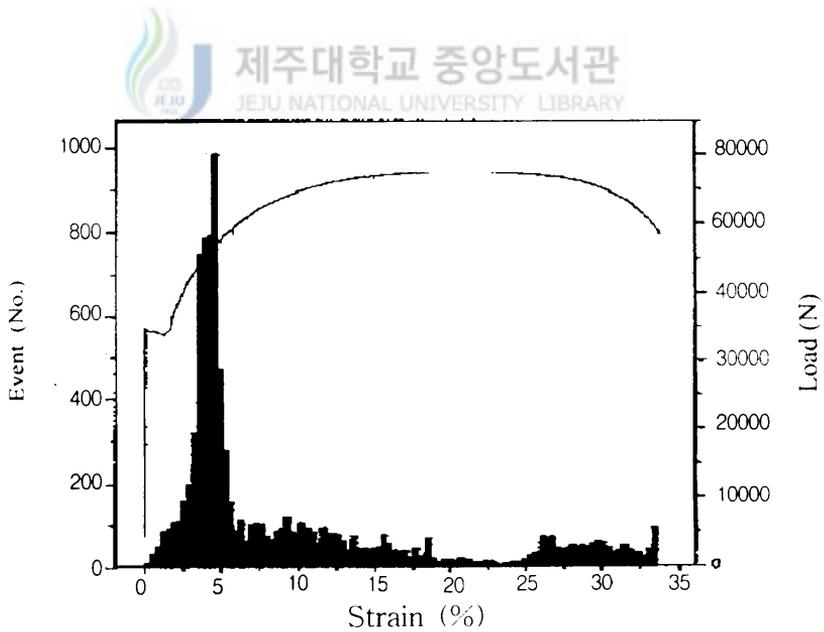


(b) TUCH

Fig. II-12 Relation between stress-strain diagram and AE signals(amplitude).

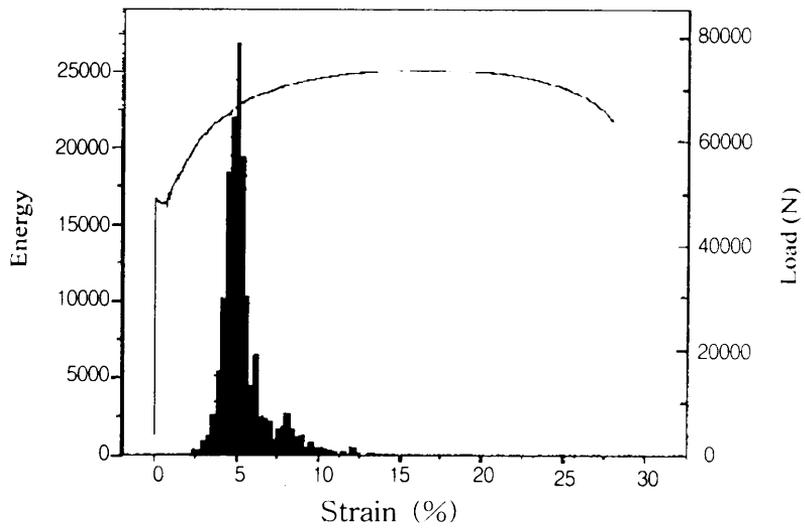


(a) TUC

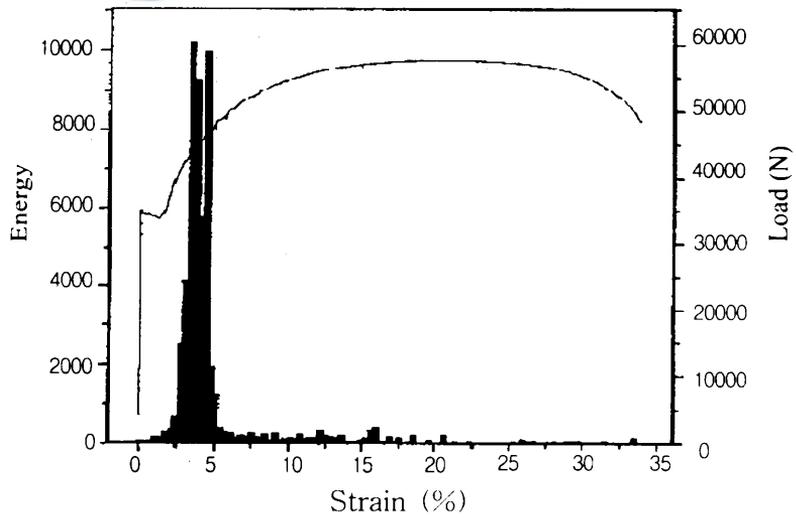


(b) TUCII

Fig. II-13 Relation between stress-strain diagram and AE signals(event).



(a) TUC



(b) TUCH

Fig. II-14 Relation between stress-strain diagram and AE signals(energy).

## 5. 결 언

용사 코팅에 의해 기계구조용 탄소강 S45C에 Ni-4.5%Al 본드 코팅재와  $TiO_2$  세라믹을 코팅하여 열처리를 행하고 열처리에 따른 용사재의 기계적 특성 및 AE특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 용사 코팅재의 경도(Hv)는 UC재의 경우 800℃, TUC재의 경우 1000℃로 열처리 하였을 때 가장 높다.
- 2) UC 재의 용사거리는 경도의 측면에서는 150mm, 코팅밀도 및 기공도의 측면에서는 100mm인 경우에 가장 양호하였다.
- 3) 인장 하중이 작용하면 코팅층은 부하 초기에 부하 방향과 수직되게 표면균열이 발생하며, 변형률의 증가와 더불어 성장하여 최대하중 직전 용사층이 기재로부터 완전히 분리, 탈락하므로 코팅층은 하중을 부담할 수 없다. 따라서 인장특성은 기재의 특성에 의존한다.
- 4) AE에 의해 코팅층의 박리 및 균열의 진전 거동을 비교적 정확하게 판단할 수 있다. 박리의 발생 시점은 변형률 5%, AE amplitude 값은 97dB였다. 그리고 본드층에서 세라믹층이 탈락할 때의 amplitude는 80dB로 나타났다.

### III. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅 피막의 열응력 해석

#### 1. 서 언

용사 공정은 용사 재료가 고온의 화염에 의해 가열, 용융되어 고속으로 기재의 표면에 충돌하고, 이것이 냉각, 응고되어 피막을 형성하는 과정으로 이루어진다. 이러한 용사과정에 있어서 고온의 용사입자는 낮은 온도의 기재에 분사되므로 기재에 충돌하는 순간 용사입자는 급랭된다. 이 때 용사입자는 급랭으로 인해 피막 자체가 수축하게 되고 또한 용사 후의 냉각 과정 중에는 용사피막과 기재와의 열팽창계수 차이로 인해 열응력이 발생하며 이것이 용사 완료 후 잔류응력으로 용사 피막 내에 존재하게 된다. 이러한 열응력은 용사피막 내에 미소균열이나 또는 용사피막과 기재와의 사이에서 박리를 일으키는 원인이 되어 용사 제품의 신뢰성이나 내구성을 떨어뜨리게 된다. 이러한 용사피막의 잔류응력으로 인한 기계적 특성의 저하는 현재 용사법의 실용화에 있어서 해결해야 할 가장 시급한 과제로 남아 있다[44].

용사피막의 잔류응력 제어를 위해서 선행해야 할 문제는 잔류응력의 평가이며 실험적인 방법에 의해 잔류응력을 측정하고자 하는 연구는 많이 시도되었다[20].

지금까지 시도된 잔류응력의 측정 방법은 X-ray회절에 의한 방법과 기계가공에 의해 야기되는 스트레인의 측정에 의한 방법이 그 주류를 이루고 있는데, X-ray회절에 의한 방법에 의해 구한 응력은 용사피막의 표면에 대한 2차원 응력상태 밖에 제공하지 못하고, 또 기계가공에 의해 야기되는 스트레인의 측정에 의한 방법은 점진적으로 용사피막을 제거해 감으로써 용사 피막 표면으로부터의 깊이에 따른 응력분포를 제공할 수 있지만 기계가공 자체가 용사피막 내에 새로운 응력을 유발할 수 있기 때문에 세심한 주의가 필요하다. 이와 같이 실험적 방법에 의해 용사피막의 응력분포를 파악하기에는 많은 제한이 따르며, 또한 용사공정에 있어서는 각종 용사변수가 용사피막의 잔류응력거동에 큰 영향을 미치게 되므로 이러한 용사변수를 고려한 이론적인 온도

분포와 잔류응력의 해석이 필요하다[21].

용사피막의 잔류응력 해석을 위해서는 먼저 온도 분포를 알아야 한다. 실제의 용사 공정에서 용사피막의 온도 분포를 실험적으로 구한다는 것은 불가능하다. 그러나 기재의 온도분포는 실험적으로 구할 수 있으며 이를 알면 용사피막의 온도 분포는 해석적인 방법으로 근사치를 구할 수 있다.

따라서 본 장에서는 간단한 2차원 해석에 비해 보다 일반적이고 정확한 해석이 가능한 3차원 유한요소 프로그램에 의해 잔류응력 및 열전달 해석을 행하였다.



## 2. 이론 해석

열전달 및 열응력에 관한 이론 해석은 3차원 유한 요소 해석을 하였으며, 해석에 사용된 기호는 다음과 같다.

$c$  : 비열

$h$  : 대류 열전달 계수

$T_e$  : 주위 온도

$T_c$  : 표면 온도

$T_s$  : 코팅층과 접하는 기재 면의 온도

$h_{hub}$  : 모재와 코팅층 사이의 열전달 계수

$T_w$  : 기재와 접하는 코팅층 면의 온도

$K^*$  : 벌칙 상수 (penalty constant)

$K_1$  : 열 전도도 (conductivity)

$\Delta t$  : 비정상 상태의 단계 당 시간 간격

### 2.1 유한 요소법에 의한 열전달 해석

#### (1) 온도 해석의 기본 방정식

열응력 변형의 온도 해석시 열역학 제1법칙을 적용한 열평형 방정식은 다음과 같다

$$K_1 T_{,ii} - \rho c \dot{T} = 0 \quad (1)$$

열응력 문제의 열전달에 대한 경계치 문제는 다음과 같은 경계 조건을 갖는다.

(i) 자유표면 (free surface)에서

$$\text{대류 열유량 : } q_n^c = h(T_e - T_s)$$

$$\text{복사열 유량 : } q_n^r = \epsilon \sigma (T_e^4 - T_s^4)$$

(ii) 기재 내에서

$$\text{전도 열유량} : q_n^d = h_{lub}(T_d - T_u)$$

본 논문에서는  $\varphi$  는  $5.67 \times 10^{-11} N/mm \cdot s \cdot K^4$ ,  $V$ 는 방사율로 0.8을 사용하였다. 응력 변형률의 관계식에서 유효응력이 변형률, 변형률 속도, 온도의 함수로 가정하고 경계 조건을 적용하여 변분식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\int_V K_1 T_{,i} \delta T_{,i} dV + \int_V \rho c \dot{T} \delta T dV - \int_V K^* \sigma \varepsilon \delta T dV - \int_{sq} q_n \delta T dS = 0 \quad (2)$$

(2) 온도 방정식의 분할화

식 (2)는 각 요소에 대해서도 만족하므로 M개의 요소와 N개의 절점으로 이루어진 절점 V를 생각하여 다음과 같이 요소 분할식으로 나타낼 수 있다.

$$\sum_{m=1}^M \left[ \int_{V^{(m)}} K_1 T_{,i} \delta T_{,i} dV + \int_{V^{(m)}} \rho c \dot{T} \delta T dV - \int_{sq^{(m)}} q_n \delta T dS \right] = 0 \quad (3)$$

요소 내의 온도를 보간 함수  $N_a$ 와 절점의 온도로 나타낸다.

$$T = \sum_{a=1}^{\infty} N_a T_a \quad (4)$$

마찬가지로  $\dot{T}$ ,  $\delta T$ ,  $T_{,i}$ ,  $\delta T_{,i}$ 를 보간 함수로 표현할 수 있고, 식 (3)을 정리하면 다음과 같다.

$$\sum_{m=0}^{\infty} \left[ \int_{V^{(m)}} K_1 N_{\alpha,i} N_{\beta,i} T_{\alpha} dV + \int_{V^{(m)}} \rho c N_{\alpha} N_{\beta} \dot{T}_{\alpha} dV - \int_{sq^{(m)}} q_n N_{\alpha} dS \right] = 0 \quad (5)$$

식 (5)를 벡터형으로 간단히 표현하면

$$KT + C\dot{T} - Q_n = 0 \quad (6)$$

가 되고, 여기서  $Q_n$ 은 경계 조건을 나타내는 열유동 벡터이다.

$$Q_n = \int_{sr} q_n^r N dS + \int_{sc} q_n^c N dS + \int_{sd} q_n^d N dS \quad (7)$$

식 (6)은 시간에 대한 1차 미분 행렬식으로 온도변화율  $\dot{T}$ 를 다음과 같이 시간 간격으로 차분화하여 선형화하면 다음과 같다.

$$t_\theta = t_n + \theta \Delta t \quad (8-a)$$

$$\dot{T}_\theta = \frac{T_{n+1} - T_n}{\Delta t} \quad (8-b)$$

$$Q_\theta = (1 - \theta)Q_n + \theta Q_{n+1} \quad (8-c)$$

이 식들을 식 (6)에 대입하면 다음과 같다.

$$\left[ \theta K + \frac{1}{\Delta t} C \right] T_{n+1} = \left[ -(1 - \theta)K + \frac{1}{\Delta t} C \right] T_n + (1 - \theta)Q_n + \theta Q_{n+1} \quad (9)$$

여기서  $\theta$ 는 증분의 크기를 조절하는 인자로 0과 1 사이의 값이다. 값이 클수록 해가 안정되게 수렴하지만 너무 클 경우 수렴속도가 늦어진다. 본 논문에서는 0.75를 사용하였다.



## 2.2 열응력 해석

탄성체의 유한요소 해석에 있어서는 가상 일의 원리, 변형률-변위 관계식 및 응력-변형률 관계식이 기초 방정식으로 사용되었다. 가상 일의 원리를 행렬로 표시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\int_V \delta\{\epsilon\}^T dV - \int_V \delta\{U\}^T \{F\} dV - \int_S \delta\{U\}^T \{T\} dS = 0 \quad (10)$$

여기서  $\{\epsilon\}$ 은 변형률 벡터,  $\{\sigma\}$ 은 응력 벡터,  $\{U\}$ 는 변위 벡터,  $\{F\}$ 는 단위 체적당의 물체력 벡터,  $\{T\}$ 는 단위 면적당의 표면력 벡터,  $V$ 는 물체의 체적,  $S$ 는 물체의 면적을 나타낸다.

변형률 벡터  $\{\epsilon\}$ 은 변위벡터  $\{U\}$ 를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\{\epsilon\} = [A] \{U\} \quad (11)$$

여기서  $[A]$ 는 미분연산자를 나타내는 행렬이다.

응력-변형률 관계식은 다음과 같이 유도될 수 있다. 즉, 전변형률 벡터  $\{\epsilon\}$ 는 탄성변형률 벡터  $\{\epsilon^e\}$ 와 열변형률 벡터  $\{\epsilon^t\}$ 의 합이며 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\{\epsilon\} = \{\epsilon^e\} + \{\epsilon^t\} \quad (12)$$

또  $\{\sigma\}$ 와  $\{\epsilon^e\}$ 는 후크의 법칙(Hook's law)으로부터

$$\{\sigma\} = [D^e]\{\epsilon^e\} \quad (13)$$

의 관계가 성립한다. 여기서  $[D^e]$ 는 탄성응력-변형률 행렬이다. 식(12), (13)으로부터 응력-변형률 관계식이 얻어진다. 즉,

$$\{\sigma\} = [D^e](\{\epsilon\} - \{\epsilon^t\}) \quad (14)$$

연속체의 유한요소 해석에 있어서, 요소 내 임의의 점에 대한 변위 벡터  $\{U\}$ 는 미지량인 절점변위벡터  $\{d\}$ 를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\{U\} = [M]\{d\} \quad (15)$$



여기서  $[M]$ 은 형상함수 행렬이다.

식 (15)를 식 (11)에 대입하면, 요소 내 변형률 벡터  $\{\epsilon\}$ 는 절점변위 벡터  $\{d\}$ 를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\{\epsilon\} = [A][M]\{d\} = [B]\{d\} \quad (16)$$

여기서  $[B]$ 는 변형률-변위행렬이다. 이상의 관계식을 식(10)에 대입하면

$$\int_V \delta\{d\}^T ([B]^T [D^e] ([B]\{d\} - \{\epsilon^t\})) dV - \int_V \delta\{d\}^T [M]^T \{F\} dV - \int_S \delta\{d\}^T [M]^T \{T\} dS = 0 \quad (17)$$

이 식을 정리하면

$$\delta\{d\}^T \int_V [B]^T [D^e] [B] dV \{d\} = \delta\{d\}^T \int_S [M]^T \{T\} dS + \delta\{d\}^T \int_V [M]^T \{F\} dV + \delta\{d\}^T \int_V [B]^T [D^e] \{\epsilon^t\} dV \quad (18)$$

$\delta \{d\}$ 는 임의의 가상 절점 벡터이므로 위 식이 항상 성립하기 위해서는

$$\int_V [B]^T [D^e] [B] dV \{d\} = \int_S [M]^T \{T\} dS + \int_V [M]^T \{F\} dV + \int_V [B]^T [D^e] \{\epsilon'\} dV \quad (19)$$

따라서 요소의 평형방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[K]\{d\} = \{f_s\} + \{f_v\} + \{f_t\} \quad (20)$$

여기서  $[K]$ 는 요소의 강성 행렬이고  $\{f_s\}, \{f_v\}, \{f_t\}$ 는 각각 표면력에 의한 절점하중 벡터, 물체력에 의한 절점하중 벡터 및 열변형에 의한 절점하중 벡터이다. 식 (20)을 모든 요소에 대하여 구하고, 이것을 조합하면 전체 계의 평형방정식이 얻어진다.

### 3. 수치해석

요소 수치 계산에 사용된 용사모델에 있어서, 기재의 치수는 길이 40mm, 폭 30mm, 두께 6mm로 하였다. 열응력 해석은 3차원 탄성 해석을 하였고, 열전달 해석은 시간 증분율을 0.1sec로 하여 3차원 비정상 해석을 하였다.

Table III-1은 열전도 해석을 위해 사용한 기재와 용사피막의 재료정수를 나타낸 것이다. 열응력 해석에 있어서는 열전도 해석의 결과 얻어진 용사모델의 온도를 입력 데이터로 하여 3차원 열탄성 해석을 하였다. 요소 분할은 적분점 8개의 8절점 isoparametric 요소를 사용하였다.

Fig. III-1은 기재 두께 6mm, 코팅 두께 400 $\mu$ m인 용사모델의 열응력 해석을 위한 요소 분할을 나타낸 것이다. 이 경우 요소수는 128개, 절점수는 225개이다. Table III-2는 열응력 해석에 사용된 기재와 코팅재의 재료정수를 나타낸 것이다[22].

Fig. III-2는 유한요소법을 이용한 열전도 해석의 결과와 실험 결과[11]로 용사과정 중 용사시간에 따른 용사피막의 두께와 기재의 온도 변화를 나타낸 것이다. 기재는 용사 시작과 함께 온도가 급격히 상승하나 시간의 증가와 함께 그 기울기가 완만해진다. 용사 시작 후 20초에 이르면 거의 일정 온도가 되어 가열이 끝날 때까지 평형 상태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 기재의 온도 변화에 대해 유한

요소 해석과 실험 결과에 약간의 차이를 보이고 있다. 이는 용사과정 중 용사 시간에 따른 용사피막의 두께 변화를 유한 요소 해석에서는 고려할 수 없다. 그래서 코팅층의 두께가 일정하다고 가정하고, 온도도 400℃로 일정하게 기재로 열전도가 일어난다고 가정하였기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. III-3은 용사 후 상온에 이르기까지의 냉각과정에 있어서, 열전도 해석의 결과를 실험치와 비교하여 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 용사 완료 후 기재의 온도는 급격히 냉각되나 시간이 경과함에 따라 그 기울기는 점차 완만해진다. 용사 후 약 50분이 지나면 기재의 온도는 거의 상온에 이르게 된다. 또한 기재의 위치에 따른 온도 구배가 거의 나타나지 않았는데, 실험치의 경우, 기록계 상으로 분별할 수 있을 정도의 온도 차이는 나타나지 않았다. 수치 해석의 결과에 있어서도 기재의 위치에 따른 온도 구배는 1℃ 이내였다.

Fig. III-4는 세라믹을 400 $\mu$ m의 두께로 용사한 경우, 코팅층에 발생하는 잔류응력 해석 결과를 Fig. III-1과 같이 Y축 대칭 부분을 X축을 따라가면서 나타낸 것이다. Fig. III-4(b)의 해석 결과는 기재와 코팅층의 계면에서 가장 가까운 코팅층의 요소들의 중앙 1개 적분점에 대한 응력값들을 나타낸 것이며, Fig. III-4(a)는 코팅층의 맨 윗부분 요소들의 중앙 1개 적분점에 대한 응력값들을 나타낸 것이다. Fig. III-4에 의하면, 폭 방향의 응력  $\sigma_x$ 는 x방향 전반에 걸쳐 30MPa의 인장 응력 상태로 존재하나, 끝 부분에서는 약간 증가하는 경향을 보이고 있으며 Fig. III-4(a)에서와 같이 위의 코팅층에서는 이 경향이 강하게 나타남을 알 수 있다.

두께 방향의 응력  $\sigma_z$ 는 x방향 전반에 걸쳐 85MPa의 인장응력 상태로 존재하여 코팅층의 박리를 조장함을 알 수 있다.

전단응력  $\sigma_{xz}$ 는 전반에 걸쳐 영에 가까운 값을 나타내고 있으나 끝단 부근에서 어느 정도 큰 응력값을 나타내어 여기에서 박리가 일어나기 쉬움을 알 수 있다. Fig. III-4(b)에서와 같이 기재와 코팅층의 계면에 가까운 코팅층에서 이 경향이 두드러져 계면 부근에서 열응력에 의한 박리가 쉽게 일어남을 짐작할 수 있다.

Fig. III-5는 유한요소 해석에 의한 열응력 해석 결과에서 비롯된 변형된 전체 시편 모양을 나타낸 것이다. 변형 형상을 보다 쉽게 나타내기 위하여 z방향 변위를 확대한 모양인데 실제 용사 코팅재의 변형 양상과 유사한 거동을 나타내었다.

Table III-1 Physical properties of materials used for heat transfer analysis

Materials	Specific heat C[J/kg · K]	Density $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Thermal cond. k[W/m · K]
Substrate (S45C)	470	7800	42
Coating material (TiO <sub>2</sub> )	1050	3800	3

Table III-2 Mechanical properties of materials used for thermal stress analysis

Materials	Young's modulus E [GPa]	Poisson's ratio $\nu$	Thermal expansion coef. $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> /K]
Substrate (S45C)	210	0.28	12.0
Coating material (TiO <sub>2</sub> )	15	0.25	7.5

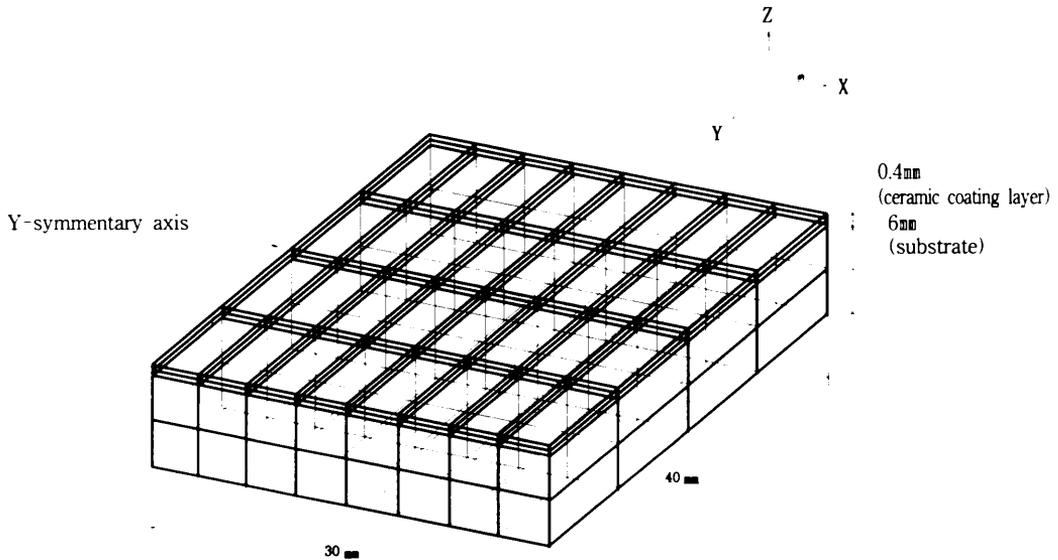


Fig. III-1 Finite element model used for thermal stress analysis.

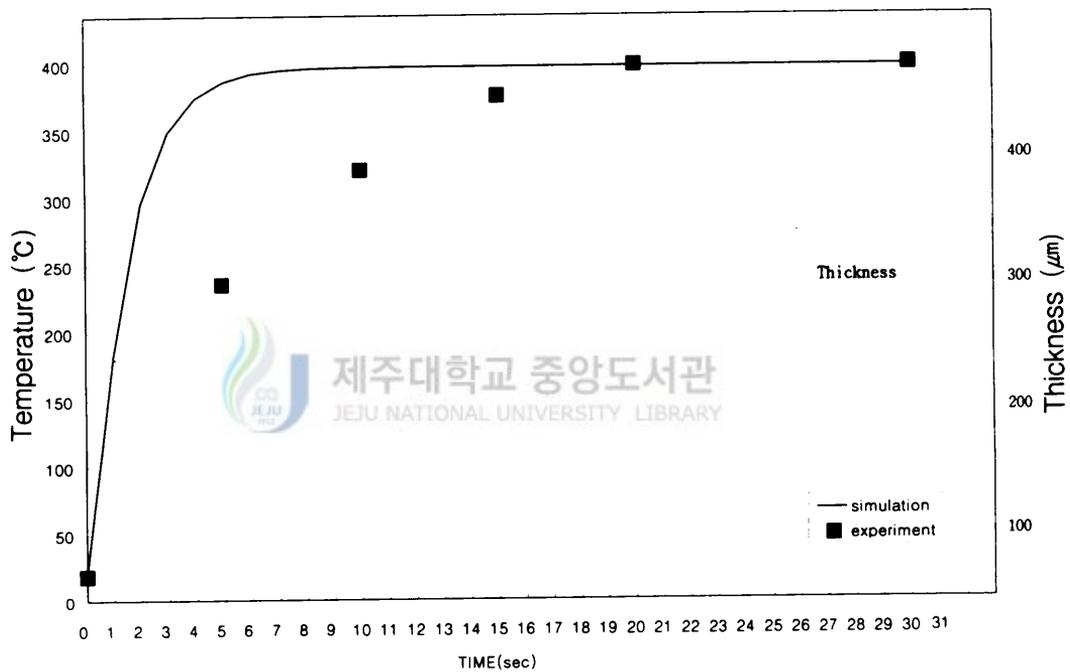


Fig. III-2 Variation of substrate temperature and coating thickness during spraying procedure.

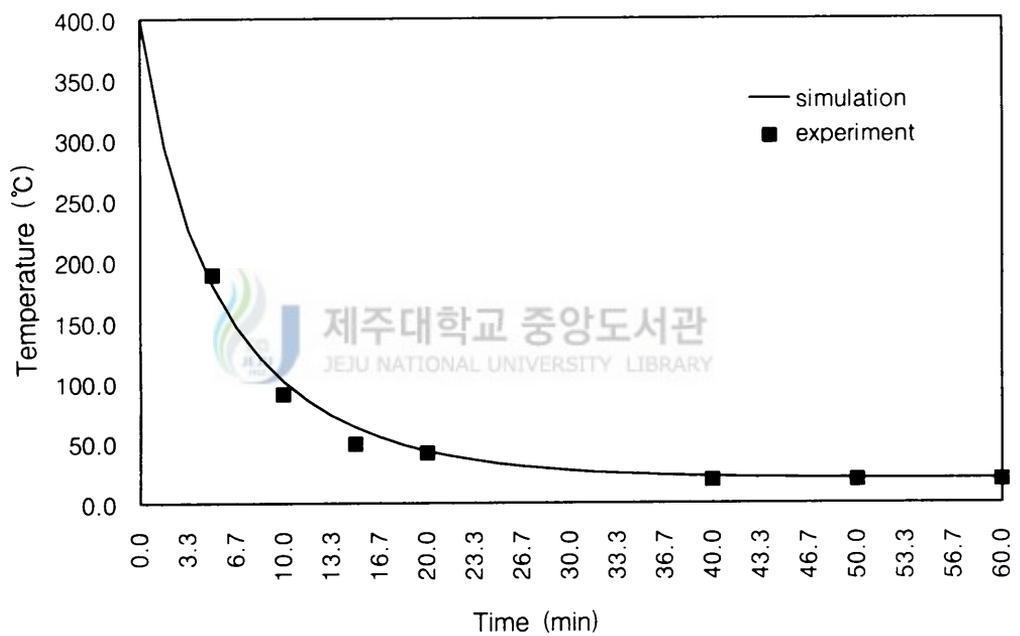
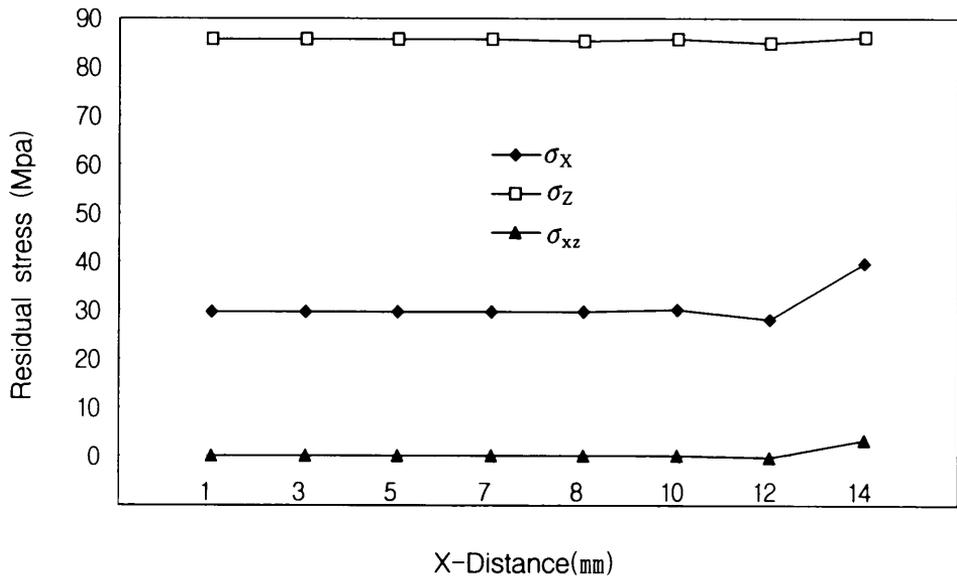
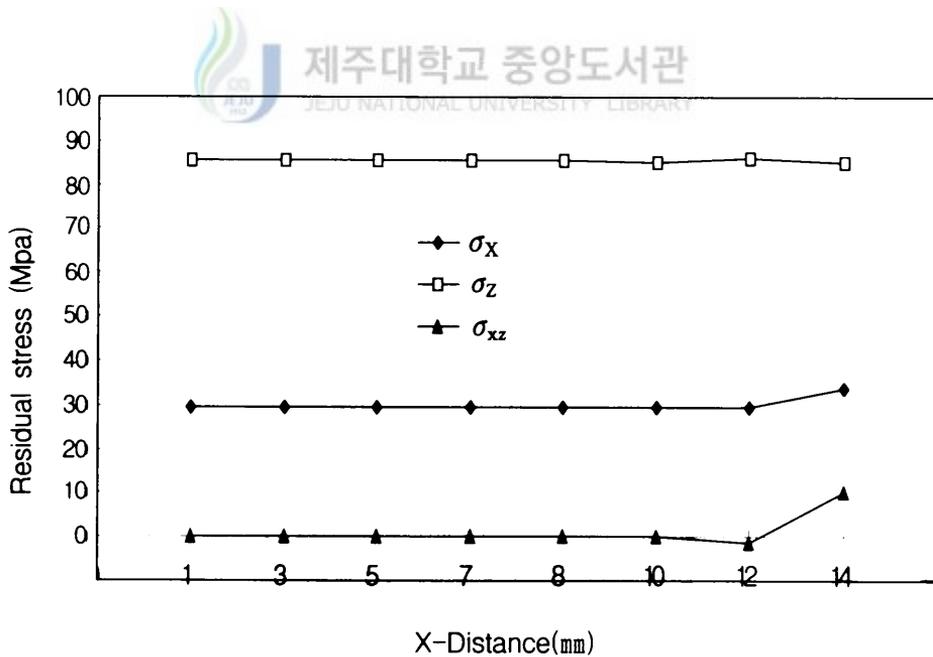


Fig. III-3 Variation of substrate temperature during cooling procedure.

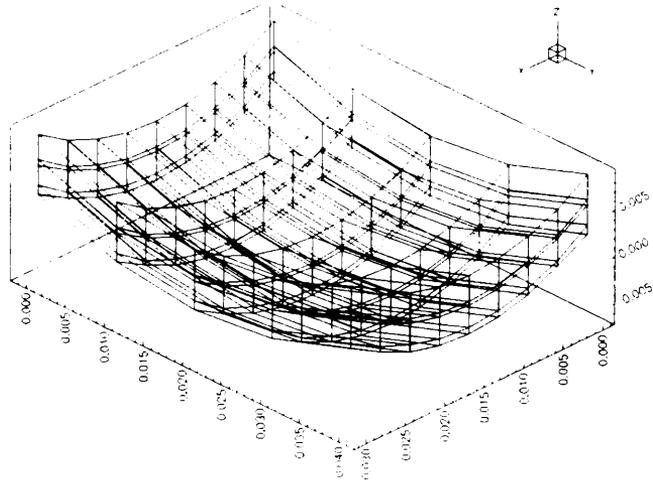


(a) Stress distribution in the top layer of coating



(b) Stress distribution in the bottom layer of coating

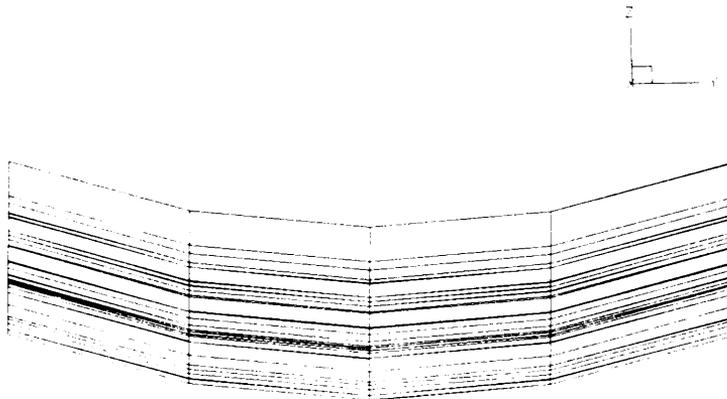
Fig. III-4 Residual stress distribution of ceramic coating in the direction of X-axis.



(a) View of X-Y-Z axis (unit: meter)  
 (Z-displacement is multiplied by 3,000)



(b) View of X-Z axis



(c) View of Y-Z axis

Fig. III-5 Deformed configuration by thermal stress.

#### 4. 결 언

3차원 유한요소 수식화를 이용하여 3차원 유한요소 프로그램을 개발하고, 세라믹 용사시 열전달 해석과 코팅층에 발생하는 잔류응력의 평가에 이 프로그램을 적용한 결과는 다음과 같다.

- 1) 기재는 용사 시작과 함께 온도가 급상승하여 용사 시작 후 20초에 이르면 최고 온도가 되어 일정하게 유지되었다.
- 2) 용사 완료 후 대기 중에서 냉각하면 50분 후 기재의 온도는 상온에 이르게 되며, 냉각 중 기재의 위치에 따른 온도 구배는 1℃ 이내로 열전달 해석의 결과는 실험에서 얻은 결과와 잘 일치하였다.
- 3) 두께방향 응력  $\sigma_z$ 는 가장 큰 잔류응력 상태로 존재하여 코팅층 박리의 주원인임을 해석을 통하여 확인할 수 있었다.
- 4) 폭 방향 응력  $\sigma_x$ 는 전반적으로 일정한 잔류응력 상태를 유지하나 끝단 부근에서 약간 증가하여 끝단에서 박리가 더 쉽게 일어날 수 있음을 확인할 수 있었다.
- 5) 전단응력  $\sigma_{xz}$ 는 전반적으로 영에 가까운 값을 나타내고 있으나 끝단 부근에서 증가하여 박리를 조장하고 있으며, 특히 계면 부근에서 이 경향이 두드러져 계면부근에서 열응력에 의한 박리가 더 쉽게 일어남을 알 수 있었다.

## IV. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅재의 피로특성

### 1. 서 언

금속 재료의 내식성, 내마모성 등의 특성을 향상시키는 표면개질 기술의 하나로 재료의 표면에 경질피막을 피복하는 기술이 주목되어 적극적으로 이용되기 시작하였다. 그 중에서도 세라믹 용사코팅은 내열성, 고경도, 내마모성 등의 우수한 성질을 활용함과 아울러 소재 형상의 제약이 적고, 두꺼운 피막 형성이 용이하며 용사 작업이 간편한 특징을 가지고 있기 때문에 공구, 금형 등의 내마모성이 요구되는 분야에는 물론 내 캐비테이션(Cavitation)·이로우전(Erosion)성이 요구되는 증기터빈 날개 재료에의 응용을 비롯하여 항공·우주산업에까지 적용되어 큰 효과를 거두고 있다[23].

재료가 사용 환경에 직접적으로 영향을 주는 부분은 표면이므로 기계적 강도가 우수한 금속 재료의 표면에 환경 특성이 우수한 세라믹스를 코팅하는 피복 처리 기술은 이종재료의 복합화 기술로서 신소재 개발의 한 분야로 연구되고 있다[24]. 그러나 기계 및 구조 부재는 필연적으로 피로 하중을 받게 되므로 세라믹 코팅재의 신뢰성 및 수명 평가를 위해 사용 환경 내에서의 코팅 층의 피로특성을 규명할 필요가 있지만 현재로서는 세라믹 코팅재의 피로에 대한 연구는 적고, 특히 강도설계에 반영하기 위한 사용 환경 중에서의 피로특성이 통일적으로 충분하게 연구되어 있지 않은 상황이다[25]. 특히, 세라믹 코팅재는 코팅층과 기재 사이의 낮은 결합력, 계면박리, 잔류응력 등에 의해 기계적 특성이 저하되는 결점을 가지고 있다. 세라믹 코팅재를 광범위한 산업 분야에 이용하기 위해서는 용사피막의 반복 부하에 대한 특성, 즉 피로특성의 평가가 필수적이다.

따라서 본 장에서는 기계구조용 탄소강(S45C)을 기재로 한 세라믹(TiO<sub>2</sub>) 용사

코팅재의 피로특성 평가를 목적으로 하여 대기 중과 3% NaCl 수용액 중에서 회전 굽힘 피로시험을 행하여 세라믹 피복에 따른 피로강도의 영향인자를 파악하였다. 용사피막의 제작과 열처리에 따른 용사 코팅재의 피로강도특성을 검토함과 아울러 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 크랙 발생, 성장, 파괴에 이르는 일련의 거동을 상세하게 관찰하였다.

## 2. 시험재료 및 실험 방법

### 2.1 시험편

본 연구에 사용된 시험편은 Fig. IV-1에 나타낸 것처럼 전체 길이 130mm, 직경 12mm의 봉재이다. 시험편의 평행부는 직경 10mm, 표점부는 직경 8mm, 표점거리 50mm로 CNC선반에서 피로 시험편의 형상과 치수로 정밀하게 가공하였다.

본드(Ni-4.5%Al) 및 세라믹(TiO<sub>2</sub>) 분말을 화염용사에 의해 용사하여 코팅두께를 각각 100 $\mu$ m으로 하여 적층 형태, 열처리의 유무에 따라 서로 다른 5종류의 코팅 시험편을 제작하였다. 이들 시험편의 명칭은 II장에서와 같으며, 블라스팅 및 용사 조건도 동일하다.

BS : 기재에 Blasting 처리한 시험편

UC : BS재에 본드 코팅(Ni-4.5%Al)한 시험편

UCH : UC재를 열처리(800 $^{\circ}$ C)한 시험편

TUC : UC재에 세라믹 코팅(TiO<sub>2</sub>)한 시험편

TUCH : TUC재를 열처리(800 $^{\circ}$ C)한 시험편

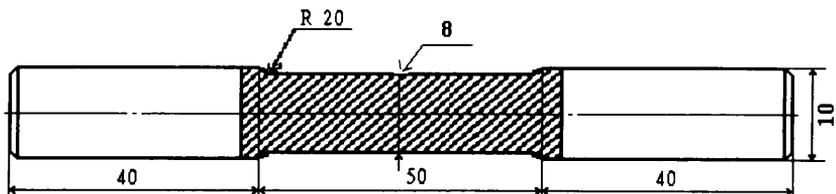


Fig. IV-1 The shape and dimension of test specimen(mm).

## 2.2 피로시험

피로시험은 Fig. IV-2에 나타낸 바와 같이 프레임, 모터, 시험부, 카운터, 부게 추 등으로 구성된 용량 10kg·m의 회전 굽힘 피로시험기(제일정밀 Co.)를 이용하였다.

시험시 피로사이클의 측정은 시험기에 부착된 카운터(감속비: 100:1)에 의해 측정하였으며, 하중반복 속도는 15Hz (900rpm)로 하였다.

시험하중을 부하할 때는 인버터에 의해 소정의 반복 속도(900rpm)까지 하중을 서서히 증가시켜 시험편에 부당한 충격이 가해지지 않도록 주의하였다. 그리고 하중의 조정은 부게 추를 사용하였다.

실험 환경은 실온 대기 중과 3% NaCl 수용액 중이다.

부식수의 순환장치는 부식조와 수조 및 순환펌프로 이루어지며, 펌프를 비롯한 각종 장치는 부식의 영향을 배제할 수 있도록 아크릴 및 플라스틱 수지를 사용하였다.

부식수의 순환계통은 펌프에 의해 수조에서 부식조로 공급되고, 공급된 부식수는 다시 수조로 순환되도록 제작하였다. 부식용액은 1주일에 1회 신용액으로 교환하였다.

실험 후 시험편의 종단면 및 과단면은 조유파 세척장치에서 이물질들을 제거한 후 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 상세하게 관찰하였다.

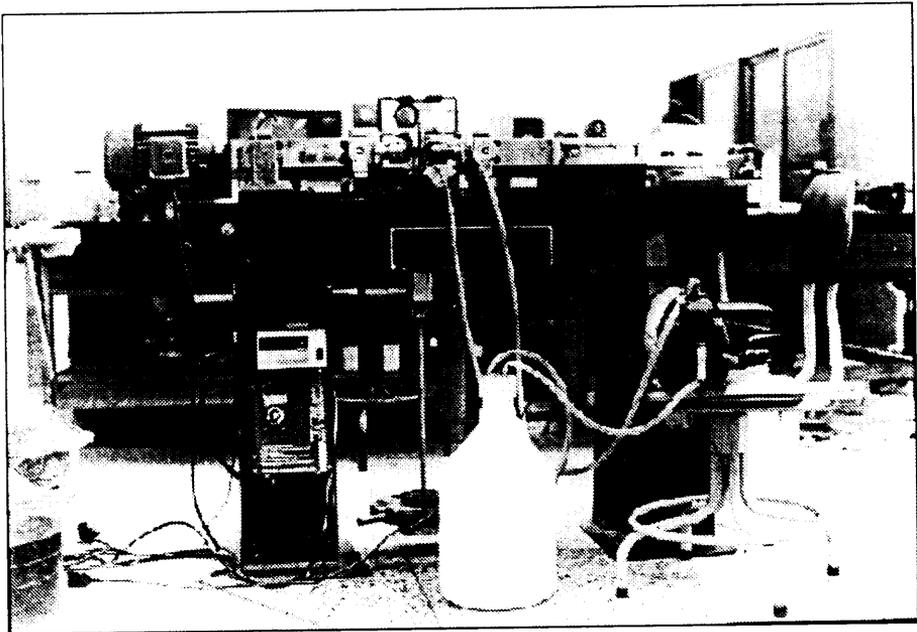


Fig. IV-2 The rotary bending fatigue testing machine.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 S-N 선도

회전 굽힘 피로시험에 의해 얻어진 실온 대기 중에서의 S-N 선도를 Fig. IV-3에 나타낸다. (a)는 코팅 층을 포함한 실제의 단면적으로 계산된 응력, (b)는 코팅층을 제외한 기재의 단면적으로 계산한 응력으로 나타낸 것이다.

Fig. IV-3(a)에서 각 용사재의 피로강도는 BS재보다 저하하였다. 이는 코팅에 의해 재료의 단면적은 증가하였으나 피로강도는 여기에 미치지 못하여 코팅층이 피로하중을 부담할 수 없다는 점이 원인이라고 생각된다. 이에 대하여 기재의 단면적으로 계산한 응력으로 나타낸 Fig. IV-3(b)에서 보면 UC재는 BS재보다 피로강도가 상승하며 TUC재도 BS재와 비슷하다. 이는 블라스팅에 의해 기재 표면에 생성된 압축 잔류응력과 코팅에 의한 표면소성변형 구속 효과 때문으로 생각된다. UCH재와 TUCH재는 BS재보다 낮은 피로강도를 보이고 있다. 이는 열처리에 의해 기재가 연화되어 가공경화의 소멸 및 압축 잔류응력과 표면소성변형 구속효과의 소멸에 의한 것이라고 생각된다.

Fig. IV-4는 3% NaCl 수용액 중에서의 부식피로시험의 결과를 나타낸다. Fig. IV-4에서도 Fig. IV-3과 동일하게 (a)는 코팅층을 포함한 실제의 단면적, (b)는 코팅층을 제외한 기재의 단면적으로 나타내었다.

Fig. IV-4(a)에서 용사재의 부식피로강도는 BS재보다 다소 저하하나 공기중의 결과보다 저하 정도는 작으며 저응력에서는 거의 같다. 그러나 코팅 단면적을 제외한 Fig. IV-4(b)에서 살펴보면, 용사재의 부식피로강도는 BS재보다 향상되고 있으며 Fig. IV-4(a)에서 피로강도가 가장 저하했던 TUC재가 Fig. IV-4(b)에서는 BS재와 거의 같다. 이는 코팅층이 부식 환경을 차단함으로써 기재가 부식환경으로부터 보호되어 부식피로강도는 향상되었다고 생각된다. 그러나 코팅층의 기공 및 피로 과정 중에 발생한 균열로 환경차단 효과를 잃음과 아울러 기재와의 낮은 밀착강도 때문에 그 효과 또한 크지 못하다.

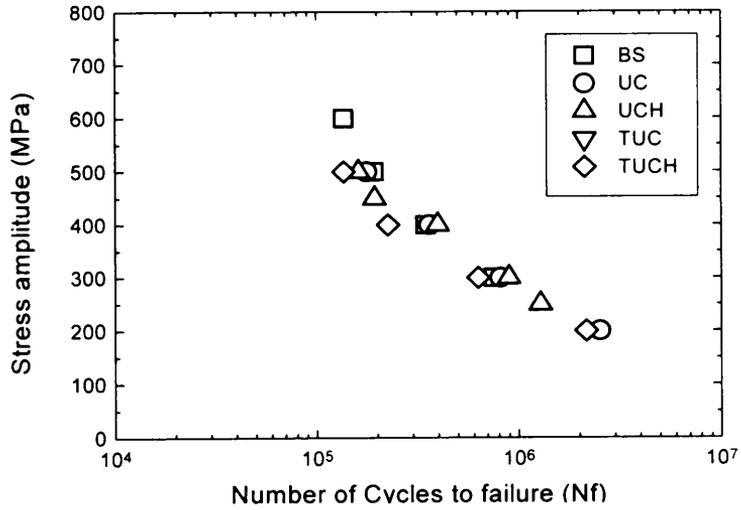
Fig. IV-5와 Fig. IV-6의 (a)와 (b)는 부식환경이 피로에 미치는 영향을 파악하기 위하여 Fig. IV-3과 IV-4의 대기 중과 3% NaCl 수용액 중에서의 부식피로시

험 결과를 함께 비교한 것이다. BS재와 UC재 및 UCH재에 대해서는 Fig. IV-5의 (a)와 (b)에, BS재와 TUC재 및 TUCH재는 Fig. IV-6의 (a), (b)에 나타내었다.

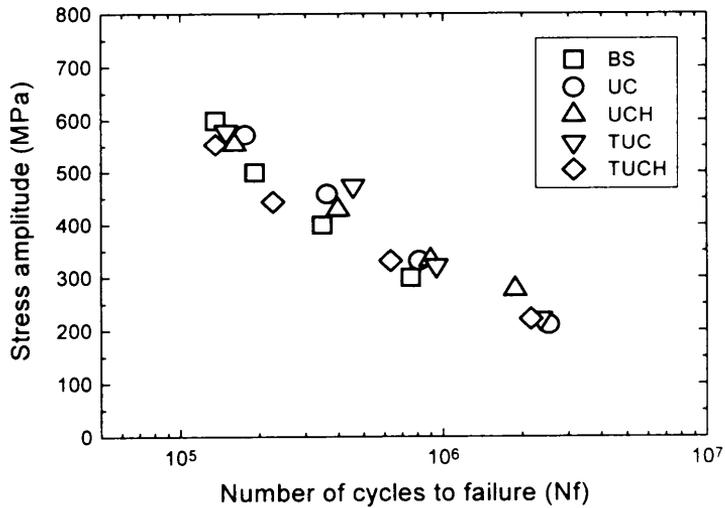
용사재의 부식피로강도는 약 450MPa 이상의 고응력 영역에서는 대기 중과 비슷하며 450MPa 이하의 저응력 영역으로 갈수록 대기 중 피로강도보다 저하하였다. 이는 저응력역에서 부식작용이 피로수명에 크게 영향을 미침을 나타낸다.





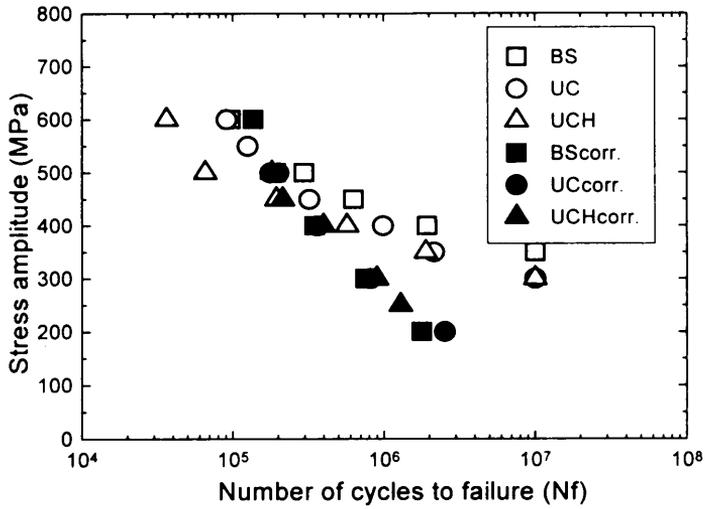


(a) Inclusion of coating layer

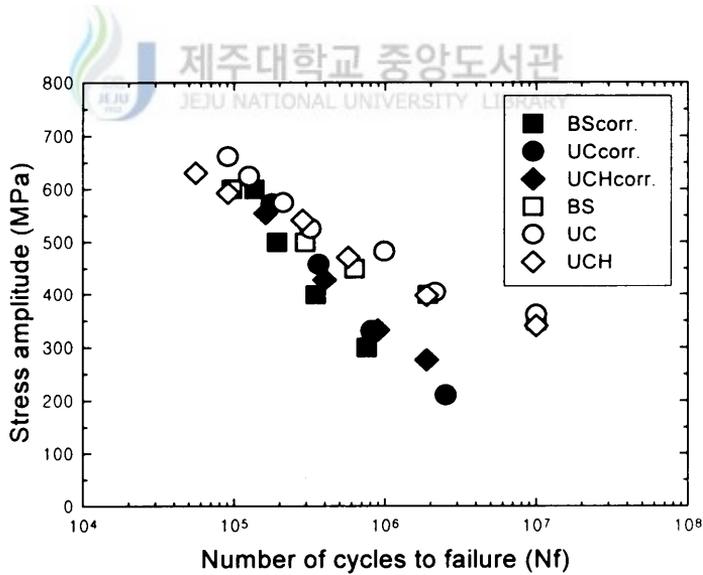


(b) Exception of coating layer

Fig. IV-4 S-N curve of fatigue test in 3% NaCl solution.

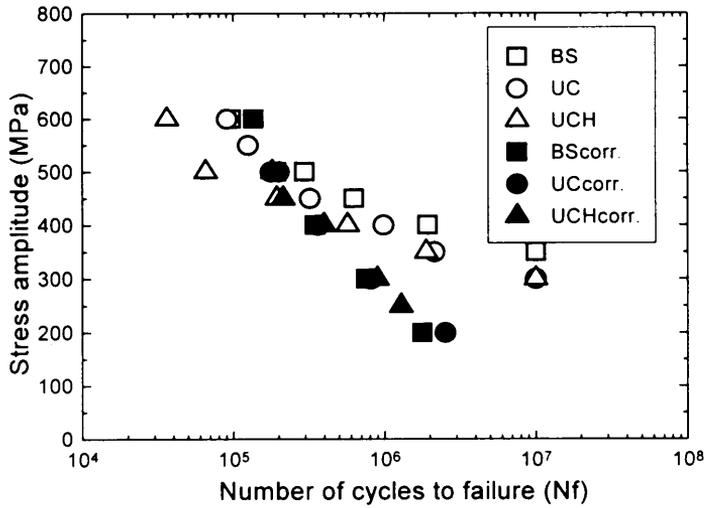


(a) Inclusion of coating layer

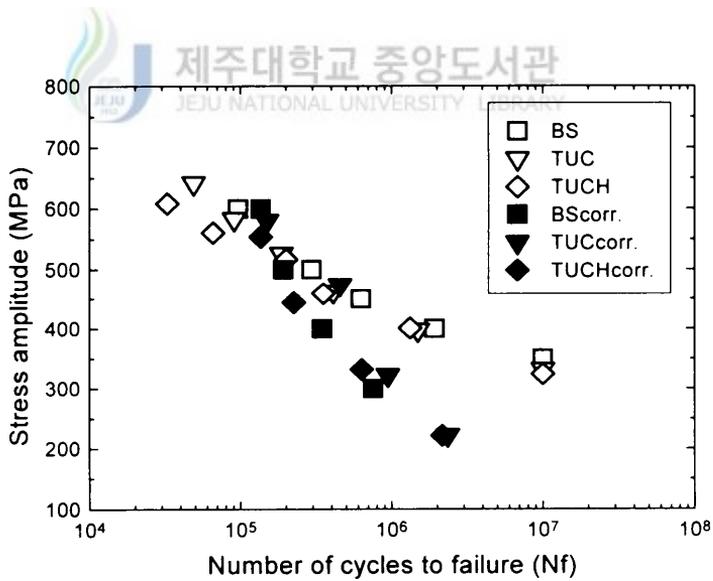


(b) Exception of coating layer

Fig. IV-5 Comparison for S-N curve of bond coating specimens in air and in 3% NaCl solution.



(a) Inclusion of coating layer



(b) Exception of coating layer

Fig. IV-6 Comparison for S-N curve of ceramic coating specimens in air and in 3% NaCl solution.

### 3.2 파괴 기구 관찰

Fig. IV-7은 대기 중에서 피로시험을 행한 TUC재의 종단면을 나타낸다. 코팅층과 기재 사이의 박리와 코팅부의 균열이 관찰된다. 이러한 모습은 종단면의 다른 부위에서도 다수 관찰되었지만 기재와 코팅층 사이의 균열 연결은 보이지 않았다.

鹽澤등은 PVD법에 의한 TiN 피복처리강의 저 사이클 피로강도 시험에서 코팅층의 균열이 피로 크랙 발생의 기점이 된다고 하였으며, 黃政雄등은 plasma용사에 의한 CrO<sub>2</sub> 용사재의 피로강도시험에서 세라믹 층의 표면에 발생한 균열이 기재 중에 연속적으로 성장하지 않는다고 보고하고 있다[26].

본 실험의 경우는 黃政雄등의 연구 결과와 같이 용사재의 피로 파괴는 코팅층에서 발생한 균열이 파괴의 기점이 아니고, 기재의 응력 집중부에서 발생한 균열에 의해 파단되었다고 생각된다.

Fig. IV-8은 3% NaCl 수용액 중에서 부식 피로 시험한 TUC재가 부식 피트가 발생하여 파단에 이르는 과정을 나타낸다. 기재와 코팅층 사이의 계면에서 박리가 관찰되고, 기재 부분에서 부식 피트와 부식 피로 균열이 관찰되었다.

파단면 관찰과 아울러 표면 관찰을 행한 결과, 용사재의 부식 피로 과정은 부식액이 코팅층에 생긴 기공과 균열을 통하여 기재와 코팅층 사이의 계면에 침입하고 이 침입액이 기재의 표면에 부식 피트를 발생시키며 이들이 더욱 성장하여 부식 피로 크랙으로 전파되며 전파된 크랙이 점차 성장하고 합체되면서 파단에 이르는 것으로 생각된다.

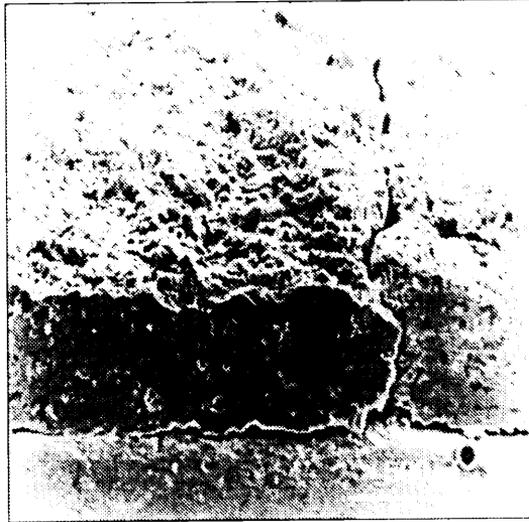
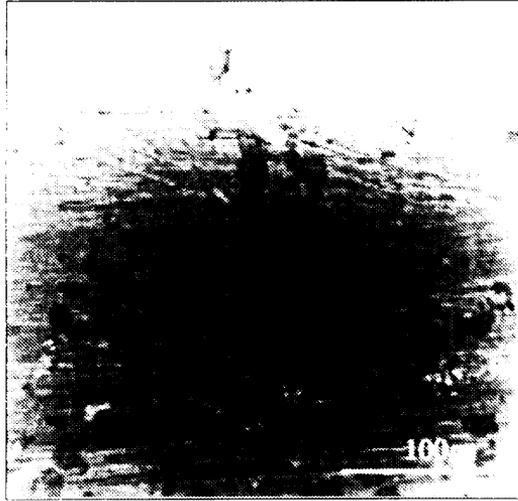


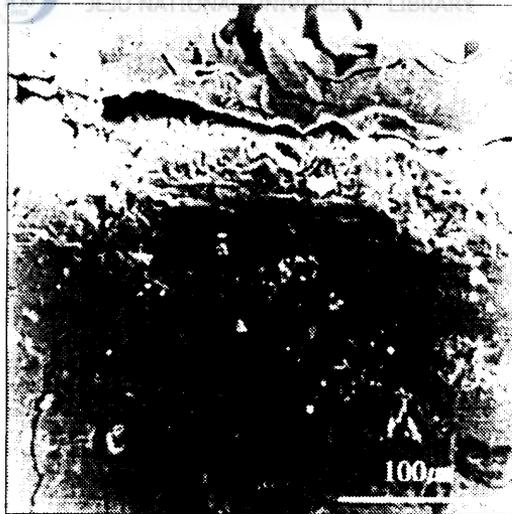
Fig. IV-7 Photograph of cross section in air  
( $\sigma_a = 400\text{MPa}$ ,  $N_f = 1.1 \times 10^6$  cycles).



(a) Occurrence of corrosion pits



(b) Growth of corrosion cracks



(c) Fracture by growth of cracks

Fig. IV-8 Fractograph for TUC specimen in 3% NaCl solution  
( $\sigma_a = 400\text{MPa}$ ,  $N_f = 2.5 \times 10^4$  cycles).

#### 4. 결 언

화염 용사법으로 기계구조용 탄소강 S45C에 Ni-4.5%Al 본드코팅재와 TiO<sub>2</sub> 세라믹을 코팅하여 열처리를 행하였다. 코팅 및 열처리 유무에 따른 용사 코팅재의 대기 중 및 3% NaCl 수용액 중에서 피로강도 특성에 대한 검토 결과는 다음과 같다.

- 1) 세라믹 용사재의 대기 중 피로강도는 기본적으로는 기재의 특성에 의해 결정되나 블라스팅 처리와 코팅층의 표면소성변형 구속 효과에 의해 약간 개선된다.
- 2) 용사재의 부식피로강도는 코팅층의 환경차단 효과에 의해 기재의 강도보다 개선된다. 특히, 450MPa 이하의 저응력역에서 그 효과가 현저하였다.
- 3) 세라믹 용사재의 대기 중 피로파괴 기구는 피로 초기에 코팅층과 기재 사이의 계면에서 박리가 발생하지만 기재에 연속적으로 성장하는 것은 아니며, 기재의 응력 집중부에서 새로운 균열이 발생, 전파에 의하여 파괴에 이른다.
- 4) 부식피로 파괴 기구는 코팅층의 기공 및 피로 초기에 발생한 균열에 부식액이 침입하여 기재 표면에 발생한 부식 피트 및 부식피로 균열이다.

## V. TiO<sub>2</sub> 용사 코팅재의 마멸 특성

### 1. 서 언

공업기술이 발달함에 따라 고온, 부식, 마모 등이 복합적으로 작용하는 가혹한 환경 중에서 사용되는 산업 기계들의 고경도화, 고능률화를 실현하기 위한 재료가 세라믹이다.

세라믹은 다른 재료에 비하여 경도, 고온 강도, 내마멸성 및 화학 안전성이 우수한 특징을 가지고 있다. 이 중에서도 뛰어난 내마멸성으로 인해 여러 기계 부품의 수명 연장 및 효율성 증대를 위해서 내마모성이 뛰어난 WC, Cr<sub>3</sub>C, TiC 등의 탄화물이나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 산화물을 Ni-4.5%Al을 결합재로 사용하여 코팅하는 것이 일반적이다. 이러한 내마모 재료는 용점이 높으므로 주로 용사코팅(thermal spray coating)법을 이용하고 있으며 다른 코팅법에 비해 성분 분해없이 플라스틱, 금속, 세라믹 등의 용융물질 대부분을 코팅할 수 있는 장점이 있다[27].

재료가 사용 환경에 직접적으로 작용하는 부분은 표면이므로 기계적 강도가 보장되어 있는 금속 재료의 표면에 내열, 내식, 내마모 등의 환경 특성이 우수한 세라믹을 코팅하는 표면개질 기법이 신소재 개발의 한 분야로 활발하게 연구되고 있다[28].

용사에 이용되는 재료로는 금속, 세라믹, 플라스틱 등 대부분의 공업 재료가 이용될 수 있으며, 이 중 세라믹은 뛰어난 기계적 특성으로 인하여 내열성, 내식성, 내마모성 등이 필요한 기계 구조용 부재의 기계적 특성 향상을 위한 코팅재로서 폭넓게 사용되고 있다[29].

세라믹스는 일반 강에 비해 밀도가 낮고 경도 및 압축 강도가 높으며 고온에서도 양호한 기계적 성질을 유지한다. 또한 화학반응에 대해서 안정되고 우수한 전

기적, 열적, 자기적 특성들을 가지며 열팽창률이 작고 내열충격성, 내식성, 내마멸성이 뛰어나 각종 공구나 엔진, 가스터빈, 기계부품 등의 특수한 환경하에서의 사용과 정밀 기기, 의료 기구의 구조 재료로서의 사용이 증가되고 있다[32]. 또한 이러한 세라믹의 특성을 이용하여 접촉운동을 하는 재료 표면의 내마멸성을 향상시키기 위한 방법으로써, 세라믹을 재료의 표면에 코팅하는 방법이 최근에 많은 연구의 대상이 되고 있다.

특히 티타니아 세라믹은 내마모성이 우수하여 베어링 슬리브 각종 펌프나 축 등의 표면경화 및 내마모성 향상을 목적으로 사용이 적극적으로 검토되고 있다. 그러나 세라믹은 그 내부에 존재하는 기공이나 입계 및 가공 과정에서 일어나는 표면근방에서의 미세한 균열에 기인하는 취성 파괴가 큰 결점이 되어 세라믹의 특징을 최대한 발휘할 수 있는 기계 요소로는 널리 응용되지 못하고 있는 상황이다[33].

그리고 세라믹의 마찰·마멸에 대한 연구는 접촉 형태, 실험 환경, 실험 조건에 따라 마찰계수, 마멸율 등의 마멸 특성에 대한 차이가 클 뿐만 아니라 대부분의 연구도 특정 영역에만 이루어지고 있어서 포괄적인 세라믹 재료의 마멸거동에 대한 연구는 부족한 실정이다[34].

따라서 본 연구에서는 화염 및 플라즈마 용사법을 이용하여 내마모성 재료인 세라믹( $TiO_2$ ) 분말을 기계 구조용 탄소강 S45C에 코팅하고 열처리를 실시하여 80486계열의 CPU를 사용한 PC와 A/D 컨버터, LCW형 로드셀 등을 이용한 마멸시험기에 의해 마멸 실험을 행한 후 하중의 변화와 열처리에 따른  $TiO_2$  코팅재의 미끄럼 마멸 특성을 검토하였다.

## 2. 실험 장치

### 2.1 마멸 시험기

#### 1) 마멸시험기의 구성

마멸시험기에 의한 일반적인 시험 방법은 다음과 같다.

- (1) 3개의 고정구에 1개의 회전구를 밀어붙이는 방법.
- (2) 회전 원기둥을 밀어붙이는 2개의 V블록에 끼우는 방법.
- (3) 블록을 회전 원판에 밀어붙이는 방법.
- (4) 회전하는 원통끼리 밀어붙이는 방법.
- (5) 회전하는 원판(disk)에 핀(pin)이나 볼(ball)을 밀어붙이는 방법.

이들 중 자체 제작하여 본 실험에 사용된 시험기는 pin on disk형과 ball on disk형을 모두 사용할 수 있도록 설계되었다. 시험기 자체의 고유진동을 줄이기 위해 중량이 무겁도록 재질을 선택하였다. 스프링 부분은 스프링 상수가 서로 다른 이중스프링을 사용하였다.

본 연구에서 제작한 마모 시험기 구성도를 Fig. V-1에 나타내었다. Fig. V-1에서 가압 하중과 마찰력을 load cell 1과 2에서 검출하면 A/D 변환기에서 디지털 신호로 전환된 것을 퍼스널 컴퓨터에서 프로그램에 의해 처리하고 모니터와 프린터를 통해 출력되도록 하였다.

시험기의 동력원은 기어 감속비 1 : 30, 회전수 60 rpm의 감속 모터(신명전자)를 사용하였으며 정격 출력은 0.5 kw이다.

제어기로는 80486 마이크로 프로세서(micro processor)를 내장한 퍼스널 컴퓨터를 사용했다. 연속계 신호와 이산계 신호를 연결시켜 주는 A/D 및 D/A변환기는 12비트의 분해능력을 가지는 Advantech사의 PCL-812PG를 사용했다. 하중과 마찰력을 감지하는 로드셀은 NTS사 제품인 LCW-500K형으로 정격 용량이 5 KN이다. 로드 셀에서 검출한 스트레인을 증폭해 주는 스트레인 앰플리파이어는 Kyowa사 제품인 DPM-612형으로  $\pm 5$  V의 용량을 가진다.

## 2) 시험기의 운용

본 연구를 위하여 사용된 마멸 시험기의 구성은 Fig. V-2에 나타낸다.

시험기는 자체 설계에 의해 제작하였으며 본체, data 검출 및 처리부 등으로 구성된다. 그리고 모터의 회전에 의한 미끄럼 마찰 작용에 의해 원판(disk)에 핀(pin)이나 볼(ball)을 밀어붙이는 pin on disk 및 ball on disk형의 시험을 모두 할 수 있도록 설계되었다. 시험기 자체의 진동이 시험기에 영향을 주지 않도록 시험

기의 중량을 고려하고, 스프링과 같은 업소버를 설치하여 시험기의 노이즈를 배제하였다.

시험에 사용된 마찰 시험기는 가압 하중을 5 KN 까지 임의로 부여할 수 있고, 가압 하중 검출기로 가압 하중의 크기를 알 수 있다.

마찰력은 회전 토크를 이용하여 산출하며 마찰력 검출기로 마찰력의 크기를 측정하여 실험의 결과 및 진행 상태를 초기에 예측할 수 있다.

마찰·마모 궤적의 크기와 토크 암의 길이를 임의로 변화시킬 수 있으며 실험 시간 및 data 양이 프로그램에 의해 임의로 지정될 수 있다. 그리고 지정한 시간에 따라 마찰 거리가 자동으로 산출되고 모든 데이터는 퍼스널 컴퓨터의 하드 디스크에 자동 저장된다.

하중과 마찰력, 마찰거리, 데이터의 양은 시험이 끝남과 동시에 모니터링되는 특징을 가지고 있다.

시험기의 작동은 Fig. V-2에서와 같이 모터 ⑭가 회전하게 되면 V벨트 풀리에 의해 동력이 전달되어 회전 테이블 ⑫가 회전하게 되고, 회전 테이블 ⑫와 볼트로 고정된 회전 시험편 ⑪도 회전하게 된다. 한편 가압 핸들 ①로부터 가해진 하중은 로드셀 ②를 통해 상부 스프링 시트와 하중을 일정하게 하는 역할을 하는 스프링 ③을 통하여 가압봉 가이드 안에서 슬라이딩 운동을 하는 가압봉 ⑦로 전달된다. 하중은 최종적으로 가압링 ⑧이 드러스트 베어링 ⑨를 사이에 두고 토크암 홀더 ⑥에 장착된 고정 시험편 ⑩에 전달되어 회전 시험편 ⑪과 맞물려서 회전하려는 힘 즉, 토크가 발생되고 이 토크가 마찰력이 된다. 이 마찰력은 다시 토크암 홀더를 통해 토크 암 ⑤에 전달되어 마찰력 검출기 ④가 감지하게 된다. 토크의 손실을 최소한으로 방지 하기 위해 토크 암 홀더 상·하부에 니들 베어링과 드러스트 베어링 ⑨를 부착시켰다. 가압력 검출기 ②에서 감지된 가압 하중과 마찰력 검출기 ④에서 감지된 마찰력 값은 스트레인 증폭기 ⑮에서 증폭되어서 A/D 변환기 ⑯으로 입력되면 퍼스널 컴퓨터 ⑰이 데이터를 처리하였다. 마찰계수와 마찰거리 등을 산출하면 모니터에서 실험 종료 후 실험의 전과정을 모니터링하고 프린터에서 출력하게 된다. 데이터는 하드 디스크에 저장할 수도 있고 직접 프린터로 출력할 수 있도록 하였다. 시험기 운용 소프트웨어는 C programming 언어를 사용하였다.

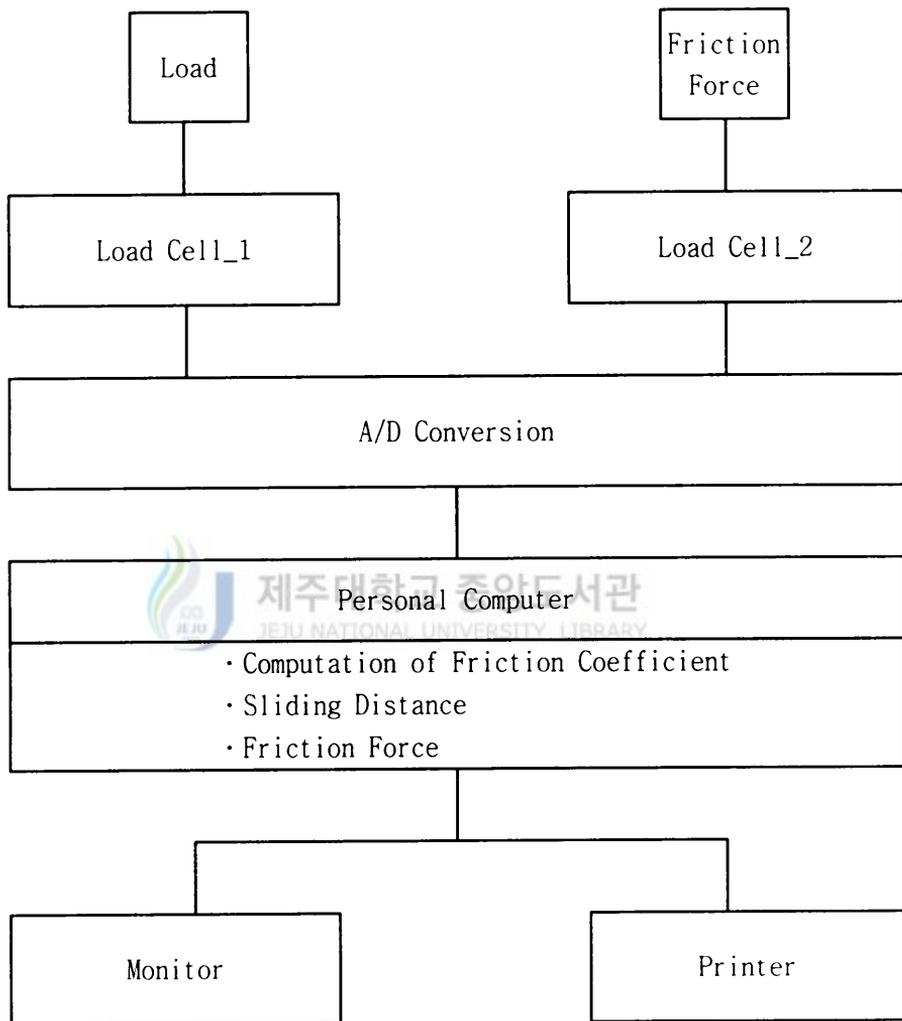
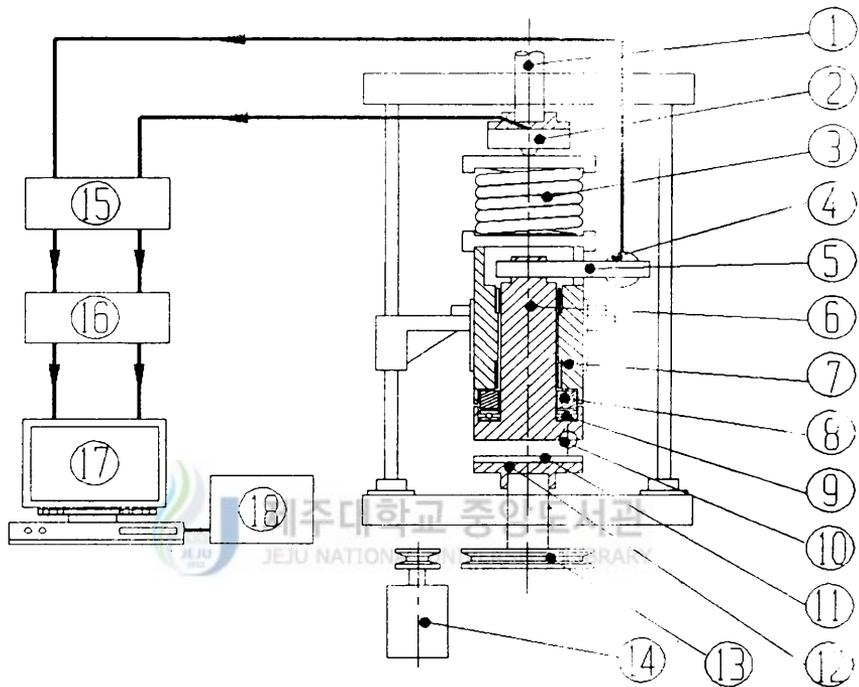


Fig. V-1 Flow diagram of friction test machine.



- |                   |                   |                     |
|-------------------|-------------------|---------------------|
| ① Pressure handle | ② Load cell       | ③ Spring            |
| ④ Load cell       | ⑤ Torque arm      | ⑥ Torque arm holder |
| ⑦ Pressure rod    | ⑧ Pressure ring   | ⑨ Thrust bearing    |
| ⑩ Stator (pin)    | ⑪ Rotor(specimen) | ⑫ Table             |
| ⑬ Belt pulley     | ⑭ Motor           | ⑮ Strain amplifier  |
| ⑯ A/D converter   | ⑰ PC              | ⑱ Printer           |

Fig. V-2 Block diagram of friction testing machine.

## 2.2 시험편

시험편은 stator(pin)와 rotor(coating specimen)로 구성되며, 이들 시험편의 형상과 치수는 Fig. V-3에 나타내었다. pin은 직경 5mm의 고탄소 크롬 물리브덴강(STB II)이며 rotor의 코팅층 표면과 면접촉할 수 있도록 하였다.

Rotor는 기계 구조용 탄소강 S45C이며 직경 90mm, 두께 5mm의 원판형으로 4개의 M10 탭 볼트 구멍을 가공하여 시험기의 회전 테이블에 고정시켜 회전할 수 있도록 하였다. 회전시험편의 경우, 접촉면을 연삭가공하여 실제 접촉면(real contact area)을 좋게 하였다. 기재인 S45C와 STB II의 화학적 성분과 기계적 성질은 Table V-1에 나타낸다.

세라믹 코팅 시험편은 S45C의 기재를 건식 블라스팅, 초음파 세척, 분도코팅(Ni-4.5%Al), 본 코팅의 과정을 통하여 II장에서와 같은 용사 조건으로 화염 용사 및 플라즈마 용사에 의해 제작하였다. 용사 후 평면 연삭기에 의해 표면 가공을 행하고 정세 연마하여 표면 조도  $0.05\mu\text{m} R_{\text{max}}$ , 피막의 두께는  $200\mu\text{m}$ 으로 일정하게 하였다.

코팅재의 열처리에 따른 마멸 특성을 조사하기 위하여 시험편을 진공전기로 중에서  $800^{\circ}\text{C}$  및  $1000^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 II장과 동일한 열처리 조건에서 열처리를 실시하였다.

Table V-1 The chemical composition and mechanical properties of specimens

(a) Chemical composition(wt.%)

Materials	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Cu	Fe
S45C	0.45	0.21	0.75	0.026	0.02	0.13	0.01	Bal.
STB 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

Materials	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_t$ (MPa)	$\delta$ (%)	$\nu$	Specific gravity(g/cm <sup>3</sup> )	Young's modulus (GPa)
S45C	675	760	12.1	-	-	-
STB II	-	1568-1960	-	0.3	7.77	208

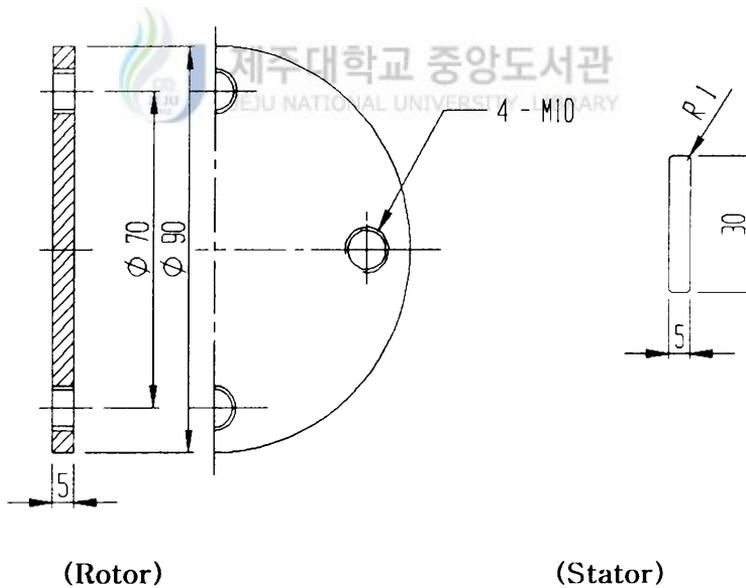


Fig. V-3 The shape and dimension of specimen(unit: mm).

### 3. 실험 방법

본 실험에서의 마찰 형식은 고정 시험편인 핀(pin)에 접촉한 회전 시험편을 회전시키면서 소정의 하중을 가하는, 면접촉 미끄럼 마찰 형식인 pin on disk형으로 실온 대기압 하에서 실험을 실시하였다.

실험 조건은 Table V-2에 나타낸 바와 같이 하중 조건은 100N, 200N, 300N이며 미끄럼 속도(v)는 0.1830 m/s로 항상 일정하게 하였고 마찰 거리(L)는 1350 m, 시험 시간은 2시간으로 설정하였다.

실험 환경은 800℃, 1000℃의 열처리를 행한 시험편에 대하여 열처리 전후의 건조 마찰 상태 및 윤활 상태이다. 윤활은 회전 원판과 같이 회전할 수 있는 윤활유 챔버를 설치하여 윤활유 중에 핀과 시험편이 완전히 침지된 상태에서 회전할 수 있도록 조성하였다.

열처리 조건은 Table V-3에 나타낸다.

윤활유는 API SG, SAE 10W/40으로 양질의 것을 사용하였고, 매 실험마다 윤활유를 교환하고, 적정 윤활이 되도록 보충했다.

Table V-2 Experimental conditions

Applied load ( N )	Sliding distance(m)	Sliding speed(m/s)	Environment	Test temp. (℃)
100, 200, 300	1350	0.183	in air, in oil	room temperature

Table V-3 Heat treatment conditions

Vacuum ( torr )	Heating rate (℃/min)	Temperature (℃)	Holding time (min)
$1.0 \times 10^{-3}$	4	800, 1000	20

### 3.1 마찰력과 마찰계수의 산출

마멸시험기에 의해 마찰력과 마찰계수를 측정하였으며, 시험기의 개념도를 Fig. V-4에 나타낸다.

로드 셀과 회전 시험편 중심간의 거리  $ob = R$ , b점의 힘을  $F$ , 회전 시험편의 평균 반경  $oa = r$ 이라 하면, a점에서의 마찰력은

$$f = F \times R / r$$

의 관계가 성립되는데  $F$ ,  $r$  및  $R$ 은 이미 알고 있으므로  $f$ 가 산출된다.

따라서 마찰계수는 다음 식에 의해서 결정할 수 있다.

$$\mu = f / W$$

여기에서  $W$ 는 가압 하중이다.

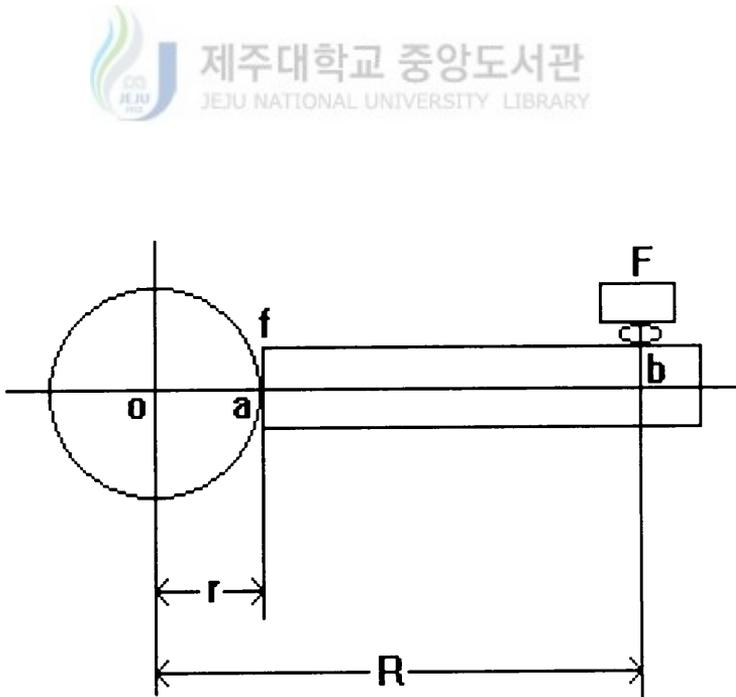


Fig. V-4 Calibration of friction force.

### 3.2 마멸량과 비마멸량의 측정

마멸량의 측정은 시험 실시 전후의 시험편을 15분 동안 초음파 세척기에 의해 세정, 탈지를 행하고 완전하게 건조시킨 후 정밀천칭에 의해 0.1 mg까지 5회 이상 측정하고 측정치를 평균하여 마멸량으로 결정하였다.

비마멸량(Specific wear rate, WS)은 다음과 같은 식에 의해 계산되었다.

$$W_s = W/(L \cdot S)(g/Nm)$$

여기서 W는 마멸량 (g), L은 수직하중 (N), S는 미끄럼거리(Sliding distance)를 나타낸다[35].

### 3.3 마찰동력

마찰동력은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$P_f = \mu LV \text{ (Nm/sec)}$$

여기서  $\mu$ 는 마찰계수이며, L은 수직하중, V는 마찰속도를 나타낸다.

실험 후 주사형 전자 현미경(SEM)으로 마찰 면을 관찰하였다.

## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4.1 마찰계수의 변화

200N과 300N의 수직하중을 가하여 S45C재 및 프레임 용사재, 플라즈마 용사재 (As-sprayed), 플라즈마 용사 열처리재(800℃, 1000℃)에 대하여 대기 중과 오일 중에서 마멸시험을 행하였을 경우의 하중·마찰력 및 마찰계수의 변화를 Fig. 5, Fig. V-6, Fig. V-7(A), (B), (C)의 (a), (b), (c), (d)에 나타낸다. 각 그림에서 상단의 선이 부하하중의 변화를 나타내는 선이고, 중간선은 마찰력이며, 하단선이 마찰계수를 나타내는 선이다.

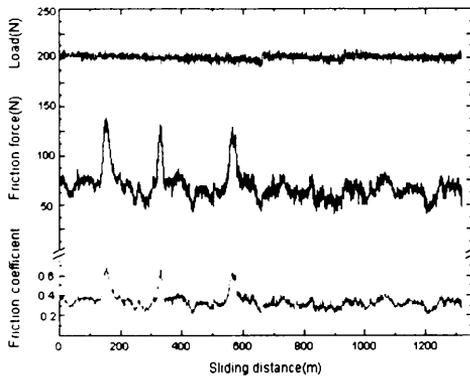
Fig. V-5는 S45C재의 마찰계수 및 마찰력의 변화를 나타낸 그래프이다.

대기 중의 경우 마찰계수는 작용하중이 일정하게 유지되어도 0.65~0.35의 진폭으로 마찰력의 변화에 따라 증감하고 있다. 마찰력이 증가하면 마찰계수도 따라서 증가하고, 마찰력이 감소하면 마찰계수도 감소하여 마찰력의 변동에 따라 마찰계수의 변화가 심하다.

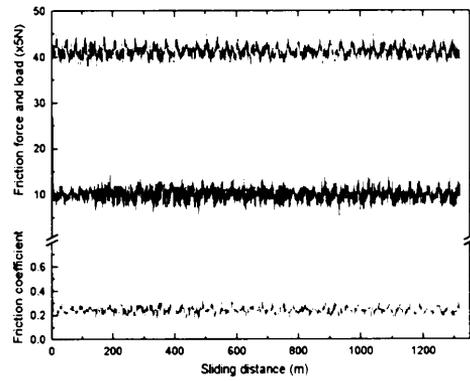
작용하중에 따른 마찰력의 변화를 보면, 쿨롱의 법칙에 따라 하중이 증가하면 마찰력도 증가하고 있으나, 마찰력의 변화도 더욱 심해지고 있다. 그리고 마찰계수의 변화는 고하중보다 저하중에서 변화가 심해진다고 보고하고 있으나, 이는 하중의 변화보다는 마찰력의 변화에 기인하는 것으로 생각된다[36].

오일 중에서는 윤활 작용으로 인해 대기 중의 경우와 같은 마찰력의 변화는 일어나지 않아 마찰력은 안정되었다. 그리고 평균 마찰계수는 대기 중에서 0.40, 오일 중에서는 0.18로 윤활 작용으로 인한 마찰계수 감소 현상이 뚜렷하였다.

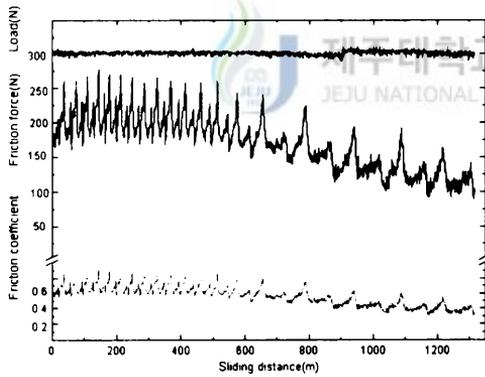




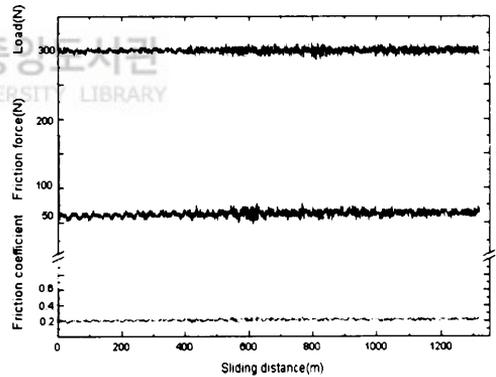
(a) 200N, in air



(b) 200N, in oil



(c) 300N, in air



(d) 300N, in oil

Fig. V-5 The friction coefficient as a function of load(S45C).

Fig. V-6은 화염 용사재의 마멸 실험에 대한 그림이며, 대기 중과 오일 중에서 모두 S45C재보다 마찰거동이 안정되어 마찰력의 변화가 적다. 따라서 마찰계수의 값도 안정되었다. 그리고 마찰계수는 대기 중에서 0.47, 오일 중에서 약 0.40으로, 윤활에 의한 마찰계수 감소 효과가 적으며, 기재의 건마찰상태인 대기 중의 마찰계수와 비슷하다.

Fig. V-7의 열처리를 행한 플라즈마 용사재에서, 대기 중에서의 마찰력은 열처리의 유무에 관계없이 부하하중이 일정함에도 불구하고 무열처리재의 경우 약 30N, 800℃ 열처리재의 경우 150N 정도의 변동이 생긴다. 그리고 1000℃ 열처리재의 경우는 더욱 변동이 심하며 그 결과 마찰계수가 1.0을 초과하는 마찰 현상이 생겼으나, 마찰거리 600m 이상이 되면 점차 정상적인 마멸로 전환되었다. 이는 마멸입자에 의한 plowing의 마찰 현상이 주 원인이다[37]. 그리고 열처리에 의해 마찰면의 경도가 높아지고 세라믹 표면 미소돌기들이 조기에 분리, 탈락되어 마모 분말을 형성하여 마멸입자 수가 증가한다. 이 분말들이 상대적으로 경도가 높은 편에 의해 상대재인 세라믹 표면에 골을 형성하여 길게 패이는 연삭마멸이 진행되었으며, 이에 따라 마찰면의 표면조도가 낮아져 점차 안정된 마찰거동을 보이며 그래프도 일정하게 나타나고 있다.

오일 중에서의 마찰·마멸은 마찰력의 변동폭이 열처리에 무관하게 일정하며 따라서 마찰계수도 일정하였다.

대기 중의 미끄럼 마찰·마멸시의 마찰계수는 하중 및 열처리 온도에 따라 0.68~0.31 사이의 값들을 가지며, 하중 및 열처리 온도의 증가에 따라 다소 낮아지는 경향을 보였다. 그리고 1000℃로 열처리한 경우 미열처리재의 약 1/2로 감소되었다.

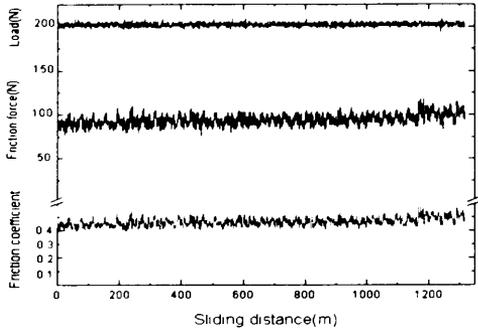
오일 중에서의 마찰계수는 0.13~0.32 정도이다. 대기 중에 비해 마찰계수가 큰 폭으로 감소하였다. 마찰계수가 변화되는 경향은 대기 중과는 상반되게 하중 및 열처리 온도의 증가에 따라 다소 높아졌다. 1000℃ 열처리재의 경우, 오일 중의 마찰계수는 대기 중의 값에 거의 근접하였다. 즉 대기 중에서는 하중 및 열처리 온도의 증가에 의해 마찰계수가 감소하였다. 그리고 오일 중에서는 대기 중에서와 반대로 하중의 증가 및 열처리에 의해 마찰계수가 상승하였다. 먼저 대기 중의 마찰계수는 부하하중의 대소에 관계없이 무열처리재가 가장 크며, 열처리 온도의 증가에 따라 다소 저하한다. 한편 오일 중의 마찰계수는 대기 중의 경우에 비해 대폭 낮아졌다. 변화의 경향은 대기 중과는 상반되게 부하하중 및 열처리 온도의 상승에 따라 다소 높아졌다. 특히, 1000℃ 열처리재

의 경우, 공기와 오일 중의 마찰계수가 거의 비슷하다.

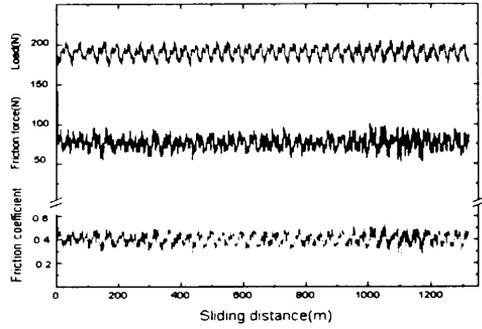
화염 용사재의 평균 마찰계수는 Fig. V-8에, 플라즈마 용사재의 열처리 전후의 평균 마찰계수는 Fig. V-9에 나타낸다.

화염 용사재의 평균 마찰계수는 작용하중의 증가에 따라 다소 높아지는 경향을 보였다. 작용 하중이 증가하면 마찰력도 증가하여 마찰계수는 일정하게 되겠지만 마찰이 일어나는 동안 진실 접촉면이 변화하여 마찰력에 영향을 주므로 시험 시간, 하중, 접촉면의 청정도 등에 의해 마찰계수는 변화할 수 있다고 생각한다[38]. S45C재의 접촉은 마멸 과정 중 상대재인 핀과 함께 형성되지만  $TiO_2$  코팅재는 세라믹과 강의 이질접촉 상태로 되어 계면이 불안정하고 열전도가 나빠져 오일 중에서  $TiO_2$  코팅재의 마찰계수는 S45C재보다 크게 형성되고 있다. 즉,  $TiO_2$  코팅재의 마찰계수는 대기 중에서는 S45C재보다 낮고, 오일 중에서는 높아지는 경향을 보였다. 따라서  $TiO_2$ 코팅재는 건조마찰 상태, S45C재는 유체마찰 상태에서 각각 양호한 특성을 가지고 있다.

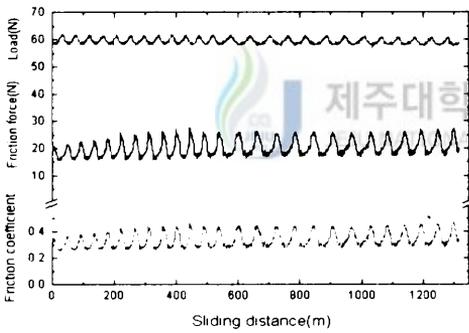




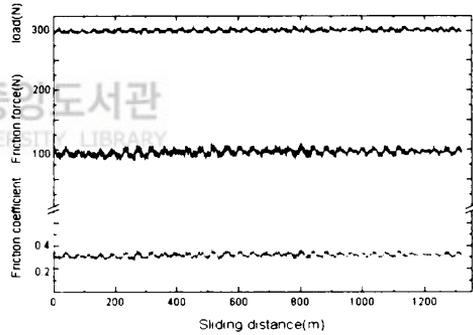
(a) 200N, in air



(b) 200N, in oil

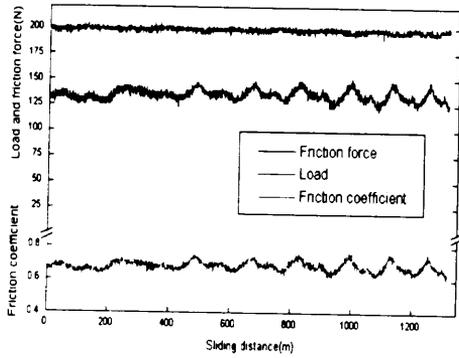


(c) 300N, in air

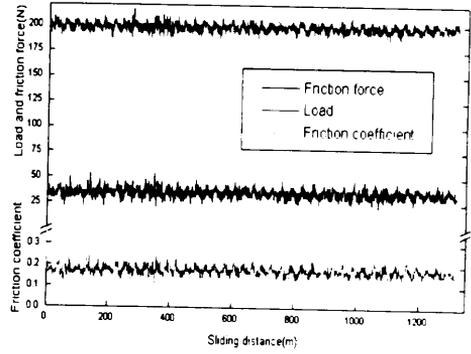


(d) 300N, in oil

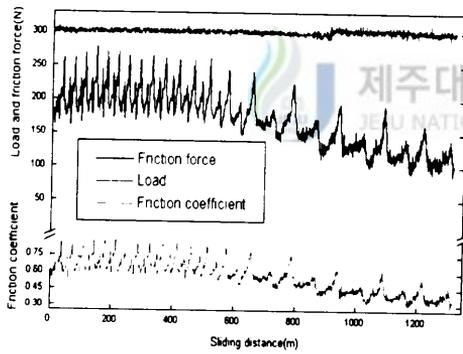
Fig. V-6 The friction coefficient as a function of load(flame spraying).



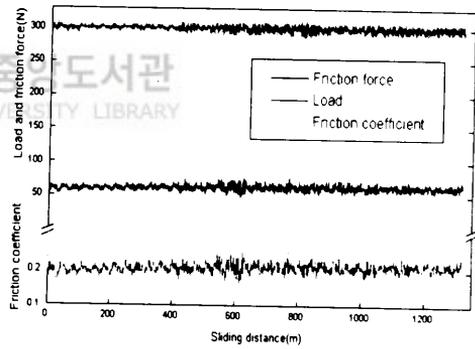
(a) 200N, in air



(b) 200N, in oil

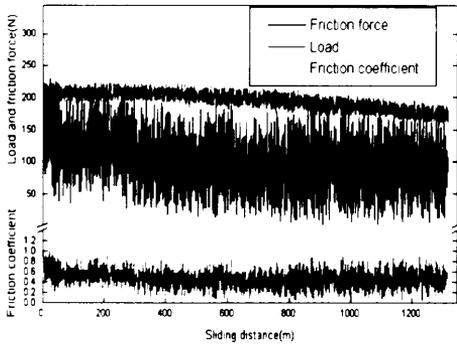


(c) 300N, in air

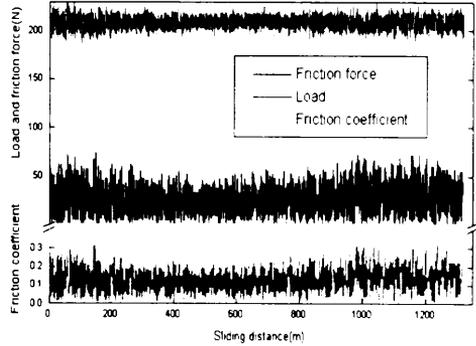


(d) 300N, in oil

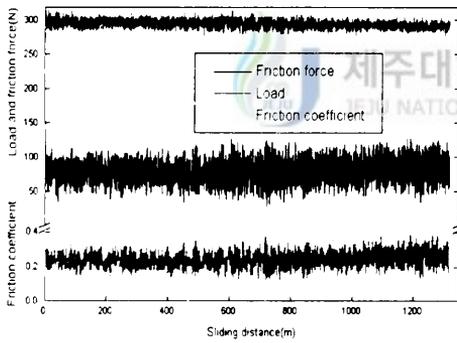
(A) As-sprayed specimens



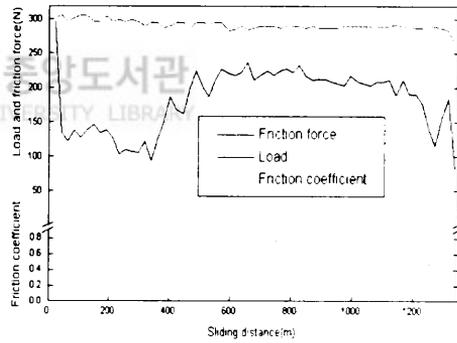
(a) 200N, in air.



(b) 200N, in oil.

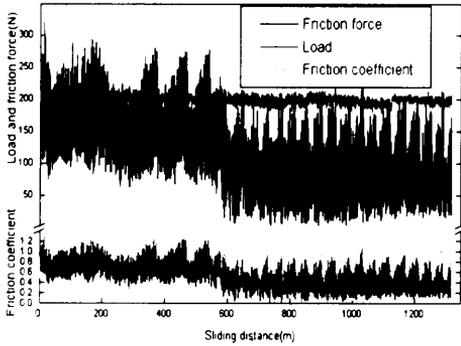


(c) 300N, in air.

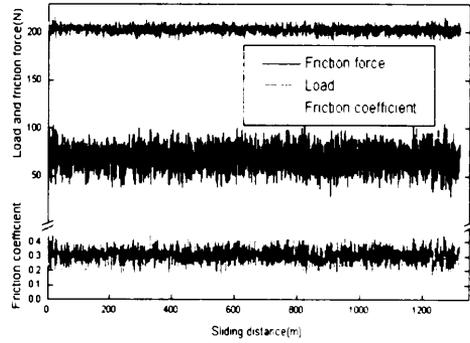


(d) 300N, in oil.

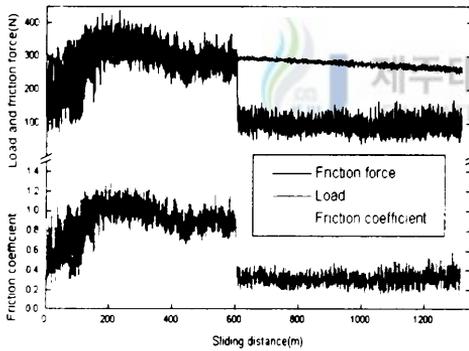
(B) Heat treated specimens(800°C)



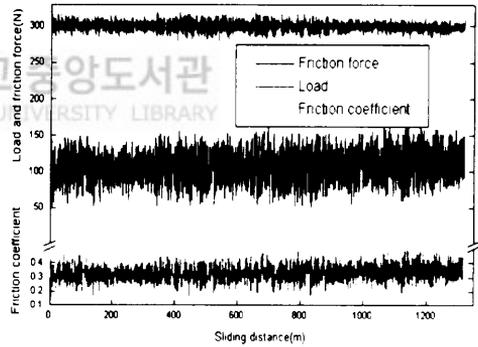
(a) 200N, in air



(b) 200N, in oil



(c) 300N, in air



(d) 300N, in oil

(C) Heat treated specimens(1000°C)

Fig. V-7 Variation of friction coefficient and friction power for applied normal load (plasma spraying).

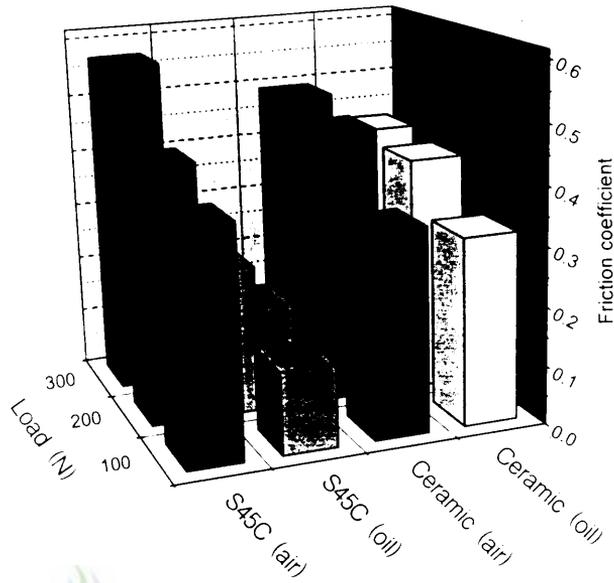


Fig. V-8 Friction coefficient of flame coating specimens.

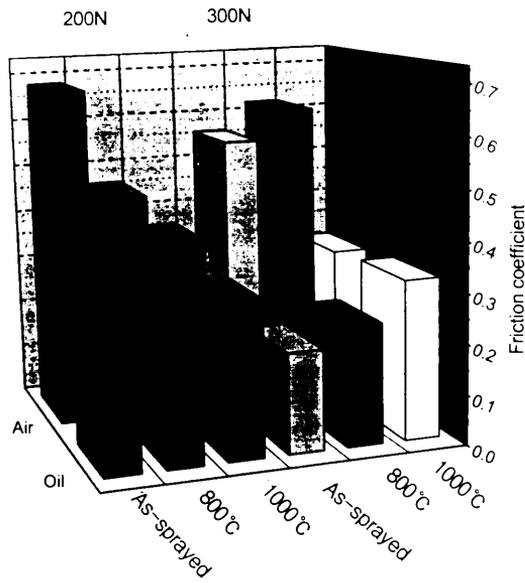


Fig. V-9 Friction coefficient of plasma coating specimens.

한편 Fig. V-10은 코팅재를 대기 중 및 오일 중에서 150N의 하중에서 마찰·마멸시험을 행하고 마찰거리 225m마다 평균 마찰계수를 측정하여 비교한 것이다.

대기 중의 경우, 오일 중의 경우보다 마찰계수의 변화 폭이 크고, 불규칙하다. 이는 코팅재에 내재된 기공들이 핀과의 접촉에 의해 부분적으로 파괴가 일어난다. 아울러 코팅재와 핀 사이의 진실접촉면을 변화시켜 마찰력이 불안정하게 되며, 따라서 마찰계수가 불규칙해지게 된다. 또한 기공들의 파괴가 일어나는 미끄럼 접촉면에서 국부적으로 마찰열이 상승하여 그 결과 순간적으로 마찰계수가 증가하였다. 이에 따라 발열량은 더욱 커져 온도 상승은 가속되어 평형 상태를 유지하기가 어려워진다. 따라서 마찰계수는 급격하게 상승하게 되는데, 이 점이 대기 중에서의 열에 의한 마찰계수의 천이점으로 생각된다[39].

오일 중에서는 오일에 의한 윤활 및 냉각 작용에 의해 마찰력과 마찰계수가 안정되었다.

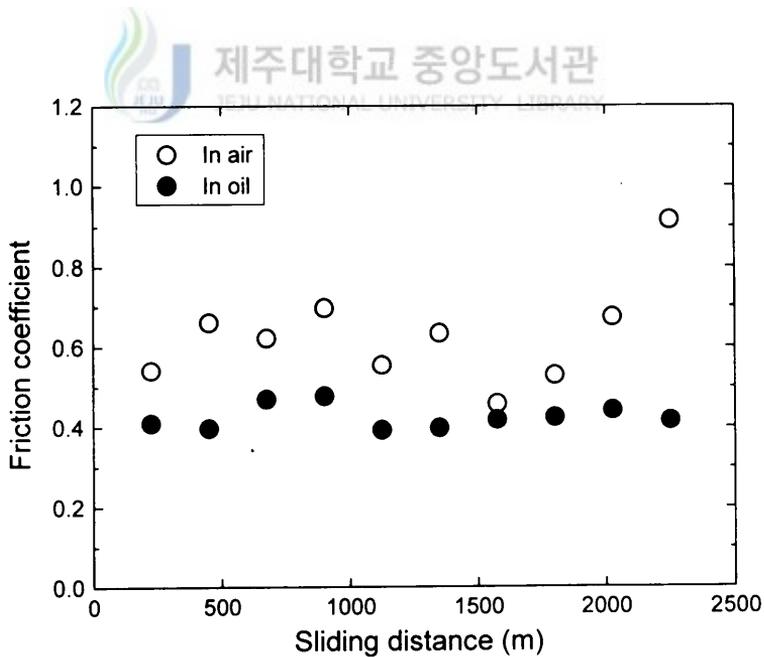


Fig. V-10 Friction coefficient as a function of sliding distance 150N.

#### 4.2 하중에 따른 마멸량 및 비마멸율 변화

Fig. V-11은 기재와 코팅재의 대기 중 및 오일 중에서의 마멸량을 나타낸다.

기재의 대기 중 마모는 하중의 증가에 비례하여 마멸량도 증가하고 있다. 300N의 하중 하에서는 하중의 증가에 따른 작동 조건이 더욱 가혹해지면서 마찰면이 과열되었다. 고온에서의 경도 저하, 상태 변태 등의 마찰면 재료의 성질 변화에 의해 하중과 마멸량 사이의 평형 상태가 깨어지고 마찰면 사이에서 국소적인 파단에 의해서 발생한 응착부의 발생 및 성장이 촉진되어 마멸량이 급격히 증가하였다[40].

오일 중 마찰에서의 마멸량은 작용 하중이 증가하면 마멸량도 비례하여 증가하는 경향이 있으나 증가폭은 대기 중 마모에 비해 매우 적다.

코팅재의 대기 중 마모의 경우는 기재와 마찬가지로 단순한 비례 관계로 어브레시브 마모, 무윤활 응착 마모 등 마모에 뒤따르는 마찰면의 변화를 무시할 수 있는 경우에 일어나는 대표적인 형태로 기재의 대기 중 마모 형태와 유사하다. 그러나 마멸량은 표면의 높은 경도로 인하여 하중의존성이 크게 둔화되어 기재의 대기 중 마모에서와 같이 급격한 마멸량 증가 현상은 일어나지 않았다. 그리고 오일 중의 마모에서는 세라믹 미소 돌기들에 의해 유막이 국부적으로 파괴되어 고체접촉이 발생되며, 그 결과 마멸량 감소 효과는 기재에 비해 크지 못하였다.

비마멸율은 기재의 경우, 대기 중과 오일 중 모두 약  $10^{-6}$ 의 범위 내에 있으며 오일 중에서의 마멸율 감소는 대기 중보다 약 1/2~1/3 정도로 나타났다. 한편, 코팅재의 경우는 대기 중에서는  $10^{-8}$ 정도의 범위이며, 오일 중에서는  $10^{-9}$ 의 범위에 있다. 그러므로 대기 중에서보다 오일 중에서는 약  $10^1$ 정도의 마멸율 감소 효과를 나타낸다. 기재와 코팅재를 비교하여 보면  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$ 정도의 마멸율 감소를 나타내고 있어서 코팅에 의해 비마멸율이 개선될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. V-12와 Fig. V-13은 플라즈마 용사재의 하중의 변화에 대한 마멸량 및 비마멸율의 변화를 열처리 온도별로 종합하여 비교하였다.

대기 중의 경우는 열처리에 의한 마멸량 및 비마멸율은 거의 감소하지 않고있다. 특히 800℃ 열처리재는 오히려 무열처리재보다 증가하였다.

그리고 오일 중에서는 열처리 온도에 따라 다소 감소하는 경향을 나타냈으며 200N

에서보다 300N의 경우에 더욱 감소하였다. 그러나 전체적으로 비마멸율은  $10^{-8}$ 의 범위를 가지므로 감소 효과는 크지 않은 것으로 생각된다.

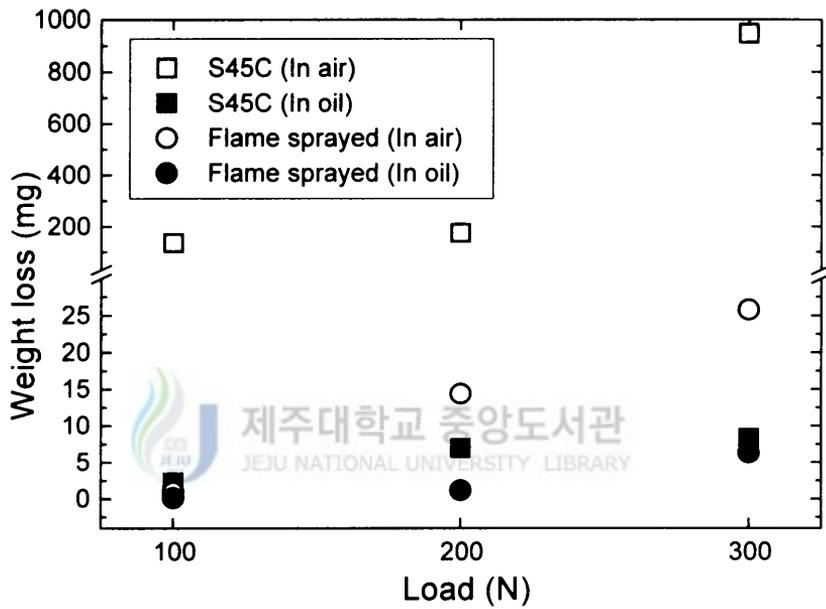


Fig. V-11 Relation between load and weight loss.

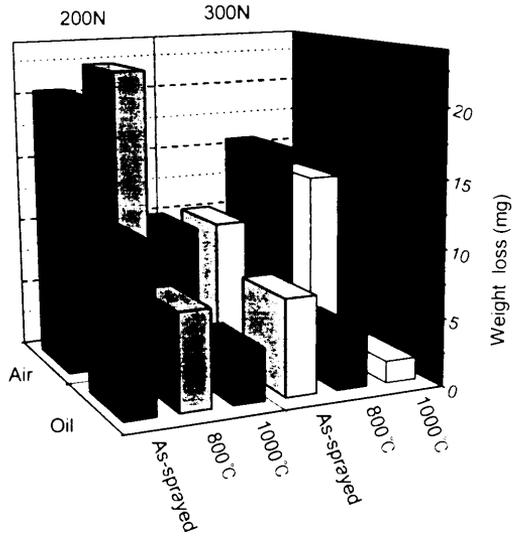


Fig. V-12 Weight loss.

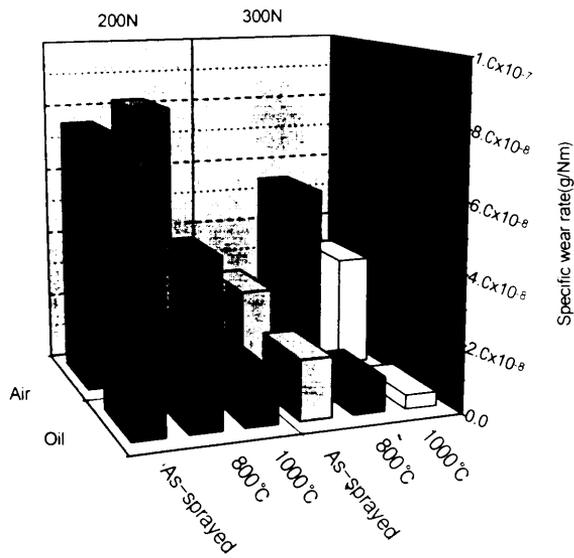


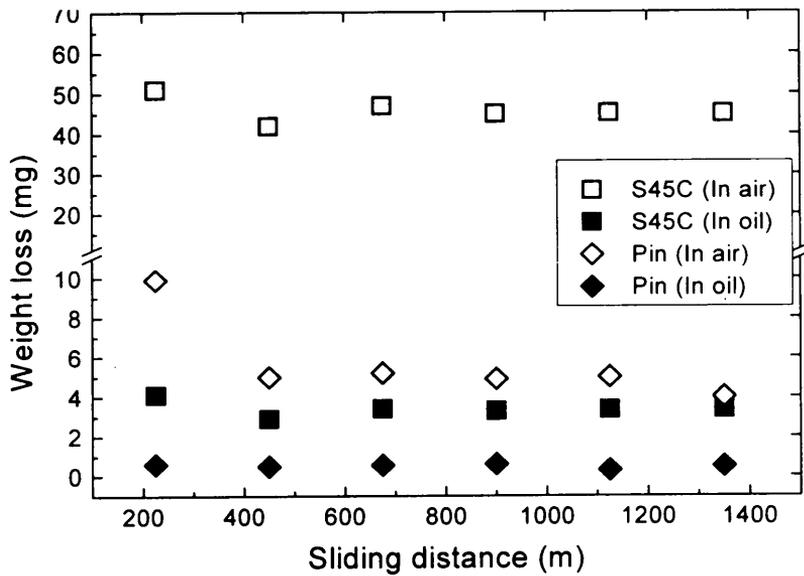
Fig. V-13 Specific wear rate.

Fig. V-14는 마찰거리에 따른 코팅재와 핀의 마멸량 변화를 나타낸다. 대기 중 및 오일 중에서 150N의 하중을 가한 다음 미끄럼 마찰을 시켜 마찰거리 225m(시험시간:20분)마다 마멸량을 측정하고 비교·검토하였다. 실험 전에 시편을 15분 동안 초음파 세척을 실시, 세정 탈지하여 완전히 건조시킨 후 0.1mg까지 측정 가능한 정밀 천칭으로 5회 측정하고 그 평균값을 실험 전 중량으로 하였다. 실험 후에도 같은 방법으로 실험 후 중량 측정하여 그 차이를 마멸량으로 하여 비교·검토하였다.

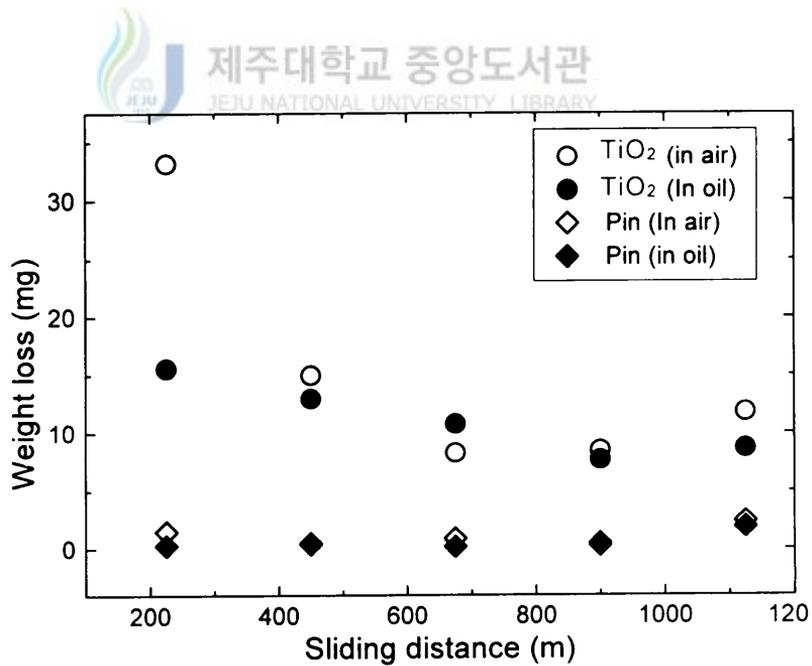
Fig. V-14(a)에서 보면, 대기 중에서는 마찰 초기 225m 동안의 마멸량이 다른 구간들의 마모에 비해 매우 크다. 그러나 450m를 지나면서 점차 접촉면이 안정되어 일정한 마멸량 값을 나타내고 있다. 이는 마찰 중에 마찰면에서 분리, 탈락된 입자들은 미소 돌기가 되어 절삭작용을 하고 어브레시브 마모를 일으켜 초기 마멸량이 많아지고 마찰계수도 불규칙해진다. 마찰거리가 길어지면서 마찰면 사이에서 발생한 마모 분말이 자기 윤활 및 산화에 의해 재료간의 친화력을 향상시켜 마멸량이 다소 작아지고 마멸량도 일정해진다. 오일 중에서도 초기 마멸량은 증가하고 있으나 오일의 윤활 작용으로 인해 450m 이후의 마멸량은 매우 안정되어 있으며 마멸량도 적어졌다.

Fig. V-14(b)의  $TiO_2$  코팅재의 경우, 초기 마멸량은 대기 중과 오일 중 모두 S45C재와 같이 증가하고 있으나 마멸량이 시간의 경과에 따라서 안정되지 않고 불규칙하다. 이는 코팅재의 특성으로 코팅재 내부의 기공과 입자 사이의 결합력 약화에 기인한 것으로 코팅 방법의 개선에 의해 향상될 것으로 생각된다. 핀의 마멸량은 코팅재에서는 대기 중이나 오일 중 모두 마멸량이 매우 적어 그 차이를 구분하기 어려우며, S45C재의 경우는 오일 중에서 마멸량이 적어졌다.

Fig. V-15는 마찰거리에 따른 S45C재 및 코팅재의 마찰 시간에 따른 비마모율 변화를 나타낸다. 대기 중 및 오일 중에서 150N의 하중을 가하고 미끄럼 마찰을 시켜 S45C재의 경우는 15분마다, 코팅재는 30분마다 마멸량을 측정하고 비마모율을 결정하였다.



(a) S45C



(b) Coating steel

Fig. V-14 Relation of weight loss and sliding distance.

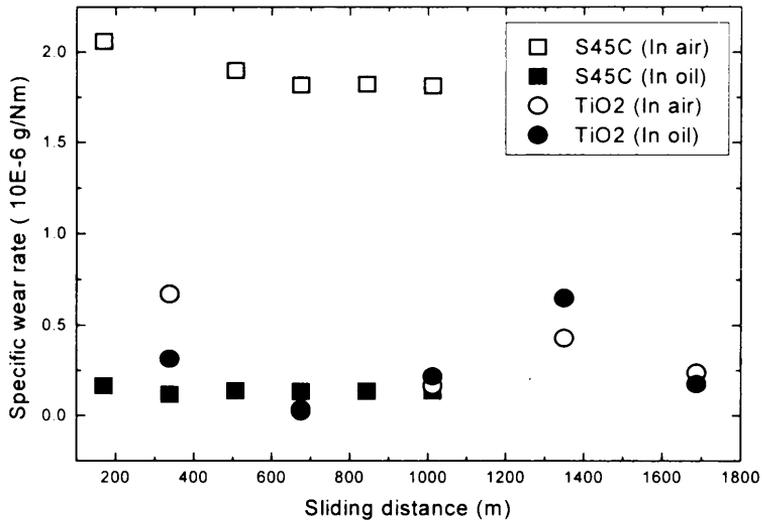


Fig. V-15 specific wear rate.

Fig. V-15에서 보면, 대기 중에서는 마찰 초기의 비마멸율은 기재의 경우에  $2.0 \times 10^{-6}$ , 코팅재는  $6.71 \times 10^{-7}$ 로 나타났다. 이는 마멸량에서와 같이 다른 구간에 비하여 매우 크다. 시간이 경과함에 따라서 기재의 비마멸율은 매우 안정되어 대기 중에서는  $(1.7-1.9) \times 10^{-6}$ , 오일 중에서는  $(1.17-1.37) \times 10^{-6}$ 의 값을 가진다. 코팅재는 초기 비마멸율이 대기 중과 오일 중 모두 매우 높을 뿐만 아니라 비마멸율이 매우 불규칙하고 윤활에 의한 비마멸율의 감소 효과도 적다.

이는 코팅재의 특성으로 코팅층에 포함된 기공과 세라믹 입자 사이의 결합력 약화로 마찰에 의한 입자 탈락, 기공의 파괴로 생기는 미소돌기의 연삭작용에 기인하며 이후 코팅 방법의 개선에 의해 기공을 줄이고 밀착 강도의 향상에 의해 개선될 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 S45C재 및 TiO<sub>2</sub> 코팅재의 비마멸율은 대기 중에서는 S45C재가 우수하며, 오일 중에서는 TiO<sub>2</sub> 코팅재가 마멸율이 높다.

#### 4.3 마찰동력

Fig. V-16은 기재와 프레임 용사코팅재의 대기 중 및 오일 중에서 마찰시험을 할 때의 마찰동력을 나타낸 그래프이다.

마찰동력은 마찰계수( $\mu$ ), 작용하중(L) 및 마찰속도(v)의 곱으로 표현될 수 있다. 본 실험에서는 마찰속도( $v=0.183\text{m/s}$ )를 일정하게 하였으므로 마찰동력은  $0.183 \mu Lv$  (N m/sec)으로 표현될 수 있다. 따라서 마찰동력은 하중과 마찰계수의 증감에 비례하므로 100N일 때 가장 작고 300N일 때 가장 크게 나타났다. 그리고 오일 중에서는 윤활에 의해 마찰계수가 감소되므로 대기 중에서도보다 마찰할 때 소요되는 동력이 감소되었다.

기재의 마찰동력은 대기 중의 경우, 코팅재보다 높게 나타났다. 이는 고하중으로 갈수록 코팅에 의해 마찰동력을 줄일 수 있음을 나타낸다.

윤활에 의해 마찰동력은 대기 중 마찰동력의 1/3 이하로 대폭 감소되었으나 코팅재는 윤활에 의한 효과가 적어 기재보다 오히려 마찰 때 동력의 소모가 크다. 이는 코팅재의 높은 경도 특성에서 기인한 것인데, 마찰면 사이에 형성된 유막이 기재의 오일 중 마찰마모 때보다 파괴가 용이하기 때문으로 생각된다.

Fig. V-17은 코팅재에 대하여 시험시간(30분)마다 마찰동력을 측정하여 마찰 시험 중 마찰동력의 변화를 나타낸 그래프이다. 대기 중에서는 마찰 초기의 구간에서 마찰동력이 최대로 증가하였다. 이는 시험편과 핀 사이에 친화력이 부족하여 마찰이 불안정하고, 상대 마찰면의 미소돌기들이 연삭작용을 함으로써 초기 마찰계수가 증가되었다. 이에 따라 마찰동력이 증가하였다. 마찰동력은 마찰이 진행됨에 따라서 점차 낮아져 마찰거리 500~800m의 구간에서 최소가 된 후 다시 서서히 증가된 후 일정하게 유지되었다.

오일 중에서는 대기 중에서도보다 전체적으로 마찰동력이 적게 소요됨은 앞에서 설명한 바와 같다. 마찰 초기의 마찰동력은 다소 불안정하나 마찰 초기의 마찰동력이 증가하는 현상은 나타나지 않았으며 전 구간에 걸쳐 마찰동력이 일정하였다.

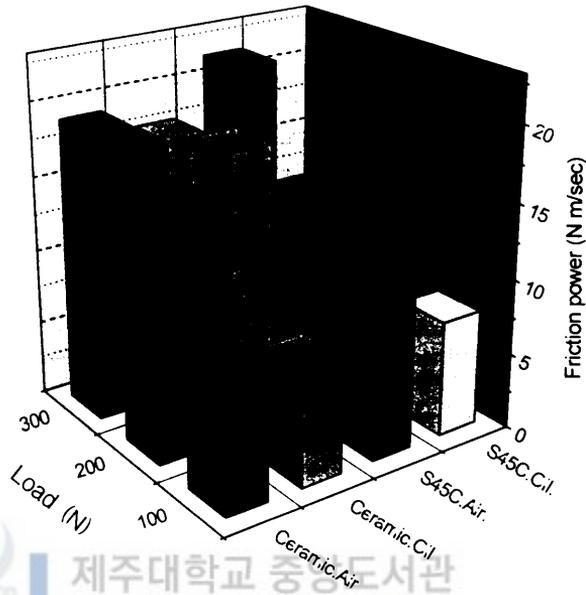


Fig. V-16 The friction power.

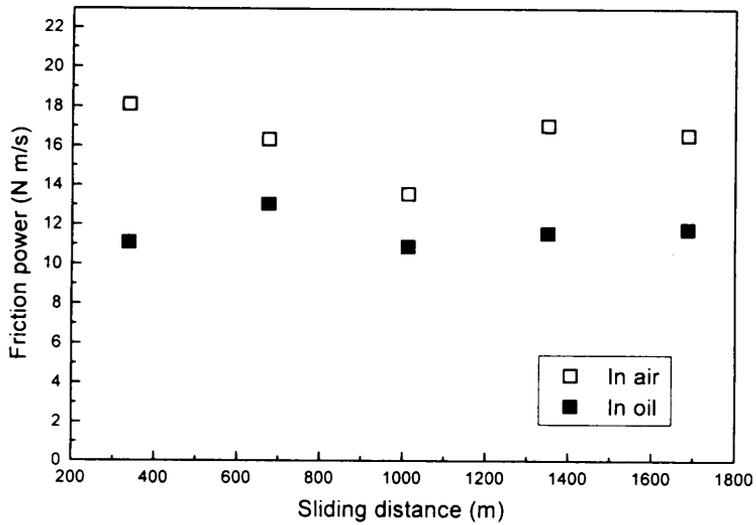


Fig. V-17 The variation of friction power.

Fig. V-18은 하중과 열처리온도의 변화에 따른 마찰동력의 변화를 나타낸 것이다. 대기 중에서의 마찰동력의 실험은 미끄러진 마찰속도를 0.183m/s로 일정하게 유지하였으므로 마찰동력은 하중에 비례하여 변화하여 200N의 하중에서보다 300N의 경우가 더 많은 마찰동력이 소요되었다. 그리고 800℃ 열처리재에서 1000℃ 열처리보다 많은 마찰동력이 소요되어 대기 중 마찰 마모에 소요되는 마찰동력은 무열처리재, 800℃ 열처리재, 1000℃ 열처리재의 순으로 크게 나타나므로 열처리를 함으로써 대기 중 마찰·마멸 때의 마찰동력은 열처리에 의해 낮아졌다. 한편 오일 중에서의 마찰동력은 무열처리재의 경우, 대기 중에서와 같이 하중의 증가에 따라 마찰동력이 증가하였으나 열처리 재의 경우, 200N의 경우 800℃ 열처리재가 1000℃ 재보다 마찰동력이 적게 나타났다. 300N의 하중에서 200N에서와 상반된 결과를 보이고 있으나 각 시험편 사이의 마찰동력의 차가 매우 적고 오일 중에서의 마찰이므로 이는 작용하중에 의한 마찰동력의 변화가 아니며 윤활이 열처리효과보다 마찰·마멸에 더 영향을 주기 때문으로 생각된다. 즉 플라즈마 용사 코팅재의 마찰·마멸에 소요되는 마찰동력은 마찰속도가 일정할 경우, 하중의 증가에 따라 증가하였다. 그리고 열처리에 의해 마찰동력을 줄일 수 있었다.

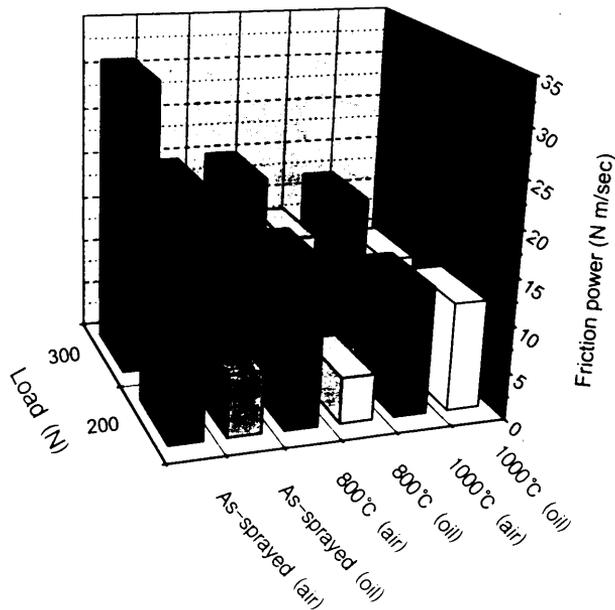


Fig. V-18 The friction power.

#### 4.4 SEM 관찰

Fig. V-19는 대기 중 및 오일 중에서 마모면의 형상을 나타낸다. Fig. V-20은 S45C재의 마멸면, Fig. V-21은 코팅재의 마멸면이다. Fig. V-19(a), (b)의 S45C재에서, 대기 중 마멸면의 형상은 육안으로도 매우 거칠었다. 마찰이 진행되면서 상대적으로 경도가 높은 핀과의 응착과 탈락으로 마모입자들이 생성되었다. 이 입자들에 의한 입자마모로 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 기재의 마모를 촉진한 결과 생성된 것이다. 100N의 하중이 작용하여 마멸된 (a)에서 보면, 마멸면에 연삭에 의한 줄무늬가 발생되어 있으며 마찰거리의 증가 및 고하중에 의해 발생하는 마찰열로 인해 연삭작용이 심화되어 손상부분이 확대되고 응착에 의한 마멸 현상도 관찰된다.

200N의 하중이 작용한 (b)의 마멸면을 보면, 하중의 증가로 인하여 마찰열이 증가하였다. 그 결과 연삭에 의해 발생한 미소돌기들이 경도가 낮은 상대재에 응착되었다. 이 응착부가 전단에 의해 밀려나가는 응착마모가 심화되어 미세한 박막 형태의 층상으로 파괴되는 단층 파괴의 현상이 관찰된다. 이렇게 단층 파괴에 의해 생성된 입자들은 경도가 낮은 기재의 마찰면의 마멸을 일으키는 돌기로 작용하므로 고하중이 작용할수록 연삭에 의해 마멸량이 급증하는 원인이 된다고 생각한다. 그러나 Fig. V-19(c), (d)의 윤활 환경에서의 마멸면은 머리칼 같은 가늘고도 연속적인 줄무늬만 관찰되었다. 마멸 초기에서부터 접촉면이 윤활 환경으로 인하여 마찰열의 발생이 억제되어 응착이 일어나기 어렵다[41]. 따라서 기재에서의 입자 탈락이라는 현상도 없기 때문에 연삭입자의 생성이 어려워진다. 그러므로 윤활 환경에서는 기재와 핀과의 접촉마모이며, 입자에 의한 연삭작용이 전혀 없는 것으로 생각된다.

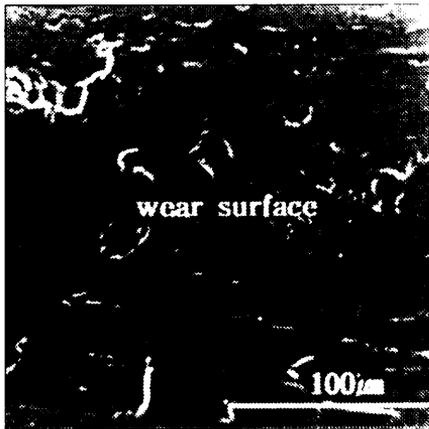
Fig. V-20의 (a), (b), (c), (d)는 화염용사재를 200N과 300N의 하중을 가하여 대기 중 및 오일 중에서 마멸시험을 행한 시험편의 마멸면이다. (a)는 건조마찰 상태 200N의 하중에서 실험한 것이다. (b)는 오일 중에서 200N의 수직하중을 작용하였을 때의 마모면이다. 코팅층의 표면에 용사코팅재의 특징인 기공이 널리

분포되어 있으며, 연삭에 의해 운동 방향으로 길게 파여진 줄무늬도 함께 관찰된다. 이러한 줄무늬는 접촉 표면의 세라믹재 표면 돌기들이 상대 핀의 돌기들과 접촉하는 접합점을 형성하는 응착현상에 의해 발생하기 시작한다. 이러한 접합점이 서로 맞물려 미끄럼마찰을 하게 된다. 마찰이 진행되면서 탄성 및 소성변형과 아울러 마찰열에 의해 경화된 표면돌기들이 마찰면을 연삭하여 형성된다. 오일 중에서는 이러한 줄무늬가 완화되고 매끄러워졌으나 마멸거동은 전체적으로 공기 중과 같은 양상을 나타내고 있으며, 비마모율이  $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 으로 응착마모의 범위 내에 있으므로 대기 중과 오일 중 모두 응착마모가 주된 마모기구로 생각된다.

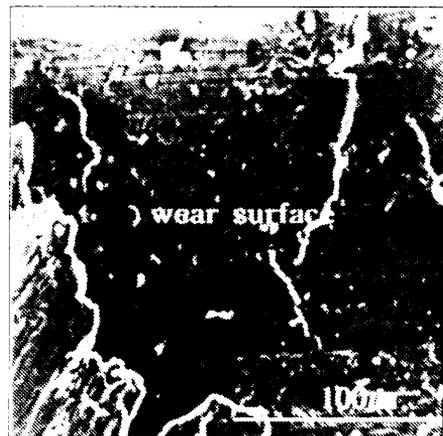
그림(c)와 (d), 고하중에서의 마멸은 저하중에서보다 줄무늬가 훨씬 깊고 거칠어져 ploughing 현상이 심화되었다. 고하중에서 미끄럼운동이 계속될 때 발생하는 마찰면과 아주 가까운 하부 근접층에서 표면 균열이 발생하였다. 실험 중 심한 소음과 함께 마찰열이 증가하여 온도가 급상승하는 점으로 볼 때 스커핑(scuffing) 현상도 수반되는 것으로 생각된다. 그 결과, 마찰계수가 상승하며 과도마멸이 일어나고 있다.

오일 중에서는 과도마멸 현상은 관찰되지 않았으며 마찰열 및 소음도 발생하지 않았다. 그러나 마멸면의 대체적인 양상은 대기 중과 다름이 없으며 마찰계수의 면에서 볼 때에도 대기 중의 값에 근접하고 있어서 윤활 효과가 크지 않음을 알 수 있다.

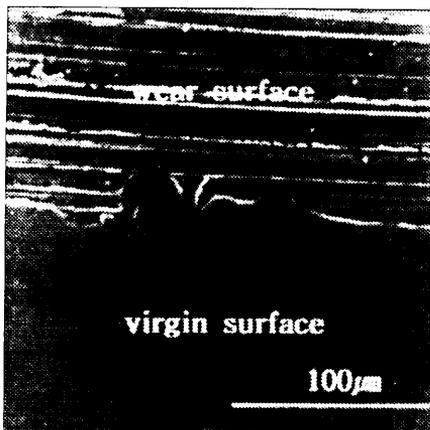
Fig. V-21의 (a)와 (b)는 1000°C 열처리재의 마멸면의 양상이다. 무열처리재에 비해 표면의 세라믹 입자가 조밀화되고 결합력이 향상되어 기공이 줄었다. 초기 미끄럼 마찰 때 표면돌기가 파괴되고, 새로이 형성된 표면은 미끄럼거리 및 하중이 증가하여도 상대적으로 하중에 대한 저항성이 커져 연삭에 의한 줄무늬가 완화되었다. 그리고 오일 중에서는 더욱 완화되어 있으나 열처리에 의한 다른 마멸 기구는 관찰되지 않았다.



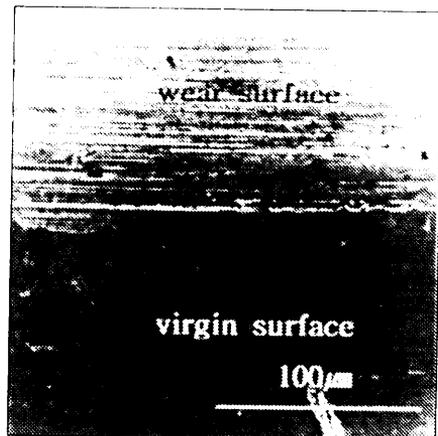
(a) 100N, in air



(b) 200N, in air

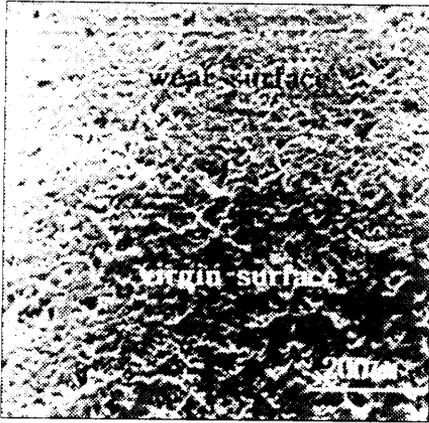


(c) 100N, in oil

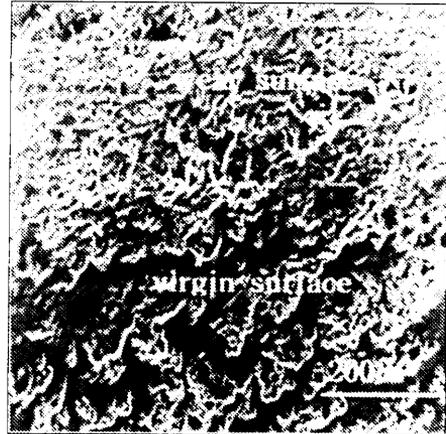


(d) 200N, in oil

Fig. V-19 Wear surface of S45C specimens.



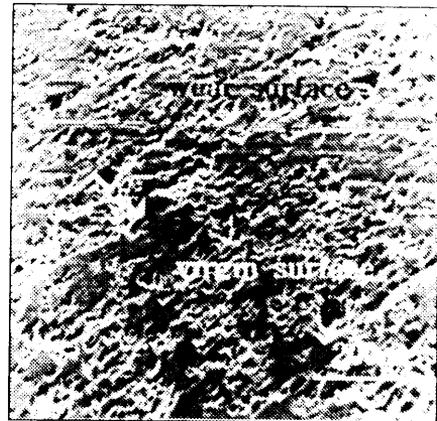
(a) 200N, in air



(b) 200N, in oil



(c) 300N, in air



(d) 300N, in oil

Fig. V-20 Wear surface of as-sprayed specimens.



(a) 200N, in air



(b) 300N, in oil

Fig. V-2 Wear surfaces of 1000°C heat treated specimens.



## 5. 결 언

Pin on disk형 마멸시험기에 의해 건조 마찰 상태 및 윤활 환경에서의 기재 (S45C)세라믹 용사코팅재에 대한 마멸 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) S45C재의 평균 마찰계수는, 대기 중에서는 0.39~0.57, 오일 중에서는 0.14~0.19이다. 세라믹 용사재의 평균 마찰계수는 대기 중에서 0.35~0.49이고, 오일 중에서는 0.32~0.42의 값을 가진다.
- 2) 마찰계수는 마찰 환경에 따라 변화된다. 윤활 환경에서는 대기 중에서보다 감소하며, 하중의 증가에 따라서 감소한다. 세라믹 용사재의 열처리에 의한 마찰계수의 변화는, 대기 중에서는 열처리에 의해 감소되며, 오일 중에서는 상승하여 열처리 온도가 높아질수록 마찰계수의 감소 효과가 적다. 특히 1000℃ 열처리재의 오일 중 마찰계수는 대기 중과 비슷한 값을 가진다.
- 3) 마멸량은 하중에 비례하며, 마찰 초기에 마멸량이 현저하게 증가하나 시간이 경과함에 따라 점차 감소하여 일정해지는 경향을 보인다.
- 4) 비마멸율은 기재의 경우,  $10^{-6}$ ~ $10^{-7}$ 사이이며, 세라믹재의 경우  $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$ 사이이므로 코팅에 의해 비마멸율을 감소시킬 수 있다. 열처리에 의한 비마멸율의 감소 효과는 나타나지 않았다.
- 5) S45C재의 마멸 양상은, 대기 중은 응착과 연삭이 혼재되어 있다. 하중 및 마찰거리의 증가에 따라 마모 입자의 연삭작용에 의해 급격한 마모가 진행되고 있음이 관찰되었고, 윤활 환경에서는 윤활에 의한 응착의 저하로 인하여 접촉 마모 현상만 관찰되었다.
- 6) 세라믹 용사재의 마멸 양상은 표면 돌기들에 의한 ploughing에 의해 줄무늬가 발생하였다. 마찰거리가 증가함에 따라 표면 균열이 발생하고, 소음 및 마찰열의 증가 등의 현상도 일어나고 있어서 심한 응착마모가 함께 수반된다고 생각된다. 그러나 오일 중에서는 미세한 줄무늬만 발견되고 있어 연삭에 의한 경마멸 현상만 관찰되었다.

## VI. 결 론

기계 구조용 탄소강 S45C를 기재로 하여 용사법에 의해  $\text{TiO}_2$  세라믹 용사 코팅재를 제작하여 용사피막의 열처리에 따른 특성 변화를 규명하고 용사 코팅재의 정적강도 및 피로강도, 마멸 특성의 개선을 목적으로 하였다.

용사피막의 특성 평가는 용사조건을 변화시켜 코팅을 행하고, 이 용사 조건이 용사 피막의 기계적 특성에 미치는 영향을 경도, 밀착강도, 코팅밀도 및 AE 특성 평가 시험을 통하여 고찰하였다.

열전달 및 코팅층의 잔류응력을 평가할 수 있는 3차원 유한요소 프로그램을 개발하고 열전달 및 잔류응력의 해석을 행하여 실험으로 파악하기 어려운 부분의 평가를 보완하였다.

피로특성의 평가는 대기 중과 3% NaCl 수용액 중에서 회전 굽힘 피로시험을 행하여 세라믹 코팅에 따른 피로강도의 영향인자를 파악하고 용사피막의 제작과 열처리에 따른 코팅재의 피로강도 특성을 검토함과 아울러 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 크랙 발생, 성장, 파괴에 이르는 일련의 거동을 상세하게 관찰하였다.

자체 제작한 마멸 시험기에 의해 마찰계수, 마멸량, 비마멸율 및 마찰동력 등의 평가를 위한 마멸 시험을 행하고 하중의 변화와 열처리 유무에 따른 세라믹 코팅재의 미끄럼 마멸 특성을 검토하였다.

이상의 시험에 의해 얻은 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. Ni-4.5%Al 본드 코팅재의 용사조건에 따른 경도는 용사거리 150mm일 때, 밀착강도 및 코팅밀도는 용사거리 100mm일 때 가장 우수한 특성을 보였다. 열처리온도에 따른 기계적 특성은 Ni-4.5%Al 본드 코팅층은 800℃일 때,  $\text{TiO}_2$  세라믹층은 1000℃일 때 상대적으로 우수하였다.

2. 코팅층은 재료의 인장강도에 기여할 수 없으므로 인장 특성은 기재의 특성에 의존하였다.
3. 개발된 3차원 유한요소 프로그램에 의해 열전달 및 잔류응력을 평가한 결과, 두께방향 응력  $\sigma_z$ 는 가장 큰 잔류응력 상태로 존재하였으며, 폭방향 응력  $\sigma_x$ 와 전단응력  $\sigma_{xz}$  끝단 부근에서 다소 증가하여 박리를 조장하고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 계면 부근에서 이 경향이 두드러져 계면부근에서 열응력에 의한 박리가 더 쉽게 발생하고 있었다.
4. 코팅재의 대기 중 피로강도는 코팅층의 표면소성변형 구속 효과에 의해 기재의 강도보다 개선되었으며, 코팅재의 부식피로 강도는 450MPa 이하의 저응력 영역에서 코팅층의 환경 차단 효과에 의해 기재에 비해 우수하였다.
5. 세라믹 용사재의 대기 중 피로파괴 기구는 피로 초기에 코팅층과 기재 사이의 계면에서 박리가 발생하지만 기재에 연속적으로 성장하는 것은 아니고 기재의 응력 집중부에서 새로운 균열이 발생·전파에 의하여 파괴에 이른다. 또한 부식 피로파괴 기구는 코팅층의 기공 및 피로 초기에 발생한 균열에 부식액이 침입하여 기재 표면에 발생한 부식 피트 및 부식피로 균열에 의해 파괴된다.
6. 평균 마찰계수는 대기 중에서 기재는 0.39~0.57, 코팅재는 0.35~0.49이다. 오일 중의 기재는 0.14~0.19, 코팅재는 0.32~0.42의 값을 가지며 하중의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 열처리재의 경우 대기 중에서는 무열처리재보다 마찰계수가 낮고 내마멸성이 크게 향상되지만 윤활 환경 중에서는 개선 효과가 적다. 특히 1000℃ 열처리재의 경우는 마찰 환경 및 작용 하중에 관계없이 무열처리재와 비슷한 마찰계수를 가진다.
7. 마멸량은 마찰 초기에 현저하게 증가하며 시간이 경과함에 따라 점차 감소하여 일정해지는 경향을 보인다. 비마멸율은, 기재의 경우  $(1\sim9)\times 10^{-7}$  사이이며, 코팅재의 경우  $(1\sim9)\times 10^{-9}$  사이이다.

8. 마멸면의 양상은, 대기 중에서는 응착에 의한 마멸 입자의 연삭작용에 의해 급격한 마멸이 진행되고, 윤활 환경에서는 윤활에 의한 응착의 석하로 인하여 연삭마멸 현상만 관찰되었다.

이상과 같이 본 연구에서는 적절한 용사 조건이 실험을 통하여 규명되고 열처리에 의해 피막의 기계적 특성이 향상되었다. 따라서 용사 작업의 재현성 및 신뢰성이 향상되어 보다 우수한 기능성 피막의 제작에 필요한 기초를 확립하였다.

용사 코팅재의 피로 및 마멸 특성의 평가는  $\text{TiO}_2$  용사 코팅재의 신뢰성 및 내구성이 확보되었을 뿐만 아니라 기계적 강도 및 내마모성이 요구되는 각종 산업에 용사 코팅재의 적용이 증가될 것으로 생각한다.

본 연구의 향후 과제는 용사코팅에 적용되는 용사변수를 더욱 다양화하여 용사코팅의 재현성과 신뢰성을 제고하는 연구와 다양한 환경에서의 마멸 특성에 관한 연구이다.



## 참 고 문 헌

- [1] 日本溶射協會, 1987, Thermal spray handbook.
- [2] 植野 軍二, 1998, 아크溶線式溶射および가스溶線式溶射의發達と上手な使い方, 溶射 Vol. 35, No. 2, 146-149.
- [3] 小林 明, 1989, 플라즈마溶射について, 材料, 第38卷426号, 118-119.
- [4] C. C. Bernt, 1992, Journal of Thermal Spray Technology, 5(4), 351.
- [5] 岸武勝彦, 惠良秀則, 大坪文隆, 園田友紀, 1998, 세라믹基材へ溶射した세라믹溶射皮膜의熱處理による密着強さ의改善, 溶射, Vol. 34, No. 3, 120-126.
- [6] D. J. Varacalle, Jr., J. R. Knibroe, V. L. Smith-Wackele, J. A. Walter, G. Irons, 1991, Coatings applied with the plasma-spray process using nickel-aluminum powders, ICLASS-91, 113-120.
- [7] P. Andersson, 1992, Water lubricated Pin On Disk Tests with Ceramics, Wear, 154, 37-47.
- [8] 黄貞雄, 小川武史, 戸梶恵郎, 1993, 세라믹溶射材의疲勞強度と破壞機構, 日本機械學會論文集, 第 59卷, 第563号, 89-94.
- [9] 金永植, 金永植, 1992, 티타니아 세라믹 溶射被膜의 強度向上에 관한 研究, 韓國鎔接學會論文集, 第10卷, 第4号, 181-189.
- [10] 尾崎義治, 1991, 세라믹스改質, 材料, 第40卷 457号, 1-11.
- [11] 김영식, 오명석, 1998, Ni-基 自融性合金의 코팅에 관한 基礎的 研究(II)-코팅층의 機械的 特性에 미치는 強化處理의 影響-, 한국동력기계공학회지, 제2권, 제2호, 72-77.

- [12] D. Z. Guo and L. J. Wang, 1993, Study of Fracture and Erosive Wear of Plasma Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2(3), 257.
- [13] 陳寧, 足立幸志, 加藤康司, 1995, アルミナと軸受鋼の滑り磨耗機構および磨耗形態圖, *日本機械學會論文集(C編)* 61, 584, 1605-1612.
- [14] 武田宏一, 1998, プラズマ용사의 과학과 기술의 진보, *溶射 Vol. 35, No. 1*, 4-12.
- [15] 後藤眞宏, 福島茂, 西谷弘信, 三浦篤義, 1991, 3%食鹽水におけるS45C 調質材の疲勞過程, *日本機械學會論文集(A編)*, 57卷 542号, 36-42.
- [16] 納富啓, 井上好章, 1998, 溶射皮膜の評價試驗法の現状と課題, *溶射 Vol. 35*, 149-55.
- [17] 公호성, 권오관, 김형선, 1993, 알루미늄 합금표면에 코팅된 세라믹재의 마찰 마멸 특성, *大韓機械學會論文集* 17, 12, 3083-3093.
- [18] 임영복, 김문철, 박찬경, 1994, 폭발용사법에 의한 WC-Co 코팅층의 내마모성 및 접착강도 고찰. 포항공과대학교, 항공재료연구센터, 375-383.
- [19] A. Geibel, L. Froyen, L. Dalaey and K. U. Leuven, 1996, Plasma Spray Forming An Alternate Route for Manufacturing Free-Standing Components. *Journal of Thermal Spray Technology*, 5(4), 419.
- [20] M. K. Hobbs, H. Reiter, 1988, Residual stresses in  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  Plasma-sprayed thermal barrier coatings. *surface and coating technology*, 34, 33-42.
- [21] 김영식, 1991, 세라믹 용사피막의 강도향상에 관한 연구, *대한용접학회지*, 제9권, 제9호, 18~25.
- [22] C. A. Lin, G. A. Wu, J. L. Horing, 1996, Wear of  $Al_2O_3P/6061$  Al composite, *Journal of materials science* 31, 3481~3486.
- [23] 鹽澤和章, 西野精一, 韓玲, 1994, 被膜の強度評價とTiN 被覆鋼の低サイクル疲勞強度, *日本機械學會論文集*, 第60卷, 第569号, 9-16.

- [24] 鹽澤和章, 韓玲, 1993, PVD法によるTiN 被覆炭素鋼の低サイクル疲勞試験, 日本機械學會論文集, 237~244.
- [25] 黃貞雄, 小川武史, 戶梶忠郎, 1994, セラミック溶射材の腐食環境における疲勞強度および破壊機構, 日本機械學會論文集, 第60卷, 第570号, 90-94..
- [26] 後藤眞宏, 松田裕一, 西谷弘信, 宮川浩臣, 1991, 3%食鹽水中におけるS45C調質材の疲勞舉動に關する統計的性質, 日本機械學會論文集(編), 57卷543号, 27-32.
- [27] 松原清, 1993, トライボロジ(摩擦, 磨耗, 潤滑の 科學と技術), 産業圖書株式會社.
- [28] 송요성, 이구현, 노병호, 1996, 기능성 용사피막 응용 현황, 기계와 재료, 제8권, 4호, 82-94.
- [29] 김석삼, 1995, Scf 파라메타에 의한 세라믹 마멸 평가, ME94-E-01, 298-303.
- [30] 김석삼, 서창민, 류춘무, 박준목, 1995, TiN 코팅된 고속도강과 합금공구강의 마멸 거동, 大韓機械學會論文集19, 3, 705-712.
- [31] M.Petersson, W. O.band Winer, 1980, Wear Control Handbook, The AM. Soc. Mech. Eng, 894.
- [32] 足立幸志, 加藤康司, 井上英治, 鍵本良實, 1995, アルミナセラミックスのトライボロジ特性に及ぼす溫度の影響(磨耗特性とトベイボフィルム形成の關係), 日本機械學會論文集(C編) 61, 586, 2553-2558.
- [33] 이영제, 1996, 미끄럼환경의 변화에 따른 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 마멸거동. 대한기계학회논문집(A), 제20권, 제6호, 1753-1761.
- [34] 봉하동, 송정일, 양유창, 한경석, 1995, 탄소 섬유와 SiC 휘스커를 혼합한 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료의 마멸특성, 大韓機械學會論文集 19, 7, 1619-1629.
- [35] Halling. J., 1983, Priciple of Tribology, The Macmillan Press. LTd.
- [36] 임홍준, 김영한, 한경석, 1993, Al/SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>복합재료의 기계적 성질 및 마멸 특성, 大韓機械學會論文集17, 10, 2498-2508.

- [37] Zhang Z. F, Zhang L. C., Mai Y. W., 1995, Wear of Ceramic Particle Reinforced Metal-Matrix Composite, Journal of Materials Science 30, 1961~1966.
- [38] 林 和宏, 平佐多 敬二, 村松英明, 杉田和彦, 1995, 高速, 高面壓しゅう動下の鑄鐵の摩擦, 磨耗特性(第1報, 熱的磨耗状態における摩擦係數と磨耗速度), 日本機械學會論文集(C編) 61, 585, 2044-2050.
- [39] 山本雄二, 楊 林, 橋本正明, 門田光央, 炭化けい素の摩擦磨耗にぼす雰圍氣および介在磨耗粉の影響, 日本機械學會論文集(C編)61, 584. 1599-1604.
- [40] 김귀식, 오맹종, 김성익, 고장권, 1997, Ni-4.5%Al 피복강재의 마모특성, 제주대학교 산업 기술 연구소 논문집, 제8권, 제1호, 1-10.
- [41] 권재도, 안정주. 1995, SiC 보강 A16061 복합재료의 마멸 및 마찰특성에 관한 연구, 大韓機械學會論文集, 19권, 9호, 2122-2132.
- [42] Legoux J. G, Dallaire. S, 1995, Adhesion Mechanism of Arc-Sprayed Zinc on Concrete, Journal of Thermal Spray Technology, 4(4). 395.
- [43] K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo, T. Sonoda, 1997, Enhancement of Adhesion Strength of Ceramic Coating Plasma-Sprayed on to Ceramic Substrate by Heat Treatment, Jour. of Japan Thermal Spraying Society, 34(3), 120-126.
- [44] K. Kishitake, H. Era, Baba, 1995, Tensile Strength of Plasma-Sprayed Alumina and/or Zirconia Coating on Titanium, Journal of Thermal Spray Technology, 4(4), 353.
- [45] 오맹종, 오창배, 김귀식, 1998, 세라믹 용사된 S45C강재의 기계적 특성 및 피로강도, 한국해양공학회지, 제12권, 1호, 32-38.
- [46] 屋良秀夫, 生田明彦, 小武幸司, 1994, 腐食環境下における溶射部材の疲勞特性, 材料と環境, 第43卷, 第11号, 648-653.

- [47] Heuber. K. H, Thornton. E. A, 1982, The finite Element Method for Engineers, John and Wiley Sons.
- [48] C. S. Lee, Y. S. Kim, K. S. Han, 1992, Wear behaviour of aluminium matrix composite materials, Journal of materials science, 27, 793~800.
- [49] 최인규, 1989, 열전달, 보성문화사, 685-687.
- [50] 沖猛雄, 1990, 表面改質による材料の高性能化 技術, Boshoku Gijutsu 39(4), 201-210.
- [51] E. Lugscheider, Th. Weber, M. Kneper, 1991, Production of biocomfortable coatings atmospheric plasma spraying, Materials Science and Engineering, A139, 45-48.
- [52] G. K. Beshish, C. W. Florey, F. J. Worzala and W. J. Lenling, 1993, Fracture Toughness of Thermal Spray Ceramic Coating Determined by the Indentation Technique, Journal of Thermal Spray Technology, 2(1), 35.
- [53] H.-J. Kim and Y.-G. Kweon, 1996, The Application of Thermal Sprayed Coatings for Pig Iron Ingot Molds. Journal of Thermal Spray Technology, 5(4), 463.
- [54] 駒井謙治郎, 1989, 腐食磨耗, 材料36, 402, 303-306
- [55] M. Nakagawa, 1997, Recent Trends in Thermal Spray Technology, Jour. of Japan Thermal Spraying Society, 34(3), 147-155.
- [56] 정동원, 김귀식, 오맹중, 조종래, 1998, 세라믹용사시의 열응력 해석에 관한 연구, 한국정밀공학회지, 제15권 11호, 1-6.
- [57] K. Takeda, 1998, Recent Development of Science and Technology in Plasma Spraying, Jour. of Japan Thermal Spraying Society, 35(1), 4-12.
- [58] 木村好次, 岡部平八郎, TRIBOLOGY 概論, 동명사.
- [59] METCO, 1994, Thermal Spray Coatings,

- [60] 蓮井淳, 1996, 溶射工學, 養賢堂, 92-93.
- [61] 鹽澤化章, 大島誠司, 窒化チタン被覆炭素鋼の 疲勞強度特性に及ぼす被膜割れの影響, 日本機械學會論文集(A편), 60권, 571호.
- [62] S. Dallaire and J.-G. Legoux, 1993, High Temperature Tribological Properties of Plasma Sprayed Metallic Coating Containing Ceramic Particles, Journal of Thermal Spray Technology, 5(1), 43-48.
- [63] S. Dallaire and Cliche, 1993, Tribological Properties of TiC-Fe Coatings Obtained by Plasma Spraying Reactive Powders, Journal of Thermal Spray Technology, 2(2), 39.
- [64] S. Dallaire and J.-G. Legoux and H. levert, 1996, Abrasion Wear Resistance of Arc-Sprayed Stainless Steel and Composite Stainless Steel Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 5(4), 163.
- [65] S. Kuroda et al, 1988, Simultaneous measurement of coating thickness and deposition stress during thermal spraying. Thin Solid Film, 164, 157-163.
- [66] S. Kuroda, T. Dendo, and S. Kitahara, 1995, Quenching Stress in Plasma Spraying Coating and Its Correlation with the Deposits Microstructure, Jour. of Inter. Thermal Spraying Society, 14(1), 75-84.
- [67] 山本 喜久治, 馬込 正勝, 1996, 溶射皮膜の微小硬度測定評價, 日本溶射協會第64回 全國講演大會講演論文集, 33-38.
- [68] T. W. Clyne, 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, 401-418.
- [69] X. Yang and S. Eidelman, 1996, Numerical Analysis of a High Velocity Oxygen Fuel Thermal Spray System, Journal of Thermal Spray Technology, 5(2).
- [70] W. E. Ballard, 1993, Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics, 2, 1963.

## 감사의 글

멀고 험하게만 보였던 이 자리에 설 수 있도록 넓은 마음과 따뜻한 가슴으로 이끌어 주신 김귀식 교수님께 진심으로 깊은 감사를 드립니다.

본 논문이 완성될 수 있도록 세심하게 교열해주신 권기린 교수님, 조경호 교수님, 정동원 교수님과 부경대학교 김영식 교수님께도 머리 숙여 감사드립니다. 그리고 항상 온정과 관심으로 지도해주신 허종철 교수님, 현명택 교수님, 임종환 교수님께도 감사드립니다.

바쁘신 와중에도 서로의 부족함을 일깨워 주고 실험을 도와준 실험실의 여러 학우들, 해양연구소의 강태연 연구사님 그리고 대학원생 여러분께도 감사드립니다.

직장과 학업을 병행해야하는 큰 어려움을 이길 수 있도록 헌신적으로 배려해 주신 교장선생님과 교감선생님, 그리고 여러 선생님께 고마움을 표합니다.

끝으로 작고 소박한 이 결실이 있기까지 노심초사하시던 어머님과 장모님, 성심으로 뒷바라지를 해준 사랑하는 아내, 그리고 모든 가족들, 항상 이해하고 함께 걱정해주던 절실한 여러 친구들과 이 영광을 함께 나누고 싶습니다.

1998. 12

吳 孟 鍾 拜