

## 플라즈마용사 코팅의 Cavitation Erosion

김 종 집 · 박 종 서 · 전 승 범

한국표준연구소 역학물성연구실

### Cavitation Erosion of Plasma-sprayed Coatings

J. J. KIM, J. S. Park, S. B. Joon

*Mechanical Properties Laboratory, Korea Standards Reserch Institute*

Tungsten Carbide, chromium carbide and chromium oxide coatings were obtained on a 304 stainless steel substrate by plasma spraying technique. The coated samples were exposed to cavitation generated in distilled water by a 20 KHz ultrasonic horn. The results of investigation reveal that all the samples tested are significantly eroded even within ten minutes of exposure, indicative of a short incubation period. The eroded surfaces can be characterized as having large pits and flat smooth areas. The latter may be associated with the poor cohesive strength of the coatings, which leads to the failures between individual lamellae.

#### 1. 서 론

유동 액체내에서의 국부적인 압력 변동에 따라 생기는 기포의 함몰 (collapse of bubbles)의 결과로서 나타나는 stress wave 및 liquid jet는 각종 펌프, 노즐, 밸브, 윤활 베어링 그리고 선박용 프로펠라 등의 많은 기계 및 부품에 큰 손상 (cavitation damage)를 주는 것으로 보고되어 있다. 특히 stress wave의 경우 크기가 1~2 GPa로서 일반 금속재료의 항복강도를 초과하는 수준이며, strain rate도  $10^4 \sim 10^6 \text{ S}^{-1}$ 의 범위이어서 shock loading에 근접하는 수준이므로<sup>(1)</sup>, 재료의 표면에 극심한 변형 및 파괴를 일으키게 된다.

비교적 cavitation erosion 특성이 잘 알려져 있는 금속재료에서는 cavitation erosion 손상이 일어나는 초기 단계에서 상변태, 쌍정 및 쌍정밴드의 형

성, 전위의 생성 및 전위구조의 변화<sup>(2)</sup> 등에 의한 소성변형이 생기는 것으로 보고되고 있다. 반면, 변형의 기구가 다르고, 취성이 있으며, 경도가 높은 세라믹 또는 세라믹 용사코팅의 경우는 비교적 연구 보고가 많지 않았으나, 지금까지 발표된 결과<sup>(3~5)</sup>들에 의하면 이들 재료에서는, 불가피하게 존재하는 미세한 pore들에 의한 손상의 가속화 또는 중립 감소가 뚜렷하지 않은 erosion 시험초기의 잠복기간의 단축 그리고 특히 용사코팅에서는 제조공정의 특성 즉 미세한 박막의 연속적인 적층의 결과로부터 오는 평탄한 손상면등이 발생하는 것으로 보고된 바 있다.

본 연구에서는 지금까지 cavitation erosion의 특성이 잘 알려지지 않은 tungsten carbide, chromium carbide, chromium oxide 등의 플라즈마 용사 코팅의 erosion 거동을 연구하기 위하여 고속진동 cavita

tion erosion 시험을 실시한 후, 이들 시편에서의 손상량, 손상속도, 손상면의 특성등을 조사하였다.

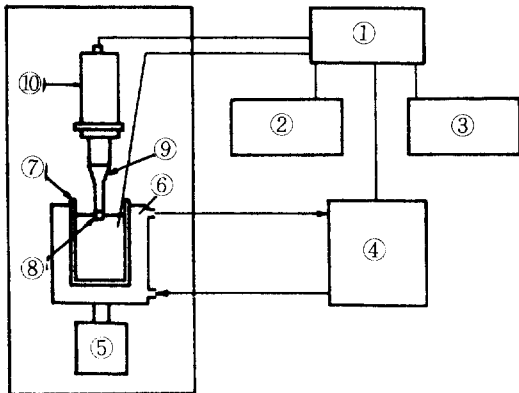
## 2. 실험방법

### 2-1. 시편제작

본 연구에서 사용한 코팅용 기지(substrate) 재료는 상용의 SUS304강이며, 봉재를 구하여 머릿부분이 16×16mm인 4각 볼트로 가공한 후 Metco사의 용량 80kW, 9MB gun이 부착된 플라즈마 용사기를 사용하여 표 1에서와 같은 분말을 피복시켰다. 표 1에서 보는 바와 같이 피복용 분말은 삼기회사의 tungsten carbide, chromium carbide 및 chromium oxide 이었으며, 이 중에서 tungsten carbide는 입자의 크기가 다른 2종류를 피복하였고, 피복재와 기지 재료의 접착력을 향상시키기 위한 bond coating 재료로서는 모든 코팅에서 공히 Ni-Al을 사용하였다. 코팅은 모두 sand blasting한 후에 실시하였는데, bond coating은 100μm, 본 코팅은 300μm 두께로 피복하였다.

### 2-2 Erosion시험

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 상용 frequency가



- (1) ULTRASONIC OSCILLATOR CONTROLLER
- (2) FREQUENCY COUNTER
- (3) OSCILLOSCOPE
- (4) COOLER
- (5) LINEARD MOTOR
- (6) COOLING BATH
- (7) BEAKER
- (8) TEST SPECIMEN
- (9) HORN
- (10) TRANSDUCER

Fig. 1 Schematic of Cavitation erosion tester.

20 kHz인 진동식 cavitation erosion (C.E) 시험기를 자체제작하여 ASTM G32-85에 의거, 표준시편으로 성능검사를 마친후에 사용하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 시편의 진동은 transducer내에 있는 압전소자에 의해 발생되어 booster horn, titanium horn을 거쳐 진폭이 증폭되며, 시험 액체에 담긴 상태에서 고속으로 상하 진동하는 시편에의 cavitation field는 상하진동시 생기는 액체내에서의 rarefaction

Table 1. Characteristics of coating powders.

Specimen	Powder No.	Composition (%)	Size (mesh)	Hardness
Fine W-carbide	Tungsten Carbide - Co composite (72F-NS)	W-C : 88% Co : 12%	- 270	HRC 50~55
Superfine W-carbide	Tungsten Carbide - Co composite (74SF)	W-C : 88% Co : 12%	- 25	HRC 50~53
Cr-carbide	Tungsten Carbide - NiCr blend (81VF-NS)	Cr-C : 75% Ni : 20% Cr : 5%	- 45	HRC 50~54
Cr-oxide	Chromium Oxide - Silica composite (136F)	Cr-C : 92% SiO <sub>2</sub> : 5% TiO <sub>2</sub> : 3%	- 270	HRC 70~72
Bond coat	Nickel Aluminde composite (450NS)	Ni : 95% Al : 5%	- 45	HRB 80

과 압축력의 반복에 의해 시편의 수평면에 작용된다. 부속 장치로서는 진폭과 진동수의 연속적인 관찰을 위한 frequency counter와 oscilloscope, 시험액체의 온도 조절을 위한 냉각 시스템 그리고 시편의 위치 조절을 위한 lineard motor가 있다.

시험은 25°C로 유지된 증류수 중에서, 가압하지 않고 대기압하에서 수행하였으며, 시험시의 시편 진동수는 20kHz, 진동폭은 0.050mm 정도로 유지하였다. 시험중에는 미리 정한 시간간격에 따라 시편을 꺼내어 건조시킨 후 μg 까지 측정 가능한 정밀천평을 사용, 중량변화를 측정하였으며, 시험은 단위 시간당의 중량감소치인 erosion rate의 변화가 거의 나타나지 않을 때까지 계속하였다.

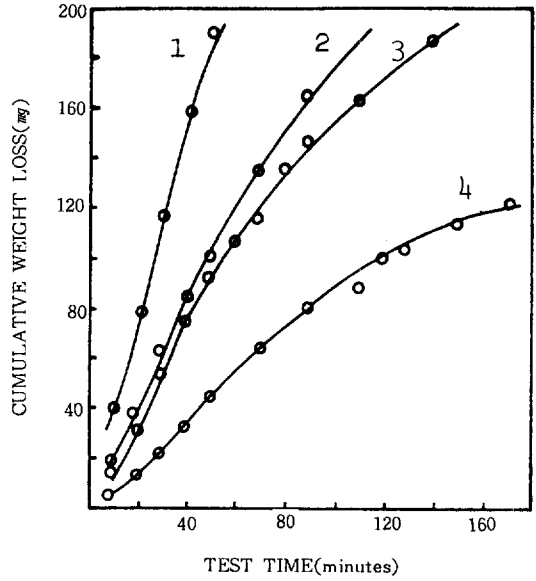
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1 미세조직 및 경도

본 연구대상인 4가지 코팅층에서는 전보<sup>(7)</sup>에서와 같이 미세한 pore가 다수 존재하였으며, 주사전자 현미경으로 성분 원소를 mapping하여 본 결과 일부 원소가 편중되어 있었음을 알 수 있었다. 경도시험결과, Cr-Oxide를 제외하고는 표 1에 나타낸 분말 제조회사의 규정값과 거의 일치하였으며, Cr-Oxide 코팅에서만 분말제조회사의 규정치가 HRC 70-72인 반면에 본 연구에서 피복한 코팅에서는 HRC 64~65 이었다. 결과적으로 경도값은 Cr-oxide 코팅에서 가장 높았으며, 분말크기가 fine한 tungsten carbide 코팅에서는 HRC 50~63, 그리고 chromium carbide 코팅과 분말크기가 super-fine한 tungsten carbide 코팅에서는 각각 HRC 51~53, HRC 46~56 이었다.

#### 3-2 시간에 따른 erosion 손상량

Fig. 2는 누적중량감소량-시험시간 곡선으로서 대체적으로 "S"자 형태를 취하고 있어서 일반금속 재료에서와 같이 중량감소가 나타나지 않는 잠복기, 단위시간당 중량감소량이 점진적으로 증가하는 단계, 최종적으로 감소하는 단계를 거쳐서 일어났음을 추정할 수 있으며, 참고로 fine grade의 WC coating에서 누적 중량감소곡선이 거의 일직선으로 보이는 것은, 시험초기단계에서의 erosion 손상량, 즉 누적중량감소량이 다른 코팅에 비해 큰 것과 시험후기단계에 해당하는 누적중량감소량이 200mg을 초과하는 단계가 Fig. 2에도 시되지 않았기 때문이며, 실제로는 이 단계에서 중량감소속도가 감소되었다. 또한 4가지 종류의 코팅에서, 공히 시험시작 후 10분경과 이내에서도 중량감소가 잠복기의 경계치인 5mg 이상이었는데, 이는 본 연구에서 조사된 플라즈마 용사코팅에서는 잠복기가 10분이하인 것을 나타내고 있으며, 이 값은 내부결함의 농도가 낮은 일반 금속재료에 비해 상당히 짧은 시간이다. 이렇게 잠복기가 짧은 것은 일반적으로 코팅재료, 특히 용사코팅재료에 불가피하게 존재하는 미세한 pore

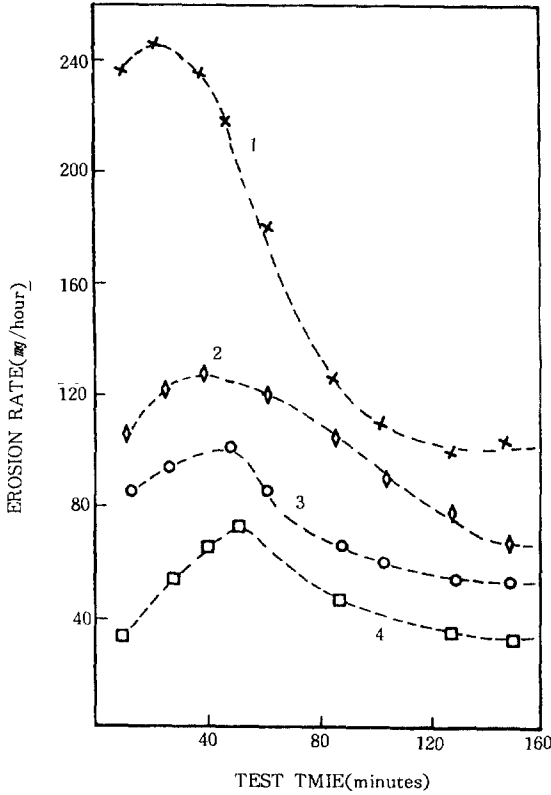


- 1. fine tungsten carbide ;
- 2. superfine tungsten carbide ;
- 3. chromium carbide ;
- 4. chromium oxide

Fig. 2 Cumulative weight loss versus test time in plasma sprayed coatings.

가 용이하게 pit로 성장하는 것과 코팅층이, 결정립이 미세한 lamellae로 구성되어 있어서, 이들간의 접착력(cohesive strength)이 단일체 재료에 비해 떨어지는 것에 기인한다.

Fig. 3은 본 연구에서 시험한 4종류 코팅(Fig. 2)의 erosion rate-time 곡선으로서, 4가지 코팅에서 공히 erosion rate가 정점에 이른 후에 감소하여, 거의 일정한 속도로 유지되는 양상을 보여주고 있으며, 또한 장시간 시험(2시간 40분)후의 최종 erosion rate가 앞의 Fig. 2에서와 같이 fine tungsten carbide, superfine tungsten carbide, chromium carbide, chromium oxide의 순으로 작아지고 있다. 이러한 경향은 대체적으로 최고 erosion rate에 도달하는 시간의 변화 경향과도 일치되고 있어서, 최종누적중량 감소량, 최종 erosion rate와 최고 erosion rate에 도달하는 시간이, 본 연구에서 조사된 코팅들에서는 erosion resistance를 나타내는 일관성있는 척도임을 보여주고 있다.



1. fine tungsten carbide ;  
 2. superfine tungsten carbide ;  
 3. chromium carbide ;            4. chromium oxide  
 Fig. 3 Erosion rate versus test time in plasma sprayed coatings.

이러한 내 erosion 특성과 여타의 재료물성과의 상관관계로서는 금속재료에 있어서는 경도, 파괴강도, 가공경화도, 탄성계수, resilience, 파괴 energy, 그리고 코팅재에 있어서는 이들 물성외에도 모재의 접착강도와 인장강도 및 탄성계수, 코팅의 경도의 함수인 CMR (composite modified resilience) 등의 상관관계<sup>(5)</sup>가 연구 제안되었다. 본 연구에서는 이 중에서 경도와외 상관관계를 조사하였으나, 이는 확인되지 않았는데, 즉 Cr oxide의 경우, 위의 4가지 코팅 중 경도가 가장 높아서 내 erosion 특성이 가장 우수할 것으로 예측되었으며, 실제로도 가장 우수한 것으로 나타났으나, 나머지 3가지 코팅은

경도값의 차가 거의 없음에도 내 erosion 특성은 큰 차이를 보여주었다.

### 3-3 Erosion 손상면의 관찰

결합의 농도가 낮은 단일체 재료에서의 cavitation에 의한 erosion 손상은 첫번째 단계로 표면에 작은 압입자국(indentation)이 생기며, 이후 핏트(pit)와 crack이 발생되며, 최종적으로 pit들이 합쳐서 성장하는 과정을 거친다. 그러나 미세한 pore 등의 결합이 다수 존재하는 코팅등에서는 앞에서 언급한 바와 같이 압입자국이 생기는 단계에 해당하는 잠복기가 짧아서 커다란 pit의 생성이 용이해진다. Fig. 4는 플라즈마 용사 코팅된 전형적인 시편표면의 저배율 사진으로서, 모든 시편에서 광히 직경이 큰 pit들이 관찰되고 있다. 이러한 pit들은 예상대로 cavitation intensity가 낮은 시편의 가장자리에서는 관찰되지 않았으며, 이러한 가장자리 부위를 제외하고는, 시편의 중심부 보다도 가장자리에 근접한 부위에서 손상이 더 심하였음을 알 수 있는데, 이에 대한 분명한 이유는 알 수 없으나, 중심부에 가까울수록 cavitation bubble의 함몰에 의한 충격압력이 커져 결과적으로 손상이 더 심하다는 일반적인 경향과도 대조적인 결과임을 알 수 있다. 실제

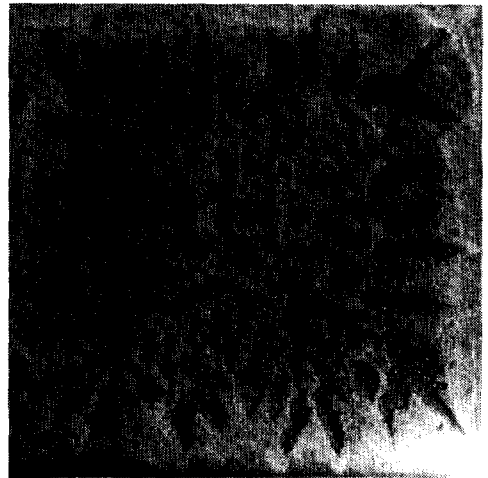
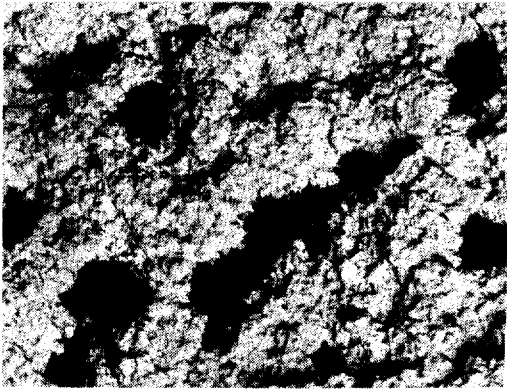
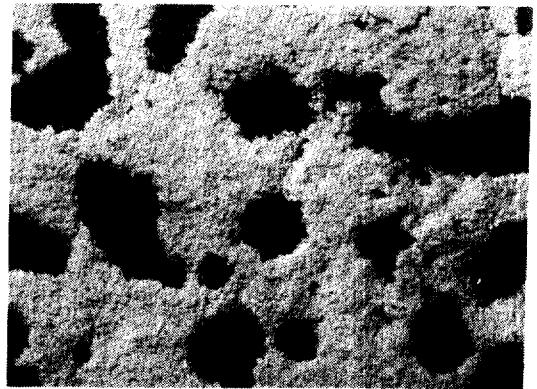


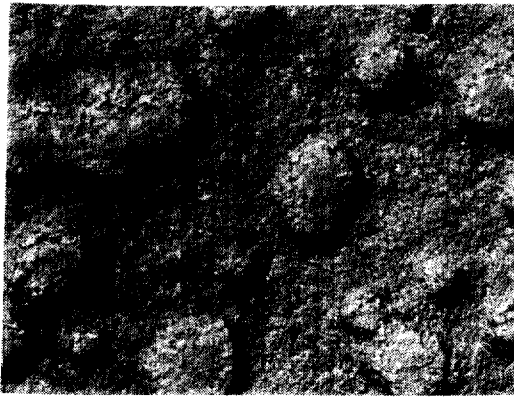
Fig. 4 Typical cavitation damaged surfaces of plasma sprayed coatings.



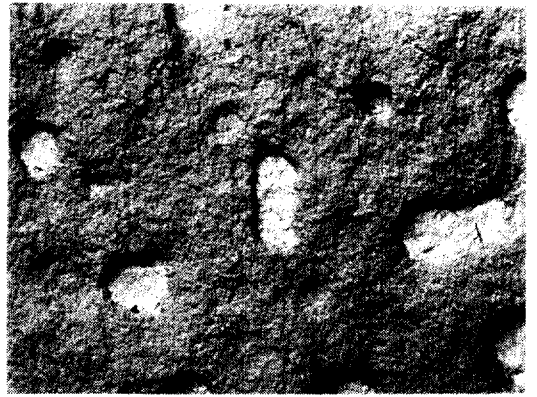
(a) fine tungsten carbide



(b) superfine tungsten carbide



(c) chromium carbide



(d) chromium oxide

Fig. 5 S.E.M. micrographs of eroded surfaces, X17.

로 본 연구대상의 시편들에서는 손상이 이러한 가장자리 인접부위에서 발생되기 시작하여, 시험시간이 경과함에 따라 중심부로 손상이 진행되었음을 관찰할 수 있었다.

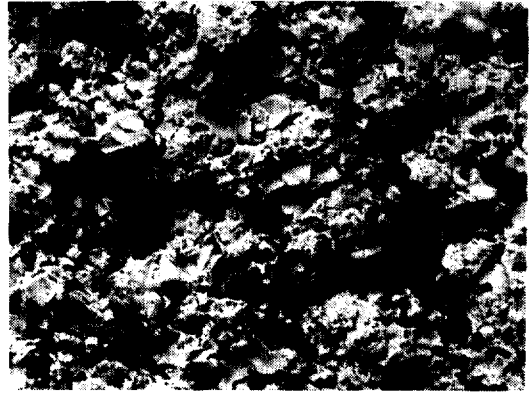
Fig. 5는 시편중심부에서 촬영한 주사전자현미경 사진으로서, 중심부에서의 손상 형태가 코팅의 내 erosion 특성에 따라 변화함을 보여주고 있다. 즉 erosion rate가 가장 빠른 fine tungsten carbide 코팅에서는 손상의 형태가 넓은 pit로 관찰되고, pit 사이의 부위가 비교적 균일하게 마멸된 반면에 나머지의 3가지 코팅, 즉 super-fine tungsten carbide, chromium carbide 그리고 chromium oxide 코팅에

서는 손상이 대부분 pit 형태로만 나타나고 pit 사이의 부위에서는 거의 손상이 일어나지 않아서 비교적 평탄한 면을 보여주고 있다. 또한 superfine tungsten carbide에서는 시편 중심부에서도 pit가 성장되어 인접한 pit들이 합쳐져있는 양상을 보이고 있으며, 내 erosion 특성이 우수하였던 나머지 2종의 코팅에서는 이 부분에서의 pit의 크기가 작았으며, 내 erosion 특성이 가장 우수한 코팅 즉, chromium oxide에서 가장 작았음을 알 수 있었다.

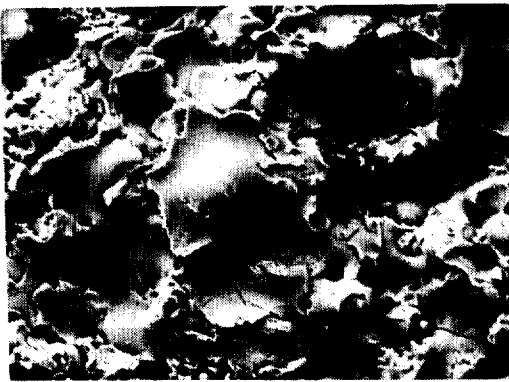
Fig. 6은 시편 중심부에 위치한 pit와 pit 사이의 고배율 주사전자현미경 사진으로서, 4종의 시편에서 공히 다수의 평탄한 면들이 관찰되고 있다.



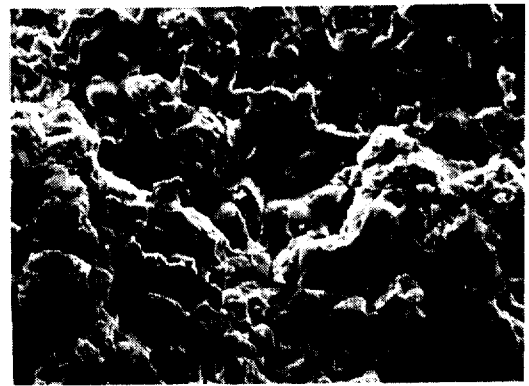
(a) fine tungsten carbide



(b) superfine tungsten carbide



(c) chromium carbide



(d) chromium oxide

Fig. 6 Magnified view of eroded surfaces as in Fig. 5, X510.

이러한 면들은 대체로 erosion rate가 큰 시편에서 더 많이 관찰되었으며, 이는 플라즈마 용사코팅의 특성 즉, 플라즈마 용사에서는 피복이 용융된 분말의 연속적인 적층 (build-up of successive layer)에 의해서 이루어지는 것에서 비롯된 것이다. 즉, 용융된 분말 입자들이 기지(substrate)에 충돌하여 평탄하게 펼쳐진(flattened)후, 응고하여 결과적으로 층상구조(lamellar structure)를 형성<sup>(6)</sup>하는 데에 기인하는데, 대략 각층의 접촉면적중 1/5이 완전히 접착을 이루는 것으로 보고<sup>(8)</sup>된 바 있어서, 개개의 층을 따라 박리(cohesive failure)가 쉽게 일어나서 이러한 평탄한 면이 되기 때문이다. 또한 개개의 박리면의 크기는 대체로 코팅용 분말의 크기와

비례하였으므로, 평탄면들이 개개의 적층면의 박리에 의해서 생긴 것임을 간접적으로 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

플라즈마 용사 코팅의 cavitation erosion 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 조사된 용사코팅에서는 공히, 10분 이내의 짧은 시간에 erosion 손상이 발생되었으며, 이후 손상 속도가 증가하여 정점에 도달한 후, 감소하여 안정화되는 단계를 거쳐 erosion이 진행되었다.
- 2) 이들 코팅의 cavitation erosion 저항 즉, 누적중

