

研究論文

大韓熔接學會誌
第10卷 第4號 1992年 12月
Journal of the Korean
Welding Society
Vol.10 No.4, Dec., 1992

티타니아 세라믹 熔射皮膜의 强度向上에 관한 研究*

— 强化處理條件이 皮膜强度에 미치는 影響 —

金永植** · 金永植***

A Study on the strengthening of titania ceramic coating layer on the steel substrate

— The effect of the strengthening treatment on the strength of coating layer —

Y. S. Kim**, Y. S. Kim***

Key Words : Flame Spray(프레임 용사), TiO₂ Ceramic(티타니아 세라믹),
Strengthening Treatment(강화처리), Microhardness Test(미소경도시험),
Thermal Shock Test(열충격시험), Adhesive Strength Test(밀착강도시험),
Erosion Test(이로우전시험)

Abstract

The purpose of this investigation is to examine the effects of the strengthening treatments on the mechanical properties of the flame-sprayed titania ceramic coating layer. The strengthening treatments for flame sprayed specimens were carried out in 12 different conditions in vacuum furnace. The mechanical properties such as microhardness, thermal shock resistance, adhesive strength and erosion resistance were tested for the sprayed specimens after strengthening treatments. And it was clear that the mechanical properties of coating layer were much improved by the strengthening treatments.

The results obtained are summarized as follows :

1. It was shown that the metallurgical bond was formed between substrate and coating layer by the strengthening treatments and that thermal shock resistance and adhesive strength were remarkably raised.
2. Microhardness of coating layer was considerably increased by the strengthening treatments.
3. Erosion resistance and porosity of coating layer were slightly improved by the strengthening treatments.

* 1991년 춘계학술대회 발표

** 부산수산대학교, 정회원

*** 한국해양대학교, 정회원

1. 緒 論

금속표면에 대한 세라믹 용사는 금속과 세라믹의 두가지 특성을 동시에 만족시키는 표면처리기법으로서 최근 각광을 받고 있다¹⁻³⁾. 그러나 양재료의 물성 차이, 그 중에서도 특히 열팽창계수의 차이로 인한 열응력의 발생은 용사피막을 실용화하는데 있어서 큰 문제점으로 지적되고 있다⁴⁻⁶⁾. 이러한 열응력은 소지 금속과 용사피막의 계면에서 박리를 일으키는 원인이 되어 용사제품의 신뢰성과 내구성을 저하시키는 요인으로 작용한다. 저자들은 이전의 연구보고에서 용사피막에 발생하는 열응력은 용사피막의 적층형태에 따라 다르고, 또한 소지금속층과 세라믹코팅층 사이에 본드코팅층을 삽입한 복합용사피막의 형태가 이러한 열응력의 완화에 유효하다는 사실을 특성평가시험을 통해 밝힌 바 있다⁷⁾.

한편 소지금속과 용사피막 사이의 밀착기구는 단지 소지금속 표면의 조면화에 의한 기계적인 결합이기 때문에 그 결합력이 낮고, 이 계면에서의 취약한 결합력이 가혹한 사용환경하에서 용사피막의 박리를 일으키는 원인이 된다. 이러한 소지금속과 용사피막 사이의 결합력은 용사후 강화열처리를 통해 계면에서 야금학적인 결합을 일으키게 함으로써 보완될 수 있을 것으로 기대된다.

티타니아 세라믹은 알루미늄, 지르코니아 등과 함께 산화물계 세라믹의 대표적인 것중의 하나로 내식, 내마모성이 뛰어나고 양호한 가공성을 지니고 있어 내식·내마모용용사재료로서 널리 사용되고 있다^{8,9)}.

본 연구는 티타니아 세라믹 용사피막의 강도를 향상시키기 위한 일환으로 용사후 진공분위기하에서 강화열처리를 행하고, 이러한 강화열처리 조건이 용사피막의 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 實驗方法

2.1. 試驗片的 製作

본 실험의 용사장치는 Eutectic 사제의 프리임 용사장치(TeroDyn System 2000)를 사용하고 소지금속재료로는 탄소강 평판(SS41, 30×40×6mmt)을 사용하였다. 본드코팅 재료로는 Ni-5%Al 합금분말(입경

15~88 μ m)을, 세라믹코팅재료는 TiO₂분말(입경 46~107 μ m)을 사용하였다.

용사에 앞서 30×40×6mmt로 가공된 소지금속 시편에 대해 전처리로서 #30 알루미늄 블라스트(alumina blast)에 의해 표면을 조면화하고, 아세톤으로 초음파세척을 행하여 청정화 하였다. 이와같이 전처리한 소지금속시편을 90℃로 예열하여 본드코팅층 100 μ m, 세라믹코팅층 300 μ m의 두께로 용사한 2층의 복합용사피막을 작성하였다.

Table 1은 본 실험에 사용된 TiO₂분말의 화학조성을, Table 2는 본 실험에 있어서의 용사조건을 나타낸다. 전술한 용사피막의 적층형태 및 용사조건은 이전의 연구보고^{7,10)}에서 얻은 결과를 토대로 결정한 것이다.

Table 1 Chemical composition of ceramic powder used (wt %)

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO ₂	CaO
99.2	0.4	0.2	0.12	0.05	0.03

Table. 2 Spraying conditions

Oxy. gas pressure	343 KPa
Ace. gas pressure	98 KPa
Air pressure	274 KPa(Ceramic coating)
Spraying distance	200 mm(Bond coating) 150 mm(Ceramic coating)
Spraying rate	3.6 kg/hr(Bond coating) 1.6 kg/hr(Ceramic coating)

2.2. 強化熱處理

전술한 바와 같이 조면화, 청정화한 소지금속 시편의 표면에 용사피막을 작성한 후, 진공로중에서 그 조건을 달리하여 강화열처리를 실시하였다. 강화열처리에 있어서 처리온도는 700, 800, 900 및 1000℃로 하였고, 각각의 처리온도에 있어서 유지시간은 10, 20 및 30분으로 하였다. 상온에서부터 각각의 처리온도에 이르기까지의 온도상승 및 강화속도는 20℃/min로 유지하였다.

Table 3은 본 실험에 있어서의 강화열처리 조건을 나타낸다.

Table 3 Strengthening treatment conditions

Temperature(℃)	Holding time(min)	Vaccum(torr)
700	10, 20, 30	8×10 ⁻⁴
800		
900		
1000		

2.3. 熔射皮膜의 特性評價試驗

용사된 시편에 대해 진공로중에서 그 조건을 달리 하여 강화열처리를 실시하고, 이러한 강화열처리조건이 용사피막의 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 각각의 시편에 대해 다음과 같은 특성평가시험을 행하였다.

(1) 組織試驗

금속현미경을 이용하여 용사피막의 기공 및 단면의 미세조직변화를 관찰하였다.

(2) 微小硬度試驗

마이크로비커스 경도시험기에 의해 용사피막의 단면미소경도를 측정하였다. 한 시편 당 측정개소는 5 개소로 하였다.

(3) 熱衝激試驗

800°C의 전기저항로중에서 시편을 10분간 유지한 후 20°C의 청수중에서 급랭시키는 방법으로 열충격 시험을 행하고, 이러한 열충격에 의해 용사피막의 박리나 부풀음 또는 피막의 깨어짐이 관찰될 때까지의 반복횟수를 조사하였다. 열충격에 의한 용사피막의 손상은 1회마다의 열충격 후 확대경을 통해 관찰하였다.

Fig.1은 열충격시험장치의 개략도를 나타낸다.

(4) 密着強度試驗

만능재료시험기에 3점굽힘시험용 지그를 제작·부착하여 1mm/min의 변위제어속도로 시편에 하중을 가하는 굽힘시험을 행하고, 시편의 측면에 부착한 확대경에 의해 소지금속과 용사피막사이의 계면에서 박리가 관찰되는 시점의 변위를 측정하였다.

Fig.2는 밀착강도시험장치의 개략도를 나타낸다.

(5) 블라스트 이로우전(blast erosion)試驗

6mmφ의 노즐을 통해서 #30 알루미늄 블라스트재 150g을 490KPa의 압력으로 용사피막의 표면에 분사하여 감량된 용사피막의 무게를 1/1000g 단위까지 측정하였다. 블라스트 각도는 30°, 노즐로부터 용사피막표면까지의 거리는 100mm로 하였다.

Fig.3은 블라스트 이로우전 시험장치의 개략도를 나타낸다.

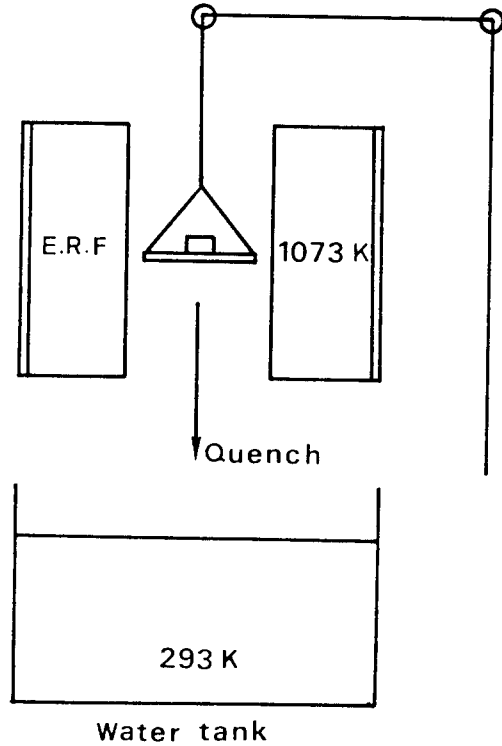


Fig. 1 Schematic illustration of thermal shock test

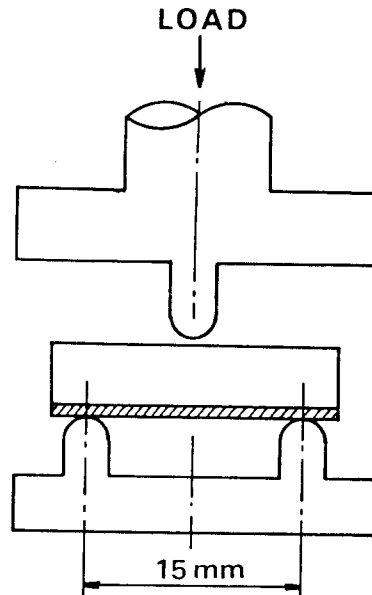


Fig. 2 Schematic illustration of adhesive strength test

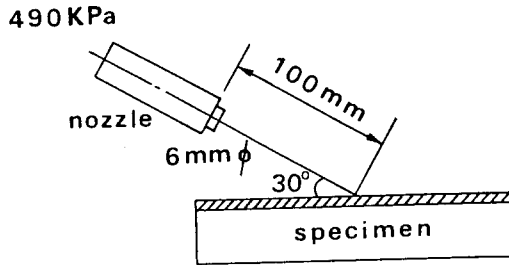


Fig. 3 Schematic illustration of blast erosion test

3. 實驗結果 및 考察

3.1 強化熱處理條件이 熔射皮膜의 組織 및 硬度特性에 미치는 影響

Photo.1은 강화열처리를 실시한 용사피막 시편의 단면미세조직변화를 나타낸 것이다. 강화열처리를 실시하지 않은 시편(a)의 경우 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면이 뚜렷하여 양자간의 결합이 용사전 소지금속 표면의 조면화에 의한 단순한 기계적인 결합임을 잘 알 수 있다. 700°C로 강화열처리를 실시한 시편(b)에 있어서는 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서 분명한 변화는 나타나 있지 않으나, 800°C 이상의 온도로 강화열처리를 실시한 시편(c)-(e)에 있어서는 온도상승에 의한 소지금속 결정립의 조대화화 함께 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서 확산이 이루어지고 있다는 것이 잘 나타나 있다. 이러한 거동은 강화열처리 온도가 높아짐에 따라 더욱 뚜렷해지며 1000°C로 강화열처리를 실시한 시편(e)에 있어서는 소지금속과 본드코팅층 사이에서 확산에 의한 견고한 야금학적인 결합이 이루어지고 있음을 잘 알 수 있다. 확산이론에 의하면 확산계수와 온도는 지수함적인 관계를 나타내는데¹¹⁾, 본 실험의 경우 강화열처리 온도가 높아질수록 확산의 진행이 더욱 뚜렷하게 관찰되는 것은 이러한 확산계수와 온도와의 관계가 잘 반영된 결과인 것으로 생각된다. 또한 확산에 의한 이러한 야금학적인 결합의 결과 1000°C로 강화열처리를 실시한 시편(e)에 있어서는 계면의 구분도 명확하게 나타나 있지 않다.

Photo.2는 900°C로 강화열처리된 시편(d)의 EPMA 분석결과를 나타낸 것으로 전술한 확산거동은 소지금속의 Fe와 본드코팅층의 Ni이 계면을 통해 이루어

지고 있다는 사실이 판명되었다.

한편 강화열처리를 실시한 시편(b)-(e)에 있어서 본드코팅층과 세라믹 코팅층 사이에서의 원소확산거동이나 또는 세라믹 코팅층에 있어서 기공의 개선효과와는 관찰되지 않았다. 이 결과는 자용합금 용사피막에 있어서의 기공의 개선효과¹²⁾와는 큰 차이를 나타내고 있는데, 자용합금의 경우 용점이 낮을 뿐 아니라 용사후의 강화열처리를 통해 용사피막내의 Si가 플럭스(flux)로 작용해 조직을 균질화시키고, 또한 입자와 입자사이의 결합력을 증대시켜 기공이 감소하는 결과를 나타내고 있는데 비해 세라믹 코팅층의 경우 본 실험의 강화열처리 온도는 세라믹의 용점에 훨씬 못미치는 것으로서 이러한 온도하에서는 세라믹 코팅층의 기공변화에 거의 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 판단된다.

Photo.3는 강화열처리온도 900°C의 조건하에서 유지시간의 변화에 따른 용사피막의 단면미세조직변화를 나타낸 것이다. 일정한 강화처리온도하에서 유지시간의 변화에 따른 확산의 진행은 뚜렷한 차이를 나타내지 않고 있는데, 이것은 본 실험의 경우 유지시간이 10분, 20분, 30분의 짧은 시간이고, 또한 상온에서 부터 실험온도에 이르기까지의 온도상승 및 강화속도가 20°C/min로서 비교적 느리기 때문에 유지시간에 따른 확산의 진행에 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 판단된다. 한편 이러한 결과 용사피막 시편에 대한 이후의 특성평가시험에서도 유지시간을 달리한 시편들 사이에 큰 변화는 나타나지 않았다.

Fig4는 강화열처리를 실시한 용사피막 시편의 단면미세경도변화를 나타낸 것으로서 용사피막의 미소경도는 강화열처리에 의해 현저히 개선되었음을 알 수 있다. 한편 그 개선효과는 강화열처리 온도에 따라 다소의 차이를 나타내고 있는데 800°C 및 900°C의 온도로 강화열처리된 시편의 경우 다른 온도로 강화열처리된 시편에 비해 다소 낮은 경도치를 나타내는 것은 이 온도하에서 소지금속의 조직변화가 그 이유의 하나일 것으로 추정되나 상세한 것은 추후의 연구를 통해 밝힐 계획이다.

3.2. 強化熱處理 條件이 熔射皮膜의 熱衝擊 特性에 미치는 影響

Fig5는 강화열처리를 실시한 용사피막 시편의 열충격시험 결과를 나타낸 것이다. 700°C로 강화 열처리된 시편의 경우 내열충격성에 있어서 괄목할 만한

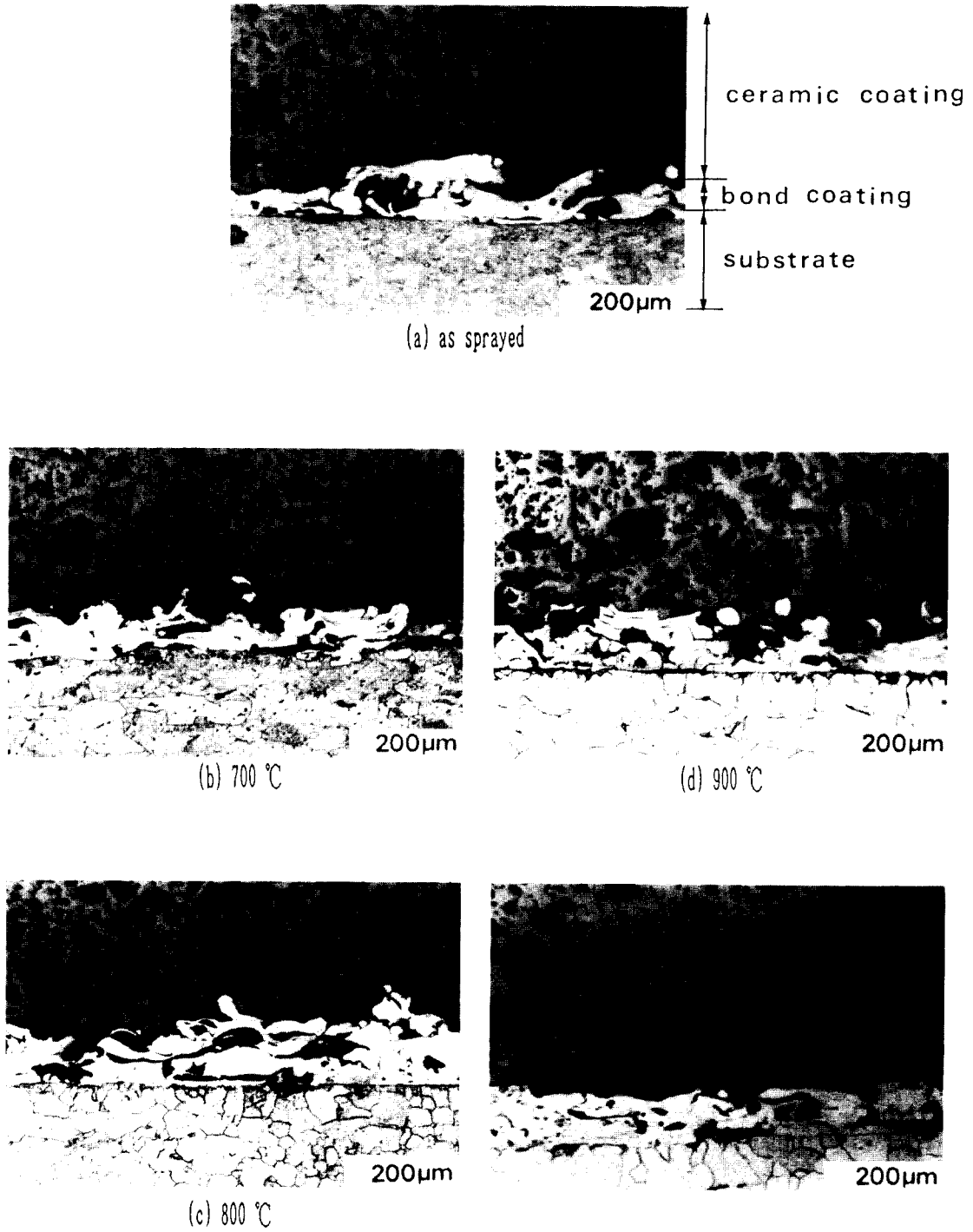


Photo. 1 Microstructure of sprayed coating after strengthening treatment(holding time : 30min)

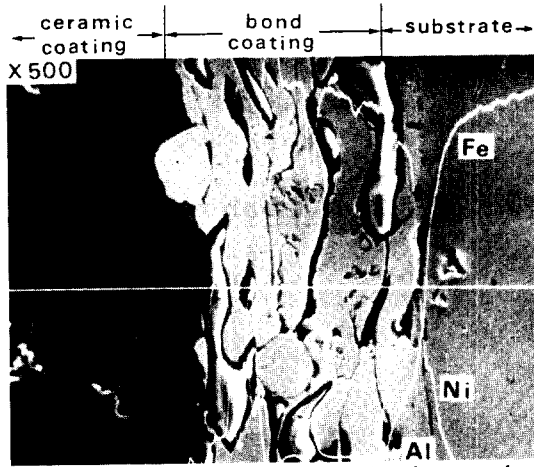


Photo. 2 EPMA analysis of sprayed coating after strengthening treatment at 900°C (holding time : 30 min)



holding time : 30 min

Photo. 3 Microstructure of sprayed coating after strengthening treatment at 900°C



holding time : 10 min



holding time : 20 min

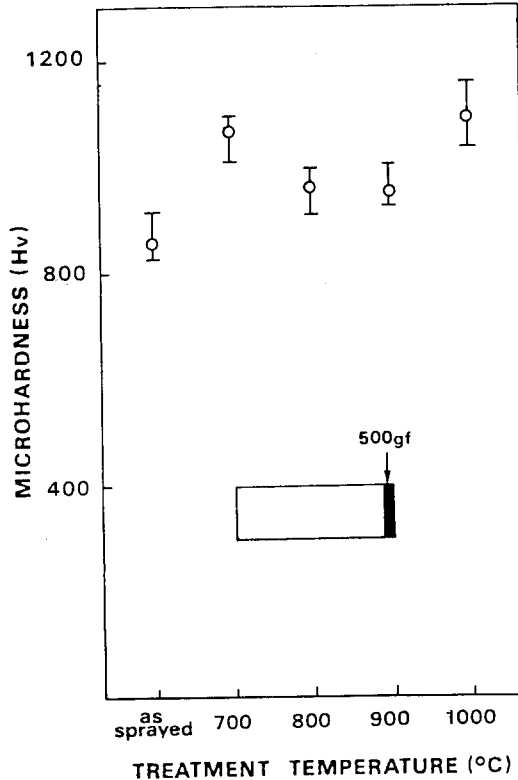


Fig. 4 Variation of microhardness of sprayed coating with strengthening treatment condition

개선효과는 보이지 않았으나 800°C이상의 온도로 강화열처리를 실시한 시편에 있어서 내열충격성은 현저히 개선되었음을 알 수 있다. 이것은 앞서 용사피막

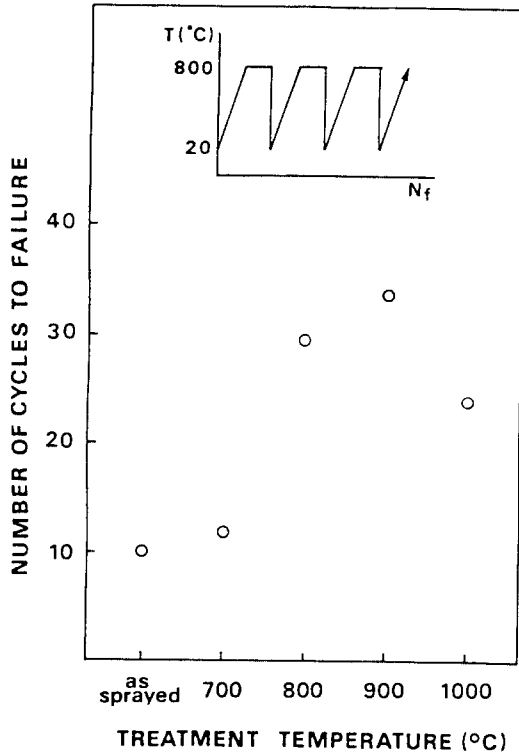


Fig. 5 Variation of thermal shock resistance of sprayed coating with strengthening treatment condition

단면의 조직시험결과로부터 알 수 있는 바와 같이 강화열처리에 의해 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서 원소확산에 의한 야금학적인 결합이 이루어졌기 때문이며, 또한 이로 인해 소지금속과 본드코팅층 사이의 결합력이 현저히 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 한편 1000°C로 강화열처리 된 시편의 경우 내열충격성은 강화열처리를 실시하지 않은 시편에 비해서는 크게 개선되었으나 800°C 및 900°C로 강화열처리된 시편에 비해서는 다소 저하된 경향을 보이고 있다. 이것은 1000°C로 강화열처리된 시편의 경우 그 손상거동은 소지 금속과 본드코팅층 사이의 계면에서의 박리가 아니고 세라믹 코팅층의 파손이기 때문이며, 이 현상은 1000°C의 강화열처리 과정에서 발생한 과도한 열응력과 또한 이 온도 부근에서 티타니아 세라믹 결정격자의 전이^{13,14)}가 그 중요한 원인인 것으로 생각된다. 한편 전술한 바와 같이 열충격시험 결과 발생한 시편의 손상거동은 강화열처리를 실시하지 않은 시편 및 700~900°C로 강화열처리된

시편의 경우는 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서의 박리, 1000°C로 강화열처리된 시편의 경우는 세라믹 코팅층의 파손으로 나타났다.

3.3. 強化熱處理 條件이 熔射皮膜의 密着 強度 및 이로우전特性에 미치는 影響

Fig.6은 강화열처리를 실시한 용사피막 시편의 밀착강도시험 결과를 나타낸 것이다. 700°C로 강화열처리 된 시편의 경우는 강화열처리를 실시하지 않은 시편의 경우에 비해 크게 개선된 결과를 나타내고 있지 않으나, 800°C이상으로 강화열처리 된 시편의 경우 그 개선효과는 현저하고 이 경우 6mm까지의 변위를 주어도 소지금속과 용사피막 계면에서의 박리는 관찰되지 않았다. 그 원인은 앞서 조직시험과 열충격시험의 결과에서 기술한 바와 같이 800°C이상의 강화열처리된 시편의 경우는 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서 야금학적인 결합이 이루어져 그 결합력이 현저히 증가되었기 때문인 것으로 판단된다.

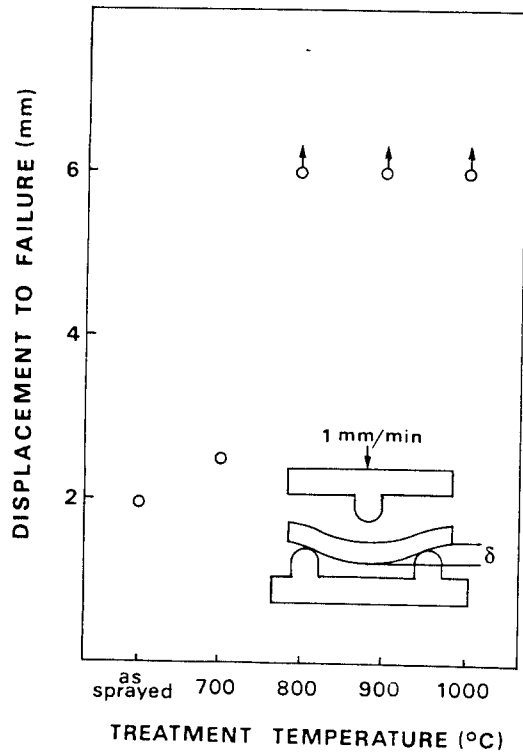


Fig. 6 Variation of adhesive strength of sprayed coating with strengthening treatment condition

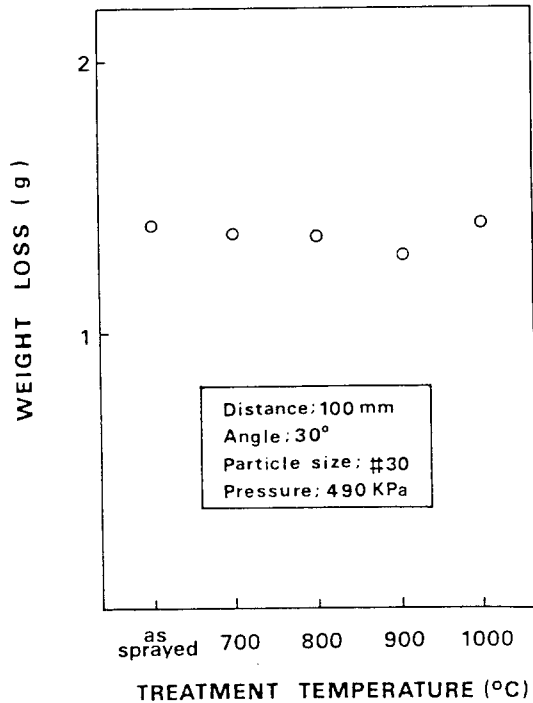


Fig. 7 Variation of erosion resistance of sprayed coating with strengthening treatment condition

Fig.7은 강화열처리를 실시한 용사피막 시편의 이로우전시험 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 강화열처리에 의해 내이로우전성도 다소 개선되는 거동을 나타내고 있으나 그 개선효과는 매우 경미하다. 한편 1000°C로 강화열처리 된 시편의 경우는 오히려 강화열처리를 실시하지 않은 시편의 경우 보다도 내이로우전성이 약간 저하되었음을 보여주고 있는데, 이 원인은 앞서 열충격시험의 결과에서 기술한 바와 같이 이 온도 부근에서의 과도한 열응력과 티타니아 세라믹 결정격자의 전이로 인해 세라믹 코팅층을 구성하고 있는 입자와 입자 사이의 결합력이 취약해졌기 때문인 것으로 판단된다.

이상의 특성평가시험의 결과로 부터 용사피막의 기계적 특성은 용사 후의 강화열처리에 의해 크게 개선 될 수 있으며, 특히 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서 원소의 상호확산에 의한 결합력의 증대는 용사피막의 내열충격성이나 밀착강도의 개선에 크게 유용한 것으로 판단된다. 또한 본 특성평가시험의 결과로 부터 용사피막의 강화열처리 온도는 800~900°C의 온도가 최적이며, 그 이하의 온도에서는

강화열처리에 의한 용사피막의 강화효과가 적고, 그 이상의 온도에서는 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서의 결합력은 증대하나 세라믹 코팅층을 구성하고 있는 입자와 입자 사이의 결합력이 취약해져 그 결과 내열충격성이나 내이로우전성은 800~900°C로 강화열처리 된 용사피막에 비해 떨어진다는 사실이 판명되었다.

4. 結 論

본 연구는 티타니아 세라믹 용사피막의 강도를 향상시키기 위한 일환으로 강재표면에 티타니아 세라믹 용사피막을 작성하고, 용사후의 강화열처리를 행하여 이러한 강화 열처리 조건이 용사피막의 기계적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 주요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 800°C의 강화열처리 조건하에서 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서 상호확산이 관찰되기 시작하여 강화열처리 온도가 높아짐에 따라 확산이 진전되어 갔으며, 1000°C의 강화열처리 온도에서는 소지금속과 본드코팅층 사이의 계면에서 이 상호확산에 의한 견고한 야금학적인 결합이 이루어졌다.
2. 용사피막의 미소경도는 강화열처리에 의해 상승하였으며 특히 700°C 및 1000°C의 강화열처리 조건하에서 그 상승폭이 현저하였다.
3. 용사피막의 내열충격성과 밀착강도는 강화열처리에 의해 크게 개선되었다.
4. 용사피막의 내이로우전성은 강화열처리에 의해 다소 개선되었으나 그 개선효과는 매우 경미하였다.

參 考 文 獻

- 1) K.N.Strafford, P.K.Datta, C.G.Googan : Coatings and Surface Treatment for Corrosion Wear Resistance, Ellis Horwood Limited, London(1984)
- 2) 小林 唯志 外 : 多様化, 高度化する表面改質技術, 溶接技術, No.6, pp.60-93, (1989)
- 3) 蓮井淳 : 最近の溶射技術, 溶接學會誌, p.58, (1989)
- 4) 大森明 外 : 新しい溶射プロセスと實用化展望, 溶

- 接技術, No.6, pp.62-93, (1980)
- 5) C.McDonald, R.C.Hendricks : Effect of Thermal Cycling on $ZrO_2-Y_2O_3$ Thermal Barrier Coatings, Thin Solid Films, No.73, pp.491-496, (1980)
 - 6) S.Stecura : Two Layer Thermal-Barrier Systems for Ni-Al-Mo Alloy and Effect of Alloy Thermal Expansion on System Life, Am. Ceram. Soc. Bull., No. 61-2, pp.256-262, (1982)
 - 7) 김영식, 배차현, 김영식 : 세라믹 용射皮膜의 强度向上에 관한 研究 —續層形態가 皮膜强度에 미치는 影響—, 대한용접학회지, 제9권 제3호, pp. 18-25, (1991)
 - 8) 黒田一昭 外 : 水プラズマ溶射によるセラミックコーティング, 溶接技術, Vol.35, No.9, p.37, (1985)
 - 9) 竹田博光 : セラミックコーティング, 日刊工業新聞社, p.184, (1988)
 - 10) 金永植, 金永植 : 티타니아 세라믹 용射皮膜의 機械的 特性에 미치는 溶射條件의 影響에 관한 研究, 한국박용기관학회지, 제15권 제3호, pp.221-226(1991)
 - 11) 辛田成康 : 金屬物理學序論, コロナ社, p.110, (1975)
 - 12) 金是健, 金永植 : Ni-基 自融性合金 용射皮막의 强度向上에 관한 研究, 韓國海洋大學 海事産業大學院 碩士學位請求論文, p.17, (1991)
 - 13) 日本溶射協會 : 溶射ハンドブック, p.236, (1987)
 - 14) 李鍾根 : 無機材料原料工學, 半島出版社, p.242, (1990)