

플라즈마 용射法에 의한 $ZrO_2-Y_2O_3$ 被覆層의 加熱處理效果

鄭秉瑾, 金漢三, 金壽植

仁荷大學校 工科學 金屬工學科

The heat treatment characteristics of plasma sprayed $ZrO_2-Y_2O_3$ coatings

Byung-Kn Jeong, Han-Sam Kim, and Soo-Sik Kim

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

Abstract

The plasma spray process was used to deposit coatings of $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ powders on mild steel substrate, and the characteristics of as-deposited and heat treated coatings have been investigated. Particularly, the variations of porosity, wear resistance, thermal barrier and thermal shock resistance in $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ coatings after heat treatment under vacuum circumstance have been investigated. The porosity of the coating layer was increased with increased spray distance. In the case of the arc current of 450A and at the spray distance of 50mm, it was obtained the lowest amount of porosity. After heat treatment, the amount of porosity was found to be decreased, and the wear resistance, microhardness and thermal shock resistance were improved. However, the thermal barrier was decreased.

1. 序 論

플라즈마 용射法은 용射被膜의 緻密性, 母材와 的 密着性이 다른 용射方法보다도 良好하고, 高強度의 厚膜을 넓은 面積의 母材에 短時間에 形成시킬 수 있으며 두께 調節이 매우 容易하고 母材의 種類 및 形狀에 구애받지 않는다는 長點을 가지고 있고 그 用度도 高品質, 高信賴性이 要求되는 方向으로 넓혀가고 있다.¹⁾

一般的으로 酸化物系 材料는 耐熱性, 耐磨耗性, 耐蝕性, 斷熱性 등이 優秀하며 다른 耐熱材料에 比較해서 熱 및 電氣에 대하여 絶緣性이 높고 또 高溫에서의 強度가 높은 特徵을 가지고 있다. 특히 熔融點이 2700°C로 比較적 높은 ZrO_2 가 代表

的인 酸化物系 耐熱材料로서 쓰이고 있으며 또한 ZrO_2 는 熱傳達係數가 낮아 斷熱效果가 크고 熱膨脹係數가 金屬과 비슷하여 熱膨脹係數 차이에 의한 熱應力을 減少시켜 耐久性을 증대시킬 수 있는 利點이 있어서 터빈블레이드 및 엔진部品の 斷熱 코팅에 쓰여지고 있다.^{2,3)} 이러한 ZrO_2 는 1200°C 근방에서 單斜晶系에서 正方晶系로 相變態가 이루어지고 이때 4%에 이르는 體積膨脹이 이루어지기 때문에 코팅으로서 使用되는 경우에 이 體積膨脹이 母材와 被膜의 密着性을 크게 阻害하기 때문에 一般的으로 모든 溫度領域에서 轉移가 일어나지 않게 하기 위하여 立方晶系의 安定化 지르코니아로 改良하고 있다.^{4,5)} 安定化 지르코니아로 만드는 安定化劑로서 CaO, MgO, Y_2O_3 등이 있지

만 본 研究에서는 코팅으로서 使用中에 나타나는 脫安定化 現象이 적은 Y_2O_3 를 添加한 ZrO_2 粉末을 택하여 플라즈마 용射時에 아크電流, 용射거리 등의 용射條件과 용射한 $ZrO_2-Y_2O_3$ 被覆層의 熱處理特性的 影響 등을 檢討하여 플라즈마 용射에 의한 耐磨耗性 및 耐熱성이 優秀한 被覆層을 形成할 수 있는 工業的 基礎를 確立코져 本 研究를 遂行하였다.

2. 實驗方法

플라즈마 용射에 使用한 용射粉末은 METCO 204B-NS인 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ 이였으며 基板은 SM45C 鋼을 直徑 25.4mm, 두께 6.2mm로 切斷後 使用하였다. 準備된 基板을 알루미늄 나그릿트로 約 6kg/cm²의 壓縮空氣를 使用하여 約 30초간 블래스팅 處理하여 表面거칠기를 造成하였다. 또한 基板 表面의 濕分除去와 被覆時 基板의 熱衝擊을 緩和하며, 被覆層의 熱應力을 除去하기 위해 120℃정도로 豫熱處理를 實施하였다⁶⁾. 最大容量이 80kW인 METCO 9MB 용射裝備를 使用하여 Ni-Al 接合코팅用 粉末을 0.025mm의 두께로 接合코팅을 한 후 그 위에 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ 粉末을 플라즈마 용射하였으며 이때의 용射條件은 表1에 나타내었다. 용射被覆層의 熱處理는 740℃-1340℃ 溫度範圍에서 알루미늄 반응管用 使用한 관상로에서 所定의 溫度에서 1時間 維持시켰으며 이때의 昇溫 및 冷却速度는 10℃/min로 하였다. 이때, 管内는 基板 및 接合코팅層의 酸化를 최소화하기 위해 로타리펌프로 10⁻³torr의 減壓을 維持하며 熱處理를 行하였다.

용射時 및 熱處理 溫度增加에 따른 被覆層의 X-線回折分析은 Phillips社의 PW1710 X-線回折

Table 1. Plasma Spraying Parameters

Parameters	Bond Coating	Ceramic Coating
Plasma gun type	9MB	9MB
Nozzle type	GH 732A	GH 732A
Current(A)	500	500
Voltage(V)	75	70
Spray distance(mm)	50	50

分析機를 使用하였고 試片의 組織을 檢査하기 위해 試片을 코팅面에 수직으로 切斷하여 예칭한 後 光學顯微鏡, 走査電子顯微鏡 (SEM: Hitachi, S-510)으로 斷面 및 表面의 微細組織을 觀察하였으며, 硬度試驗은 AKASHI MVK-EIII 마이크로 바커스 硬度試驗機로 倍率 X550, 荷重 300g, 時間 20秒의 條件으로 하였다.⁷⁾ 被覆層의 斷熱效果는 自體 製作한 試驗方法으로 測定⁸⁾하였으며 또한 氣孔度, 耐磨耗, 熱衝擊抵抗 試驗은 다음과 같은 方法으로 測定하였다.

2. 1. 氣孔度 測定

試片을 切斷後 斷面을 觀察하여 Joyce Loebel社(英國)의 映像分析機를 使用하여 試片當 3回 測定한 後 平均氣孔度을 求하였다.

2. 2. 耐磨耗 試驗

耐磨耗 試驗은 Tokyo 試驗機製作所의 急速磨耗 試驗機(OAT-U)를 使用하였다. 回轉圓板은 SS-41 鋼을 直徑 30mm, 두께 3mm로 加工한 後 아세톤으로 超音波洗滌하고, 磨擦速度: 1.14m/sec, 磨擦거리: 66.6m, 荷重: 6.3kg의 條件으로 試驗을 實施하여 被覆層의 磨耗量을 測定하였다.

2. 3. 熱衝擊抵抗 試驗

界面腐蝕 效果를 最大로 抑制하고 熱膨脹係數의 差異에 의한 耐熱衝擊性만을 測定하기 위해 爐 中心部의 溫度를 800℃로 維持하였고 試片을 試片 holder에 裝着한 後 中心部에서 10분간 維持시킨다음 約 30℃의 물에 急冷시키는 過程을 反復하는 方法을 擇하였다. 이때 界面層의 剝離現象은 肉眼으로 觀察하여 剝離할때까지의 횟수를 測定하였다.

3. 實驗結果 및 考察

플라즈마 아크電流의 變化가 被覆層의 氣孔度에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 表1의 條件下에서 플라즈마 아크電流를 400A에서 550A로 變化시켰을때의 氣孔度 變化를 그림 1에 나타내었

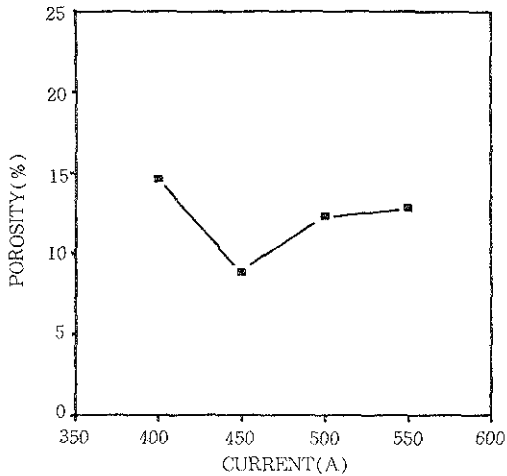


Fig. 1. The relationship between porosity and current.

다. 아크電流가 400A에서 450A로 增加함에 따라 氣孔度는 約 15%에서 9% 정도로 減少하였으나 500A 및 550A로 增加함에 따라 氣孔度는 다시 增加하는 傾向을 나타내었다. 이와같이 아크電流가 450A에서 氣孔度가 가장 적게 나타난 것은 아크電流가 400A에서 450A로 增加함에 따라 아크의 熱量이 增大되고 또한 500A와 550A보다 플라즈마 火焰내에서 粉末粒子的 滯留時間이 充分하여서 粉末을 완전히 熔融시키기 때문에 被覆層의 密度가 增加되어 氣孔度가 減少하는 것으로 思慮된다. 그리고 아크電流가 500A에서 550A로 增加함에 따라 氣孔度가 增加하는 現象은 電流가 增加하면 아크의 熱量이 增加하고 따라서 溫度가 지나치게 增加되기 때문에 噴射粒子가 噴射中 氣化되어 被覆層에 影響을 주게 되어 被覆層에 氣孔을 發生시키는 것으로 생각된다. 그림 2는 아크電流 500A의 條件下에서 基板과 溶射토치와의 距離를 50mm, 75mm 및 100mm로 變化시켰을 때 被覆層의 氣孔度 變化를 나타낸 것으로 溶射거리가 50mm 및 75mm에서 氣孔度는 約 12% 정도에서 溶射거리가 增加함에 따라 氣孔度는 22% 정도로 增加하고 있다. 이와같은 現象은 一般的으로 溶射粒子는 溶射時 基板에 被覆될 때 基板과의 충돌에 의하여 熔融粒子가 變形되면서 被覆이 이루어지는데 溶射거리가 길어짐에 따라 溶射粒子가 過冷되어 基板에 溶着할 때 變形이 적어져서 粒子和

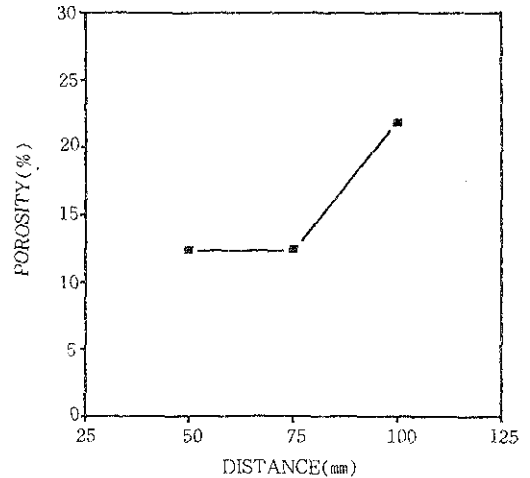


Fig. 2. The relationship between porosity and work distance.

粒子사이의 間격이 커지므로 氣孔이 增大되는 것으로 생각된다. 이것을 檢討하기 위하여 溶射거리에 따른 被覆層의 表面을 SEM으로 觀察한 結果를 그림 3에 나타내었다. 溶射거리가 50mm와 75mm인 경우 粉末粒子가 完全히 熔融이 되어 서로 連結된 形態를 나타내고 있으며 熔融된 粒子속에 微細한 龜裂이 形成되었으며 溶射거리가 100mm로 됨에 따라 表面의 組織이 거친 形態를 나타내고 있다. 이와같이 거친 組織이 나타나는 것은 溶射粉末이 飛行中 過冷되어 基板에 溶着할 때 變形이 적은 形態로 附着하기 때문이다.

그림 4는 氣孔도에 따른 斷熱效果의 關係를 나타낸 結果로써 氣孔도가 約 13%, 17% 및 22%로 增加함에 따라 斷熱效果는 各各 62°C, 72°C 및 79°C로 漸進的으로 增加하는 傾向을 나타내었다. 一般的으로 被覆層의 斷熱效果는 溶射被膜中の 氣孔의 形狀, 크기 및 그 數이 熱傳導率에 크게 影響을 준다고 알려져 있으며 被膜의 熱傳導率(K)은 작은 氣孔이 연속한 固定材料에 均一하게 分布하고 있는 경우 다음 式²⁾으로 나타낸다.

$$K = K_c(1 - 1.5P)$$

이때 P는 氣孔度, K_c 는 材料의 熱傳導率이다. 위의 式으로부터 氣孔도가 減少함에 따라 被膜의 熱傳導率은 增加하는 것으로 보아 氣孔度の 減少는 被覆層의 斷熱效果를 減少시키는 것으로 알 수

있다. 그림 5는 氣孔度에 따른 被覆層의 耐磨耗性과의 關係를 나타낸 것으로 氣孔度가 增加함에 따라 被覆層의 磨耗量이 增加하는 것을 나타내었다. 이것은 被覆層에 存在하는 氣孔이 많을수록 被覆層의 結合力을 弱化시키기 때문이며 또한 溶射條件에 따라 被覆層에 組織이 달라지는데 그림 3에서와 같이 氣孔이 많을 경우 被覆層 組織에 있어

서 溶射粒子의 응착상태가 氣孔이 적은 被覆層보다 떨어지기 때문에 쉽게 磨耗되는 것으로 생각된다.

$ZrO_2-8wt\% Y_2O_3$ 粉末을 플라즈마 용射한 後 熱處理한 被覆層의 X-線回折分析結果를 그림 6에 나타내었다. 용射한 被覆層의 경우 正方晶 ZrO_2 相의 回折線이 觀察되었다. 이 被覆層을 $740^{\circ}C$ 에서 熱處理한 結果 回折強度가 오히려 減少하였으며 이것은 正方晶 ZrO_2 가 立方晶 ZrO_2 로

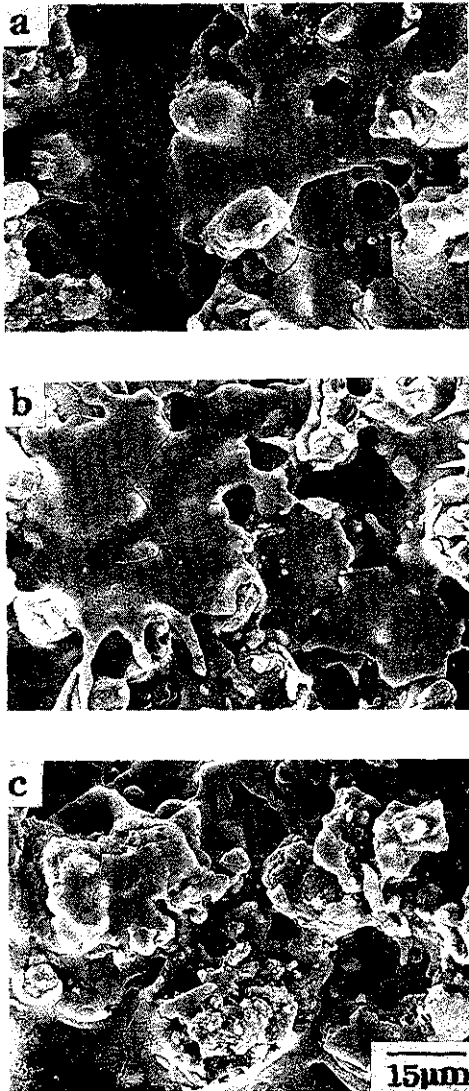


Fig. 3. SEM surface morphologies of $ZrO_2-Y_2O_3$ coatings for the various work distance. 1) 50mm 2) 75mm 3) 100mm

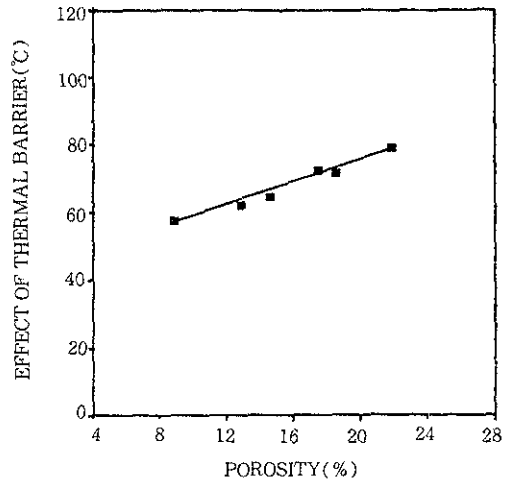


Fig. 4. The relationship between porosity and thermal barrier.

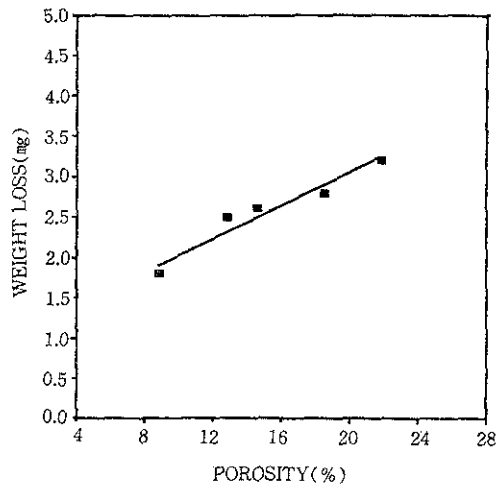


Fig. 5. The relationship between porosity and weight loss.

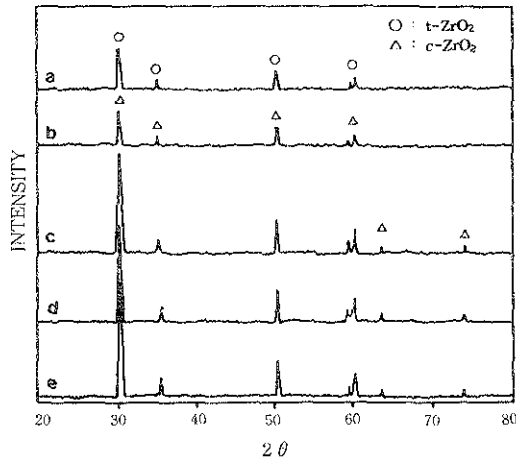


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $ZrO_2-Y_2O_3$ coatings for the various heat treatment temperatures.
 a) as-coated b) 740°C c) 940°C
 d) 1140°C e) 1340°C

相變態한 것을 의미하며 940°C에서 熱處理하면 被覆層이 플라즈마 溶射時 熔融粒子가 基板에 衝突할때 急冷에 의하여 完全한 結晶性을 이루지 못한 것을 940°C에서 熱處理함으로써 原子의 擴散에 의하여 立方晶 ZrO_2 의 回折強度가 發達되고 또한 熱處理溫度가 1140°C와 1340°C로 增加함에 따라 回折強度도 더 發達하는 結果를 얻었다. 따라서 溶射한 被覆層의 경우는 結晶性이 發達되지 않은 正方晶 ZrO_2 가 形成이 되었으나 熱處理를 함으로써 立方晶 ZrO_2 가 安定한 狀態로 되어 安定化 지르코니아의 被覆層이 形成되는 것으로 생각된다.

熱處理溫도의 變化에 따른 氣孔度의 關係를 그림 7에 나타내었다. 溶射한 試片의 氣孔度は 約 12% 정도이었고 이 試片을 740°C에서 熱處理한 結果 氣孔度は 다소 增加하였으나 熱處理溫度가 增加할수록 氣孔度は 점차 減少하는 傾向을 보이고 있으며 1140°C와 1340°C에서 熱處理한 試片의 氣孔度は 各各 10% 및 9% 정도이었다. 이와 같이 熱處理溫度가 1140°C 以上으로 增加할수록 被覆層의 氣孔度가 減少하는 것은 高溫에서 被覆層의 微細한 結晶粒이 成長하여 점차 氣孔이 減少하기 때문이며 이것은 Mocking⁹⁾ 등의 報告와

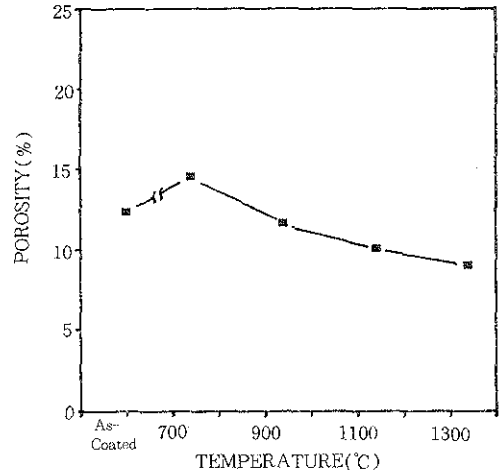


Fig. 7. The relationship between porosity and heat treatment temperatures.

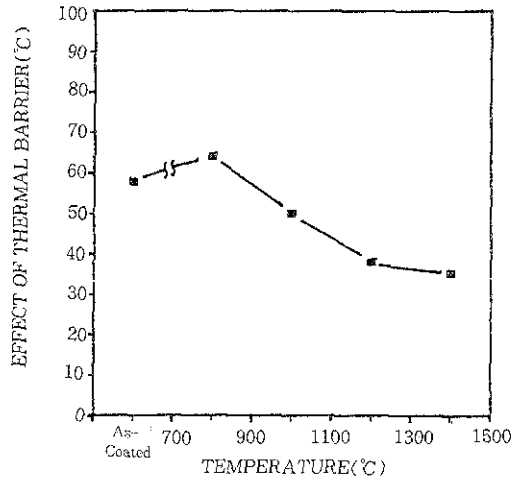


Fig. 8. The relationship between heat treatment temperatures and effects of thermal barrier.

致된 結果이었다. 熱處理溫度를 各各 變化시켜 熱處理한 被覆層의 斷熱效果를 檢討하기 위하여 斷熱實驗溫度 800°C에서 測定한 被覆層의 斷熱效果를 그림 8에 나타내었다. 溶射한 試片의 斷熱效果는 58°C인데 비하여 熱處理溫度 740°C에서는 64°C로 增加한 後 熱處理溫度가 增加함에 따라 점차 減少하여 1340°C의 熱處理溫度에서는 35°C로 되었다. 이와같이 熱處理溫度가 增加함에 따라 斷熱效果가 減少하는 現象은 그림 4의 結果와 같이

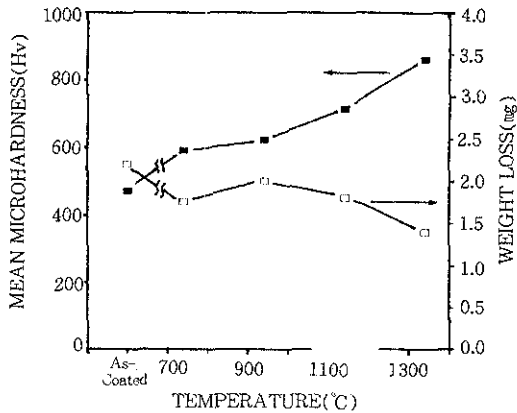


Fig. 9. The relationship between heat treatment temperatures and the mean microhardness and weight loss.

氣孔度의 減少로 인하여 被覆層의 熱傳導度가 增加 된것으로 생각된다.

熱處理溫度의 變化에 따른 溶射被覆層의 微小硬度和 耐磨耗性의 變化를 檢討한 結果를 그림 9에 나타내었다. 熱處理溫度가 增加함에 따라 被覆層의 微小硬도는 增加하는 傾向이었으며 이때 溶射한 試片의 微小硬도는 469Hv이었으나 熱處理溫度가 940°C에서 623Hv, 1340°C에서는 859Hv 정도로 增加하였다. 한편 熱處理溫度가 增加함에 따라 被覆層의 磨耗量은 減少하는 傾向을 나타내었으며 溶射한 試片의 磨耗量은 2.2mg이었으나 熱處理溫度가 增加함에 따라 磨耗量은 현저하게 減少하여 1340°C의 熱處理溫度에서는 約 1.4mg 정도이었다. 이와같이 熱處理溫度 增加에 따라 微小硬도가 增加하고 耐磨耗성이 向上되는 現象은 熱處理에 의하여 氣孔度가 減少함에 따라 被覆層이 더욱 치밀하게 되고 熱處理效果에 의하여 지르코니아의 結晶化가 점차 이루어져 被覆層의 表面硬도가 增加하는 것이며 耐磨耗성은 被覆層의 氣孔도와 粒子間의 凝集力이 重要한 影響을 미치는 것을 考慮해 볼때 熱處理溫度가 增加할수록 被覆層의 氣孔度を 減少시키고 粒子間의 凝集力을 增加시키기 때문으로 생각된다.

熱處理溫度에 따른 溶射被覆層의 熱衝擊性 變化를 그림 10에 나타내었다. 熱處理를 하지 않은 試片은 基板과 接合코팅層 사이에서 剝離가 일어

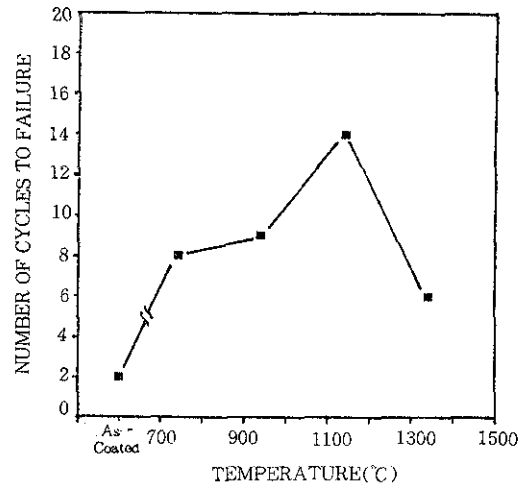


Fig. 10. The relationship between heat treatment temperatures and number of cycles to failure.

났으며 熱衝擊性 測定回數는 1-2회 정도의 낮은 回數를 나타내었다. 그러나 740°C와 940°C의 溫度로 熱處理를 한 試片의 경우 熱衝擊性 測定回數는 각각 8회 및 9회로 增加하였으며 界面의 剝離는 基板과 接合코팅層, 세라믹層과 接合코팅層 界面 모두에서 일어났다. 이것은 熱處理를 함으로써 基板과 接合코팅層 界面이 擴散에 의해서 보다 強하게 結合하였기 때문이며, 熱處理 溫度가 1140°C까지 上昇함에 따라 熱衝擊 測定回數는 14회로 熱衝擊性이 급격히 增加하였고 이때 基板과 接合코팅層 界面에서의 剝離는 觀察되지 않았으며 세라믹層의 龜裂과, 接合코팅層과 세라믹層 界面에서의 剝離가 觀察되었다. 이것은 熱處理 溫度가 高溫으로 됨에 따라 基板과 接合코팅層의 界面擴散에 의한 效果가 더욱 增大하였기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 熱處理溫度가 1340°C의 경우에는 熱衝擊性은 減少하고 세라믹層에서의 龜裂은 觀察되지 않았으며 모두 接合코팅과 세라믹코팅層 사이에서 剝離가 일어났다. 이것은 熱處理溫度가 1340°C일때는 基板과 生成된 세라믹層의 熱膨脹係數의 差異에 의한 殘留應力이 熱衝擊試驗時 接合코팅層의 應力緩和效果보다 크기 때문인 것으로 생각된다. 이와같은 結果는 被覆層의 熱衝擊抵抗은 基板과 被覆層의 熱膨脹係數의 差

및에서 오는 熱應力과 被覆層의 龜裂에 依存한다는 Reardon⁽¹⁰⁾ 등의 結果와 一致한다.

4. 結 論

플라즈마溶射를 利用하여 SM45C 基板 上에 $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ 粉末을 被覆한 被覆層과 加熱處理를 實施한 被覆層의 特性에 대하여 檢討한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1) 溶射거리가 增加할수록 氣孔度는 增加하였으며 아크電流가 450A, 溶射거리가 50mm의 條件에서 가장 緻密한 被覆層이 形成되었다.

2) 被覆層을 加熱處理함으로써 熱處理 前의 被覆層보다 氣孔度는 점차 減少하였으며 1340°C에서 熱處理한 試片의 氣孔度는 約 9%이었다.

3) 加熱溫度가 增加함에 따라 被覆層의 耐磨耗性 및 微小硬度는 向上되었으며 1340°C에서 熱處理한 被覆層의 微小硬度는 約 859Hv이었다.

4) 被覆層의 熱衝擊抵抗 값은 加熱溫度가 增加함에 따라 增加하였으며 1140°C에서 가장 良好한 값을 나타내었다.

後 記

本 研究는 韓國科學財團의 協力研究支援에 의하여 이루어졌으며 研究費 支援에 感謝드리는 바입니다.

參 考 文 獻

1. 精密工學會 表面改質に 關する 調査研究分科會：表面改質 技術, 日刊工業新聞社, 182
2. 森村利男：日本造船學會誌, 690 (1986) 747
3. 鈴木隆夫, 竹田博光, 伊藤昌行, 高橋由和：窯業協會誌, 94 (1986) 992
4. 岡 隆：鎔接學會誌, 56 (1987) 217
5. 佐藤昭三, 界英輔, 重隆司, 納富啓：高溫學會誌, 10 (1984) 242
6. METCO：Thermal Spray Coatings, I. W. S. Co. (1990)39
7. 關 元治, 石川量太：日本機械學會誌, 82 (1979) 270
8. 徐東瑒, 李鴻魯：大韓金屬學會誌, 27 (1989) 816
9. M. G. Mocking, V. Vasantasree, and P. S. Sidky：Metallic and Ceramic Coatings, Longman Sci. and Tec., (1989) 311
10. J. D. Reardon and M. R. Dorfman：J. Mat. for Ener. Sys., 8(1987) 414