

HVOF 용사된 Cr₃C₂-20wt% (NiCr)층의 열처리에 따른 미세구조 및 특성 변화

김병희·서동수
충남대학교 공과대학 재료공학과

Microstructure and Characteristics Change of the HVOF Sprayed Cr₃C₂-20wt% (NiCr) Coatings by Heat Treatment

Byoung Hee Kim and Dong Soo Suhr

Dept. of Materials Science and Engineering, Chung Nam National University, Taejeon 305-764

(1997년 7월 24일 받음, 1997년 9월 3일 최종수정본 받음)

초 록 Cr₃C₂에 20wt% NiCr이 크래드된 분말을 이용하여 HVOF 용사층의 특성(미세조직, 결정상, 경도 그리고 erosion rate)에 미치는 연료/산소 비(=3.2, 3.0, 2.8, 2.6)의 영향을 조사했다. 실험범위 내에서 F/O=3.0의 경우가 Cr₃C₂-20wt% (NiCr) 크래드 분말의 최적용사조건이었다. XRD 분석결과 F/O비에 관계없이 카바이드분해는 일어났다. Cr₃C₂에서 Cr₇C₃로의 상변화는 F/O비가 감소함에 따라 증가했다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 Cr₇C₃분율은 증가 하였으며, 1000℃에서 50시간 열처리 후, 용사층의 주된상은 Cr₇C₃이었다. 용사상태에서 경도값은 F/O=3.0조건으로 용사된 코팅층이 H_{v300}=1040으로 가장 높았으며, 공기중에서 600℃, 50시간 열처리한 후, 경도값은 1340으로 증가하였다. 그리고 800℃ 열처리 후 경도값은 약간 감소하였다. 그러나 1000℃ 열처리 후에도 1060정도로 용사상태의 경우 보다는 높은 경도값을 유지하였다. 이와같이 경도값이 증가하는 이유는 열처리에 따라 용사층이 치밀하게 되고 또한 Cr₂O₃의 산화물이 Cr₃C₂/Cr₇C₃내에 생성되어 탄화물/산화물 복합체를 이루기 때문으로 생각된다. 용사상태에서 erosion rate는 F/O비에 따라 2.6~3.05×10⁻⁴mg/g까지 변화하였다. 또한 600℃ 열처리 후에는 2.15~2.3×10⁻⁴mg/g이었으며, 800℃에서 열처리한 후에는 2.3~2.4×10⁻⁴mg/g으로 600℃ 열처리 후 보다 약간 높은 결과를 보였다.

Abstract This study was performed to investigate the influence of fuel/oxygen ratio (F/O=3.2, 3.0, 2.8, 2.6) on the characteristics (microstructure, phase change, hardness and erosion rate) of the hybrid-HVOF sprayed coatings using clad Cr₃C₂ powder. The optimum spraying condition was proved as F/O=3.0 in this experimental range. Decomposition of the Cr₃C₂ was occurred during spraying regardless of F/O ratio. The degree of transformation from Cr₃C₂ to Cr₇C₃ was increased with decreasing the F/O ratio. The Cr₇C₃ ratio was increased with increasing temperature. The major phase of the coating was Cr₇C₃ after heat treatment at 1000℃ for 50 hours. Microhardness of the as-sprayed specimen which sprayed with F/O=3.0 condition was highest (H_{v300}=1040) and the hardness was increased to 1340 after heat treatment at 600℃ for 50 hours and was slightly decreased after heat treatment at 800℃ for 50 hours. The hardness was higher than as-sprayed specimen even after heat treatment at 1000℃. It was supposed that hardness was increased by the formation of Cr₂O₃ within Cr₃C₂/Cr₇C₃ matrix and the densification of coating layer during heat treatment. Erosion rate of the as-sprayed was varied from 2.6×10⁻⁴mg/g to 3.05×10⁻⁴mg/g depending on F/O ratio and was varied from 2.15×10⁻⁴mg/g to 2.3×10⁻⁴mg/g after heat treatment at 600℃. Erosion rate was slightly increased from 2.3×10⁻⁴mg/g to 2.4×10⁻⁴mg/g after heat treatment at 800℃.

1. 서 론

카바이드계 용사용 재료중에서 WC-Co, Cr₃C₂-NiCr이 가장 널리 사용되는 용사용 재료이다¹⁾. WC-Co계 용사층은 Cr₃C₂-NiCr계 용사층 보다 높은 경도 값을 보이고 있지만 열팽창계수(6×10⁻⁶/℃)가 낮고, 산화성분위기 또는 부식성분위기에 대한 저항성이 약한 단점이 있다²⁾. 따라서 WC-Co계는 650℃ 이상의 고온에서 사용되는 용사제품에는 사용되지 않는다. 이에 비하여 크롬카바이드는 비교적 가격이 저렴하고 열팽창계수도 9.3~11×10⁻⁶/℃^{3,4)}로 철 금속 재료(12×10⁻⁶/℃)와 비슷하여 모재와의 열팽창계수

차이에 의한 열응력을 줄일 수 있을 뿐만아니라, 800℃ 정도까지의 고온에서는 WC-Co계 보다 뛰어난 내마모 및 anti-erosion특성과 높은 경도 값을 갖기 때문에 고온에서의 내마모용 부품 및 침식/부식(erosion/corrosion) 저항성이 요구되는 엔진의 피스톤링, 압축기 블레이드 (compressor blades), 압축기 고정자 날개(compressor stator vane), 베어링덜게(bearing housing) 등의 부품에 적용되고 있다^{5,6)}.

용사과정은 고온의 화염으로 용사분말을 녹여 고속으로 모재에 달라 붙이는 과정이며, 고온,고속의 화염에 노출된 Cr₃C₂는 카바이드분해에 의한 Cr₇C₃와 Cr₂₃C₆로의 상변화

Table 1. H₂/O₂ gas combinations for hybrid-HVOF spray.

Specimen No.	Hydrogen Flow Rate (SLPM)	Oxygen Flow Rate (SLPM)	H ₂ /O ₂ Ratio	Air Flow Rate (SLPM)
S ₁	681	215	3.2	361
S ₂		229	3.0	
S ₃		243	2.8	
S ₄		258	2.6	

other conditions : gun-to-work distance : 20cm

rotating speed : 221m/min

gun traverse rate : 7.8m/min

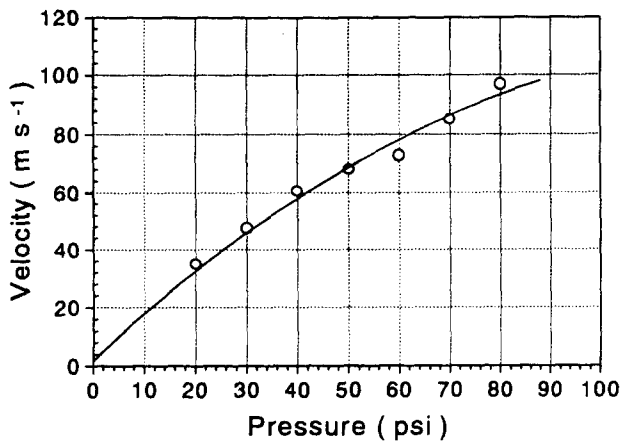


Fig. 1. Relationship between velocity and pressure for 80 mesh angular shaped Al₂O₃ particle.

가 촉진되며 용사시 이와 같은 상변화는 코팅층의 내구성을 떨어뜨린다고 알려져 있다⁷⁾. 그러나 용사과정중에 발생하는 카바이드분해는 근본적으로 막을 수 없으며, 적절한 용사변수들의 조합으로 카바이드 분해를 최소화할 수 있다. HVOF 용사법⁸⁾은 연료와 산소를 혼합하여 연소시킴으로써 2700℃ 정도의 고온을 얻을 수 있으며, 마하 5이상의 hypersonics 가스속도를 얻을 수 있기 때문에 플라즈마 등의 다른 용사법으로 제조된 용사층보다 경도가 높고, 낮은 기공률 및 결합력이 강한 용사층을 얻을 수 있다. 특히 고온에서 분해가 문제되는 탄화물계 용사재료(WC, Cr₃C₂)의 분해를 최소화 할 수 있는 장점이 있다. HVOF 용사법에서 사용되는 연료로는 프로필렌, 아세틸렌, 프로판, 수소 등이 사용되며, 사용하는 연료에 따라서 용사층의 미세구조 및 기계적 특성이 상이하게 된다^{8,9)}. 수소를 연료로 한 hybrid-HVOF system은 열 손실이 적고(5~10%) 가스속도 및 입자속도가 빠르기 때문에 다른 HVOF system에 의해 제조된 용사층보다 용사층에 기공이 적을 뿐만 아니라 높은 접합강도와 경도값을 갖는다. 그러나 Cr₃C₂-NiCr계 용사 분말에 대해서 수소를 연료로 한 hybrid-HVOF system에서 H₂/O₂비에 따른 코팅층의 특성(미세구조, 경도, 상변

화) 및 erosion거동 등의 연구 내용은 많이 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 hybrid-HVOF Diamond jet으로 Cr₃C₂에 금속결합제 NiCr이 20wt% 크래드된 분말을 이용하여 H₂/O₂비를 3.2, 3.0, 2.8, 2.6로 변화시켜 용사한 후, 용사층의 특성을 고찰하였으며, 또한 1000℃까지 열처리하여 용사층의 미세조직, 결정상, 경도변화를 조사하였으며, 또한 800℃까지 열처리한 용사층의 침식율변화를 조사하였다. 그리고 침식율(erosion rate)변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

용사 및 분석

금속모재는 SM45C탄소강으로 직경 25.4mm의 코인 형태로 하였으며, 용사전 모재의 전처리로 250℃에서 1시간 탈지 후 아세톤으로 초음파 세척하여 모재표면의 불순물을 제거하였다. 이렇게 준비된 시편은 80mesh의 알루미나로 브라스팅하여 모재표면에 요철을 만든 후 용사를 하였다. 본 연구에 사용된 Cr₃C₂용사용 분말은 크롬카바이드에 금속결합제 NiCr이 20wt% 크래드된 PLASMALLOY 3007상용분말을 사용하였다. Table 1에 가스조합과 용사 조건을 나타냈다. 수소(H₂)의 양은 681 slpm을 기준¹⁰⁾으로 산소(O₂)의 양은 215 slpm, 229 slpm, 243 slpm, 그리고 258 slpm까지 변화시켜 용사하였다. 이때 H₂와 O₂의 비(ratio)는 3.2, 3.0, 2.8, 2.6이었다. H₂/O₂비를 변화시켜 용사된 시편은 공기 중에서 600℃, 800℃ 및 1000℃에서 50시간 열처리한 후 미세조직, 결정상(phase), 경도 그리고 30° 저각의 침식(erosion)특성을 조사하였다. 미세조직은 전자현미경(SEM)으로 분석하였다. 결정상 분석은 monochromator가 부착된 XRD를 이용하였다. 타겟은 CuKα를 사용하였고, power는 40kW, 80mA로 하였으며, scan speed는 분당 1°로 하여 30~60° 범위까지 측정하였다. 침식(erosion)실험은 자체 제작한 장비로 수행하였다. Fig. 1에 본 장치로 80mesh 각형의 알루미나 grit를 사용하여 Time-to-Flight법¹¹⁾에 의해 측정된 속도와 압력과의 관계를 나타냈다. 본 연구에서는 H₂/O₂비에 따라 용

Table 2. Experimental conditions for erosion test.

Nozzle			Experimental Conditions				
Materials	Length (mm)	Inner Dia.(mm)	Carrier Gas	Erodent	Velocity	Duration Time	Nozzle -to-work Distance
STS 316	500	6.35	air	80 mesh Al ₂ O ₃ (angular type)	60m/sec	30min	5cm

사된 용사층의 상대적 erosion 특성을 비교하기 위해 30° 저각에서 60m/sec 속도로 분말송급량을 10g/min으로 30분간 수행하여 무게감량(weight loss)과 침식률(erosion rate)을 비교하였다. erosion rate는 시험전의 시편 무게에서 시험 후의 시편무게 차를 erodent의 무게로 나눈 값으로 하였다. 제작한 장비의 구성과 시험조건은 Table 2에 나타났다. 경도는 용사층의 단면을 미세경도기(Digital Micro Hardness Tester MXT-a7 ; MATSUZAWA)를 이용하여 300g 하중으로 10초간 유지하여 10회 측정된 값을 평균하여 경도값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

용사층의 미세조직

Fig. 2는 본 연구에 사용한 Cr₃C₂-20wt%NiCr 크레드 분말의 전자현미경사진(SEM)과 입도분석 결과로 각형인 Cr₃C₂표면에 금속결합체 NiCr이 코팅되어 있음을 알 수 있다. 한편 입도분석 결과는 Fig. 2(b)와 같이, 2~60μm로 넓은 입도 분포를 가지고 있으며 평균 입자 크기는 20.9μm 이었다.

Fig. 3은 H₂/O₂비(이하 F/O 비)에 따른 용사상태에서의 전자현미경(SEM)의 반사전자상(BEI : Backscattered Electron Image)의 미세조직사진이다. 사진상에는 명암이 다른 5상(phase)⁸⁾이 존재하는데 먼저, 밝은 흰색은 결합체 금속인 NiCr이며, 화염중에서 Cr₃C₂와 NiCr이 용융되어 고용체를 만든 상(phase)은 밝은 회색 그리고 Cr₃C₂가 용사과정중에 탄소가 분해되어 상변화된 Cr₇C₃는 중간회색으로 보인다. 또한 분해과정을 거치지 않은 Cr₃C₂는 어두운 회색으로 보이며, 사진상에 splat 경계(boundary)를 따라 검은 줄무늬로 보이는 상(phase)은 용사과정중에 생성된 산화물이다. F/O비에 따라 미세조직을 분석해 보면 먼저, 수소의 양이 많은 F/O=3.2의 조건에서 용사층에는 분해과정을 거치지 않은 어두운 회색, 즉 Cr₃C₂상의 분율이 높게 보이고 있으며 검은 줄무늬로 보이는 산화물은 적게 보인다. 그러나 F/O=3.2의 조건에서는 비교적 큰 기공이 관찰되고 있다. F/O=3.0과 F/O=2.8의 경우에는 유사한 미세조직을 보이고 있으며 F/O=3.2와 비교하여 산화물의 분율은 높은 반면 Cr₃C₂상의 분율은 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 기공의 크기는 작고 균일한 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 산소의 양이 가장 많은 F/O=2.6의 조건에서는 산화물의 빈도 및 양은 더욱 높아지고 있으며 용사층의 적층상태는 불안정한 적층구조를 보이고 있다. 이와 같이 F/

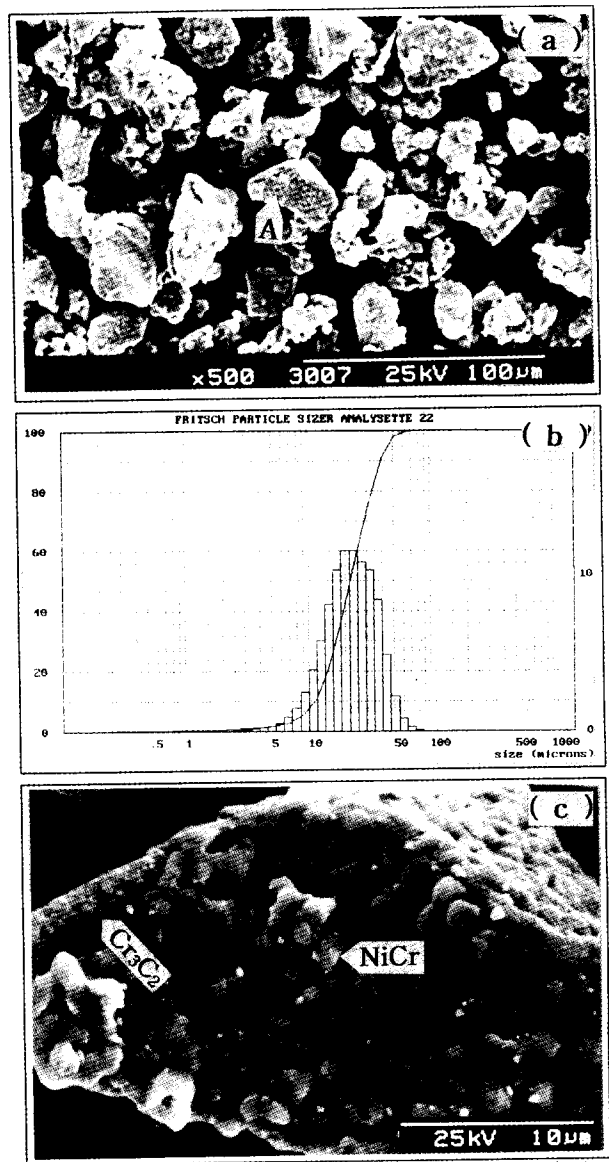


Fig. 2. Particle shape and particle size distribution of the Cr₃C₂-20wt%NiCr powder. (a) SEM image (b) particle size distribution (c) SEM image of A region in Fig. 2(a)

O비에 따라 용사층의 특성¹²⁻¹⁴⁾(기공크기 및 분포, 산화물 분율, Cr₃C₂상의 분율 등)이 달라지는 것은 F/O비에 의해 화염의 온도와 속도가 달라지기 때문이다. 수소의 양이 많으면 화염의 속도는 빠르나 화염의 온도가 낮아져 용사분말의 용융이 불완전하게 되어 용사층에는 큰 기공의 분율이 높아진다¹³⁾. 그러나 화염의 온도가 낮으므로 Cr₃C₂가 화염

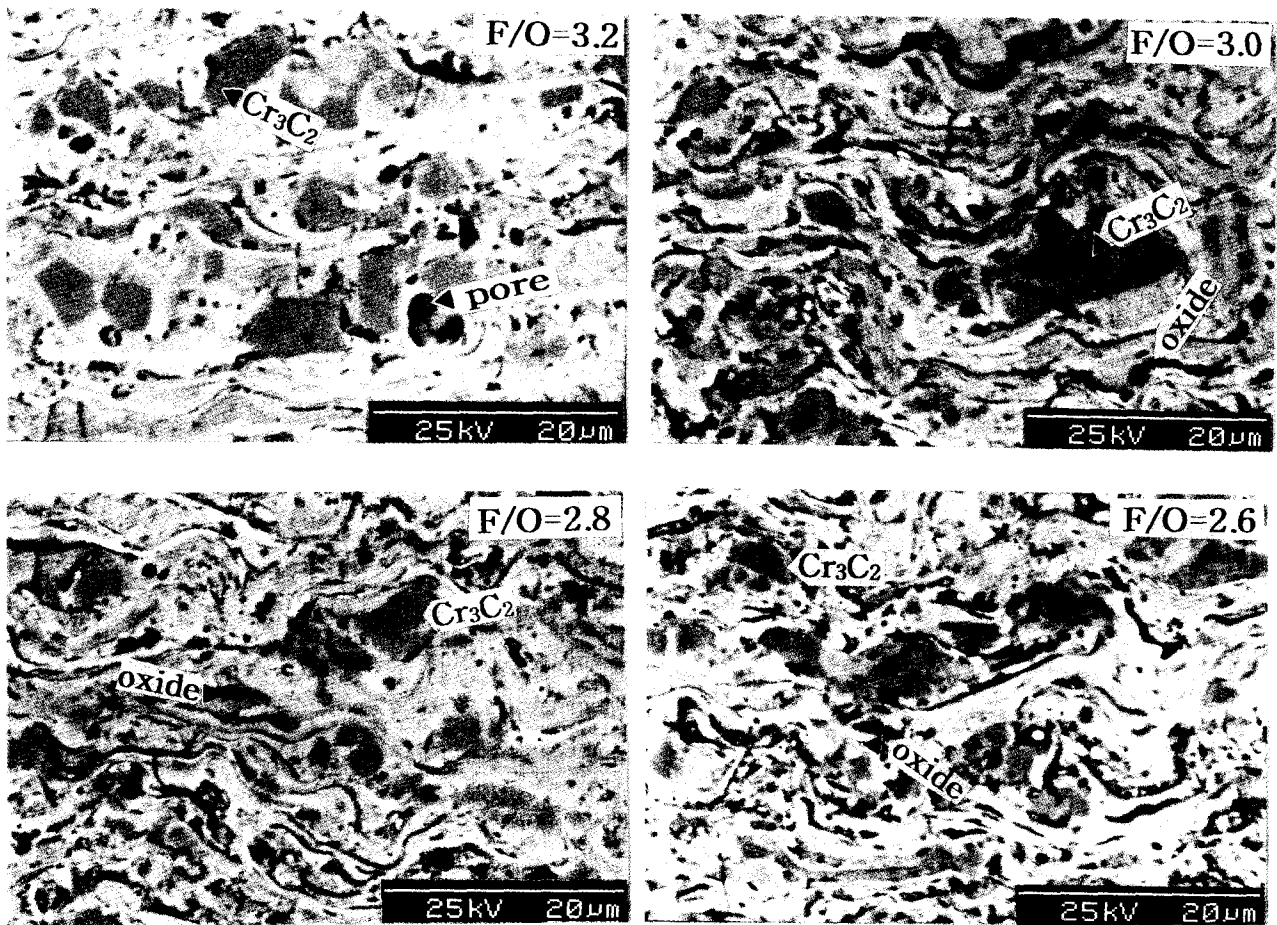


Fig. 3. SEM(B.E.I.) microstructure of the as-sprayed coatings depending on F/O ratio.

중에 분해에 의해 생성되는 Cr₃C₂로의 상변화율은 낮게 된다. 반대로 산소의 양이 많은 조건에서는 화염의 속도는 낮아지고 온도는 높아져 용사층에는 산화물의 분율이 높게 되고 또한 Cr₃C₂로의 상변화율도 높게 된다. 따라서 HVOF 용사에서는 F/O비에 따라 용사층의 특성 즉, 미세조직, 용사층내의 산화물 분율, 미세경도, 산화율(oxidation rate) 등이 크게 달라지게 된다^{15, 16)}. 또한 기공크기 및 분포 등이 용사층의 특성에 영향을 미치기 때문에 기공의 크기 및 분포를 제어할 수 있는 최적의 F/O비를 구하는 것이 중요한 용사변수가 된다. 본 연구에서 Cr₃C₂에 20wt% NiCr이 크래드된 분말을 이용하여 F/O비를 변화시켜 용사한 후, 미세조직을 관찰한 결과 F/O=3.0의 경우가 다른 조건들 보다 양호함을 보였다.

Fig. 4는 F/O=3.0의 조건으로 용사된 시편을 공기중에서 600℃, 800℃ 그리고 1000℃에서 50시간 열처리 한 후, 단면 미세조직변화를 나타낸 전자현미경의 반사전자상이다. 미세조직의 변화를 관찰해 보면 용사상태와 600℃에서 50시간 열처리 후의 미세조직상의 차이는 구별할 수 없으나 800℃에서 열처리 후에는 용사상태에서 splat을 따라 흰선으로 보이던 NiCr은 크롬탄화물(Cr₃C₂ 혹은 Cr₇C₃상)과의 확산에 의해 (Cr,Ni)₃C₂ 상으로 석출¹⁷⁾되면서 불연속적인 흰점으로 보이는 것이 관찰되고 있다. 또한 밝은 회색으로 보이는 용사중에 생성된 (Cr,Ni)₃C₂ 상 혹은 Cr₇C₃ 상의

분율이 증가함을 보이고 있다. 이것은 열처리 중에 Cr₃C₂ 상으로 NiCr이 상호 확산함으로써 (Cr,Ni)₃C₂ 상 혹은 Cr₇C₃ 상을 형성하기 때문이다. 열처리 온도가 1000℃로 더욱 높아지면 Cr₃C₂ 상으로 Cr의 확산속도는 더욱 빨라져 Cr₃C₂ 상은 거의 남아 있지 않고 Cr₇C₃ 상으로 상변화 되었음을 보이고 있다. 그러나 Cr₇C₃ 상은 순수한 Cr₇C₃ 상이 아니라 Cr₃C₂ 과 Ni 상호 확산과 모재에서 Fe의 확산 의해 형성된 (Cr,Ni,Fe)₃C₂ 상으로 상변화한 것으로 생각되며, Fig. 5에 1000℃ 열처리후 전자현미경사진과 EDS 분석결과 회색으로 보이는 Cr₃C₂ 상 내부에 Ni과 Fe가 검출되고 있음이 이를 입증한다. 또한 확산에 의해 (Cr,Ni,Fe)₃C₂ 상의 영역이 넓어짐으로써 splat를 따라 흰점으로 보이던 NiCr은 (Cr,Ni,Fe)₃C₂ 상 내부에 고립된 형태를 갖게됨이 관찰된다.

XRD분석

Fig. 6은 F/O비를 변화시켜 용사한 후 용사상태(as-sprayed)에서 XRD분석 결과로 Cr₃C₂(151) peak 이동이 일어났음을 보이고 있다. 이것은 금속기 NiCr과 크롬카바이드가 용사중 화염에 용융되어 모재에 적층될 때, 열팽창 계수가 서로 다르기 때문에 응고과정에서 용사층표면에 인장력이 유도되었기 때문으로 이러한 현상은 F/O비에 따라서도 달라짐을 보이고 있다. F/O=3.0의 용사조건에서 peak이동이 가장 크게 일어났으며, F/O=2.8의 용사조건인 경우가 가장 적은 peak이동을 보였다. 이것은 F/O비에

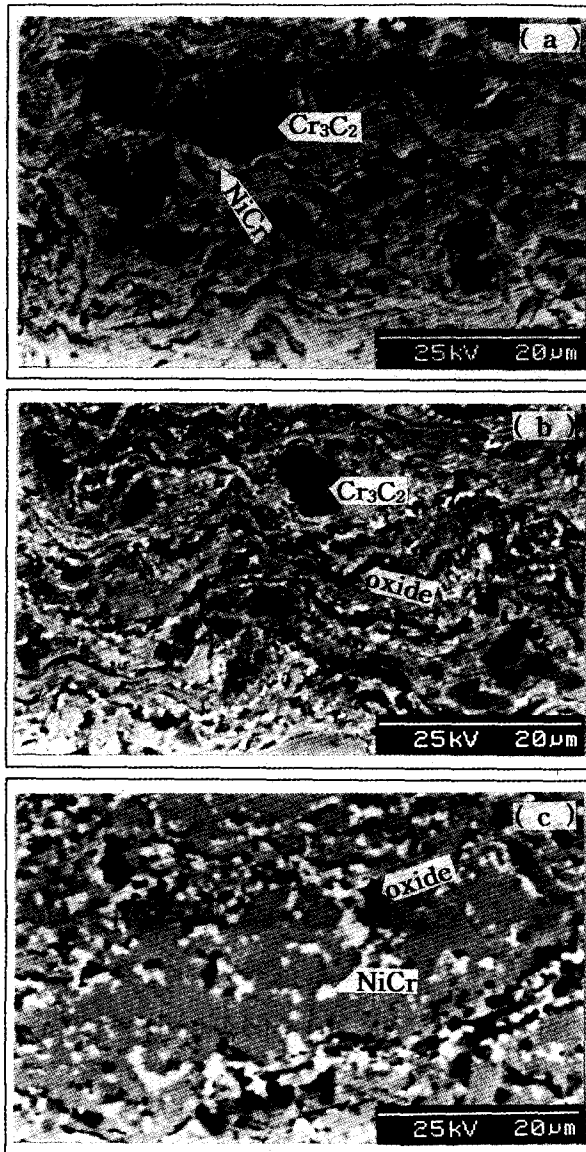
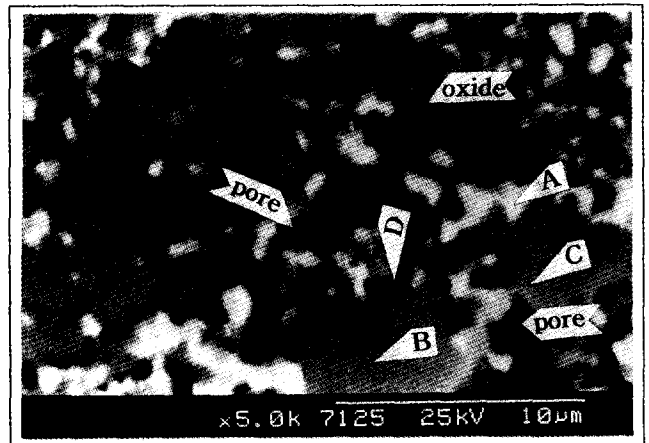


Fig. 4. SEM(B.E.I.) microstructure changes of the coatings after heat treatment. (sprayed with F/O=3.0) (a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C

따라 즉, 연료량이 증가하면 화염의 속도는 빨라지고 화염의 온도는 낮아지는 반면에 산소의 양이 많아지면 화염속도는 낮아지고 화염의 온도는 높아지게 되어 용융입자의 속도와 용융정도가 달라지기 때문에 F/O=3.0의 용사조건에서 peak이동이 가장 큰 이유는 화염온도에 의한 열응력과 화염속도에 의한 기계적 응력의 합이 최대가 되는 조건이 되기 때문으로 생각된다.

크롬카바이드¹⁷⁾는 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂의 세 가지 형태의 상이 존재하며, 이들 각각의 용융 점은 1518°C, 1787°C, 1920°C이다. Cr₃C₂는 고온, 고속의 화염에 노출시키면 카본의 산화에 의해 카본 결핍이 야기되어 사방정구조인 δ-Cr₃C₂에서 육방정구조인 γ-Cr₇C₃와 입방정구조인 β-Cr₂₃C₆로 상변화 한다. Cr₃C₂에서 Cr₇C₃로 상변화할 때, 부피수축이 일어나며 용사층의 파괴의 원인으로 작용하여 기계적 성질을 저하 시킨다고 알려져 있다⁷⁾. Fig. 7은 용사



	Compositions (wt%)			remarks
	Cr	Ni	Fe	
point A	44.15	53.52	2.33	metallic binder
point B	91.81	4.65	3.54	transformed Cr carbide region
point C	73.89	20.05	6.06	
point D	67.91	27.47	4.62	oxide region

Fig. 5. SEM(B.E.I.) microstructure and EDS analysis of the coating after heat treatment at 1000°C for 50hrs.(sprayed with F/O=3.0)

상태에서의 F/O비에 의한 상변화율을 알아보기 위해 XRD분석 회절선의 Cr₃C₂(121)면과 Cr₇C₃(151)면의 회절강도를 가우시안 피팅을 통하여 면적을 구해 얻은 값으로부터 상대적인 강도비(intensity ratio : I.R.)를 나타낸 그림이다. F/O=3.2에서 I.R.=0.85 였으며, F/O=3.0에서는 0.81 그리고 F/O=2.8, 2.6의 경우에는 각각 0.75, 0.72로 산소의 양이 증가 할 수록 I.R.값은 약 0.6~0.4정도 감소함을 보이고 있다. F/O비가 낮을수록 즉, 산소의 양이 증가할 수록 Cr₃C₂ 중에 탄소가 분해 소실되어 Cr₇C₃로 상분해가 촉진되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 용사분말 및 F/O=3.0의 용사조건에서 용사상태와 600°C, 800°C 그리고 1000°C에서 50시간 열처리한 후의 표면 XRD분석 결과이다. XRD분석결과 용사분말의 주된상(phase)은 Cr₃C₂와 결합체 금속인 NiCr으로 구성되었음을 알 수 있다. 그리고 Fe₂O₃상도 관찰되고 있다. 그러나 용사 후에는 Cr₃C₂와 상당량의 Cr₇C₃상(phase)이 확인되고 있으며 또한 용사층에는 약간의 Cr₂O₃산화물도 관찰되고 있다. 이와 같은 크롬산화물의 생성은 화염 중에 있는 크롬 입자들이 산소와 반응하여 산화물을 형성하기 때문으로 HVOF 용사에 의한 용사층내의 산소농도는 약 10% 이하로 사용된 연료의 종류와 양에 의존한다¹⁸⁾.

또한 Cr₇C₃상(phase)의 생성은 Cr₃C₂가 용사 과정 중에 고온, 고속의 화염 중에서 탄소성분이 분해, 소실되어 카본 결핍상인 Cr₇C₃로 상변화 하였기 때문이다. 44.3° 부근에는 peak brodening현상이 보이고 있으며, 이러한 원인으로는

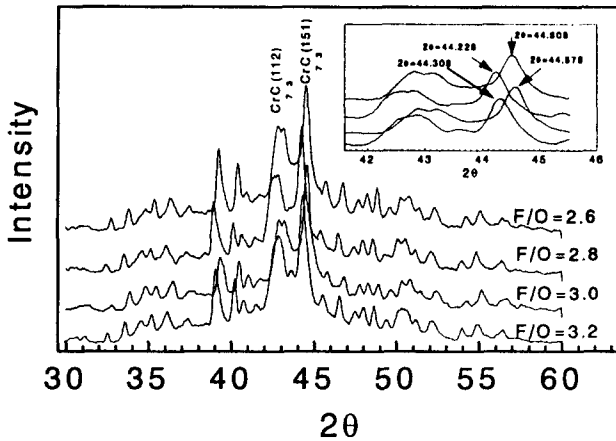


Fig. 6. XRD pattern of the as-sprayed coatings depending on F/O ratio.

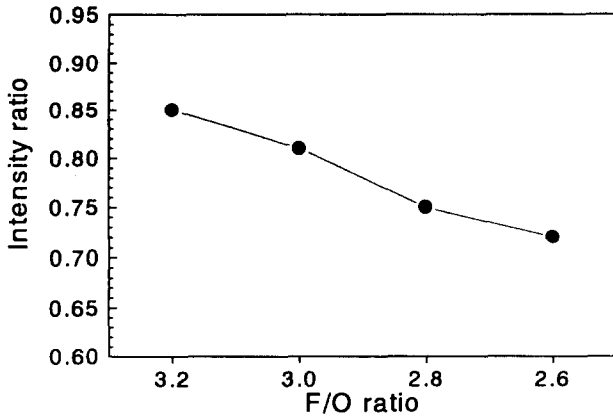


Fig. 7. XRD intensity ratio of Cr₃C₂(121) to Cr₇C₃(151) of the as-sprayed coatings depending on F/O ratio.

① 열팽창계수가 서로 다른 금속 NiCr과 크롬카바이드가 화염에 용융되어 적층될때 생긴 응력 ② Cr₃C₂에 Ni이 고용되어 과포화 고용체(super saturated solid solution)를 형성하기 때문으로 알려져 있다⁸⁾.

600℃에서 50시간 열처리 후 용사시 유도된 응력은 이완되고, 800℃로 열처리 온도가 높아짐에 따라 크롬카바이드는 식 (1), (2)에 의해 크롬산화물(Cr₂O₃)로 성장한다. 또한 Cr₂O₃와 Ni가 반응하여 30° 부근에 보이는 NiCr₂O₄의 복합산화물을 형성하게 된다. 열처리 온도가 1000℃가 되면 산화반응이 촉진되어 시편표면 부위의 크롬카바이드는 Cr₂O₃와 NiCr₂O₄의 복합산화물층이 형성됨으로써 39° 부근의 Cr₃C₂(121) 및 49° 부근의 Cr₇C₃(151)은 소멸해 가고 있음을 보인다. 이러한 산화반응이 진행됨에 따라 식(3)의 반응에 의해 생성되는 높은 탄소결핍상인 Cr₂₃C₆는 48° 부근에 소량 관찰되고 있지만 실제로 Cr₂₃C₆으로 상변화가 일어나는지는 분명하지 않다. 열처리온도에 따른 산화 및 카바이드 분해반응에 의한 Cr₃C₂ 및 Cr₇C₃의 상대적인 변화를 알아보기 위해 용사층만을 모재에서 분리하여 열처리한 후 분쇄하여 분말법으로 분석한 XRD 결과를 Fig. 9에 보였다. Fig. 8에서는 산화에 의해 산화물이 성장하여

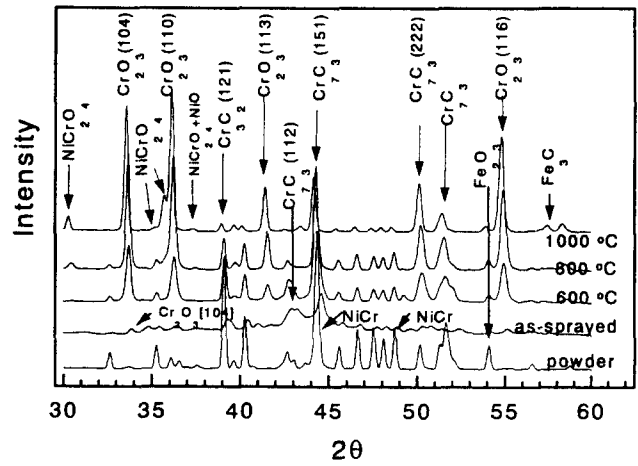


Fig. 8. XRD pattern from the coating surface after heat treatment. (sprayed with F/O=3.0)

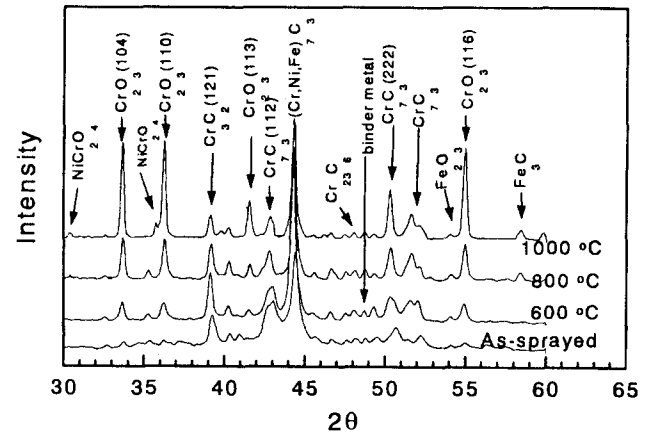
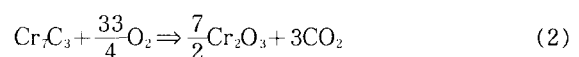
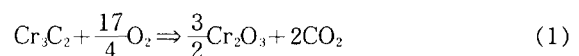


Fig. 9. XRD pattern from the pulverized coatings after heat treatment. (sprayed with F/O=3.0)

표면층을 형성하기 때문에 크롬산화물의 peak강도가 1000℃ 열처리 후 낮아지는 반면 분말분석에 의한 XRD 결과에서는 산화물 peak강도가 낮아지고 39° 부근의 Cr₃C₂(121)과 44° 부근의 중첩(overlap) peak(Cr₇C₃, NiCr)가 높아짐을 알 수 있다. 이것은 Cr₃C₂ 그리고 열처리에 의한 Cr, Ni의 내부 확산에 의해 생성된 Cr₇C₃ 및 (Cr,Ni,Fe)₇C₃상의 분율이 분쇄에 의해 높아지기 때문으로 생각된다. Fig. 10은 열처리에 따라 Cr₃C₂와 Cr₇C₃의 상대적인 변화를 알아보기 위해 Fig. 8과 Fig. 9로부터 Cr₃C₂(121)면과 Cr₇C₃(222)면의 회절강도를 가우시안 피팅을 통해 얻은 면적으로부터 상대적인 비를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보면 Cr₃C₂는 600℃에서 급격히 Cr₇C₃으로 상변화됨을 알 수 있으며, 온도가 높아져 1000℃가 되면 Cr₂O₃가 성장함에 따라 식 (4)의 반응에 의해 표면 인접부에는 90% 정도, 전체 용사층에는 70% 정도가 Cr₇C₃로 상변화되었음을 알 수 있다.



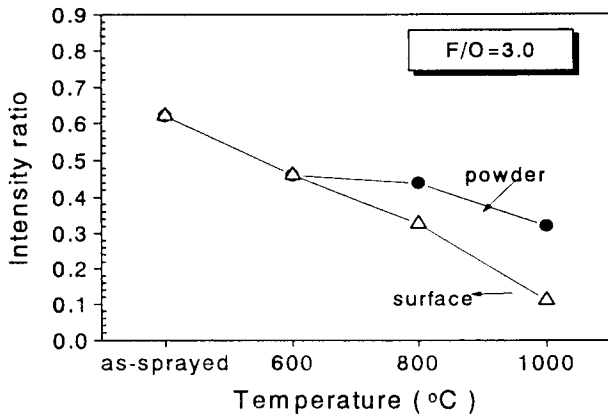
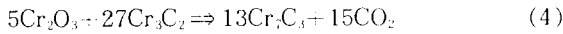
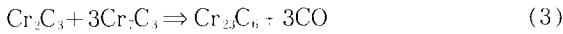


Fig. 10. XRD relative intensity ratio of Cr₇C₃(222) to Cr₃C₂(121) depending on heat treatment.



3. 경도 및 erosion특성

Fig. 11은 F/O비에 따른 용사상태에서의 미세경도값과 600°C, 800°C 및 1000°C에서 50시간 열처리 후의 경도값 변화를 나타내었다. 용사상태에서의 경도값은 F/O=3.0일 때 평균 H_{v300}=1040으로 가장 높았으며, F/O=3.2, 2.6인 경우에는 각각 990, 980이었다. 또한 F/O=2.8인 경우에는 F/O=3.0과 유사한 값을 보였으며, 용사상태에서의 경도값은 F/O비에 따라 달라지고 있음을 알 수 있다. 공기중에서 600°C 열처리 후의 경도값은 평균 300이상 증가 하였으며, 역시 F/O=3.0일 때 1340으로 가장 높은 경도값을 보였다. 600°C에서 열처리 후 경도값이 높아지는 이유는 첫째 열처리에 의한 소결효과로 용사층이 치밀해졌기 때문이며, 둘째는 Cr₃C₂ 또는 용사시 생성된 Cr₇C₃가 산화반응하여 생성된 산화물 Cr₂O₃와 크롬카바이드 matrix와의 복합체⁹⁾(composite)로 작용하여 높은 경도값을 보인 것이라 생각된다. 800°C 열처리에 후에 경도값은 20~80정도 떨어졌으며, 1000°C 열처리 후에는 약 200~260정도 감소

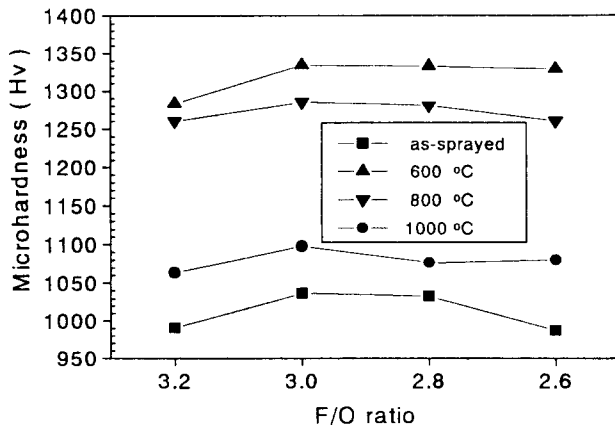


Fig. 11. Micro-Vickers hardness of the coatings depending on F/O ratio and heat treating temperature.

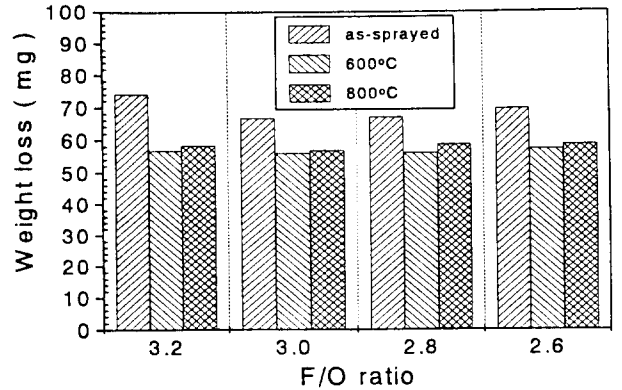


Fig. 12. Weight loss of the coatings depending on F/O ratio and heat treating temperature.

했다. 이와같이 800°C 및 1000°C 열처리 후 경도값이 감소하는 이유는 미세조직 사진에서 알 수 있듯이 내부 산화물 성장 의한 splat간의 결합력 감소가 원인으로 생각된다. 그러나 본 연구의 결과는 800°C 이상의 온도에서 열처리 후, 급격한 경도값 감소가 일어난다고 보고한 Mitsumasa¹⁰⁾ 등이 결과와는 차이가 있었으며, S. Zimmermann⁹⁾ 등이 보고한 결과와는 일치하였다. 이와 같이 Mitsumasa 등의 결과와 차이를 보인 것은 사용한 연료와 분말종의 결합재의 양 그리고 분말의 종류가 다르기 때문이라 생각된다. 그러나 1000°C 열처리 후에도 용사상태의 경도값 보다는 높은 값을 보이고 있어 S. Zimmermann 등의 보고한 결과와는 차이가 있었다.

Fig. 12는 F/O비에 따른 용사층의 erosion특성을 알아보기 위해 800°C 까지 열처리한 후 입사각도 30°에서 Al₂O₃ 입사속도 60m/sec의 조건으로 실험한 결과이다. 용사상태에서 무게감소(weight loss)는 F/O=3.2의 경우가 74mg으로 가장 큰 무게 감소를 보였으며, F/O= 3.0과 F/O=2.8의 경우에는 약 66mg정도로 유사한 무게 감소를 보였다. 또한 F/O=2.6의 경우에는 F/O=3.0과 F/O=2.8의 경우보다 약간 높은 결과를 보였다. 따라서 용사상태에서는 경도값이 큰 경우가 무게 감소율이 적음을 보였으며, 600°C 열처리 후에는 56mg정도의 무게 감소를 보였다. 열처리 후 무게 감소의 원인으로서는 splat간의 결합력이 증대되고 용사층이 치밀해져 경도가 증가되었기 때문에 용사상태의 경우보다 erosion 저항성이 향상된 것으로 생각된다. 또한 800°C에서 열처리한 경우에는 57~60mg으로 600°C에서 보다 무게 감소율이 약간 증가함을 보였다. Fig. 13은 Fig. 12의 무게 감소량으로 부터 erosion rate로 나타낸 그림으로 용사상태에서 erosion rate는 F/O비에 따라 2.6~3.05 × 10⁻⁴ mg/g 범위를 보였으며, 600°C 열처리 후에는 2.15~2.3 × 10⁻⁴ mg/g이었다. 또한 800°C에서 열처리한 후, erosion rate는 2.3~2.4 × 10⁻⁴ mg/g으로 600°C 와 800°C에서 열처리 후에는 F/O비가 erosion rate에 큰 영향을 주지는 않았다.

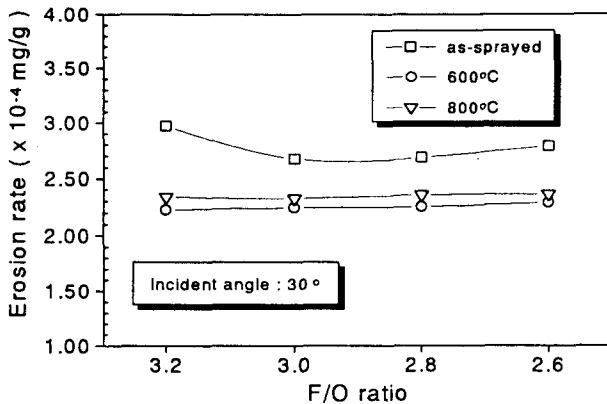


Fig. 13. Erosion rate of the coatings depending on F/O ratio and heat treating temperature.

4. 결 론

Cr₃C₂-20wt% (Ni-20Cr)으로 구성된 크래드분말을 이용하여 H₂/O₂비에 따른 HVOF 용사층의 특성과 열처리에 따른 미세조직변화 및 용사특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cr₃C₂에 20wt% NiCr이 크래드된 분말을 이용하여 F/O비를 변화시켜 용사한 후, 미세 조직 및 경도변화 그리고 erosion rate를 조사한 결과, Cr₃C₂-20wt% (NiCr) 크래드 분말의 최적용사조건은 F/O=3.0이었다.

2) 용사상태에서 XRD 분석결과 F/O비에 관계없이 크롬 탄화물 분해에 의한 δ-Cr₇C₃상에서 β-Cr₇C₃상으로 상변화는 일어났으며, 산소의 양이 많을 수록 상변화율은 높아지며 F/O=2.6조건인 경우가 β-Cr₇C₃로의 상변화율이 가장 높았다. 또한 용사층에는 산소와 반응하여 생성된 Cr₂O₃산화물도 관찰되었다.

3) 1000°C 열처리 후, 산화반응에 의해 용사층 표면 인접부에는 거의 Cr₇C₃로 상변화 되었으며, 내부 역시 주된상은 Cr₇C₃이었다. 그러나 이러한 상은 순수한 Cr₇C₃가 아니라 Ni-Cr과의 상호확산 그리고 모재로부터의 Fe의 확산에 의해 형성된 (Cr,Ni,Fe)₇C₃로 구성되어 있음을 EDS 분석결과 알 수 있었다.

4) 용사상태에서 경도값은 F/O=3.0일 때, H_{v300}=1040으로 가장 높았으며, F/O=2.6의 경우에 980으로 가장 낮은 값을 보였다. 또한 공기 중에서 600°C, 50시간 열처리한 후, 경도 값은 F/O=3.0인 경우가 H_{v300}=1340으로 가장 높은 경도값 증가를 보였다. 또한 800°C 열처리 후에 경도값은 약간 감소 하였으며, 1000°C 열처리 후에도 1060정도로 용사상태 의 경우보다는 높은 경도값을 보였다.

5) 용사상태에서 erosion rate는 F/O비에 따라 2.6×

10⁻⁴mg/g에서 3.05×10⁻⁴mg/g변하였으며, 600°C 열처리 후에 erosion rate 2.15~2.3×10⁻⁴mg/g이였으며, 800°C에서 열처리한 후에는 2.3~2.4×10⁻⁴mg/g으로 600°C 열처리 후 보다 약간 높아졌다.

참 고 문 헌

1. S. Rangaswamy, Ph. D. Dissertation, State University of New York, (1987)
2. J.F. Lynch, C.G. Ruderer and W.H. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Material, The American Ceramic Society, Inc. pp. 5.2.6.9, (1966)
3. Paul Schwarzkoepf and Richard Kieffer, Cemented Carbide, THE MACMILLAN COMPANY, pp. 178 (1960)
4. Hans K. Pulker, Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD Expert-Verl, (1989)
5. D.W. Parker, Materials and Processes, 4/91, pp. 68 (1991),
6. Yasuo Shimizu, 日本溶射協會第59回全國大會講演論文集, pp. 54 (1994)
7. G.Y. La, Thin Solid Films, 53, pp. 343 (1978)
8. S. Zimmermann, H. Kreye, Thermal Spray, pp. 147 (1996)
9. H. Kreye, R. Schwetzke, S. Zimmermann, Thermal Spray, pp. 451 (1996)
10. Metco, Hybrid-Diamond jet 2600 Technical Note, (1992)
11. A. W. Ruff and L. K. IVES, Wear 35, pp.195-199 (1975)
12. K. Korpiola, H. Jalkanen, J. P. Hivonen, National Thermal Spray Conference, pp.181 (1995)
13. K. Korpiola, P. Vuoristo, Thermal Spray, pp. 177 (1996)
14. 清水保雄, 日本溶射協會誌., Vol. 26 (3), H1124~H1130 (1989)
15. B.H. Kim, D.S. Suhr, J. of KWS, Vol. 15, No. 1, pp. 80 (1997)
16. B. H. Kim, D. S. Suhr, J. of KWS, Vol. 15, No. 4, (1997)
17. Paul Schwarzkoepf and Richard Kieffer, Refractory Hard Metals THE MACMILLAN COMPANY, pp. 122 (1953)
18. Mitsumasa Sasaki, 日本溶射協會第58回全國大會講演論文集, 11, pp. 86 (1993)