

HVOF 용사된 Cr₃C₂-NiCr 용사층의 특성

김병희·서동수
충남대학교 공과대학 재료공학과

Characteristics of the HVOF-sprayed Cr₃C₂-NiCr Coating Layer

Byoung Hee Kim and Dong Soo Suhr

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

(1998년 2월 11일 받음, 1998년 7월 22일 최종수정본 받음)

초 록 20wt%NiCr이 크레드된 크롬카바이드 분말과 7wt%NiCr이 기계적으로 혼합된 크롬카바이드 분말을 이용하여 HVOF 용사된 용사층의 특성 (미세조직, 결정상, 경도값 그리고 erosion rate)을 비교하였다. 용사상태의 미세조직상의 특성은 크레드분말의 경우에 primary Cr₃C₂ 상이 용사층에는 남아 있었으나 혼합분말의 경우에는 primary Cr₃C₂ 상은 용사층에 거의 존재하지 않았다. 또한 XRD 분석결과 두 분말 모두 용사과정에서 크롬카바이드의 분해는 일어났으나 분해율은 크레드분말의 경우가 혼합분말보다 낮았다. 용사상태에서 경도값은 혼합분말의 경우가 높았으며 1000℃까지 열처리 후 혼합분말의 경도값은 1665까지 증가하였으나 크레드분말은 600℃를 정점으로 감소하는 경향을 보였다.

Abstract The purpose of this study was performed to compare to the characteristics (microstructure, phase change and hardness, erosion rate) of HVOF sprayed coatings with 20wt% NiCr clad and 7wt%NiCr mixed Cr₃C₂ powder. In the case of the 20wt% NiCr clad Cr₃C₂ powder, microstructural feature showed that the primary Cr₃C₂ was remained in the coating but was barely remained in the mixed Cr₃C₂ coating. As a results of XRD analysis, both 20wt%NiCr clad and 7wt% NiCr mixed Cr₃C₂ powder was decomposed during spraying but the degree of decomposition of the 20wt%NiCr clad was lower than 7wt%NiCr mixed Cr₃C₂ powder. After spraying the mixed powder for microhardness was higher than clad Cr₃C₂ powder and which was increased up to Hv₃₀₀=1665 after heat treatment to 1000℃. however, 20wt%NiCr clad Cr₃C₂ became to decrease at 600℃ which was the maximum.

1. 서 론

HVOF 용사법¹⁾은 연료와 산소를 혼합하여 연소시킴으로써 3000℃ 정도의 고온을 얻을 수 있으며, 마하 5 이상의 hypersonic 가스속도를 얻을 수 있기 때문에 플라즈마 등의 다른 용사법으로 제조된 용사층 보다 경도가 높고, 낮은 기공율 및 결합력이 강한 용사층을 얻을 수 있다. 또한 용사과정 중에 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.^{1,2)} 수소를 연료로 한 hybrid-HVOF system은 열손실이 적고(5~10%) 가스속도 및 입자속도가 빠르기 때문에 다른 연료를 사용하는 HVOF system에 의해 제조된 용사층 보다 용사층에 기공이 적을 뿐만 아니라 접착력이 우수하여 용사층은 높은 접합강도와 경도값을 갖는다.

카바이드계 용사용 재료중에서 WC-Co계, Cr₃C₂-NiCr계 등이 가장 널리 사용되는 용사용 재료로써³⁾ 이 중에서 크롬카바이드는 비교적 가격이 저렴하고 열팽창계수⁴⁾도 9.3~11×10⁻⁶/℃로 철금속 재료(12×10⁻⁶/℃)와 비슷하

여 용사시 발생하는 모재와의 열팽창계수 차이에 의한 열응력을 줄일 수 있을 뿐만아니라, 800℃ 정도의 고온에서는 WC보다 뛰어난 내마모 및 anti-erosion 특성과 높은 경도값을 유지하기 때문에 고온에서 사용되는 내마모 부품 및 erosion/corrosion 저항성이 요구되는 부품에 적용되고 있다.⁵⁻⁷⁾

HVOF 용사에서 크롬카바이드 용사층의 특성⁸⁻¹²⁾(미세조직, 용사층내의 산화물 분율, 미세경도, 산화율(oxidation rate), erosion rate 등)에 영향을 미치는 주요 원인으로서는 1) 사용하는 연료의 종류 및 F/O비, 2) 용사분말의 제조방법, 3) 사용된 금속결합체의 종류 및 양 등에 따라 크게 달라지게 된다. 그러나 이와 같은 HVOF 용사특성에 미치는 요인들에 대한 연구보고는 적으며 특히, 수소를 연료로 한 HVOF 용사특성에 관한 연구결과는 많이 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 hybrid-HVOF 용사법에 의해 분말의 제조방법 및 결합제 NiCr의 양이 서로 다른 두 종류의 용사용 분말 1) Cr₃C₂에 금속결합제 NiCr이 20wt% 크레드된 분말과 2) Cr₃C₂에 금속결합제 7wt% NiCr이 기계적으로 혼합된 용사분말을 이용하여 H₂/O₂비를 3.0으로 하여 용사한 후, 용사층을 1000℃까지 열처리하여 용사층의 미세구

Table 1. Hybrid-HVOF spraying parameters.

Hydrogen Flow Rate (SLPM)	Oxygen Flow Rate (SLPM)	H ₂ /O ₂ ratio	Air Flow Rate (SLPM)
681	229	3.0	361

other conditions : gun-to-work distance : 20 cm
rotating speed : 221 m/min
gun traverse rate : 7.8 m/min
powder feed rate : 25 g/min

조, 상변화 그리고 경도변화를 비교 고찰하였으며 또한 800℃까지 열처리된 시편의 erosion rate 를 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 용사 및 분석

금속모재는 SM45C 탄소강으로 직경 25.4mm의 코인 형태로 하였으며 용사전 모재의 전처리로 250℃에서 1시간 탈지 후 아세톤으로 초음파 세척하여 모재표면의 불순물을 제거하였다. 이렇게 준비된 시편은 80 mesh의 알루미늄으로 브라스팅하여 모재표면에 요철을 만든 후 용사를 하였다. 본 연구에 사용된 Cr₃C₂ 용사용 분말은 크롬카바이드에 결합금속 NiCr이 20wt% 크래드된 상용분말 Diamalloy 3007과 7wt% NiCr이 기계적으로 혼합된 Diamalloy 3005를 사용하였다. 그림 1은 본 연구에 사용된 크래드 및 혼합 분말의 전자 현미경사진이다. 용사조건은 표 1에 보인 것처럼 수소(H₂)의 양은 681 slpm, 산소(O₂)의 양은 229 slpm으로 고정하였으며 이때 H₂/O₂비는 3.0 이었다. 용사된 시편은 공기중에서 600℃, 800℃ 및 1000℃에서 50시간 열처리한 후 미세조직과 상(phase) 변화, 그리고 경도

변화를 비교하였으며, 또한 800℃까지 열처리된 시편을 30° 저각에서 erosion 실험을 하였다. 미세조직은 전자현미경(SEM)으로 분석하였다. 결정상 분석은 monochromator 가 부착된 XRD 이용하였다. 타겟은 CuKα를 사용하였고, power는 40kw, 80mA로 하였으며, scan speed는 분당 1°로 하여 30~60° 범위까지 측정하였다. Erosion 실험^{12~14)}은 자체 제작한 장비로 80 mesh 알루미늄 grit를 사용하여 분당 10g으로 30분간 수행하였다. 시험속도는 60m/sec.로 하였으며, 속도측정은 Time-to-Flight 법¹⁵⁾에 의해 측정하였다. erosion rate는 시험전의 시편 무게에서 시험 후의 시편무게 차를 erodent의 무게로 나눈 값으로 하였다. 경도는 용사층의 단면을 미세경도기(Digital Micro Hardness Tester MXT-a7; MATSU ZAWA)를 이용하여 300g 하중으로 10초간 유지하여 10회 측정된 값을 평균하여 경도값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용사층의 미세조직

그림 2는 제조법이 서로다른 두 종류의 분말^{13,14)}을 표 1의 용사조건 (F/O=3.0)으로 용사한 후 용사상태에서의 전자현미경(SEM)의 반사전자상(BEI: Backscattered Electron Image)의 미세조직사진이다. 그림 2(a)는 NiCr이 크래드된 분말과 그림 2(b)는 혼합분말로 용사한 후 미세조직으로 크래드 분말의 용사층에는 분해과정을 거치지 않은 어두운 회색, 즉 primary Cr₃C₂ 상 그리고 Ni과 Cr₃C₂이 고용체(solid solution)을 이루는 밝은 회색의 분율이 높게 보이고 있다.¹⁾ 또한 용사층의 기계적 특성에 영향을 미치는 기공은 작고 균일한 분포를 보이고 있다. 크래드 분말은 금속이 Cr₃C₂ 표면에 코팅되어 있기 때문에 화염중에 Cr₃C₂의 노출정도가 낮아 분해가 적게 일어나기 때문에 어두운 회색의 primary Cr₃C₂ 상이 용사층에 그대로 존재하며, 또한 용점이 낮은 금속의 양이 많으므로 Cr₃C₂와 금속과 균일하게 적층되기 때문에 용사층에는 기공이 적게 관찰된다. 반면에 혼합분말의 경우에는 Cr₃C₂가 화염에 바로 노출되기 때문에 분해가 높게 되어 primary Cr₃C₂ 상은 적고, 용사과정에서 금속결합제와 고용체를 형성한 상은 보이지 않고 있다. 또한 기공은 크래드분말보다 크고 불균일함이 관찰된다.

용사과정 중에 발생하는 카바이드 분해(decarburization)의 영향을 주는 원인^{9,10)}은 다음 몇 가지로 생각할 수 있다. ① 사용한 연료의 종류 및 산소와의 비율, ② 화

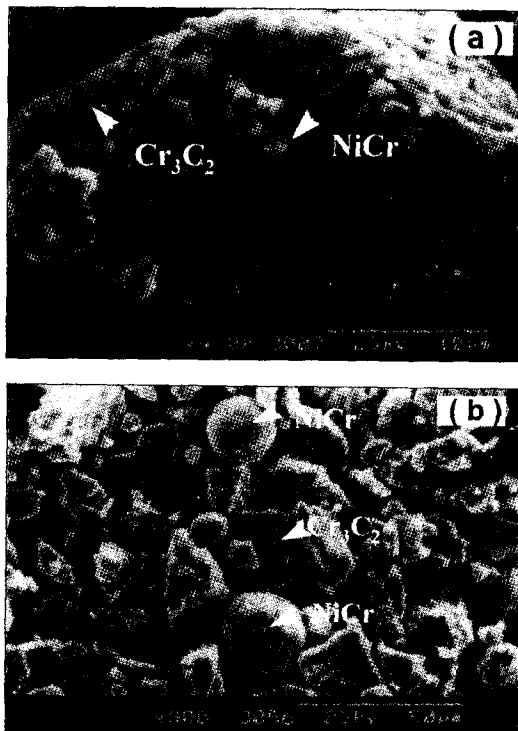
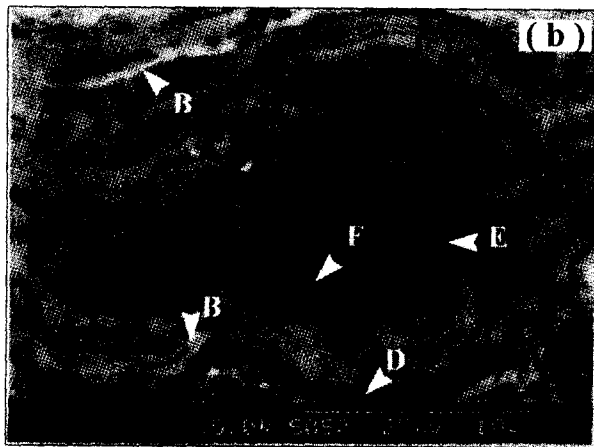


Fig. 1. SEM morphology of the clad and mixed Cr₃C₂ powder : (a) clad Cr₃C₂ and (b) mixed Cr₃C₂.



- A point : Primary Cr₃C₂ (dark gray)
- B point : Metallic binder (white)
- C point : Solid solution phase ((Ni,Cr)_xC_y) (light gray)
- D point : Oxide stringer (black)
- E point : Pore (dark black)
- F point : Transformed Cr_xC_y (gray)

Fig. 2. SEM(B.E.I) microstructure of the as-sprayed coatings. (a) 20wt%NiCr clad Cr₃C₂ (b) 7wt%NiCr mixed Cr₃C₂.

염에 노출된 개별 카바이드 입자가 받는 국부적인 온도 및 노출정도, ③ 결합금속과 카바이드의 상대적인 용해도(solubility) 등으로 이러한 점에서 볼 때, 금속 결합제가 혼합된 분말과 크래드된 분말에서 분해된 상(decomposed phases)의 생성원인을 고찰해 보면, 본 연구에서처럼 사용된 결합금속의 종류가 같고 또한 사용된 연료와 F/O비가 같으므로 ①의 원인은 동일하며, ③의 원인은 용사과정에서 보다는 열처리중의 확산에 의해 영향을 주는 원인이므로 분해에 의한 카본결핍 상(phase)의 생성은 ②에 의한 결과라고 할 수 있다. 따라서 혼합분말의 경우가 크래드분말보다 분해상이 많은 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 혼합분말의 경우에 Cr₃C₂는 용사중 화염에 직접 노출되기 때문에 Cr₃C₂가 받는 국부적 온도가 높게 되고 또한 산화성 분위기에 노출이 심하게 되어 분해가 용이하게 되므로 용사층에는 primary Cr₃C₂ 상이 적은 반면에 카본 결핍상인 Cr_xC_y상이 주상이 된다. 그러나 크래드 분말의 경우 NiCr이 Cr₃C₂의 표면을 감싸고 있기 때문에 화염중에 놓인 크래드

분말이 용융될 때 NiCr이 우선적으로 용융되어 열을 국부적 흡수하여 주위의 온도를 낮추기 때문에 크래드분말에서 Cr₃C₂는 더 낮은 온도와 산화성 분위기에 노출되기 때문에 분해상의 생성이 적게 되어 그림 2(a)에서처럼 검은 회색의 primary Cr₃C₂가 용사층에 많이 존재하게 되는 것으로 생각된다.

그림 3은 두 시편을 공기중에서 600℃, 800℃ 그리고 1000℃에서 50시간 열처리 한 후, 단면 미세조직 변화를 나타낸 전자현미경의 반사전자상이다. 먼저 크래드분말로 용사된 용사층의 미세조직의 변화를 관찰해 보면 용사상태와 600℃에서 50시간 열처리 후의 미세조직상의 차이는 구별할 수 없으나 800℃에서 열처리 후에는 NiCr과 용사층에 생성된 (Cr, Ni)_xC_y 상 그리고 Cr₃C₂ 상과의 상호확산에 의해 확산계수가 빠른 C가 NiCr으로 확산해 들어감으로써 생성된 밝은 회색의 (Cr,Ni)_xC_y 상(phase)과 회색의 카본결핍상인 Cr_xC_y 상 분율이 증가함을 보이고 있다.¹⁾ 또한 확산반응이 진행됨에 따라 검은 회색의 Cr₃C₂의 분율은 감소하며 또한 작아지고 있음이 관찰된다. 열처리온도가 1000℃로 더욱 높아지면 확산속도는 더 빨라지고 또한 내부 산화반응에 의해 Cr₃C₂ 상은 거의 카본결핍상(Cr₇C₃, 혹은 Cr₂₃C₆)으로 상변화 되었으며 Cr₇C₃ 상이 확대됨에 따라 Ni는 Cr₇C₃과의 고용한(solubility limitation)에 의해 내부에 고립되기도 하고 경계면에 단속적으로 남아 있음이 관찰된다. 그러나 카본결핍상인 Cr₇C₃상은 순수한 Cr₇C₃상이 아니며 Cr₇C₃과 Ni 상호 확산과 모재에서 Fe의 확산 의해 형성된 (Cr, Ni, Fe)_xC₃상임을 EDS 분석결과 알 수 있었다.¹³⁾ 또한 용사층에는 산화물이 많이 생성되었으며 산화물 주의에는 크고 많은 기공이 관찰된다.

그리고 혼합분말로 용사된 용사층의 경우에는 열처리 온도가 800℃까지 증가함에 따라 용사층에는 내부산화물(사진상에 검은 선 혹은 점)의 분율이 높아지고 있으며, 열처리온도가 1000℃로 높아짐에 따라 용사층의 산화반응은 더욱 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 크래드분말과는 달리 용사층은 산화물과 치밀하게 결합되어 있으며, 기공의 크기도 크래드 분말의 경우와 비교하면 작고 균일함을 알 수 있다. 위와 같은 결과를 부터 NiCr이 크래드된 Cr₃C₂와 NiCr이 혼합된 분말로 용사한 후 열처리에 따른 용사층의 미세조직변화부터 상변화 과정이 서로 다를 수 있는데, 먼저 NiCr이 크래드된 Cr₃C₂의 경우에 Cr₇C₃ 상으로의 상변화는 Cr₃C₂ 혹은 용사과정중에 생성된 Cr₇C₃와 NiCr과의 상호확산에 의해 상변화가 일어나고 있는 반면 NiCr의 분율이 낮은 혼합된 Cr₃C₂의 경우에 상변화는 NiCr과의 확산에 의한 것 보다는 Cr₃C₂이 산화반응에 의해 일어나고 있음을 알 수 있다.

3.2. 결정상 분석

그림 4는 용사상태(as-sprayed)에서 XRD분석 결과를 나타내었다. 혼합분말의 경우가 크래드된 분말에서 보다 훨씬 분해가 많이 일어났음을 알 수 있다. 이것은 미세조직에서 설명한 것처럼 크래드 분말의 경우 보다 혼합분말의 경우에 화염 중에 Cr₃C₂이 직접 노출되기 때문으로 생각된다.

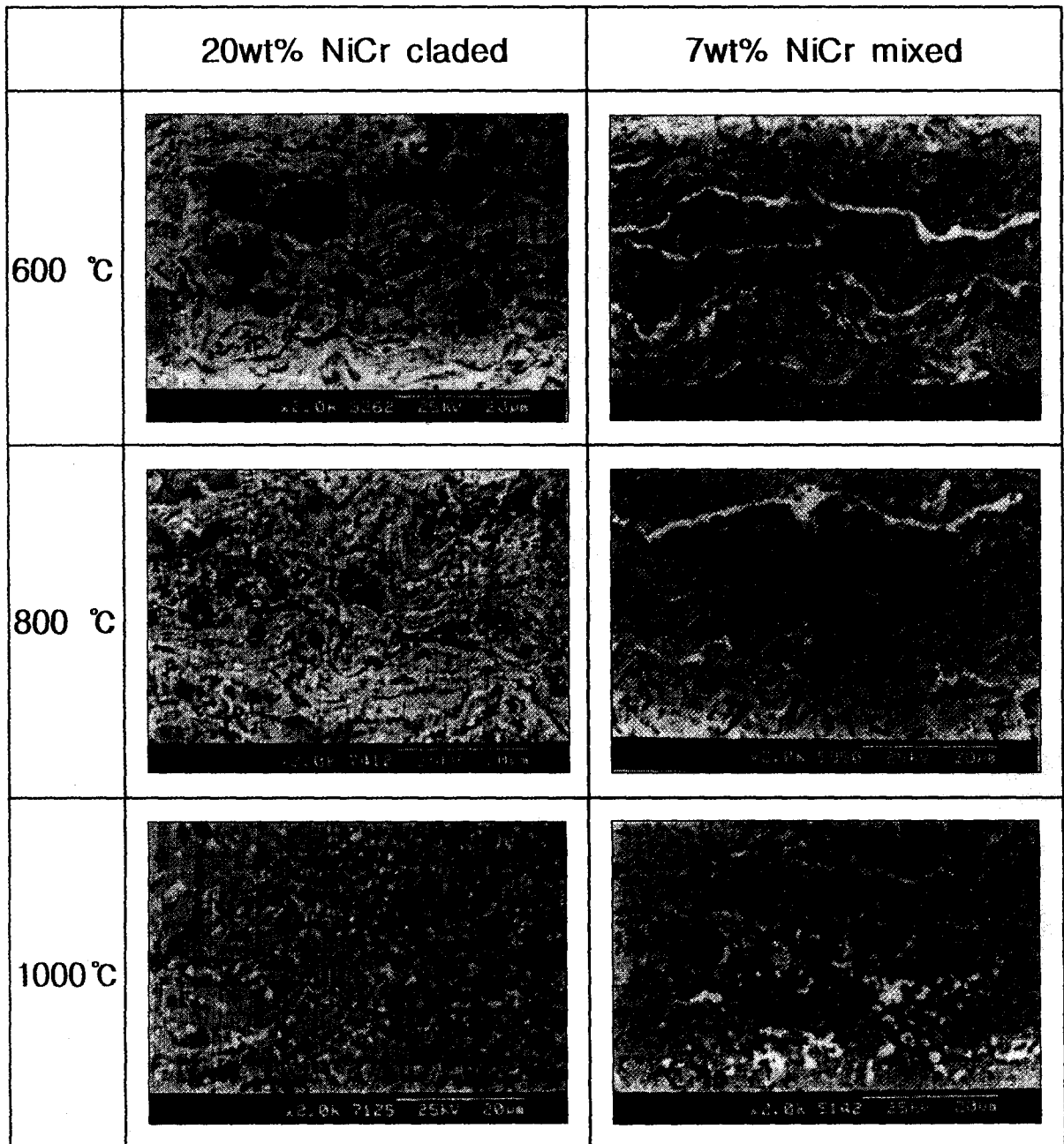


Fig. 3. SEM(B.E.I) microstructure of the coatings depending on heat treating temperature.

또한 혼합 및 크래드분말 모두 용사층에는 큰 응력에 의한 peak 이동이 일어났음을 보이고 있으며, 44.3° 부근에는 peak broadening 현상이 보이고 있다. 이와같이 peak 이동과 peak broadening은 NiCr이 크래드된 Cr_3C_2 의 경우가 혼합된 Cr_3C_2 의 경우보다 더 많이 일어났음을 알 수 있다. 이러한 peak 이동은 금속기 NiCr과 크롬카바이드가 용사 중 화염에 용융되어 모재에 적층될 때, 열팽창계수가 서로 다르기 때문에 응고과정에서 용사층의 표면에 인장응력이 유도되었기 때문이다. 또한 Cr_3C_2 -NiCr계에서 peak broadening의 원인은 ① 열팽창계수가 서로 다른 금속 NiCr과 크롬카바이드가 화염에 용융되어 적층될 때 생긴 응력, ② Cr-Ni-C계에서 C가 과포화 고용체 (supersaturated solid solution)를 이루기 때문으로 알려져 있다.¹⁸⁾

그림 5는 용사상태와 600°C, 800°C 그리고 1000°C에서 50시간 열처리한 후의 표면 XRD 분석 결과이다. XRD 분석결과 용사분말의 주상(main phase)은 Cr_3C_2 와 결합금속인 NiCr이었으나 용사 후에는 Cr_3C_2 와 두 분말 모두 상당량의 Cr_7C_3 상(phase)이 확인되고 있으며 또한 용사층에는 약간의 Cr_2O_3 산화물도 관찰되고 있다. 일반적으로 HVOF 용사에 의한 용사층내의 산소농도는 약 10% 이하로 보고되어 있지만 사용된 가스의 종류와 양에 의존한다.⁶⁾ 또한 Cr_7C_3 상(phase)의 생성은 Cr_3C_2 가 용사과정 중에 고온, 고속의 화염 중에서 탄소성분이 분해, 소실되어 카본 결합상인 Cr_7C_3 로 상변화 하였기 때문이다. 600°C에서 50시간 열처리 후 용사시 유도된 응력은 이완되고, 800°C로 열처리 온도가 높아짐에 따라 크롬카바이드는 산화반응에

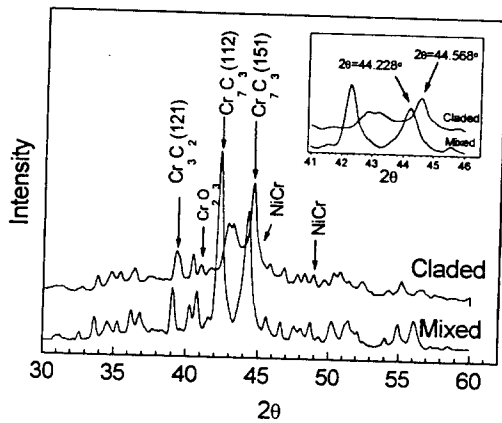


Fig. 4. XRD pattern of the as-sprayed coating for cladded and mixed Cr₃C₂ powder.

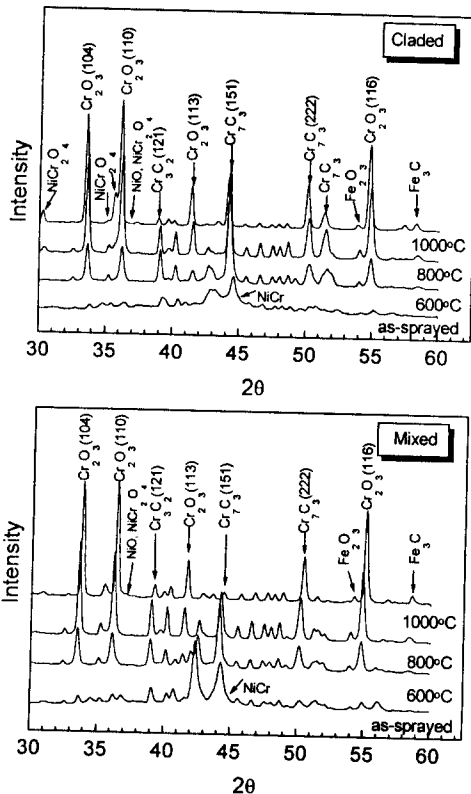


Fig. 5. XRD pattern from the coated surface after heat treatment.

의해 크롬산화물(Cr₂O₃)로 성장한다. 또한 Cr₂O₃와 NiO가 반응하여 30° 부근에 보이는 NiCr₂O₄의 spinel형의 복합산화물로 성장하게 된다. 열처리 온도가 1000°C가 되면 산화반응이 촉진되어 표면 주위의 크롬카바이드는 Cr₂O₃ 산화물과 NiCr₂O₄의 복합 산화물층이 형성됨으로써 39° 부근의 Cr₃C₂(121) peak 및 49° 부근의 Cr₇C₃(151)은 소멸해 가고 있음을 보인다. 이러한 경향은 크래드분말의 경우보다는 혼합분말의 경우가 peak 소멸 현상이 두드러짐을 알 수 있다. 이와같이 혼합분말에서 Cr₃C₂(121)와 Cr₇C₃(151) peak의 소멸현상이 두드러진 것은 용사과정 중에 분해 생성된 Cr₇C₃의 양이 많고 또한 Cr₇C₃은 산화저항성이 Cr₃C₂나 Cr₂₃C₆보다 약하기 때문에 고온에서 과도한 산화반응에

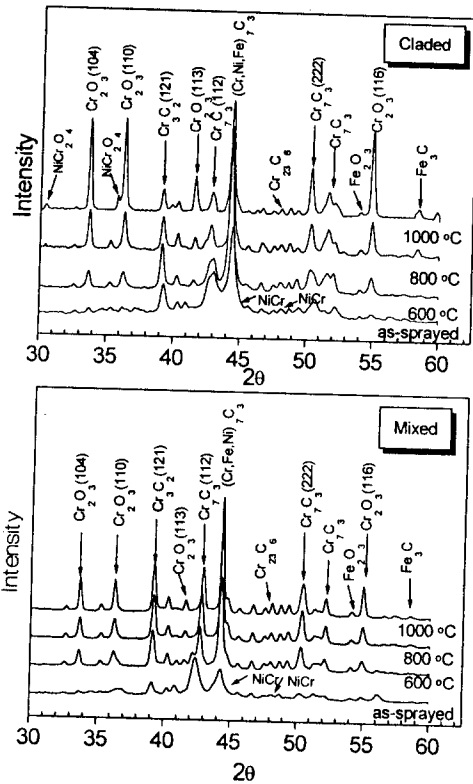


Fig. 6. XRD pattern from the pulverized coatings after heat treatment.

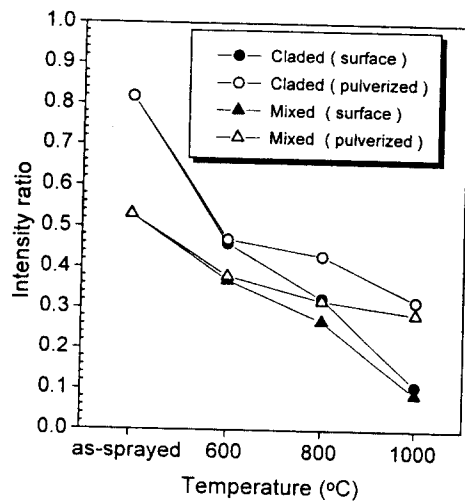


Fig. 7. XRD intensity ratio of Cr₃C₂(121) to Cr₇C₃(222) after heat treatment.

의하여 CO, CO₂ gas로 증발이 크래드 분말에서 보다 훨씬 용이하게 일어나기 때문으로 생각된다.^{14, 20} 또한 산화반응이 진행됨에 따라 높은 탄소결핍상(phase)인 Cr₂₃C₆는 48° 부근에 미량(trace) 관찰되고 있지만 Cr₂₃C₆으로의 상변화가 일어나는지는 분명하지 않다. 그림 6은 두 분말에서 열처리온도에 따른 내부 산화 및 카바이드 분해반응에 의한 Cr₃C₂ 및 Cr₇C₃의 상대적인 변화를 알아보기 위해 용사층만을 모재에서 분리하여 열처리한 후 분쇄하여 분말법으로 분석한 XRD 결과이다. 그림 6에서는 산화에 의해 산화물이 성장하여 표면층을 형성하기 때문에 크롬산화물의 peak

강도가 1000°C 열처리 후 낮아지는 반면 분말분석에 의한 XRD 결과에서는 산화물 peak 강도가 낮아지고 39° 부근의 Cr₃C₂(121)과 44° 부근의 중첩(overlap) peak (Cr₇C₃(151), NiCr(111))가 높아짐을 알 수 있다. 이것은 Cr₃C₂ 그리고 열처리에 의한 Cr, Ni의 내부 확산에 의해 생성된 Cr₇C₃ 및 (Cr, Ni, Fe)₃C₃상의 분율이 용사층의 내부상으로 인해 높아지기 때문으로 생각된다. 그림 7은 두 분말의 열처리에 따라 Cr₃C₂와 Cr₇C₃의 상대적인 변화를 알아보기 위해 그림 5와 그림 6으로부터 Cr₃C₂(121)면과 Cr₇C₃(222)면의 회절강도를 Gaussian fitting을 통해 얻은 면적으로부터 얻은 상대적인 비를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보면 표면 XRD분석에서는 열처리온도에 따라 혼합분말과 크래드분말 모두 유사한 경향으로 상변화가 되고 있음을 알 수 있다. 600°C 에서 Cr₃C₂가 급격히 Cr₇C₃으로 상변화됨을 알 수 있으며, 온도가 높아져 1000°C가 되어 Cr₂O₃가 성장함에 따라 용사층 표면 인접부에는 90% 정도 Cr₇C₃로 상변화 되었음을 보이고 있다. 또한 분말법에 의한 XRD 분석에서 혼합분말의 경우에는 1000°C까지 완만하게 상변화가 일어나지만, 크래드 분말의 경우에는 800°C 열처리 후 급격하게 상 변화가 일어남을 알 수 있다. 크래드 분말에서의 이러한 현상은 크롬 카바이드 중의 카본이 NiCr으로 확산되어 (Cr, Ni)₃C₃을 형성하여 (Cr, Ni)₇C₃의 분율이 높아졌기 때문으로 생각된다. 따라서 NiCr이 7wt% 혼합된 분말과 20wt% 크래드된 분말에서의 용사층 표면에서의 상변화는 두 분말 모두 표면 산화반응에 의해 지배되는 반면, 내부의 상변화는 다음과 같이 요약할 수 있다. 즉, NiCr이 혼합된 분말에서 내부 상변화는 내부 산화반응에 의해 지배되기 때문에 상변화가 열처리 온도에 따라 완만하게 일어나지만 NiCr이 크래드된 분말에서 내부 상변화는 상호확산에 의해 지배되고 열처리 온도가 800°C 이상이 되면 상호확산이 촉진되어 상변화율이 증가하는 것으로 생각된다.

3.3. 경도 및 erosion 특성

그림 8은 두 분말의 용사상태에서 미세경도값과 600°C, 800°C 및 1000°C에서 50시간 열처리 후의 경도값 변화를 나타내었다. 용사상태에서의 경도값은 혼합된 분말의 경우가 크래드 분말의 경우보다 약 100 정도 높은 값을 보였다. 혼합분말의 경우 600°C 열처리 후, 경도값은 Hv₃₀₀=1500으로 증가하였으며, 800°C 열처리 후에 경도값은 600°C 열처리 후와 유사한 값을 보였다. 그리고 1000°C 열처리 후에 경도값은 1685까지 증가하였다. 반면에 크래드된 분말에서 용사상태의 경도값은 평균 1040이였으며, 600°C 열처리 후에 경도값은 1334까지 증가하였다. 그러나 800°C 열처리 후, 경도값은 감소하여 열처리 온도가 1000°C로 높아짐에 따라 경도값은 1060까지 감소하였다. 이와같이 혼합분말과 크래드된 분말에서의 경도값이 차이를 보이는 것은 다음 몇 가지 원인으로 설명할 수 있다. 용사상태에서 혼합 분말의 경도값은 주로 크롬탄화물과 용사층에 존재하는 기공의 크기 및 분포, 그리고 상변화율에 의해 좌우되는 반면, 크래드 분말의 경우 경도값은 금속 binder의 경도값

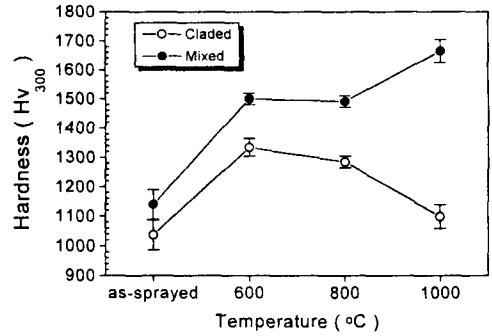


Fig. 8. Micro-hardness of the coatings depending on heat treating temperature.

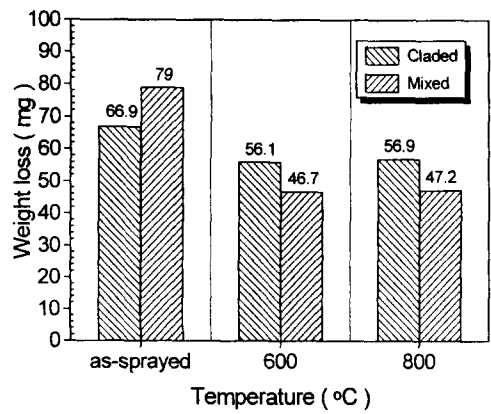


Fig. 9. Weight loss of the coating depending on heat treating temperature.

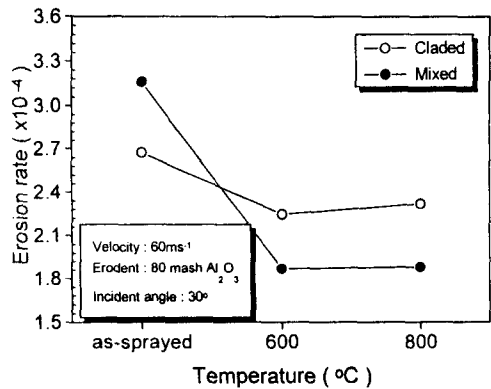


Fig. 10. Erosion rate of the coatings depending on heat treating temperature.

과 크롬탄화물의 경도값에 의해 복합적으로 결정되기 때문에 상변화율이 높고, 금속 binder가 적은 혼합분말의 경우가 크래드된 분말보다 높은 경도값을 갖게 된다. 그리고 600°C 열처리 후에 경도값의 증가는 열처리에 의한 소결효과로 용사층이 치밀해졌기 때문으로 생각된다. 그러나 크래드 분말의 경우에 800°C 및 1000°C 열처리 후, 경도값 감소는 미세조직 사진에서 보였듯이 ① 내부산화물 성장에 의한 Cr₂O₃와 (Ni, Cr)₃C₃ (혹은 Cr₇C₃) 사이의 결합력 감소와 ② 상호확산에 의한 (Ni, Fe, Cr)₃C₃ 상의 생성이 용사층의 경도값을 떨어뜨리기 때문으로 생각된다. 반면에 혼합 분말에서 1000°C 열처리 후에도 크래드분말과는 달리

경도값이 크게 증가하는 것은 Cr₃C₂ 또는 용사시 생성된 Cr₇C₃가 산화되어 생성된 산화물 Cr₂O₃와 크롬카바이드 matrix와 복합체 (composite)^{21~23}를 이루기 때문인 것으로 생각된다.

그림 9는 용사층의 erosion 특성을 알아보기 위해 800℃까지 열처리한 후 입사각도 30°에서 Al₂O₃ 입자속도 60m/sec의 조건으로 실험한 결과이다. 용사상태에서 무게감소 (weight loss)는 혼합 분말의 경우에는 79mg으로 무게감소를 보인 반면 크래드 분말의 경우에는 66.9mg의 무게변화를 보였다. 또한 600℃ 열처리 후, 혼합 분말과 크래드 분말의 경우 무게변화는 각각 46.7mg과 56.1mg이었다. 그리고 800℃ 열처리 후에는 600℃ 열처리 후와 유사한 무게감소를 보였다. 그림 10은 그림 9로부터 두 분말의 erosion rate를 나타낸 그림으로 용사상태에서 혼합분말의 경우 erosion rate는 3.16×10⁻⁴ mg/g이었고 크래드분말의 경우에는 2.67×10⁻⁴ mg/g이었다. 600℃ 열처리 후, 혼합분말과 크래드분말의 경우에는 각각 1.86×10⁻⁴ mg/g, 2.24×10⁻⁴ mg/g이었다. 또한 800℃에서 열처리한 후의 erosion rate는 600℃ 열처리 후와 유사했다.

4. 결 론

20wt% (Ni20Cr) 이 크래드된 Cr₃C₂와 7wt% (Ni20Cr) 이 혼합된 Cr₃C₂ 분말을 이용하여 F/O=3.0의 비로 용사한 후 HVOF 용사층의 열처리에 따른 미세조직변화 및 용사특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용사상태에서 크래드분말의 경우에 primary Cr₃C₂ 상이 용사층에는 남아있으나 혼합분말의 경우에는 primary Cr₃C₂ 상은 용사층에 거의 존재하지 않았다.
- 2) 두 분말 모두 크롬탄화물 분해에 의한 δ-Cr₃C₂ 상에서 β-Cr₇C₃로 상변화는 일어났으며, 분해율은 혼합된 분말의 경우가 크래드분말보다 높았다.
- 3) 용사상태에서 경도값은 혼합분말의 경우가 크래드된 분말의 경우보다 100정도 더 높았으며 혼합분말의 경우에 열처리온도가 높아짐에 따라 경도는 증가하여 1000℃에서 열처리한 후 경도는 1665까지 증가한 반면 크래드된 분말에서는 600℃를 정점으로 열처리 온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보였다.
- 4) 용사상태에서 erosion rate는 혼합분말의 경우 3.16×10⁻⁴ mg/g으로 크래드된 분말의 2.67×10⁻⁴ mg/g 이었으며, 600℃에서 50시간 열처리 후, 혼합분말은 1.86×10⁻⁴ mg/g, 크래드분말의 경우 2.24×10⁻⁴ mg/g 이었다. 또한 800℃ 열처리 후에는 600℃ 열처리 후와 유사한 값을 보였다.

참 고 문 헌

1. S. Zimmermann, H. Kreye, Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems, pp. 147 (1996)

2. H. Kreye. et al., Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems, pp. 4511 (1996)
3. S. Rangaswamy, Ph. D. Dissertation, State University of New York, (1987)
4. D. R. Sielski, P. Sahoo, Practical Solution for Engineering Problems., 89 (1996)
5. D. W. Parker, et al., 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. Hans K, Pulker, et al., : "Wear and Corrosion Resistant Coatings by CVD and PVD, "Expert-Verl., (1989)
9. G. Iron, W. R. Kratochvil, A. Roy, Thermal Spray Industrial Applications, pp.127 (1994)
10. L. M. Berger, W. Hermel, Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems, pp. 89 (1996)
11. R. Schwetzke, H. Kreye, Thermal Spray, Practical Solution for Engineering Problems, pp. 153 (1996)
12. B. H. Kim, D. S. Suhr, J. of KWS, Vol. 15, No. 1, pp. 80 (1997)
13. B. H. Kim, D. S. Suhr, J. of MRSK, Vol. 7, No. 11, pp. 934 (1997)
14. B. H. Kim, D. S. Suhr, J. of KWS, Vol. 15, No. 4, pp. 126 (1997)
15. H. R. Eschnauer, O. Knotek, Thin Solid Film., 45, pp. 287 (1977)
16. A. W. Ruff and L. K. Ives, Wear 35, pp.195 (1975)
17. K. G. Shaw, Thermal Spray Industrial Applications, pp. 185 (1994)
18. Yoshito Koga, Keissku Ogi, Kazuhiro Nishizono, 溶接學全國大會講演概要第56集, pp. 242 (1995)
19. T. Ya. Kosolapova and G. V. Samsonov, Russian Journal of Physical Chemistry, 35(2) pp. 175 (1961)
20. Voitoich. R. F and Pagach. E. A, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 12(4), pp. 314 (1973)
21. Paul Schwarzkope and Richard Kieffer, Cemented Carbide., The Macmillan Company, NEW YORK pp. 178 (1960)
22. V. V. Grigoryeva and V. N. Klimenko, JPRS Translation 17499, Soviet Studies of Powder Metallurgy, pp. 21 (1963)
23. L. S. Foster, L. W. Forbes, J. of American Ceramic Society, 33, pp. 27 (1950)