

세라믹스 용사 코팅 특성에 미치는 진공열처리의 영향

이정일 · 어순철 · 이영근
충주대학교 재료공학과

Effect of Vacuum Heat Treatment on the Properties in Thermal Sprayed Ceramics Coating

J. I. Lee, S. C. Ur and Y. G. Lee

Department of Materials Science and Engineering, Chungju National University, Chungju, Chungbuk, Korea 380-702

Abstract The effect of vacuum heat treatment in the thermal sprayed ceramics coating on a capstan by either high velocity oxygen fuel(HVOF) or plasma thermal spray process was investigated. The coating materials applied on the capstan were tungsten and chrome carbides. In order to characterize the interface between coating layer and bare materials, hardness, adhesion strength, X-ray diffraction(XRD) and microstructural analysis are conducted. The adhesion strength of the carbide coated materials by HVOF process is over 500MPa compared to those of plasma coating process is 230MPa. In case of the carbide coated materials by HVOF process, the adhesion strength is increased to 15MPa and the porosity is reduced under 5% by vacuum heat treatment for 5 hrs at 1000°C. The XRD results reveal that the increasement is believed due to the phase stabilization of metastable Cr_3C_2 phase to stable $Cr_{23}C_6$ phase.

(Received December 23, 1999)

Key words: The adhesion strength, HVOF process, plasma spray coating, phase stabilization, vacuum heat treatment

1. 서 론

전선, 강선(steel wire) 제조의 신선공정 또는 섬유제 조산업에서 야기되는 문제중의 하나는 선(wire) 또는 실(thread)의 고속이동에 의한 캡스톤(capstan)이나 선 유도장치(thread guide) 등의 기계부품의 마모현상이다. 캡스톤표면은 신선공정중 선의 마찰장력을 수반한 고속이동에 견디어야 하고, 가이드(guide)로부터 선이 이탈되지 않도록 최적의 조도를 유지해야 하는 조건이 요구되어진다. 캡스톤의 모재로는 보통 SM45C 등의 탄소강이 사용되나, 최근 이러한 표면특성 요구조건을 충족시키기 위해 알루미늄, 크롬 및 텅스텐 탄화물계 등의 세라믹스용사코팅 기술이 응용되고 있다. 세라믹스 용사기술은, 기계적·물리적 성질이 우수하지만 용융점이 높고 기계가공성이 좋지 않은 WC, Al_2O_3 , Zirconia 등의 세라믹스재료를 고온의 화염 또는 플라즈마(plasma)로 순간 용융시키고, 용융된 입자를 매우 빠른 속도로 가속시켜, 금속 또는 세라믹스 모재위에 0.1~1.0 mm 두께의 후막층(thick film)을 형성시키는 표면처리기술로서, 값싼 모재위에 다양한 특성을

갖는 세라믹스재료의 후막층을 형성시켜 내부식성, 내마모성, 내산화성, 절연성, 단열성 등의 표면 성질을 개선시킬 수 있는 기술이다.[1,2] 그러나 용사 코팅은 모재의 표면과 기계적으로만 접합되고 용사입자간 상호용착이 이루어지지 않아 부착력이 작으며, 세라믹스 용사재는 보통 금속기지에 비해 열팽창계수가 현저히 낮기 때문에 열응력(thermal stress)에 의해 소재내부에 미세균열을 일으킬 가능성이 있고, 치밀한 조직을 얻기 어려운 단점이 있다.[1,2,3] 특히 캡스톤 용사의 경우, 신선작업시 선의 소성변형으로 인한 접촉면적의 증가와 상호소착(interlocking) 효과가 예상되고, 신선에 의한 전단응력이 작용되어 용사입자가 쉽게 분리되고 나아가 선 부위에 대한 자리매김 침식(erosion)현상이 발생하는 문제점이 있다.

본 연구는 현재 응용되고 있는 캡스톤의 세라믹스코팅의 특성을 개선하기 위한 것으로, 용사코팅(plasma thermal spray), high velocity oxygen fuel (HVOF) 등의 용사법을 이용하여 용사입자조직의 치밀화와 기공의 기밀(sealing) 등 최적의 미세조직을 통한 용사코팅층의 특성을 향상코자 하였다.

2. 실험방법

일반적으로 캡스턴용 모재의 재료로는 중탄소강인 SM45C 또는 SM40C가 사용되고 있으며, 코팅재는 내마모 특성향상 목적으로 WC + CO, 본드(bond) 코팅 + Al₂O₃, Cr₃C₂ 등이 적용되고 있으나, 모재와의 호환성(compatibility)을 고려하면 탄화물계열이 우수한 것으로 알려져 있다^{1,2}). 본 연구에 사용된 모재는 SM45C (1"Φ × 20 mm T 이상)이다. 용사방법으로는 HVOF (모델 : JP5000), 플라즈마 코팅 (모델: Miller Tafa) 방법들이 통상 사용되나 HVOF 법은 연소중 산화분위기로 인해 상변화의 우려가 있으므로 주의가 요구된다. 여기에서 산화물 코팅용 본드코팅 재료로는 NiCr/Al95/5 (metco443)를 사용하였다. 소재금속 (SM45C)에 용사하는 시편들의 표시를 다음과 같이 HVOF법을 이용한 경우, WC+12%Co 코팅시 HWCO-B로, Cr₃C₂ 코팅시 HCRC-B로, Plasma법을 이용한 경우, WC+12%Co 코팅시 PWCO-B로 각각 정의하였다. 본 실험에 적용된 용사 코팅 및 HVOF 법의 공정 변수들은 각각 Table 1과 Table 2와 같다.

2.1. 진공열처리

Cr-C계 용사피복 시편의 대기 중 열처리 시 600°C, 800°C, 1000°C에서 50 시간 열처리한 경우, 기계적성질의 향상이 보고⁵된 바 있으나, 본 연구에서는 예비 실험 결과 대기 분위기에서 1000°C에서 5시간 열처리 시 표면에 심한 산화층이 형성되고 코팅층이 떨어져 나가는 등의 문제점이 관찰되었다. 이와 같은 과도한 산화를 방지함과 동시에, 조직치밀화를 위하여 진공로에서 1000°C, 5시간내외의 열처리를 실시한 후, 계면특성 분석과 조직치밀도 향상율을 조사하였다. 각 시편별 표시는 다음과 같이 HVOF법을 이용한 경우, WC+12%Co 코팅후 열처리시 HWCO-1000로, Cr₃C₂ 코팅후 열처리시 HCRC-1000로 각각 정의하였다.

2.2. 경도시험 및 접착강도시험

용사피복(As-sprayed) 및 진공열처리 시편에 대한 미세경도는 비커스 경도 시험기를 이용하여, 용사층과 모재와의 접착강도시험은 ASTM-D2714규격에 의해 인장시험기 (Instron 모델 4485)를 이용하여 시험하였다.

2.3. 조직시험 및 X선 회절 시험

Table 1. Processing parameters in plasma spraying

spraying materials	WC-12%Co	Cr ₃ C ₂	bond+alumina
nozzle	730	730	730
rod	120	120	120
gas ring	112	112	112
Arc gas pressure (Ar)	50 psi	50 psi	50 psi
aux gas pressure (He)	100 psi	100 psi	100 psi
powder gas pressure (Ar)	(20) psi	40 psi	(20) psi
ampere (A)	800	800	900
voltage (V)	40	40	40
hopper rpm	3.00	3.00	3.00
spray distance (mm)	60	60	60
spray angle (degree)	90±5°	90±5°	90±5°
sliding velocity (mm/sec)	100	100	100
robot sliding distance (mm)	3	3	3

Table 2. Processing parameters in high velocity oxygen fuel (HVOF) process.

spraying materials	Cr ₃ C ₂	WC-12%Co	
barrel length	8	8	
oxygen pressure (psi)	158	160	
oxygen flow (scfh)	1800	1800	
fuel pressure (psi)	107	110	
fuel flow (gph)	5.5	6.0	
spray distance (mm)	380	380	
spray angle (degree)	90	90	
sliding velocity (mm/sec)	200	200	
robot sliding distance (mm)	8	8	
Powder Feeder	Auger Size(inch)	1/4	1/4
	Pitch	4	4
	Speed (RPM)	200	200

용사 및 진공열처리에 의해 생성된 코팅층의 미세조직 관찰과 상분석은, 조직시험은 광학현미경과 에너지 분산 X-선 분광기 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS)가 부착된 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하였으며, 상분석은 X-선 회절 시험기를 이용하여 초당 0.05°의 속도로 연속 및 스텝(step) 주사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 3. Effect of vacuum heat treatment at 1000°C on the hardness in WC+12%Co and Cr₃C₂ plasma coated specimen by high velocity oxygen fuel and plasma spray coating processes

as-sprayed specimen	hardness(Hv)	vacuum heat treated specimen	hardness(Hv)
HCRC-B	1046	HCRC-1000	1128
PCRC-B	842	PCRC-1000	-
HWCO-B	1502	HWCO-1000	1581
PWCO-B	480	PWCO-1000	-

3.1. 경도시험 및 접착강도 시험

용사피복 및 용사후 진공 열처리한 시편에 대한 경도시험결과는 Table 3과 같이 일반적으로 탄화물계열이 산화물계열보다 우수한 것으로 나타났으며, WC-Co계 및 CrC계는 HVOF법에 의한 용사가 플라즈마 용사법보다 경도값(Hv)이 각각 1000 및 300정도 증가하였다. 탄화물계열의 경우, 조직치밀화를 위한 진공열처리 후의 경도값은, 실험오차를 고려할 때, 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었다.

Fig. 1은 용사피복 및 용사후 진공 열처리한 시편에 대한 접착강도시험 결과로 탄화물계열은 전반적으로 접착강도가 500MPa이상으로 산화물계열의 230MPa에 비해 매우 우수하였다. 플라즈마용사에 의한 탄화물계열의 용사접착강도는 경도시험 결과와 같이 HVOF법에 의한 경우가 플라즈마법에 의한 경우보다 우수한 것으로 나타났으며, 이는 탄화물계열의 용사시 용사속도, 압력 및 상의 안정화 등에서 HVOF법이 우수하다는 기 보고된 결과들과[3,5,6] 일치한다. 접착강도 시험시 일부 시편에서 에폭시 층만 분리되는 경우가 있었는데, 이는 에폭시 접착면의 편평(flatness) 정도에 따라 순수 인장이 아닌, 일부 계면에 전단응력이 작용된 것으로 사료되었다. 또한, 용력계산을 위한 단면적 계산시 코팅 면적에 해당하는 시편의 직경(Φ 10 mm)은 접착강도를 나타내는 계면으로 간주할 수 없으므로, 국부적으로 코팅층이 분리된 실제 단면적을 사용하여 계산하였다. 1000°C에서 5시간 동안 진공열처리한 시편의 접착강도는 Cr₃C₂를 용사한 시편보다 WC+12%Co를 용사한 시편의 접착강도가 우수한 것으로 관찰되었으며, 경도 실험을 병행한 결과, HCRC-1000은 Hv 1127, HWCO-1000은 1580로 관측되었으며, 이와 같은 결과로부터 HCRC-1000시편은 열처리 후 조직치밀화등의 변수에 의해 접착강도 및 경도가 증가되었음을 추정할

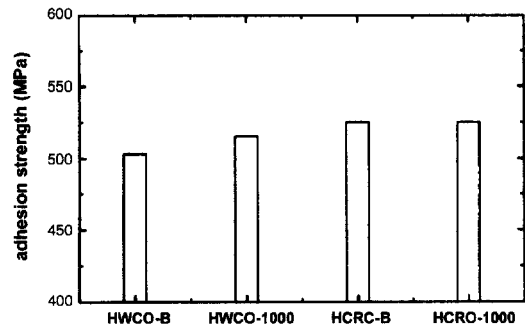


Fig. 1. Effect of vacuum heat treatment at 1000°C on the adhesion strength in WC+12%Co and Cr₃C₂ plasma coated specimen by high velocity oxygen fuel process.

수 있었다. 그러나, HWCO-1000시편의 경우에는, 실험 오차를 고려할 때 접착강도의 실질적인 향상이 이루어졌다고 단언하기는 어려웠으며, 이는 사용 열처리온도가 WC계열에 대한 조직치밀화 열처리온도로서는 다소 낮은 때문인 것으로 추측되었다. 상대적으로 높은 온도에서 WC계열의 전처리를 실시할 경우, 모재 상변화 또는 계면 박리 등의 특성 감소 요인이 있으므로 신중한 검토가 요구된다. 전처리시편의 접착력시험결과는 기존시편과 비교하여 큰 차이가 없었으며, 이는 조직치밀화 효과와 열처리시 열팽창계수 차이에 의한 계면의 결합력감소의 영향으로 판단된다.

3.2. 조직시험 및 X선 회절시험

Fig. 2는 WC+10%Co 용사피복한 경우의 주사전자현미경 사진으로, 진공열처리 전의 용사층의 조직인 그림 (a)는 그림 (b)와 비교하여 HVOF법이 그림 (b)의 플라즈마 용사법에 비해 치밀한 조직을 보여주며, SEM 사진상의 개략적인 기공율(porosity)측정 결과, 약 10% 정도로 나타났다. 그림 (c)는 그림 (a)의 HVOF 시편을 진공열처리한 경우이며, 그림 (a)에 비해 보다 조직 및 접합면의 치밀화 및 기공의 수축이 관찰되고, 잔류기공은 대략 5%로 계산되었다. Fig. 3은 Cr₃C₂ 용사피복한 경우의 주사전자현미경 사진으로, Fig. 2에서 관찰된 조직과 같이 진공열처리에 의해 조직의 치밀화와 기공의 수축이 관찰되었다.

Fig. 4에서 그림 (a)는 Cr₃C₂를 용사한 시편과 용사 후 1000°C에서 5시간동안 진공열처리한 시편의 X선회절 (X-ray diffraction, XRD) 시험 결과이다. 진공열처리 전후의 X선 회절 패턴은, 열처리에 의한 피크 예민

Fig. 2. Scanning electron micrographs of WC+12%Co plasma coated specimen by (a) HVOF process, (b) plasma sprayed process, (c) vacuum heat treated during 5hrs at 1000°C.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of Cr₃C₂ plasma coated specimen by HVOF process; (a) as-sprayed, (b) vacuum heat treated during 5hrs at 1000°C.

화(peak sharpening)뿐 아니라 탄화물상들의 안정화를 확인할 수 있었다. 용사한 시편의 경우 Cr 탄화물의 상은 Cr₃C₂, Cr₂₃C₆으로 존재하나, 열처리시 준안정상의 Cr₃C₂가 안정상의 Cr₂₃C₆로 상변화가 진행됨을 알 수 있었다. 이와 같은 사실은 열처리 전후의 SEM 조직인 Fig. 3과 같이 열처리 전의 조직에서는 코팅층 내에 검은색의 입자부분(Cr₃C₂)이 확연히 구별되나, 열처리한

후에는 구별되지 않으며, 이는 Cr₂₃C₆상으로 상변화를 하였고 이러한 조직치밀화 및 상의 안정화는 접착력 및 경도값 향상에 기여한 것으로 판단된다. 그림 (b)는 WC+10%Co를 용사한 시편과 용사 후 1000°C에서 5시간동안 진공열처리한 시편의 XRD 시험 결과로 진공 열처리 전후의 X선 회절 패턴은 큰 변화를 확인키 어려우며, 상대적인 피크 예민화가 관찰된다. WC의

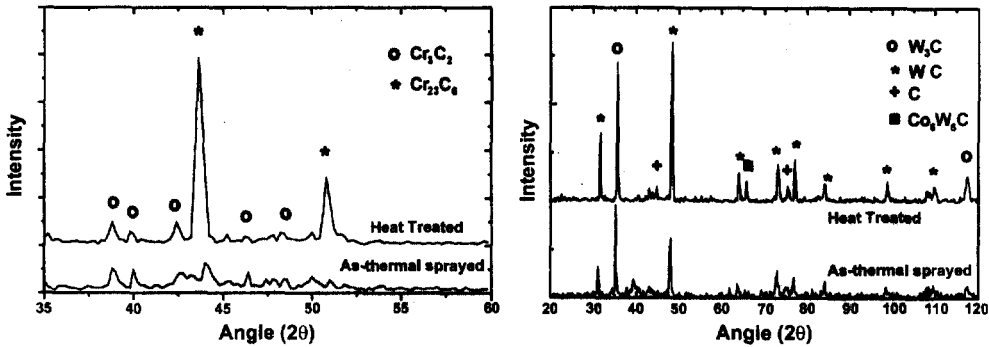


Fig. 4. XRD patterns of HCRC(a) and HWCO(b) by HVOF process showing the effect of vacuum heat treatment during 5 hrs at 1000°C.

상으로는 W_3C , WC로 존재하며, Co는 순수 상보다는 Co_3W_6C 의 상태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 그러나 열처리시 일부 탄화물이 분해되어 단상의 C로 해리됨이 관찰되었다. 이러한 결과는 HWCO 시편이 이 온도에서의 열처리 전후에 접착력 및 경도 값이 크게 변하지 않음을 뒷받침하고 있다.

4. 결 론

캡스톤표면에 WC계 또는 CrC계의 용사 코팅하여, 용사 코팅층 특성에 미치는 진공 열처리의 영향을 보기 위한 실험 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 탄화물계(WC계 또는 CrC계) 용사시, HVOF 용사법이 플라즈마 용사법에 비해 계면 조직 및 특성이 향상되었다.
- 2) HVOF법에 의한 탄화물계 용사시, 접착강도 50 kg/mm^2 이상, 경도 $1,000\text{Hv}$ 이상, porosity 5% 이하, 두께 $100 \mu\text{m}$ 이상의 코팅층이 형성되었다.
- 3) 용사피복 후 승온시간 및 강온시간 120분과 1000°C 에서 5시간 유지한 조건으로 진공열처리시

치밀한 조직과 상안정화가 관찰되었으며, 이러한 상안정화는 캡스톤의 접착강도 및 기계적특성 향상에 기여할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 이예근: “세라믹스 용사 방법과 그 특징”, 월간세라믹스, No. 5 (1992) 68.
2. 서동수: “세라믹스 용사현상과 그 기술”, 월간세라믹스, No.5 (1992) 72.
3. 현도빈 외: “고상 제어 재료기술 연구”, 한국과학기술연구원 연구보고서, UCE 1424-5888 (1996) 157.
4. 김병희, 서동수: “HVOF 용사된 Cr_3C_2 -20wt% (Ni Cr) 층의 열처리에 따른 미세구조 및 특성변화” 한국재료학회지, Vol. 7, No.11 (1997) 934.
5. 포항산업과학연구원: 제 1 회 용사기술 세미나 교재 (1997) 5.
6. C. M. Hackett, G.S. Settles, and J. D. Miller, “On the gas Dynamics of HVOF Thermal Sprays”, Thermal spray Coatings : Research, Design, and Applications, Proc. of 5th Nat'l Thermal Spray Conf., Jun 7-11, 1993, ASM Int., Anaheim, CA, USA (1993) 167.