

플라즈마 용사법에 의한 Al_2O_3 피복층의 열처리효과에 관한 연구

오익현, 김한삼*, 김수식

인하대학교 공과대학 금속공학과, *인하공업전문대학 금속과

The Heat Treatment Characterization of Plasma Sprayed Alumina Coatings

Ik-Hyun OH, Han-Sam KIM*, and Soo-Sik KIM

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

*Department of Metal, Inha Technical Junior College, Incheon, 402-752

Abstract

Al_2O_3 coatings on mild steel substrate by plasma spray process were produced to evaluate microstructural characterization and mechanical properties. As-coated Al_2O_3 coating samples were subjected to two heat treatment conditions : i) annealing under vacuum circumstance, ii) hot press treated condition. The two heat treated coatings were investigated in terms of microhardness, adhesion strength, wear resistance, porosity formation, and microstructures. In the case of the coatings which were subject to preparation step i, the porosity in the coating was decreased with the increase of temperature ($700^\circ C - 1100^\circ C$), and the wear resistance, microhardness and adhesion strength were increased with the increase of temperature. On the other hand, in the case of the coatings which were subject to preparation step ii, wear resistance and adhesion strength were improved with the increase of temperature and pressure. Experimental measurements of coatings which were produced by both preparation conditions were enhanced compare to those of as-coated coatings.

1. 서 론

용사가술은 1910년경 스위스의 Schoop¹⁾에 의해 개발된 이래 초기에는 아연이나 납과 같은 저용점 물질을 용용시켜 압축공기를 이용하여 피복하였으나 최근에는 금속 표면에 탄화물계, 산화물계 등의 세라믹을 피복하여 고온부식, 마모 및 산화 등의 가혹조건에서도 견딜수 있는 피복층을 형성시킬 수 있는 플라즈마 용사가 개발되었다. 플라즈마 용사법은 중심부의 온도가 $16,000^\circ C$ 이상되는 플라즈마 화염을 음속의 2배 이상으로 분출시킬 수 있어

세라믹과 같은 고융점의 물질에 대한 용사가 가능하며, 기판을 비교적 저온으로 유지할 수 있을 뿐만 아니라 재료의 크기, 형상에 제약이 없고 피복의 두께제어가 용이하며 작업이 신속하다. 또한 분위기의 제한이 적고 대기중에서도 쉽게 산화되지 않는 용사를 실시할수 있는 장점을 가지고 있어 현재 크게 발전해 나가고 있는 중이다.²⁻⁴⁾

이러한 플라즈마 용사에 의해 형성된 피복층은 산업전반에 걸쳐 각종 기계적강도 및 내마모, 내식성이 요구되는 곳에 이용되고 있다. 본 연구에서는 가격이 저렴하고 용융점이 높으며 내마모, 내식성,

내열성, 단열성 및 전기절연성이 우수한 Al₂O₃를 선택하여 최적의 용사조건에서 플라즈마 용사법으로 SM45C 기판위에 Al₂O₃ 피복층을 형성시켰으며 이 피복층의 기계적인 특성을 더욱 향상시키기 위하여 진공열처리와 피복층에 온도와 압력을 가하는 가압열처리를 실시한 후 각각에 대하여 기계적 특성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 시편은 기계구조용강으로 널리 사용되고 있는 SM45C를 ASTM C633.69의 접착력시험용 시편과 동일한 크기인 직경 25.4mm, 두께 6.2mm인 원주형으로 제작하였고, 본드층과 세라믹층에 사용한 분말의 조성과 입도를 표 1에 나타내었다. 플라즈마용사를 실시하기 전에 모재 표면의 이물질들을 제거하고 모재와 용착금속간의 접착력을 향상시키기 위하여 알루미늄나 그릿으로 그릿블라스팅을 실시하여 표면에 요철을 형성한 후 100~200°C 정도로 예열처리를 실시하였다.³⁾ 또한 금속 기지와 코팅층사이에 내산화성, 내식성이 강한재료인 Ni-Cr (METCO 443NS)분말을 사용하여 본드코팅층을 형성하여 열팽창계수차이에 의한 응력의 감소와 접합강도를 증가시키기 위해 본드코팅을 실시하였다.⁴⁻⁶⁾ 본드코팅을 실시한 후 최종적으로 METCO 105NS의 Al₂O₃분말을 사용하여 코팅층을 형성하였으며 표 2의 조건으로 용사를 실시하였다.

Table 1. Characteristics of powder used for plasma spray coating

Powder	Composition (wt.%)	Size range (μm)
Bond coating (METCO 443NS)	Nickel-Chromium Alloy(96%) Aluminum(4%)	-125~+45
Ceramic coating (METCO 105NS)	Aluminum oxide(98.5%) Silicon dioxide(1%) Other dioxide(0.05%)	-53~-15

Table 2. Plasma spraying parameters

Parameter		Bond Coating	Ceramic Coating
Gun type		9MB	9MB
Cathode		7MC	7MC
Rectifier		7MR	7MR
Power feeder		4MP	4MP
Gas	Ar		
	Regulator	100	100
	Console	100	100
	Flow	80	80
H ₂	Regulator	50	50
	Console	50	50
	Flow	20	15
Power Feeder	Carrier gas	500	600
	Meter wheel	A SHAFT	A SHAFT
	Power port	≠2	≠2
Power	Curent(A)	70~80	75~80
	Voltage(V)	70~80	75~80
Work distance(Inch)		5~6	2~4

용사된 Al₂O₃의 피복층의 기계적인 특성을 향상시키고자 진공열처리와 가압열처리를 실시하였다. 진공열처리는 10⁻³torr의 진공분위기하에서 승온 및 냉각속도는 10°C/min, 유지시간 1hr의 일정한 조건으로 700~1100°C의 온도범위에서 실시하였다. 가압열처리는 그림 1에 나타난 자체제작한 장치를 사용하였으며 가열로, 온도제어장치, 가압장치의 세부부분으로 형성되어 있고 열원으로는 할로젠 램프를 이용한 적외선 반사로를 이용하였다. 또한 시편과 피복층의 산화방지를 위해서 아르곤 가스를 이용하였으며 램의 과열을 방지하기 위해서 냉각수를 흘려주었다. 이 장치를 이용하여 400~600°C의 온도범위에서 압력은 5~40 MPa로 변화시키면서 승온속도는 30°C/min, 유지시간은 30min, 냉각속도는 10°C/min, 알곤 개스 100cc/min의 조건하에서 가압열처리를 실시하였다. 피복층의 내마모시험은 TOKYO 시험기 제작소의 신속마모시험기(OAT-U)를사용하였으며 상대재료는 SS41 강을 사용하여 마모거리 66.6m, 마찰속도 1.14m/

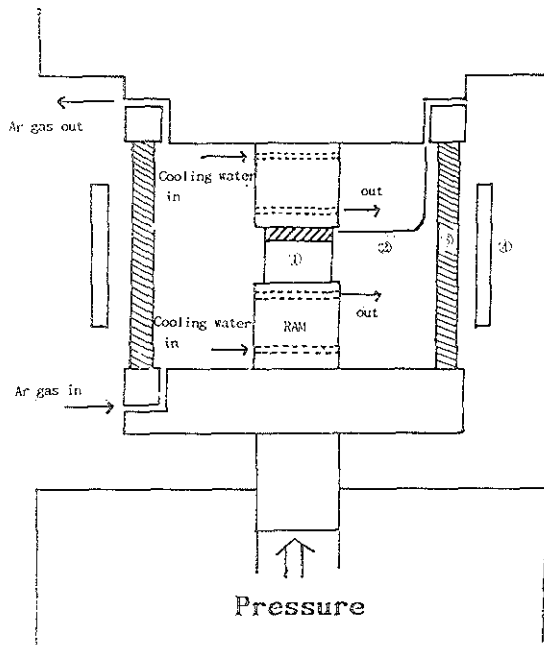


Fig. 1. Schematic diagram of hot press apparatus 1) specimen 2) K-type thermocouple 3) quartz tube 4) infrared furnace.

sec, 최종하중 6.3kg의 조건하에서 측정하였으며 기공율의 측정은 영상분석기(Image Analyzer)를 사용하여 열처리와 가압열처리의 각각의 조건에서 한 조건당 10회 측정하여 평균기공도를 구하였다. 그리고 미소경도, 접합강도측정은 전보⁹⁾와 같은 방법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 진공열처리에 따르는 피복층의 특성

표 2와 같은 조건하에서 플라즈마 용사한 Al_2O_3 피복층의 표면과 단면층을 SEM으로 관찰한 것을 그림 2에 나타내었으며 피복층의 적층구조를 그림 3에 나타내었다. 본드코팅층인 Ni-Cr층은 약 0.03mm의 두께이며, Al_2O_3 피복층은 약 0.4mm의 두께로 적층구조로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 코팅된 피복층의 미세조직은 적층구조로

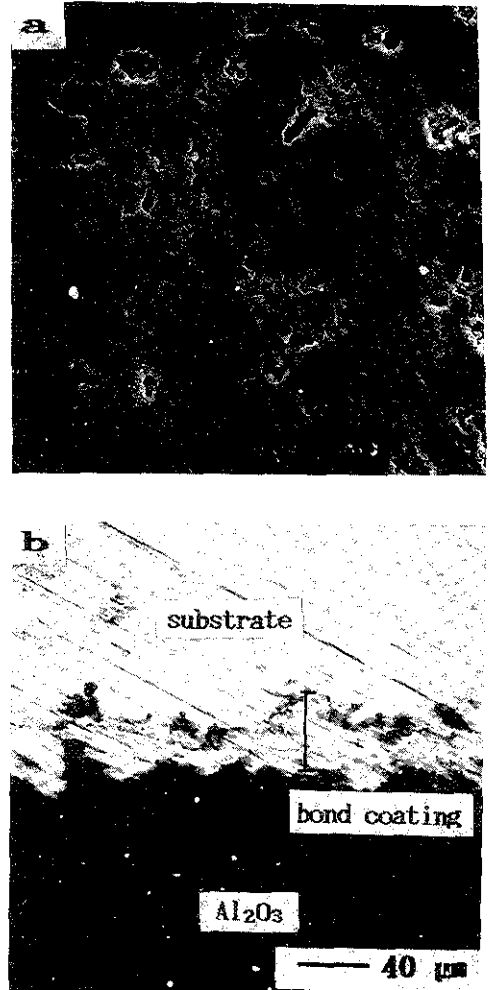


Fig. 2. Typical micrographs of polished coating layer a) surface structure b) cross-section structure.

형성된 입자의 접촉으로 인해서 크고 작은 기공이 형성되어 있으며 이와같이 기공이 생기는 원인은 용사분말에 묻어있는 불순물이 가스화되어 기공을 형성하거나 용사분말이 완전 용융되지 않은 반응용의 고체상태로 모재에 부착시 기공이 생기는 것으로 사려된다. Al_2O_3 분말에 대하여 열처리를 실시하지 않은 피복층 및 진공열처리를 실시한 피복층의 X-선회절분석결과를 그림 4에 나타내었다. Al_2O_3 분말은 육방정계의 $\alpha-Al_2O_3$ 이었으나 용사후의 피복층은 입방정 $\gamma-Al_2O_3$ 로 상의 변화가 일

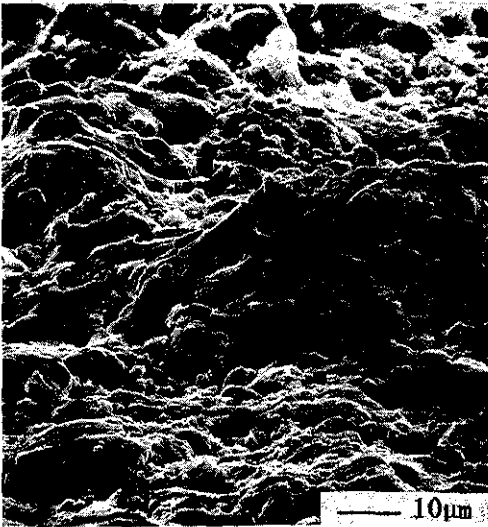


Fig. 3. Lamellar structure of the coating layer.

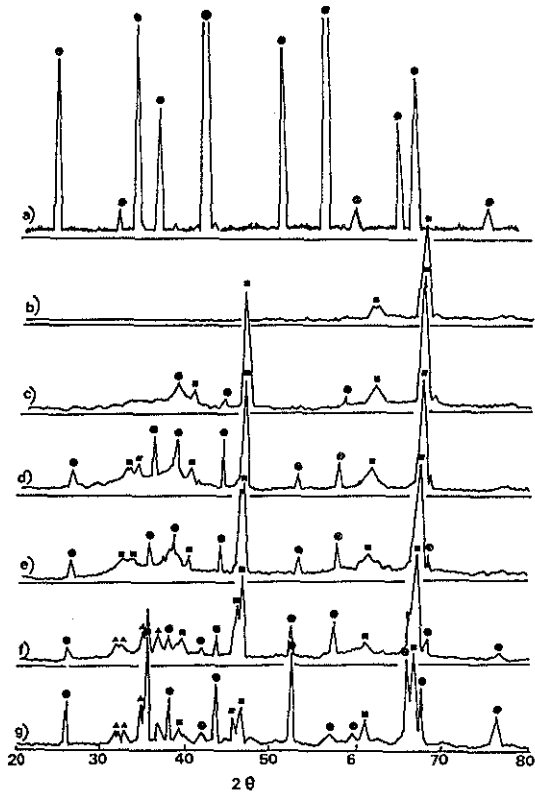


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the heat treatment coatings at various temperatures. a) Al_2O_3 powder b) As-coated c) 700°C d) 800°C e) 900°C f) 1000°C g) 1100°C

어났다. 이것은 $\alpha-Al_2O_3$ 가 플라즈마 용사시 고온에서 용융된 입자가 기판표면에 충돌하여 급냉 응고되기 때문에 생긴 결과라고 생각된다. 이 시편을 700°C의 진공하에서 열처리를 실시한 결과 $\gamma-Al_2O_3$ 의 회절선은 다소 성장하였으며 $\alpha-Al_2O_3$ 의 회절선이 다시 나타났다. 열처리온도가 900°C로 증가함에 따라 $\alpha-Al_2O_3$ 와 $\gamma-Al_2O_3$ 의 회절선은 함께 성장하였으며 1000°C로 되면 $\gamma-Al_2O_3$ 이 정방정 $\delta-Al_2O_3$ 으로 상변태가 일어났고 이것은 Melewski의 보고¹⁰⁾와 일치하는 결과이다. 1100°C에서는 $\gamma-Al_2O_3$ 의 회절선이 감소하면서 $\alpha-Al_2O_3$ 회절선이 크게 성장함을 알 수 있다. 열처리온도 변화에 따른 용사피복층의 기공율의 변화를 그림 5에 나타내었다.

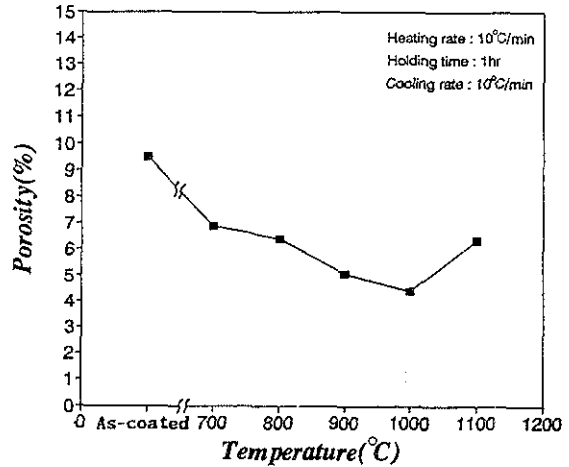


Fig. 5. The relationship between vacuum heat treatment temperature and porosity.

용사후 열처리를 실시하지 않은 피복층은 약 9.6%의 기공율을 보이고 있으나 열처리온도가 증가함에 따라서 기공율은 점점 감소하는 경향을 나타내고 있으며 1000°C에서는 약 4.4%의 낮은 기공율을 보이고 있지만 1100°C에서 피복층의 기공율이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와같이 열처리 온도가 증가함에 따라 기공율이 감소하는 것은 적층구조로 형성된 분사된 입자의 접촉으로 인하여 표면층의 다수의 기공이 생성되어 피복층의 밀도를 저하시키나 용사된 피복층을 어닐링 처리를 함으로

서 상호입자들의 잔류응력의 완화와 결합력의 강화에 의한 입자들간의 경계면의 소실¹¹⁾에 의한 것이며 1100°C에서의 기공율의 증가는 피복층의 높은 온도의 영향으로 미소균열과 적층입자들이 소결압축될때 피복층에 존재하고 있던 미세기공이 한곳에 응집되어 큰 기공을 형성하기 때문이라고 사려된다. 그림 6은 열처리온도 변화에 따른 피복층의 미소경도 변화를 나타낸 것으로서 열처리를 하지 않은 피복층의 미소경도는 약 650Hv의 값을 보이고 열처리온도가 증가함으로써 미소경도는 점차적으로 증가하는 경향을 나타내고 있으며 1000°C에서 약 960Hv의 미소경도값을 나타내었다. 그러나 1100°C에서는 다시 피복층의 경도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같이 피복층의 미소경도가 열처리온도 변화에 따라 증가 또는 감소하는 현상은 앞의 결과에서 열처리온도에 따르는 피복층의 기공율의 감소로 입자간의 결합력 향상과 그림 4의 결과에서 처럼 열처리온도에 따른 Al₂O₃의 상 변화에 의한 것으로 사려된다.

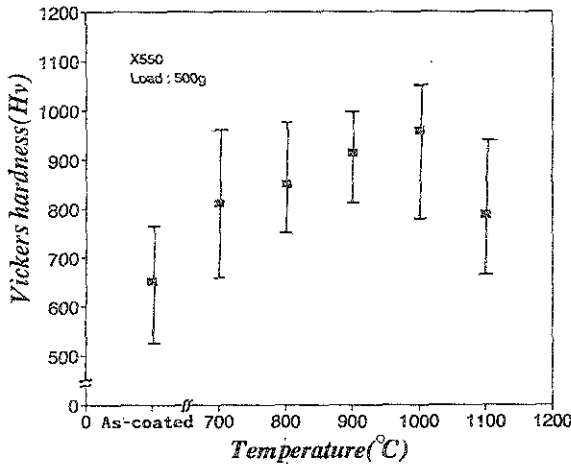


Fig. 6. The relationship between vacuum heat treatment temperature and vickers hardness.

열처리온도가 피복층의 내마모특성에 미치는 영향을 검토한 결과 그림 7과 같이 열처리온도가 증가함에 따라 피복층의 마모량은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 피복층의 내마모특성이 향

상되는 결과를 보여주는것으로써 피복층에 열처리를 실시함에따라 미세조직의 변화가 생기고 피복층의 입자들의 치밀한 조직변화가 피복층의 내마모성향상에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.¹²⁾ 그림 8은 열처리온도에 따르는 피복층의 접합강도를 나타낸 결과로서 열처리를 하지않은 상태에서는 약 36.5MPa의 접합강도를 보이고 있으나 이것을 열처리하면 열처리온도가 900°C까지는 약 45.4MPa로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 열처리온도가 1000°C로 되면서 접합강도는 급격히 저하되어 열처리를 하지않은 상태보다 오히려 더 떨어

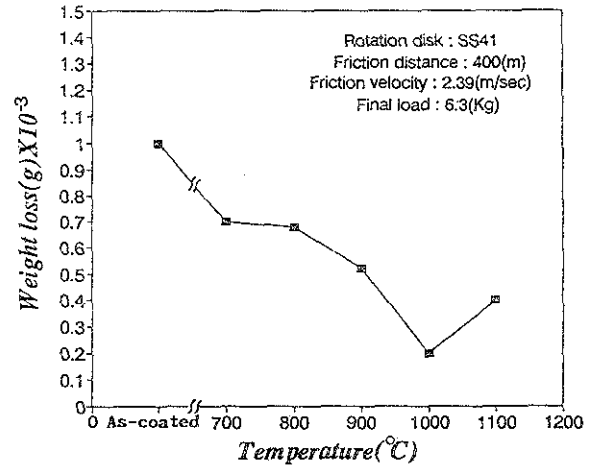


Fig. 7. The relationship between vacuum heat treatment temperature and abrasion.

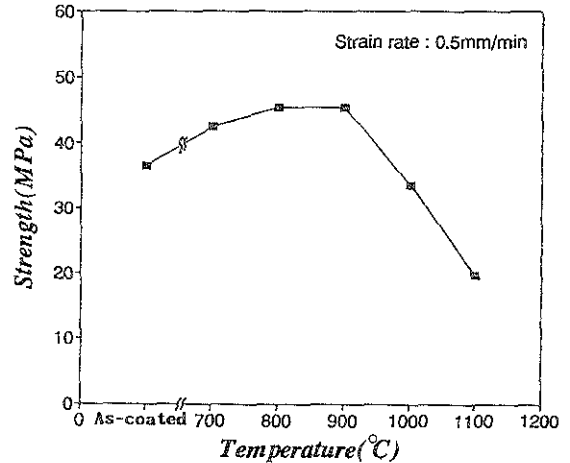


Fig. 8. The relationship between vacuum heat treatment temperature and adhesion strength.

진 경향을 보이고 있으며 1100°C에서는 약 19.7MPa의 낮은 접합강도값을 나타내고 있다. 이와 같이 피복층의 접합강도가 증가후에 다시 감소하는 것은 용사시 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력의 감소를 위해서 실시한 본드코팅층의 역할에 의해서 900°C 온도까지는 잔류응력의 완화에 의한 입자들 간의 밀착성의 증가로 본드층과 피복층간의 접합강도가 증가하는 경향이었던지 1000°C 이상에서는 육방정 γ -Al₂O₃가 정방정 δ -Al₂O₃로 상변태에 의한 체적변화와 10⁻³torr의 잔공분위기에서 진공 열처리할 때 Ni-Cr의 본드코팅층에 있는 Cr이 증기상태로 되는 온도가 1091°C이기 때문에 진공 열처리에 본드코팅층의 Cr 손실로 인하여 접합강도가 감소하는 것으로 사려된다.

그림 9는 SM45C 기판과 Al₂O₃ 코팅층 사이의 본드코팅층의 역할을 알아보기 위해서 Ni-Cr의 본드코팅층을 형성하지 않고 세라믹 피복층만을 형성한 후 열처리온도 변화에 따르는 피복층의 접합강도를 나타낸 결과로서 열처리를 하지 않은 상태에서는 약 28.6MPa의 강도를 보이고 있으며 700°C 및 800°C의 저온에서는 다소 증가한 결과를 얻었지만 온도가 증가함에 따라 접합강도가 점차 감소하여 1100°C에서는 약 19.5MPa의 강도를 보이고 있다. 이것은 저온에서는 용사시 용사분말의 급냉에 의한 잔류응력의 완화로 인하여 어느 정도의 접합강도를 증가시킨 것으로 사려되며 고온으로 갈

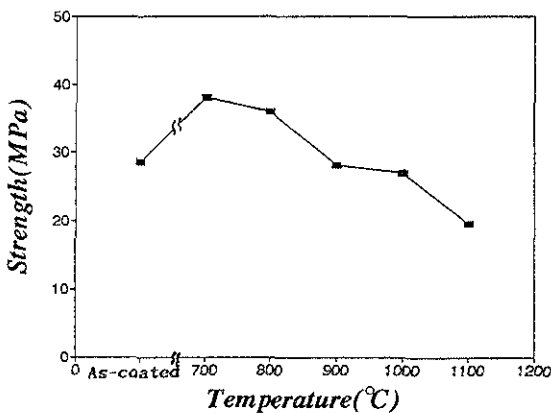


Fig. 9. Adhesion strength of non bond-coated specimen with different temperature of vacuum heat treatment.

수록 SM45C의 열팽창계수(15×10⁻⁶/°C)와 세라믹층의 열팽창계수(7.4×10⁻⁶/°C)의 심한 차이에 의해 제면에서 박리가 발생하기 때문으로 사려된다.

3.2 가압열처리에 따르는 피복층의 특성

용사피복층에 열처리온도와 압력을 변화시키는 가압열처리를 실시하였을 때 피복층의 기공율의 변화를 검토한 결과 그림 10과 같이 나타났다. 여기에서 가압열처리온도가 400°C와 500°C인 경우 가압압력이 증가하여 30MPa로 될때까지 피복층의 기공율은 감소하는 경향을 나타내고 있으며 40MPa로 압력이 증가함에 따라 기공율은 다시 증가하였다. 이때 가압열처리온도 500°C와 가압압력이 30MPa의 조건에서는 약 6.3%의 낮은 기공율을 나타내고 있다. 그러나 가압열처리온도가 600°C로 되면 오히려 5MPa과 10MPa에서 다소 감소하는 경향을 보이지만 전체적으로 피복층의 기공율은 증가하는 경향을 나타내고 있다.

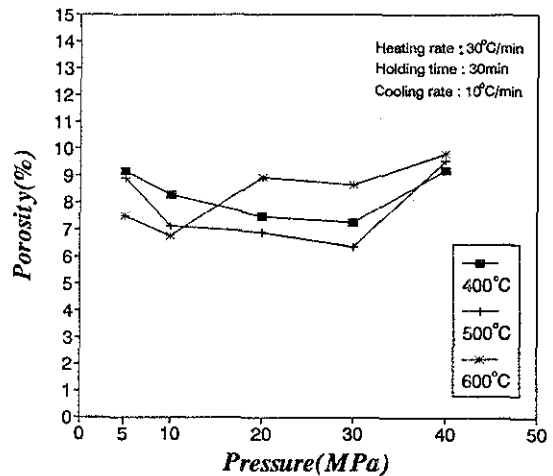


Fig. 10. The relationship between hot press pressure and porosity.

이와같이 400°C와 500°C에서 가압열처리를 실시한 경우 피복층의 기공이 감소하는 것은 피복층의 미세조적이 진공열처리 온도에 따르는 피복층과 입자들의 거동형태가 다르게 나타나고 있으며 가압

열처리조건하에서는 부분적으로 입자들의 거동상태가 진공열처리시와는 달리 압력의 영향으로 입자들이 옆으로 퍼지는 퍼짐성(spreading)으로 인해 미세기공이 압착되어 기공율이 감소하는 것으로 나타나고 있다. 600°C-20, 30, 40MPa의 조건에서는 기공율이 증가하는 것은 피복층에 존재하는 미소균열의 영향에 의한 것으로 고온고압에서 균열의 전파로 인하여 기공율이 증가하는 것으로 사려된다.

그림 11은 가압열처리시의 피복층의 미소경도 특성을 나타낸 결과로서 400°C-5MPa에서는 As-coated 피복층과 같은 값으로서 가압열처리 효과를 얻을 수 없었지만 온도와 압력이 증가하면서 미소경도는 증가하는 경향을 나타내었다. 600°C의 경우 10MPa에서는 약 998Hv의 값을 나타내었지만 가압열처리시 기공율의 결과와 마찬가지로 압력의 증가함에 따라 미소경도값도 감소하였다. 이와 같이 진공열처리와 가압열처리의 조건에서 피복층의 미소경도 특성에 미치는 두 조건의 영향은 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있으나 진공열처리시 1000°C에서 약 960Hv의 경도치와 가압열처리시 600°C-10MPa에서 998Hv의 결과는 비슷한 경향으로서 가압열처리시 진공열처리 온도보다 저온의 조건과 피복층의 적절한 압력의 조절로서 비슷한 향상의 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

그림 12는 가압열처리에 의한 피복층의 내마모

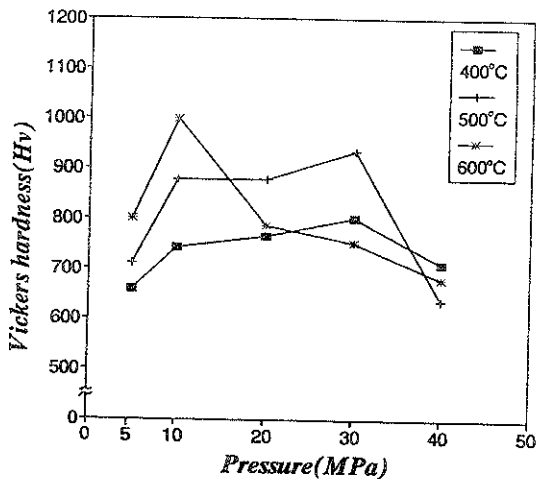


Fig. 11. The relationship between hot press pressure and vickers hardness.

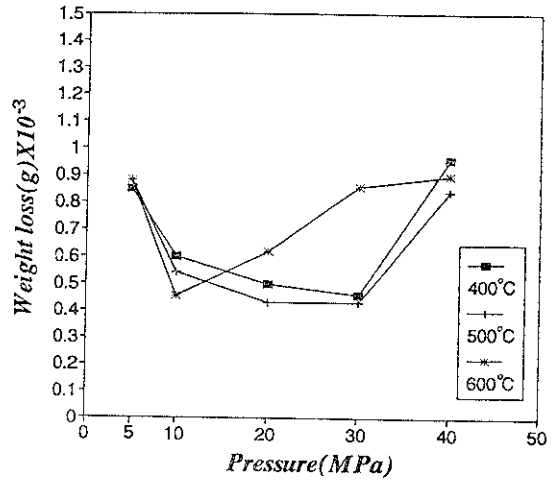


Fig. 12. The relationship between hot press pressure and abrasion.

특성을 검토한 결과로서 As-coated 보다 가압열처리 온도와 압력의 영향으로 피복층의 내마모특성이 향상되는 결과를 나타내고 있다. 특히 가압열처리 조건에 따르는 기공도와 미소경도의 결과에서처럼 500°C-30MPa에서 향상된 내마모 특성을 나타내었다. 이 결과 역시 온도와 압력이 증가할수록 내마모 특성이 향상되고 있으며 이는 적층입자의 상호 결합을 개선하는 효과를 나타낸 것으로 사려되며 600°C-30MPa과 각 온도 40MPa에서는 피복층의 높은 온도와 압력의 영향으로 피복층의 균열과 응집해있던 입자들의 무질서한 본포로 인하여 비마모량이 급격히 증가하여 내마모 특성을 급격히 저하시킨 것으로 사려된다. 가압열처리에 따르는 피복층의 접합강도를 검토한 결과를 그림 13에 나타내었다. 400°C와 500°C에서 가압열처리한 경우 압력이 증가할수록 대체로 접합강도가 증가하는 경향으로 나타나고 있으며 400°C-30MPa에서는 약 45.4MPa의 강도값을 얻었다. 600°C의 경우는 기공율, 미소경도 및 내마모성의 결과 처럼 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 피복층에 적절한 온도와 압력하에서 본드코팅층과 세라믹코팅층간의 잔류응력의 완화로 인하여 밀착성 향상에 기여하지만 반면에 강도가 저하하는 원인은 가장 우수한 강도를 나타낸 어느 임계점을 벗어나면 전술한 바와

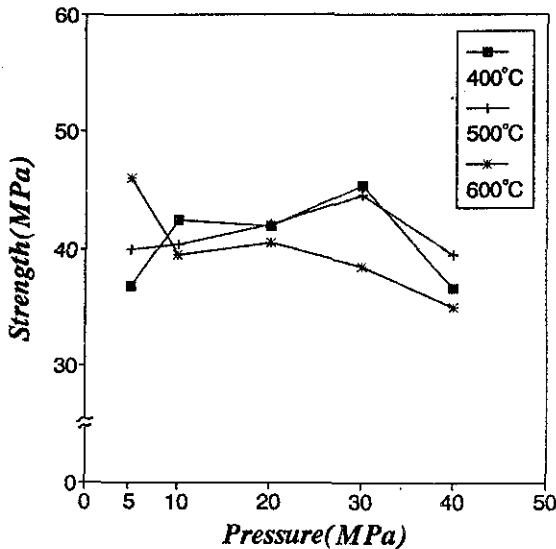


Fig. 13. The relationship between hot press pressure and adhesion strength.

같이 노냉시 열팽창계수차이에 의한 양층간의 수축량의 차이로 인하여 기판의 변형에 따르는 결과로 사려되며 또 다른 요인은 용융입자들간의 기계적인 접착과 고체상태에서의 상호반응에 의한 부착을 들 수있고 이 고체상태에서의 상호반응은 용착재료의 냉각시간이 매우 짧기 때문에 본드코팅층과 세라믹층간의 입자들의 상호 확산이 일어나기 어렵고 또한 플라즈마 용사 피복층의 형성에 있어서 주된 접착기구가 기계적인 맞물림이라고 생각할때 계면에서의 거칠기의 와해의 원인이라고 사려된다.^{14, 15)} 이 결과를 진공열처리 조건에 따르는 접합강도와 비교하면 가압열처리를 실시하였을때 평균적으로 더 높은 강도값을 얻을 수 있었으며 이것은 진공열처리보다 가압열처리를 실시하면 본드코팅층과 Al₂O₃ 피복층간을 기계적으로 결합할 수 있게하기 때문에 양호한 밀착성을 형성한 것으로 사려된다.

4. 결 론

플라즈마용사법을 이용하여 SM45C기판상에 Al₂O₃ 피복층을 형성시킨 피복층의 기계적특성을 향상시키기 위하여 진공열처리와 가압열처리를 실시한

후 피복층의 기공율, 미소경도, 접착강도 및 내마모특성을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 피복층을 진공열처리한 시편을 X-선회절분석한 결과 후처리를 하지않은 As-coated상태에서는 입방정 γ -Al₂O₃이 생성되었고 열처리온도 700~900°C의 범위에서는 γ -Al₂O₃와 육방정 α -Al₂O₃가 생성되었다. 또한 1000°C에서는 γ -Al₂O₃가 변태하여서 정방정 α -Al₂O₃가 생성되었으며 1100°C에서는 γ -Al₂O₃회절선이 감소하였고 α -Al₂O₃회절상이 크게 성장하였다.

2) 피복층의 기공율은 진공열처리온도의 증가에 따라서 감소하여 1000°C에 약 4.4%를 나타내었으며 미소경도는 온도의 증가에 따라서 As-coated일때 약 653Hv에서 1000°C일때 960Hv로 증가하였다.

3) 내마모성 및 접합강도는 진공열처리를 실시함에 따라 향상되어 각각 900°C와 1000°C에서 가장 좋은 특성을 나타내었으며 특히 내마모특성의 경우 As-coated에서보다 1000°C에서 약 5배의 증가를 보였다.

4) 가압열처리에 의한 피복층의 미소경도는 열처리온도 600°C, 압력 10MPa에서 약 1000Hv를 나타내어 가장 좋은 특성을 보였으며 내마모특성은 온도 500°C, 압력 30MPa에서 As-coated에서보다 5배 이상의 증가를 보였다.

후 기

본 연구는 인하대학교 연구비의 지원으로 이루어진 것이며 연구비 지원에 사의를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. 伊佐重輝 : 金屬材料, 15(1985) 78
2. S. Safai and H. Herman : Plasma Sprayed Materials. Treatise on Mater. Sci. Tec., 20 (1981) 183
3. 納富 啓, 武田恭之 : 三菱中工技報, 27(1990) 362
4. 精密工學會 : 表面改質に関する調査研究分科會 : '表面改質技術', 日刊工業新報, 182

5. Metco : 'Thermal Spraying Coatings', I. W. S. Co., (1990) 39
6. 徐東瑒, 李鴻魯 : 대한 금속학회지, 22 (1989) 185
7. 배종규, 박승욱, 정인상 : 금속표면처리, 22 (1985) 185
8. 工藤唯輔 : 化學裝置, 10 (1985) 90
9. 김수식, 김한삼, 이호진 : 대한금속학회지, 31 (1993) 1289
10. W. Milewski : Preprints of paper for 8th Inter, Thermal Spraying Confer., (1976) 289
11. A. S. James and A. Matthews : 'Surface and Coating Technology', 43/44 (1990) 436
12. E. Lvgscheider and T. weber : IEEE Trans. on Plasma Sci., 18 (1990) 968
13. J. D. Reardon and M.R Dorfman : J. Mat. for Ener. Sys., (1987) 414
14. 千田哲之, 天田重康 : 日本造船學會誌 : 687 (1986) 534
15. Bunshah : Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Pub. New Jersey, (1982) 454