

Mo 및 Co계 분말의 용사조건에 따른 기계적 특성 변화

하국현 · 한승희* · 이동원 · 김병기

한국기계연구원 소재성형그룹

*창원대학교 재료공학과

Variation of Mechanical Properties with Powder Spraying Conditions in Mo and Co Alloy

Gook-Hyun Ha, Seoung-Hee Han*, Dong-Won Lee, Byoung-Kee Kim

Korea Institute of Machinery & Metals, 66 Sangnam Dong,

Changwon 641-010, Korea

*Department of Materials Science & Engineering,

Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

(Received June 1, 1995)

ABSTRACT In general, the characteristics of plasma spray coating are strongly dependent on process conditions. In this paper, Mo and Co alloy coating layers were made by plasma spraying with different spray parameters and characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy(SEM), hardness test, and wear test. It was found that the coating characteristics were mainly affected by phase composition of the powder, spray distance, arc current, and gas flow rate.

1. 서 론

최근 자동차 산업의 급속한 발전으로 자동차 엔진 부품의 효율과 내구성 향상의 요구가 커지고 있기 때문에 이러한 부품들에 용사기술을 적용하여 특성을 만족시키고자 하는 노력이 계속되고 있다. 플라즈마 용사법은 고온의 플라즈마 열원을 이용하여 분말형태의 용사재료를 용융 또는 반응용 입자상태로 만든 후 모재에 고속으로 분사시켜 피막을 형성시키는 방법으로 다른 코팅 방법에 비하여 모재의 크기 및 형상에 대한 제약이 비교적 없으며, 또한 두꺼운 피막을 형성시킬 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 현재 자동차 부품중 fuel nozzle, synchron cone, piston ring 등에 응용되고 있다.^{1,5)} 특히 피스톤링은 실린더 라이너와 피스톤간의 기밀성을 유지하기 위한 부품으로 압축과 팽창가스의 압력에 대한 sealing 작용과 실린더 벽에 뿌려진 오일을 긁어내려 여분의 오일이 연소실에 들어가지 못하게 하는 오일제어 작용을 하기 때문에 고내마모성과 내열성 및 내소착성이 요구되어진다. 따라서 종전까

지는 주철제링에 Cr 도금한 것과 인산염 피막처리를 하여 사용해 왔으나 최근에는 내열성과 내마모성이 우수하며 또한 마찰계수가 낮은 Mo이나 Co합금을 용사한 피스톤링이 고급차종을 중심으로 실용화가 이루어지고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 Mo분말과 Co/Mo/Cr/Ni 분말을 플라즈마 용사법을 이용하여 피복층을 형성시켜 기계적 특성을 조사·비교하고자 하였으며, 여러가지 변수를 달리하여 용사공정의 변화에 따른 피복층의 기계적 특성변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

모재로는 STS430(KS 규격)을 사용하였으며, 모재의 이물질을 제거한 후 용착 금속간의 접착력을 향상시키기 위해 alumina grit으로 blasting 처리를 한 후 표면에 잔존하는 grit은 압축공기로 제거하는 전 처리를 하였다. 피복재인 용사분말은 미국 METCO사의 64(Mo) 분말과 66F-NS(Co/Mo/Cr/Si) 분말을 구입하여 사용하였다. 용사전 이들 분말의 특성을

Table 1. Plasma spray coating conditions

Specimen number	Powder	Spray distance (mm)	Gun current (A)	Gas flow (l/min)
M64	METCO 64 (Mo)	75~150	300~500	80~150
M66	METCO 66F-NS (Co-Mo-Ni-Cr)	75~150	400~500	100~175

조사하기 위해 분말 입도, 형상, 겉보기 밀도, X-선 회절분석을 하였다.

플라즈마 용사기는 METCO사 제품의 최대 출력 40 kW급의 MBN gun을 사용하였고, 작동가스로는 Ar과 H₂를 사용하였다. 공정변수들이 피복층의 기계적 성질에 미치는 영향과 최적의 용사조건을 조사하기 위해 표 1과 같이 용사조건을 변화시켰으며, 균일한 피복층을 얻기위해 X-Y 2축 이송장치를 이용하여 용사 gun을 작동하였다.

용사후 피복층의 특성 분석을 위하여 표면거칠기, 주사현미경 관찰, X-선 회절시험을 하였으며 기계적 특성 변화를 조사하기 위하여 microvickers 경도시험과 접착강도시험 및 마모시험을 하였다. 경도시험은 피복층의 단면 부위를 미소 비커스 경도기를 사용하여 300 g의 하중에서 10초간 유지시킨 후 측정하였다. 고온 경도는 고온 경도기(일본 Nikon 사의 QM) chamber 내를 진공으로 한 후 각 온도에서 30 분간 유지한 후 부하 하중 1,000 g으로 10초 동안 압입하였으며, 이때 온도는 상온에서 1,000°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 측정하였다. 접착강도 시험은 ASTM 633-79 방법으로 시행하였다. 용사 코팅층의 상온 및 고온 마모특성을 알아보기 위하여 용사 코팅층 위에서 일반 베어링강 볼(φ 5.0 mm)의 왕복 운동에 의하여 생긴 마모량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 용사용 분말의 특성 분석

용사용 분말은 용사작업과 코팅층의 물성에 있어서 매우 중요한 요소이다. 플라즈마 jet 내로 분말의 이송이 용이하게 하기 위해서는 분말의 유동도가 좋아야 하며, 또한 고밀도의 코팅층을 얻기 위해서는

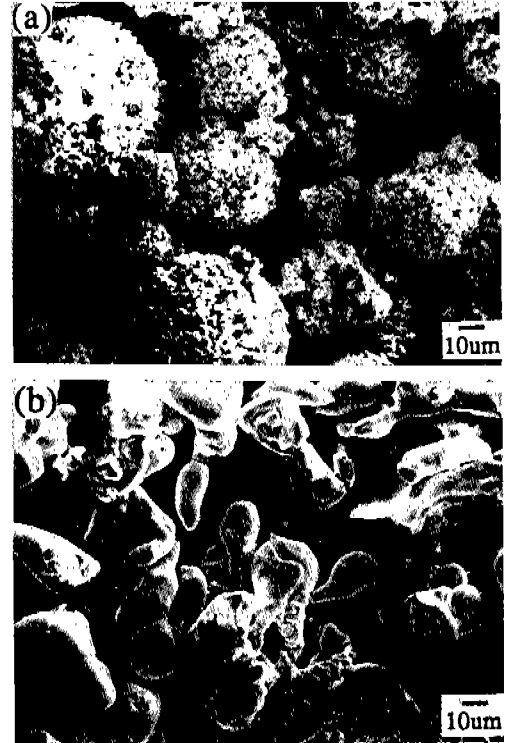


Fig. 1. SEM morphology of powders for plasma spraying. (a) M64 and (b) M66.

분말의 입자크기가 제어되어야 한다. 미세한 분말은 분말의 마찰 면적 증대로 유동도가 낮아질 수 있으며, 쉽게 가열, 산화, 기화되므로 용사 효율이 떨어질 수 있으며, 반대로 조대한 경우에는 불충분하게 용융된 미용융 입자로 인하여 코팅층 내에 기공을 형성시키고 경도 및 접착 강도 등 기계적 특성을 저하시킨다. 또한 분말의 크기가 감소할 수록 분말의 용사속도는 증가하고, 같은 크기의 분말이라도 밀도가 낮을수록 분말의 비행속도가 빨라진다. 따라서 분말의 입도 분포가 크게 되면 플라즈마 jet으로부터 각 분말 입자가 얻게되는 열 및 운동 에너지와 비행 궤도 등의 차이로 인해 모재에 충돌하는 순간 온도 및 속도의 차가 크게 되어 균일한 코팅층을 얻지 못한다.^{7,8)}

본 연구에 사용한 METCO 64(M64)분말은 Mo조성의 분말로 유동도를 높이기 위하여 미세한 Mo 분말들을 분무건조법을 이용하여 둥근 과립상의 형태로 제조한 분말로서 겉보기 밀도는 1.62 g/cc이며 다공질임을 알 수 있다(그림 1). X-선 회절시험 결과

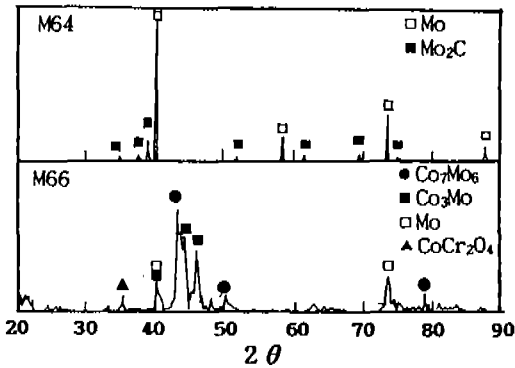


Fig. 2. XRD patterns of powders.

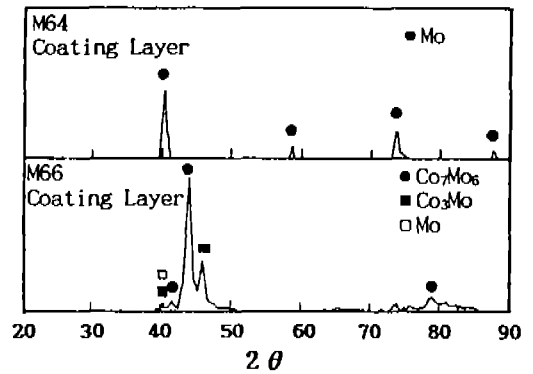


Fig. 4. XRD patterns of coating layers.

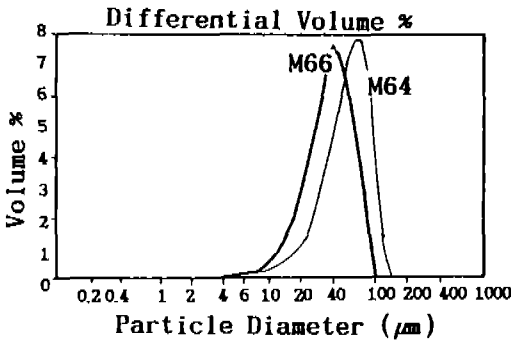


Fig. 3. Particle size distribution of powders.

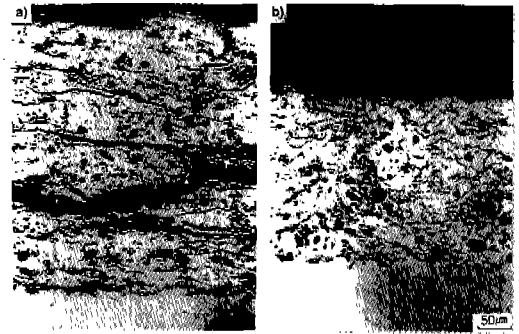


Fig. 5. Cross sectional SEM micrographs of (a) M64 and (b) M66 coating layers.

METCO 64(M64) 분말에서는 Mo상 외에 상당량의 Mo_2C 상이 존재함을 알 수 있고, Laser diffraction 법에 의한 입도 분석 결과 평균입도는 $58.4 \mu\text{m}$ 이고 분말의 95%가 $53.4 \mu\text{m}$ 와 $63.6 \mu\text{m}$ 사이로 입도 분포가 비교적 균일함을 알 수 있다(그림 2, 3). METCO 66F-NS(M66) 분말은 62%Co-28%Mo-8%Cr-2%Si 조성을 가졌으며, X-선 회절분석 결과 Mo상과 Mo와 Co의 화합물 상태로 존재하고 있으며, 평균 입도는 $40 \mu\text{m}$ 으로 atomization법에 의해 제조된 분말로서 다소 불규칙한 형상을 가지고 있으며 겉보기 밀도는 3.41 g/cc 였다.

3.2. 용사코팅층의 특성 분석

용사후 코팅층을 X-선 회절분석한 결과 M64코팅층에서는 Mo상만이 관찰되었다. 이는 용사 공정 중 산화 탈탄 반응에 의해 분말 중의 Mo_2C 상이 Mo상으로 남게된 것으로 사료된다. M66분말 코팅층은 대부분이 Co와 Mo의 화합물상으로 존재하는 것이 관찰되었고, 그림 4에서 보는 것과 같이 X-선

회절 peak가 다소 완만해진 것으로 보아 Co가 용융되어 고속냉각됨에 따라 피복층이 부분적으로 비정질상을 형성한 것으로 보인다.⁹⁾ 그림 5는 M64 코팅층과 M66코팅층의 단면을 관찰한 것으로 코팅층내 층간계면이 서로 상당히 다른 모양을 하고 있음을 볼 수 있다. M64피복층의 층간 계면은 비교적 평평한 직선이지만 M66코팅층의 층간계면은 물결 무늬의 곡선으로 관찰되었다. 이는 용융분말이 모재와 충돌되었을 때 용융물의 splat 정도 차이에 의한 것이다.

3.2.1. 용사거리에 따른 피복층의 특성

그림 6은 용사거리를 75 mm 에서부터 150 mm 로 변화시켰을 때의 표면거칠기 변화와 접착강도 시험 결과를 나타낸 것이다. 용사거리가 길어짐에 따라 표면거칠기(R_a)는 약간 감소하는 경향을 보였다. 용사거리가 길어지면 분말 공급량은 일정한데 반하여 용사직경이 증가하게 되기 때문에 모재의 단위 면적에 용사되는 양이 적어지게 되기 때문이다. 또한 M66 경우가 M64보다 표면거칠기가 작은 이유는

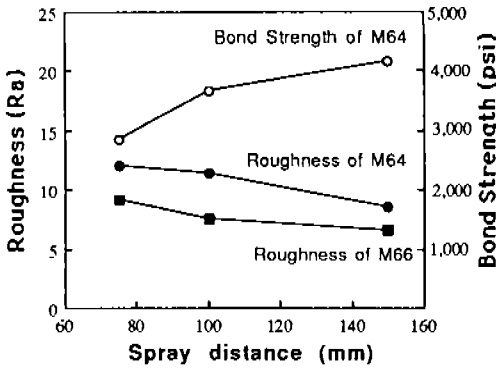


Fig. 6. Effect of spray distance on surface roughness and bond strength of M64 and M66 coating layers.

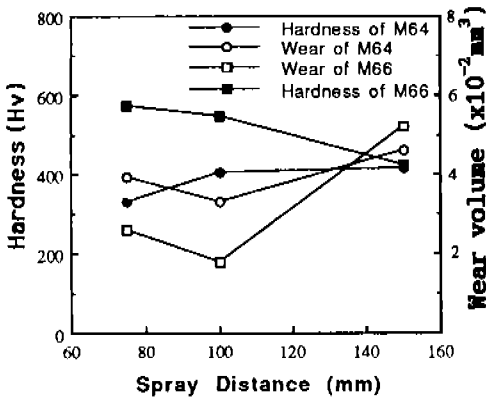


Fig. 7. Effect of spray distance on coating hardness and wear volume.

M66 분말입자의 평균 크기가 M64분말의 평균 크기보다 작고, 또한 M66분말이 낮은 용융점을 가짐으로 인해 다수의 분말 입자가 완전 용융되어 모재에 용착되었기 때문으로 생각된다. 그림 7은 용사거리에 따른 피복층의 경도와 내마모 특성을 나타낸 것으로서 일반적으로는 용사거리가 짧아지면 고온상태의 입자가 빠른 속도로 용사되기 때문에 치밀한 조직의 피복층을 형성할 수 있다. M64코팅층의 경우 gun의 노즐에서부터 모재사이의 거리가 멀어질 수록 상온에서의 미세 경도값은 Hv 330에서 Hv 420로 증가하였으나 마모 손실량의 변화는 미미하였다. 용사거리가 75 mm에서는 냉각시의 과대 열응력에 의해 최종 피복층에 비교적 큰 macrocrack이 생성됨으로 인해 경도 값이 낮은 것으로 추측되며, 아울러 gun과 모재 사이의 거리가 최적치보다 너무 가깝게 되면 모재의 표면이 산화되고 모재가 팽창되어 용착물이

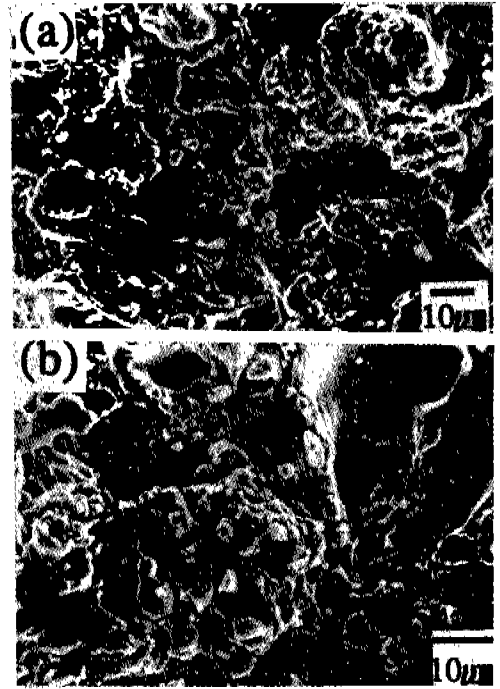


Fig. 8. SEM micrographs of M66 coating layers. (a) spray distance: 100 mm and (b) spray distance: 150 mm.

탈리되기도 하는데 그림 6의 M64분말 코팅층의 용사거리에 따른 접착강도변화의 결과에서 용사거리 75 mm일 때 접착강도 값이 낮음을 확인할 수 있다. 반면 M66분말 코팅층에서는 gun과 모재사이의 거리를 75 mm에서 150 mm로 변화시켰을 때 경도값은 점차적으로 낮아지고 마모손실량도 점차 증가함을 보였다. 이 경우 M66분말은 용사거리가 길어짐에 따라 분말입자의 비행시간이 길어져 용융입자가 과냉되고 입자의 속도가 떨어져서 모재에 충돌하는 순간 용융입자가 충분한 열적·기계적 에너지를 갖지 못하므로 구형의 큰 기공이 많은 피복층을 형성하기 때문에 사료된다. M66 코팅층의 접착력은 현재 사용중인 접착제(접착강도 4,000 psi)로는 측정이 불가능하였다. 그림 8은 M66분말 코팅층 표면의 SEM사진으로서 용사거리 100 mm일 때보다 150 mm일 때 코팅층 표면에서 둥근형태의 과냉입자를 관찰할 수 있었다.

3.2.2. 전류밀도 및 가스유속에 의한 코팅층의 특성 변화

플라즈마를 형성하기 위해 사용되는 가스의 종류,

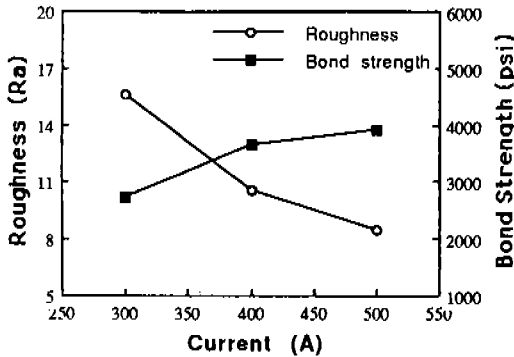


Fig. 9. Effect of arc current on surface roughness and bond strength of M64 coatings.

전류밀도 등에 따라 플라즈마의 속도와 온도가 변화되며 이들은 피복층의 물성을 크게 좌우하게 된다. 일반적인 경향은 플라즈마 가스의 조성과 유속이 일정할 경우 아크전력을 증가시키면 플라즈마의 온도, 열용량, 속도 등이 증가되며, 일정한 아크전력 하에서 1차 가스의 유속을 증가시키게 되면 플라즈마 jet의 평균온도와 열용량이 감소하게 되어 용사입자의 속도를 증가시키게 된다. 그러나 낮은 유속에서는 아크의 직경이 확대되어 플라즈마 중심부의 온도 및 속도는 저하되며, 가스유속이 너무 높게되면 플라즈마 중심부의 온도와 열용량은 높으나 이온화된 가스를 전극사이 중심부의 조그마한 공간으로 집적시키는 thermal pinch 효과로 인해 아크의 직경이 수축되어 입자들이 고온 영역을 통과할 수 있는 확률이 감소하게 되어 효율은 다시 감소하게 된다. 아울러 플라즈마 중심부의 온도는 지나치게 높아져 이부분을 통과하는 입자가 기화될 수 있다.^{10,11)}

그림 9는 M64분말의 전류 밀도 변화에 의한 코팅층의 표면 거칠기 변화와 접착강도의 변화를 나타낸 것이다. 전류 밀도가 증가되면 표면 거칠기는 점차 감소하였고 접착강도는 약간씩 증가됨을 알 수 있다. 이 같은 특성 변화는 앞에서 언급하였듯이 아크전류가 증가하면 플라즈마 jet의 속도가 빨라져서 분말의 평균 비행속도가 증가되고 플라즈마의 엔탈피가 커져 결과적으로 충분히 용융된 입자가 고속으로 분사되어 피복층을 형성한 것이다.

그림 10은 가스유속의 변화가 코팅층의 표면거칠기에 미치는 영향으로서 가스유속이 낮은 경우 표면거칠기 값이 커졌는데 이는 가스유속이 낮아지면

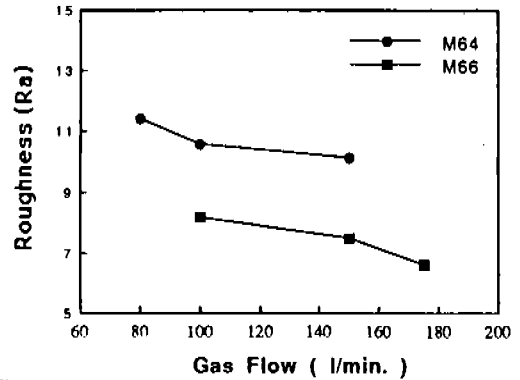


Fig. 10. Relationship between gas flow rate and surface roughness of M64 and M66 coating layers.

플라즈마 중심부의 온도와 속도 감소로 분말입자의 용융효과 및 충돌속도가 모두 저하되어 피복층 표면이 거칠어진 것으로 보인다. 그림 11은 가스유속의 변화에 따른 용사코팅층의 경도와 내마모 특성 변화로서 M64분말 코팅층의 경우 가스 유속을 80 l/min에서 150 l/min으로 변화시켰을 때 가스유속이 100 l/min일 경우 가장 높은 경도값을 나타냈으며 내마모 특성은 가스유속이 증가함으로써 저하되는 것으로 나타났다. M66분말 코팅층은 가스유속을 100, 150, 175 l/min으로 변화시켰을 때 150 l/min일 때 경도와 내마모 특성이 가장 우수하였다. 이는 가스유속이 어느 최적치 이하가 되면 전압량이 부적당 해지고 thermal pinch 효과가 감소되어 분말 입자의 용융효과와 모재충돌속도가 모두 떨어져 코팅층내에 상당수의 기공이 생겨 코팅층의 특성이 저하되는 것으로 사료된다. 반면 최적치 이상이 될 경우에는 thermal pinch 효과의 증가로 플라즈마 jet의 직경이 수축되어 입자들이 고온 영역을 통과할 확률이 낮아지고 용사입자의 속도 증가로 용융시간이 짧아지게 되어 충분히 용융되지 않은 상태로 입자가 모재에 접촉하게 되어 경도나 내마모 특성 등이 떨어지는 것으로 생각된다.

3.2.3. 피복층의 고온 특성

그림 12는 코팅층의 고온 경도 변화를 나타낸 것이다. 상온에서 100℃씩 증가시키면서 경도를 측정할 결과 M64분말코팅층은 200℃까지는 미세경도가 약간씩 증가하다가 600℃까지 완전히 감소하였으나, 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하여 1,000℃에서는 경도값을 구하기 어려울 정도로 압입자국이

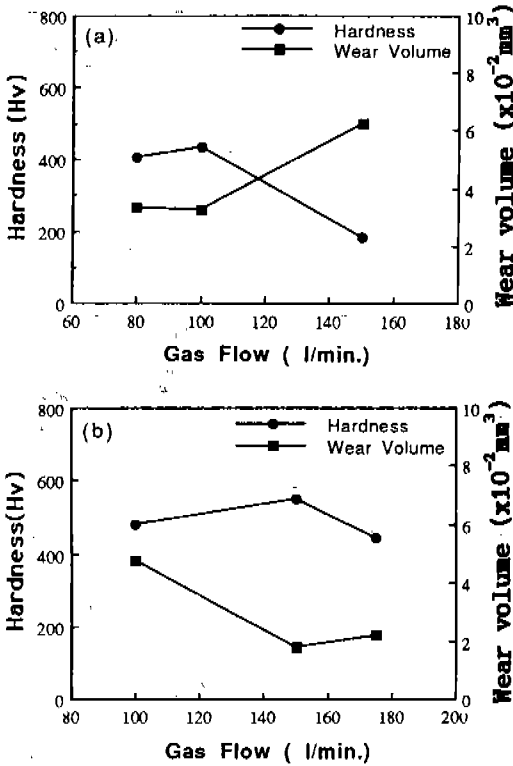


Fig. 11. Effect of gas flow rate on hardness and wear volume of (a) M64 and (b) M66 coating layers.

변하였다. M66분말 코팅층의 미세경도 변화는 상온과 600, 700, 800°C에서 조사하였는데 600°C에서 700°C로의 온도변화에 따른 경도 감소 경향이 700°C에서 800°C로 온도 변화가 있을 때 보다는 약간 완만함을 보였다.

고온 마모 거동을 나타낸 그림 13은 M64분말 코팅층의 온도에 따른 마모량의 변화를 조사한 결과로서 200°C로 온도를 높인 경우에는 상온에서 보다 마모 손실량이 8배 정도 증가하였으나 400°C에서는 코팅층의 마모된 일부 입자들이 다시 용착되는 과정을 거치게 되므로 마모량은 200°C에서 보다 오히려 감소함을 보였다.

4. 결 론

플라즈마 용사공정에 의한 Mo와 Co기지 Mo용사피복층의 용사공정확립과 공정변수에 따른 피복층의 기계적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

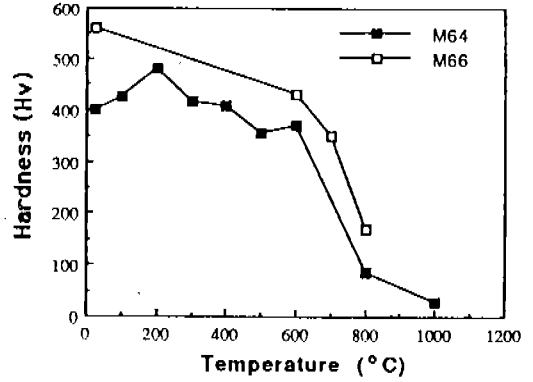


Fig. 12. Variation of hardness of coating layers at high temperature.

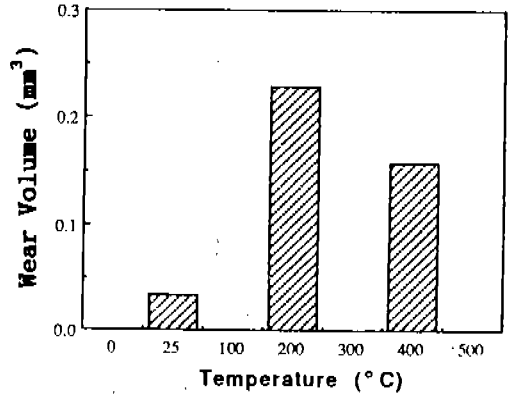


Fig. 13. Variation of wear volume of coating layers at high temperature.

1) X-선 회절분석결과 용사시 분말중에 있던 미량의 Mo₂C가 탈탄되어 Mo상만이 존재하였고 M66 피복층은 대부분이 Co와 Mo의 화합물상이었으며 부분적으로 비정질상이 존재하는 것으로 관찰되었다. 그리고, M64피복층은 층간계면이 직선으로 평평한데 비하여 M66피복층은 층간계면이 물결무늬의 곡선형을 나타내었다.

2) 용사거리가 짧을수록 코팅층의 표면거칠기는 증가하였고 접착강도는 감소하였다. M66분말용사피복층의 경우에는 용사거리가 감소할 수록 경도가 증가하였으나 Mo용사 코팅층은 열응력에 의한 코팅층 내부의 macrocrack 때문에 오히려 경도가 감소하였다.

3) 플라즈마 arc 전류밀도를 증가시키면 분말의 평균속도와 열용량이 커져 용사코팅층의 표면거칠기는 감소하고 접착강도는 증가하였다.

4) 플라즈마 발생 가스 중 1차 가스의 유속을 증가시키면 따라 용사코팅층의 경도와 내마모 특성은 모두 증가하였으나 일정량 이상에서는 열용량 감소로 인하여 경도와 내마모 특성이 모두 저하되었다.

5) M64와 M66용사 피복층은 온도가 높아질수록 대체로 경도가 감소하여 600°C 이상에서는 급격히 감소하였으나, M66의 경우가 M64보다는 특성이 우수하였다.

6) Mo 피복층과 Co기지 Mo피복층의 특성을 비교한 결과 Co기지 Mo피복층이 Mo피복층에 비하여 표면거칠기, 경도, 접착강도, 내마모 특성 등의 기계적 성질이 우수하였다.

참 고 문 헌

1. D. A. Gerdeman and N. L. Heeth : *Arc Plasma Technology in Materials Science*, Springer-Verlag (1972) 97
2. J. C. Lutz and D. H. Harris : *Proceeding of NTSC* (1988) 437
3. 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
4. P. M. Nakagawa, F. Kawakami and T. Kudoh : *Proc. of the 7th NTSC, Boston, Massachusetts* (1994) 1
5. METCO, *Thermal Spray Coating*, I. W. S. Co. (1990) 1
6. A. R. Nicoil : *Proc. of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston, Massachusetts* (1994) 7
7. METCO, *Thermal Spray Coating*, I. W. S. Co. (1990) 55
8. D. Apelian, M. Paliwai, R. W. Smith and W. F. Schilling : *International Metals Review*, **28**(5) (1983)
9. J. E. Nerz, B. A. Kunshner and A. J. Rotolico : *Thermal Spray Coating : Properties, Processes and Application* NTSC, ASM International, Materials Park, OH (1991)
10. F. I. Kitaev and A. G. Tsidulko : *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, **66**(6) (1968) 435 (cited from ref. 8)
11. V. Dembovsky : *Plasma Metallurgy*, Elsevier Publishing Co. Inc., New York (1985)