

HVOF용사 코팅한 SM490B 코팅층의 미시조직 특성

남기수*, 조원익⁺, 윤명진⁺, 김병문⁺⁺
(논문접수일 2005. 6. 20, 심사완료일 2005. 9. 30)

The Micro Structure Characteristics of Coating Layer on SM490B with HVOF Coating

Ki-Soo Nam*, Won-ik Cho⁺, Myung-Jin Yoon⁺, Byung-Moon Kim⁺⁺

Abstract

High velocity oxy-fuel thermally sprayed coating of the WC-Co cermet material is a well-established process for modifying the surface properties of the structural components exposed to the corrosive and wear attacks. The hard WC phase in the coating resists to the wear while the soft metallic Co increases the adhesive and cohesive bonding properties. The coating properties deposited by the HVOF process are greatly dependent on the feedstock materials and processing parameters. The effects of the feedstock material and process coating parameters including the in-flight particle parameters and resultant coating microstructures were observed in this paper.

Key Words : HVOF, Nano structured WC-Co, DPV-2000, Coating properties(코팅특성), Micro structure(미시조직)

1. 서론

기계부품의 표면 기능 향상의 요구에 따라 표면처리는 사용 목적, 모재의 종류, 모재의 정도, 모재의 크기 등 각각의 요구되는 성능에 대응하는 많은 표면처리방법(고주파 열처리, 전기도금, CVD, PVD)이 응용되고 있으나 이러한 기술들은 모재부의 열변형 등의 많은 영향을 주는 단점이 있다.

현재 표면기능 향상을 위해 많이 연구되고 있는 용사법은 매우 효과적이고 경제적으로 코팅할 수 있는 방법이다⁽¹⁾. 통상적으로 분말의 용융을 돕기 위하여 아르곤가스 외에도 수

소 등의 2차 가스를 투입하고 있다. 이는 수소의 엔탈피가 상변화시 아르곤에 비해 엄청나게 크기 때문이며 아르곤양에 비해 통상적으로 소량(10~20%) 투입한다. 용사코팅시 코팅소재로 분말을 사용하는데, 코팅특성은 분말의 조성뿐만 아니라 분말의 제조방법 및 입도 등에도 큰 차이를 보이게 된다. WC-Co계 서멧 용사코팅에서 초경 WC는 마모에 대한 저항성을 나타내는 동시에 상대적으로 연성이 우수한 Co가 인성을 강화하는 바인더의 역할을 하도록 설계되어 있기 때문에 경질 및 연질소재의 복합특성을 기대할 수 있다^(1~5). 이와 관련하여 마이크론 WC-Co 서멧 분말을 이용한 열용사

* 경일대학교 대학원 기계공학과 (mjyoon@kiu.ac.kr)

주소: 712-701 경북 경산시 하양읍 부호리 33

+ 경일대학교 기계자동차학부

++ 경북 전략산업 기획단

코팅기술 개발과 특성기구를 규명하는 연구가 다양하게 진행되었다^(6,7). 용사코팅기술은 선재 혹은 분말의 형태로 제조된 코팅재료를 용융시키는 열원에 따라서 아크, 플라즈마, 그리고 폭발용사 등으로 분류하며, 이에 따른 공정은 전기식과 비전기식으로 나뉘는데 전기식에는 플라즈마 스프레이와 아크 스프레이가 대표적인 장치이고, 비전기식에는 고속화염용사와 폭발용사 등으로 분류된다. 현재 기술 추이에 미루어 용사 공정을 이용하여 어떠한 코팅도 행할 수 있다는 말은 과언이 아니다. 그러나 실제로는 용사공정도 나름대로의 기술적 어려움이 있다. 즉 용사시 변수가 50여 개에 달하므로 공정조절이 숙련자가 아니면 어렵고, 또한 비행분말이 직선이므로 형상이 복잡한 부품의 경우에는 치구제작에 어려움이 따른다. 또한 최적의 코팅표면을 생성하기 위하여 여러 가지 코팅조건에 따른 미시조직 및 기계적 특성에 대한 연구가 필요하다^(8,9). 따라서 본 연구에서는 SM490B모재에 HVOF용사법으로 코팅하여 SM490B모재에 우수한 미시조직과 높은 경도를 지닌 치밀한 코팅층을 제조하기 위한 최적의 코팅조건에 따른 미시조직 특성을 검토하고자 한다. 즉, HVOF 용사공정을 결정하고 피막의 최종품질에 미치는 각 인자들의 기여도와 상대적인 영향을 파악하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

High Velocity Oxygen Fuel(HVOF) 용사는 석유나 고

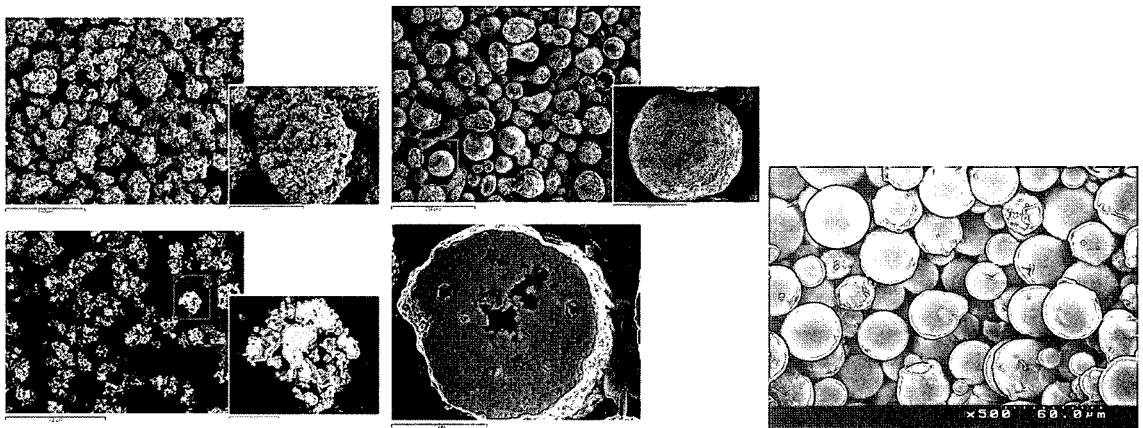
압가스를 이용하여 화염을 만들며, 연소가스속도가 초음속(약 2000m/s)이며 용융분말도 초음속(약 1000m/s)의 속도로 모재에 충돌하여 표면에 코팅을 형성하는 것이다. HVOF 용사는 코팅내부에 압축응력을 생성하여 코팅의 특성을 향상시키나 현재까지는 고경도계인 WC계 코팅이 가능하지만 산화물의 용사는 어려움이 따른다.

본 연구에 사용한 용사건(Gun)은 JP-5000 HP/HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)으로 그 원리는 석유와 산소를 이용하여 고속 고압에서 연소를 시키면서 분말을 용해하여 용사시키는 것이다. JP-5000의 주요 특징으로는 연소 압력 80~150Psi이며, 프레임 속도는 2100m/s, 입자 속도는 750m/s, 10000psi 이상의 강한 밀착력을 가지며, 98.0~99.8% 고밀도의 피막을 형성하는 것이 특징이다.

2.2 용사분말

코팅층의 미시조직 특성에는 분말의 조성이나 입도 분포 이외에도 분말 형상(morphology), 탄화물 분포 형태, 미시조직, 상분포 등도 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다. 따라서 분말 제조 방법에 따른 코팅층의 미시조직 특성을 조사하기 위하여 각각의 분말 형상과 단면 조직을 나타냈다⁽⁹⁻¹³⁾.

Fig. 1은 나노WC과 10%Co를 함유한 분말, 마이크로 WC과 12%Co 입자를 함유한 코팅분말과 NiCrSiB 분말의 외형 형상과 단면 조직을 보여주는 주사 현미경 사진을 나타낸 것으로, 본 연구에서는 전자를 NW10Co로, 후자를 MW12Co로 정의 하였다. NW10Co분말은 과일 및 소결법을 통해 제조되어 내부에 조대기공을 함유한 구상형태의 치밀한 입자



(a) NW10Co powder of Nano scale (b) MW12Co powder of Micro scale (c)NiCrSiB

Fig. 1 Particle shapes and cross-sectional morphologies of the NW10Co, MW12Co and NiCrSiB powders

형태를 나타내는 반면에, MW12Co분말은 미세한 기공을 다량 함유한 불규칙한 형상을 나타내며, 미세한 탄화물들이 성글게 분포되어 있어 용사시 유동성이나 코팅층의 기공도와 상분포에 따른 영향을 미칠 것으로 예상된다. 평균입도의 경우 상대적으로 마이크론 입자를 이용한 분말이 조대한 것을 알 수 있다. X-선 회절분석결과 코팅분말의 종류와 관계 없이 분말은 WC상과 Co결정상의 혼상 조직을 보였다. 또한 혼합분말을 만들기 위해 준비한 NiCrSiB 분말은 gas atomizing 방법으로 제조된 것으로 분말 형상이 완전한 구형을 띠고 있었으며, Ni과 Cr을 주요한 상으로 가지고 Ni상(White region)에 Cr상(Black region)들이 분산되어 있는 조직을 보여주었다. 분말의 선정에 있어 탄화물계가 산화물계보다 높은 경도와 우수한 내마모성을 가지지만 탄화물들은 화염의 온도가 너무 높으면 고온에서 분해되기 쉽고, 반대로 유속이 낮으면 입자가 공기 중의 산소에 노출되어 탄화물 중의 탄소가 산화되기도 하는 단점이 있어 순수한 탄화물 상태로 용사는 어렵다. 그러므로 고온에서 내식성과 내산화성이 우수한 NiCrSiB의 금속 결합체를 미량 첨가하여 혼합분말을 제조하여 사용하였다.

2.3 시험편

본 연구에 사용된 시험편은 일반구조용 압연 강재로써 KS D 3503의 규정에 의해 포항제철(주)에서 생산된 SM490B이다. 재료는 압연방향에 의한 영향을 최소화시키고 균일한 조직을 위해 가공전 860℃에서 풀림 열처리를 하였다. X선 스펙트라 분석법으로 조사한 SM490B의 화학적 성분은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical composition of SM490B(%)

| C | Si | Mn | P | S |
|------|------|------|-------|-------|
| 0.18 | 0.55 | 1.60 | 0.035 | 0.035 |

2.4 실험방법

코팅분말은 Nanodyne에서 제조된 나노 WC-Co서멧소재 분말을 사용하였고 코팅특성을 비교하기 위해 일부공정에 대해 Tafa에서 제조된 마이크론 WC-Co 서멧 소재를 이용하였다. 분말특성 평가는 입도분석, 상분석, 및 미세조직 분석으로 나누어 실시하였으며, 코팅은 NW10Co, MW12Co 분말을 이용하여 등유 및 산소로 초고속 화염용사(JP-5000)를 이용하였다. 코팅특성에 미치는 영향을 미치는 코팅공정의 주요변수는 등유와 산소의 비, 용사거리, 배럴길이 및 분말공급량이 있다.

각 공정변수가 분말특성 값과 코팅특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 실험계획법상의 직교 배열표를 이용해 실험조건을 설정하여 Table 2에 실험조건을 나타냈다. 코팅특성 평가는 코팅 상태의 단면 미세조직을 주사전자 현미경으로 관찰하였으며, 조직사진에 대한 이미지 분석을 실시하여 코팅 내 기공함량을 측정하였다. 사용된 분말소재와 코팅의 상 조성은 X-선 회절 분석을 통해 WC 상과 W2C상에 대한 정량분석을 실시하였다. 코팅 미소 경도값은 비커스 압자를 이용하여 측정하였으며, 하중조건은 코팅 두께와 ISE(Indent Size Effect)를 고려하여 하중조건을 변화시키는 선행실험을 실시한 후 300g 하중을 15sec동안 적용하였다.

Table 2 Process parameters for HVOF WC-Co cermet coatings

| | Oxygen(scfh) | Kerosene(gph) | Ratio(Oxy./Ker.) | Distance(mm) | Barrel(mm) | Feed Rate(g/min) | Ratio{Par./{Oxy.+Ker.}} |
|----|--------------|---------------|------------------|--------------|------------|------------------|-------------------------|
| N1 | 1700 | 5.1 | 1.21 | 323 | 10.16 | 20 | 1.38 |
| M1 | 1700 | 5.1 | 1.21 | 323 | 10.16 | 20 | 1.38 |
| N2 | 1700 | 5.1 | 1.21 | 380 | 15.24 | 75 | 5.36 |
| N3 | 1700 | 6.0 | 1.01 | 323 | 15.24 | 75 | 4.53 |
| M3 | 1700 | 6.0 | 1.01 | 323 | 15.24 | 75 | 5.19 |
| N4 | 1700 | 6.0 | 1.01 | 380 | 10.16 | 20 | 1.38 |
| N5 | 2000 | 5.1 | 1.43 | 323 | 10.16 | 75 | 4.68 |
| M5 | 2000 | 5.1 | 1.43 | 323 | 10.16 | 75 | 4.68 |
| N6 | 2000 | 5.1 | 1.43 | 380 | 15.24 | 20 | 1.25 |
| N7 | 2000 | 6.0 | 1.21 | 323 | 15.24 | 20 | 1.38 |
| M7 | 2000 | 6.0 | 1.21 | 323 | 15.24 | 20 | 1.38 |
| N8 | 2000 | 6.0 | 1.21 | 380 | 10.16 | 75 | 4.53 |

* N: NW10Co feedstock, M: MW12Co feedstock

3. 실험결과 및 고찰

3.1 코팅 미시조직

Fig. 3은 코팅 상태의 단면 조직 사진이다. 코팅조건에 따라서 코팅두께 차이가 나는 것은 공정조합별로 분말 공급량에서의 코팅두께 차이는 비행입자의 유동특성에 따른 유효적층률의 차이가 발생하기 때문이라고 생각된다. 코팅 단면 미시조직의 Backscattered Election Image(BEI)는 화학조성 차에 의한 명암차를 이용하여 코팅내 상분포를 나타내는 것이다. BEI 조직사진에서는 우선적으로 3개의 명확한 명암차를 나타내는 영역이 관찰된다. 밝은 명암(a)을 보이는 곳은 금속 바인더 성분인 Co성분이 밀집된 영역이다. 그밖에 검정색 명암(c)을 보이는 곳은 기공으로 해석된다. 그러나 고배율에서의 BEI 사진에서는 이 3가지 영역 이외에 밝은 명암과 회색 명암의 중간정도의 명암(d)을 보이는 영역이 관찰된다. X-선회절분석 또한 분말의 종류와 관계없이 초기상조성은 WC 상과 Co 결정상의 2상 구조를 가지고 있으며 초고속 화염용사 공정과정에서 상의 변화가 관찰되었다. 특

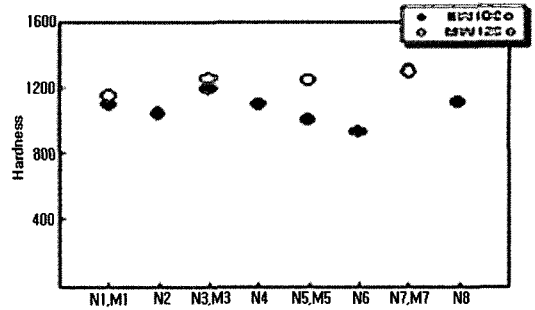


Fig. 2 Micro-Vickers hardness of the NW10Co and MW12Co HVOF coatings

히 MW12Co 분말을 이용한 초고속 화염용사에서 상의 변화가 크게 나타났다.

또한 코팅 상태의 코팅층의 비커스 미소 경도 값을 Fig. 2에 나타내었다. 나노WC상을 함유한 분말을 이용한 NW10Co 코팅경우보다 비교를 위해서 실시한 4가지 공정의 MW12Co 코팅이 더 높은 경도값을 나타냈다. 이는 사용된 분말입자의

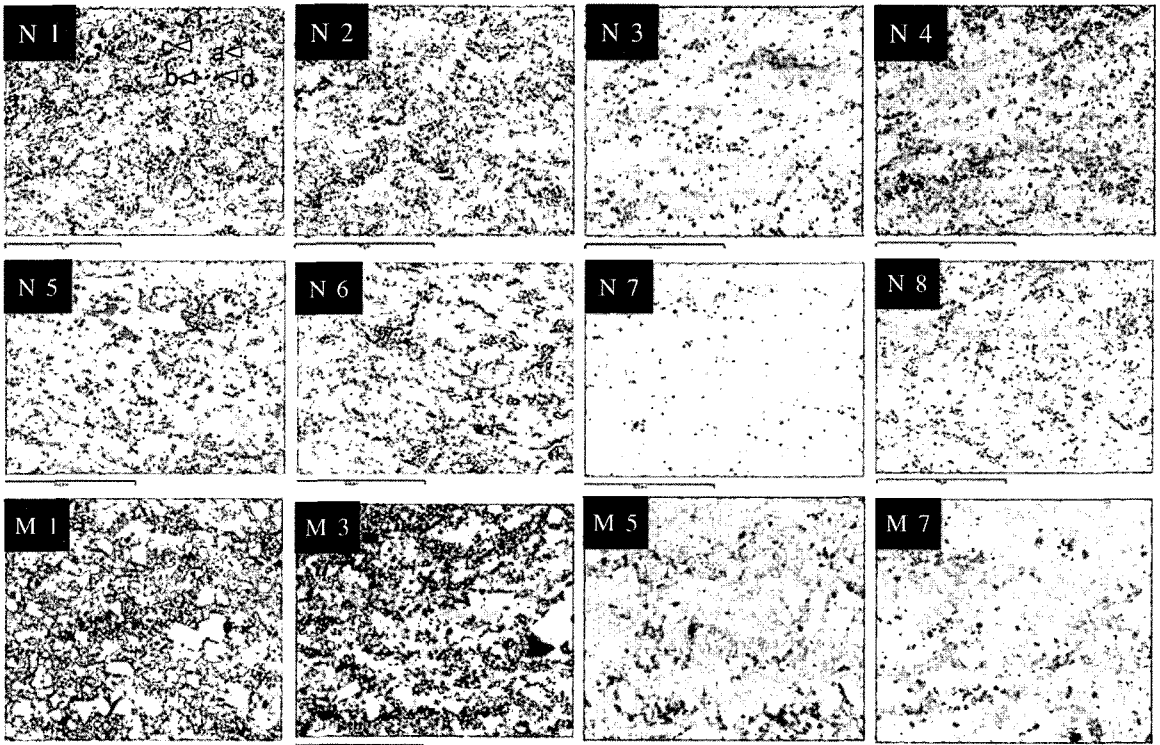


Fig. 3 Cross-sectional morphologies of as-sprayed coating

특성에 기인한 것으로 공정중의 열원과 입자의 상호작용이 미세조직을 유발하기 때문이라고 생각된다. 같은 분말을 이용한 경우에도 공정조건에 따라서 경도값이 크게 차이를 보였다.

3.2 고찰

WC-Co 서멧 분말을 이용한 초고속 화염용사 코팅에서 입자의 용융온도 및 상태에 따라 미세조직, 상조성, 및 코팅 특성이 서로 다른 결과를 나타낸다. 이는 고온의 열원 내에 주입된 입자가 열원 내를 비행하는 동안에 서로 다른 열 및 운동량 전달반응이 일어나기 때문이다. Fig. 4는 노즐출구 ($z=3\text{mm}$)와 코팅지점 ($z=323, 380\text{mm}$)에서 실시간으로 측정된 입자의 온도를 나타내었다. NW10Co 입자가 MW12Co 입자에 비해 모든 조건에서 상대적으로 높은 온도 값을 가지며, 공정조건에 따른 화염의 엔탈피 차가 실험조건별 온도차를 나타내고 있다. 이러한 비행중의 입자 온도 이력의 차이는 WC 상과 Co 상간의 반응차를 가져온다. 결과적으로 비행입자의 용융 액상분율 및 WC 상분율의 차이를 유발하고, 코팅의 미세조직에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. NW10Co

분말을 이용한 초고속 화염용사 코팅의 단면 Back scattering 이미지를 나타낸 Fig. 3에서 WC상(a)과 Co상(c)의 중간정도의 명암을 가지는 영역(b)이 관찰되었다.

이 영역은 비행중의 WC 입자의 상분해 과정에 의해 형성되는 W과 C 성분이 액상의 Co 내로 확산된 후 코팅과정에서 발생하는 급속응고 및 급속 냉각과정에 의해서 평형 상분리가 발생하지 못하기 때문이라고 판단된다. 실제로, X-선 회절분석 결과에서도 코팅 내 W_2C 상분율은 MW12Co 분말을 이용한 코팅에 비해 NW10Co 분말을 이용한 코팅에서 훨씬 높게 나타났다. 이 결과를 비행분말의 온도측정 결과와 함께 고찰하면, NW10Co 분말을 이용한 경우가 MW12Co 코팅분말을 이용한 경우에 비해서 배럴 출구온도에서 코팅 지점까지 입자온도가 모두 높게 나타난 것이 W_2C 상분율을 높게 만든 주요 원인이라는 것을 알 수 있다. 입자온도 상승의 주요 원인은 분말입경 및 분말제조 공정법의 차이에 의해 NW10Co 입자의 단위체적당 표면적 비가 크기 때문이다. Fig. 5(a)는 노즐 출구에서의 입자의 온도와 기공간의 상관관계를 나타내고, (b)는 코팅 위치에서의 입자온도에 따른

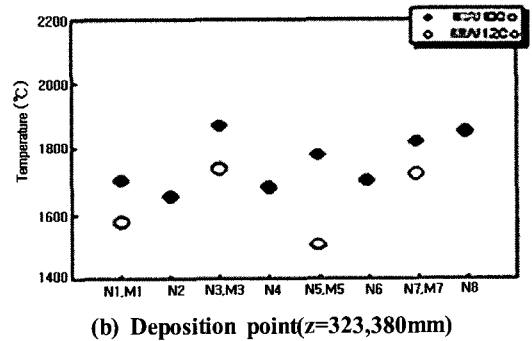
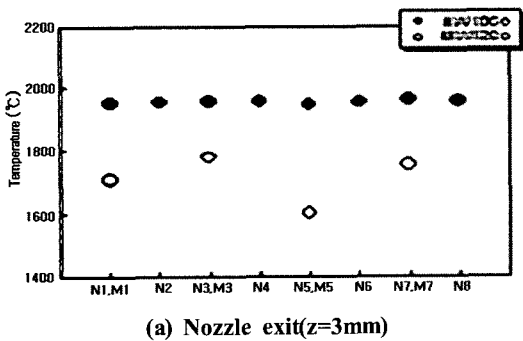


Fig. 4 In-flight particle temperatures at nozzle exit and deposition point

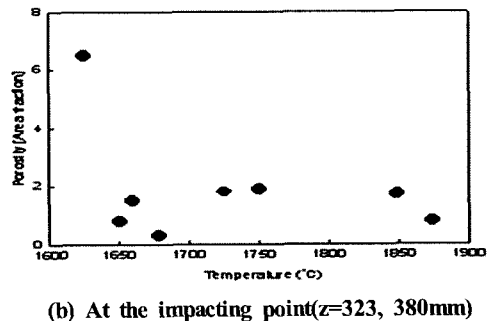
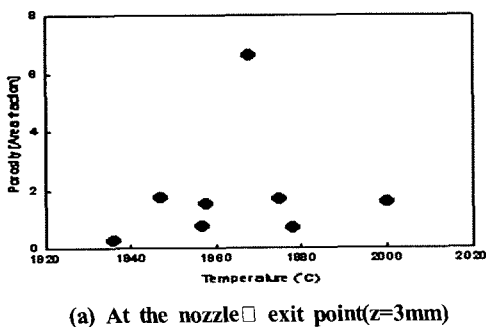


Fig. 5 Effect of particle temperature on porosity of NW10Co HVOF coatings

기공함량을 나타냈다. 기공함량에 미치는 입자온도의 영향은 코팅지점에서의 입자의 온도와 상관관계를 가진다.

전반적으로 온도의 상승에 따른 기공도의 감소를 보인다. 실제적으로 기공형성은 입자온도의 상승에 따른 입자의 용융정도와 입자 연화(Softening)에 의존한다. 본 연구에서는 코팅조건에 따라서 다소 차이가 있으나 노즐 출구 ($z=3\text{mm}$)에서 측정된 입자온도가 높을수록 코팅지점에서의 온도가 높게 나타났다. 코팅입자의 온도측면에서 기공의 형성은 충돌당시 입자의 용융정도나 액상의 점도에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 입자 충돌 시 발생하는 급속응고와 퍼짐현상간의 상호경쟁에서 액상이 충분히 코팅계면의 틈을 메울 수 있는 유동특성을 보이는 조건에서 기공의 함량을 줄일 수 있다. 따라서 코팅지점에서의 입자 용융정도와 비행과정 중의 액상입자의 냉각정도에 따라서 용융입자의 코팅과정에서 기공형성이 달라질 수 있게 된다. 코팅되는 입자의 액상은 크게 금속 바인더 성분원소인 Co의 용융과 WC 입자와 Co의 공정반응을 통한 용융이 있을 수 있다. 본 연구에서 공정온도가 Co의 용점이상에서 이루어졌으므로, 전자의 반응을 통한 액상분율 측면에서는, MW12Co 분말이 초기 Co 함량이 높으므로 NW10Co에 비해 낮은 기공함량이 예상되나, 후자의 공정반응을 통한 용융의 관점에서는 NW10Co 분말에서 반응 표면적이 높은 동시에 나노 WC-Co의 액상소결 실험에서 나타난 바와 같이 입자 미세화에 따른 공정온도의 감소가 발생하므로⁽¹³⁻¹⁵⁾ 이에 따른 액상분율의 추가적인 증가가 예상된다. 결과적으로, 코팅의 상분율과 기공도를 토대로 비행입자의 반응을 유추하면, 나노 스케일의 WC 입자를 함유한 NW10Co 입자의 액상분율이 상대적으로 높아 기공도의 감소를 유발한 것으로 예상된다. 따라서 코팅내 기공 함량의 측면에서는 비행중의 온도가 높아서, 입자 용융을 증가시키는 동시에 코팅되는 당시의 액상의 점성이 충분한 유동을 유발할 정도로 높은 공정이 요구된다. 그러나 WC-Co 서멧 소재를 이용한 코팅에서는 입자의 온도가 높을수록 WC 상의 상분해가 증가되므로, 코팅 내의 W_2C , M_6C , 혹은 $M12C$ 상의 상분율을 높여 코팅의 취성(Embrittlement)을 높이게 된다.

4. 결론

나노 스케일의 WC 입자가 함유된 분말소재와 마이크론 스케일의 WC 입자가 함유된 분말소재를 초고속 화염용사법을 이용하여 코팅하였다. 각각의 용사 공정조합에 따른 용융입자의 온도와 속도를 DPV-2000을 이용하여 실시간으로 측정하

였다. 측정된 용융입자의 온도와 속도가 코팅층의 미시조직, 기공, 상분율 및 경도에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 나노 및 마이크론 스케일을 함유한 WC 분말소재를 각각 NW10Co 및 MW12Co로 표시하였다.

- (1) NW10Co 코팅은 MW12Co 코팅에 비해 상대적으로 낮은 바인더 성분원소의 함량과 공정중의 높은 WC 입자의 상분해에도 불구하고 낮은 경도 값을 가진다.
- (2) 동일한 용사공정변수 조건에서 NW10Co가 W12Co에 비해서 비행과정 중에 높은 온도를 나타낸다. 이러한 이유는 입자의 단위체적당 표면적이 차지하는 비율이 높아 화염과의 접촉 표면적이 크기 때문이다.
- (3) NW10Co 코팅에서 용융입자의 온도가 높고 비행시간이 길수록 WC 상분율이 높으며, 기공률이 감소되는 현상이 나타난다.

참고 문헌

- (1) Lee, C. K. and Kim, T. H., 2005, "Non-Destructive Evaluation for Material of Thermal Barrier Coatings," *Transactions of Korean Society of Machine Tool Engineers*, Vol. 14, No. 1, pp. 44~51.
- (2) Robert, B. H., 2000, *Plasma-spray Coating*, p.181.
- (3) Stewart, D. A., Shipway, P. H. and McCartney, D. G., 2000, "Metal-Matrix Composites in the Automotive Industry," *Acta Materialia*, Vol. 48, No. 3, pp. 1593~1601.
- (4) Kear, B. H., Skandan, G. and Sadangi, R. K., 2001, "Influence of the substrate roughness on the adherence of plasma sprayed ceramic coating," *Scripta Materialia*, Vol. 4, No. 5, pp. 1703~1710.
- (5) Zhu, Y. C., Ding, C. X., Yukimura, K., Xiao, T. D. and Strutt, P. R., 2001, "Gas-dynamic spraying method for applying a coating," *Ceramic International*, Vol. 27, No. 4, pp. 669~675.
- (6) Zhu, Y. C., Yukimura, K., Ding, C. X. and Zhang, P. U., 2001, "High-Temperature Wear," *Thin Solid Films*, pp. 277~288.
- (7) Borisov, Y., 1998, "Plasma-Spray Coating," *Metal Powder Report*, pp. 37-53.
- (8) Goh, J. B., Goh, C. H. and Lee, K. S., 2005, "A

- study of the nucleation of Fretting Fatigue Cracks at the Heterogeneity Material," *Transactions of Korean Society of Machine Tool Engineers*, Vol. 14, No. 3, pp. 103~109.
- (9) Kear, B. H., Sadangi, R. K., Jain, M., Kalman, Z. Skandan, G. and Mayo, W. E., 2000, "Metallurgical and Ceramic Protective Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 9, No. 1, pp. 399~403.
- (10) Stewart, D. A., Shipway, P. H., and McCartney, D. G., 1998, "Thermal spraying technology," *Surface and Coatings Technology*, pp.105-134.
- (11) He, J., Ice, M., Dall, S., and Lavernia, E. J., 2000, "Report of Task Group B on Cermets," *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31A, pp. 541~556.
- (12) Tani, K., Nakahira, A., 1998, "Application of HVOF Sprayed Coating for Paper Mills," *15th International Thermal Sprays Conference*, Nice France, pp. 1097~1105.
- (13) Bisson, J. F., Lamontagne, M., Moreau, C., Pouliot, L., Blain, J., and Nadeau, F., May 2001, "The Science and Machine of Thermal Spray Coating title," *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, Singapore, ASM international, pp. 705~715.
- (14) Harmat, P., Kotsis, I., Laczko, L., and Bartha, L., 2001, "Thermal spraying Coating," *Solid state Ion ICS*, pp. 141~157.