

研究論文

大韓熔接學會誌
 第10卷 第4號 1992年 12月
 Journal of the Korean
 Welding Society
 Vol.10 No.4, Dec., 1992

Cu-Ti합금의 침투에 의한 Al_2O_3 세라믹 용사층의 복합화

이형근* · 김대훈* · 황선효*

Infiltration of the Cu-Ti Alloys to Porous Al_2O_3 Ceramic Coating

H. K. Lee*, D. H. Kim*, S. H. Hwang*

Key Words : Gas Flams Spraying(개스염 용사), Composite Coating(복합피복층), Alloy Infiltration(합금 침투), Ceramic Coating(세라믹 피복층), Pore Sealing(기공 밀봉), Wear Resistance(내마모성), Corrosion Resistance(내부식성)

Abstract

Al_2O_3 ceramic coating layer by gas flame spraying was very porous, therefore it could not have wear and corrosion resistance at all. To get a dense and strong coating layer, a method to infiltrate an alloy into the pores of Al_2O_3 ceramic coating was investigated. Cu-Ti alloys, which had good wettability and reactivity with Al_2O_3 ceramic, were examined for infiltration. Infiltration of the alloys was performed in vacuum at $1100^\circ C$. The melt of Cu-50 at % Ti alloy was well penetrated through the porous Al_2O_3 coating and tightly sealed the pores, unbonded area and microcracks in the coating. The alloy melt in the pores reacted with Al_2O_3 ceramic to produce a suboxide phase, Cu_2Ti_4O . This composite layer which was composed of Al_2O_3 and Cu_2Ti_4O phase had good microstructure and wear and corrosion resistance. Additionally, microstructures at interfaces between coating layers were greatly improved owing to the effect of vacuum heat treating.

* 정회원, 한국기계연구원 요소기술부

1. 서 론

용사법에 의한 세라믹 coating방법은 금속표면에 내마모성, 내열성, 전기절연성, 단열성 등의 특성을 부여하기 위하여 많이 시공되고 연구되어 왔다^{1,2)}. 용사법은 열원에 따라서 크게 gas flame 용사, arc 용사, plasma 용사, detonation 용사로서 나뉘어지며, 이들 중 arc 용사를 제외하고 모든 방법은 원칙적으로 세라믹 분말의 coating이 가능하다. 그러나 gas flame 용사법은 열원의 온도가 낮기 때문에 (C_2H_2/O_2 의 경우 최고 3100°C) 세라믹 입자들을 충분히 용융시킬 수 없고, 용융 세라믹 입자의 비행속도가 낮아서(약 30 m/s) 금속모재와의 강한 충돌에 의한 입자(splat)의 좋은 퍼짐성과 이들 서로간 혹은 모재와의 사이에 강한 결합력을 얻기가 어렵다³⁾. 따라서 gas flame 용사법은 대부분 금속분말의 coating에 이용되어 왔다. 일부 저융점 세라믹 분말에 대해서 하중을 받지 않는 부분에 gas flame coating이 약간 수행되고 있는 실정이다. 그러나 이러한 경우에도 세라믹 coating 층에는 많은 기공이 존재하며, 내마모용으로는 사용되기 어렵다. 또한 이들 기공은 coating 층의 표면에서부터 모재와의 계면에까지 연결되어 있는 상태이기 때문에 부식성 분위기에서 사용될 때 부식성 매질이 쉽게 모재에 접촉되어 부식시킬 수 있다⁴⁾.

본 연구에서는 gas flame 용사에 의해 Al_2O_3 세라믹 분말을 연강모재에 coating한 후, 세라믹과 젖음성(wettability) 및 반응성이 좋은 금속을 세라믹 coating층의 기공내에 침투시켜 치밀한 coating층을 얻고자 하였다. Gas flame 용사된 Al_2O_3 세라믹 coating 층은 거의 결합력을 갖고 있지 않으나, 금속에 의해 침투 반응된 경우에는 Al_2O_3 세라믹 입자(splat)들 사이 뿐아니라 금속 모재와의 결합력도 크게 증가하였으며, 세라믹 coating층의 기공들은 완전히 제거되었다.

2. 실험방법

2.1. Gas flame용사

사용된 모재는 연강(SS41)을 25mmφ×25mm¹ 크기로 제작한 뒤 평면쪽을 용사하였다. 용사는 Al_2O_3 세라믹 coating 이전에 bond coating을 하는 경우와 하지 않는

경우로 나누어서 수행하였다. 이때 bond coating 재료는 Ni-4.5wt%Al 분말을 사용하였다. 분말의 입경은 45~90μm 범위를 갖으며 Ni와 Al의 미립자들이 binder에 의해 서로 혼합된 구상 형태를 가졌다. Al_2O_3 세라믹 분말은 1wt% 정도의 SiO_2 가 첨가된 거의 순수한 Al_2O_3 성분으로 용융 제조형태를 가졌다. 평균 입도는 15~50μm정도이며 각상의 분말이었다.

용사 coating을 하기 위해서는 먼저 모재에 대한 grit blasting을 해야 한다. Grit blasting은 alumina grit를 사용하여 60psi의 압축공기에 의해 30cm정도의 거리에서 전 표면을 고르게 실시하였다. Blasting된 시편은 acetone내에서 초음파 세척을 한 후 즉시 용사시공에 들어갔다. 용사시공에 앞서 용사용 분말들은 충분히 건조시켜 주었다.

Gas flame 용사는 C_2H_2/O_2 혼합 gas를 열원으로 사용하였다. 용사장비는 Metco사에서 제조된 6P-II type으로 분말 송급량을 정량적으로 조절할 수 있다. Al_2O_3 세라믹과 bond coating 분말의 용사조건은 Table 1에서 보여 주고 있다. Al_2O_3 세라믹 coating에는 air jet unit를 사용하였다. 이것은 Al_2O_3 세라믹의 용점이 2000°C 정도로 매우 높기 때문에 Al_2O_3 분말이 화염속을 지날때 표면 일부만 녹으며, 입자의 비행속도 또한 낮다. 따라서 입자가 모재에 충돌될 때 퍼짐성이 약하고 coating 층의 Al_2O_3 입자(splat)간 결합력이 약하다. 이를 보완하기 위하여 air jet unit에 의해 용융입자를 가속시켜 퍼짐성과 결합력을 개선시키고자 하였다. Fig.1에서는 gas flame 용사 방법과 air jet unit의 사용을 보여주고 있다.

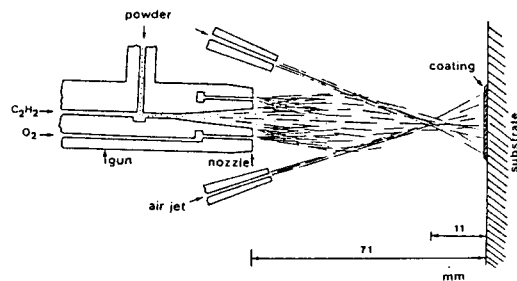


Fig. 1 Schematic diagram showing gas flame spraying with air jet unit

Table 1 Experimental conditions for spraying the bond and Al₂O₃ ceramic coating powder

variable	powder	bond coating	ceramic coating
nozzle type		P7C-M	P7C-K
O ₂ pressure(psi)		32	30
C ₂ H ₂ pressure(psi)		15	15
O ₂ flow rate(indicator)		45	42
C ₂ H ₂ flow rate(%)		55	50
powder feed rate(kg/hr)		1.81	0.9
air vibr. pressure(psi)		5	25
preheating		yes	yes
spray distance(mm)		180	71
air jet cross dist.(mm)		no	60
specimen rot. speed(rpm)		60	60
gun travel speed(mm/min)		420	400
no. of coating passes		6	12

2.2. 용융침투법

용융침투법은 Al₂O₃ 세라믹에 wetting이 잘되는 합금을 진공이나 분위기 중에서 가열 용융시켜 Al₂O₃ 세라믹 coating층의 기공 사이로 침투시키는 방법을 말한다. 세라믹과 금속의 원자결합 방식의 차이 때문에 일반적으로 세라믹에는 금속이 잘 wetting 되지 않는다. 그러나 Cu, Ni, Ag 같은 금속에 IVA족의 Ti 이나 Zr같은 원소를 첨가하는 경우에 세라믹에 대한 wettability를 크게 증가시킨다고 알려져 있다^{5,6)}.

본 연구에서 용융침투를 위한 합금은 Cu 용매에 Ti를 첨가시킨 합금을 선택하였다. 합금의 조성은 Cu, Cu-6.5at%Ti, Cu-20at%Ti, Cu-50at%Ti을 선택하였다. 6.5at%Ti은 Cu 고용체에서 고용한계량이며, 20at%Ti은 평형용고시에 Cu₂Ti 금속간화합물을 형성한다. 50at%Ti은 평형용고시에 CuTi금속간화합물을 형성한다. 합금은 고순도의 Cu와 Ti의 분말형태를 정량 혼합하여 사용하였다. 합금분말을 Al₂O₃ 세라믹 coating

시편 위에 도포한 후 Fig.2에서 보여주는 진공가열로에서 용융 침투시켰다. 진공가열로는 발열체로서 graphite를 사용하였으며, 온도는 programmable controller를 사용하여 가열 냉각과정에서 ±1℃내에 조절하였다. 상온에서 진공도는 10⁻⁶torr이상을 얻을 수 있었다. 각 합금조성과 반응조건은 Table 2에 요약하였다.

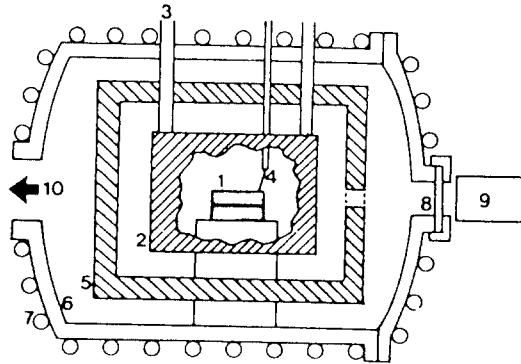


Fig. 2 Schematics of the high vacuum furnace used in heating for the penetration of Cu-Ti alloy into ceramic coating.

- 1) specimen, 2) graphite heating element, 3) water cooled copper electrode, 4) Pt-Rd thermocouple, 5) heat shield box 6) vacuum chamber, 7) cooling coils, 8) viewing port, 9) telescope and camera, 10) to vacuum system.
- (a) (b)

3. 실험결과

3.1. Gas flame용사

용사에 의한 Al₂O₃ 세라믹 coating층은 약 160μm 정도의 두께를 얻었다. Fig.3(a)는 bond coating층 없이

Table 2 Chemical composition and penetration conditions for the various Cu-Ti alloys

No.	Composition(at%)		Penetration condition			
	Cu	Ti	Temp.(°C)	Vacuum(torr)	Time(min)	Cooling rate
1	100	0	1100	10 ⁻⁵	30	10°C/min
2	93.5	6.5	1100	~	~	(1100°C→600°C)
3	80	20	1100	~	~	5°C/min
4	50	50	1100	~	~	(600°C→R.T.)

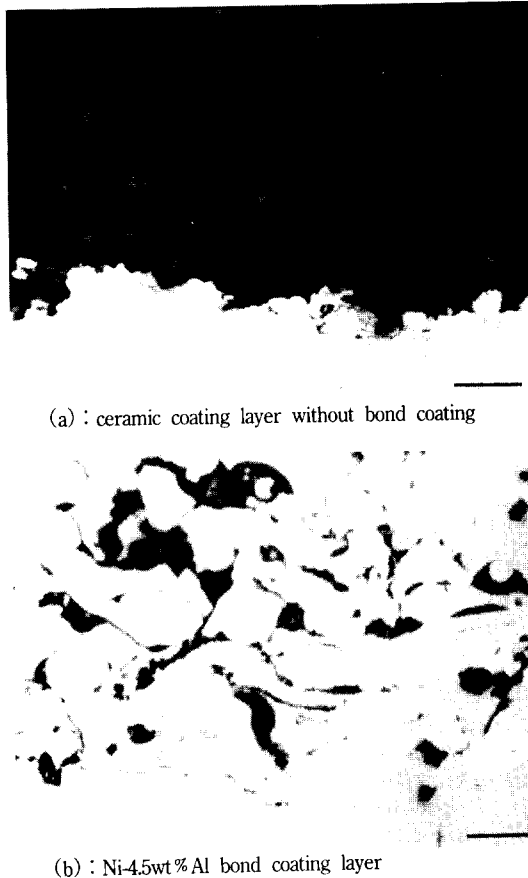


Fig. 3 Optical micrographs of as-sprayed Al_2O_3 ceramic and bond coating layer (bar=25 μ m)

직접 연강 모재에 Al_2O_3 세라믹 coating된 시편의 단면에 대한 광학현미경 조직사진을 보여준다. Al_2O_3 세라믹 입자(splat)들 사이의 결합력이 매우 약하여 절단과 연마 과정에서 심하게 떨어져 나간 것을 볼 수 있다. 관찰되는 세라믹 입자(splat)들 역시 용융이 충분치 못하여 구형을 그대로 유지하고 있는 경우가 많이 보인다. 이러한 현상은 bond coating층이 있는 경우도 마찬가지였다. 이런 상태에서 Al_2O_3 세라믹의 특징인 내마모 내부식성을 기대하는 것은 불가능한 실정이다. Fig.3(b)에서 bond coating층은 비교적 잘 발달된 입자(splat)들로 구성되어 있으나 일부 미용융 상태로 coating된 구형입자들도 관찰된다. Bond coating층의 입자(splat)들은 Ni 고용체로 구성되어 있으며, 입자(splat)들 주위로 oxide string으로 존재하고 있다. 또한 bond coating층 내에서 Ni alumide나 Al

oxide로 보이는 입자들이 관찰된다⁷⁾.

Fig.4는 bond coating없이 연강모재에 직접 Al_2O_3 세라믹 coating한 시편의 내마모성과 내부식성을 간단히 평가한 결과를 보여준다. (a)는 용사한 그대로의 Al_2O_3 세라믹 coating면을 보여 준다. (b)는 내부의 15 mm ϕ 원 주위는 모두 masking한 후 alumina grit를 60 psi의 압축공기와 함께 40cm 거리, 45 $^\circ$ 각도에서 40초간 blasting한 상태를 보여 준다. Al_2O_3 세라믹 coating층이 거의 완전히 벗겨졌음을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 gas flame 용사에 의해 내마모성을 얻는 것은 기대할 수 없다. (c)는 bond coating을 하지 않은 시편을 수도물에 10일 동안 담그어 둔 후 표면상태를 보여준다. Al_2O_3 세라믹 coating면 전반에 걸쳐 내부로부터 부식되어 나온 것을 보여준다. 이는 gas flame 용사에 의한 Al_2O_3 세라믹 coating에 의해서는 전혀 내부식성 증가를 기대할 수 없음을 보여주는 것이다. Bond coating을 한 경우에는 10일 동안 수도물에 담그어 둔 시편에서 다만 적은 수의 점 형태의 부식된 흔적을 발견할 수 있어서 내부식성 면에서는 크게 개선되었음을 보여 주었다.

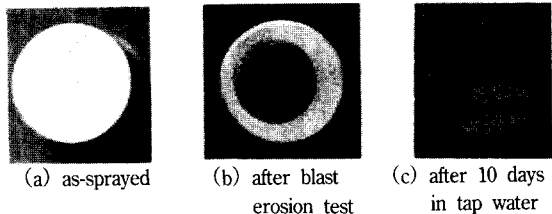


Fig. 4 Results of the wear and corrosion test

3.2. 용융침투

용융합금이 Al_2O_3 세라믹 coating층의 기공을 잘 침투하려면 용융합금이 Al_2O_3 세라믹을 완전히 wetting할 수 있어야 한다. Fig.5에는 Cu에 Ti의 함량을 달리하여 첨가한 합금에 의한 Al_2O_3 세라믹 coating면 위에서 용융 및 wetting거동을 보여 준다. 순수 Cu 금속은 Al_2O_3 세라믹 coating에 전혀 wetting되지 않아서 처음 약 13mm직경으로 도포된 Cu 금속이 표면 장력에 의해 수축되어 거의 완전 구형이 되었다(a,e). 6.5at%와 20at%Ti이 첨가된 합금들의 경우는 wetting은 일어났으나 spreading까지는 일어나지 않았다(b,c,f,g). 그러나 Cu-50at%Ti 합금에 의해서는 완전히 wetting되어 spreading이 일어났다(d,h).

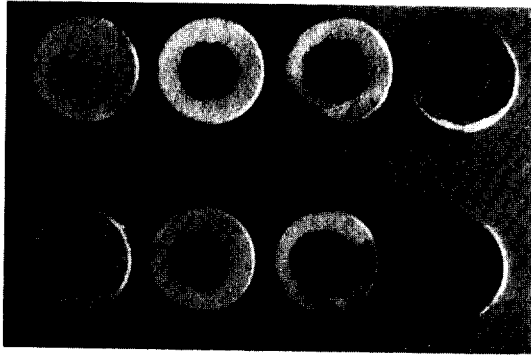
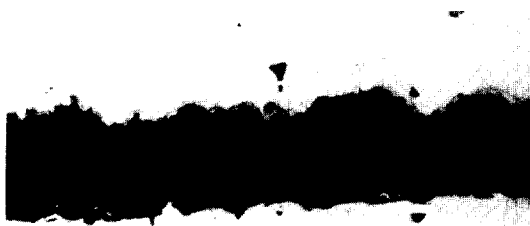


Fig. 5 Melting and wetting behavior of Cu-Ti alloys on Al₂O₃ ceramic coating
 a, e : pure copper
 b, f : Cu-6.5at%Ti alloy
 c, g : Cu-20at%Ti alloy
 d, h : Cu-50at%Ti alloy
 a-d : with bond coating
 e-h : without bond coating



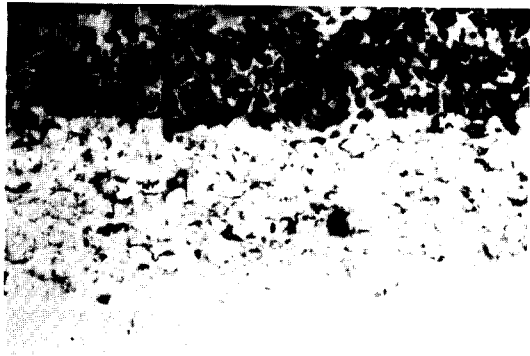
(a) Cu-20at%Ti alloy



(b) Cu-20at%Ti alloy



(c) Cu-50at%Ti alloy



(d) Cu-50at%Ti alloy

Fig. 6 Microstructures of the coating layers penetrated by the Cu-Ti alloys(bar=100μm)
 a, c : without bond coating
 b, d : with bond coating

Fig.6(a,b)에서 Cu-20at%Ti 합금의 용융침투 결과 단면조직사진을 보여 준다. 표면 부근의 영역에서만 Al₂O₃ 세라믹 coating층의 기공들 사이로의 침투가 약간 일어났다. 그러나 Al₂O₃ 세라믹 coating층을 따라서 완전히 균열되었다. 이것은 냉각과정에서 Cu-Ti합금의 수축에 의한 열응력을 견디지 못하고 가장 취약한 Al₂O₃ 세라믹 coating층을 따라서 박리된 것으로 보인다.

Fig.6(c,d)은 Cu-50at%Ti 합금의 용융침투 결과 단면조직사진을 보여 준다. Al₂O₃ 세라믹 coating층의 기공들 사이에 Cu-Ti 합금이 매우 잘 침투하여 우수한 복합 coating 층을 이루고 있다. 연강모재에 직접 Al₂O₃ 세라믹 coating한 경우 Cu-50at%Ti 합금에 의한 복

합화는 매우 잘 되었으나 일부 균열이 발생하였다. 반면 bond coating 처리한 경우에는 복합 coating층의 미세조직도 매우 우수하였으며 균열은 전혀 발견되지 않았다.

3.3. 복합 coating층의 미세조직 분석 및 내마모성 평가

3.3.1. 복합 coating층의 미세조직분석

Bond coating층을 가지는 Al_2O_3 세라믹 coating층에 Cu-50at%Ti 합금을 용융침투시킨 경우 우수한 복합 coating층을 얻었다. 따라서 Cu-50at%Ti 합금에 의해 제조된 복합 coating층에 대해서 전자현미경(SEM/EDX) 및 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 성분분포와 상분석을 수행하였다. Fig.7에서는 Cu-50at%Ti 합금에 의해 Al_2O_3 세라믹 coating층을 복합화시킨 시편의 전반적인 미세구조를 보여주는 SEM 조직사진이다. 복합 coating층 뿐만 아니라, 복합 coating층/bond coating층 계면과 bond coating층/연강모재 계면 역시 매우 잘 형성되어 있다.

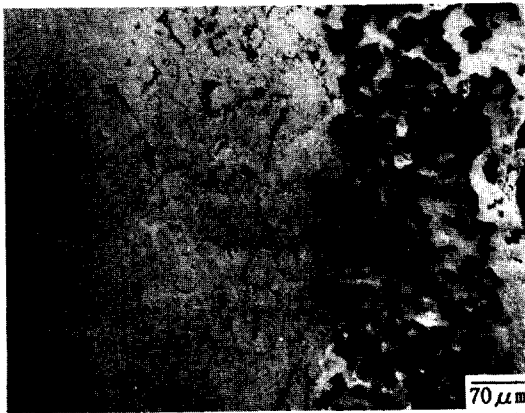
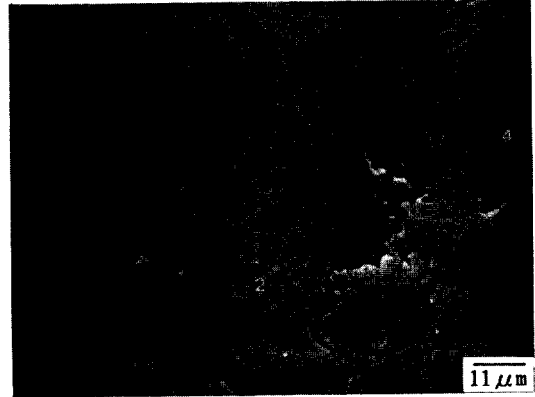


Fig. 7 SEM micrograph showing the coating layers composed by the penetration of the Cu-50at%Ti alloy

Fig.8(a)는 bond coating층과 연강 모재와의 접합 계면을 보여 준다. 접합계면은 미세구조상 거의 구분하기 어려운 정도로 접합상태가 양호하다. 더구나 Cu와 Ni은 완전 고용체이기 때문에 계면의 화학적 연속성을 부여하여 높은 계면접합강도를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. Bond coating층 내부에서도 입자(splat)들 사이에 연속적으로 존재하였던 산화물 string



(a) bond coating and the interface with substrate



(b) composite coating and the interface with bond coating

Fig. 8 Microstructure of the coating layers and their interfacial region improved by the penetration of Cu-50at%Ti alloy

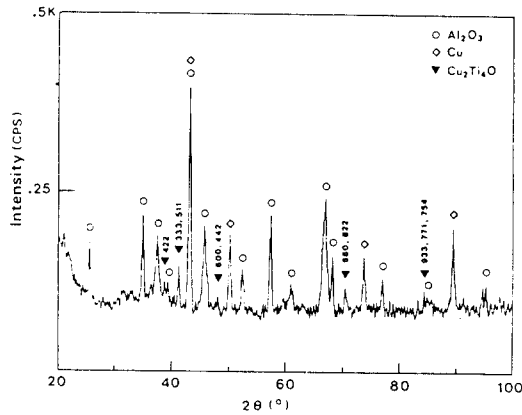
들은 부서져서 불연속적으로 변하였으며 매우 양호한 미세조직을 보여 주었다. Fig.8(b)에서는 bond coating층에 인접한 복합 coating층의 미세조직을 보여 준다. 복합 coating층은 3개의 상(5,6,7)으로 뚜렷이 구분되어 있다. Table 3에서는 각각의 상들에 대한 EDX 성분분석 결과를 보여준다. 성분분석 결과로부터(7)은 Al_2O_3 세라믹이며, (5)는 Cu 고용체임을 알 수 있다. (6)은 Ti과 Cu를 주성분으로 하는 반응상임을 알 수 있다. 이 반응상은 기공이나 미접합된 Al_2O_3 세라믹 입자(splat)들 사이로 치밀하게 침투하여 있다. 이러한 반응상들은 Al_2O_3 세라믹입자(splat)들을 그물형태로 서로 강고히 결합시키고 있다. Bond coating층과 복합 coating층 사이의 계면 역시 접합상태가 매우 양호하다. 또한 양쪽의 coating층 사이에는 상

Table 3 Chemical composition by EDX at positions indicated in Fig.8 (at%)

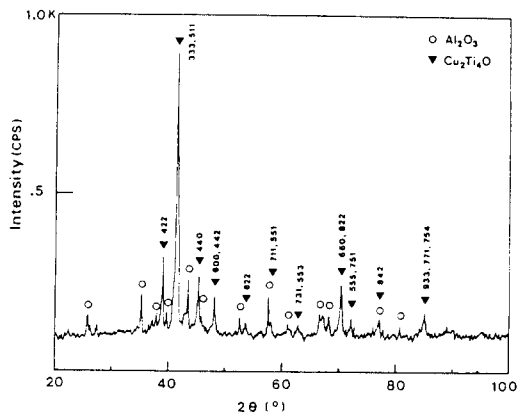
	1	2	3	4	5	6	7
Al	88.77	3.63	78.93	7.45	8.72	13.90	98.91
Ti	—	—	—	—	0.53	49.94	0.24
Cu	—	—	—	—	90.75	27.43	0.86
Fe	1.23	0.89	5.33	0.34	—	—	—
Ni	10.00	95.48	15.73	92.09	—	8.72	—

당한 확산이 일어나서 강한 화학적 결합을 하고 있음을 알 수 있다.

이 반응상을 분석하기 위하여 Cu-20at%Ti 합금과 Cu-50at%Ti 합금에 의해 제조된 복합 coating 층들에 대해 XRD 분석을 실시하였다. Cu-50at%Ti 합금에 의해 제조된 시편은 표면의 Cu-Ti 합금을 grinding에 의해 제거시킨 후 복합 coating층에 대해 XRD 분석을



(a) Composed by the Cu-20at%Ti alloy



(b) Composed by the Cu-50at%Ti alloy

Fig.9 XRD analysis results for the composite coatings

하였다. 반면 Cu-20at%Ti 합금에 의해 제조된 시편은 Al₂O₃ 세라믹 coating층을 통해 박리가 일어났다. 따라서 이 시편은 박리된 coating층의 Al₂O₃ 세라믹 coating면에 대해서 XRD 분석을 실시하였다. 그 결과는 Fig.9에서 보여준다. Fig.9(a)에서 Cu-20at%Ti 합금에 의한 복합 coating층은 Al₂O₃ 세라믹과 Cu금속외에 Cu₂Ti₄O의 suboxide 형태의 반응생성물이 존재하였다. Fig.9(b)의 Cu-50at%Ti 합금에 의한 복합 coating 층은 20at%Ti의 경우와 비슷하나 Cu 금속의 회절선은 완전히 사라지고 Cu₂Ti₄O상의 회절선이 크게 증가하였다. Table 4에는 측정된 각 회절선을 면간거리로 환산한 결과를 JCPDS자료와 비교하였다. Cu₂Ti₄O상은 잘 알려진 화합물이 아니며, 결정학적 자료외에 열역학적인 자료나 물성에 대한 자료가 거의 없다. Cu₂Ti₄O상은 결정구조가 cubic이고 O_h-Fd3m의 symmetry를 갖으며, unit cell당 112개의 원자갯수를 가지는 매우 복잡한 결정구조를 갖는다. 그러나 grinding의 어려움으로 미루어 보아 경도가 높은 재료임을 알 수 있었다.

Table 4 Comparison of XRD data in this experiment with JCPDS data for the Cu₂Ti₄O phase

Crystal planes	This work		JCPDS		Δd(Å) (d _c - d _j)
	d _c (Å)	I/I ₁₀₀	d _j (Å)	I/I ₁₀₀	
422	2.306	37	2.326	60	-0.020
333,511	2.174	100	2.194	100	-0.020
440	1.997	30	2.017	60	-0.020
600,442	1.885	24	1.902	40	-0.023
622	1.703	15	1.718	20	-0.015
711,551	1.583	17	1.598	40	-0.015
731,553	1.474	15	1.485	20	-0.011
660,822	1.335	28	1.347	80	-0.012
555,751	1.306	17	1.320	40	-0.014
842	1.233	17	1.245	40	-0.012
933,771,754	1.137	18	1.149	80	-0.012

3.3.2. 내마모성의 평가

내마모성의 평가는 grit blasting M/C를 이용하여 BET(Blast Erosion Test) 실험을 수행하였다. 각 형상의 alumina grit를 사용하여, 거리 42cm, 각도 45°, 압력 57psi하에서 30초 동안 blasting한 후 무게감소로서 내마모도를 평가하였다. 세라믹 coating층에서는 무게감소의 역수와 Vickers 경도 사이에는 직선적인 비례관계가 있다고 보고되어 있다⁸⁾. 또한 경도와 내마모성 역시 직선적인 관계를 가지기 때문에 BET시

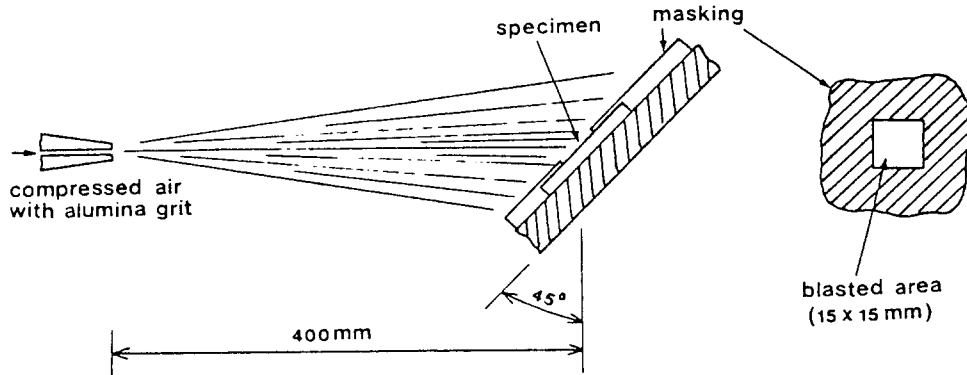


Fig. 10 Schematic diagram showing blast erosion test

Table 5 Experimental condition and results of blast erosion test for Al_2O_3 ceramic coatings by the various methods

method	result	blasting conditions				weight loss (mg/cm^2)
	grit	pressure(psi)	distance(cm)	angle($^\circ$)	time(sec)	
gas flame sprayed	alumina	57	42	45	30	41.94 ± 2
composed by Cu-50at%Ti alloy	〃	〃	〃	〃	〃	0.72 ± 0.2
plasma sprayed	〃	〃	〃	〃	〃	1.78 ± 0.3

험에 의한 무게감소 값은 내마모성의 척도로 삼을 수 있다. 내마모성의 측정방법과 측정결과는 각각 Fig.10와 Table 5에서 나타내었다. Gas flame용사된 그대로의 상태에서는 시험결과 대부분의 Al_2O_3 세라믹 coating층이 떨어져 나갔다. 이러한 상태에서 내마모성을 가대하는 것은 어렵다. 반면 Cu-50at%Ti 합금에 의해 복합화 시킨 coating면은 blasting후 표면에 흔적이 남는 정도이며 무게감소는 $0.72mg/cm^2$ 로 거의 없었다. 이것은 Al_2O_3 세라믹 용사분말을 plasma 용사 coating한 시편에 대해 동일한 blasting 조건에 의해 실험했을 경우 $1.78mg/cm^2$ 정도의 무게감소가 발생한 것과 비교할 때, 상당히 우수한 내마모 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

4. 결 토

Gas flame 용사만에 의한 Al_2O_3 세라믹 coating층은 내마모, 내부식성 면에서 전혀 기능을 발휘할 수 없었다. Cu-Ti합금에 의해 용융 침투시키는 방법에서 20at%Ti이하를 가지는 합금의 경우에는 Al_2O_3 세라믹 coating층의 기공을 충분히 침투하지 못하였다. 이와 같이 Cu-Ti합금의 Al_2O_3 세라믹 coating층을 충분히

침투하지 못하는 경우 냉각과정에서 발생하는 열응력을 견디지 못하고, 가장 취약한 Al_2O_3 세라믹 coating층을 따라 박리가 일어났다. 반면 Cu-50at%Ti 합금을 용융 침투시킨 경우는 Al_2O_3 coating면 위를 완전히 spreading하였다. 미세조직 관찰결과에서 보면 Cu-Ti합금은 Al_2O_3 세라믹 coating층의 기공뿐만 아니라 미접합부나 미세균열까지 완전히 밀봉시켰다.

Al_2O_3 세라믹coating층으로 침투한 Cu-20at%Ti 합금과 Cu-50at%Ti 합금은 Al_2O_3 세라믹 반응하여 Cu_2Ti_4O suboxide을 생성하고 나머지는 Cu상으로 잔존하였다. 이 Al_2O_3 상과 Cu_2Ti_4O 상으로 구성되는 복합 coating층은 우수한 미세조직과 내마모성을 가졌다. M. Naka 등은 Cu-50at%Ti 합금에 의한 Al_2O_3 세라믹의 접합에서 서로 반응에 의해 계면에서 TiO_x 상과 $(Al, Ti)_2O_3$ 상의 생성을 보고 한 바 있다. 그러나 Al_2O_3 세라믹과 Cu-50at%Ti 합금의 반응에 의한 Cu_2Ti_4O 상의 생성에 대해서는 현재까지 보고된 바 없으며 매우 흥미로운 결과이다.

Cu_2Ti_4O 상의 생성기구에 대해서 알기 위해서는 Cu-Ti-O 3원계 상태도나 Cu_2Ti_4O 상의 생성자유 energy와 Al, Cu, Ti, O등의 용해 자유 energy 등에 대한 열역학적 자료들이 필요하다. 그러나 현재로서 관련 자료들이 거의 없는 상태이다. EDX 분석결과 Al은 Cu_2Ti

Al₂O₃ 상에 고용된 형태로서 존재하며, XRD 분석결과 Al로 구성되는 다른 반응상은 존재하지 않았다. 따라서 Al₂O₃ 세라믹은 Cu-Ti용융합금과 반응하여 oxygen의 공급원으로만 작용한다고 볼 수 있다. Cu₂Ti₄O 상은 suboxide 형태로서 생성의 자유 energy는 크지 않을 것으로 생각되나, Cu-Ti합금의 주성분인 Ti에 대한 Al과 산소의 고용도가 매우 크기 때문에 이와같은 suboxide가 생성될 수 있는 것으로 보인다¹⁰⁾.

재료의 부식성은 엄밀히 어떠한 부식성 환경에 놓여지는가에 따라 상당히 달라진다. 그러므로 재료의 적용환경에 따라서 적당한 부식성 분위기 하에서 시험되어야 한다. 본 연구에서는 특정부품의 개발목적이 아니라 복합화 방법에 대한 연구이기 때문에 부식속도의 측정과 같은 정량적인 평가는 하지 않았다. 다만 비교목적으로 수도물에 담그어 둔 후 표면의 부식상태를 관찰하였다. Cu-50at%Ti 합금에 의해 복합화시킨 시편은 수도물에 20일 경과 후에도 전혀 표면상태가 변화되지 않았다. 미세조직으로 보아 Cu₂Ti₄O 상은 Al₂O₃ 세라믹 입자(splat)들 사이의 기공이나 미세균열들을 치밀하게 채우고 있기 때문에 더 이상 상온에서 수용액에 의한 부식은 일어나지 않을 것으로 보인다.

이러한 Cu-Ti 합금과 유사하게 Ag-Cu-Ti, Ag-Ti, Ni-Ti합금등도 세라믹에 대한 반응성이나 젖음성이 우수하기 때문에 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한 Cu₂Ti₄O 상의 물성과 고온 내산화성에 대한 연구가 앞으로 진행되어야 할 것이다.

5. 결 론

Gas flame 용사만에 의해 Al₂O₃ 세라믹 coating을 하는 경우 전혀 내마모 내부식 특성을 가질 수 없다. 따라서 본 연구의 목적은 Al₂O₃ 세라믹 coating층을 Cu-Ti합금을 이용하여 복합화시켜 내마모-내부식성을 향상시키고자 하였다. 연구의 결론은 다음과 같다.

1) Cu-Ti합금에서 20at%Ti이하에서는 Al₂O₃ 세라믹 coating층의 기공내로 충분히 침투할 수 없었다. 그러나 Cu-50at%Ti 합금은 Al₂O₃ 세라믹 coating층의 기공이나, 미 접합부 미세균열내로 완전히 침투하였다.

2) 이러한 Cu-Ti합금을 용융침투시키기 위한 진공열처리 과정은 bond coating층의 미세조직 뿐 아니라 세라믹 coating층/bond coating층 사이의 계면과 bond coating층/연강모재 사이의 계면의 미세조직을 크게

개선시켰다.

3) 복합 coating층에는 Cu-50at%Ti 합금과 Al₂O₃ 세라믹과 반응에 의해 Cu₂Ti₄O suboxide가 생성되었으며, 이 Al₂O₃상과 Cu₂Ti₄O상으로 구성되는 복합 coating층은 우수한 미세조직과 내마모-부식성을 가졌다.

후 기

본 연구는 과학기술처에서 시행한 일반출연연구사업의 연구결과이다.

참 고 문 헌

- 1) 佐佐木良次, 吉岡壽扇:セラミックス溶射の現状と將來, 溶射技術, vol.8, (1988), pp.44-49
- 2) 堺英輔, 納富啓: フラズマ溶射技術の應用, 日本溶接學會誌, 第54卷, (1985), pp.164-168
- 3) Thermal Spraying, Practice, Theory, and Application, American Welding Society, Inc., 1985
- 4) Y.Arata, A.Ohmori, G.Q.Zhou and J.Xue: Studies on corrosion behavior of ceramic sprayed stainless steel, Trans. JWRI, vol.13, (1984), pp.27-33
- 5) M.G.Nicholas, T.M.Valentine & M.J.Waite: The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements, J.Mater. Sci., vol.15, (1980), pp.2197-2206
- 6) A.J.Moorhead & H.Keating: Direct brazing of ceramics for advanced heavy-duty diesels, Welding J., vol.65, no.10, (1986), pp.17-31
- 7) 李炯根 外: 溶射法에 의한 zirconia ceramic coating에 대한 研究, 大韓熔接學會誌, 第7卷, 第2號, (1989), pp.25-34
- 8) Y.Arata, A.Ohmori, J.Morimoto & M.Kishida: The present state of ceramic spraying in Japan, Proc. 7th ICVM, Tokyo, Japan, 1982, pp.313-322
- 9) M.Naka: Intermediary layer of titanium oxide in Al₂O₃/Cu joint using amorphous Cu-Ti filler metals, Trans. JWRI, vol.12, (1983), pp.145-148
- 10) R.E.Tressler: Reactivity and interface characteristics of titanium-alumina composite, J.Mater. Sci., vol.8, (1973), pp.151-157