

규칙화된 Fe-Al계 금속간 화합물의 산화특성과 미끄럼 마모거동과의 관계에 대한 연구

김형일* · 김용석*

A Study on the Relationship between Oxidation and Sliding Wear Behavior of Ordered Fe-Al Intermetallic Alloys

Hyoung-Il Kim and Yong-Suk Kim

Abstract

The relationship between oxidation and sliding wear behavior of Fe-28 at.% Al alloys with B2 ordered structure has been investigated. Sliding wear tests of the alloys have been carried out under various environmental conditions using a pin-on-disk wear tester. The wear rate of the ordered alloys in an oxygen atmosphere was found to be much lower than that in an argon atmosphere. SEM observations of cross-sections of the ordered alloys tested in an oxygen atmosphere showed that Fe_2O_3 oxides formed on the wearing surface. The oxide layer prevented direct contact of the two mating materials and, therefore, improved wear resistance of the Fe-Al intermetallic alloy. It was found that the surface Al_2O_3 oxide layer, which provides good oxidation resistance and improved mechanical properties, broke down easily and did not function properly as an oxidation barrier.

Key Words : Fe-Al, Intermetallic Alloy, B2 structures, Sliding Wear, Oxidation, Fe_2O_3 , Al_2O_3

1. 서론

낮은 원자재 비용과 상당히 높은 비강성 및 비강도, 우수한 내산화성과 내황화성 그리고 내부식성을 가지고 있는 규칙화된 Fe-Al계 금속간 화합물은 매우 극심한 분위기 하에서의 고온재료로서 그 활용이 기대되어지고 있다[1,2]. 따라서 지금까지 규칙화된 Fe-Al계 금속간 화합물의 산화거동에 관한 연구는 많이 행하여져 왔다[3-5]. Fe-Al계 금속간 화합물은 산화분위기 하에서 안정한 $\alpha-Al_2O_3$ 산화층이 표면에 우선적으로 형성하게 되는데, 이 산화층이 Fe의 산화를 방지하여 Fe-Al계 금속간 화합물의 내산화성을 향상시키는 것으로 보고되어져 있다.

그런데 이러한 산화특성은 Fe-Al계 금속간 화합물의 기계적 성질에도 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 한 예로 대기 중에서 인장시험을 했을 때 이들 합금들은 취성파괴 양상과 낮은 연성을 보이는 반면에, 산소분위기 하에서는 높은 연성을 보이는 것으로 보고되어 있다[6-8].

이는 산소분위기 하에서 재료표면에 안정한 $\alpha-Al_2O_3$ 산화층이 형성되고 이 산화층이 대기중의 수증기와 재료간의 반응으로 인한 수소취화 효과를 사라지게 한 때문으로 설명되어지고 있다. 이상에서 언급한 바와 같이 Fe-Al계 금속간 화합물의 활용처를 고려할 때 여러 분위기 하에서의 마모특성 분석은 필수적이라 할 수 있겠다.

본 연구는 Fe-Al계 금속간 화합물의 미끄럼 마모거동과 산화거동과의 관계를 규명하고자 행하여 졌다. 아르곤, 산소 및 대기 중에서 B2 규칙격자를 지니는 Fe-28 at.% Al 합금의 미끄럼

* 국민대학교 금속재료공학부

마모시험을 행하고 마모 속도를 측정하여 마모특성을 규명하였고, 각 분위기 하에서 마모된 마모면과 마모부스러기를 SEM, EDS 및 XRD로 분석하여 각 분위기 하에서 변화하는 Fe-Al계 금속산화합물의 마모기구를 고찰하였다.

2. 실험방법

실험소재 및 시편

본 연구에는 진공유도용해주조법으로 제조된 Fe-28 at.% Al(이하 Fe28Al로 표기)을 사용하였다. 주조된 ingot을 초기 두께가 25mm가 되도록 절단하여, 1200℃를 시작온도로 700℃를 마무리 온도로 하여 최종두께가 6.5mm인 판재로 열간 압연한 후 두께와 지름이 각각 6mm와 30mm인 disk형태의 마모시편을 가공하였다.

Fe28Al 합금의 열처리에는 Allen과 Cahn의 상태를 기준으로 그 열처리 조건을 도출하여 B2 규칙상을 갖도록 실시하였다. 마모시편은 표면조도가 0.1 μ m가 되도록 미세연마 되었으며 마모시험 전에 충분한 시간동안 아세톤에 세척되었다.

미끄럼마모 시험

미끄럼마모 시험은 pin-on-disk type의 마모시험기를 사용하여 실시하였다. 마모시험기는 분위기를 제어할 수 있도록 chamber 안에 설치되었으며, force gage는 마모시험 중 가해지는 마찰하중을 측정하여 마모시험기에 연결된 컴퓨터에 마찰계수의 변화를 보이도록 고안되었다.

미끄럼마모시험 시 Fe28Al 합금 disk에 대한 마모 상대재로는 경도값이 Hv 845 kg/mm²인 강구(steel ball)가 사용되었다. 마모시험 시 일정한 마모조건을 유지하기 위하여 디스크 시편 상의 마모트랙 반경은 전 시험에서 12mm로, 그리고 미끄럼속도는 0.25m/s, 마모거리는 500m로 일정하게 유지되었다. 실험 분위기가 Fe28Al 합금의 미끄럼 마모거동에 미치는 영향을 규명하기 위하여 아르곤 및 산소 분위기의 챔버 안에서 마모시험을 행하고 대기 중에서의 마모결과와 비교를 하였다. 이 때 마모하중은 200g, 500g 그리고 700g으로 변화되었다.

미끄럼마모속도는 시험 전후의 시편 무게를 0.01mg의 정밀도를 지닌 정밀저울을 사용하여 측정하고, 이를 소재의 이론적인 밀도로 나눈 후,

다시 마모거리로 나누어 계산되었다. Fe28Al 합금의 마모기구규명을 위하여 마모속도 측정과 더불어 SEM과 EDS 그리고 XRD로 마모된 시편표면과 마모부스러기 그리고 마모단면을 관찰하였다.

3. 실험결과

마모속도의 변화

그림 1은 B2 규칙상을 지닌 Fe28Al 합금의 대기, 산소 그리고 아르곤 가스 분위기 하에서의 마모하중에 따른 마모속도의 변화를 보여주고 있다. Fe28Al 합금의 마모속도는 대기, 산소, 아르곤분위기 모두에서 마모하중의 증가와 함께 그 속도가 증가함을 그림 1은 보여준다. 분위기에 따른 마모속도의 변화를 분석해 보면, 아르곤분위기 하에서는 마모하중의 증가에 따라 마모속도가 급격히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 산소분위기 하에서는 마모속도의 증가가 비교적 완만한 것이 관찰되고 있다. 결과적으로 700g의 하중 하에서는 아르곤분위기 하에서의 마모속도가 가장 높게, 그리고 산소분위기 하에서의 마모속도가 가장 낮게 측정되었다. 대기 중에서의 마모속도는 이들 두 분위기 하에서의 마모속도 사이에 위치하는 것을 그림 1은 보여준다. 200g의 낮은 마모하중 하에서는 분위기의 차이에 따라 관찰되는 마모속도의 차이가 미약하나, 하중의 증가에 따라 분위기별 마모속도 차이가 증가

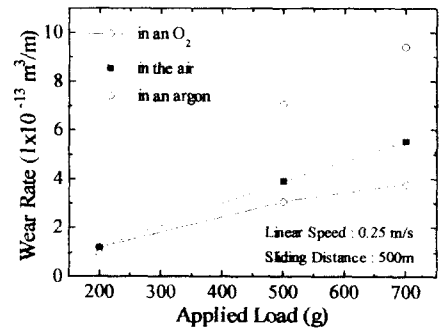


Fig. 1. Variation of wear rates of Fe-28 at.% Al alloys with B2 as a function of applied load. The specimens were tested in different environments; in the air, in an argon and in an oxygen environment.

하고 있다. 하중의 증가에 따라 마모속도의 증가 기울기가 시험분위기에 따라서 달라지는 결과는 Fe-Al계 금속간화합물에서 각 분위기 별로 작용된 주된 마모기구가 달랐음을 보인다. 따라서 각 시편의 마모면과 마모부스러기를 SEM으로 관찰하여 마모기구의 차이를 설명해 보았다.

마모면과 마모부스러기의 관찰

그림 2는 마모하중 700g 하중 하에서 마모 시험된 B2 규칙적자 구조를 지닌 Fe28Al 합금 시편의 마모면과 마모부스러기의 SEM 사진들을 보인다. 아르곤분위기 하에서 마모시험을 행한 Fe28Al 시편의 마모면은 시편 표면부의 변형에 의해 생성된 것으로 여겨지는 판상(flake-like)의 변형층이 매우 활발하게 형성되고 또한 박리되는 것을 보여준다. 이때 관찰되어지는 마모부스러기 또한 변형층의 박리에 의해서 형성된 것으로 여겨지는 얇은 판상 형태를 보여주고 있는데, 이 같은 마모부스러기의 형태는 delamination mechanism에 의해 마모가 진행될 때 생성되는 형태와 동일하다. 이에 반해 산소분위기 하에서 마모시험된 Fe28Al 시편의 마모면은 아르곤분위기와는 달리 판상의 변형층이 전혀 관찰되지 않고, 시편 표면 전체에 걸쳐 비교적 균일하게 형성된 산화층이 보여지고 있다. 또한 깨어진 산화층에 의해 형성된 것으로 여겨지는 groove 또한 표면에서 관찰되어지고 있다. 그리고 마모부스러기도 깨진 산화층의 형태를 보여주고 있다. 대기 중에서 마모시험을 행한 Fe28Al 합금의 마모면은 그 마모속도가 아르곤 분위기와 산소분위기 하에서의 마모속도 사이에 위치했었던 것과 일치하여 변형층의 형성과 산화층의 형성이 복합적으로 작용하여 마모가 진행된 양상을 보여준다. 각 분위기에서의 마모기구의 변화는 각각의 마모단면을 비교해 봄으로써 좀 더 명확히 구분되어 졌다.

마모 단면의 관찰

그림 3은 마모하중 700g 하에서 마모시험된 Fe28Al 합금의 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 보인다. 산소분위기 하에서 시험된 시편의 마모 표면은 매우 고르고, 균열이 전혀 보이지 않는다. 또한 마모 표면 전체에 걸쳐 하얀 층이 비교적 고르게 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이 하얀 층은 EDS 분석 결과 산화층임이 밝혀졌다.

그림 4는 그림 3.(a)를 EDS 분석한 결과를 보여주고 있는데 하얀층에 산소가 집중되어 있음을 잘 보여주고 있다. 이에 반하여 아르곤분위기 하에서는 매우 거친 마모 표면이 관찰되고 산소분위기에서의와 같은 표면 산화층은 관찰되지 않는다. 아르곤분위기 하에서는 또한 표면 직하에 균열이 형성되어 전파되어진 것을 볼 수 있다. 대기 중에서는 마모가 변형층의 형성과 표면 산

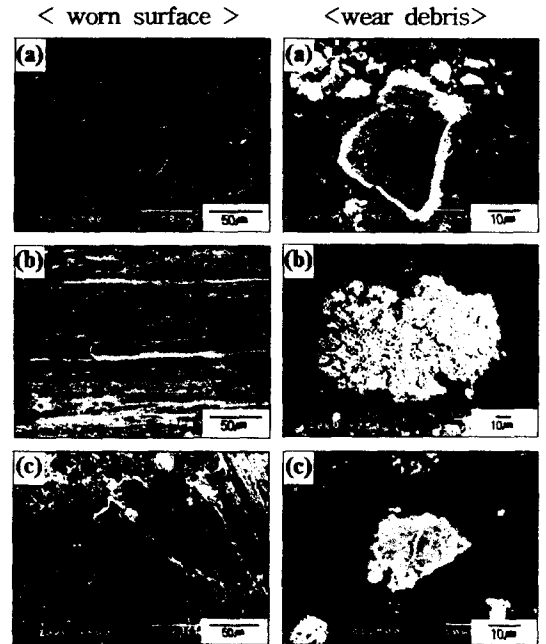


Fig. 2. SEM micrographs of worn surface and wear debris of Fe-28 at.% Al alloys with B2 phase tested at the load of 700g in different environments: (a) in an argon; (b) in an oxygen; (c) in the air.

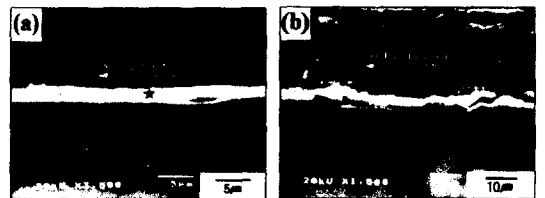


Fig. 3. SEM micrographs of cross-section of Fe-28 at.% Al alloys with B2 phase tested at the load of 700g under different environmental conditions: (a) in an oxygen; (b) in an argon.

화층의 형성이 복합적으로 발생하며 진행된 것을 앞 절에서 보였는데, 마모단면에서도 이 같은 현상을 뒷받침하는 균열과 표면 산화층이 동시에 관찰되고 있다.

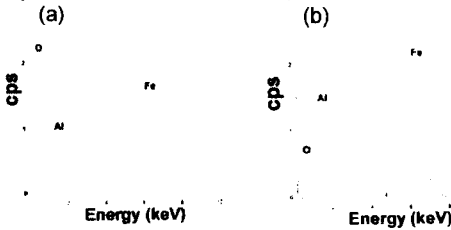


Fig. 4. EDS analysis of the worn surface of a Fe-28 at.% Al alloy tested in an oxygen environment (Fig. 3 (a)): (a) result of point analysis of a point marked as ★ in Fig. 3 (a); (b) whole area analysis of Fig. 3 (a).

4. 고찰

마모하중에 따른 마모속도의 변화와 마모면의 SEM 관찰을 통하여 규명된, Fe28Al 합금의 대기 중에서의 미끄럼마모 과정을 그림 5에 도시하였다. 미끄럼마모가 시작되는 마모 초기에 마모 상대재인 강구(steel ball)에 비해 강도가 낮은 Fe28Al 합금 표면의 돌출부(asperity)들은 쉽게 변형을 하게 되고, 계속되는 반복하중에 의해 이 돌출부들은 파괴된다(그림 5 (a)). 이 과정 중 표면 요철부에서는 마찰에 의한 열이 발생하게 되는데, 산화분위기 하에서 이 열에 의해 Fe28Al 합금 표면에는 국부적인 산화에 의한 작은 산화층이 형성되고, 이들 산화층은 외부하중을 지지하는 큰 산화층으로 점차 성장하게 된다(그림 5 (b)). 두 재료의 직접 접촉이 발생하는 시편표면은 계속되는 반복하중에 의해 소성전단 변형을 하게되어 표면 변형량이 축적되며 표면 직하에 변형을 불균일 분포에 의한 변형을 불연속 부위를 생성시키고, 이들 부위에서 균열이 생성된다. 이들 새로운 균열과 이미 존재하던 균열 및 공공은 계속되는 하중과 변형에 의해 미끄럼 방향과 평행하게 성장을 하며 병합하여 그 길이가 길어진다(그림 5 (c)). 이 같은 과정에 의해 판상의 마모부스러기가 마모 면에 생성되며 마모가 진행된다(그림 5 (d)). 마모 면에서 생성되는 산화층

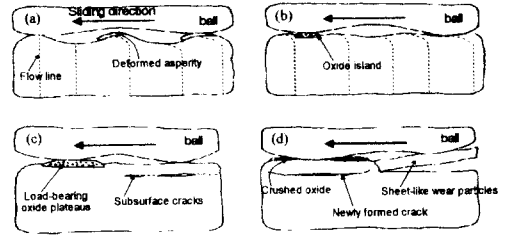


Fig. 5. Schematic diagrams showing sliding wear processes of Fe-Al intermetallic alloys in the air

직하의 기지는 소성 전단변형을 적게 받게 되고 이에 따라 균열의 생성 가능성 또한 낮아지게 된다. 그러나 이들 산화층 역시 일정한 임계 두께까지 성장을 하면, 판 형태 또는 작은 부스러기 형태로 파괴되고, 강구(마모상대재)와 Fe28Al 디스크 시편과의 직접 접촉이 일어나며 표면에는 균열이 발생하게 된다. 이상 설명된 대로 대기 중에서 Fe28Al 합금의 미끄럼마모는 변형층의 형성 및 박리 기구(delamination wear)와 표면산화기구(oxidational wear)가 복합적으로 작용하여 일어남을 알 수 있다. 두 기구가 동시에 마모를 일으키므로, Fe28Al 합금의 미끄럼 마모시의 무게 감량은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta W = \Delta W_D + \Delta W_O \quad (1)$$

식에서 ΔW_D 는 변형층의 형성 및 박리기구에 의한 무게 감량을, ΔW_O 는 표면산화기구에 의한 무게감량을 나타낸다. 일반적으로 변형층 형성과 박리에 의한 마모는 마모속도가 빠른 격렬한 마모(severe wear) 기구로 알려져 있고, 표면 산화기구에 의한 마모는 저속 마모(mild wear)의 기구로 알려져 있다. 따라서, 표면 산화기구가 촉진되는 분위기 하에서는 식 (1)의 ΔW_O 항이 ΔW_D 항에 비해 상대적으로 우세해지며, 마모에 의한 총 무게 감량을 줄일 수 있는 것으로 생각된다.

본 실험 결과에서 관찰된 분위기에 따른 마모 기구의 변화는 이 같은 표면 산화층 형성능력과 관계가 깊다. 아르곤분위기 하에서는 표면 산화층이 형성되지 않을 것이므로 두 재료간의 직접 접촉이 발생하여 마모량이 높게 된다. 하지만 산소분위기 하에서는 표면 전체에 골고루 형성된 표면 산화층이 두 재료간의 직접 접촉을 방해하

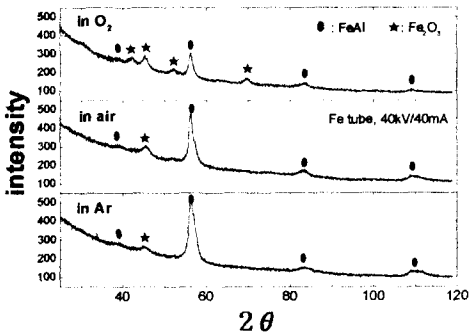


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the wear debris of Fe-28 at.% Al alloys with B2 phase tested at the load of 700g under different environmental conditions.

여 내마모성을 향상시키게 된다. 이와 같은 사실은 각 분위기 하에서의 마모부스러기를 XRD 분석을 해보면 알 수 있다. 그림 6은 그 결과를 보여주고 있다. 먼저 산소분위기 하에서는 Fe_2O_3 가 비교적 다량 관찰이 되어졌으며 대기 중과 아르곤분위기 하에서는 소량의 Fe_2O_3 가 관찰되어지고 있다. 아르곤분위기 하에서 Fe_2O_3 가 관찰되어지는 것은 아르곤분위기에 약간의 산소가 존재했던 것으로 여겨진다. Fe-Al계 금속간화합물의 뛰어난 고온 내산화성을 제공하는 표면 Al_2O_3 층은 관찰이 되어지지 않았는데 양이 매우 작은 때문으로 사료되어진다. 이처럼 Fe-Al계 금속간화합물의 미끄럼마모 시에는 Al_2O_3 층이 쉽게 파괴가 되어 Fe의 산화가 촉진되고 이 산화층이 내마모성을 향상시키는 것을 알 수 있다.

5. 결론

여러 분위기 하에서 B2 규칙격자를 지니는 Fe28Al 금속간화합물의 미끄럼마모 시험을 행하고, 이들 금속간화합물의 미끄럼마모 거동을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 분위기에 따른 Fe-Al계 금속간화합물의 미끄럼마모 시험 결과, 아르곤 분위기 하에서의 마모속도가 가장 높게, 산소분위기 하에서의 마모속도가 가장 낮게 측정되었다.
- (2) 마모면과 마모부스러기, 그리고 마모단면의 SEM 관찰 결과, 아르곤분위기 하에서는 마모면

의 변형과 변형층의 박리가, 산소분위기 하에서는 표면산화에 의해 마모가 진행되는 산화마모 (oxidational wear)가 마모의 주 기구로 밝혀졌고, 대기 중에서는 두 기구가 복합적으로 작용하여 마모가 진행되는 것으로 밝혀졌다.

(3) Fe-Al계 금속간화합물의 뛰어난 고온 내산화성을 제공하는 표면 Al_2O_3 층은 Fe-Al계 금속간화합물의 미끄럼마모 시에는 쉽게 파괴되어 그 역할을 못하는 것으로 밝혀졌다.

후 기

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비 (분야: 신금속)에 의하여 연구되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. U. Prakash, R. A. Buckley, H. Jones and C. M. Sellars : ISIJ International, 31 (1991) 1113.
2. P. F. Tortorelli and J. H. DeVan : Mater. Sci. Eng., A153 (1992) 573.
3. Dingqiang Li and Dongliang Lin : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 460 (1997) 349.
4. James L. S., Joseph D and Darrell J. G. : Oxid. Met., 34, Nos.3/4 (1990) 259.
5. Xu C. H. and Gao W. : Corrosion Science and Protection Technology, 8, No.1, Jan. (1996) 26.
6. C. T. Liu, E.H. Lee and C. G. McKamey : Scr. Metall., 23 (1989) 875.
7. C. T. Liu : Scr. Metall., 27 (1992) 25.
8. N. S. Stoloff and C. T. Liu : Intermetallics, 2 (1994) 75.