

## 가스용사에 의한 Ni-Cr 基 自溶性合金 溶射層의 特性에 미치는 溶射條件의 影響

배종규, 박경채, 정인상  
慶北大學校 工科大學 金屬工學科

### Effect of Spraying Conditions in Flame Spraying of Ni-Cr Base Self Fluxing Alloy on Mild Steel\*

Jong-Kyu Bae, Kyeung-Chae Park and In-Sang Chung

Department of Metallurgical Engineering  
Kyungpook National University, 702-701, Korea

It has been investigated that the optimum spraying conditions, such as, spraying distance, fusing temperature and fusing time, etc, in a Ni-Cr base self fluxing alloy sprayed on the mild steel substrate by oxygen-acetylene flame spraying. Sprayed specimens on various conditions were fused in a vacuum furnace and the properties of them were evaluated by shear strength, surface hardness and microstructure. The results obtained were as follows.

The optimum spraying conditions for excellent coating layer are obtained under spraying distances, fusing temperature and fusing time ; 180 ~ 240mm, 1050 ~ 1100°C and 15 ~ 30 min, respectively.

The adhesive strength and surface hardness of the as sprayed specimens were very low by mechanical bonding, but those of the sprayed and fused specimens were largely improved by metallurgical bonding because of the diffusion layer during fusing process.

The carbides and borides and formed in the sprayed coating layer and densification of the layer was resulted from the elimination of pores and oxides.

The hardness of sprayed coating layer, particularly in the high temperature, was superior to ordinary tool steels.

## 1. 서 론

용사법은 금속 또는 세라믹등을 고온의 열원을 이용하여 용융 또는 반응용상태로 고속분사시켜 소재표면에 소정의 피막을 형성시키는 표면가공기

술의 일종이다. 이 방법은 처음부터 안정된 열원 확보와 용사재료 공급속도의 불균일 등으로 보수용접 분야에만 한정되었으나, 60년대 이후 장비와 용사기술 및 용사재료 제조기술의 발전에 의해 응용분야도 점차 확대되고 있다.

용사법에는 열원에 따라 가스 용사법 (flame spraying), 아아크 용사법 (arc spraying), 플라즈마 용사법 (plasma spraying), 가스폭발 용사법 (detonation flame spraying)과 선폭 용사법 (wire explosion spraying) 등이 있으며,<sup>1,2)</sup> 용사재료로는 분말이나 선재, 봉상으로 제조된 금속 및 자용성 합금, 세라믹 등이 사용되고 있다.<sup>3)</sup>

이 방법에 의한 용사피막은 여러가지 독특한 특징을 가지고 있기 때문에<sup>4)</sup> 오늘날 각종 구조물과 기계부품의 표면처리와 마모부품의 보수등에 널리 응용되고 있다. 일반적으로 가스/아아크 용사법에 의한 피막에는 5~20% 정도의 산화물이나 기공이 혼입되어, 조직이 치밀하지 못하고 용사층내의 입자상호간의 결합강도와 피막과 소재와의 접착강도가 낮은 결점이 있다. 이와같은 문제점을 개선하는 여러방법중,<sup>5,6)</sup> 본 연구에서는 자용성합금을 연강 소재에 용사시킨 후 재용융처리하는 용사용착법 (spraying and fusing)을 이용하였다.<sup>7)</sup> 이 방법은 용착과정이 분말야금의 액상소결과 비슷하며, 재용융처리로써 용사입자 상호간의 경계가 소멸되고 확산층이 형성되어 접합강도의 증가와 조직의 치밀화가 이루어져 견고한 용사층을 형성하는 효과가 있다.<sup>7,9)</sup> 또한 피막층을 0.5~3mm 정도로 두껍게 할 수 있고 내마모성, 내식성, 내열성 및 내고온산화성이 우수한 용사층을 만들 수 있다.

산소-아세틸렌가스 용사법은 가장 먼저 개발되어 다른 방법에 비해 조작이 간편하고 현지 가공도 용이하며 설비비와 운전비 등이 저렴하여 비교적 양호한 피막성능을 얻을 수 있는 잇점이 있다. 그러나 각종 소재의 사용조건과 목적에 알맞은 용사기술이 확립되어 있지 않으며, 특히 소재와 피막간의 접합강도, 용사층의 표면경화를 향상시키기 위한 적정의 용사조건이 구체적으로 연구되어 있지 않아, 제품의 생산성과 품질향상에 크게 기여하지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 산소-아세틸렌가스를 열원으로, 분말식 용사장치를 이용하여 연강표면에 Ni-Cr 기 자용성합금을 용사시킨 후 재용융처리할 때, 용사거리, 재용융온도와 시간의 변화에 따른 용사

층과 소재와의 접합강도 및 표면경도를 가장 우수하게 얻기 위한 최적의 용사조건을 조사하고 그 용사층의 특성을 조직과 비교 검토함으로써 공업적 이용을 위한 자료를 얻는데 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2-1 용사장치

산소-아세틸렌 혼합가스를 이용한 용사장치는 METCO제품으로 그 원리는 Fig. 1a)와 같고, 용사층은 분말식 5P형으로 Fig. 1 b)와 같다. 송급구를 통해 송입된 용사재료는 노즐로부터 분출하는 가스 불꽃에 의해 용융 또는 반응용상태로 된다. 이 용사입자는 용사거리를 비행한 후 새 용사층을 소재 표면에 형성한다. 이때 가스의 혼합을 1:1 비율로 하여 중성불꽃이 되게 하였다.<sup>10)</sup>

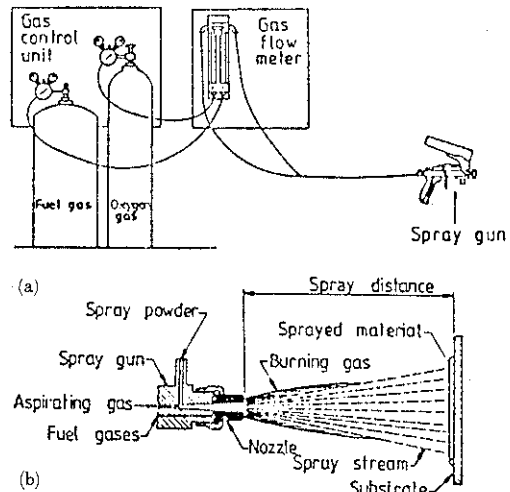


Fig. 1 Schematic diagram of a powder flame spray and spray Gun

Table 1. Chemical composition of sprayed materials

Chemical composition (wt%)								Specific weight	Hardness (Hrc)	Size range (mesh)
Cr	Si	B	Co	Mo	Fe	C	Ni			
16.0	4.0	4.0	3.0	3.0	2.5	0.5	Bal.	7.53	58~62	-120~ -325

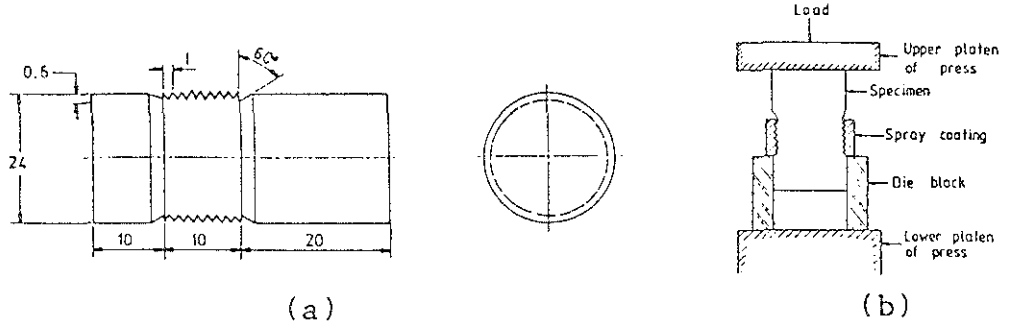


Fig. 2 Shape of specimens a) and shear strength test (b)

## 2-2 용사재료 및 시편준비

용사재료는 -120~+325mesh 범위인 내마모성과 내식성이 우수한, 조성이 Table 1과 같은 Ni-Cr기 자용성합금 분말이다. 이 합금의 B, Si는 용사할 때 생성된 금속산화물과 재용용시 반응하여 저용점의  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  등의 용재를 형성시켜 산화물이나 기공 등을 제거시키는 작용을 하며, 용사층내에는 봉화물등을 형성하여 표면경도, 특히 고온경도를 높이는 특징이 있다.<sup>11-13)</sup>

분말의 형상은 거의 구상이며 균일한 입도분포를 가지고 있다. 한편 소재는 연강(S20C)봉재로, 용사층의 수축력 제거와 접촉면적 증가 등을 위해 표면을 나사가공하였으며<sup>14, 15)</sup> 시편의 형상과 치수는 Fig. 2 a)와 같다.

## 2-3 용사 및 재용용처리

소재의 표면은 탈지 및 산세처리 후 4시간 이내에<sup>16, 16)</sup> 시편 물림대(선반)에 시편과 용사층을 설치하여 용사재료를 공급하지 않은 상태의 가스불꽃으로 표면을 110°C로 예열한 후 Table 2의 조건으로 용사를 실시하였다.

예열온도와 용사표면 온도, 회전속도는 각각 CA 표면접촉식 온도계와 회전속도계로 측정하였다. 또 소재표면과 용사층이 이루는 용사각도는 직각이 되게 유지하였다. 이러한 과정으로 준비된 단계별의 시편 외관은 Photo. 1과 같으며 용사층의 두께는 1.7~1.8mm이다.

용사할 그대로의 용사층에는 산화물과 기공 등이

Table 2. Spraying conditions

Nozzle type	P7-G
O <sub>2</sub> flow rate	34% flow, 138kpa (20Psi)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> flow rate	34% flow, 104kpa (15Psi)
Powder feed rate	120 g/min
Spray distance	60~300mm
Spray angle	90°
Preheating substrate	110°C
Substrate rotating speed	290rpm
Transverse speed	10 cm/sec
Coating thickness	1.7~1.8mm

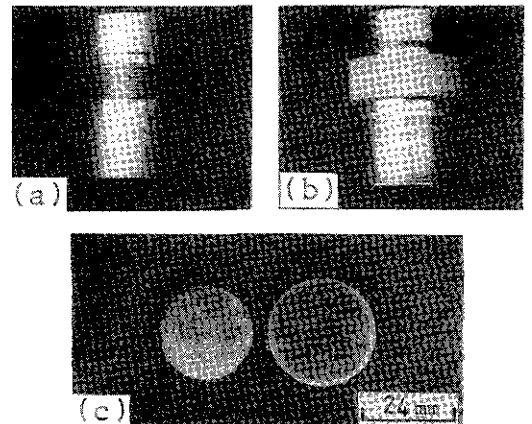


Photo. 1 Change of specimen surface according to spray coating and fusing procedure  
a) before spray coating  
b) sprayed and fused specimen  
c) cross section of fusing specimen

많이 존재하여 기계적 성질이 좋지 않으므로 용사 입자 상호간의 응착이나 용사층과 소재와의 접합강도를 향상시키기 위해 용사 후에  $10^{-2}$  torr 진공상태에서 분당 25°C의 속도로 가열하여 재용융처리하였다.<sup>15, 17)</sup>

850~1150°C에서 30분동안 유지하여 재용융온도의 영향과 1050°C에서 시간에 따른 영향을 조사하였으며, 용사거리를 변화시킨 시편도 1050°C, 30분에서 재용융처리하여 용사거리의 변화가 접합강도에 미치는 영향도 조사하였다.

### 2-4 접합강도시험 및 파단관찰

용사층과 소재간의 접합성을 조사하기 위한 여러 가지 방법중 본 연구에서는 소재의 형상이 봉재인 점을 고려하여 전단강도시험법을 선택하였다.<sup>13, 18)</sup> 재용융처리한 시편은 노냉하여 용사층의 두께가 1.5mm가 되도록 기계가공 하고, Fig 2 b)와 같은 방법으로 만능시험기에서 하중은 0.3mm/min의 속도로 가하여 용사층이 파단될 때의 하중을 점착면적으로 나눈 전단강도를 접합강도로 하였다. 파면은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

### 2-5 조직관찰과 분석 및 경도시험

용사 및 재용융에 의한 용사층내의 조직변화를 조사하기 위해 연마된 시편들을 3%나이트 용액과 무라카미용액으로 부식시킨 다음 광학현미경으로 조직을 관찰하였다. 용사층의 구성성분을 보다 명확히 조사하기 위해 EPMA, SEM, EDS분석을 하였다.

경도는 하중 300g인 미소경도시험기로 용사층을 20개소 측정하여 평균하였다. 또 용사층의 고온경도는 200°C에서 700°C로 가열하면서 하중 150kg의 로크웰 고온경도시험기로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1 용사층의 접합강도에 미치는 용사조건에의 영향

#### 3-1-1 용사거리의 영향

가스용사에서는 열원에 의해 용융된 용사입자의

온도가 용사층의 점착력에 영향을 미친다. 이러한 용사입자의 온도변화에 영향을 주는 인자 중에서 용사거리에 따른 소재와 용사층 사이의 접합강도를 먼저 조사하였다.

용사거리 60~200mm에서 용사한 시편과 용사 후 그것을 1050°C에서 30분 동안 재용융처리시킨 시편의 전단강도는 Fig. 3과 같다. 용사 후 재용융처리하지 않을 때는 전단강도가 0.5~1kg/mm<sup>2</sup> 이하로 아주 낮으나, 재용융처리하면 그것이 11~19kg/mm<sup>2</sup> 으로 크게 증가하는데, 용사거리 180~240mm범위에서 18kg/mm<sup>2</sup> 이상이 되고, 그보다 가깝거나 멀게 되면 감소한다. 용사만을 한 경우에 전단강도가 현저히 낮은 이유는 용사입자가 소재표면에 도달하는 순간에는 용융 또는 반응용 상태이지만 빠른 냉각으로 입자와 소재사이의 점착력과 적층된 입자들 상호간의 결합력이 약한 기계적결합을 이루기 때문이라 생각된다.

그러나 용사 후 재용융처리하면 소재와 용사층 사이의 상호확산으로 용사입자간의 경계 및 기공소멸과 조직이 치밀화되고, 확산 결합을 이루기 때문에

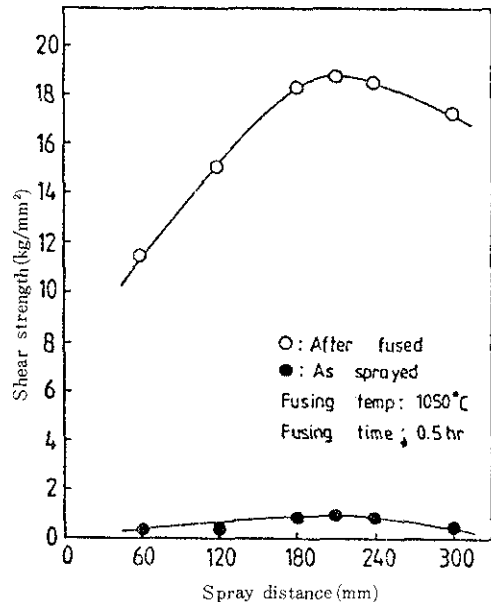


Fig. 3 Relationship between spraying distances and shear strength

전단강도가 크게 증가한다. 용사거리를 비행하는 입자는 소재표면에 충돌하기 직전에 충분한 온도와 비행속도, 적정의 거리를 가져야 우수한 용사층이 이루어진다고 한다.<sup>10)</sup> 따라서 Fig. 3과 같이 용사거리에 따른 접합강도의 차이는 용사입자의 온도와 비행속도, 과열산화등에 기인된다고 생각된다.

Photo. 2는 용사거리 60, 180, 300mm에서 용사하였



(a)



(b)



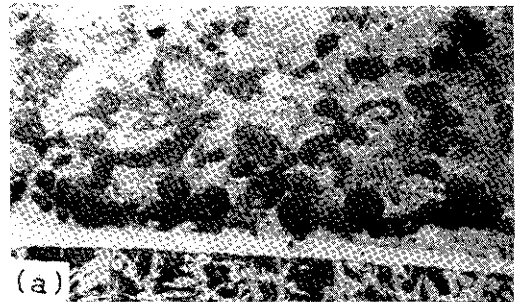
(c)

Photo. 2 Appearance of interface between sprayed deposits and substrate for various spray distances (as sprayed)

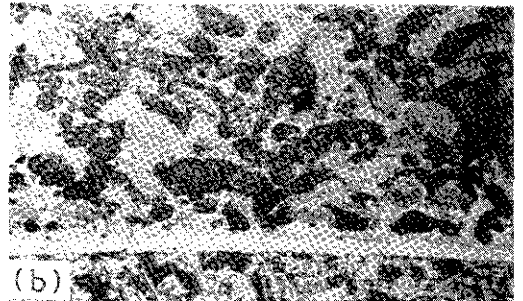
(a) 60mm (b) 180mm (c) 300mm

을때 계면부의 조직사진이다. 용사거리 60mm의 경우는 거리가 너무 가깝기 때문에 용사할 때 소재표면과 적층된 용사입자의 표면이 과열, 산화되어 입자 상호간의 경계가 부분적으로 확인된다. 또 많은 기공과 산화물이 용사층내에 포함되어 있으며 용융 변형되지 않은 입자들도 관찰된다.

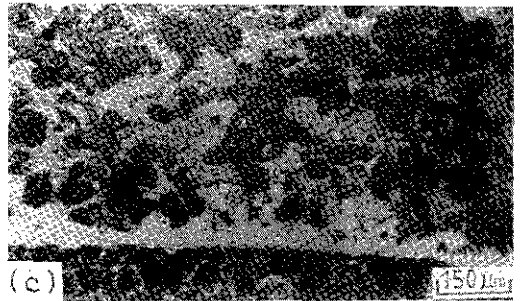
180mm의 경우에는 용사입자가 상당히 변형된 모양을 보이며 입자들 사이의 결합상태가 비교적 양



(a)



(b)



(c)

Photo. 3 Appearance of interface between sprayed deposits and substrate with various spray distances after fusing 1050°C for 30min.

(a) 60mm (b) 180mm (c) 300mm

호한 결합을 이루고 있다. 이 거리에서는 입자가 소재표면에 충돌하기 직전에 충분한 온도와 비행속도를 가진 조건으로 생각된다. 거리가 먼 300mm의 경우는 입자의 표면온도와 비행속도가 크게 감소하여 입자들이 이루는 접촉각이 커지므로 퍼짐성이 나쁜 것을 알 수 있다. 또 대기중에 과다노출로 인해 적층된 입자들 사이에서 기공과 산화물이 많이 관찰되고, 변형되지 않는 모양을 이루어 상호간의 용착 상태가 불완전함을 알 수 있다.

반면에 용사후 1050℃에서 30분 동안 재용융시킨 조직이 Photo.3이다. 앞의 조직에 비해 적층된 입자가 상호융합하여 용사층 내의 기공이 거의 소멸되었고, 용사층 전체의 조직이 균일하고 치밀하다. 또한 소재와의 계면부근의 용사층내에는 석출물들이 존재하지 않는 Ni기 고용체조직의 흰 띠부분이 형성되고 기공등도 없는 확산결합을 이루고 있다.

용사거리 60mm의 경우 용사층의 조직, 특히 흰 띠부분의 경계부근 조직은 불균일한 상태이며 용융입자들 사이의 간격이 좁아 하중을 받으면 이 부분에서 쉽게 파단될 것으로 생각된다. 180mm의 경우에는 용사층의 조직이 비교적 균일하며 흰 띠부분의 폭이 다른 경우보다 좁다. 이것은 입자들이 충분한 비행속도와 온도를 가지며, 계면부근의 용사층내에 기공이나 산화물이 적기 때문으로 판단된다. 300mm의 경우는 계면부근의 용사층에 기공 또는 산화물이 완전히 제거되지 않은 상태로 남아 있고 흰 띠부분의 폭도 넓다. 이와같이 용사한 그대로는 기계적인 결합을 이루고 있으나 재용융처리하면 용사층과 소재가 확산에 의한 야금학적인 결합을 이루게 된다.

Fig.4는 용사중 용사층의 표면온도와 접합강도의 관계를 조사한 결과이다. 그림에서 전단강도는 1050℃에서 30분 동안 재용융 처리한 값으로 실선은 용사층의 접합강도, 점선은 용사표면의 온도를 나타낸다. 용사거리가 증가되면 용사표면의 온도는 감소하여 최대 전단강도를 나타내는 180~240mm의 거리에서 거의 일정한 온도가 된다. 거리가 멀어지면 용사층의 전단강도는 저하하지만, 용사표면의 온도에는 큰 변화가 없다. 이처럼 용사표면의 온도

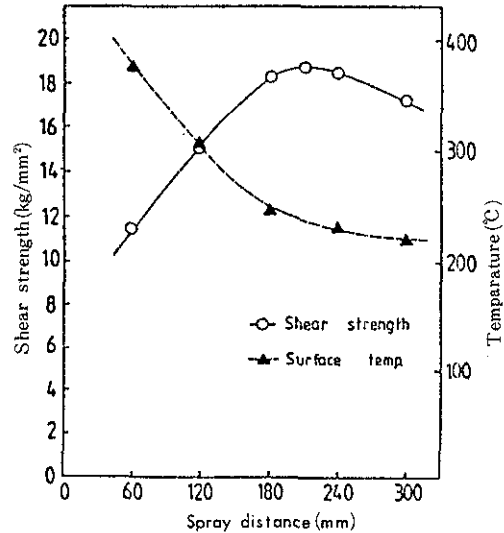


Fig. 4 Relationship between shear strength and temperature of spraying surface during flame spray operation

는 용사거리에 의해 큰 영향을 받고 있다. 용사거리가 가까우면 용사층에 가스불꽃의 압력이 크지만 비행하는 입자가 소재표면으로부터 탈락되는 양이 많아 용착효율이 낮아진다. 이로 인해서 소정의 용사층을 만드는데 필요한 시간이 길어지고 적층된 용사층을 과열산화 시키므로 표면의 온도가 상승한다.

용사거리 180~240mm에서는 입자가 비행하는 동안 입자의 표면을 가열 용융시키는 시간이 길어져 용사입자가 변형하기에 충분한 용융상태로 되므로<sup>13)</sup> 용착효율이 커져서 소정의 용사층을 형성하는 시간이 짧기 때문에 표면의 온도가 낮아진다고 생각된다. 이러한 결과로서 용사거리를 조절하여 용사하는 동안에 용사층의 온도를 250℃이하로 조절하는 것이 접합강도를 향상시키는 수단 중 하나가 됨을 알 수 있다. 따라서 용사시 지나친 과열과 산화를 방지하는 방법을 모색하는 것도 우수한 용사층을 얻을 수 있는 조건이 될 것이다.

### 3-1-2 재용융온도의 영향

재용융처리는 용사층의 치밀화와 소재와의 계면이 야금학적인 결합이 되게 하는 것으로, 처리 온도

와 시간에 따라 용사층의 특성과 접합강도 등이 크게 달라지므로 우선 온도의 영향을 조사하였다.

연강소재 표면을 110°C로 예열한 후 거리 210 mm에서 용사시킨 후, 850~1100°C에서 30분 동안 재용융처리 했을 때의 접합강도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 1050°C까지는 거의 직선적으로 강도가 증가

하는 경향을 보이고 있다. Photo. 4, 5는 위와 같이 처리한 시편의 용사층 계면부근의 단면과 미시적 파단양상을 각각 금속현미경과 주사 전자 현미경으로 관찰한 것이다.

Photo. 4 a)는 850°C의 조적으로, 계면부근과 용사층내에는 비교적 많은 기공과 입자상호간의 경계

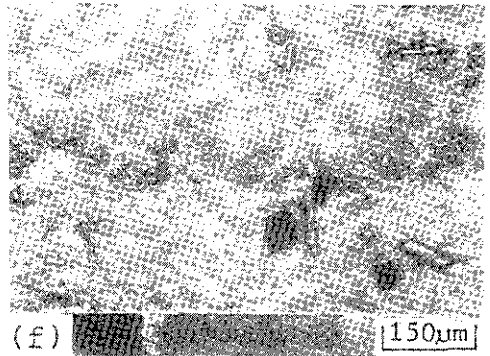
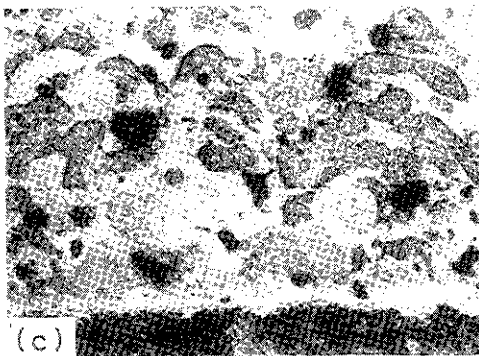
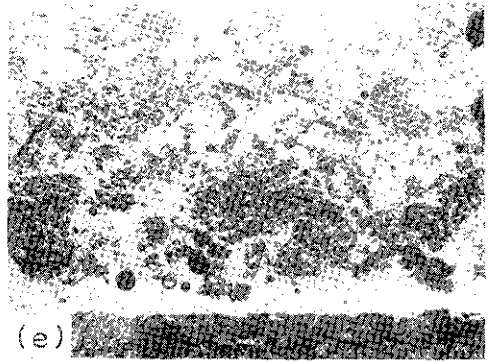
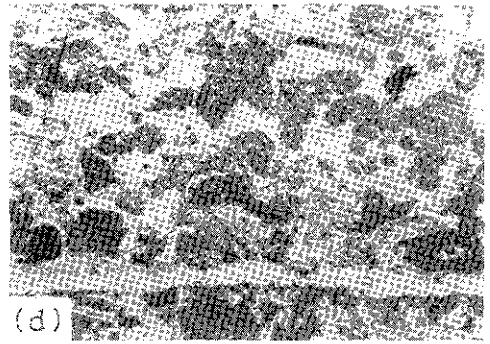


Photo. 4 Microstructures of cross section of sprayed deposits and substrate with various fusing temperatures for 30min. (a) 850°C (b) 950°C (c) 1000°C (d) 1050°C (e) 1100°C (f) 1150°C

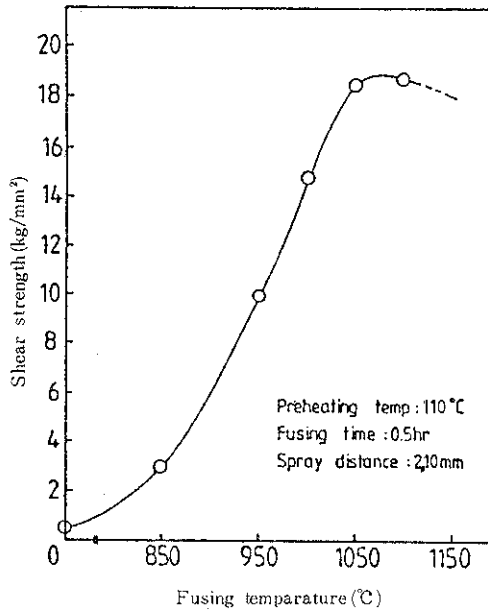


Fig. 5 Dependence of shear strength on fusing temperature

가 남아 있어 용사 그대로의 조직과 거의 비슷하며, 파단후의 파면조직인 Photo. 5 a)를 보면 이를 더욱 분명히 알 수 있다.

Photo. 4 b)는 950°C의 조직으로 a)와 비슷하나 적층된 입자상호간의 경계가 소멸되고 입자의 변형도 점차 일어난다. 계면부근의 용사층에서는 저용점의 Ni-Ni<sub>3</sub>B 또는 Ni 고용체 액상의 형성<sup>19-21)</sup>으로 피막과 소재의 접촉면적이 차차로 증가한다. 파단면의 상태 Photo. 5 b)를 보면 용사층의 기공과 입자간의 틈사이로 액상이 빨려 들어간 흔적이 있으며, 용융된 액상의 내부에는 부분적으로 탄화물이나 붕화물이 형성되어 있다. 850°C와 950°C에서는 모두 소재와 용사층의 접촉면에서 파단된다.

Photo. 4 c)는 1000°C의 조직으로 용사층 내에는 현저한 기공의 감소로 조직이 치밀화되었지만 아직도 기공이 남아 있다. 계면부근의 용사층내에는 석출물이 존재하지 않는 Ni 고용체 조직의 흰 띠부분이 형성되어 야금학적인 결합을 이루기 시작하나, 소재와 용사층의 계면이나 확산층이 명확하지 못하다.

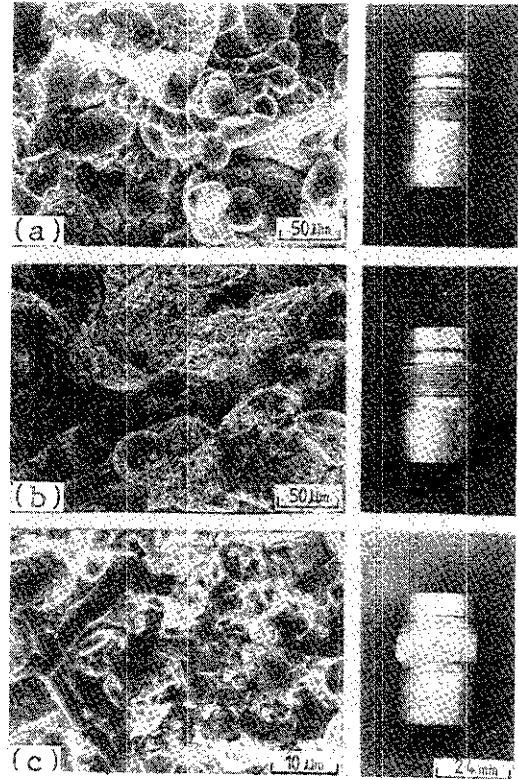


Photo. 5 SEM and Photograph of fracture surface with fusing temperature (a) 850°C (b) 950°C (c) 1050°C

Photo. 4 d)는 1050°C의 조직으로 전단강도가 가장 큰 값을 보이는 조건이다. 용사층내에는 기공이 완전히 소멸되어 조직이 치밀하다. 조직사전에서는 구체적으로 확인되고 있지 않으나 재용융 처리에 의해 생성된 붕화물, 탄화물이나 Si, Fe, Cr등을 고용하는 Ni기 바탕으로 이루어진 조직이 상당히 균일하게 분포되었다고<sup>7)</sup> 생각된다. 또 계면부근의 용사층에는 흰 띠부분이 명확하게 확인되고 있다. 이것은 용사층내에서 생긴 저용점의 액상이 소재와의 계면사이로 용입되어 형성된 조직이라고 생각되며 용사층의 바탕조직과 비슷하다. 이 조직은 소재와의 상호확산으로 형성되었으므로 접합강도를 크게 향상시킨다. Photo. 5 c)에서도 알 수 있듯이 파단은 용사층 내부에서 일어났다. 파단된 소재 표면에서



는 용사층이 많이 부착되어 있고 일부는 용사층내의 탄화물과 바탕조직의 경계부근에서도 파단된다.

그리고 재용융처리 할 때 연강인 소재도 오스테나이트영역으로 가열되기 때문에 용사재료중의 0.5%탄소가 연강쪽으로 확산되어 침탄부가 형성되고 결정립의 조대화도 크게 진전되는데, 이러한 결과는 Photo.6에서 확인될 수 있다.

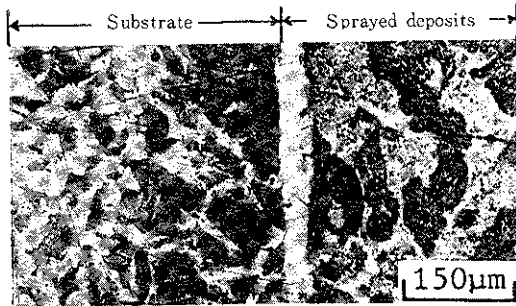


Photo. 6 Microstructure of the carburized layer and grain growth in substrate after fusing at 1050°C for 30min.

Photo. 4 e)는 1100°C의 조직으로 1050°C의 것과의 거의 비슷하나 약간 과열된 조직을 나타낸다. 과열되면 점성이 낮은 액상이 기공내부로 빨려 들어가면서 적층된 입자들을 유동시키고 용사층내에 다소의 기공을 형성하게 된다. 흰 떠부분이 보다 명확하며 1050°C와 마찬가지로 확산에 의한 결합을 이루고 있으나 소재와 용사층의 계면에 뚜렷한 확산층이 관찰되지 않고 소재에서의 침탄층이 커지고 결정립이 조대화 되었다.

Photo. 4 f)는 1150°C의 조직으로서 지나치게 과열되어 완전히 용해된 흔적으로서 소재 계면부근의 흰 떠부분에 형성된 수지상(dendrite)조직도 나타난다. Ni-Cr기 자용성합금의 고상온도는 880°C이고, 액상온도는 1040°C이므로 1150°C에서는 용사층이 거의 용해되어 냉각하는 도중에 수축공이 생긴다. 또한 용사층이 흘러내려서 용사층 두께가 크게 변형되어 소정의 용사층을 만들 수가 없었다.

또 계면에는 뚜렷하고 아주 좁은 확산층이 형성되어 있는데 이러한 계면은 Fe, Cr, Si을 고용한 Ni

고용체 액상과 소재인 fcc의 오스테나이트가 서로 확산하여 이루어진 결과로 추측된다. 용사층내에는 과열로 인하여 큰 탄화물과 붕화물등이 침상 또는 봉상으로 분포해 있고, 지나친 용제작용에 의해 Si와 B량의 결핍등으로<sup>15)</sup> 용사층의 경도가 낮아지게 된 것으로 생각된다. 실제로 1150°C에서 처리된 시편은 용사층이 흘러내려서 소정의 피막을 만들 수가 없었기 때문에 전단시험을 할 수 없었다.

이와 같이 재용융온도를 높이면 Ni-Cr기 자용성 합금층중에 저융점인 Ni-Ni<sub>3</sub>B-Ni고용체의 액상이 형성된다.<sup>19-21)</sup> 이것에 의해서 소재와의 계면이나 용사층의 기공이 채워지며, 이 액상을 통한 확산통로의 제공으로 확산이 빨라진다. 또한 용사층 내에는 규산염이 형성되어<sup>22)</sup> 산화물의 용제작용을 도와 용사층의 조직이 치밀해지고 야금학적인 결합을 이루게 된다고 생각된다. 그러나 너무 지나치게 과열되면 용사층의 표면이 상당히 거칠어지고, 용사층이 흘러내리기 때문에 재용융처리 후의 기계가공에 어려움이 많게 된다. 따라서 접합강도에 해가 되지

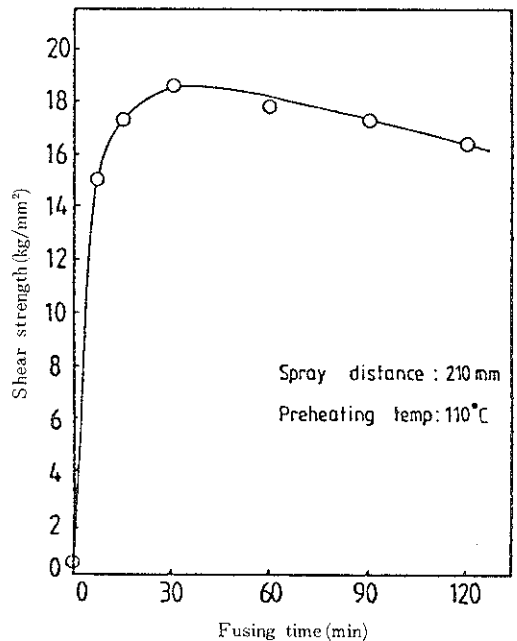


Fig. 6 Dependence of shear strength on fusing time at 1050°C

않는 한도내에서 재용융온도를 1050°C 전후로 낮추는 것이 바람직하다고 판단된다.

3-1-3 재용융시간의 영향

양호한 용사층의 특성을 얻기 위해서는 재용융온도와 마찬가지로 시간을 잘 조절할 필요가 있다. 온도의 영향을 조사할 때와 같은 방법으로, 시편을 1050°C에서 유지시간을 7.5~120분으로 변화시키면서 시간의 영향을 조사하였다. Fig.6은 시간에 따

른 전단강도의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 증가함에 따라 접합강도는 급격하게 증가하여 30분 정도에서 최고 값을 가진 후 다시 완만하게 감소하고 있다.

1050°C는 앞에서 언급했듯이 용사재료의 액상온도보다 높기 때문에 용제작용이 크고, 저융점의 Ni<sub>3</sub>B-Ni고용체액상이 형성된다. 이 액상은 액상소결과 마찬가지로 입자들 사이와 기공을 채우고 조직

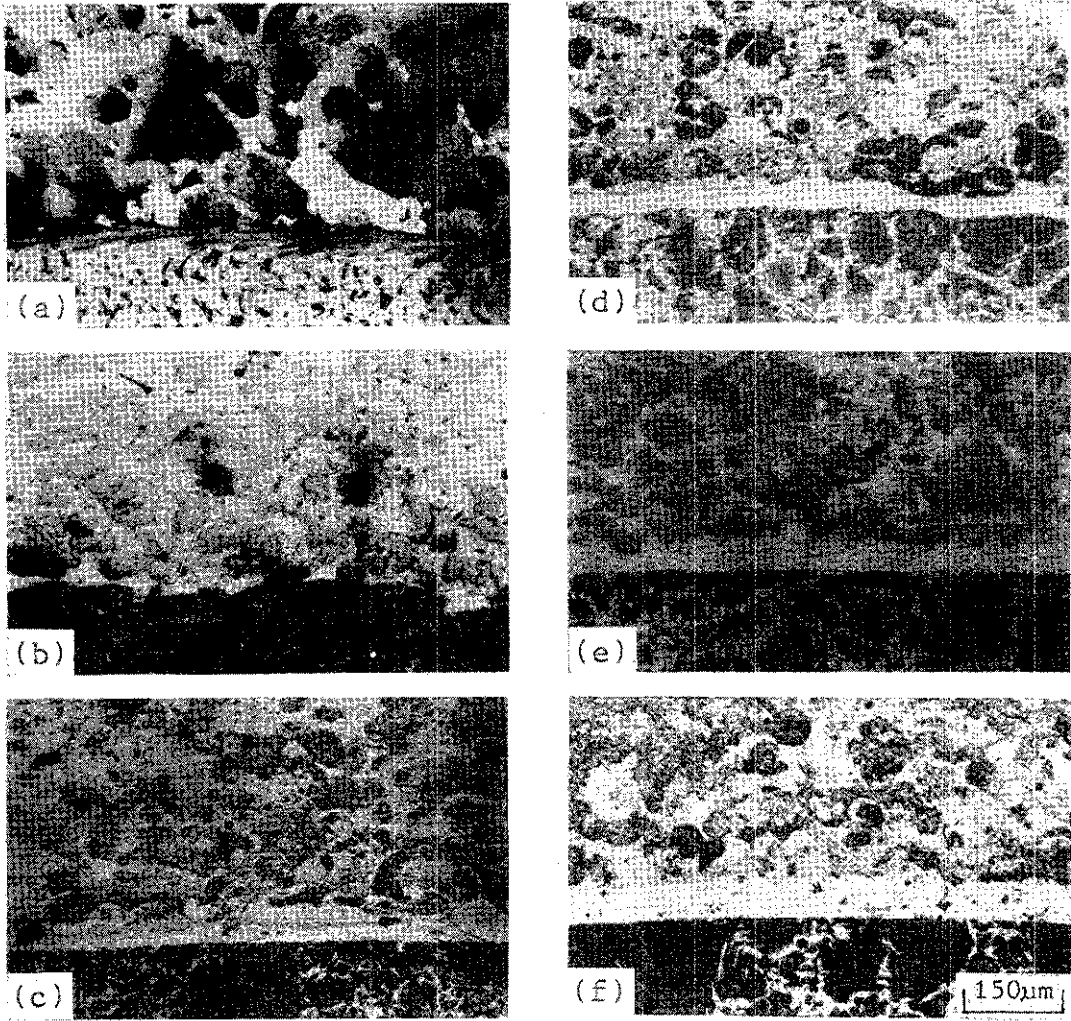


Photo. 7 Appearance of interface between sprayed deposits and substrate with various fusing times at 1050°C (a) As sprayed. (b) 7.5 min. (c) 15 min. (d) 30 min. (e) 60 min. (f) 90 min.

의 치밀화를 이루기 때문에 30분 정도이면 확산이 충분하여 접합강도가 증가한 것으로 생각된다. 그러나 가열시간이 너무 길게 되면 소재조직의 조대화에 의한 열화와 용사층내의 기공발생 등으로 접합강도가 조금씩 감소한다.

Photo. 7 a)와 b)는 각각 용사한 그대로와 7.5분 동안 재용융처리한 조직인데, 용사후 존재하던 기공이 소멸하여 많이 치밀해 졌고, 계면에서는 부분적인 액상의 형성으로 접촉면이 차츰 증가하여 야금학적인 결합을 이루기 시작한다. 전단시험후의 파단면은 Photo. 8 a)처럼 거의 소재와 용사층 사이에서 파단되며 용사층내에서도 일부의 파단이 일어났다.

한편, Photo. 7 c)와 d)는 15분과 30분 동안 처리한 조직이다. a)와 b)에 비해서 용사층내에는 기공이나 산화물이 거의 완전히 소멸하여 조직이 치밀하다. 또 Fe, Cr, Si등을 고용하는 Ni 고용체의 현

대부분의 형성과 침탄층의 형성 및 결정립의 조대화도 시간에 따라 차츰 증대되고 있다. Photo. 8 b)는 30분 동안 재용융시킨 것의 파단면인데 용사층내에서만 파단이 일어났고 소재표면에 용사층이 많이 접촉되어 있다. 이와같이 재용융시간 15~30분에서 입자 상호간의 결합력이나 소재와 용사층간의 접착력이 우수한 조직과 확산결합을 이루게 된다.

Photo. 7 e)와 f)는 각각 60분과 90분 동안의 처리조직이다. 조직사진에서는 기공이 확인되지 않았으나 용사층의 표면은 상당히 거칠고 조직이 불균일하며 큰 석출물들이 부분적으로 형성되어 있다. Photo. 8 c)는 60분의 파단면으로 크고 작은 기공들이 많이 관찰되나 슬래그의 혼입은 확인할 수가 없었다. 90분의 경우에는 Photo. 8 d)와 같이 부분적으로 수축공이 관찰되고 있으며, 특히 소재표면의 나사산이 많이 무너진 곳이 관찰되었다. 이는 장시간 가열로 인하여 소재의 결정립 조대화에 의한 열

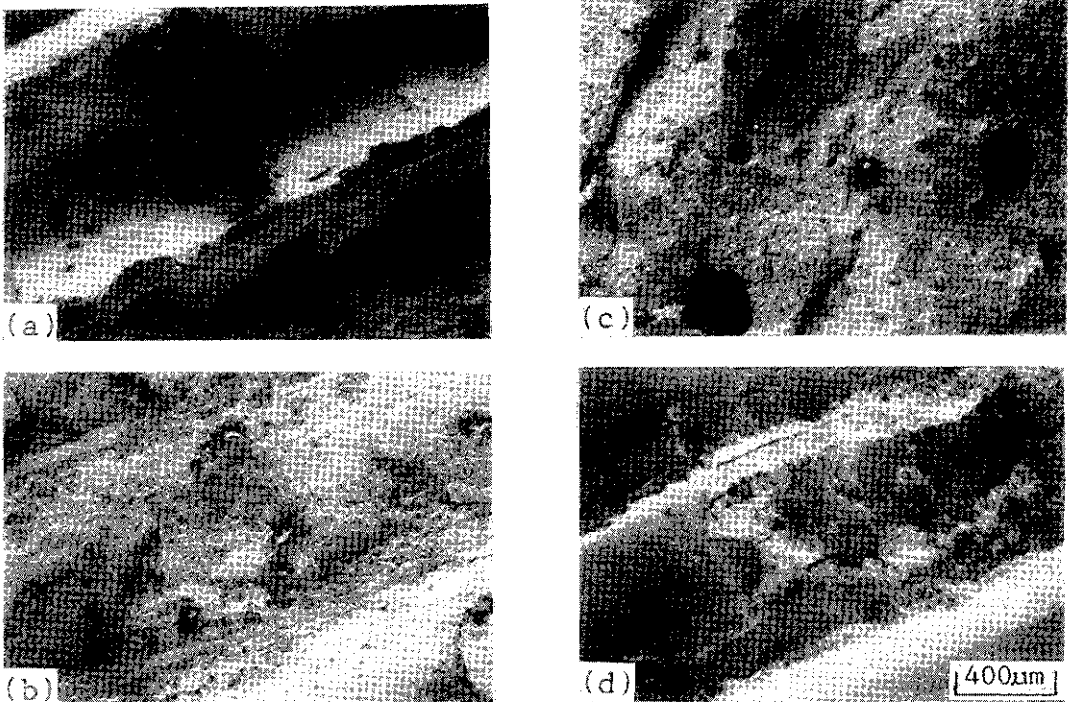


Photo. 8 SEM fractographs of fracture surface with fusing time  
(a) 7.5min. (b) 30min. (c) 60min. (d) 90min.

화로 생각된다. 이처럼 용사층내의 기공과 소재표면의 성능약화등으로 접합강도가 감소된다. 따라서 1050°C에서 재용융시간은 15~30분 정도가 적당하다고 사료된다.

한편, 시간이 증가함에 따라 소재와의 계면부근에 형성된 흰 띠부분의 폭이 증가하며 소재표면의 직선화도 이루어진다. 또한 소재표면 부근의 결정립 조대화와 침탄층의 깊이가 증가하고 있다.

### 3-2 용사층의 표면경도에 미치는 용사조건 영향

앞절에서 설명한 것과 같이 Ni-Cr기 자용성합금은 경도가 큰 붕화물, 탄화물등이 Ni 고용체 바탕에 분산되어 있기 때문에 Ni-Cr기 합금인데도 불구하고 경질(硬質)합금으로 사용되고 있다. 용사층에서 이들의 크기, 형상, 분포상태 및 기공 등에 의해 경도가 크게 변화되며 측정하는 위치에 따라 서로 달라지게 된다.

Photo. 9는 용사 후 재용융처리에 의한 용사층의 경도를 측정할 예이다. 사진에서 알 수 있듯이 Ni 고용체 부위에서는 경도가 낮고 탄화물이나 붕화물

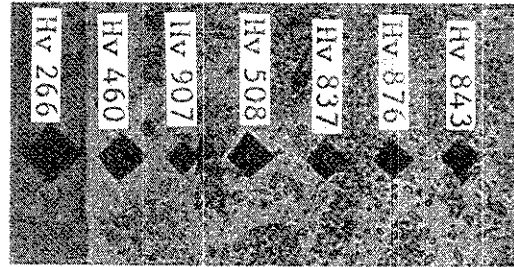


Photo. 9 Hardness of sprayed Ni-Cr base self-fluxing alloy coating and substrate

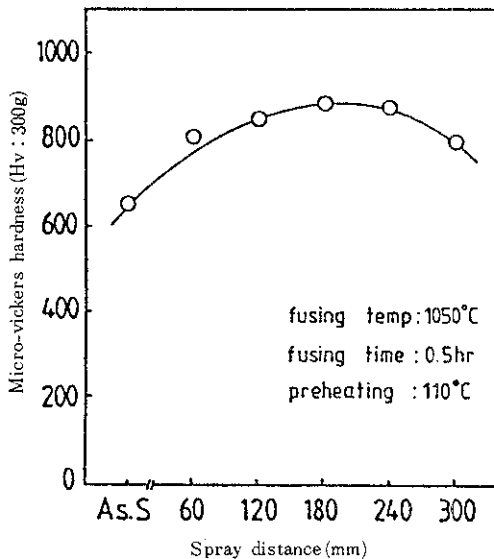


Fig. 7 Micro-vickers hardness of sprayed deposits for various spray distances

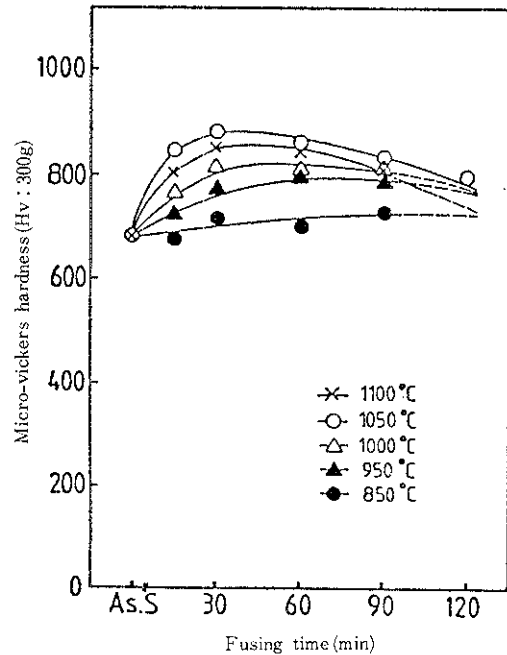


Fig. 8 Micro-vickers hardness of sprayed deposits for various fusing temperatures and times

의 석출물들이 고르게 분포되어 있는 부위에서는 높은 경도값을 나타내고 있다.

Fig. 7, 8은 용사거리와 재용융조건에 따른 용사층의 경도를 나타내고 있다. 용사거리의 증가에 따른 경도는 조금씩 증가하여 180~240mm 범위에서 높은 경도값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 앞절의 용사거리에 따른 접합강도의 변화를 나타낸 Fig. 3과 비슷한 경향을 보인다. 용

사층내에 산소량이 많으면 기계적 성질이 감소한다는 보고가 있으며,<sup>23)</sup> 용사층의 경도증가는 주로 Cr, Si, B의 량에 관계된다고 한다.<sup>21)</sup>

한편 재용융거리의 온도와 시간이 증가함에 따라 용사층의 경도는 대체적으로 증가하는 경향을 보이고 있으나, 온도가 너무 높거나 시간이 길 경우에는 오히려 감소한다. 앞서 조직사진에서 본 바와 같이 재용융온도가 낮으면 용사층내에는 미용융입자가 남아 있고 퍼짐성(wetting)과 용제작용의 효과가 감소되므로 용사층의 조직이 치밀하지 못하고 기계적인 결합상태를 이룬다. 또 용사층내에 형성된 탄화물이나 붕화물이 편석되었기 때문에 평균경도가 감소한다. 온도가 높아 과열되면 용사층내에 다소의 수축공 발생과 용제혼입<sup>10)</sup> 탄화물의 불균일 분포 등에 의해서 용사층의 평균경도가 낮아지며, 표면도 상당히 거칠어진다. 특히 Fig. 8에서 1100°C의 경도가 1050°C경우보다 낮은데 이는 Photo. 4에서 알 수 있듯이 1100°C의 경우가 1050°C보다 용사층내에 수축공이 많이 생성되었고 탄화물과 붕화물 등이 침상으로 형성되어 불균일하게 분포되었기 때문이라고 생각된다.

한편 가열시간이 긴 경우에도 온도와 마찬가지로 경도가 감소하고 있으나 감소되는 정도는 당연히 온도의 영향보다 작다. 그리고 Fig. 9는 Ni-Cr기 자용성합금의 고온에서의 경도를 조사하기 위해 열처리된 일반공구강(STC3, STS3, STD11)과 함께 온도를 200~700°C로 변화시키면서 용사층의 고온경도를 측정된 것이다. 용사층은 고온에서도 경도저하율이 상당히 작아 600°C까지의 고온경도가 우수하다. 그러나 일반공구강은 조직변화에 의해 경도가 급격하게 감소하는 경향을 보이고 있다.

Photo. 10은 Ni-Cr기 자용성합금인 용사층의 고온조직을 나타낸 것이다. 온도가 높아짐에 따라 용사층의 바탕조직내에 형성된 석출물의 분포가 다소 변화되고 있으나, 용사층의 전체적인 조직상에는 큰 변화가 없다. 이 석출물들이 Ni고용체의 바탕조직에서 분해되지 않고 안정하게 유지되었기 때문에 일반공구강에 비해 용사층의 고온경도가 우수하다.

600°C 이상의 온도에서 고온경도가 크게 낮은 것은 용사층의 탄화물이나 붕화물의 변화보다는 용사층의 바탕조직을 이루는 Ni고용체 또는 Ni-Ni<sub>3</sub>B조직의 재결정화에 기인된다고 생각된다.

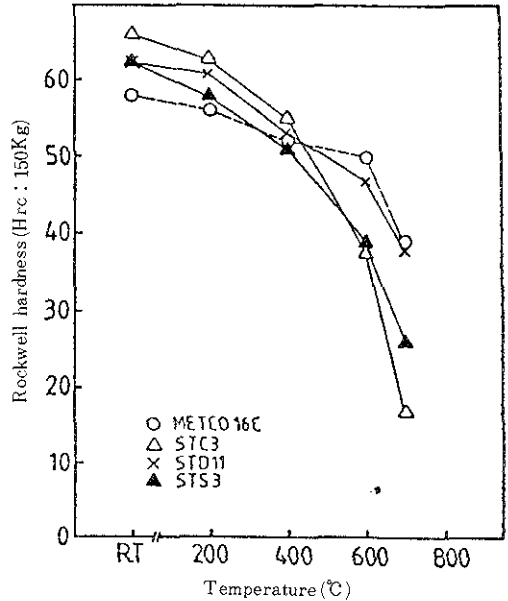


Fig. 9 Rockwell hardness behaviours of various materials and METCO16C coating at high temperature

Ni-Cr기 자용성합금의 용사층내에는 미세한 탄화물과 붕화물의 석출상들이 Ni-Ni<sub>3</sub>B조직이나 Ni고용체 중에 산재해 있다. 이러한 용사층은 5개의 상층, 2개의 Cr탄화물 (Hv2100~2900) Ni고용체의 바탕조직 (Hv400~470), Ni공정조직 (Hv880~1000), (Ni, Cr)붕화물 (Hv3600~4600) 등으로 되어 있다고 한다.<sup>13, 24, 25)</sup>

앞절에서 언급한 최적의 용사거리 및 재용융조건으로 처리한 조직을 주사 전자현미경으로 관찰한 것이 Photo. 11이다. 이 사진에서도 크고 작은 다각형의 Cr 탄화물로 생각되는 석출물들이 Ni고용체의 바탕조직중에 분포해 있음을 확인할 수 있으나, Ni, Cr 붕화물은 사진상에서 뚜렷히 보이지

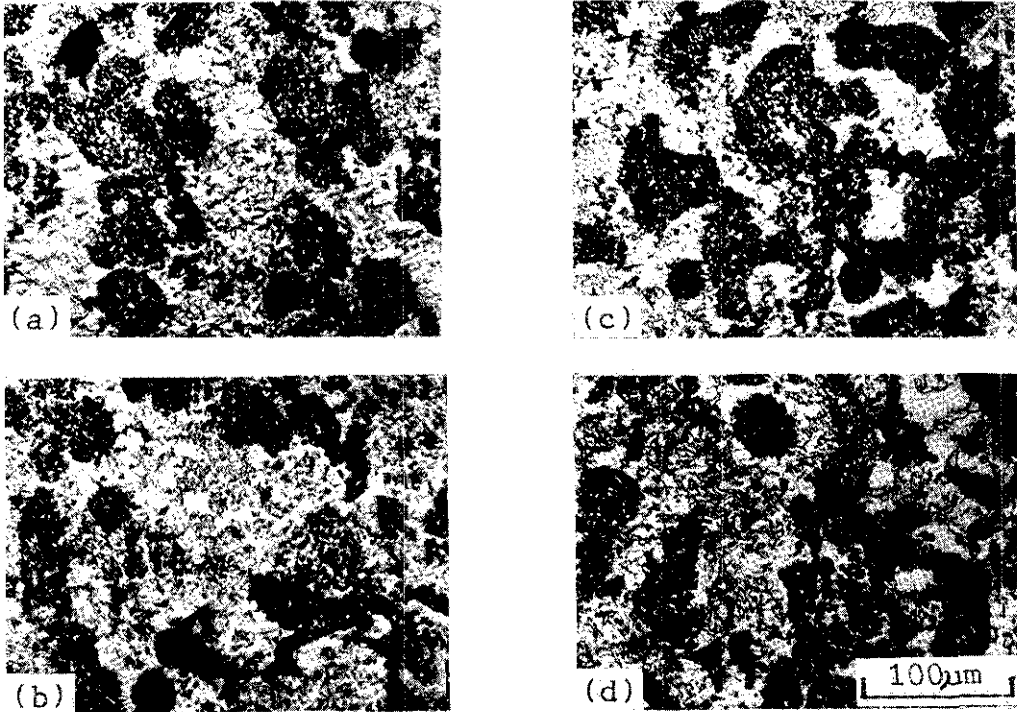


Photo. 10 Optical micrographs of the sprayed sprayed deposits at high temperature  
a) 200°C b) 400°C c) 600°C d) 700°C

않았다. 이러한 용사층의 구성성분들을 좀 더 명확히 분석하기 위해 Ni와 Cr에 대한 EPMA 면 분석을 한 결과가 Photo. 12이다.

SEM사진과 EPMA사진을 비교해보면 용사층의 바탕은 주로 Ni성분이 많은 Ni고용체와 Ni-Ni<sub>3</sub>B공정조적으로 구성되어 있고 Ni은 전체에 고르게 분포되어 있다. Cr도 바탕 전체에 분포되어 있으나 Ni의 양보다 적고, 분포상태가 균일하지 못하며 부분적으로 밀집되어 나타난다. 특히 SEM사진상의 다각형의 석출물은 Cr성분이 많으므로 Cr탄화물로 추측된다.

용사층과 계면부근의 흰 띠부분에 대해 EDS 분석을 한 결과에서도 용사층의 바탕은 Ni과 Cr이며, 용사후 재용융시킨 용사층의 바탕조직에는 용사재료의 화학성분 원소가 모두 확인되었다. 또 Photo. 12의 A, B, C부분에 대한 EDS분석결과, A는 Cr이

풍부하고, B와 C는 Ni을 바탕으로 하고 있었으므로 B는 고용체이고 C는 고용체에 Cr탄화물이나 붕화물이 분포된 것으로 판단된다.

한편, 용사층과 소제사이의 경계부분에 EPMA선

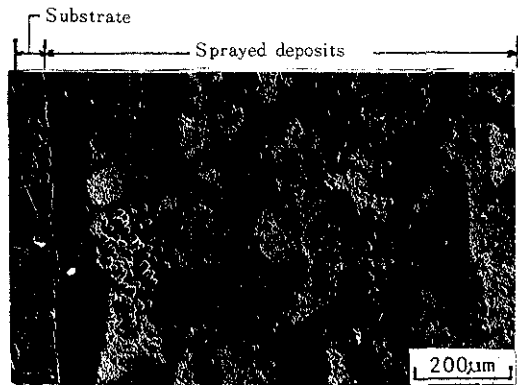


Photo. 11 Cross section of sprayed deposits specimen

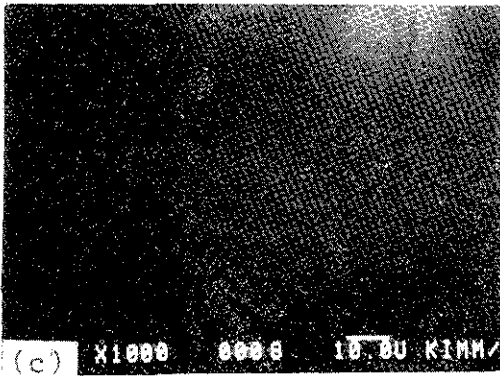
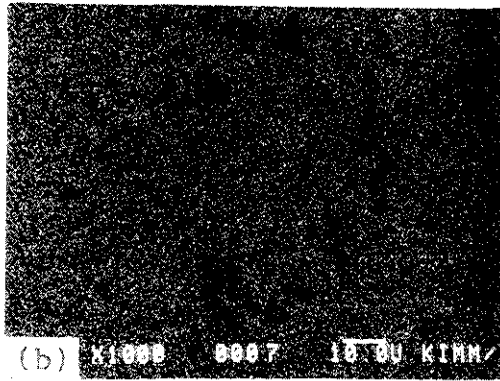
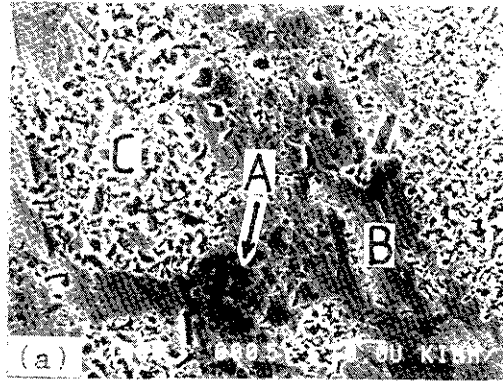


Photo. 12 SEM and X-ray images for cross section of Ni-Cr base self fluxing alloy deposited layer after fusing at 1050°C

- a) SEM photograph
- b) Ni mapping
- c) Cr mapping

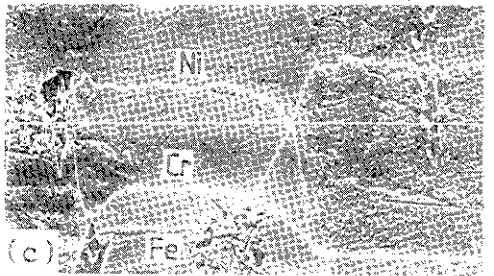
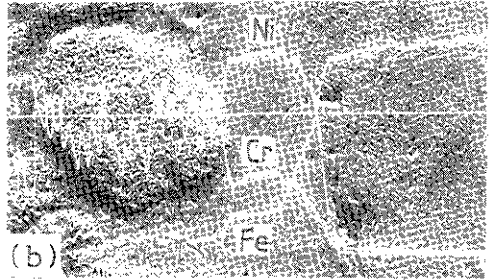
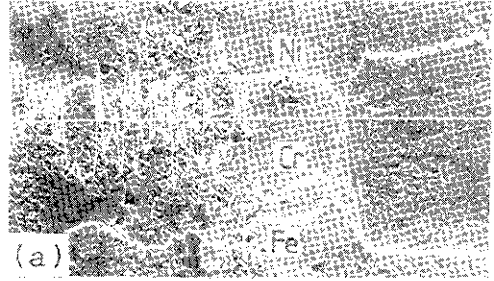


Photo. 13 Microstructure and composition profile of sprayed deposits with various fusing times at 1050°C  
a) 15 min. b) 30 min. c) 90 min.

분석을 실시하였다. Photo. 13은 1050°C에서 15분, 30분, 90분 동안 처리했을 때의 분석결과이다. 결과를 보면 Ni과 Cr은 용사층에서 강도가 복잡하게 변화하고 있다. 용사층의 바탕조직내에 석출물이 존재하는 부위에서는 Cr의 강도가 높고, 존재하지 않는 부위에서는 Ni의 강도가 높게 나타나면서 서로 대응된 강도를 나타내고 있다. 이는 EPMA조직사진에서 용사층내의 Cr을 주체로 하는 석출물의 분포와 Ni을 주체로 하는 바탕조직과 잘 일치한다는 것을 보여주고 있다.

그리고 용사층과 소재와의 계면부근인 흰 띠부분

은 Ni의 강도가 가장 높아 Ni이 풍부한 상을 이룬다. 이 부분의 Ni강도는 용사층의 바탕조직내에 석출물이 존재하지 않는 부분의 Ni의 강도와 거의 비슷하다. Cr은 흰 떠부분인 Ni고용체의 바탕에 고용되었기 때문에 Ni보다 강도가 낮고 용사층내의 Cr 강도 보다 훨씬 낮다. 이것은 용사층내의 Cr이 탄화물과 붕화물등의 석출물로 형성되는 량이 많고, 흰 떠부분에서는 소재와의 계면부근으로 용입된 Ni-Ni<sub>3</sub>B의 액상속의 Cr의 함유량이 적었기 때문이라고 생각된다.

Fe는 용사층내에서 낮은 강도를 나타내고 있으며 강도의 변화도 Ni, Cr의 경우보다 완만하다. EPMA 조직사진에서는 용사층과 소재와의 계면이나 확산층이 분명하게 확인되고 있지 않으나 계면을 통해서 Ni과 Cr은 소재금속 쪽으로 확산하며, 소재금속의 Fe는 용사층의 Ni고용체조직으로 확산하여 확산층을 형성하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

산소-아세틸렌가스를 이용하여 연강표면에 Ni-Cr기 자용성합금을 용사하여 용사거리, 재용융온도와 시간의 변화에 따른 용사층과 소재와의 접합강도 및 용사층의 표면경도를 우수하게 얻기 위한 조건과 그때의 조직 등을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용사거리는 180~240mm범위에서 가장 높은 접합강도와 경도를 얻었고, 이 거리는 용사층의 용사 표면온도와 밀접한 관계가 있었다.
- 2) 재용융온도와 시간은 1050℃~1100℃에서 15~30분 동안 처리한 조건에서 최대의 접합강도와 표면경도를 얻었다.
- 3) 용사층은 Ni고용체와 Ni-Ni<sub>3</sub>B의 공정조직을 바탕으로 조직의 치밀화와 탄화물, 붕화물의 형성에 의해 표면경도가 증가하였으며, 다른 공구강에 비해 600℃까지의 고온경도가 우수하였다.
- 4) 재용융처리에 의한 용사층과 소재와의 계면에는 확산층이 형성되어 용사층의 접합강도를 크게 향상시켰다.

5) 용사한 재료의 용사층은 기계적인 결합을 이루었고, 재용융처리한 용사층은 확산에 의한 결합을 이루었다.

#### 후 기

본 연구는 1988년도 산학협동재단의 지원에 의해 수행된 내용의 일부이며, 이 자리를 빌어 감사드린다.

#### 참고문헌

1. 石川量大, 關元治: 防食技術, 26(1977)313
2. 關元治, 石川量大: 日本機械學會誌, 82(1979)270.
3. ファインセラミックスハンドブック, (株)オー社, 東京, (1986)133
4. 石川量大, 岡雅雄: 金屬, 12月号, (1985)14.
5. 栖原壽郎, 北島一徳: 日本金屬學會誌, 39(1975)899
7. 北原, 蓮井淳: 溶接學會誌, 41(1972)925
8. H. G. Schafstall and P. Szlagowski: 10th ITSC, April, (1983)171.
9. 北原繁, 蓮井淳: 溶接學會誌, 42(1973)91
10. 岡田實, 丸尾大: 溶接學會誌, 35(1966)1216.
11. 石黒壽一: 溶接學會論文集, 3(1985)717.
12. 蓮井淳, 北原繁: 溶接學會誌, 36(1976)662.
13. 蓮井淳, 森垣隋: 現代溶接技術大系, 15卷, 産報出版(株), 東京, (1980)155.
14. H. S. Ingham and A. P. Shepard: Flame Spray Handbook, METCO, Inc., Co., Vol. 1, (1969)9.
15. A W S: "Thermal Spraying Practice, Theory, and Application," American Welding Society, (1985)16.
16. 川頼良, 暮石正義: 溶接學會論文集, 1, (1983)119.
17. H. S. Ingham and A. P. Shepard: "Flame Spray Handbook," METCO, Inc., Co., Vol. II (1967)35.
18. 森本純司, 山口昭雄: 金屬表面技術, 37(1986)483.



19. O. Knotek and H. Relmann : 10th, ITSC, April, (1983)15.
20. M. C. Parsons : Preprints of Papers for 8th Inter. Thermal Spraying Conference, (1976) 381.
21. K. M. Kulkarni and V. Anand : Seminar Preprints of 1984 Inter. Powder Metallurgy Conference, (1984)1.
22. G. Weirich and A. Wilwerding : 10th ITSC, April, (1983)129.
23. R. T. Thurson and J. Wulff : Welding Journal, July, (1950)313.
24. 長坂秀雄 : 日本金属学会会報, 22 (1983)1021.
25. 長坂秀雄 : "特殊表面處理の最新技術," CMC, (1964)170.