

AlSiMg/TiC 복합 용사 피막 : 분말제조 및 피막 특성(I)

양병모* · 변응선** · 박경채*

*경북대학교 금속공학과

**한국기계연구원 표면기술연구부

Thermal Sprayed AlSiMg/TiC Composite Coatings : Fabrication of Powder and Characteristics of Coatings (I)

Byeong Mo Yang*, Eung Sun Byon** and Kyeong Chae Park*

*Departments of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

**Dept. of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon 641-010, Korea

Abstract

Aluminum alloys are being employed in automobile parts as strive to reduce overall vehicle weight to meet demands for improved fuel economy and reduction in vehicle emissions. Al-based composites reinforced with ceramic(Al_2O_3 , SiC, TiC and B_4C) applications in a variety of components in automotive engines, such as liners, where the tribological properties of the material are important.

In this study, Al-base composites reinforced with TiC particle powders has been developed for producing plasma spray coatings. The composite plasma spray powders were prepared Al-13Si-3Mg(wt%) alloy with TiC(40, 60 and 80wt%) particles(0.2~5 μ m) by drum type ball milling. The composite powders(36~76 μ m) were sprayed with plasma torch. Plasma sprayed coatings were heat-treated at 500 $^{\circ}C$ for 3 hours. The wear resistances of the plasma sprayed coatings were found to decrease with increasing TiC content and improved with heat treatment. AlSiMg-40%TiC heat-treated coatings were showed the best wear resistance in this study.

(Received July 24, 2000)

Key Words : Plasma spray, Al-base composite, Wear, TiC

1. 서 론

자동차부품 재료는 지금까지 편상흑연주철이 주된 재료였지만 자동차의 연비향상과 연소물질 감소를 위한 경량화에 대응하기 위해 알루미늄합금으로 교체되고 있다¹⁾. 그렇지만, 알루미늄합금은 내마모성이 떨어지는 이유로 사용에 제약이 있다. 이러한 알루미늄합금의 단점을 개선하여 경량이면서 내마모성이 우수한 재료가 세라믹 강화 Al합금이다.

세라믹(Al_2O_3 , SiC, TiC 및 B_4C 등) 강화 복합 Al합금은 비강도, 내식성 및 내마모성이 우수하여 자동차의 엔진 부품에 적합한 소재로 기대되고 있다. 특

히, 내마모성이 우수하여 다른 부품에 비해 높은 내마모성과 내식성이 요구되는 엔진 실린더 라이너(engine cylinder liner)의 소재로 사용되고 있다²⁻⁵⁾. 세라믹 강화 복합 Al합금의 제조는 지금까지 주로 분말야금법과 주조법에 의해서 이루어져 왔다. 그러나, 분말야금법은 우수한 복합 Al합금을 제조할 수 있지만 제조 공정이 복잡하여 경제성이 떨어지고, 주조법은 경제적이지만 우수한 복합 Al합금의 제조가 어려운 점이 있다. 따라서, 이러한 문제점의 해결 방법으로 용사(thermal spraying)법을 이용한 세라믹 강화 복합 Al합금 피막 제조에 관한 연구가 이루어지고 있다⁶⁻⁹⁾ 그러나, 용사에 의한 세라믹 강화 Al합금 피막 제조에 있어서 가장 문제가 되고 있는 것이 용사에 사

용되는 세라믹 강화 Al합금 분말의 제조이다. 용사에 사용되는 세라믹 강화 Al합금 분말이 가져야 할 조건으로 1)세라믹 입자의 기지내 고른 분산 2)치밀한 조직 3)분말의 고른 공급을 위한 구형 등이 있다^{9,10)}. 세라믹 강화 Al합금 분말의 제조법으로 1)세라믹분말과 Al합금 분말을 단순하게 혼합하는 혼합법 2)분사-건조법 (spray-drying)에 의한 피상화법 (agglomeration) 3)기계적합금화법 (mechanical alloying) 4)고온 합성화법 (high temperature synthesizing)이 있다. 그러나 1), 2)방법은 피막의 성질이 나쁜 단점을 가지고 있고, 3), 4)의 방법은 제조 원가가 비싼 단점이 있다^{9,11,12)}.

따라서 본 연구에서는 경제적이고 우수한 특성의 분말을 제조하기 위해서 원통형 볼밀법 (drum type ball milling)을 이용하였다. 또한 강화재로는 열팽창계수가 다른 세라믹에 비해서 크고 특성이 금속과 보다 유사하면서 경도가 큰 TiC를 첨가한 AlSiMg/TiC 복합 합금분말을 제조하였다¹²⁾. 이렇게 제조한 분말을 가지고 용사피막을 제조하여 피막의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

모재금속은 알루미늄엔진 실린더 블록 제작에 사용되고 있는 AC4B(JIS규격)를 주조한 후, 피막강도 시험은 봉상($\phi 20 \times 15\text{mm}$)으로 마모시험은 블록(block) 형태($12 \times 12 \times 12\text{mm}$)로 가공하여 사용하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 AC4B의 화학조성이다.

Table 1 Chemical compositions of AC4B (wt%).

Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Al
3.10	8.40	0.33	0.87	0.81	0.36	0.12	bal.

실험에 사용된 복합 용사분말은 Table 2와 같은 조성으로 원통형 볼밀(ball milling)로 제조하였으며, TiC분말은 시중에서 구입한 입도 $0.2 \sim 5\mu\text{m}$ 의 상용(H. C. Starck社)분말을 사용하였다.

Table 2 Chemical compositions of thermal spray powders(wt%).

1	60(Al-13%Si-3%Mg)/40TiC
2	40(Al-13%Si-3%Mg)/60TiC
3	20(Al-13%Si-3%Mg)/80TiC

Ball의 충전량은 용기내 체적의 20%, 분말량은 ball 총 중량의 1/60으로 하였으며 milling 시간은 24시간으로 하였다. Ball과 용기내벽에 원료분말의 고착 방지를 위한 실리콘 조제는 사용하지 않았으며, 산화 방지를 위해 저압 분위기로 하였다. Ball milling후 분말은 분말의 송급성 향상과 용사에 적합한 입도를 얻기 위해 $36 \sim 76\mu\text{m}$ 로 분급 하였다. 분말의 송급성을 알아보기 위한 유동도는 ASTM B213-90에 기준한 홀 플로메터(hall flowmeter)로 측정하였고, 10회 측정 후 평균값으로 하였다.

용사는 9MB plasma 용사기(Metco社)를 사용하여 Table 3의 조건으로 대기중에서 용사하였다. 용사전 전처리로 피막의 접합면 증대와 모재 표면의 산화피막 제거를 위하여 알루미늄(alumina)로 블라스팅(blasting)하였다.

용사피막층의 미세조직 관찰은 주사전자현미경(SEM)을 이용하였으며, 생성상은 XRD로 분석하였다. 용사 후 열처리로, Ar 분위기에서 500°C 로 3시간 열처리하였다.

기공률 측정은 Polishing 한 피막의 표면을 Image Analyzer(Media-cybernetics : Materials Proanalyzer-V.3.0)를 이용하여 측정하였다.

Table 3 Condition of plasma spray coatings.

Spray gun	Metco - 9MB	
	AlSiMg-40TiC	AlSiMg-60TiC AlSiMg-80TiC
Chemical composition (wt%)	AlSiMg-40TiC	AlSiMg-60TiC AlSiMg-80TiC
Gas pressure(Ar/H ₂) (psi)	96/20	116/23.5
Spray distance (mm)	150	←
Transverse speed (mm/min)	600	←
Spray angle (°)	90	←
Arc voltage (V)	70	←
Arc current (A)	500	←
Feed rate indicator (g/min)	76	64
Carrier gas flow (SCFH)	13.5	←

용사 피막층의 경도값은 마이크로 비커스 경도기를 이용하여 10회 측정된 후 평균치로 하였다. 이때, 시험 하중은 100g, 부하시간은 10초로 하였다.

용사피막과 모재의 접합강도는 ASTM C 633-9 시험기준 의해서 실시하였으며, 사용한 접착제는 DP-460(3M社)을 사용하였다.

용사피막의 강도는 봉상의 시편 두 개를 맞대어 용사한 후, 접합강도 시험에 사용되는 치구를 이용하여 측정하였다. Fig. 1에 그 장치의 모식도를 나타내었다. 피막강도 측정시 기공의 영향은 고려하지 않았다.

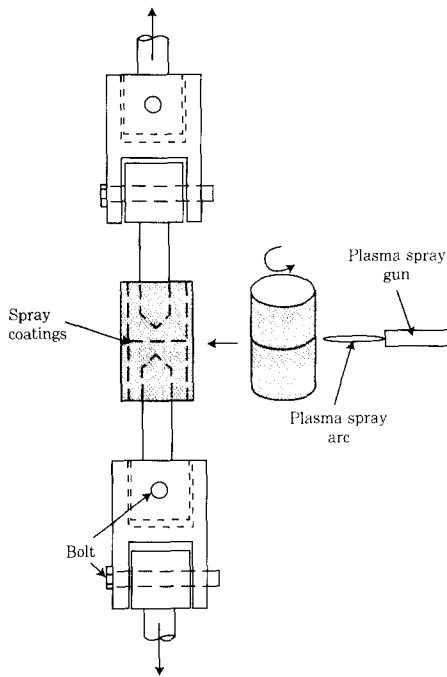


Fig. 1 Schematic illustration of strength test for plasma sprayed coating

마모시험은 마찰마모시험기(TE53, PLINT Co, UK)를 이용하여 JIS K7218규정 Block on disk 방식으로 대기중 무운활로 실시하였으며, 상대재는 초경(WC-6wt%Co, Hv 1500) 회전원판(직경 60mm, 두께 10mm)을 사용하였다. 마찰거리는 5,000m로 하였고, 마모하중은 42N, 마모속도는 1m/s로 하였다. 시험 후 비마모값은 Fig. 2와 같이 마모방향으로 생성된 마모흔적의 길이를 광학현미경으로 측정된 후 식(1)로 계산하였다.

$$W_s = Bb^3/8rPL \quad (1)$$

W_s : specific wear (mm^3/Nm) r : radius of rotor (mm)
 B : thickness of rotor (mm) b : wear trace (mm)
 L : wear distance (m) P : load (N)

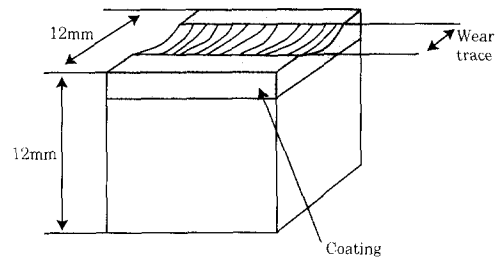


Fig. 2 Schematic diagram of wear specimen.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 용사분말

Fig. 3은 24시간 ball mill후 제조된 분말의 단면 조직 사진으로, 기지 속에 TiC 입자가 균일하게 분산된 것을 알 수 있다. 그리고, TiC량이 증가할수록 TiC 입자와 기지가 접하는 정도가 떨어져 AlSiMg/80TiC 분말의 경우는 TiC 입자와 기지가 완전하게 접합되지 못한 형상을 보여주고 있다. 이는 AlSiMg 기지의 양이 TiC입자에 비해서 적었기 때문으로 판단된다. Fig. 4는 ball milling 후 분말에 대한 XRD 결과에서 알수 있듯이 ball milling 후 반응 생성물은 발견되지 않았다. Table 4는 36~76 μm 로 분급한 후의 분말에 대한 유동도를 측정된 것으로, TiC 첨가량이 증가할수록 유동도는 감소하였다. 그렇지만, 모든 분말이 용사에 적합한 고른 송급성을 보였다.

Table 4 Flow rates of sieving powders

	Flow rate (g/sec)
AlSiMg-40TiC	3.20
AlSiMg-60TiC	3.01
AlSiMg-80TiC	2.28

3.2 용사

Fig. 5는 TiC 첨가량이 다른 용사피막을 나타낸 것으로 splat층이 관찰되지 않고 있다. 이것은 용사시 용융되지 못한 기지속의 TiC 입자가 용융입자의 유동성을 감소시켜 splat층이 발달하지 못한 것으로 사료된다. 또한, 용융입자의 유동성 감소는 피막 내 기공의 생성으로 나타나게 되어, TiC 첨가량이 증가함에 따라 기공율이 증가한 것으로 생각된다. AlSiMg 기지량이 감소하고 강화재인 TiC 입자의 첨가량이 증가함에 따라, TiC 입자량에 비해 기지가 부족하게 되어 피막의 조직 치밀도 또한 나빠진 것으로 판단된다. 이것은

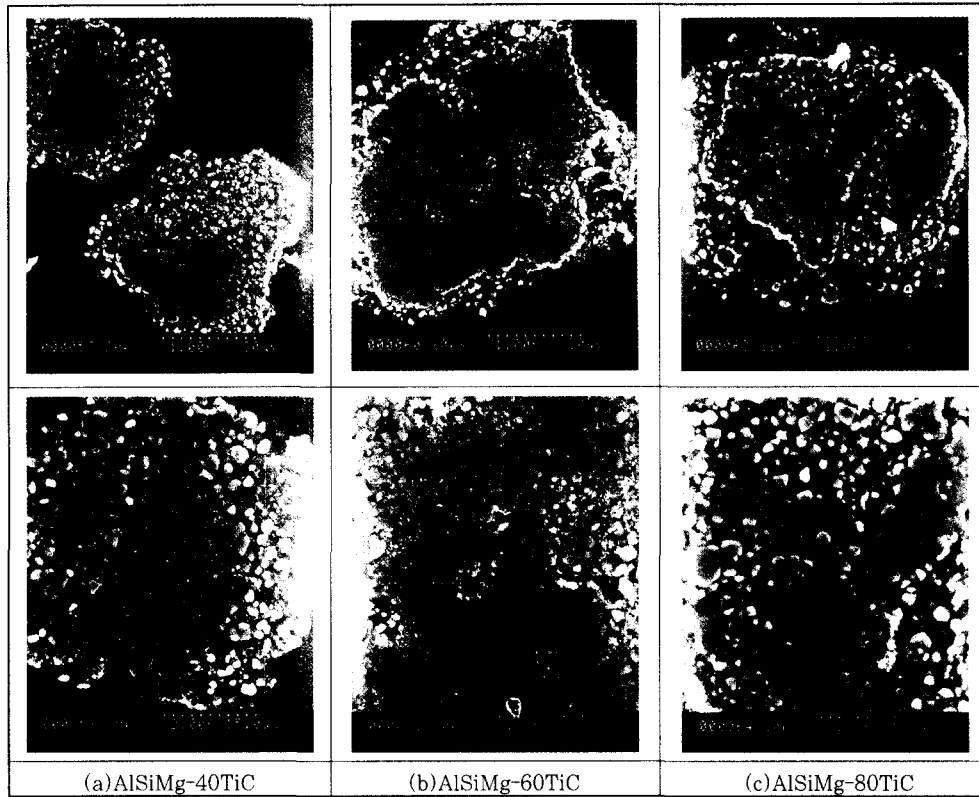


Fig. 3 SEM micrographs of powders ball milled for 24hours.

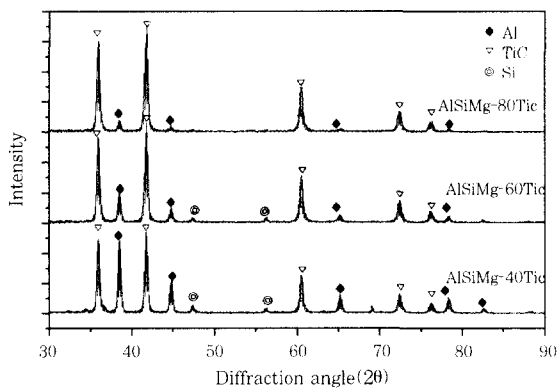


Fig. 4 XRD patterns of ball milling powders.

용사피막의 표면을 확대 관찰한 Fig. 6의 조직사진에서도 관찰 할 수 있다.

Fig. 7은 열처리 후 용사피막의 단면조직으로 열처리 전에 비해서 기공이 감소하고 피막과 모재의 접합 상태도 향상된 것을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 Table 5의 기공률 측정결과에서 확인 할 수 있다.

3.3 XRD 분석

Fig. 8은 열처리 전후 AlSiMg-40TiC 용사분말과 용사피막의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 대기 중

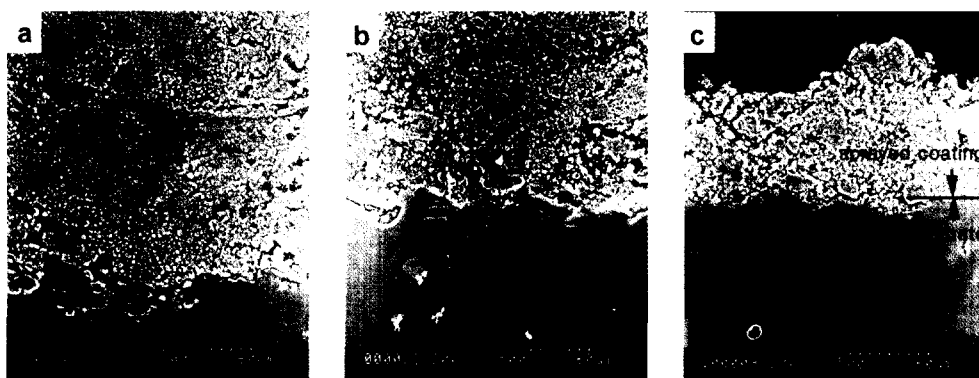


Fig. 5 SEM micrographs of cross section of plasma sprayed coatings. ((a)AlSiMg-40TiC, (b)AlSiMg-60TiC and (c)AlSiMg-80TiC)

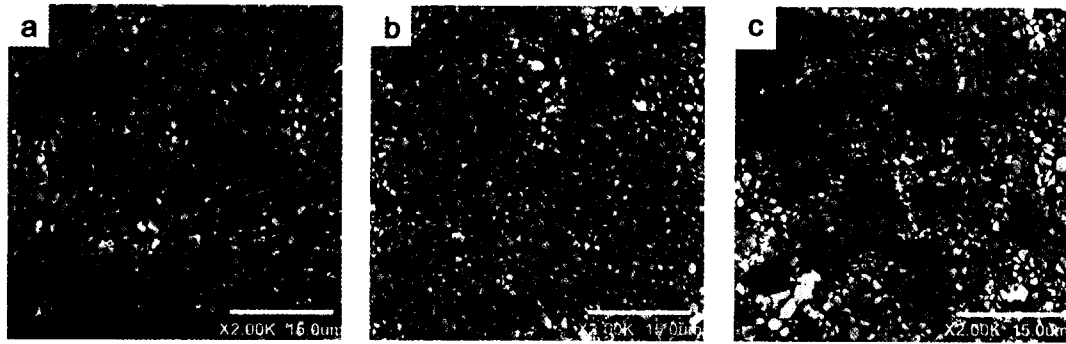


Fig. 6 SEM micrographs of plasma sprayed coatings. ((a)AlSiMg-40TiC (b)AlSiMg-60TiC (c)AlSiMg-80TiC)

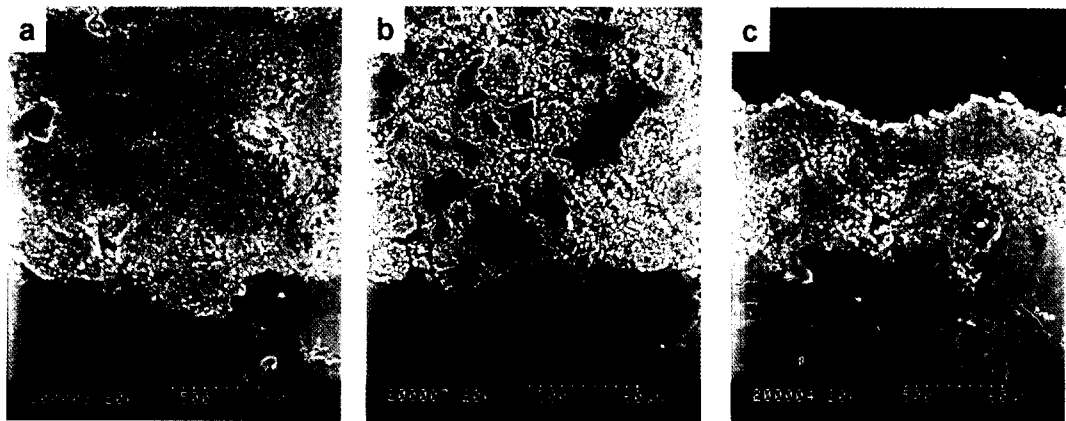


Fig. 7 SEM micrographs of cross section of plasma sprayed coatings after heat treatment at 500°C for 3 hours. ((a)AlSiMg-40TiC, (b)AlSiMg-60TiC and (c)AlSiMg-80TiC)

Table 5 Porosity of plasma-sprayed coatings.(%)

	Heat treatment (500°C, 3 Hours)	
	Before	After
AlSiMg-40TiC	5.9	3.1
AlSiMg-60TiC	13.1	10.9
AlSiMg-80TiC	23.0	21.1

용사로 인해 용사피막 중에는 Al_2O_3 가 관찰되지만, 주조법이나 분말법에 의해서 제조된 Al/TiC 복합재료에서 발견되는 Al과 TiC의 반응 생성물인 Al_3Ti 와 Al_4C_3 는 발견되지 않았다. 이것은 용융에서 응고까지 소요되는 시간이 아주 짧은(1~2초) 시간에 이루어지는 용사의 특징 때문으로, Al과 TiC가 반응할 시간적인 여유가 없었기 때문으로 판단된다. 그러나 고온에서 장시간(500°C, 3시간)의 열처리 후에는 Al_3Ti 와 Al_4C_3 가 생성된 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 반응물의 생성은 AlSiMg-40TiC 용사분말을 Ar분위기에서 1000°C, 30분간 열처리 한 XRD 분석결과에서 보다 확실하게 보여주고 있다.

K. Satyaprasad¹³⁾의 연구에 의하여 Al과 TiC가

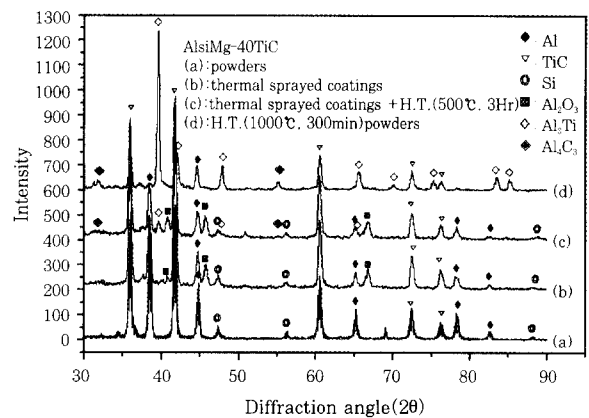


Fig. 8 XRD patterns of AlSiMg-40TiC.

반응해서 생성되는 아주 미세한 Al_3Ti 상은 강도치와 탄성치를 증가시키지만, Al_4C_3 상은 매우 취약한 화합물로 재료의 연성을 떨어뜨리는 것으로 보고하고 있다.

3.4 경도시험

Fig. 9는 피막의 열처리 전후 경도시험 결과를 보여 주고 있다. 열처리 전 피막의 경도 값은 Hv 250~450

의 분포로 나타나고, TiC 입자의 양이 적은 AlSiMg-40TiC 용사피막이 가장 높은 경도값을 나타내고 있다. 즉, TiC 입자의 양이 많은 AlSiMg-60TiC와 AlSiMg-80TiC 용사피막은 TiC 입자를 고정시키는 역할을 하는 AlSiMg 기지의 부족으로 TiC 입자와 기지가 완전히 접하지 못하여, TiC 입자의 강화효과가 떨어지기 때문으로 판단된다. 열처리 후에는 전체적으로 경도값이 증가 한 것은 Al과 TiC가 반응하여 Al_3Ti 와 Al_4C_3 의 생성 때문으로 사료된다. 이러한 Al과 TiC간의 반응으로 인해 Al과 TiC 입자가 완전히 접하지 못하는 AlSiMg-60TiC와 AlSiMg-80TiC에 비해 가장 완전하게 접하고 있는 AlSiMg-40TiC에서 경도값의 증가가 높게 나타난 것으로 생각된다.

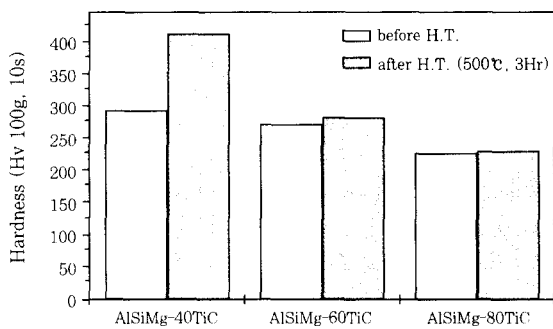


Fig. 9 Hardness of plasma-sprayed coatings.

Fig. 10은 열처리 전후 용사피막과 모재의 접합강도 시험 결과를 보여주고 있다. 접합강도는 AlSiMg의 양이 많은 AlSiMg-40TiC가 가장 높은 강도값을 나타내었고, TiC 양의 증가와 더불어 접합강도가 감소하는 것은 AC4B Al합금의 모재와 AlSiMg-TiC 피막을 접합하는 역할이 AlSiMg 기지에 의해서 이루어지기 때문으로 판단된다. 그 반면에 열처리 전 용사피막의 TiC 입자는 용사시 용융되지 않음으로 인해 모재와 기계적으로나 화학적으로 전혀 결합하지 못하고 피막과 모재의 접합에 방해하는 역할을 하기 때문으로 사

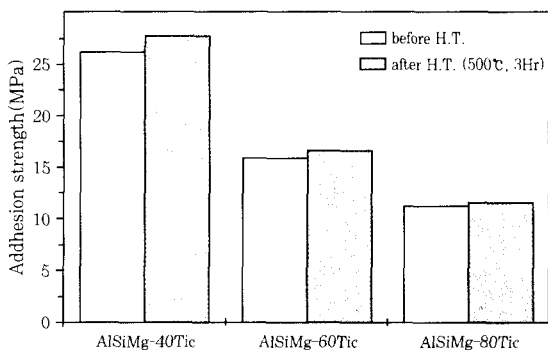


Fig. 10 Adhesion strength of plasma-sprayed coatings.

료된다. 열처리 후, 전체적으로 접합 강도값이 증가 한 것은 피막에 존재하는 잔류응력이 제거되고, TiC 입자와 Al이 반응하여 TiC 입자와 기지의 결합력이 증가했기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 열처리 전후 용사피막의 강도시험 결과를 나타내고 있다. 피막강도는 그림 10의 접합강도 시험과 같은 경향(TiC가 증가함에 따라 강도의 감소)을 보였으며, 열처리에 따른 피막강도의 증가는 Al과 TiC가 반응하여 생성된 Al_3Ti 상과 기공의 감소 때문으로 판단된다.

Fig. 12는 열처리 전, 후 용사피막에 대해 대기 중에서 마모시험 한 결과 얻어진 비마모량을 보여주고 있다. AlSiMg-40TiC가 가장 우수한 내마모 특성을 보였으며, 열처리 후에는 모든 시편에서 내마모성이 향상되었다. 그러나, 그 향상 폭은 TiC 첨가량이 가장 적은 AlSiMg-40TiC가 가장 크게 나타났다. 이것은 열처리에 의해 기지 내 Al과 TiC 입자간의 반응에 의한 것으로 생각되며, 이는 AlSiMg 기지의 체적이 많은 AlSiMg-40TiC에서 그 효과가 가장 크기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

AlSiMg에 TiC분말을 40, 60 및 80wt%를 각각 첨가하여 Drum type의 ball mill법에 의해 복합 합금 용

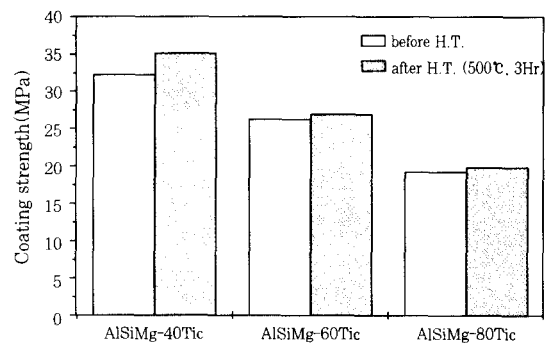


Fig. 11 Coating strength of plasma-sprayed coatings.

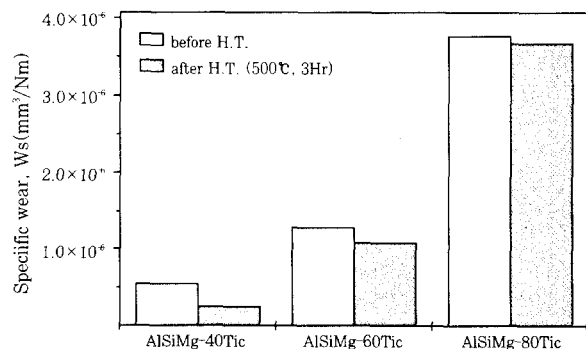


Fig. 12 Specific wear of plasma sprayed coatings.

사분말을 제조한 후, 플라즈마 용사하여 제조한 용사 피막의 특성에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 24시간 ball milling한 결과, AlSiMg 기지내에 TiC 입자가 균일하게 분포하는 구상의 복합분말을 제조할 수 있었으며, 이때 제조된 분말의 치밀도는 TiC 입자의 첨가량이 증가할수록 감소하였다.
2. 용사 후 용사피막의 조직은 TiC 첨가량이 증가할수록 TiC 입자와 기지의 치밀도는 감소하고 기공율은 증가하였다. 이것은 TiC 입자량이 많아짐에 따라 TiC 입자가 기지와 완전하게 접촉하지 못하는 입자가 증가했기 때문으로 판단된다. 500℃에서 3시간 열처리한 결과, 모든 용사피막의 기공이 감소하였다.
3. 대기중 용사에 따라 용사피막내 반응 생성물은 Al₂O₃만 발견되었으나, 열처리 후에는 Al과 TiC의 반응생성물인 Al₃Ti와 Al₄C₃가 발견되었다. 용사피막에서 반응생성물이 생성되지 않은 것은 아주 짧은(1~2초) 용융시간으로 반응할 시간적인 여유가 없었기 때문으로 생각된다.
4. 용사피막의 경도, 접합강도, 피막강도 및 내마모성은 열처리 후 AlSiMg-40TiC 용사피막이 가장 우수하였다. 이것은 AlSiMg 기지가 충분하여 TiC 입자가 기지로 완전히 둘러싸여 접합으로 기지와 TiC 입자간의 접합력이 AlSiMg-60TiC와 AlSiMg-80TiC보다 크기 때문으로 판단된다. 또한 열처리 후 피막의 기계적 성질 향상은 기지내의 Al과 TiC 입자의 반응에 따른 접합력 향상과 Al₃Ti, 생성으로 인한 강화효과 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. R. C. McCune: Thermal Spraying of Cylinder Bore Surfaces for Aluminum Engine Blocks, *Welding J.*, 74-8(1995), pp.41-47
2. A. Martin, M. A. Martinez, J. LLorca: Wear of SiC-Reinforced Al-Matrix Composites in the Temperature Range 20-200℃, *Wear*, 193(1996), pp.169-179
3. W. Ames and A.T. Alpas: Wear Mechanical in Hybrid Composites of Graphite-20 Pct SiC in A356 Aluminum Alloy (Al-7Pct Si-0.3Pct Mg), *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A(1995), pp.85-98
4. A. T. Alpas and J. Zhang: Wear Rate Transitions in Cast Aluminum-Silicon Alloys Reinforced with SiC Particles, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26(1992), pp.505-509
5. J. Zhang and A. T. Alpas: Wear Regimes and Transitions in Al₂O₃ Particulate-Reinforced Aluminum Alloys, *Material Science and Engineering*, A161(1993), pp.273-284
6. S. Economou, M. De Bonte, J. P. Celis, R. W. Smith, E. Lugscheider: Processing, Structure and Tribological Behaviour of TiC-Reinforced Plasma Sprayed Coatings, *Wear*, 220(1998), pp.34-50
7. S. E. Hartfield-W nsch, S. C. Tung: The Effect of Microstructure on the Wear Behavior of Thermal Spray Coatings, *Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts*, pp.19-31
8. B. Wielage, S. Steinh user, T. Schnick, and D. Nickelmann: Characterization of the Wear Behavior of Thermal Sprayed Coatings, *J. of Thermal Spray Tech.*, 8-4(1999), pp.553-558
9. K. Ghosh, T. Troczynski, and A. C. D. Chaklader: Aluminum-Silicon Carbide Coatings by Plasma Spraying, *J. of Thermal Spray Tech.*, 7-1(1998), pp.78-86
10. Lech Pawlowski: *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Jon Wiley & Sons(1995), pp.1-20
11. 대한용접학회 용접편람편찬위원회: 용접 접합 편람, 대한용접학회(1998), pp.744-747
12. P. Vitiaz, A. Verstak, T. Azarova, T. Talako: Titanium Carbide in Wear Resistant Coatings, *Thermal Spray, Practical Solutions for Engineering Problems*, C. C. Berndt (Ed.), Published by ASM Inter. Materials Park, Ohio-USA(1995), pp.169-176
13. K. Satyaprasad, Y. R. Mahajan and V. V. Bhanuprasad : Strengthening of Al/20 v/o TiC Composites by Isothermal Heat Treatment, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26(1992), pp.711-716