

니켈기 자용성 합금 코팅층의 미세구조 및 마모거동에 미치는 후열처리 조건의 영향

Effect of Heat Treatment Conditions on the Microstructure and Wear Behavior of Ni-based Self-flux Alloy Coatings

김균택 · 김영식 · 오명석

K. T. Kim, Y. S. Kim and M. S. Oh

Key Words : Thermal spray process(용사법), Ni based self flux alloy(니켈기 자용성 합금), Heat treatment(열처리), Wear behavior(마모거동)

Abstract : This study aims at investigating the effect of heat treatment conditions on the dry sliding wear behavior of thermally sprayed Ni based self flux alloy coatings. Ni based self flux alloy powders were sprayed onto a carbon steel substrate and then heat treated at 700, 800, 900 and 1000°C for 30 minutes in a vacuum furnace. Dry sliding wear tests were performed using sliding speed of 0.4 m/s and applied load of 6 N. AISI 52100 ball(diameter 8 mm) was used as counterparts. Microstructure and wear behavior of both as sprayed and heat treated Ni based self flux alloy coatings were studied using a scanning electron microscope(SEM), energy dispersive X ray spectroscopy(EDX), electron probe micro analysis(EPMA) and X ray diffraction(XRD). It was revealed that microstructure and wear behavior of thermally sprayed Ni based self flux alloy coatings were much influenced by heat treatment conditions.

1. 서 론

최근 각종 공업기술의 발전과 더불어 기계, 자동차 및 우주 항공 산업에 사용되는 부재나 부품에 대한 높은 내마모성, 내열성 및 내식성 등의 기계적 특성과 함께 경량화 및 유지비용의 절감 등에 대한 요구가 점차 증대되고 있다. 용사법(thermal spray process)은 부재나 부품의 표면에 탁월한 기계적 특성을 부여하는 표면개질기술로서, 빠른 시간에 다양한 재료의 표면에 다양한 재료의 코팅층을 형성할 수 있다. 또한 용사법은 코팅층의 형성과정에서 기재에 열영향을 거의 주지 않으며, 적용대상의 크기나 형상에 제약을 받지 않는다는 장점을 가지고 있어 그 적용 분야가 점점 확대되고 있다^{1,2)}. 니켈기 자용성 합금은 내마모성이나 내식성을 필요로 하는 분야, 예를 들면 고온용 보일러, 열교환기, 터빈, 고온 압연 롤, 팬 블레이드, 내연기관의 로커암 등에

널리 사용되고 있다^{3,4)}. 니켈기 자용성 합금 코팅층은 코팅 후 액상과 고상 사이의 온도로 fusing처리를 해야 한다. 니켈기 자용성 합금에 첨가되는 원소들 중 B는 용점강화 원소로 작용을 하여 코팅층의 용점을 낮춤으로서 재용융을 용이하게 하며, Si는 코팅층의 유동성을 증가시킨다⁵⁾. 또한 이들 원소들은 fusing처리 동안 산화물을 제거하고 코팅층의 표면에 얇은 flux막을 형성하여 fusing처리 중의 산화를 방지함으로써 코팅층의 기공을 없애고 기재와 코팅층간의 밀착성을 증가시킨다⁶⁾. 지금까지 이루어진 니켈기 자용성 합금의 코팅에 대한 연구의 대부분은 주로 내식성에 관한 것으로, 내마모성과 관련된 연구보고는 그리 많지 않다. 한편, 니켈기 자용성 합금 코팅층의 fusing처리는 일반적으로 fusing touch를 사용하는데, 이 방법은 형상이 복잡하거나 큰 치수를 가진 부재나 부품에 적용하는 데는 어려움이 있다. 이에 본 연구에서는 용사법에 의해 니켈기 자용성 합금 코팅층을 제조하고, 진공로를 이용하여 다양한 온도조건 하에서 열처리를 실시하여 열처리된 코팅층 시험편의 미세구조 및 마모거동을 분석하였다.

접수일 : 2007년 1월 11일, 채택확정 : 2007년 2월 20일
김영식(책임저자) : 부경대학교 공과대학 기계공학부
E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr Tel. 051-620-1613
김균택 : 부경대학교 공과대학 기계공학부 대학원
오명석 : 부경대학교 공과대학 기계공학부

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 용사재료는 Sulzer Met-co Co.의 니켈기 자용성 합금 분말인 16CNS로서 그 조성은 Table 1과 같다. 기재로는 5 mm 두께의 탄소강 평판을 사용하였다. 용사 전 기재의 표면을 #23 알루미나 그릿트로 블라스트 처리를 하고 아세톤으로 초음파 세척을 하였다. 이와 같이 전처리된 기재의 표면에 Sulzer Metco Co.의 flame spray system(6P-II)을 사용하여 약 1000 μm 두께로 코팅하였다. 본 연구에서의 용사조건을 Table 2에 나타내었다. 코팅된 시험편의 일부를 제외한 나머지 시험편을 진공로에서 700, 800, 900 및 1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 변화시키면서 각각 30분간 열처리를 실시하였다. SEM, EDX, EPMA 및 XRD를 사용하여 열처리 전(as-sprayed) 및 열처리 후(heat-treated) 코팅층의 미세구조를 관찰하고, 마이크로비커스 경도시험기를 사용하여 열처리 조건에 따른 코팅층의 경도를 측정하였다. 또한 이들 시험편에 대해 코팅층의 두께가 약 700 μm 가 되도록 연마하고 #1000의 emery paper를 사용하여 조도를 일정하게 한 후 ball-on-disc 타입의 마모시험기로 전식 미끄럼 마모시험을 실시하였다. 상대재료는 직경 8 mm의 AISI 52100 ball을 사용하였다. 미끄럼 속도 0.6 m/s, 작용하중 6 N, 미끄럼 거리 1000 m의 조건으로 마모시험을 실시한 후 SEM, XRD를 통해 마모거동을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 as-sprayed 및 heat-treated 코팅층의 미세구조를 나타낸 것이다. as-sprayed 코팅층(Fig.1(a))은 전형적인 용사 코팅층의 단면조직을 보여주고 있는데, 용융되지 않은 일부 입자와 기공들이 잘 나타나있다. 열처리 온도가 상(Fig. 1(c) and (d))이 되면 코팅층 내부의 용융입자간의 계면이 점차 사라지고 용융되지 않았던 입자와 기공이 감소된 것을 볼 수 있다. 이는 열처리에 과정에서 코팅층의 내부에 존재하고 있던 미용융입자와 기공이 재용융을 통해 감소한 것이다. 또한 열처리 온도가 1000 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1(e))일 경우에는 코팅층 내부의 용융입자간의 계면이나 기공이 완전히 소멸되고 새로운 형태의 조직이 형성되었음을 알 수 있다. 이와 같이 열처리 온도가 높아짐에 따라 코팅층의 미세구조가 변화하는 것은 니켈기 자용성합금의 성분중 B와 Si

Table 1 Chemical compositions of 16CNS powder used(wt %)

Ni	Cr	Si	B	Cu	Mo	Fe	C
53.68	14.47	6.70	17.40	2.22	1.47	2.11	1.96

Table 2 Spray parameters

Oxygen Gas Pressure	Acetylene Gas Pressure	Powder Feed Rate	Spray Distance
0.21 [MPa]	0.10 [MPa]	0.23 [Kg/min]	80 [mm]

에 의한 유동성의 증가가 그 원인인 것으로 판단된다. Fig. 2는 Ni, B 및 Si에 대한 EPMA mapping 결과를 나타낸 것이다. as-sprayed 코팅층과 700 $^{\circ}\text{C}$ 및 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리된 코팅층의 경우 온도에 따른 Ni, B 및 Si 분포의 변화가 관찰되지 않으나 900 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리된 코팅층의 경우 앞의 경우와 달리 Ni, B 및 Si가 코팅층 전체에 걸쳐 비교적 넓게 분포하고 있음을 알 수 있는데, 이러한 변화는 열처리온도가 900 $^{\circ}\text{C}$ 일 경우 코팅층내의 유동성이 크게 증가했기 때문인 것으로 판단된다. 열처리 온도가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우에는 900 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우와는 완전히 다른 형태의 조직이 관찰되는데, 이것은 Fig. 1(d) 및 (e)에서 확인할 수 있는 바와 같이 열처리온도가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 일 경우 코팅층의 용융입자들이 재용융되어 새로운 조직을 형성했기 때문이다. 또한, 열처리 온도가 700 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 및 1000 $^{\circ}\text{C}$ 일 경우(Fig. 2(b), (c) and (e)) Ni와 B가 동일한 영역에서 검출되고 있는데, 이것은 후술하는 Fig. 4의 XRD 결과에서 알 수 있는바와 같이 Ni와 B가 열처리 과정을 통해서 반응물을 생성한 것이다. 한편, 열처리 온도가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 일 경우 Fig. 1(e)와 Fig. 2(e)의 A로 표기한 편상형태의 조직이 코팅층 전체에 걸쳐서 관찰되는데, 이 조직에서는 Ni, B 및 Si중 어떠한 원소도 검출되지 않았다. 이 부분을 EDX를 통하여 분석한 결과(Fig. 3)에 의하면, 이 조직의 주된 성분은 Cr과 Mo인 것으로 확인되었다. 이러한 Cr은 니켈기 자용성 합금 코팅층의 내마모성 및 내식성을 증가시키는 원소이며, 열처리에 의한 재용융시 Cr 탄화물을 생성하여 코팅층의 기계적 특성을 증가시키는 것으로 보고되고 있다⁷⁾. Fig. 4는 열처리 온도에 따른 코팅층의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로, 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리된 경우 as-sprayed 코팅층에서는 검출되지 않았던 FeNi₃ 피크가 검출되었다.

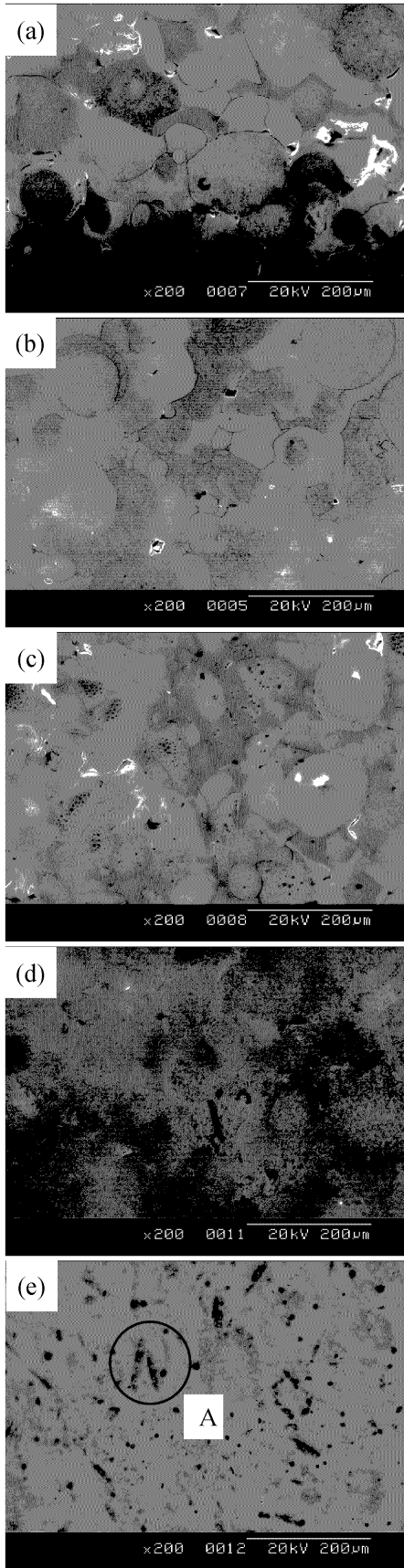


Fig. 2 Microstructures of coating layers : as-sprayed(a), heat-treated at 700°C(b), 800°C(c), 900°C(d) and 1000°C(e)

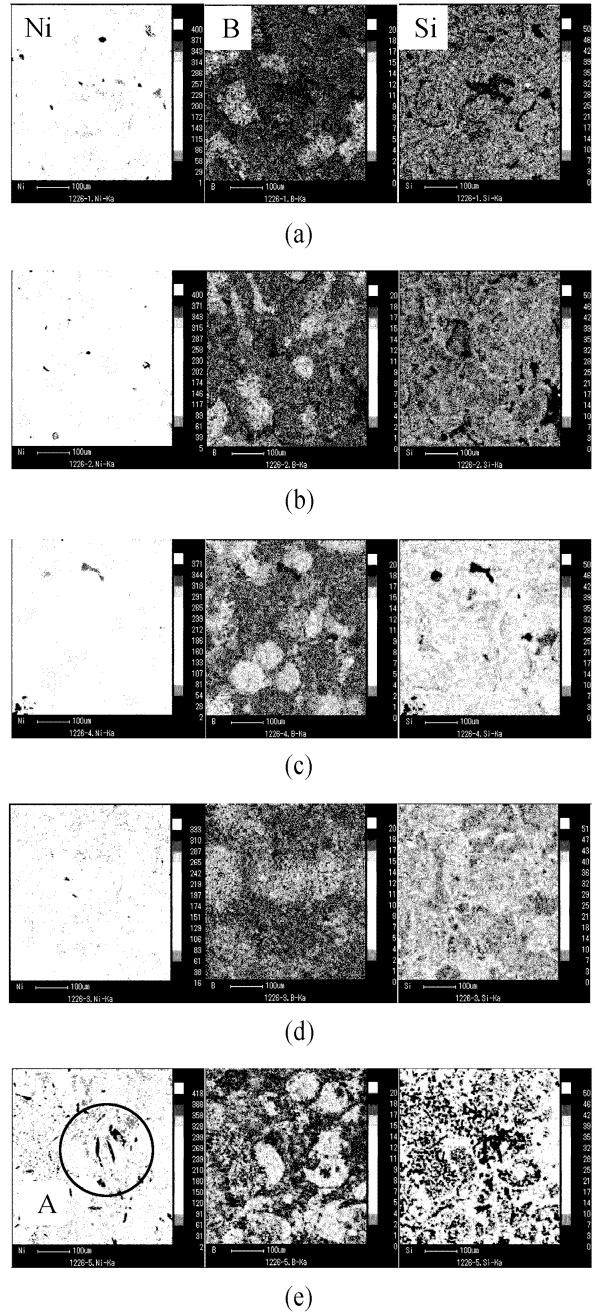


Fig. 3 EPMA maps of coating layers : as-sprayed(a), heat-treated at 700°C(b), 800°C(c), 900°C(d) and 1000°C(e)

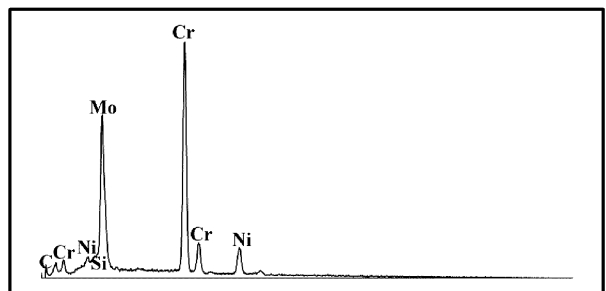


Fig. 4 EDX analysis result of section A

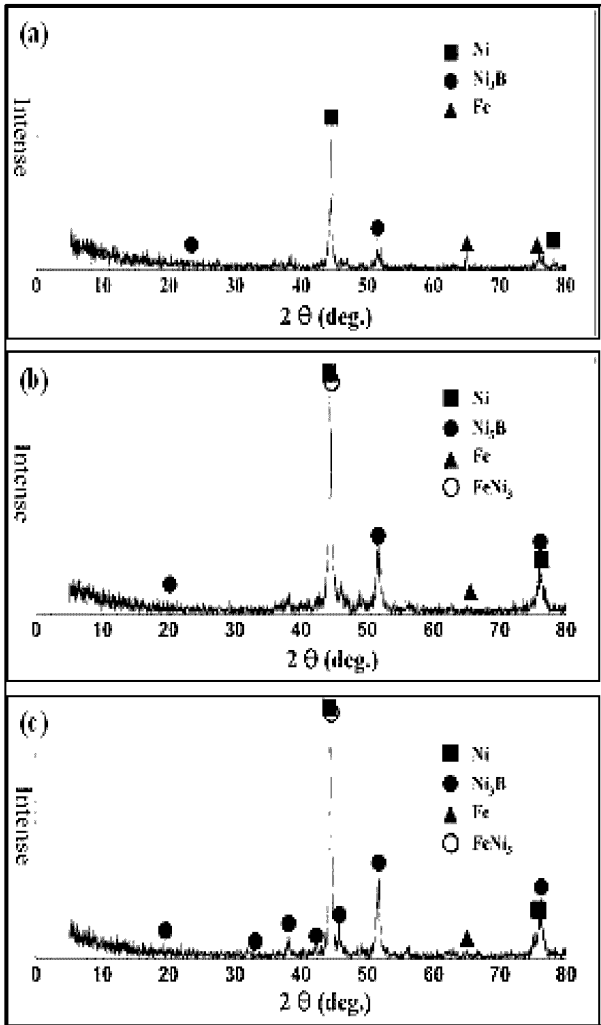


Fig. 5 XRD patterns of coating layers : as-sprayed (a), heat-treated at 800°C(b) and 1000°C(c)

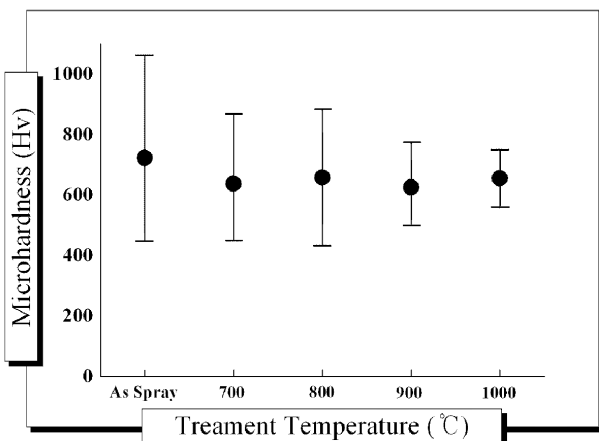


Fig. 5 Hardness of coating layers according to heat treatment temperature

열처리 온도가 높아지면 코팅층에서 검출되는 Fe 피크가 감소하는 반면 FeNi₃ 피크는 증가하며, 또

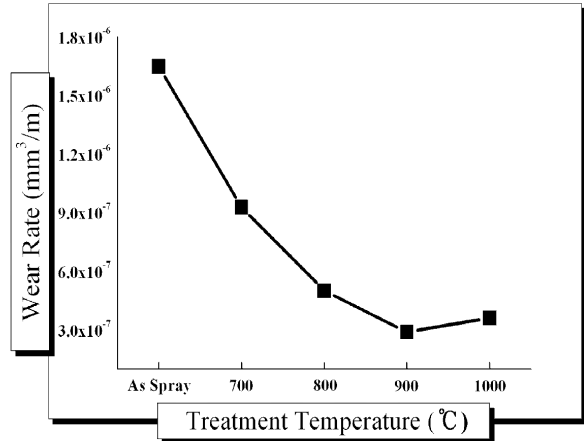


Fig. 6 Wear Rate of coating layers according to heat treatment temperature

한, Ni₃B 피크가 열처리 온도가 높아짐에 따라 다양한 회절각도에서 검출되었다. 이것은 열처리를 통해서 Ni가 Fe 또는 B와 반응하여 코팅층내에 반응생성물을 형성하고, 또한 이 반응생성물이 다양한 결정형태를 이루고 있음을 의미한다.

Fig. 5는 코팅층의 열처리 온도에 따른 경도 변화를 나타낸 것이다. as-sprayed 코팅층이 가장 높은 경도값을 나타내고, heat-treated 코팅층은 상대적으로 낮은 경도값을 보이는데, 열처리 온도의 변화에 따른 경도값의 변화는 거의 없다. 반면에 경도값 분포의 폭은 as-sprayed 코팅층이 가장 크고 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 코팅층 내부에서 재용융이 진행되면서 용융입자간의 계면과 기공들이 감소하여 전체적으로 균질한 코팅층을 형성하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 열처리 온도에 따른 코팅층의 마모율 변화를 나타낸 것으로, 열처리 온도가 증가함에 따라 마모율은 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 열처리 과정을 통해 코팅층이 재용융 되면서 용융입자간의 계면이나 기공이 감소한 것이 그 주된 원인인 것으로 판단된다. 한편, 열처리 온도가 1000°C일 경우 900°C인 경우보다 코팅층의 마모율이 약간 증가하는데 이에 대해서는 나중에 다시 기술한다. Fig. 7은 as-sprayed 및 heat-treated 코팅층의 마모면을 나타낸 것으로 공통된 마모거동은 약한 연삭마모이다. 그러나 as-sprayed 코팅층과 700°C 및 800°C로 열처리된 코팅층에서는 연삭마모와 함께 마모면이 탈락된 것과 용융입자간의 계면에서 크랙이 발생한 것을 볼 수 있다. 이러한 거동은 코팅층과 상대재의 반복적인 접촉에 의해서 결합력이 약한 용융입자간

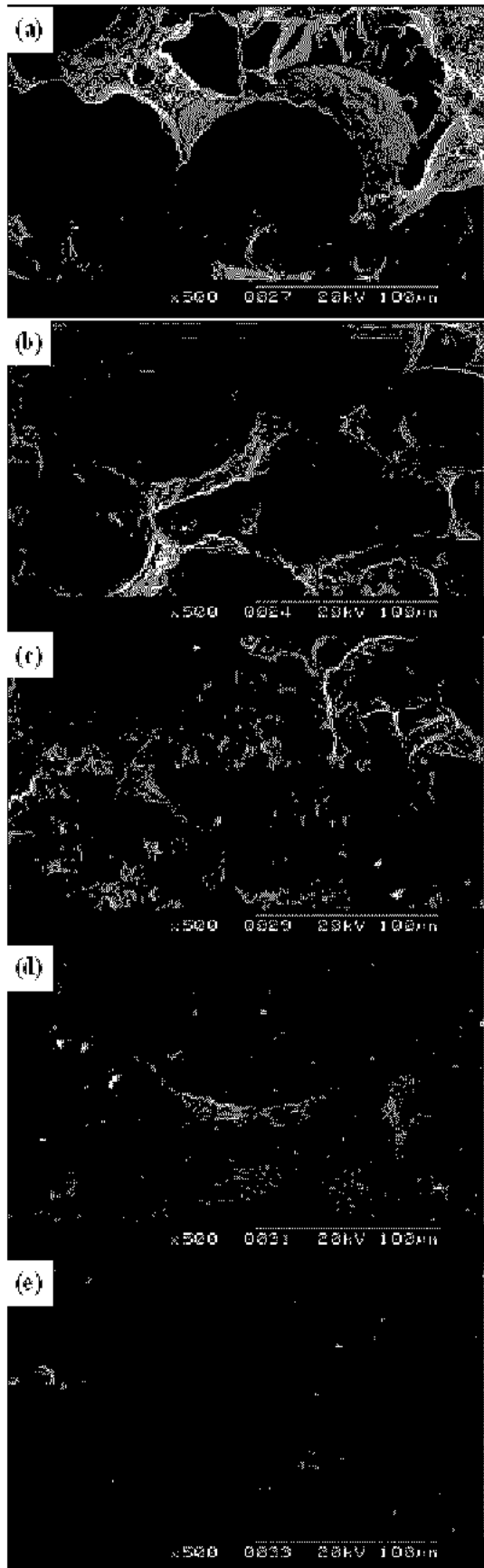


Fig. 10 Worn surfaces of coating layers: as-sprayed(a), heat-treated at 700°C(b), 800°C(c), 900°C(d) and 1000°C(e)

의 계면에서 크랙이 발생하고, 계속되는 접촉으로 인하여 용융입자가 코팅층으로부터 쉽게 탈락되는 것이 그 원인인데, 이러한 마모거동은 'splat delamination'으로 알려져 있다⁸⁾. 또한, 코팅층내의 기공 역시 이러한 splat delamination의 또 다른 원인으로 보고되고 있다⁹⁾. 열처리 온도가 800°C인 경우에는 splat delamination이 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이것은 800°C에서 코팅층이 재용융되기 시작하면서 용융입자간의 결합력이 증가되기 때문인 것으로 판단된다. 열처리 온도가 900°C 이상이 되면 splat delamination이 완전히 사라지고 약한 연삭마모거동을 보이고 있는데, 이러한 마모거동의 천이는 Fig. 1, 2에서 볼 수 있듯이 코팅층이 재용융되어 용융입자간의 계면과 기공이 소멸된 것이 주요한 원인이다. 한편, 열처리 온도가 1000°C인 경우 Fig. 7(e)에서 보는 바와 같이 마모면 전체가 연삭마모거동을 보이지만 마모율은 900°C로 열처리한 경우에 비해 다소 증가한다. 이러한 마모율의 증가는 전술한 EPMA, EDX 및 XRD 분석결과에서 나타난 바와 같이 열처리에 의해 Cr 탄화물, FeNi₃ 및 Ni₃B와 같은 반응생성물이 증가하여 연삭마모에 의한 마모량을 증가시킨 것이 그 원인인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용사법에 의해 니켈기 자용성 합금 코팅층을 제조하고, 진공로를 이용하여 다양한 온도조건 하에서 열처리를 실시하여 열처리된 코팅층의 미세구조 및 마모거동을 분석하였다. 니켈기 자용성 합금 코팅층은 적절한 열처리를 통하여 코팅층이 재용융됨으로서 용융입자간의 계면과 기공이 감소되고, Cr 탄화물, FeNi₃ 및 Ni₃B와 같은 반응물이 생성된다. 열처리에 의해 코팅층의 경도는 다소 감소하지만 내마모성은 크게 향상된다. as-sprayed 코팅층의 주된 마모거동은 splat delamination과 연삭마모이고, heat-treated 코팅층의 주된 마모거동은 연삭마모이다. 이러한 마모거동의 천이는 열처리에 따른 코팅층의 용융입자간의 계면 및 기공의 감소가 주요한 원인이다.

후 기

본 논문은 2007년도 누리사업에 의해 일부 지원되었습니다.

참고 문헌

1. S. Schicjer, et al. 1998, "Reaction synthesized Al_2O_3 -based intermetallic composites", Acta. Metl. Mater., Vol. 46, pp. 2485-2492.
2. L. Lin, K. Han, 1998, "Optimization of surface properties by flame spray coating and bonding", Surface and Coatings Technology, 106, pp. 100-105.
3. Rosso M, Bennani A, 1998, "Studies of New Applications of Ni-based Powders for Hardfacing Processes", PM World Congress Thermal Spraying/Spray Forming, pp. 524-530.
4. A. Tomiguchi, Y. Sochi, Y. Matsubara, 1998, Proceeding of International Thermal Spraying Conference, Nice, pp. 1061-1065.
5. Otsubo F, Era H, Kishitake K, 2000, "Structure and Phases in Nickel-base Self-fluxing Alloy Coating Containing High Chromium and Boron", J. Therm. Spray Tech., Vol. 9, p. 107-113.
6. J. M. Miguel, J. M. Guilemany, S. Vizcaio, 2003, "Tribological study of NiCrBSi Coating Obtained by Different Processes", Tribo. International, Vol. 36, p. 181-187.
7. Hyung-Jun, et al. 2003, "Assessment of Wear Performance of Flame Sprayed and Fused Ni-based Coatings", Surface and Coating Tec., Vol. 172, pp. 262-269.
8. Hauschmann L, et al. 1992, "Plasma Sprayed Coatings under Cyclic Contact Pressure on a Small Area", Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, pp. 723-727.
9. Nam P. Suh, 1977, "An Overview of the Deformation Theory of Wear", Wear, Vol. 44, pp. 1-16.