

Ni-基 自融性合金 용사피막의 강도향상에 관한 연구

金 是 健* · 金 永 植**

A Study on the Strengthening of Ni-base Self Fluxing Alloy Coating Layer on the Substrate

Si-Geon Kim · Young-Sik Kim***

Abstract

Thermal spraying onto the metal substrate has been widely used as the technique of surface treatment in the various industrial field. It is well-known that coating layer of the self-fluxing alloy materials has a little porosity and excellent adhesive strength between the coating layer and substrate. It has been, however, pointed out that the normal fusing treatment for self-fluxing alloy coating layer has some problems such as thermal deformation of substrate.

The purpose of this investigation is to examine the effects of the strengthening treatments on the mechanical properties of the flame sprayed coating layer of Nickel-base self fluxing alloy. The strengthening treatments for flame sprayed specimens were carried out in 12 different conditions in vacuum furnace. The mechanical properties such as microhardness, thermal shock resistance, bending strength and erosion wear resistance were tested for the sprayed specimens after strengthening treatments.

The results obtained are summarized as follows ;

1. The oxidation layer formed in preheating and spraying procedures was gradually disappeared as the strengthening treatment temperature increased from 800°C to 1000°C. And it was shown that metallurgical bond between substrate and coating layer was formed at the treatment temperature of 1000°C.
2. Microhardness of coating layer was increased by strengthening treatment, but the higher

* 韓國海洋大學 海事産業大學院

** 韓國海洋大學 海洋材料工學科 教授

- treatment temperature brings the lower microhardness.
3. Thermal shock resistance and bending strength between substrate and coating layer were considerably improved by the strengthening treatment.
 4. Erosion wear resistance was remarkably improved by the strengthening treatment.

1. 序 論

1.1 연구의 배경

熔射(Thermal spraying)는 線狀, 棒狀 또는 粉末狀의 재료를 熱源에 의해 熔融 또는 半熔融 상태로 하여 소재표면에 고속으로 충돌시켜 皮膜을 형성시키는 기술이다. 이 기술은 스위스의 Schoop가 1910년경 低熔點金屬의 溶湯을 고온의 공기제트로 소재표면에 분사시킨 것을 시작으로 하여 수십년의 역사를 가지고 있다.¹⁾ 최초에는 이 기술이 表面處理法의 하나로서 주로 각종 裝置類 部材의 防蝕用으로 적용되었으나,²⁾ 점차 諸機器 및 설비가 고도화, 대형화 됨에 따라 부재와 부품 등의 사용환경이 苛酷化되고 여기에 대응하기 위해 금속표면에 耐熱, 耐磨耗, 耐蝕 등의 특성을 부여하는 表面改質기술로 발전되어 왔다.³⁾⁻⁶⁾

용사용 재료는 금속이나 각종 합금은 물론 세라믹이나 플라스틱에 이르기까지 매우 다양하게 개발되어 왔다. 그러나 이와같은 재료를 사용하여 작성한 熔射皮膜은 熔射過程중 발생하는 각종 力學的, 冶金學的 현상으로 인해 용사피막과 素地(Substrate)金屬사이의 밀착강도가 낮고 氣孔이 많으며 組織이 불균일한 점 등 용사피막을 실용화 하기에는 아직도 많은 문제점을 안고 있다.^{7),8)} 이러한 문제점의 개선을 위해서 개발된 용사재료중의 하나가 自融性合金으로서, 이것은 니켈 또는 코발트를 주성분으로 하고 붕소(B)나 규소(Si)를 1.5wt.% 이상 함유시켜서 만든 합금이다. 이 자용성합금의 성분중 붕소와 규소는 融點降下元素로 작용하여 코팅材의 용점을 수백도 낮추어 주기 때문에 再融處理를 용이하게 해주며, 또한 再融處理에 의해 규소가 플럭스(flux)로 작용하여 용사피막 및 素地金屬의 酸化物을 녹임으로서 金屬對 金屬의 접촉을 형성시킨다. 이 때문에 용사피막은 氣孔이 없어지고 素地金屬과 합금을 형성하여 強固한 밀착성을 나타내게 된다.

현재 개발되어 있는 熔射裝置로서는 아크(Arc)용사장치, 플라즈마(Plasma)용사장치, 爆發용사장치, 플레임(Flame)용사장치 등⁹⁾ 여러가지가 있으나 이중 아크용사장치는 사용재료의 선택이나 형상에 제한을 받으며 플라즈마 용사장치나 폭발용사장치 등은 설치 및 유지비가 많이 들고 사용에 숙련된 기술을 요하는 등의 어려움이 있는 반면 플레임 용사장치는 설치 및 유지비가 비교적 저렴하고 조작이 간편할 뿐만 아니라, 3000℃ 이상의 열을 발생시킬 수 있기 때문에 사용재료도 금속이나 각종 합금으로부터 세라믹에 이르기까지 다양하여 각종 산업분야에 광범위하게 응용될 전망이다.

1.2 研究의 目的 및 內容

前述한 바와 같이 自融性合金은 용사후의 재용처리에 의해 용사피막내의 기공을 감소시키고 또한 素地金屬과의 사이에 强固한 밀착력을 얻을 수 있으나, 再融處理時 素地金屬에 발생하는 局部的인 熱變形은 自融性合金 용사피막의 실용화에 있어서 해결해야 될 가장 큰 문제로 남아 있다.

이에 본 연구에서는 Ni-基 自融性合金 熔射皮膜의 강도를 향상시키기 위한 연구의 일환으로, 용사후 재용처리 대신 眞空雰圍氣下에서 강화열처리를 행하고, 이러한 강화열처리 조건이 용사피막의 기계적 특성에 미치는 영향을 비교·분석하였다.

그 구체적인 內容은 다음과 같다.

- 1) 강화열처리 조건이 용사피막의 組織에 미치는 영향.
- 2) 강화열처리 조건이 용사피막의 硬度特性에 미치는 영향.
- 3) 강화열처리 조건이 용사피막의 熱衝擊特性에 미치는 영향.
- 4) 강화열처리 조건이 용사피막의 굽힘强度에 미치는 영향.
- 5) 강화열처리 조건이 용사피막의 블라스트 이로우전(Blast erosion)特性에 미치는 영향.

2. 實驗 方法

2.1 熔射裝置 및 材料

본 실험의 용사장치로는 Eutectic 社 製의 플래임 용사장치(TeroDyn System 2000)를 사용하고 素地金屬材料로는 탄소강 平板(SS41, 30×40×6mmt)을 사용하였다. 또한 용사재료는 Ni-基 自融性合金 粉末로서 입경 46-107 μm 의 것을 사용하였다.

Table 1은 용사재료의 化學造成을 나타내고 있으며, Fig. 1은 실험에 사용된 용사장치의 外觀 및 系統圖이다.

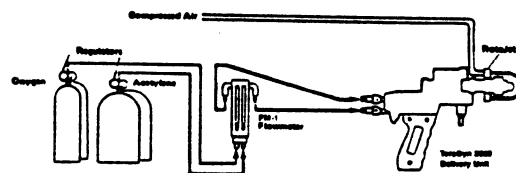
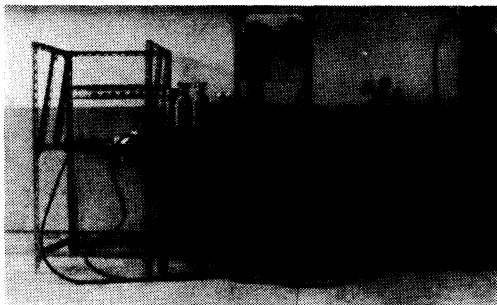


Fig 1. Schematic illustration of spraying unit

Table 1. Chemical composition of Ni-base self fluxing alloy powder used (wt %)

Ni	Cr	Si	Fe	Mo	B	Cu	C
bal.	1.5	4.5	4.5	4.0	3.3	2.0	0.8

2. 2 熔射

용사에 앞서 30×40×6mmt 및 40×60×6mmt로 가공된 소지금속 시편에 대해 전처리로서 #30 알루미나 블라스트(Alumina blast)에 의해 표면을 粗面化하였다. 조면화한 시편은 아세톤으로 超音波洗滌을 하여 淸淨化 하였다. 이와 같이 前處理한 소지금속시편을 250℃ 로 예열하여 400±30 μm의 두께로 용사피막을 작성하였다. Table 2는 본 실험에 있어서의 熔射條件을 나타낸다.

2. 3 強化熱處理

前述한 바와 같이 粗面化, 淸淨化한 소지금속 試片의 표면에 용사피막을 작성한 후, 眞空爐中에서 그 조건을 달리하여 強化열처리를 실시하였다. 強化열처리에 있어서 處理溫度는 700, 800, 900 및 1000℃로 하였고 각각의 처리온도에 있어서 維持時間은 10, 20 및 30 분으로 하였다. 진공로중에서 상온에서부터 각처리온도에 이르기까지의 온도상승 및 강하속도는 20℃/min로 유지하였다.

Table 3에 強化열처리 조건을 나타내었다.

2. 4 熔射皮膜의 特性評價試驗

용사된 시편에 대해 진공로중에서 그 處理條件을 달리하여 強化열처리를 실시하고, 이러한 強化열처리조건이 용사피막의 機械的 特性에 미치는 영향을 비교·분석하기 위해 각각의 試片에 대해 다음과 같은 특성시험을 행하였다.

Table .2 Spraying condition

Oxy. gas pressure (KPa)	343
Ace. gas pressure (KPa)	98
Air pressure (KPa)	274
Spraying distance (mm)	250
Spraying rate (kg/hr)	10

Table 3. Strengthening treatment conditions

Temperature (°C)	Holding time (min)	Vacuum (torr)
700	10, 20, 30	8×10 ⁻⁴
800		
900		
1000		

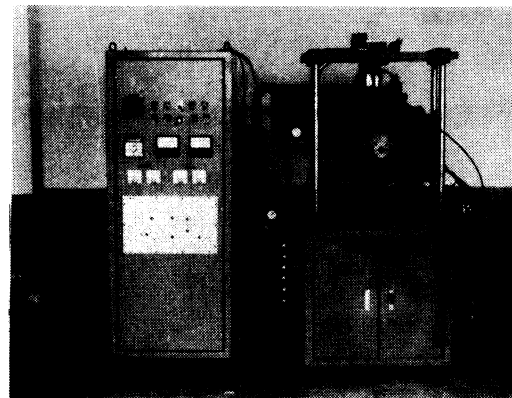


Photo 1. General view of vacuum furnace.

2.4.1 組織試驗

금속현미경을 이용하여 용사피막의 기공 및 조직의 변화를 관찰하였다.

2.4.2 微小硬度試驗

마이크로 비커스 경도시험기에 의해 용사피막의 斷面微小硬度를 측정하였다. 한 試片當 測定個所는 5個所로 하였다.

2.4.3 熱衝擊試驗

800°C의 電氣抵抗爐中에서 試片(30×40×6mmt)을 10분간 유지한 후 20°C의 清水中에서 急冷시키는 방법으로 열충격시험을 행하고, 이러한 열충격에 의한 용사피막의 剝離나 부풀음 또는 피막의 깨어짐이 관찰될 때까지의 반복횟수를 조사하였다.

Fig. 2는 熱衝擊試驗裝置의 概略圖을 나타낸다.

2.4.4 굽힘強度試驗

만능재료시험기에 3點굽힘시험용 지그를 제작, 부착하여 1mm/min의 變位制御 速度로 試片(24.5mm×5×6mmt)에 하중을 가하는 굽힘시험을 행하여 소지금속과 용사피막사이의 界面에서 박리가 관찰되는 時點의 변위를 측정하였다.

Fig. 3은 굽힘강도 시험장치를 나타낸다.

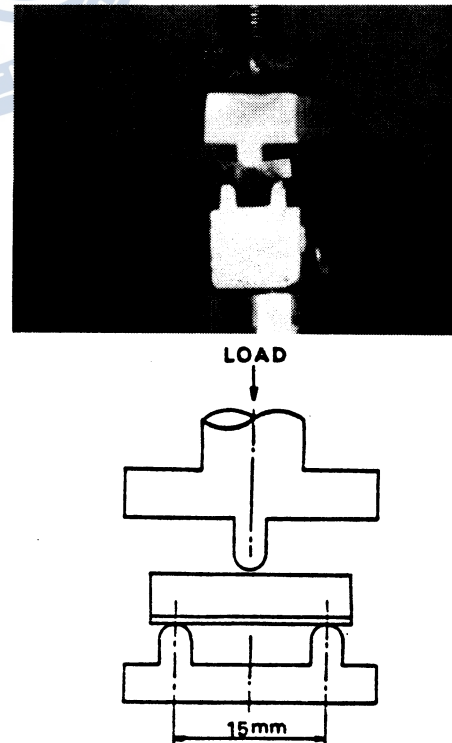
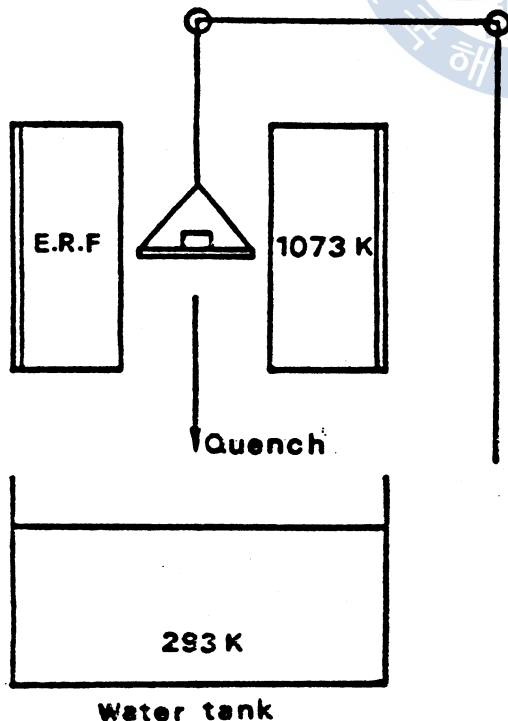


Fig. 2. Schematic illustration of thermal shock test Fig. 3. Schematic illustration of bending strength test

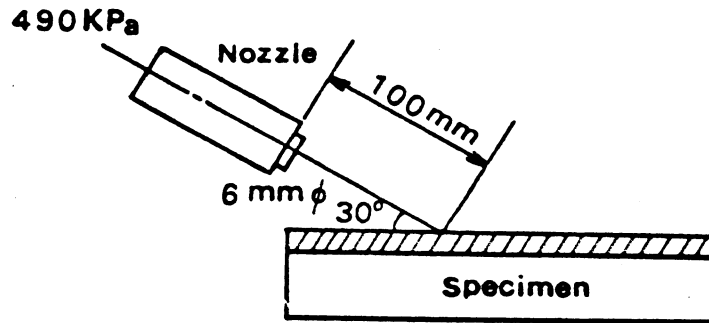


Fig 4. Schematic illustration of blast erosion test

2. 4. 5 블라스트 이로우전 (Blast erosion) 시험

6mm Φ 의 노즐을 통해서 #30 알루미늄 블라스트材 150g을 490 KPa의 압력으로 용사피막의 표면에 분사하여 減量된 용사피막의 무게를 1/1000g 단위까지 측정하였다. 블라스트 각도는 30°, 노즐로부터 용사피막표면까지의 거리는 100mm로 하였다.

Fig. 4 는 이로우전 시험장치의 개략도를 나타낸다.

3. 實驗結果 및 考察

3. 1 강화열처리조건이 용사피막의 組織變化에 미치는 영향

Photo. 2 는 강화열처리 온도의 변화에 따른 용사피막 斷面의 微細構造의 변화를 나타낸 것이다 (유지시간 10분). 700 $^{\circ}$ C의 강화열처리 온도에서는 소지금속의 조직변화만 보일 뿐 용사피막이나 소지금속과 용사피막 사이의 界面에서 뚜렷한 변화는 관찰되지 않으나 800 $^{\circ}$ C의 강화열처리 온도에서 용사피막내의 氣孔이 減少하기 시작하여 강화열처리 온도가 상승함에 따라 용사피막내의 기공은 감소되어 감을 알 수 있다. 강화열처리 온도의 상승에 따른 기공의 감소는 강화열처리에 의해 용사피막의 粒子和 粒子사이의 結合力이 증대해지고 조직이 均質化 되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 소지금속과 용사피막사이에서 용사과정중 형성되었던 酸化物을 녹여 金屬對 金屬의 結合을 이루어가고 있기 때문인 것으로 생각된다.

Photo. 3 은 800 $^{\circ}$ C의 강화열처리 온도하에서 維持時間의 변화에 따른 용사피막단면의 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. 강화열처리 온도가 一定한 경우 유지시간의 변화에 따라서는 용사피막내의 기공의 감소나 소지금속과 용사피막 사이의 계면에서의 뚜렷한 조직변화가 나타나고 있지 않는데, 이러한 조직시험의 결과로부터 본 실험의 강화열처리에 있어서는 유지시간보다는 處理溫度가 용사피막의 조직변화에 支配的으로 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3. 2 강화열처리조건이 용사피막의 硬度特性에 미치는 영향

Fig. 5는 강화열처리 온도의 변화에 따른 용사피막 斷面의 微小硬度變化를 나타내고 있다. 용사

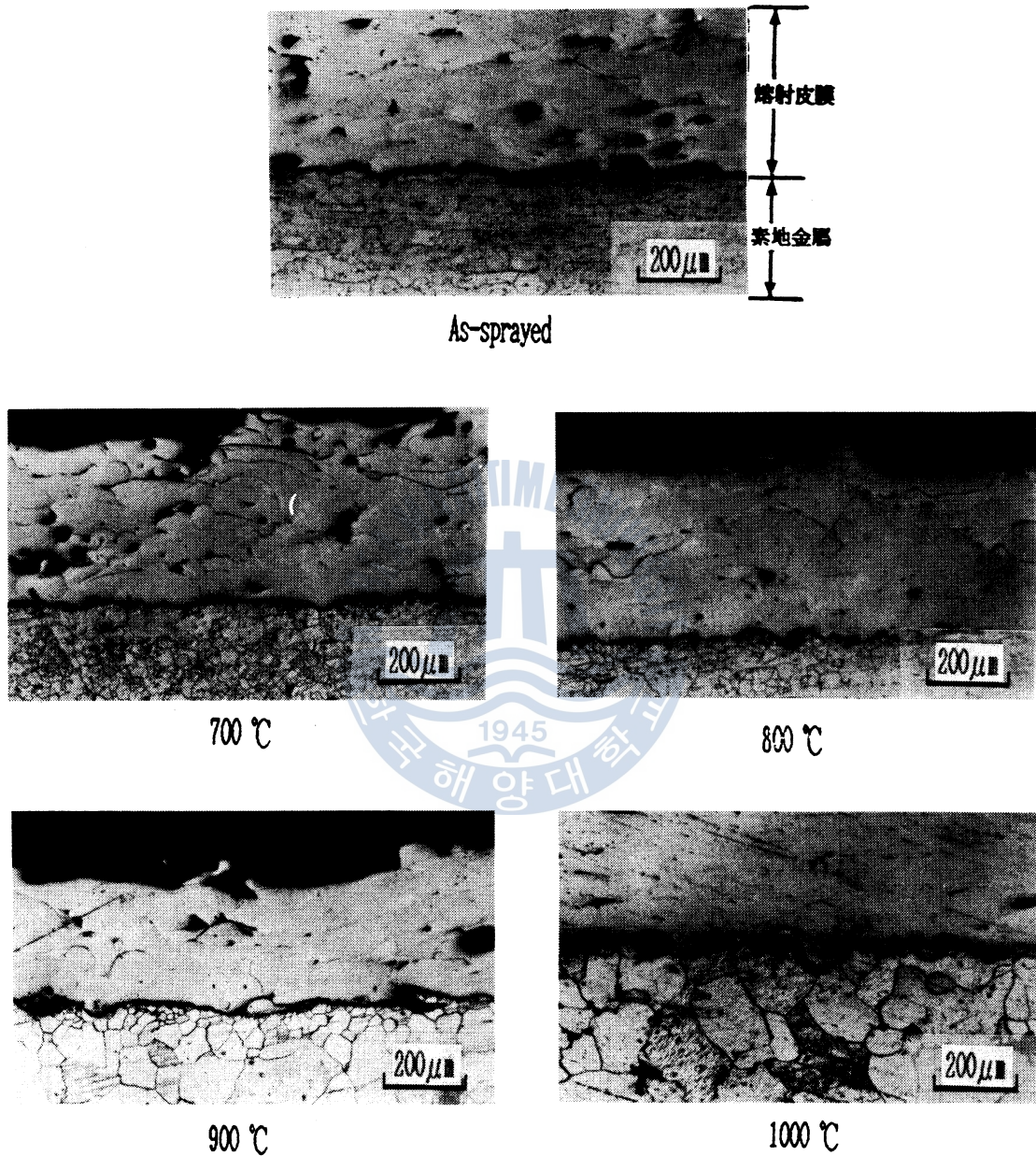


Photo 2. Microstructure of sprayed coatings under each strengthening treatment condition (holding time ; 10 min)

피막의 단면미소경도는 강화열처리에 의해 전체적으로 높아졌으나 강화열처리온도가 높아질 수록 점차 낮아져 1000°C로 강화열처리된 시편의 경우는 열처리하지 않은 용사피막과 거의 비슷한 硬度値를 나타내었다. 강화열처리온도가 증가할 수록 용사피막단면의 硬度가 낮아지는 것은 강화열처리에 의해 용사피막의 組織이 軟化되고 또한 강화열처리에 의한 소지금속의 조직변화가 용사피막의 硬度에 영향을 미치고 있기 때문인 것으로 생각된다.

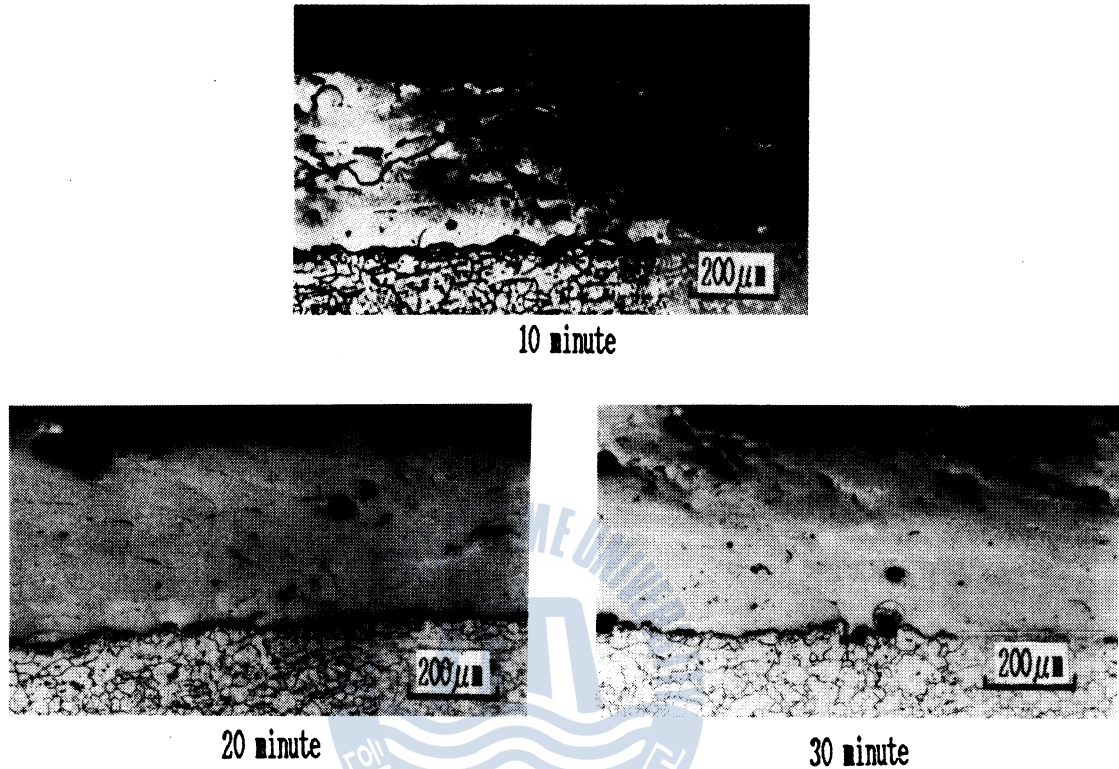


Photo 3. Microstructure of sprayed coating under each strengthening treatment condition (treatment temperature ; 800°C)

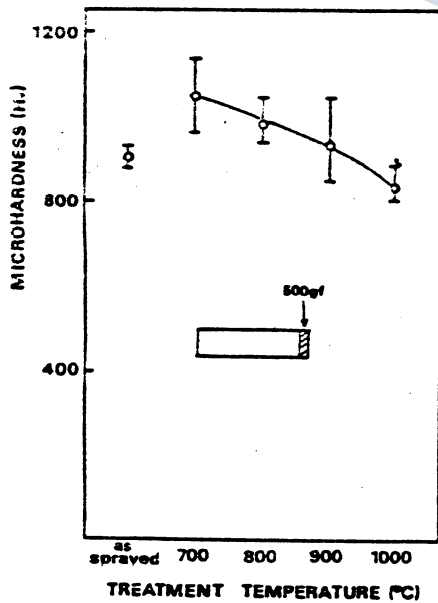


Fig 5. Variation of microhardness with strengthening treatment condition

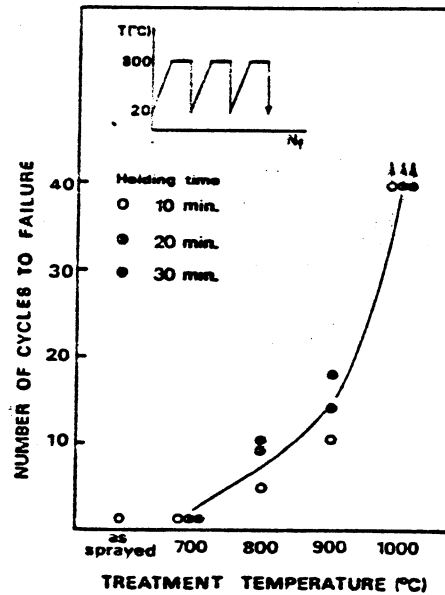


Fig 6. Variation of thermal shock resistance with strengthening treatment condition

3.3 강화열처리 조건이 용사피막의 熱衝擊特性에 미치는 영향

Fig. 6은 강화열처리 溫度 및 維持時間의 변화에 따른 용사피막의 熱衝擊特性의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 강화열처리온도가 700°C인 시편의 열충격 특성은 용사한 그대로의 시편과 차이가 없으나 강화열처리온도가 상승함에 따라 또한 유지시간이 길어짐에 따라 그 열충격특성은 顯著히 개선되고 있음을 알 수 있다. 강화열처리온도가 1000°C인 시편의 경우는 JIS규격의 최대 시험 횟수¹⁰⁾를 상회하는 40회 이상의 열충격을 반복하였음에도 불구하고 용사피막의 박리나 부풀음 또는 깨어짐이 전혀 관찰되지 않았다. 이와 같이 강화열처리 온도가 상승함에 따라 용사피막의 열충격특성이 현저히 개선되는 것은 앞서 조직시험의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 강화열처리온도의 상승에 따라 용사피막과 소지금속사이의 酸化層이 점차 소멸되고 이들 상호간에 冶金學的인 結合이 이루어지고 있기 때문인 것으로 판단된다.

3.4 강화열처리 조건이 용사피막의 굽힘強度에 미치는 영향

Fig. 7 은 강화열처리 온도변화에 따른 용사피막의 굽힘강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림으로부터 강화열처리에 의해 용사피막의 굽힘강도는 현저히 개선되고 있음을 알 수 있다. 특히 1000°C로 강화열처리된 시편의 경우는 6mm의 變位를 주어도 용사피막의 박리가 전혀 관찰되지 않았는데, 이러한 결과는 전술한 바와 같이 강화열처리에 의해 용사피막과 소지금속 사이의 界面에서 冶金學的인 結合이 이루어졌기 때문인 것으로 생각된다.

3.5 강화열처리 조건이 용사피막의 블라스트 이로우전 특성에 미치는 영향

Fig. 8 은 강화열처리 溫度變化에 따른 용사피막의 내이로우전 (Blast erosion wear resistance) 특성변화를 나타낸 것이다. 그림으로부터 강화열처리온도가 상승함에 따라 내이로우전은 현저히

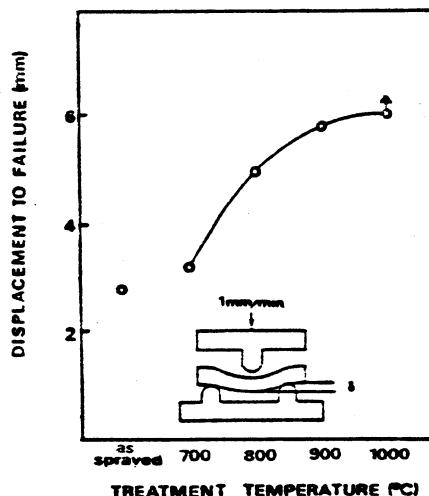


Fig. 7. Variation of bending strength with strengthening treatment condition

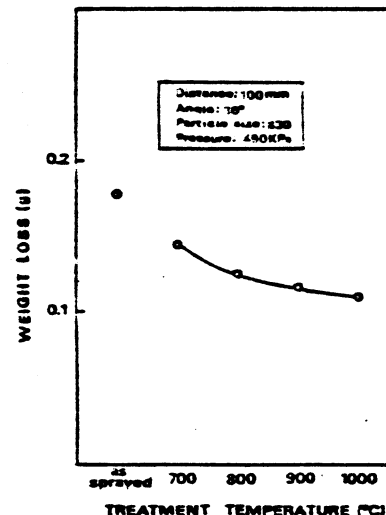


Fig. 8. Variation of blast erosion wear resistance with strengthening treatment condition

개선되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 내이로우전 특성의 개선효과는 강화열처리온도가 상승함에 따라 기공이 점차 감소하여 용사피막의 組織이 均質해지고 粒子 相互間의 結合力이 강화되면서 靱性이 증가한 결과로 생각된다.

이상과 같은 특성평가시험의 결과로부터 자용성합금 용사피막은 본 연구에서 실시한 강화열처리에 의해 그 機械的 特性이 현저히 개선될 수 있음을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 제시한 용사피막의 강화처리방법은 通常의 재용처리가 안고 있는 被熔射物의 熱變形이라는 치명적인 短點을 보완한 것으로서 앞으로 기계구조물 부재나 부품 등에 耐熱, 耐磨耗, 耐蝕 등의 機能을 부여하는 保護性 皮膜의 작성이나 보수 및 肉盛加工등에 응용하여 신뢰성과 내구성이 충분한 용사제품을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 結 論

본 연구에서는 Ni-基 자용성합금 용사피막의 강도를 향상시키기 위한 연구의 일환으로 강재표면에 Ni-基 자용성합금 용사피막을 작성하고, 용사후의 강화열처리를 행하여 이러한 강화열처리 조건이 용사피막의 機械的 特性에 미치는 영향을 비교 분석하였다. 주요한 결과를 要約하면 다음과 같다.

- 1) 800℃의 강화열처리 조건하에서 소지금속과 용사피막사이의 界面에서 용사과정중 형성되었던 酸化層이 消滅되기 시작하였으며 강화열처리 온도가 상승함에 따라 산화층은 현저히 감소하였다.
- 2) 용사피막내의 氣孔은 강화열처리 온도가 증가함에 따라 현저히 감소하였다.
- 3) 용사피막의 斷面微小硬度는 700-900℃의 강화열처리 온도에 있어서는 다소 상승하였으나 1000℃의 온도에 있어서는 용사한 그대로의 피막과 거의 비슷한 값을 나타내었다. 또한 용사피막의 미소경도는 강화열처리 온도가 높아질 수록 낮아지는 경향을 나타내었다.
- 4) 용사피막의 耐熱衝擊性, 耐이로우전性 및 용사피막과 소지금속사이의 굽힘強度는 강화열처리 온도가 상승함에 따라 현저히 개선되었다.

參考文獻

- 1) Ballard W.E. : Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics, 2, Giffin, London, 1963.
- 2) 武井, 長坂 : 金屬被服法, pp.16, 日刊工業新聞社, 1963.
- 3) K.N. Strafford, P.K. Datta, C.G. Googan : Coatings and Surface Treatment for Corrosion Wear Resistance, Ellis Horwood Limited, London, 1984.
- 4) 小林 唯志 등 : 多様化, 高度化する表面改質技術, No. 6, pp.60-93, 1985

- 5) 蓮井淳：最近の熔射技術，溶接學會志，Vol. 58, No. 2 p. 58, 1989.
- 6) 大森 明 等：新しい熔射プロセスと實用化展望，溶接技術，No. 6, pp.62-93, 1980.
- 7) C. McDonald, R.C. Hendricks：Effect of thermal Cycling on $ZrO_2-Y_2O_3$ thermal Barrier Coatings, Thin Solid Films, No.73, pp. 491-496, 1986.
- 8) S. Stecura：Two Layer Thermal-Barrier Systems for Ni-Al-Mo Alloy and Effect of Alloy Thermal Expansion on System Life, Am. Ceram. Soc. Bull., No. 61-2, pp. 256-262, 1982.
- 9) 日本熔射協會：熔射ハンドブック(hand book)，pp. 7-20, 1987.
- 10) JIS H8666 4.5. 熱衝擊試驗方法



