

Ni-Cr-B-Si계 비정질 용사피막의 제조 및 특성

정하윤* · 김태형* · 박경채**

Fabrication and Characteristics of Thermal Sprayed Ni-Cr-B-Si System Amorphous Coatings

H. Y. Jung*, T. H. Kim* and K. C. Park**

Key Words : Amorphous Thermal spray(비정질 용사), Corrosive behaviors(부식성질), Heat-treatment(열처리), Crystallization(결정화)

Abstract

Amorphous alloys have also been called glassy alloys or non-crystalline alloys. They are made by the rapid solidification. The solidification occurs so rapid that the atoms are frozen in their liquid configuration. There are unique magnetic, mechanical, electrical and corrosive behaviors which result from their amorphous structure.

In the study, amorphous coatings were manufactured with Ni-Cr-B-Si powders by flame spray. Measurement of hardness, wear resistance, corrosion resistance and observation of microstructures and XRD, DSC were performed to investigate characteristics of amorphous coatings.

The experimental results obtained as follow :

1) Amorphous powders could not be manufactured with the spraying in the liquid nitrogen. But, amorphous coatings could be manufactured with the rotation cooling method by liquid nitrogen. In the fabrication of amorphous coatings, major factor was the rapid cooling by rotation of the substrate.

2) Hardness of coatings was obtained Hv 960 by formation of amorphous phase. But, wear resistance decreased. That was due to porosity in the coatings by the rapid cooling.

3) In the case of corrosion resistance, amorphous coatings were superior to air-cooled coatings. That was due to formation of amorphous phase.

4) After amorphous coatings were heat-treated at 520°C for 1hr, hardness increased 80% and wear resistance increased 30% comparing with air cooled coatings. These were due to crystallization of amorphous phase and decrease of porosity by heat-treatment.

× 1998년 11월 16일 접수

* 비회원, 경북대학교대학원 금속공학과

** 정회원, 경북대학교 금속공학과

박경채 kcpark@kyungpook.ac.kr

1. 서론

비정질이란 원자가 규칙적으로 배열되지 않은 비결정화된 상태를 말하는 것으로 유리금속, 비결정, amorphous라고도 한다

이러한 비정질상은 여러 면에서 우수한 성질을 지니고 있다 강도는 Young's modulus E의 1/30~1/50로 이상적인 수치에 가깝고, 경도 역시 Hv 700~1500 정도로 현저하게 높다¹⁾

또한, Cr, Mo 등의 원소를 첨가하면 표면에 균일한 양질의 산화피막이 급속하게 형성되기 때문에 초내식성을 나타낸다 한편, 길질 자기 이방성이 없고 균질하기 때문에 우수한 전자성체의 성질을 나타내며, 낮은 보자력과 높은 투자율, 적은 히스테리시스 손실을 갖는 자기적 성질이 우수한 재료이다²⁾ 이러한 자기적 성질을 이용하여 각종의 센서 소자나 광자기 디스크 매체, 자왜재료, 고자속 밀도 고투자율 재료로 이용이 가능하다 또, 금속결정에 비해 중성자 조사에 의한 손상을 일으키지 않는 특징이 있어 원자로용 재료로 사용하는 것도 가능하다 이외에 초전도성, 촉매성, 수소흡수 저장특성 등 여러 특이한 성질을 지니고 있다³⁾

그러나, 비정질상을 제조하기 위해서는 이론적으로 10⁷~10¹⁰K/sec 이상의 냉각속도로 급냉을 해야하므로 일반적인 방법으로는 제조가 불가능하다⁴⁾ 제조 방법으로는 전기 또는 화학도금 방법, sputtering 또는 화학기상반응 방법, 액체 급냉법등이 있다 이 중 가장 많이 이용되고 있는 방법이 액체급냉법이다 이 방법에는 단물법과 쌍물법이 있는데, 쌍물법의 경우 회전하는 물사이에 용탕을 공급하여 리본형상의 비정질상을 얻는 방법으로, 기술적인 어려움이 있어 단지 실험용으로만 사용되고 있다 단물법은 양산성이 우수한 방법으로 장시간의 연속운전이 가능하여 가장 많이 사용되고 있으나, 판두께나 표면거칠기가 압연 가공품만 못하고 단지 리본상으로만 생산되므로 여러 부문에 사용되기에는 곤란한 점이 많다 이와 같이 현재의 제조기술로는 비정질상을 bulk형태로 제조하지 못하고 단지 리본상 또는 세선형태로만 제조할 수 있기 때문에 bulk처리법이 연구되고 있다

Bulk처리법으로는 금속재료 표면에 화학도금, 레이저 가열 등으로 비정질 합금을 표면에 입히는 방법, 폭약이나 충격충으로 고화(固化)하는 방법⁵⁾, 결정화 온도 바로 밑에서 고압 소결하여 고착하는 방법⁶⁾, 냉간 압접, 초음파나 가압에 의한 접합, 레이저에 의한 용착

방법이 연구되고 있다⁷⁾ 비록 비정질상이 여러 면에서 우수한 성질을 가지고 있으나, 위와 같은 공정상의 문제로 아직 산업분야에 적극적으로 응용되지 못하고 있다

한편, 비정질상은 열에 대해 민감한 성질을 가지고 있다 상온에서 준안정 상태에 있는 비정질상은 결정화온도에 이르게 되면 빠른 속도로 결정화가 일어나서 비정질상과는 다른 성질을 나타내기도 한다 이러한 성질을 이용하여 고탄소 Fe계 비정질합금을 열처리하여 비평형상이 분해되어 미세하게 석출됨으로서 고경도를 얻을 수 있다는 연구가 보고되고 있다⁸⁾ 용사법에 의한 비정질 피막 제조는 다른 제조 공정과 비교해 양산화가 쉬우며, 공정이 간단하고 비정질상의 형성과 동시에 bulk처리화가 이루어지므로 제조공정이 단순화되는 이점이 있다.

현재 국내에서 비정질상의 제조에 관한 연구가 여러 분야에서 진행되고 있으나 아직 초기단계에 머물러 있으며, 실제 응용화에 이르지 못하고 있다 특히, 용사에 의한 비정질피막 제조에 관한 연구는 전무한 형편이다

본 연구는 용사법을 이용하여 Ni-Cr-B-Si계 합금분말을 금속모재에 비정질상으로 형성시키고 이들 피막의 기계적 성질 및 내식성을 조사하고, 미세조직을 관찰하여 피막의 특성을 분석하였다 이렇게 함으로써 다른 비정질 제조공정보다 공정을 단순화시키고, 내마모성, 내식성 등이 우수한 양질의 피막을 얻을 수 있는 기술을 확립하고자 한다

2. 실험 방법

용사피막층의 기지금속은 열전도율이 우수한 Cu를 30mmW×50mmL×2.5mmT의 크기로 절단하여 사용하였다. 비정질 용사피막을 형성하기 위해 사용된 분말의 조성은 Table 1과 같다

Table 1 Chemical compositions of thermal spray powders (at %)

Ni	Cr	Fe	Si	B	C
55.9	15.2	3.3	6.6	15.1	3.9

Ni를 기본으로 하여 내식성을 향상시킬 목적으로 Cr을 첨가하였고, 비정질상의 형성을 도와주는 비금속성분으로 Si, B, C를 첨가하였다 용사분말은 기계적 합금화장치를 사용하여 제조한 분말의 형상은 구형으로 용사시 분말의 송급성 향상을 위해서 분말의 입

도를 45~125 μ m로 분급하여 사용하였고, 전처리로서 피막이 형성되는 접합면의 증대를 위하여 알루미늄(Al_2O_3)로 블라스팅을 하였다 용사는 METCO사의 5P-II 화염 용사기를 사용하였으며, 용사층의 두께는 약 150 μ m로 하였다 용사조건은 Table 2와 같고 용사시 급냉을 위해 Fig 1과 같은 방식을 사용하였다

Table 2 Conditions of flame spray coatings

Spray gun		Metco 5P-II Thermospray gun
Lighting pressure	Oxy	34 psi
	Acet	17 psi
Spray distance (mm)		120 mm
Spray angle		90
Spraying time		35 sec

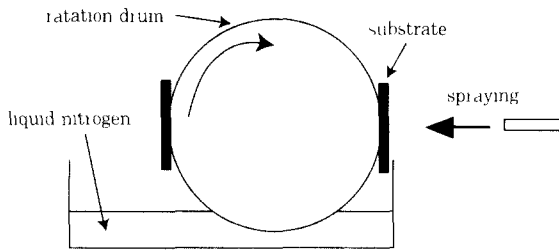


Fig. 1 Schematic of spray process

한편, 비정질상의 형성유무를 알아보기 위해 용사후 접착제를 사용하여 피막을 모재에서 제거한 후 피막의 표면과 내부에 대해 X-선 회절시험을 하였으며, 결정화 거동을 알아보기 위해 피막에 대해 DSC를 측정하였다 이때, 승온속도는 30K/min로 하였다.

기계적 성질은 경도와 마모성을 측정하여 조사하였다 경도시험은 마이크로 비커스 경도기를 이용하여 하중 200g, 부하시간은 10sec로 하였다 마모시험은 JIS K7218 규정에 따른 블록식 회전 원판 마모시험법으로 대기중 무윤활상태에서 마모 상대재로는 SUJ2(Hv 740, 직경 50mm, 두께 3mm)로 하중은 30N, 마모거리는 300m로 하였다. 부식시험은 용사피막을 100ml의 15.5N HNO₃ 용액에 침지시킨 후, 일정시간(1~100시간) 유지하였다 부식에 의한 생성물을 제거하기 위해 20% HNO₃ 희석용액에서 5분 동안 교반시키고, 아세톤 중에서 10분간 초음파 세척을 하여 부식에 의한 무게 감량비로 부식정도를 측정하였다

미세조직은 0.3 μ m의 알루미늄 분말로 표면연마한 후 부식액(10ml/HF+5ml/HNO₃+100ml/ethanol)으로 5분간 에칭하여 SEM과 TEM으로 관찰하였다

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 비정질상 형성 조사

비정질 분말을 제조하기 위해 용사법을 이용하여 액체질소에 직접 분사를 하였다 Fig 2(a)는 액체질소에 급냉하기 전 기계적 합금화로 제조한 용사분말의 XRD 결과로서 주로 Ni상과 Ni₃Cr₂Si₇, Cr_{0.5}Ni_{2.5}Si 및 Ni₃B 화합물의 상이 나타났다 Fig 2(b)는 액체질소에 급냉한 분말의 XRD 분석결과로서 대기 중에서 용사를 하였으나, 비정질상 제조시 우려하던 급냉에 의한 산화물은 검출되지 않았다 그렇지만, 비정질상에서 나타나는 전형적인 broad pattern은 나타나지 않고 용사분말과 차이가 없었다 Fig 2(c)는 공냉한 용사피막의 XRD 분석결과이다 산화물은 생성되지 않았으며, 용사분말의 pattern과 거의 일치함을 알 수 있다

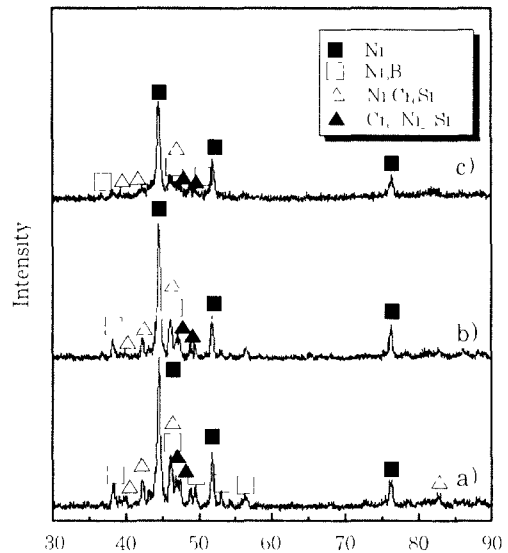


Fig. 2 XRD patterns of powders (a), sprayed powders into liquid nitrogen and (b), air cooled coatings (c)

액체질소에 급냉하여도 비정질상이 생성되지 않는 것은 Fig 3과 같이 용융상태의 입자가 액체질소에 분사되면, 입자표면에서 액체질소가 기화하여 형성된 질소가스 층에 의해 열방출이 저해되고, 액체질소에 직접 접촉으로 접촉하지 못하여 충분한 급냉효과가 나타나지 않았기 때문이라고 생각된다 또한, 액체질소에 분사된 용고입자들이 용사화염에 의해 노출되어 계속적인 열영향을 받아 비정질상이 형성되지 않은 것으로 추정된다 또한, 용사화염의 영향을 감소시키기 위해

용사거리를 길게 할 경우 분사된 입자가 비행 중에 응고가 완료된 상태로 액체질소에 분사되므로, 비정질상의 형성이 더욱 어렵게 된다 따라서, 위의 문제점을 고려해 볼 때 비정질 용사피막을 형성하기 위해서는 반응용 상태의 입자가 액체질소와 직접적으로 접촉하게 하여 냉각효과를 크게 하고, 화염의 영향을 감소시켜야 할 것으로 판단된다

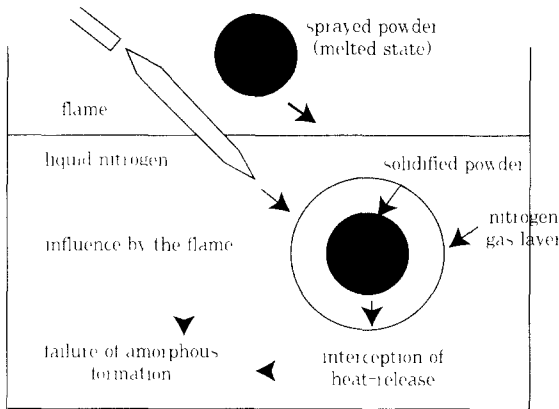


Fig. 3 Schematic of sprayed powders into liquid nitrogen

Fig 4는 급냉 용사피막의 XRD 결과이다 Fig. 4(a)는 피막 표면을 측정한 것이며, Fig 4(b)는 피막의 내부, 즉 모재와 접하는 부분을 측정한 것이다 분말의 XRD 결과에서 나타났던 $Ni_{1.6}C_{1.6}Si_{1.7}$, $C_{1.6}Ni_{2.5}Si$, $Ni_{1.6}B$ 와 같은 boride계와 silicide계의 화합물 피크는 나타나지 않는 반면에 약간의 Ni상 peak가 나타났다 즉, boride와 silicide계의 화합물은 비정질상으로 형성되어 결정상이 나타나지 않지만, Ni은 비정질상으로 형성되기 어려운 것으로 추정된다 Ni이나 Fe계 합금을 액체에서 급냉하여 비정질상을 형성시킬 때 이 비정질상은 액체구조를 하고 있는데, B, Si, C와 같이 원자반경이 작은 원소가 Ni이나 Fe 원자사이에 존재하여 이 성분들이 확산에 의한 구조 완화를 저지함으로써 액체상태의 구조를 유지하게 하여 비정질상으로 형성하게 된다¹⁹⁾ 이것으로 보아 약간의 결정성이 나타나기는 하지만 비정질상의 broad pattern의 양상을 보여, 본 연구에서도 B, Si과 같은 성분이 비정질상 형성에 기여를 했다고 사료된다 특히, Fig 4(b)와 같이 용사피막의 내부에서 이러한 현상이 크게 나타나고 있는데, 이것은 용사초기에 모재에 최초로 적층되는 부위로 냉각효과가 가장 크기 때문이라고 생각된다 그러나, 용사피막 표면의 경우는 화염의 영향을 계속적으로 받기 때문에 급냉효

과가 내부보다 감소되어 XRD 분석결과 내부보다 결정화되기 쉬울것으로 판단된다

이와 같이 회전냉각에 의해 비정질 용사피막이 형성되는 것은 Fig 5와 같은 원리에 의한 것으로 추정된다 용사시 분사된 용융입자는 반응용 상태로 모재에 적층되며, 이와 동시에 회전에 의해 액체질소에 침지된다 용사피막은 위의 분말 분사때와 마찬가지로 순간적으로 액체질소의 기화에 의해 피막표면에 질소가스층이 형성되지만, 고속으로 회전하기 때문에, 이 회전력에 의해 질소가스층이 제거되어 액체질소와 직접 접촉하여 열방출이 용이하게 되어 급냉효과가 증가되는 것으로 사료된다

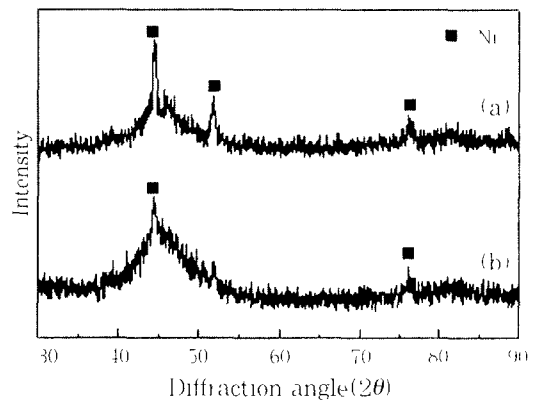


Fig. 4 XRD patterns of amorphous coatings (a) surface, (b) rear side

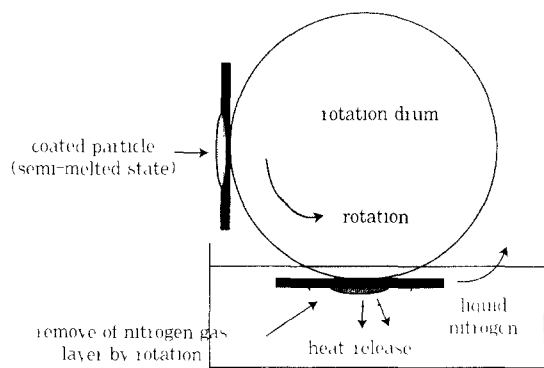


Fig. 5 Formation process of amorphous coatings

Fig 6은 비정질 용사피막에 대해 DSC 측정을 한 결과이다 피막의 용융점은 약 1050℃였고, 최초의 방열 피크가 약 505℃에서 나타나고 있는데, 날카로운 형상을 하고 있다 이것은 준안정 상태에 있는 비정질상이 열에너지를 받게 되면 급격하게 안정상으로 바뀌게 되는 결정화과정에서 나타나는 현상이다

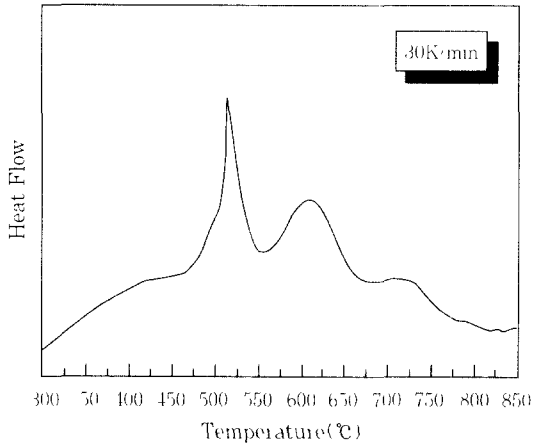


Fig. 6 DSC of amorphous coatings

3 2 비정질 용사피막의 미세조직

Fig 7은 공냉 용사피막과 급냉으로 제조한 비정질 용사피막의 미세조직 사진이다 전반적으로 공냉 용사피막보다 비정질 용사피막에서 더 많은 기공이 함유되어 있는 것을 알 수 있다 이것은 용사중 액체질소의 기화로 인해 피막내부에 기공이 다량 존재하게 된 것으로 추정된다

Fig 8은 TEM을 통한 미세조직 사진과 전자 회절 pattern을 나타내고 있다 회절 pattern 사진을 보았을 때 일반적으로 십 모양의 pattern을 나타내는 결정상의 경우와 달리 비정질상에서 나타나는 ring pattern을 볼 수 있는데, 이 ring pattern으로 보아 결정상이 어느 정도 나타난 것으로 추정된다 한편, 조직사진을 보면 기지조직은 특별한 조직을 나타내지 않고 매우 균질한 형상을 하고 있으며, 약 30nm 크기의 미세한 상이 조직 전체에 생성되어 있는 것을 볼 수 있다 이러한 조직과 앞의 XRD 결과에 미루어 봤을 때 미세한 결정상은 Ni상으로 추정되며 기지조직은 비정질상으로 되어 있는 것으로 사료된다



Fig. 7 Microstructures of air cooled coatings (a) and amorphous coatings (b)

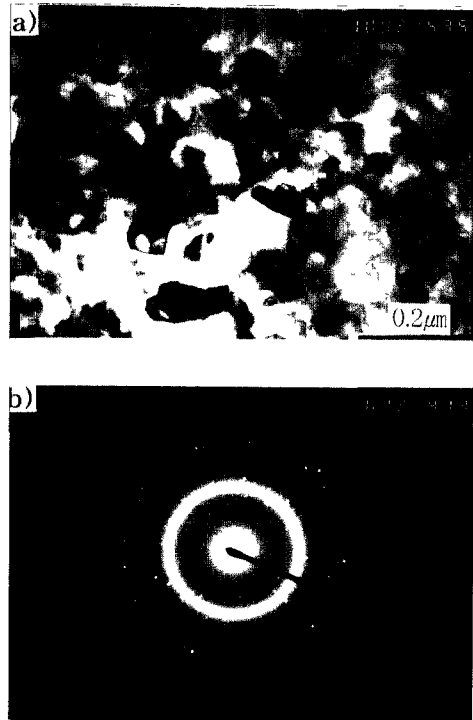


Fig. 8 TEM images(a) and diffraction pattern(b) of amorphous coatings

3 3 비정질 용사피막의 기계적 성질과 내식성

Fig 9는 공냉 용사피막과 비정질 용사피막의 마모 시험과 경도시험 결과이다 측정결과 비정질 피막이 공냉 용사피막보다 비마모량이 더 크게 나타났다 즉, 일반 용사피막이 비정질 용사피막보다 내마모성이 더 우수하게 나타났다 한편, 경도시험 결과 공냉 용사피막의 경우는 평균 Hv 650정도인데 반해 비정질 피막은 평균 Hv 960, 최고 Hv 1200에 이르는 높은 경도 값이 얻어졌다

위의 경도시험 및 조직분석 결과 비정질 피막에서 내마모성이 저하된 원인은 고경도 및 다량의 기공존재로 인한 취약함으로 생각된다

Fig 10은 공냉 용사피막과 비정질 용사피막의 HNO₃ 용액에 침지한 시간에 따른 무게감소 비율을 나타내고 있다 1시간 침지한 공냉 용사피막은 약 10% 가까운 부식성을 나타내고 있는 반면, 비정질 용사피막은 전혀 부식이 되지 않는 것을 알 수 있다 3시간 침지한 경우 공냉 용사피막은 계속 심한 부식성을 보이고 있지만, 비정질 용사피막은 약 2%정도 부식된 것을 알 수 있다 100시간 침지한 비정질 용사피막은 약 30%, 공냉 용사피막은 약 65% 정도의 무게가 감소된 것을 보이고 있다 전반적으로 공냉 용사피막보다 비정질 피막이 약 2배 가량 우수한 내식성을 보였

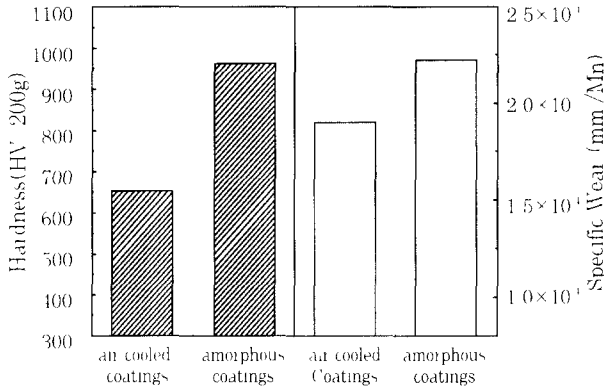


Fig. 9 Specific wear and hardness of amorphous coatings

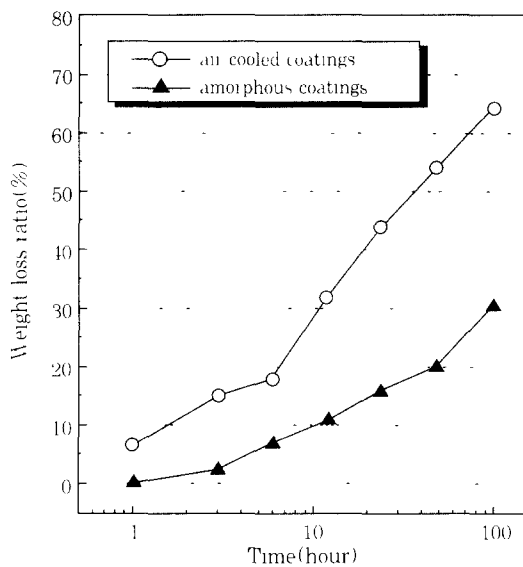


Fig. 10 Weight loss ratio of coatings after corrosion test

다 즉, 비정질상의 형성으로 인해 내식성이 향상된 것을 알 수 있다

3.4 비정질 용사피막의 열처리

앞의 DSC 분석결과 비정질 피막의 결정화가 시작되는 온도가 500~520°C였기 때문에, 비정질 용사피막의 열처리는 520°C로, Ar 분위기에서 1시간동안 유지하였다 Fig 11은 비정질 피막을 열처리한 후의 XRD 결과이다 다량의 Ni상과 약간의 Ni₆Cr₆Si₇과 Cr₆Si₂Ni₂Si₅ 화합물이 나타난 것을 볼 수 있다 즉, 열처리로 인하여 피막내의 비정질상이 결정화되어 열처리 전의 피막에서 나타나던 broad pattern은 없어졌고, 결정상이 일부 나타나는 것을 볼 수 있다

Fig 12는 열처리한 후 피막의 SEM과 TEM을 통한 조직사진을 나타내고 있다 SEM 조직 사진을 보았을 때 열처리 전의 비정질피막과 비교하면, 기공이

대부분 사라지고 치밀화된 것을 볼 수 있다 한편, TEM을 통한 조직분석결과 매우 균질한 기지조직을 나타내었던 비정질상과는 달리 조직 전체에 걸쳐 결정화가 이루어진 것을 알 수 있는데, 결정립의 크기는 150nm정도이다 즉, XRD 결과와 같이 열처리로 인해 비평형상으로 존재하던 비정질상이 미세하게 분해되어 결정화가 형성된 것으로 사료된다

Fig 13은 비정질 피막을 열처리 후의 마모시험과 경도시험 결과이다 열처리 전의 비정질 피막은 공냉 용사 피막보다 비마모량이 약 30%정도 증가했지만, 열처리 후에는 오히려 공냉 용사피막보다 비마모량이 약 30%정도 감소했다 즉, 내마모성이 열처리 전보다 60%정도 향상되었다 한편, 경도시험 결과 평균값이 Hv 1160정도로 공냉 용사피막보다 약 80%, 열처리전의 비정질 피막보다 약 20%정도 증가한 것을 알 수 있다

이와 같이, 미세조직 사진과 XRD 분석결과로 보아 열처리로 인해 비정질상이 미세하게 결정화가 이루어지고, 피막내의 기공이 사라지면서 조직이 치밀화되어 경도와 내마모성이 향상된 것으로 추정된다

4 결 론

Ni-Cr-B-Si계 분말을 사용하여 비정질 용사피막을

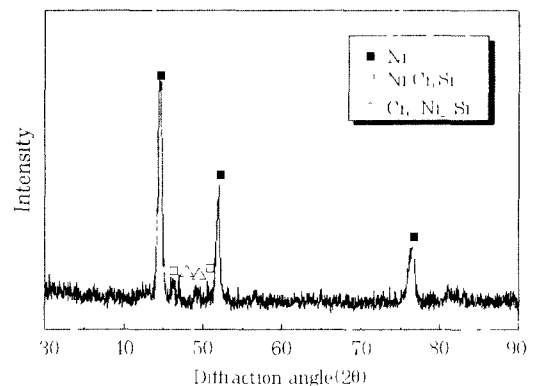


Fig. 11 XRD patterns of heat-treated amorphous coatings

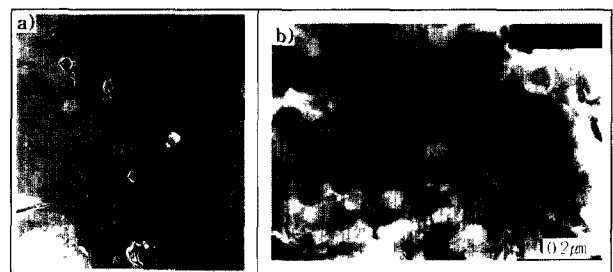


Fig. 12 SEM(a) and TEM(b) microstructures of heat-treated amorphous coatings

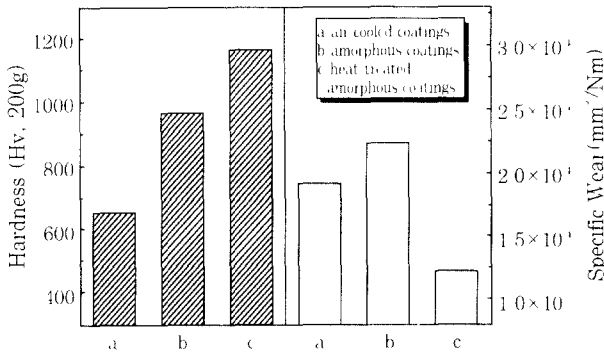


Fig. 13 Specific wear and hardness of heat-treated amorphous coatings

제조하고 이 피막에 대한 특성을 조사하기 위해 경도 시험, 마모시험, 부식시험, 미세조직 관찰, X-선 회절 시험 및 열분석시험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다

- 1) 액체질소에 분말을 직접 용사하였으나 비정질상은 얻어지지 않았지만, 용사시 액체질소에 의한 회전냉각 방식으로 비정질 용사피막을 얻을 수 있었다
- 2) 비정질 용사피막의 경우 경도값은 공냉 용사피막보다 약 50%정도가 향상된 평균 Hv 960이 얻어졌으나, 내마모성은 공냉 용사피막보다 저하되었다 이것은 고경도의 피막 및 용사시 급냉에 의한 피막내 다량의 기공으로 인한 것으로 사료된다
- 3) 비정질 용사피막이 공냉 용사피막에 비해 2배에 가까운 내식성을 나타냈다 즉, 비정질상의 형성이 내부식성을 향상시킨 것으로 판단된다
- 4) 비정질 용사피막을 520℃에서 1시간동안 열처리한 용사피막은 공냉 용사피막보다 내마모성이 30%정도 향상되었으며, 경도값은 80% 향상된 평균 Hv 1160의 높은 경도값을 얻었다 이것은 열처리로 인한 비정질상의 결정화로 인한 결정립의 미세화 및 기공감소에 기인한다고 판단된다

참 고 문 헌

- 1 T Masumoto and R Maddin Intern Conf Metastable Metallic Alloys (1970), Yugo, Acta Met, 19(1971), pp 725
- 2 F E Luborsky Amorphous Metallic Alloys, USA, Butterworths, (1983), pp. 226
- 3 I Ohnaka, T Fukusako, T Ohmichi, T Masumoto, A Inoue and M. Hagiwara Proc 4th Intern Conf Rapidly Quenched

- Metals, Japan Inst Met, (1984), pp 31
- 4 A Inoue, M Oguchi, K Matsuzaki, Y Harakawa and T Masumoto Intern J Rapid Solidification, 1(1984-5), pp 273
- 5 H. Fujimori, T Masumoto, Y Obi and M Kikuchi Jpn J Appli Phys, 13, (1974), pp 1889
- 6 T Egami, P J Flanders and C D. Graham Appl Phys Letters, 26, (1975), pp 128
- 7 H Kayano, T. Masumoto, S Tomizawa and S Yajima Sci Rep RITU, A-26, (1977), pp. 240
- 8 K Fukamichi, T. Masumoto and M Kikuchi IEEE, 15(1979), pp 1404
- 9 A Inoue and T Masumoto Sci Rep. RITU, A-29(1981), pp 305
- 10 M Shibata and T Masumoto Proc Intern Conf Surface and Catalysis, Elsevier (1986), pp 353
- 11 현영창, 신소재 핸드북, 세화, (1990), pp 45-55
- 12 Richard Zallen, The Physics of Amorphous Solids, New York, John Wiley and Sons, (1983), pp 8
- 13 C R A Catlow, Defects and Disorder in Crystalline and Amorphous Solids, London, Kluwer Academic Publishers, (1991), pp 78
- 14 増本 健 未來技術-非晶質メタル, 日 産業新聞, (1976), pp 9
- 15 H S Chen and C E Miller Rev Sci. Instrum, 41, (1970), pp 1237
- 16 Y Toda, T Ogura, T Masumoto, K. Fukuoka and Y Shono Proc 5th Intern Conf. Rapidly Quenched Metals, ed by S. Steeb, H. Warimont, Elsevier (1985), pp 1755
- 17 T Aoki, Y Toda, K Fukamichi and T Msumoto Sci Rep RITU, A-33(1986), pp 149
- 18 현영창 신소재 핸드북, 세화, (1990), pp 49
- 19 クワノ ユキノリ, アモルフラス Japan, コタン社, (1978)