

Ni-Cr-Sn-Bi합금의 anti-galling 특성에 미치는 Te의 영향

하헌필[†] · 김경탁* · 심재동* · 김용규*

한국과학기술연구원 재료연구부
*홍익대학교 재료공학부

Effects of Te on the Anti-Galling Properties of Ni-Cr-Sn-Bi Alloy

Heon-Phil Ha[†], Kyung-Tak Kim*, Jae Dong Shim* and Yong Kyu Kim*

Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea, 136-791

*School of materials science and engineering, Hongik University, Jochiwon campus, 339-701

(2004년 9월 8일 받음, 2004년 12월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Ni-Cr-Sn-Bi alloys were prepared by air melting and sand casting method and their anti-galling behaviors were examined. Anti-galling properties were dominantly influenced by Bi-rich low temperature precipitates. Alloying effects on the anti-galling properties were investigated for several alloying elements to improve anti-galling properties of the alloy. An alloy with 1-3wt% of Te showed markedly improved anti-galling properties. Metallographic and tribological tests were carried out to find out reasons for excellent properties. It was found that Te containing alloy has finely distributed precipitates of Bi-rich phase. The addition of Te changed the morphology of the Ni-rich primary phase from globular to fine dendritic. As a result, the anti-galling phase precipitated between dendrite arms with fine distribution showed excellent anti-galling properties.

Key words anti-galling alloy, tellurium, precipitates, micro structure refinement.

1. 서 론

Anti-galling 특성을 갖는 윤활금속은 로타나 샤프트 벨 브류 등 마찰과 마모를 받는 각종 기계부품용 윤활합금의 소재로 주로 사용된다. 이러한 기계부품은 대응하여 사용되는 상대금속과 접촉해서 움직일 때 표면이 거칠게 벗겨지는 galling 현상이 일어나고 재료의 마모손실도 비교적 빠르게 진행되어 재료수명의 단축과 함께 기계정밀도를 저하시키는 문제점을 가지고 있다. Galling현상의 원인은 서로 조성이 비슷하거나 표면경도가 비슷한 금속사이에 하중이 가해짐에 따라 표면에서 냉간용접 형태로 표면이 서로 들어붙게 벌어져 표면파괴가 일어나기 때문이다. 이러한 galling 현상을 최소화 시켜주는 윤활특성을 갖는 합금이 anti-galling합금이다. Anti-galling 특성은 두 금속 사이에 윤활재를 사용하는 방법도 있으나 식품제조와 같이 윤활재의 사용이 용이하지 않은 경우에는 대응하는 금속의 한쪽이 윤활특성을 갖는 재료를 사용하게 된다. 윤활합금 사용의 일례로 anti-galling 특성이 우수한 재료를 로타로 사용할 경우 펌프본체와의 간격을 줄여도 galling 혹은 seizing 현상의 발생이 적어서 펌프의

효율과 수명을 높일 수 있다.

상대금속이 316 스테인레스 계열일 경우에 anti-galling 특성을 지닌 대응재료로 개발된 윤활합금이 Ni-Cr-Sn-Bi계 합금이다. 이 합금은 주로 미국의 Waukesha(사)에서 독점적으로 공급되어 왔으며 합금의 형태는 연속주조된 봉형의 잉고트이다. 이 합금에서 윤활특성을 나타내게 하는 상은 Bi와 Ni이 주요 원소로 이루어져 있는 저온 석출상이며 윤활특성은 석출되는 윤활상이 기지조직 내에 골고루 미세하게 분포되어 있을수록 우수하게 된다.

연속 주조된 잉고트의 조직은 비교적 미세한 편으로 석출상이 미세하게 골고루 퍼져 있어서 윤활작용을 원활히 할 수 있다. 이합금은 열처리가 필요하지 않으며 anti-galling 특성, 내식성 및 기계가공도가 우수하고 가공 후 표면이 매끄러워 표면에 박테리아가 생기는 것을 막아주어 식품용 펌프의 로타 등으로 널리 사용된다.¹⁾ 이 합금의 생산방법으로는 다량의 부품을 잉고트로부터 가공하는 경우 대량생산을 위해 연속주조 방법을 이용하나 소량으로 고가의 합금을 제조하기 위해서는 오히려 기계가공비를 대폭적으로 줄일 수 있는 사형 주조가 유리하다. 그러나 사형주조된 주물품은 비교적 느린 주조 속도로 인하여 표면조직이 조대하게 되어 윤활특성이 저감되는 단점이 있다. 본 연구에서는 합금 첨가원소 제어 등 Ni-

[†]E-Mail : heonphil@kist.re.kr

Cr-Sn-Bi-계 합금의 사형주조 시에도 윤활상을 미세하게 분포 시킬 수 있는 방안을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 용해

용해된 Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금의 조성은 Ni 70~75%, Cr 8~12%, Sn 3~6%, Bi 3~7%, Mo 1~4%, Fe+Si < 2.0%이다. 이 합금에는 용융온도가 낮은 비스무스 및 주석이 포함되어 있으므로 먼저 진공유도로를 사용하여 이들 원소의 비산정도와 편석 등의 주조거동을 화학분석 및 금속조직 관찰에 의하여 파악하였고, 합금성분에 따른 anti-galling 특성을 galling 특성 시험 장비를 사용하여 점검하였다. 합금의 용해온도는 약 1,550°C이었으며 대기압 알콘 분위기에서 용해시 비스무스와 주석이 비산하였는데 두 원소 모두 처음에는 6%를 장입하였으나 주조 후 비스무스는 4% 주석은 5.2%로 감소하였다. 첨가원소의 비산을 최소화 시키고 조성을 일정하게 유지시켜주기 위해서 저 용점 금속의 장입온도를 가능한 낮추고, 저 용점 금속 장입 시 개개의 원소가 아닌 Bi-Sn 모합금을 장입한 결과 비산되는 양이 일정하여 안정된 합금조성을 얻을 수 있었다. 진공용해 실험결과를 토대로 비산되는 원소를 보충하고 용탕의 유동성을 유지시키면서 합금원소의 비산을 최소화 할 수 있는 온도조건인 1,550°C에서 Ni, Cr, Mn의 순서로 원소를 장입하여 용해한 후 Bi-Sn의 모합금을 장입하여 대기용해를 행하였다. 용해장비는 110kW급 고주파 유도 용해로를 사용하였으며 사형몰드에 주조를 하였다. 사형주조 시 주조품 상부에 기공들이 형성 되었는데 탈산재 및 플럭스의 보충으로 용해 중 기공의 형성을 최소화 시켜주고 압탕의 높이를 높여서 기공의 부양시간을 길게 하여주는 동시에 탕구의 지름을 충분히 넓게 하여 부양을 용이하게 하여 이를 제거할 수 있었다.

2.2 윤활특성평가

제조된 합금의 윤활특성을 평가하기 위하여 Pin-on-disk 형의 ASTM규격²⁾시험기를 개량한 장비를 제작하였다. Pin-on-Disk형의 마찰시험장비는 anti-galling 합금에 접촉하는 상대금속인 316스테인레스로 만들어진 원판(Disk) 위에 anti-galling 합금으로 이루어진 핀(Pin)이 일정하중(본 시험에서는 20 kg)을 받도록 금속 추(weight)를 사용하여 수직방향으로 누른 상태에서 하부의 원판을 회전 시킬 수 있도록 한 장치이다. 이 때 anti-galling 특성은 핀 접촉부위의 마모정도와 접촉금속의 굽힘 정도를 관찰하여 정량 혹은 정성적인 분석을 하였다. Fig. 1에서 보듯이 원판의 중심으로부터 핀 중심까지의 거리가 R인 경우에 핀의 끝 모양이 원추형의 핀의 마모량 및 원판의 마모량

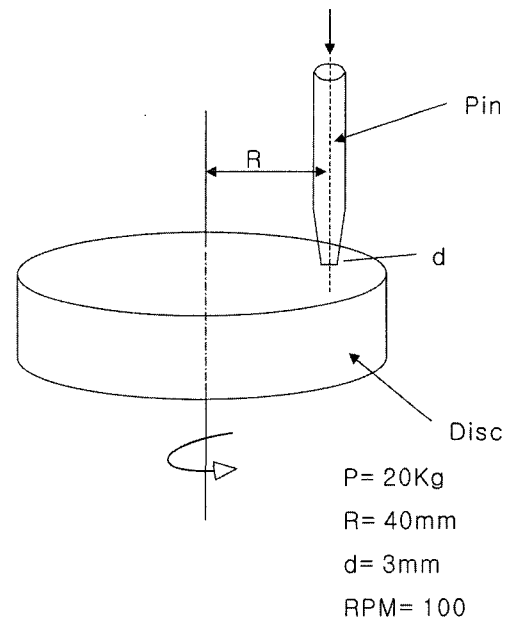


Fig. 1. Schematic diagram of test apparatus for anti-galling properties.

은 다음의 식으로 주어진다.

$$\text{핀 체적손실(pin volume loss)} = (\pi rh/6)[3d^2/4 + h^2] \quad (1)$$

여기서, $h = r \cdot [r^2 - d^2/4]^2$

d = 마모자극의 지름

r = 핀의 반경

원판체적손실(disk volume loss)

$$= 2\pi R[r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2}] \quad (2)$$

여기서 R = 핀과 원판 중심 사이의 거리

d = 마모자극의 지름

한편, 정성적인 시편의 굽힘 정도는 실제현미경으로 관찰하였다.

2.3 내 부식성 및 경도 측정

주조된 합금들의 내 부식 특성을 위하여 황산, 질산 및 염산 환경에 시편을 360시간 노출시킨 후 무게 차이를 비교하여 부식속도를 측정하였다. 한편 기계적 특성은 Vickers 경도계에 의한 경도측정을 통하여 평가 하였다.

2.4 조직 및 성분분석

주조재 내부 조직은 광학현미경 및 주사현미경을 사용하여 관찰하였으며, 윤활특성을 나타내는 석출상의 분석은 EPMA(electron probe micro analysis; ZEOL JXA-8600)

에 의하여 수행하였다. 정량적인 조성 분석에는 화학분석 방법(ICP: THERMO-JARRELL-ASH TOLYSCAN-61E, AAS: VARIAN -SPECTRA AA800)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

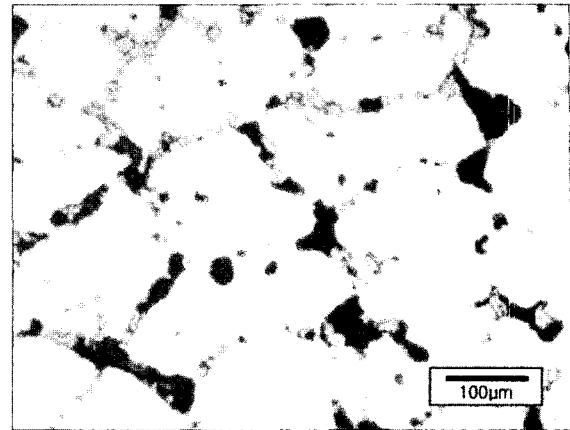
3.1 용해조건에 따른 미세조직의 변화

Fig. 2(a), (b)는 연속 주조된 시판 합금과 사형 주조된 Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금의 조직사진 들이다. 그림에서 알 수 있듯이 연속주조 된 잉고트는 비교적 미세한 조직으로 이루어져 있으며 평균 결정립의 직경은 약 $70\ \mu\text{m}$ 정도였다. 그러나 사형 주조된 주조물의 경우에는 평균 결정립의 직경은 약 $110\ \mu\text{m}$ 정도로 다소 조대하여졌다. Fig. 2(a), (b)에서 볼 수 있듯이 석출상 들은 주로 결정 입계나 결정립의 삼중점에 분포되어 있으며, Fig. 3의 확대 사진에 대한 EPMA 결과 결정내부는 Ni 주 성분이고 석출물중 연회색 부분은 NiBi_3 가 주 성분이고 진회색 부분은 Sn-rich 영역임을 알 수 있었다. 그러므로 Ni보다 저융점 석출물인 NiBi_3 가 골고루 분포되기 위해서는 초정인 Ni-rich 상이 미세한 조직을 형성하여야 함을 알 수 있다.

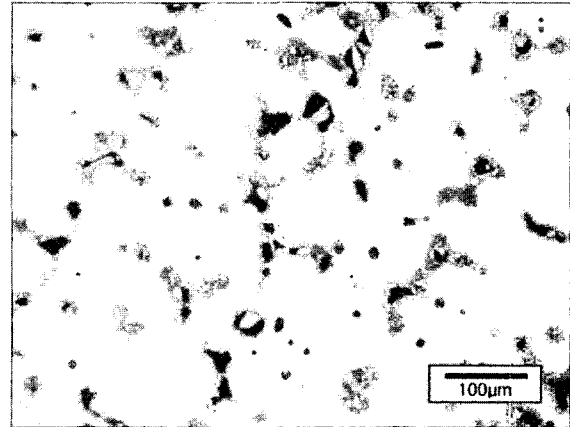
3.2 윤활특성에 미치는 Te의 영향

진공용해 및 대기용해 방법을 사용하여 합금을 용해하였다. 각각의 합금용해방법에 대한 기초 실험을 통하여 합금의 조직학적 요인이 윤활특성 및 기계적 특성에 미치는 영향을 파악한 후 용해방법을 결정하고 더 나아가 합금설계를 통하여 재료 성능을 향상 시키고자 하였다.

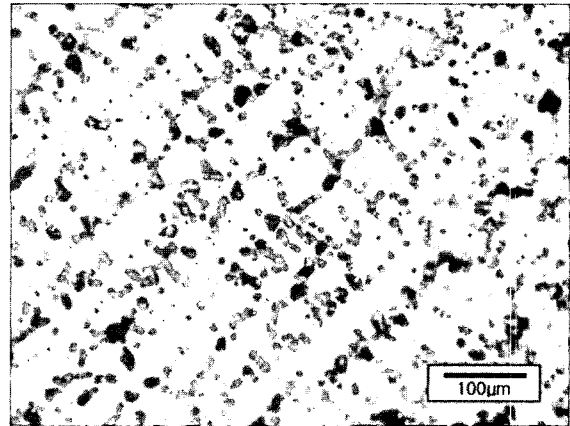
Anti-galling합금의 윤활특성을 결정 짓는 인자는 윤활 금속 모재의 조직과 윤활특성을 나타내는 상의 크기 및 분포이다. 그런데 Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금의 경우 윤활특성을 나타내는 상은 Fig. 3에 나타나는 석출상인 Bi-rich 상 이나 Sn-rich 상이므로 합금설계 시에는 합금원소와 Bi의 상호 고용도 및 석출온도 및 석출상의 조성 등이 고려되었다. 본 연구 에서는 일반적으로 금속의 윤활특성 및 절삭특성을 향상시키는 V족 및 VI족 금속을 대상으로 anti-galling 특성에 미치는 합금 첨가원소의 영향에 대해 검토하였다. 여러 합금원소의 첨가효과를 검토한 결과 Te을 합금원소로 첨가한 경우 Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금의 특성에 뚜렷한 변화가 발견 되었다. Fig. 2(c)는 Te을 첨가하여 사형 주조한 경우의 조직사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 사형주조 조건이 Fig. 2(b)의 경우와 동일하였음에도 불구하고 조직이 등축정의 조대한 결정립을 형태를 갖지 않고 수직상 가지 방향으로 늘어진 미세한 조직으로 바뀌는 것을 볼 수 있다. 용탕의 주입온도 및 주형의 예열 등 조직의 형성에 영향을 미칠 수 있는 온도와 관련된 변수는 없고 수 차례의 실험에서도



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Micro structure variation according to different cast conditions, (a) conventional continuous casting (b) conventional sand casting (c) sand casting with 1wt% Te.

재현성을 보이므로 용질의 농도 변화만이 조직의 변화에 영향을 미치는 요인임을 알 수 있다. Te을 주입하였을 때의 조직변화 원인에 대한 연구에 앞서 상기와 같이 변화된 조직의 미세화가 윤활특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4(a), (b)는 Te을 첨가하지 아니한 합금

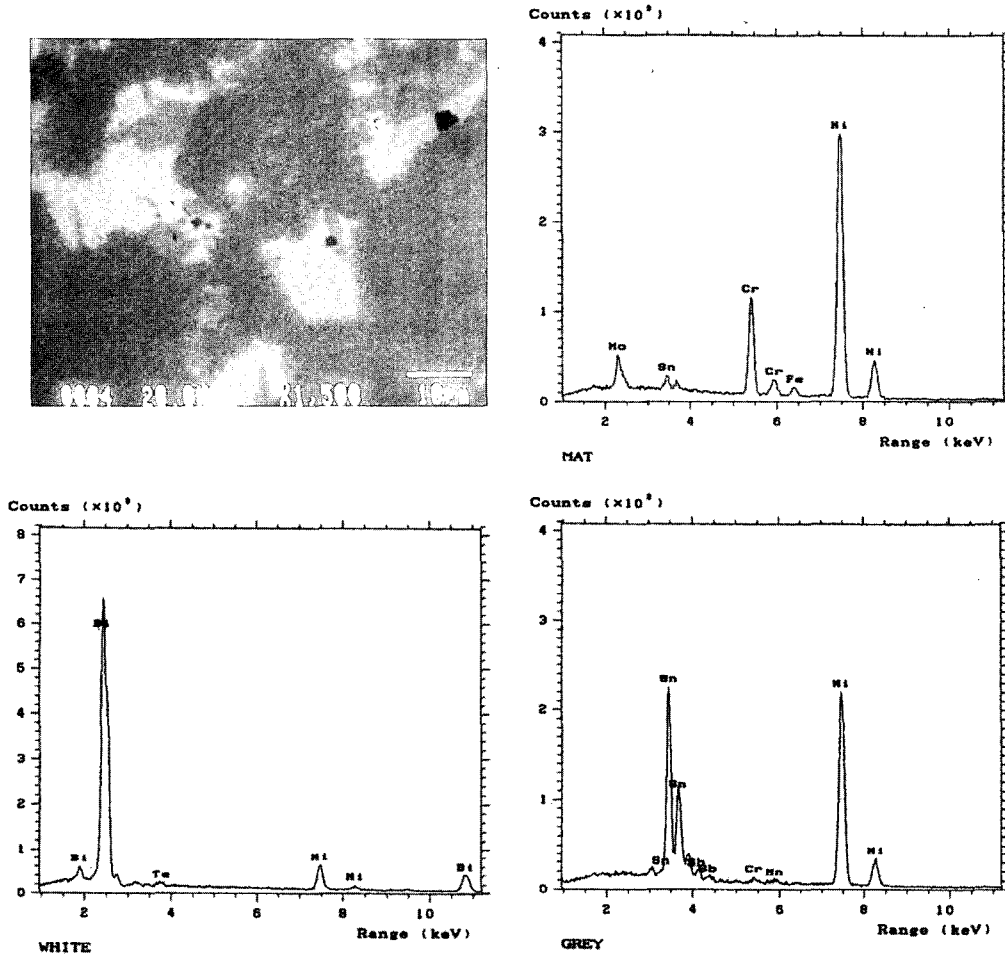


Fig. 3. Micro structure around triple points and EPMA for matrix and precipitates.

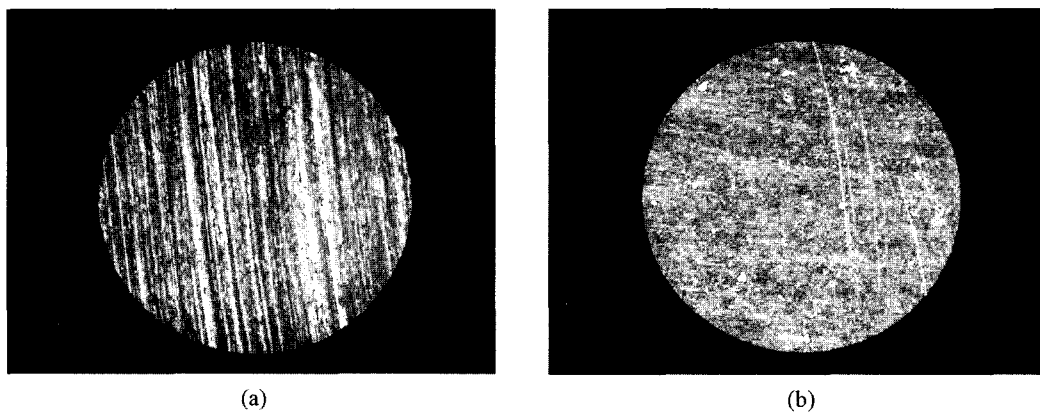


Fig. 4. Stereoscropy for cross sections of specimens after anti-galling test: (a) conventional anti-galling alloy and (b) anti-galling alloy with Te.

(Waukesha(사))과 Te을 첨가한 합금의 경우에 대하여 anti galling시험을 한 후 시편의 표면을 찍은 실체현미경 사진이다. 육안으로 보아서도 뚜렷이 구별 되듯이 Fig. 4(b)의 Te을 첨가한 합금의 표면이 덜 거칠게 되었음을 알

수 있다. 두 합금의 정량적인 특성비교를 하기위해 윤활 특성, 경도 및 내식성 테스트를 하여 Table 1-3에 나타 내었다. 윤활시험 후 시편의 무게가 줄어든 정도를 비교 한 결과 Te을 첨가한 시편의 경우 시편의 무게가 0.06 g

Table 1. Results of abrasion test.

Classification	Abrasion rate	
	Alloy with 1% Te	Conventional
Before test	91.33 g	91.50 g
After test	91.27 g	91.25 g
Abrasion rate	0.06 g/hr	0.25 g/hr

Table 2. Results of corrosion test.

Classification	corrosion rate	
	Alloy with 1% Te	Conventional
98% H ₂ SO ₄	1.6790 g/year	1.5038 g/year
36% HCl	7.1053 g/year	13.4076 g/year
60% HNO ₃	4.5844 g/year	6.5408 g/year

Table 3. Results of hardness test.

Classification	Hardness	
	Alloy with 1% Te	Conventional
Vickers hardness	149	138

감소하여 Te을 첨가하지 않은 경우에 0.25 g 줄어든 경우와 비교해 보면 현저하게 중량감소치가 줄어들었음을 보여주고 있다. 한편, 기계적 특성을 측정해 본 결과 Te 첨가합금의 경우 Vickers 경도($H_v = 149$)가 첨가 이전의 경도($H_v = 138$)에 비하여 증가하였는데 이는 주로 결정입계의 미세화에 기인한 것으로 판단된다. 이 합금의 부식 특성을 살펴보면, 황산에 대한 내식특성은 비슷한 반면 염산 및 질산에 대해서는 내식특성은 기존의 Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금에 비해 대등하거나 좀더 우수한 것으로 나타났다.

3.3 Te 첨가에 따른 성분 및 조직의 변화

Te첨가에 따라 합금의 특성이 변화된 원인을 규명하기 위하여 조직관찰 및 성분분석을 행하였다. 성분분석 결과에 의하면 유탄특성을 나타내는 석출물들의 화학적 성분에는 차이점을 발견하지 못하였다. 그런데 조직을 관찰한 결과 Te을 합금원소로 첨가할 경우 초정상이 석출되어 형성된 기지조직이 미세화 될 뿐만 아니라 미세화된 기지조직 사이로 유탄원소인 Bi-rich석출물이 골고루 분포되었고 EPMA를 수행한 결과 이 석출물의 조성은

Te을 첨가하지 아니한 경우의 것과 동일하였다. Te이 합금성분으로 첨가된 경우 조직의 형상이 일반적으로 Te 없는 합금에서 나타나는 등축정의 형상에서 1차 및 2차 가지 간격이 촘촘한 수지상의 형상으로 성장하는 것이 재현성을 보이며 확인되었다. 응고조건이 Te 첨가한 것 이외에는 동일하였으므로 Te이 용해된 경우 초정성장 시 계면의 안정성에 영향을 주는 것으로 추측할 수 있으나 초정 성장형상에 Te이 영향을 미치는 근본적인 원인은 아직 규명되지 않은 상태이다. 향후 이 원인이 규명되면 더욱 개량된 조직 미세화 방법으로 응용할 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서 응고조건이 Te의 첨가 외에는 기존 합금의 응고조건과 거의 동일하였고 기지 상의 결정립계에 석출된 유탄상의 성분이 Te첨가 유무에 상관없이 비슷한 것으로 보아 합금의 유탄 특성변화는 성분의 변화가 아닌 기지조직의 변화와 이에 따른 석출상의 크기 및 분포에 기인하였다는 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결 론

1. Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금의 용해주조시 합금성분 회수를 안정화 방안으로는 저용점 금속들을 합금 형태로 첨가하는 것이 유리하였다.
2. Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금의 유탄특성은 기지조직 사이에 존재하는 Bi-rich상의 분포에 크게 의존하며 Te을 약 1% 첨가한 경우 수지상의 조직이 발달된 미세한 조직이 형성되었다.
3. Ni-Cr-Sn-Bi-계 합금에 Te을 약 1% 첨가하여 사형주조한 경우 조직은 연속주조된 시판 유탄합금 잉코트의 조직보다 치밀하며 유탄특성도 더 우수함이 밝혀졌다.

감사의 글

본 연구는 부품·소재종합기술지원사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. K. Subramanyam and J. Hoag, The bulletin of the bismuth institute, **47**, 1 (1985).
2. ASTM specification D 3702, 1 (1994).