

저온 연소합성 후 확산 열처리한 Ni₃Al 금속간화합물 코팅층의 미끄럼 마모거동

이 한 영*

계명대학교 신소재공학과

Analysis of Wear Properties for Ni₃Al Layer coated on Ferrous Materials by Diffusion Treatment after Combustion Synthesis at low Temperature

Han-Young Lee*

Department of Advanced Materials Engineering, Keimyung University

(Received December 10, 2008; Revised January 3, 2009; Accepted January 10, 2009)

Abstract – Coating brittle intermetallic compounds on metal can enlarge the range of their use. It is found that intermetallic compound coating layers made by only combustion synthesis in an electric furnace have porous multi-phase structures containing several intermediate phases, even though the coating layers show good wear resistance. In this study, dense Ni₃Al single phase layer corresponding to the initial composition of the mixed powder is coated on two different ferrous materials by the diffusing treatment after combustion synthesis. Afterward, sliding wear behaviors of the coating layer are evaluated in comparison with that of the coating layer with porous multi-phase structure made by only combustion synthesis. As a result, the wear properties of the coating layer composed of dense Ni₃Al single phase are considerably improved at the range of low sliding speed compared with that of the coating layer with porous multi-phase structure, particularly in the running-in wear region. This is attributed to the fact that wear of the coating layer is progressed by shearing as a sequence of adhesion, not by occurring of pitting on the worn surface due to having dense structure without pores.

Key words – Ni₃Al, coating, wear property, combustion synthesis, diffusing treatment

1. 서 론

Ni-Al계[1-10], Ti-Al계[11], Fe-Al계[12-13]과 같은 금속간화합물은 일반적으로 용점이 높고 강도가 높을 뿐만 아니라 화학적으로 안정하여 내환경성 및 고온 구조용으로 적용이 크게 기대되는 신소재이다[14]. 그럼에도 불구하고 아직 이들의 적용 예가 그다지 많지 않다. 이것은 이들 재료의 특성이 아직 불명확하기 때문으로도 생각되어지나 사실 이들 재료자체의 취성이 커서 생산 가공기술이 확립되지 못하였기 때문으로 알려져 있다.

최근에 이와 관련하여 원소첨가를 통한 이들의 연성 개선 연구[14]와 아울러 가공을 최소화하면서 소재자체의 우수한 특성을 활용하기 위하여 이들을 코팅재료 활용하고자 하는 연구[1-12]가 진행되고 있다. 저자는 그간 전기로에서 연소합성기술[15]을 이용하여 철강재료 위에 Ni-Al계 금속간화합물 코팅을 시도하여 그 적용의 가능성을 확인하였으나 형성된 코팅층 내에는 다수의 기공이 잔존하고 혼합분말조성과 일치하는 금속간화합물 외에 중간상의 금속간화합물도 다수 포함되는 것을 확인하였다[1]. 이때 이러한 중간상의 생성은 폭발적인 연소합성이 일어나기 이전에 용점이 낮은 Al 원소가 확산되어 형성하는 것[15]으로 알려져 있다. 그러나 실

*주저자 · 책임저자 : lhy@kmu.ac.kr

용화 차원에서 생각하면 코팅 층내의 구성상의 제어는 필수불가결하다. 최근 이들 코팅층의 구성상을 제어하는 방법으로 연소합성 전 확산을 방지하기 위하여 순간 금속가열기술(고주파유도가열)을 이용하는 방안[3]과 연소합성 후 충분한 확산시간을 부여하는 방안[4-6]이 제시되었다. 실제 어느 방법을 이용하더라도 코팅 층내의 조직은 동일하게 혼합분말조성과 일치하는 금속간화합물 단상으로 구성될 뿐만 아니고 기공도 현저히 감소하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 코팅 층내의 구성상의 종류와 기공의 대소는 코팅 층의 마모특성에 많은 영향을 미치는 인자라는 사실을 감안한다면 이들의 마모거동은 다공질의 다상조직으로 얻어지는 연소합성 코팅 층과는 상이할 것이 분명하다.

이러한 측면에서 본 연구에서는 Ni-Al계 금속간화합물 중 강도의 역온도의존성[14]을 나타내는 Ni₃Al 금속간화합물을 구상흑연주철과 오스테나이트계 스테인리스 표면위에 저온 연소합성 후 확산시간을 부여하여 단상화한 코팅 층을 형성하고 이들의 미끄럼 마모거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편제작

코팅을 위한 압분체는 순도 99.9%의 Ni 분말(평균 입도 5 μm)과 Al 분말(평균입도 3 μm)을 사용하여 제

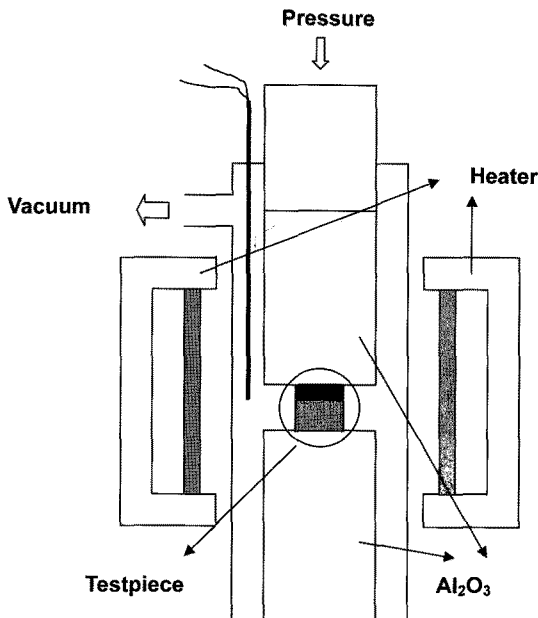


Fig. 1. Schematic diagram of coating equipment.

작하였다. 이때 이들을 화학양론적으로 몰 비가 3:1인 금속간화합물 Ni₃Al을 목표로 칭량하고 혼합한 후, 이들 혼합분말 0.2 g을 직경 10 mm의 몰드에 넣고 400 MPa의 압력으로 실온에서 10 분간 냉간 press하였다. 이때 만들어진 압분체의 두께는 0.5 mm임이 확인되었다.

기판재로는 FCD370 상당의 구상흑연주철(C 3.56%, Si 2.65%, Mn 0.2%, Mg 0.044%)(이하 DCI)과 시판되는 오스테나이트계 스테인리스 SUS304(이하 304 steel)를 사용하였다. 이들을 각각 직경 5.8 mm, 높이 15 mm로 가공을 한 뒤 한쪽 단면을 경면으로 polishing 하고 그 위에 압분체를 놓고 진공 hot press속에서 연소합성 코팅처리 하였다. 사용한 진공 hot press의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

코팅은 다음 2단계로 행하였다. 우선 1단계인 연소합성코팅은 진공 hot press(2×10^{-3} Pa)속에서 30 MPa의 압력을 부여하고 873 K까지 가열한 후 그 온도에서 15 분간 유지한 뒤 실온까지 냉각하였다. 이후 2단계의 확산열처리는 압력을 가하지 않은 상태에서 1133 K까지 재가열하고 그 온도에서 60 분간 유지한 뒤 로냉하였다.

2-2. 마모시험

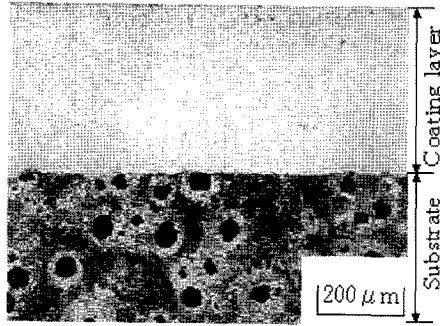
마모시험은 지난보고[1,16]와 동일하게 pin-on-disc형 미끄럼 마찰마모시험기를 사용하였다. 이때 하중은 200 g 단일 하중에서 미끄럼속도를 1.5 m/s~5 m/s간 5 종류로 변화시켰으며 각 실험은 실온, 무윤활 상태에서 행하였다. 이때 상대재로는 일반 구조용강인 SS410의 환봉에서 직경 80 mm, 높이 6 mm의 디스크의 형태로 가공을 한 뒤 마모면을 600# abrasive paper로 조절한 후 각 조건에서 총 마찰거리 5 km까지 시험하였다.

마모량의 산출은 소정의 마찰거리마다 시편의 중량 감소로 하였으며 동일조건에서 2~3회 실시한 후 이들의 평균값을 사용하였다. 이후 시편 및 상대재의 마모면을 분석하여 각각의 마모거동을 해석하였다.

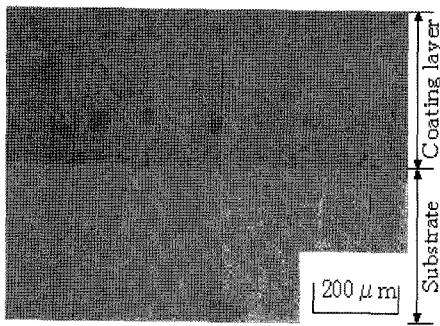
3. 실험결과 및 고찰

3-1. 코팅 층의 해석

Fig. 2는 두 종류의 기판재 위에 코팅된 Ni-Al계 금속간화합물의 접합계면의 조직사진을 나타낸 것이다. 어느 것도 접합상태가 양호하며 특히 이들 코팅층 내에는 확산 열처리를 하지 않은 연소합성 코팅 층[1]에



(a) DCI



(b) 304 steel

Fig. 2. Microstructures of layer coated on DCI and 304 steel.

비해 기공이 현저히 적고 조직이 매우 치밀한 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 이들 코팅 층의 상분석을 위한 X선회절 시험 결과를 나타낸 것이다. 사실 확산 열처리 전 저온 연소합성 코팅상태의 X선회절 결과에서는 초기 혼합분말 조성과 일치하는 Ni₃Al상 외에 미합성된 Ni 및 Al 원소의 peak도 검출되었으나, 그림에서 보듯이 연소합성 후 확산열처리를 행함으로써 기판재 종류에 관계없이 코팅 층의 조직은 초기 혼합분말 조성 and 일치하는 Ni₃Al 단상으로 구성되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 이들 코팅 층은 기판재에 따라 경도가 상이한 것으로 밝혀졌다(DCI 기판재위의 코팅 층의 경도: 약 Hv 290, 304 steel 기판재위의 코팅 층의 경도: 약 Hv 390). 이와 같이 기판재에 따라 경도에 차이가 나는 것은 기판재간의 열팽창 계수차이 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에서 저온 연소합성에 의한 코팅처리 시 30 MPa의 일정한 press압을 부여하였으나 높은 열팽창계수를 가지는 304 steel의 경우는 DCI 기판재보다 높은 압력 하에서 합성이 이루어졌음이 분명하다. 일반적으로

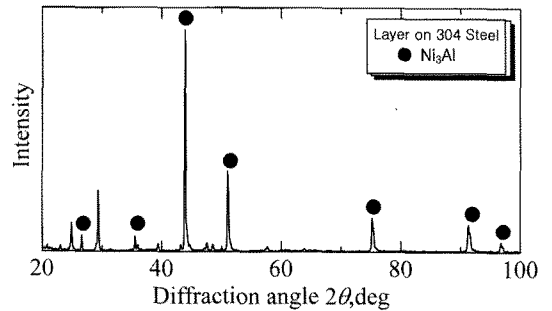
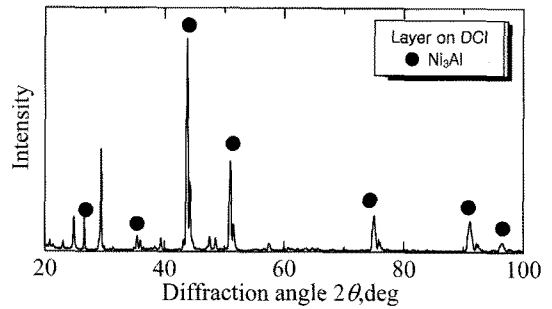


Fig. 3. X-ray diffraction pattern on coating layer.

연소합성 시 hot press압은 구성상에는 영향이 없으나 압이 커질수록 기공율이 적어지고 조직이 치밀해지는 것으로 알려져 있다[7]. 따라서 Fig. 2의 이들의 광학 현미경상 조직에서는 그 차이가 불명확하나 304 steel 기판재 위의 코팅 층의 미세조직은 사실 더욱 치밀한 것으로 예상된다.

3-2. 마모특성 해석

Fig. 4는 여러 속도에서 미끄럼 거리에 따른 코팅 층의 마모량의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 이들은 속도에 따라 그 정도는 상이하나 마찰거리 증대에 따라 마모량이 증대하는 일반적인 경향을 보이고 있다. 이 결과로부터 미끄럼 거리에 따라 초기마모 영역과 정상마모 영역을 구분한 후 각 속도별 마모율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림 중에서는 비교를 위해 973 K에서 구상흑연주철 위에 확산 열처리 없이 연소 합성만으로 코팅한 코팅 층(경도 약 Hv 260)에 대한 마모시험 결과[1]도 함께 도식하였다. 이들 코팅 층의 내마모성은 그림에서도 알 수 있듯이 어느 것도 마모 영역과 무관하게 고속영역에서 우수한 것으로 밝혀졌다. 그러나 확산 열처리 유무에 따라서 마모특성이 다소 상이함을 알 수 있다. 초기마모영역의 저속구간에서

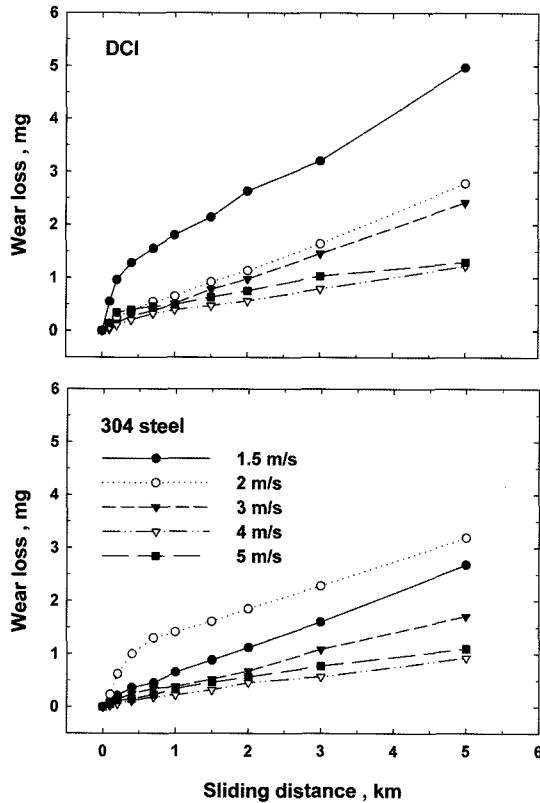


Fig. 4. Wear loss as a function of sliding distance for layers coated on DCI and 304 steel at various speeds.

는 확산 열처리를 행한 코팅 층의 마모율은 하지 않은 코팅 층의 마모율에 비해 현저히 낮은 것은 알 수 있다. 이것은 전술한대로 확산 열처리를 행한 코팅 층이 기공이 없고 치밀해졌기 때문으로 생각된다. 결국 기공의 유무가 이 영역에서의 마모형태에 영향을 미친 결과로 추정된다. 그러나 정상마모영역의 3 m/s 이후의 고속영역에서의 마모율은 확산열처리를 하지 않은 코팅 층의 마모율에 비해 다소 큰 것으로 밝혀졌다. 이는 구성상 차이에 기인하는 것으로 생각되어 진다. 즉 연소 합성 코팅 후 확산 열처리에 의해 경도가 높고 비금속 성이 강한 중간상의 금속간화합물 Ni_2Al_3 이 Ni_3Al 상으로 변화하였기 때문으로 추정된다. 아울러 그림에서 보듯이 동일한 확산열처리 후라도 정상마모영역에서 304 steel 기판재 위의 코팅 층의 내마모성이 DCI 기판재 위의 코팅 층에 비해 우수한 것으로 밝혀졌다. 이것도 전술한 대로 조직의 치밀화에 따른 경도상승의 영향으로 생각되어 진다.

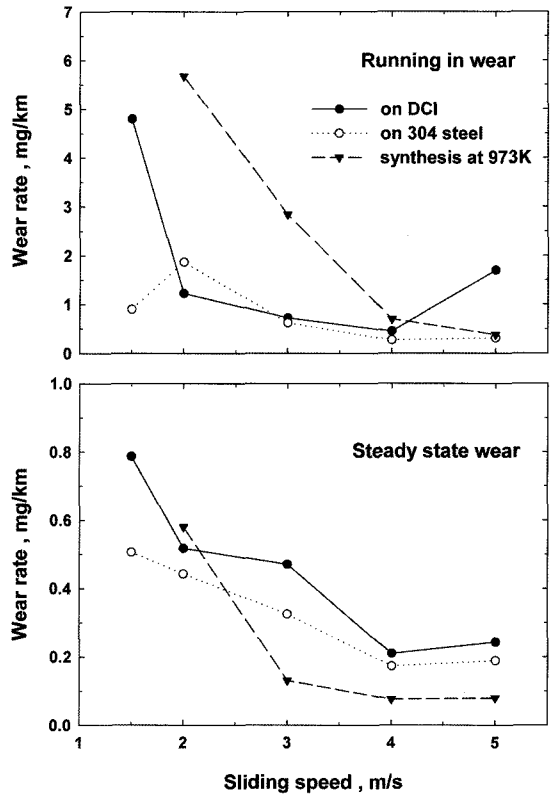


Fig. 5. Wear characteristics curves as a function of sliding speed for layers coated on DCI and 304 steel

3.3. 마모면의 관찰

Fig. 6은 코팅 층의 마모면의 양상을 비교한 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 어느 마모면에서도 회색부분이 존재하고 속도가 증가함에 따라 그 양이 증가하고 있다. 이러한 경향은 304 steel 기판재 위의 코팅 층에서 더욱 현저하다. Fig. 7은 이들 부위를 EDX분석한 결과를 나타내고 있다. 그 결과 회색부위(a)는 철과 산소가 검출되어 상대재로부터 이착된 철산화물임을 알 수 있다. 반면 흰색부위(b)는 Ni와 Al원소만이 검출되고 있다. 또한 이들 마모면에서는 지난보고[1]에서 밝혀진 저속영역의 마모량 급증의 원인인 pitting형 손상의 발생이 관찰되지 않고 있다. 이러한 결과로 미루어 이들 연소합성 후 확산열처리에 의한 코팅 층의 마모는 전속도 영역에서 응착 후 전단에 의해 마모가 진행되고 전단은 주로 상대재 내부에서 발생하게 되어 코팅 층의 마모특성이 우수한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 결국 조직의 치밀화에 따른 영향임이 분명 하다. 아울러 Ni_3Al 의 강도의 역온도의존성을 고려할 경우 고

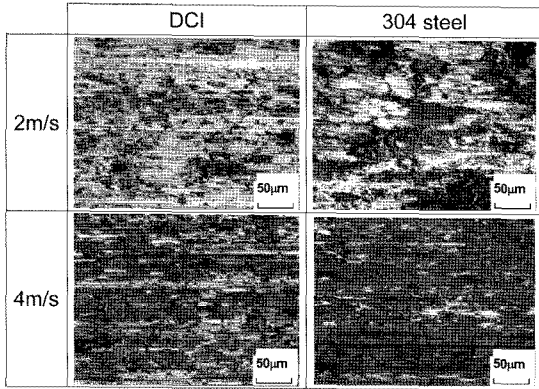


Fig. 6. Micrographs on worn surfaces of coating layer on DCI and 304 steel

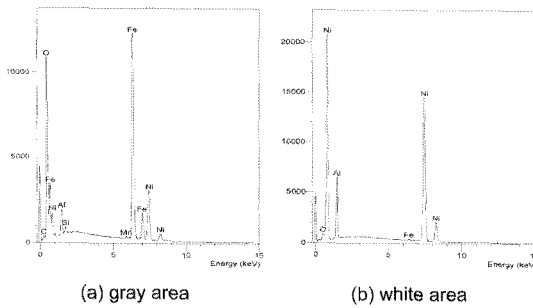


Fig. 7. Results of EDX analysis on worn surface of 304 steel.

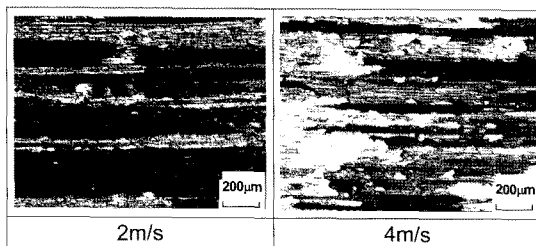


Fig. 8. Micrographs on worn surface of counter material against coating layer on DCI.

속영역에서의 내마모성 향상은 더욱 기대되어진다 할 수 있다.

Fig. 8은 DCI 코팅 층에 대한 상대재의 마모면을 관찰한 결과이다. 그림에서도 알 수 있듯이 저속에서는 검은색과 회색으로 덮여 있으나 속도가 빨라짐에 따라 흰색과 회색이 증가하고 있다. 회색부위의 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었으나 소량의 Al 및 Ni 외에 Fe 및 산소가 검출되어 시편의 이차물이 함유된 철산

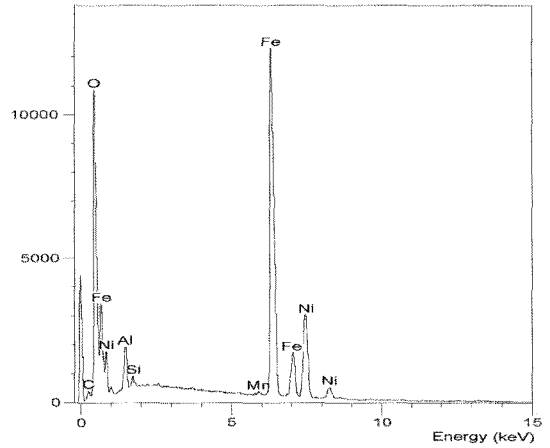


Fig. 9 Results of EDX analysis for dark area on worn surface of counter material against DCI

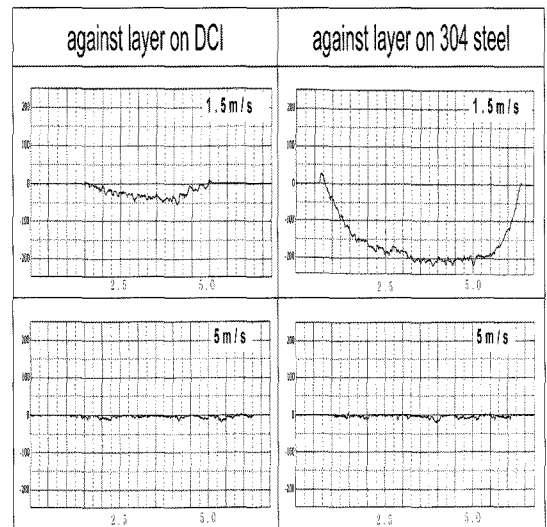


Fig. 10. Profile curves on worn surface of each counter material

화물인 것으로 밝혀졌다. 그러나 검은색과 흰색은 공히 Fe가 다량으로 검출되어 시편으로부터 재전이된 상대재인 것으로 추정되었다. 이러한 경향은 기관재의 종류와 무관하게 동일하였다.

이들 마모 흔의 미끄럼방향에 수직으로 측정된 단면 곡선을 Fig. 10에 나타내었으나 저속도에서 커다란 groove가 관찰되고 속도가 증가함에 따라 깊이가 감소하고 있다. 특히 1.5 m/s에서 시험한 304 steel 기관재 위의 코팅 층의 마모면에서 현저한 groove가 관찰된다. 이러한 측면에서 저속도 영역에서는 시편과 상대재의

응착 후 시편 및 상대재에서 전단이 일어나나 고속도에는 상대재 표면이 용이하게 산화할 뿐만 아니고 마모입자도 전이, 재전이를 반복하므로 시편과 상대재의 마모가 현저히 줄어드는 것으로 생각되어 진다.

4. 결 론

저온 연소합성 후 확산열처리 의해 구상흑연주철 및 스테인리스 기판재 위에 Ni-Al계 금속간화합물을 코팅하고 이들의 마모거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 저온 연소합성 후 확산열처리에 의한 코팅 층의 조직은 혼합분말의 조성과 일치하는 단상의 치밀한 금속간화합물로 구성되는 것으로 밝혀졌다. 특히 열팽창계수가 큰 스테인리스 기판재 위의 코팅 층은 더욱 경도가 높고 치밀해 지는 것으로 밝혀졌다.
- 2) 치밀한 코팅 층은 다공질인 코팅 층에 비해 저속영역의 미끄럼 마모특성이 우수한 것으로 밝혀졌다. 이러한 효과는 특히 초기마모영역에서 현저하였다. 그리고 치밀도가 높은 스테인리스 기판재위의 코팅 층의 마모특성이 우수하였다.
- 3) 저온 연소합성 후 확산열처리에 의해 치밀화된 코팅 층의 마모는 pitting형 손상발생 없이 응착마모 형태로 진행된다.

참고 문헌

1. H.Y.Lee, J.K.Roe and A.Ikenaga, "Sliding Wear Properties for Ni-Al Based Intermetallic Compound Layer Coated on Ductile Cast Iron by Combustion Synthesis", *Wear*, Vol. 260, pp. 83-89, 2006.
2. T.Kimata, K.Uenishi, A.Ikenaga and K.Kobayashi, "Enhanced Densification of Combustion Synthesized Ni-Al Intermetallic Compound by Si Addition", *Intermetallics*, No. 11, pp. 947-952, 2003.
3. H.Y.Lee, A.Ikenaga, K.B.Kim and S.H.Kim, "The Effects of Induction Heating Rate on Properties of Ni-Al Based Intermetallic Compound Layer Coated on Ductile Cast Iron by Combustion Synthesis", *Intermetallics*, No. 15, pp. 1050-1056, 2007.
4. T.Murotani, T.Tacuchi, A.Ikenaga and Y.Hirose, "Preparation of Ni-Al System Intermetallic Compound by Reactive Sintering and Their Applications to Coating", *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, Vol. 74, pp. 429-435, 2002.
5. T.Murotani, T.Tacuchi, A.Ikenaga and Y.Hirose, "Ni₃Al Coating by Reactive Sintering and Their Wear Characteristics", *J. of Jpn Foundry Eng. Soc.*, vol. 75, No. 9, pp. 539-599, 2003.
6. A.Okamoto, N.Ueda, K.Demizu, T.Sone, A.Ikenaga and Y.Hirose, "Preparation of Ni-Al Intermetallic Compound Coating on Spheroidal Graphite Cast Iron by Combustion Synthesis and Heat Treatment", *J. of Jpn Foundry Eng. Soc.*, Vol. 76, No. 6, pp. 454-461, 2004.
7. A.Ikenaga, Y.Goto, Y.Nitta, M.Kawamoto, K.Kobayashi and H.Araki, "Densification of Ni-Al Intermetallic Coating on Spheroidal Graphite Cast Iron Substrate", *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, Vol. 68, pp. 852-857, 1996.
8. A.Ikenaga, Y.Goto, Y.Nitta, K.Kawamoto, K.Kobayashi and K.Uenishi, "Fabrication of Ni-Al Intermetallic Compound Layer on Spheroidal Graphite Cast Iron Substrate by SHS Reaction", *J. Jpn. Foundry Eng. Soc.*, Vol. 68, pp. 417-422, 1996.
9. A.Okamoto, A.Ikenaga, T.Yoshimoto, Y.Hirose and H.Y.Lee, "Effects on Silicon Addition on Nickel-Aluminide Surface Coatings Through Combustion Synthesis", *J. Jpn Foundry Eng. Soc.*, Vol. 77, pp. 744-751, 2005.
10. C.Sierra and A.J.Vazquez, "Dry Sliding Wear Behavior of Nickel Aluminides Coatings Produced by Self-propagating High Temperature Synthesis", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 848-852, 2006.
11. M.Salehi, F.Karimzadeh and A.Tahvilian, "Formation of Ti-Ni Intermetallic Coatings on Carbon Steel by a Duplex Process", *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 48, pp. 55-60, 2001.
12. Z.Zhan, Y.He, D.Wang and W.Gao, "Low-temperature Processing of Fe-Al Intermetallic Coatings Assisted by Ball Milling", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 75-81, 2006.
13. J.Li, Y.Yin and H.Ma, "Preparation and properties of Fe₃Al-based friction materials", *Tribology Int.*, vol. 38, pp. 159-163, 2005.
14. Materials Science Society of Japan, "Intermetallic Compound for Materials", Japan, *Shokabo Book Co.*, 1995.
15. Research group for combustion synthesis, "Chemistry of Combustion Synthesis", Japan, *TIC Book Co.*; 1992.
16. H.Y.Lee, "Analysis of Sliding Wear Mode on Annealed Steel by X-ray Diffraction Technique", *Wear*, Vol. 256, pp. 657-663, 2004.