

Fe-Cr-Ni-B 아크용사 코팅층에서 경도향상기구에 대한 연구

김은옥*, 전재훈**, 김영춘***

*공주대학교 기전공학과, **공주대학교 기계공학과공주대학교, ***기계자동차공학부
e-mail: yckim59@kongju.ac.kr

Study on Hardening Mechanism in Fe-Cr-Ni-B Thermal Arc Spray Coating Layer

Eun-Ock Kim*, Jae-Hoon Jeon**, Young-Choon Kim***

*Dept. of Mechatronics Engineering, Kongju University

**Dept. of Mechanical Engineering, Kongju National University

***Division of Mechanical and Automotive Engineering, Kongju University

요 약

석탄화력 보일러 수관 내마모 코팅제는 1980년대 이후 Fe계 비정질합금소재로 널리 사용되어 왔지만, 내구성이 향상된 고경도의 코팅제 개발이 요구되었다. 최근에 개발된 Fe-Cr-Ni-B 코팅층은 경도가 Hv 1,300 이상으로 초경과 유사한 경도를 나타내었는데, 본 연구에서는 코팅층의 경도향상 기구에 대하여 결정학적으로 규명하고자 하였다. 결정학적인 분석은 광학현미경(OM), 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM)을 이용하였다. Fe-Cr-Ni-B 코팅층을 분석한 결과 결정립의 크기는 10~100nm였고, BCC-Fe, FCC-Fe, Fe₂B, Fe₃C 상이 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 코팅층의 경도가 향상되는 기구는 결정립이 나노화 되고, 금속간화합물 Fe₂B, Fe₃C이 70% 함유되어 있었기 때문이다.

1. 서론

석탄화력발전용 보일러는 석탄이 보일러 내부에 분사될 때 열교환용 보일러 수관에 입자가 충돌되고 굽힘에 의하여 마모가 발생되고 있다. 보일러 수관의 내마모성을 향상시키기 위하여 기존에는 초경(tungsten carbide, chromium carbide) 소재를 HVOF(High Velocity Oxygen Fuel) 공정으로 코팅을 하였다. 하지만 HVOF의 경우 연료를 인화성 물질을 사용하고, 보일러 내부의 밀폐특성으로 인하여 공사중 폭발사고의 위험성이 크고, 초경의 소재 단가가 매우 비싸기 때문에 경제 적이지 못한 단점을 갖고 있었다.

1980년대 이후에는 Fe계 비정질 합금 소재를 Liquidmetal社에서 Armacor-M을 개발하면서 석탄화력 보일러 수관용 내마모코팅제로 사용되었다. 이 제품의 경우 경도가 Hv 900 ~ 1,200 수준으로 초경과 비교하면 내마모성이 조금 떨어지지만, 아크용사 공정을 사용하기 때문에 생산성이 우수하고, 연료가 전기이므로 안정성이 높고, 주요 성분이 철이기 때문에 매우 경제적이므로 널리 사용되었고, 이와 유사한 제품들이 계속 개발되었다^{[1][2][3]}.

국내 표준석탄화력발전소에서도 Fe계 비정질 합금소재를 이용하여 내마모코팅을 하고 있으나 석탄의 경우 전량 수입에 의존하고 있고, 연료값 상승으로 인하여 저가탄과 고급탄을 섞어서 사용하는데, 저가탄 비중이 늘어나면서 보일러 수

관의 내구성이 떨어지고 있다. 따라서 기존 제품보다 내구성이 우수한 제품 개발이 필요하다.

최근 2017년에 개발된 초고경도 특성이 Fe-Cr-Ni-B계 아크용사용 와이어^[4]는 미세경도가 Hv 1,300이상으로 기존 제품과 비교하여 매우 높은 경도를 나타내고, 초경과 유사한 경도이므로 내구성이 향상될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 Fe-Cr-Ni-B계 아크용사용 와이어의 초고경도 특성이 나타나는 현상을 결정학적으로 규명함으로써 제품 품질을 유지하기 위한 방법 및 향후 제품 개발함에 있어서 필요한 데이터를 만들고자 한다.

2. 실험방법

Fe-Cr-Ni-B 아크용사코팅은 PRAXAIR社 Tafa 8830 장비를 사용하였고, 코팅공정은 전압 35V, 코팅거리 200mm, 분사압력 5kgf/cm²으로 하였다. 이때 사용된 코팅제와 모재의 성분은 표1에 나타내었다.

[표 1] 코팅제와 모재의 화학성분 [wt%]

| | | | | |
|-----|------|----|----|---|
| 성분 | Fe | Cr | Ni | B |
| 코팅제 | Bal. | 10 | 7 | 6 |
| 모재 | Bal. | 18 | 8 | - |

2.1 경도

코팅층의 경도는 KS B 0811 “금속재료의 비커스 경도시험 방법”으로 하고, MITUTOYO社의 HM-122 비커스경도시험기로 측정하였다.

2.2 미세구조

코팅층의 미세구조 분석은 광학현미경(OLYMPUS KDMT-170), 주사전자현미경(EMCRAFTS, MINI SEM), 에너지분산형 분광분석(BRUKER, SCU)을 하였다. 코팅층의 나노결정 이미지분석은 투과전자현미경(TALOS TEM)을 사용하였고, 성분 Mapping은 TEM에 장착된 BRUKER SuperEDS를 사용하였다. FEI社의 TECNAI G2 F20 투과전자현미경과 여기에 장착된 세차전자회절장치(NANOMEGAS, ASTAR)를 이용하여 코팅층의 결정상 방위분포도와 결정상의 부피비율을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경도

Fe-Cr-Ni-B 아크용사 코팅층의 경도는 표 2와 같이 Hv 1,562로 측정되었다. 일반적인 화력발전소 보일러용 내마모코팅제의 경도는 약 Hv 900~1,200으로 알려져 있다^{[2][5][6]}. 코팅층의 경도는 매우 높게 나타내었는데 본 연구에서는 높은 경도를 나타내는 원인을 결정학적으로 확인하였다.

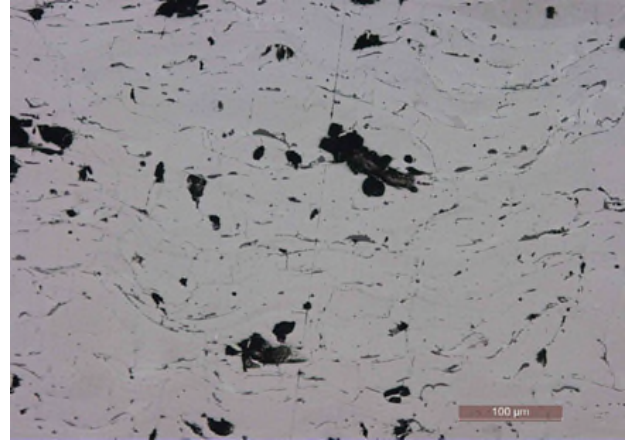
[표 2] Fe-Cr-Ni-B 코팅층의 미세경도

| | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 횟수 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Ave. |
| 경도(Hv) | 1,583 | 1,579 | 1,545 | 1,566 | 1,538 | 1,562 |

3.2 미세구조

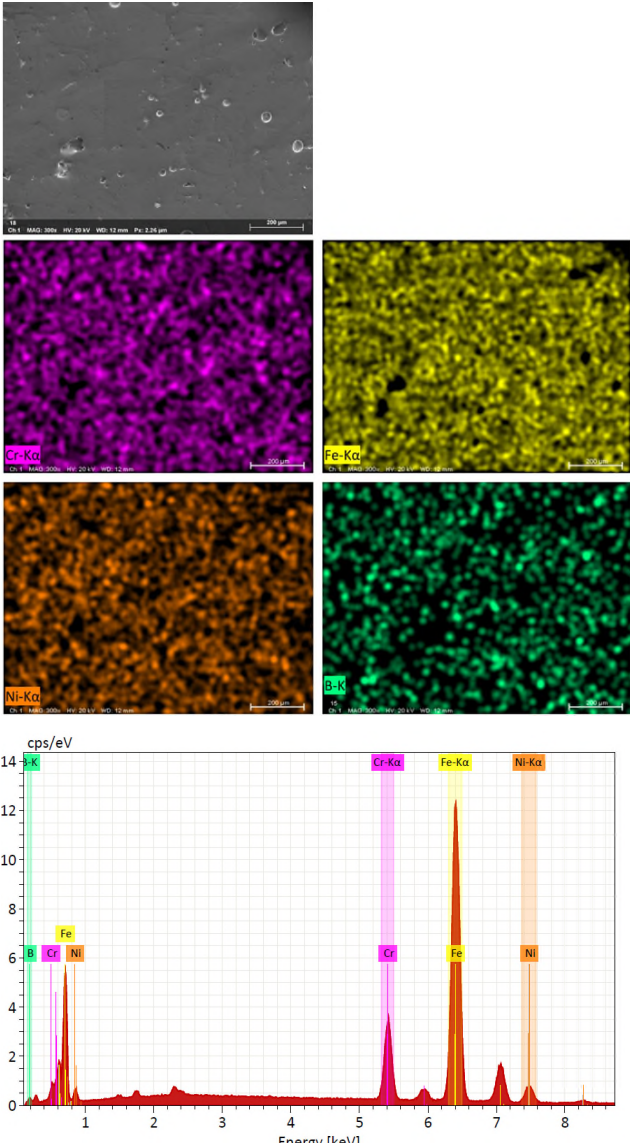
3.2.1 광학현미경

그림 1은 광학현미경으로 분석한 Fe-Cr-Ni-B 코팅층의 사진으로서 전형적인 용사코팅층의 미세구조와 유사하게 나타내었고^[7], 이러한 사진으로는 경화기구를 설명할 수 없으므로 좀더 미시적인 관점으로 분석이 필요하다.



[그림 1] Fe-Cr-Ni-B 코팅층의 광학현미경 사진

3.2.2 주사전자현미경



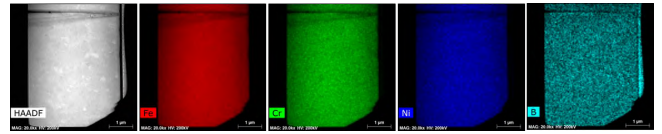
[그림 2] Fe-Cr-Ni-B 코팅층의 주사전자현미경 분석결과

Fe-Cr-Ni-B 코팅층 표면을 주사전자현미경을 이용하여 분석하여 그림 2에 보였다. 그림에서 보여진 것과 같이 Fe, Cr, Ni, B 성분이 조직 전체적으로 잘 퍼져있었고, 석출물이나 결정립이 관찰되지는 않았다. 이는 석출물이나 결정립의 크기가 나노 크기로 형성된 것으로 사료되었다. 따라서 투과전자현미경을 이용하여 코팅층의 결정구조에 대하여 연구하였다.

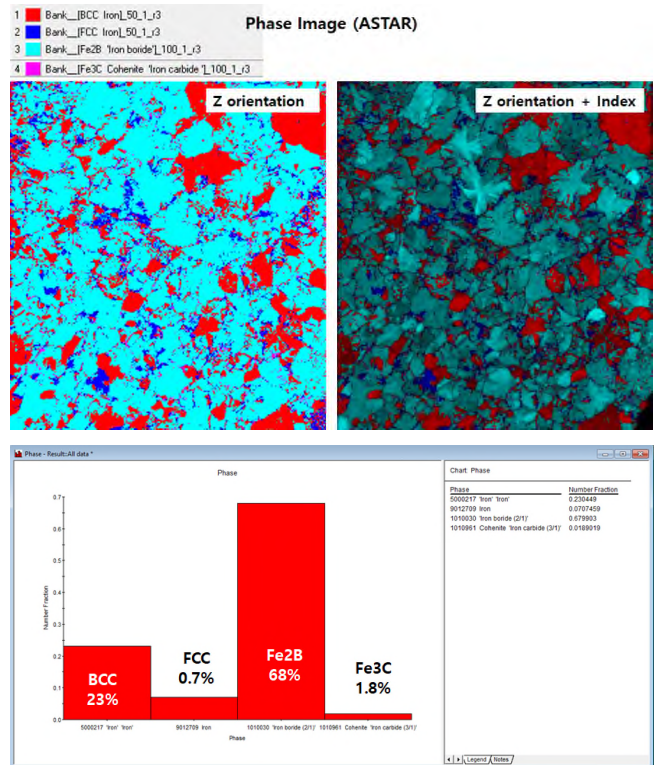
3.2.3 투과전자현미경

Fe-Cr-Ni-B 코팅층을 Focus Ion Beam 장치를 이용하여 샘플을 제작하였고, 투과전자현미경과 Super EDS를 이용하여 코팅층을 분석하여 그림 3에 보였다. 그림에서 보여진 것과 같이 약 100nm 크기

이하의 결정들이 관찰되었지만, Super EDS에서는 특정성분이 집중된 곳이 없는 것으로 보아 결정들이 조직에 매우 잘 분산되어 있는 것으로 보인다.



[그림 3] Fe-Cr-Ni-B 코팅층의 투과전자현미경 분석결과



[그림 4] Fe-Cr-Ni-B 코팅층의 결정상 분포도(ASTAR)

코팅층의 결정을 보다 정밀하게 분석하기 위하여 세차전자회절장치(Precision Electron Diffraction Unit, ASTAR)를 이용하였고, 결과를 그림 4에 보였다. 그림에 보여진 것과 같이 결정상은 BCC-Fe, FCC-Fe, Fe₂B, Fe₃C 상이 존재하였고, 각각 23, 0.7, 68, 1.8 vol%로 분포하고 있음을 알 수 있다. 또한 결정상들의 크기는 10~100nm 크기의 나노 결정상임을 알 수 있다. 경도가 매우 높은 금속간화합물인 Fe₂B, Fe₃C가 코팅층에 70 vol%를 차지하고 있기 때문에 코팅층 경도가 크게 향상된 것이고, 금속학적으로 결정상이 미세할수록 경도는 향상되고 Hall-Petch 관계식에 의하여 증명할 수 있다^[8]

4. 결론

Fe-Cr-Ni-B 코팅층이 초고경도 특성을 갖는 기구를 결정학적으로 분석한 결과 결정이 10~100nm 크기로 나노화되면서 경도가 향상되었고, 금속간화합물인 Fe₂B, Fe₃C상이 70vol% 함유함으로써 초고경도 특성을 나타낼 수 있었다.

참고문헌

- [1] US Patent 4,725,512, "Materials Transformable from the Nonamorphous to the Amorphous State under Frictional Loadings", 1984.
- [2] US Patent 5,294,462, "Electric Arc Spray Coating with Cored Wire", 1994.
- [3] US Patent 7,256,369, "Composite Wires for Coating Substrates and Methods of Use", 2004.
- [4] KR 10-1821760, "초고경도 특성이 있는 Fe-Cr-Ni-B계 아크용사용 조성물 및 이를 이용한 아크용사용 와이어", 2017.
- [5] S. Dallaire, "Hard Arc-Spayed Coating with Enhanced Erosion and Abrasion Wear Resistance", ASM International, ITSC'2000, pp575-582, 2000.
- [6] Myoung-Seoup Han et., al., "Wear Characteristics of the Sprayed Coatings with Amorphous Material", Proceedings of WTC2005, WTC2005-63605, 2005.
- [7] ASM Handbook, "Surface Engineering", Vol 5, p507
- [8] Kyong H. Lee et., at., "Effect of WC/TiC Grain Size Ratio on Microstructure and Mechanical Properties of WC-TiC-Co Cemented Carbides", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol 24, pp 109-114, 2005.