

## AZ91D 상용 마그네슘합금위에 316L과 420의 스테인레스 스틸의 플라즈마 코팅층의 마모와 기계적 특성

이수완, 박종문, 이명호\*, 김진수\*

선문대학교 재료공학과, \*자동차 부품연구원

### Tribological and mechanical properties of plasma sprayed 316L and 420 stainless steel layers on the AZ91D commercial magnesium alloy

S. W. Lee, J. M. Park, M. H. Rhee\*, J. S. Kim\*

Department of Materials Engineering, Sun Moon University

\* Korea-Automotive Technology Institute

#### Abstract

316L and 420 Stainless steels were deposited onto AZ91D commercial magnesium alloy by plasma spray process with various gas flow rate of H<sub>2</sub> secondary gas. And hardness as well as wear track volume, coefficient of friction also had been measured. Wear and hardness were measured by using reciprocal configuration tribometer and microhardness tester, respectively. Also, the microstructure of the coatings surface and cross sectional area of coating/substrate interface had been analyzed with Scanning Electron Microscope(SEM) and Optical microscope(OM). Finally, optimal process parameters for the improvement of coating efficiency such as mechanical property and wear behavior were examined.

#### 1. 서 론

현대산업은 현존하는 응용분야의 범위를 늘리거나 새로운 분야를 찾고 있다. 주력산업인 자동차 부품, 전기전자 제품, 기계부품등은 생산공정이 대부분 대량생산 체재이기 때문에 가장 이상적인 방법은 간단한 공정으로 단일재료로부터 net-shape 생산물을 만드는 것이다. 그러나, 단일 재료로는 여러 가지 요구조건 즉, 사용목적, 사용환경, 재생

산성등을 만족시키기는 어려워서 특정한 요구조건을 만족시킬만한 재료를 base metal에 코팅시키는 기술이 필요하였다. base metal에 그재료가 쓰이는 환경에 견딜수 있는 다른재료를 코팅하므로써, 중량과 비용을 줄일수 있고 원재료의 성질을 그대로 유지할 수 있게 되었다. 그리하여 마그네슘합금인 자동차부품의 경우에도 마그네슘 자체의 특성은 좋으나 여러 가지 제약조건, 즉 고온, 부식, 산화성 분위기에 대한 부적합성과 비싼 원가

때문에 이를 만족시키기 위한 많은 표면처리기술이 있는데 이러한 기술중에 환경오염과 생산성 향상에 많은 문제점이 있어 연구개발되는 기술이 용사기술이다. 플라즈마 용사과정은 열적으로 이온화된 가스로 인한 에너지로 미세한 분말입자를 부분적이나 완전히 녹인후 base material에 고속으로 분사시켜 표면에 층을 만드는 방법으로 다른 코팅기술에 비해 금속, 합금, 세라믹, 서멧 등의 모든 재료범위와 모재의 종류와 형상에 제약이 없는방법이다<sup>1-3)</sup>. 자동차 엔진의 연소기관에 플라즈마 코팅하여 피스톤, 밸브, 라이너등과 같은 부품의 열차단, 내마모, 내부식등과 같은 성질을 달성할 수 있다<sup>4,5)</sup>.

본 연구는 위와 같은 내용을 만족시키기 위해 마그네슘합금 모재위에 스테인레스 분말을 플라즈마 용사시켜 그 증착효율이나 내마모성, 기계적인 특성을 향상시키는 최적의 공정변수를 결정하는 것이다.

## 2. 실험방법

AZ91D Mg합금위에 여러 가지 즉, 316L, 420계의 stainless steel 분말을 이용하여 피복처리시 가스량을 변화시켜 코팅하였고, 피복층의 기계적특성을 조사하기 위해 Figure 1과 같은 공정도로 실험을 행한후 내마모, 경도 등을 조사하였다.

피복층의 특성을 알아보기위해 표면조직과, 마모 track은 SEM으로 피복층의 stack을 알아보기 위해 cross-section을 polishing한후 광학현미경을 사용하여 조사하였다. 모재인 AZ91D는 순수 Mg에 Al을 첨가하여 조대 결정립이나 주상정의 발달을 억제하고 주조조직을 미세화하여 기계적 성질을 향상시킨 합금으로 주조성, 가공성, 비강도 및 감쇄능이 우수하다<sup>6)</sup>. 피복재료는 316L과 420계의 스테인레스는 스웨덴의 ANVAL社의 분말을 구입하여 사용하였으며 주요특성을 Table 1에 나타내었다.

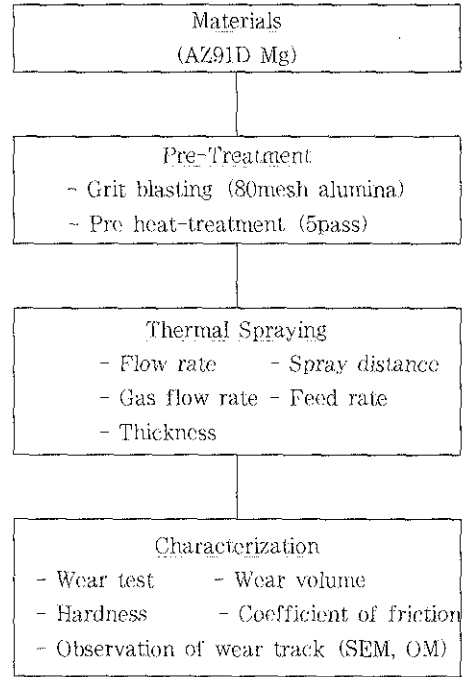


Fig. 1. Main experimental process.

Table 1. Powder characterization

Powder	Composition	Size distri.
316L Stainless steel	C : 0.085, Si : 1.0%, Mn : 2.0% P : 0.045%, Cr : 18%, S : 0.03% Ni : 14%, Mo : 3.0%, Fe : 61.84%	44~ 105 $\mu$ m
420 Stainless steel	C : 0.4%, Cr : 12%, Fe : 97.6%	

### 2.1 전처리

Plasma spray된 용착물이 모재표면에 대해 adhesion을 증가시키기 위해서는 모재의 표면처리가 중요하다. 즉 모재 표면의 산화층이나 다른 이물질, 기름이나 가공유등을 제거해야한다. 따라서 모든 용사코팅은 용사된 입자들에 대해 기계적인 interlocking을 제공하고 표면적을 증가시키기

위해 거친 표면이 필요하다. 이를 위한 전처리로 grit blasting을 하는데 이의 변수들의 조절로 높은 bonding strength를 달성하는데 목적이 있다.<sup>7-10)</sup> 또한 스프레이 하는 동안 조성된 온도구배 (temperature gradient)는 코팅이나 모재내에 잔존하는 잔류응력에 영향을 미친다. 그뿐만 아니라 모재의 적정온도는 용융입자가 냉각하면서 개스내에 함유된 오염물질과 상호작용하여 모재에 영향을 미치는 요인이 된다. 일반적으로 모재는 용사하기 전에 120°C 정도로 예열하고 적층이 형성되는 동안 냉각하게 된다. 예열의 목적은 개스 분위기에서의 수증기의 응축을 방지하고 용융입자가 차가운 모재, 잔류응력이 존재하는 코팅면에 부딪칠때의 열충격을 감소시키기 위함이다<sup>11)</sup>. 우선 AZ91D Mg 합금을 3 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 Polishing한 후 80mesh alumina grit으로 blasting angle은 90°, blasting 거리는 약 10cm로 blasting처리를 하고 표면에 잔존하는 이물질들을 초음파세척기로 세척하여 제거하였다.

## 2.2 플라즈마 코팅

본 실험에 사용된 용사기는 METCO社 제품의 MBN 4M Gun을 사용하였으며, primary gas로는 Ar을 Secondary gas로는 H<sub>2</sub>를 사용하였다. 이때의 변수로는 최적용사층을 구하기 위해 가스량을 변화

Table 2. Experimental condition for plasma spray coating

POWDER	SPRAYING CONDITION					
	Feeding rate (g/min)	Gas flow rate (psi/min)		Spray distance	Power	Thick-ness
		Ar	H <sub>2</sub>			
Stainless steel 316L	100	75/80	50/10	140mm	30kw	200 $\mu$ m
			50/15		32kw	
			50/20		34kw	
Stainless steel 420	100	75/80	50/10	140mm	30kw	
			50/15		32kw	
			50/20		34kw	
Fixed condition : current (500A), RPM (600r/min)						

시켰으며 Table 2와 같은 조건으로 실험을 하였다. 또한 피복층의 두께는 200 $\mu$ m가 되도록 하였다.

## 2.3 표면조도 측정

영국의 Rank Taylor Hobson사의 profilometer를 사용하여 중심선 평균 거칠기 (Ra)를 측정하였다. 이 때 cut off값은 0.8로 하고 측정길이는 cut off값의 3배로 하였다. 단면 곡선에서의 중심선을 X축, 종배율의 방향을 Y축으로 하여 거칠기 곡선을 Y=f(X)로 나타내었을 때 다음의 식에서 주어지는 Ra값을 마이크로 단위로 표시한 것이다.

$$Ra = 1/L \int_0^L |f(x)| dx$$

## 2.4 마모시험

용사코팅층의 마모특성을 평가하기 위해 사용된 마모시험기는 상온에서 800°C까지 온도조절이 가능한 시험기로 disc형 시편이 plate상단에서 힘을 받으며 왕복운동을 하여 시편의 미끄럼 마찰이 일어날 수 있도록 제작되었다. 또한 DC motor의 속도 조절로 disc의 왕복속도, 왕복거리를 조절가능하여 두 시편간의 마찰력에 의해 발생하는 torque가 transducer에 전달되면 이 때 발생하는 전압변화가 연속적으로 컴퓨터에 기록되어 마찰계수값으로 환산된다. 본 연구에 사용한 fixed element로는 0.5inch alumina ball을 사용하였으며, 마모조건으로는 가해준 하중 (load)은 10N, 왕복속도 (reciprocal frequency)는 1Hz, 왕복시간 (reciprocal time)은 1시간으로, 그리고 상온에서 실험을 하였다. 본 연구에 사용된 Tribometer는 영국의 Cameron Plint사의 TE77이다. 마모실험후 시편을 세척한후 표면조도기 (Rank Taylor-Hobson, Form Talysurf)로 wear track profile을 측정한 후 digitizing area-line meter인 super planix  $\alpha$ 로 wear track의 면적을 구한 후 마모 stroke길이 12.2mm를 곱하여 마모부피를 구했다.

## 2.5 경도시험

본 연구에서는 Vicker's 경도를 시행하였고 사용한 경도기는 독일의 Zwick사의 Model 3212를 사용하다. 보통 plasma spraying coating층은 표면 조도가 거칠어서 압입자극을 찾기가 어려워 시험을 행하는 데 어려움이 많고 신뢰도가 떨어지기 때문에 #2000번의 emery paper로 일정 압력, 일정시간동안 polishing한후 indentation을 행하였다. 분실험에서는 압입시간을(indentation time) 15초, 부하하중(indentation load)을 50gf으로 시행하였다. 10번을 측정하여 최대, 최소치를 빼고 경도값의 평균치를 구했다. 본연구의 경도값은 평균치를 의미한다. 그러나 연마한 후라도 코팅층 표면에 기공에 의한 요철이 존재하여 압입자극을 측정할수 없는 경우가 많아서 경도시험치에 오차는 발생할 수 있다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Figure 2는 용사용분말의 모양과 크기를 나타내었는데 ANVAL 420은 13% chromium이 함유된 martensitic상의 stainless steel로 gas atomization technique으로 제조되었고 입자의 모양은 spherical하며 homogeneous한 morphology를 갖는 분말로 겉보기밀도는 4.3g/cc이고 유동도는 14.5s/50g이며 분말의 47%가 63 $\mu$ m와 90 $\mu$ m사이이고 또한 ANVAL 316L의 분말형태는 410과 마찬가지로

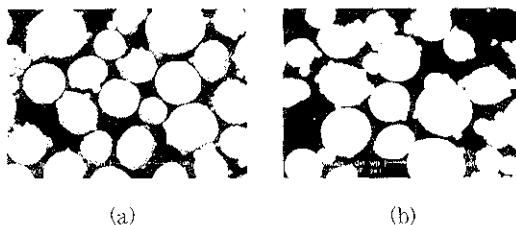


Fig. 2 Particle size and shape for plasma spray coating powder; (a) ANVAL 316L, (b) ANVAL 420.

며 겉보기 밀도는 4.4g/cc이고 유동도는 15s/50g이며 분말의 45%가 63 $\mu$ m에서 90 $\mu$ m사이로 입도 분포가 비교적 균일함을 알 수 있다.

Figure 3은 가스량에 따른 표면조도값을 나타내었다. ANVAL 316L은 가스량이 15일 때 최고치를 가리켰고 ANVAL 420은 가스량이 20일 때 높은 표면조도를 가리켰다. Figure 4는 분말 종류에 따라서 가스유속에 따른 경도값을 나타내었는데 ANVAL 316L과 ANVAL 420은 유속에 따라 약간의 변동은 있지만 특히 가스량이 10일 때 가장 높은 경도값이 우수한 것으로 나타났다.

Figure 5는 유속에 따른 마모부피변화를 나타내며, 유속이 10일 때 최적의 마모부피를 나타내었다.

Figure 6은 가스량에 따른 마찰계수의 변화를

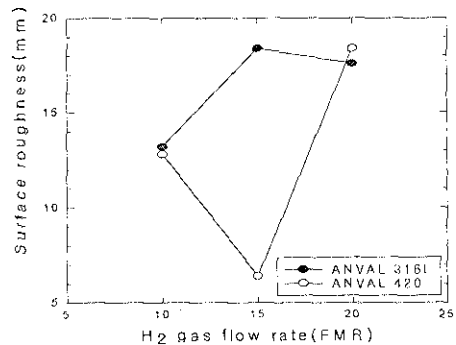


Fig. 3 Variation of the surface roughness of various materials as a function of gas flow rate.

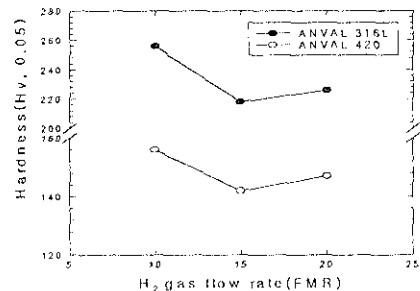


Fig. 4 Variation of the hardness of various materials as a function of gas flow rate.

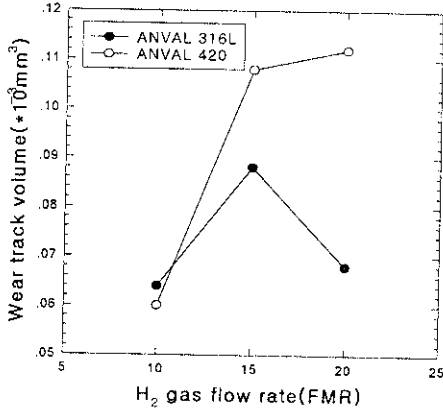


Fig. 5 Variation of the wear track volume of various materials as a function of gas flow rate.

나타내었는데 재료모두 가스량이 10FMR 에서 마찰계수가 일정함을 알수 있다. 그러나 다른 가스량에서는 마찰계수값이 상당히 높거나 fluctuation

이 보인다. 플라즈마를 형성하기 위해 사용되는 가스의 종류, 전류밀도 등에 따라 플라즈마의 속도와 온도가 변화되며 이들은 피복층의 물성을 크게 좌우하게 된다. 일반적으로 플라즈마 가스의 조성과 유속이 일정할 경우 아크전력을 증가시키면 플라즈마의 온도, 열용량, 속도등이 증가되며, 일정한 아크 전력하에전력하에서 1차 가스의 유속을 증가시키게 되면 플라즈마 jet의 평균온도와 열용량이 감소하게 되어 용사 입자의 속도를 증가시키게 된다.

그러나 낮은 유속에서는 아크의 직경이 확대되어 플라즈마 중심부의 온도 및 속도는 저하되며 가스 유속이 너무 높게 되면 플라즈마 중심부의 온도와 열용량은 높으나 이온화된 가스를 전극사이 중심부의 조그마한 공간으로 집적케하는 thermal pinch효과로 인해 아크의 직경이 수축되어

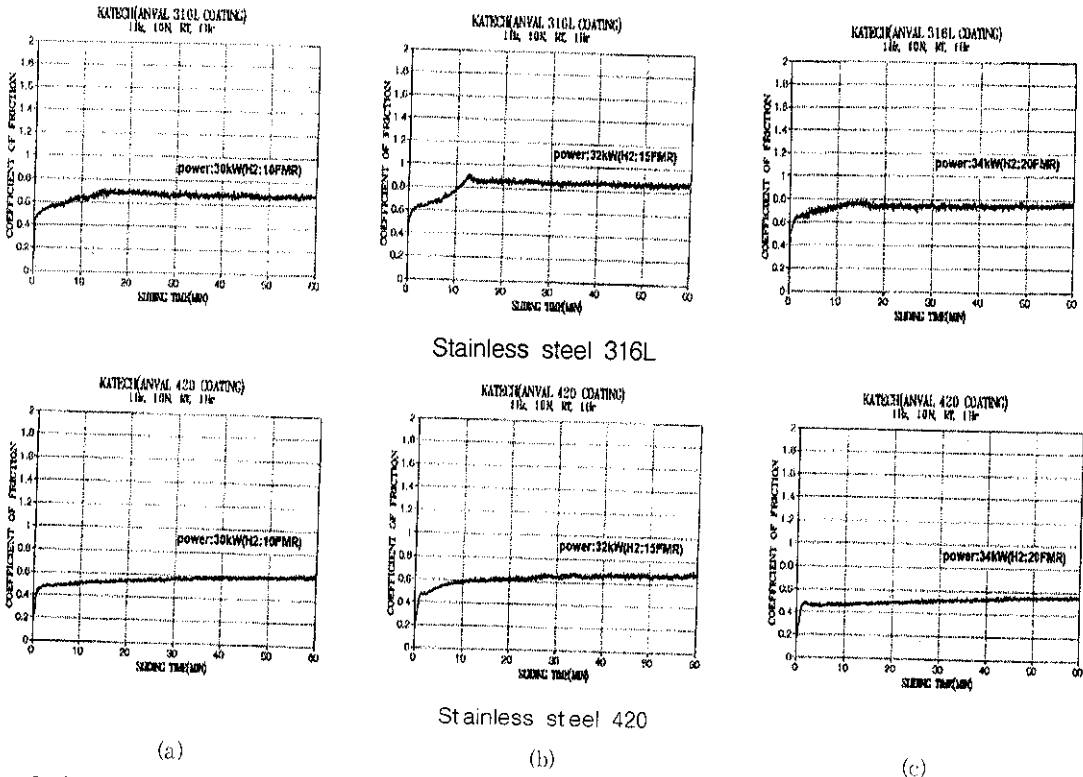


Fig. 6 Comparison of frictional coefficient depending on gas flow rate of stainless steel 316L and 420 ; (a) 10FMR (b) 15FMR, and (c) 20FMR.

입자들이 고온 영역을 통과 할 수 있는 확률이 감소하게 되어 효율은 다시 감소하게 된다. 따라서 플라즈마 중심부의 온도는 지나치게 높아져 이부분을 통과하는 입자가 기화될 수 있다.

Figure 7, 8, 9는 각 분말에 대해 2차 가스유속에 따른 용사 코팅층과 마모 track, cross-section에 대한 주사전자현미경(SEM)과 광학현미경사진을 나타내고 있다. 미끄럼 마모에서는 충격성분이 없으므로 주된 마모기구는 microcutting, microplowing, deformation, fracture, adhesion wear 중의 하나이다<sup>12)</sup>. Figure 7은 가스량에 따른 stainless steel 316L의 조직사진으로 표면에 심한 ploughing이 일어났고 부분적으로 표면 입자의 debonding이나 pull-out이 일어남을 알수 있다. 그리하여 경도값과 내마모도는 다른 조건보다 상당히 낮음을 알수 있다. Figure 8은 stainless

steel 420분말에 대한 조직사진으로 마모후의 사진을 보면 전체적으로 adhesion wear가 일어남을 알수 있다. 이로인해 경도나 내마모도는 다른 316L이나 chromium-oxide보다 낮음을 알수 있다. Figure 9는 stainless steel 316L과 420의 마모후 마모 track의 cross-sectional 부분의 광학현미경사진으로 316L에서는 가스량이 10FMR 일때는 다른 가스량에서보다 경도나 내마모도가 우수한데 이는 적층시 unmelted particle이나 기공이 적기 때문이라 생각된다. 그리고 420는 Figure 8의 사진과 단면사진에서 보면 전체적으로 마모가 심하게 일어남을 볼수가 있고 이는 기계적 성질 즉 경도나 내마모도가 다른 재료보다 현저하게 낮음과 일치한다. 이는 어떤 최적치 이하나 이상이 되면 분말입자의 용융효과와 모재 충돌 속도가 떨어지거나 높아져 코팅층내의 상당한 pore가 생기

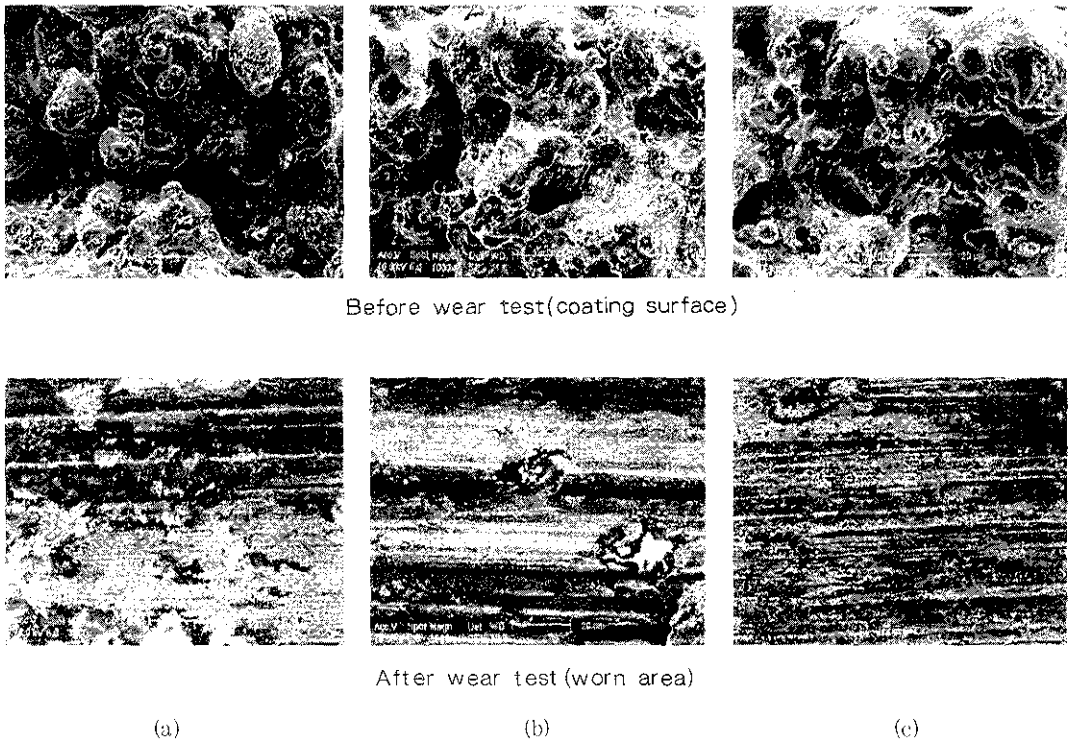


Fig. 7 SEM micrographs of the before and after wear test of Stainless steel 316L powder with different gas flow rate : (a) 10FMR, (b) 15FMR and (c) 20FMR

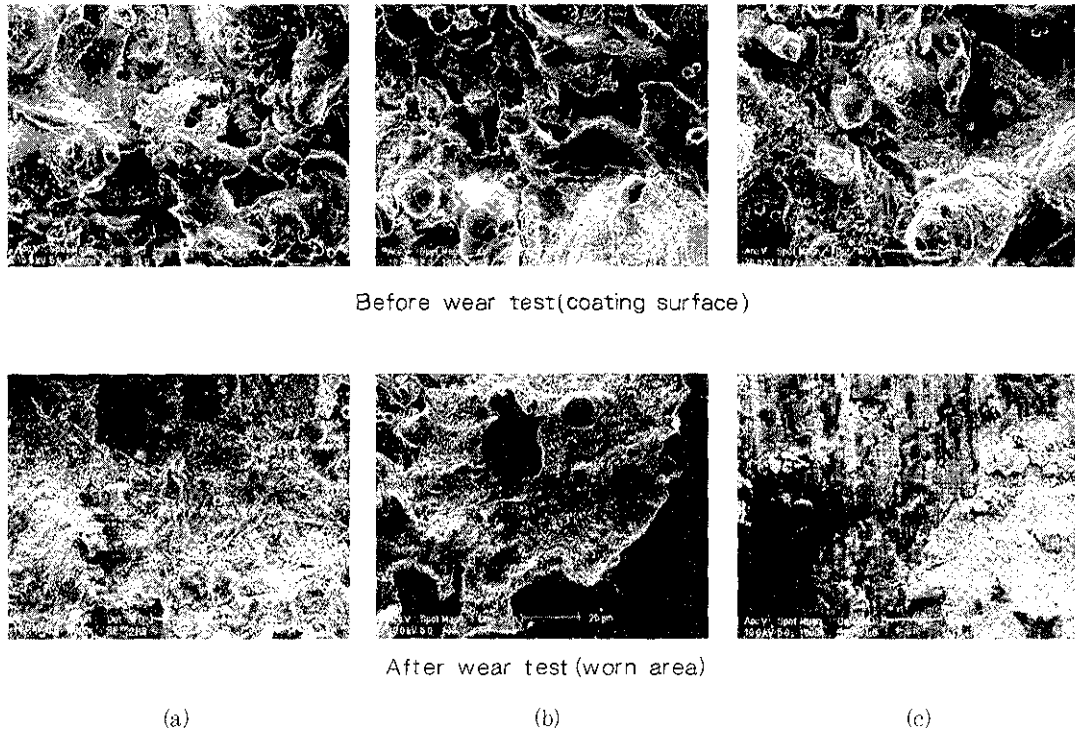


Fig. 8 SEM micrographs of the before and after wear test of Stainless steel 420 powder with different gas flow rate : (a) 10FMR, (b) 15FMR and (c) 20FMR

거나 다른 물질이 생겨 코팅층의 특성이 저하되거나 플라즈마 jet의 직경이 수축되어 입자들이 고온 영역을 통과하는 것이 낮아지고 용사입자의 온도증가로 인해 용융시간이 짧아 지게 되어 충분히 용융하지 않은 상태로 입자가 모재에 접촉하게 되어 경도나 내마모 특성이 떨어지는 것으로 생각된다. 위에 서술한 바와 같이 마모층 사진을 보면 마모부피는 마모초기에는 particle에 의한 영향, 마모후기에는 splat에 의한 것으로 생각된다. 용사용 분말은 용사작업과 코팅층의 품질에 있어서 매우 중요한 요소로 플라즈마 jet내로 분말의 이송이 용이하게 하기 위해서는 분말의 유동도가 좋아야 하며, 또한 고밀도의 코팅층을 얻기 위해서는 분말의 입자크기가 제어되어야 한다. 미세한 분말은 분말의 마찰 면적 증대로 유동도가 낮아질 수 있으며, 쉽게 가열, 산화, 기화되므로 용사효율이

떨어질 수 있는 반면 입자 크기가 큰 경우에는 불충분하게 용융된 미용융 입자로 인하여 코팅층 내에 기공을 형성시키고 경도 및 접착강도등 기계적 특성을 저하시킨다<sup>11,12)</sup>. 또한 분말의 크기가 감소할수록 분말의 용사속도는 증가하고, 같은 크기의 분말이라도 밀도가 낮을수록 분말의 비행속도가 빨라진다. 따라서 분말의 입도 분포가 크게 되면 플라즈마 jet으로 부터 각 분말 입자가 얻게 되는 열 및 운동 에너지 및 비행궤도 등의 차이로 인해 모재에 충돌하는 순간 온도 및 속도의 차가 크게 되어 균일한 코팅층을 얻지 못한다<sup>13,14)</sup>.

#### 4. 결 론

AZ91D Mg합금의 기지에 스테인레스 스틸계 316L, 420을 플라즈마 용사한후 피복층의 증착효

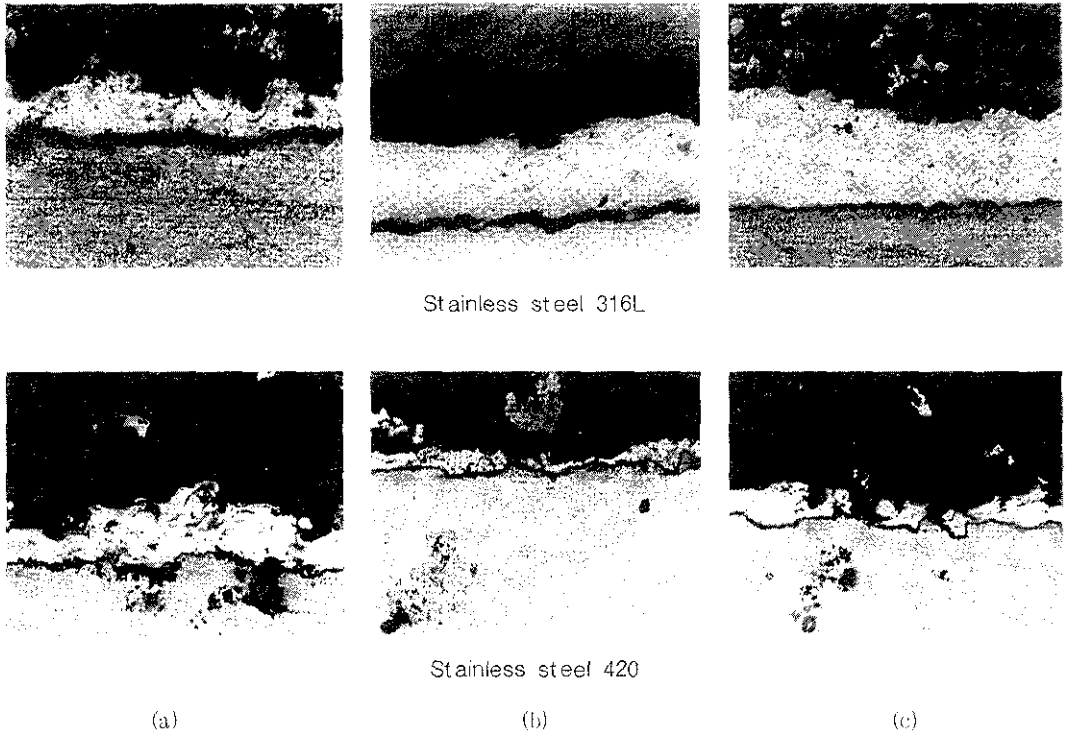


Fig. 9 Optical micrographs of cross-sectional area of stainless steel 316L and 420 powder with different gas flow rate : (a) 10FMR, (b) 15FMR and (c) 20FMR.

을 확립과 기계적 성질을 향상시키기 위한 최적의 용사변수와 마모기구에 대한 결과는 아래와 같다.

1) 플라즈마 발생 가스중 2차 가스유속의 변화에 따라 각 분말에 대해 용사코팅층의 경도와 내마모성은 2차가스유속이 10FMR일 때 가장 좋은 특성을 나타내었다.

2) Stainless steel 316L은 가스유속이 10FMR일 때 fracture wear로 다른 유속의 경우 표면의 심한 ploughing, cutting, smearing이 일어났것보다 훨씬 좋은 기계적성질을 나타내었고 Stainless steel 420은 모든 유속에서 심한 adhesion wear가 일어났다.

## 참 고 문 헌

1. B. J. Gill, R. C. Tucker : Plasma spray coating processes, *Material Science & Technology*, 2 (1986) 207.
2. ASM Handbook : Thermal spray coatings, 18. 829.
3. H. Hermann : Plasma spray deposition process, *MRS Bulletin*, (1988) 61.
4. C. S. Richard, J. Lu, G. Beranger and F. Decoms : Study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, part I : Microstructures and modulus, *ASM International*, 4, (1995).
5. D. J. Varacalle Jr., G. C. Willson, D. E. Crawler : Studies of the Air plasma spraying of chromium oxide powder, *Pro-*



- ceed. 8th national thermal spraying conference, (1995) 11.
6. T. B. Hill : Magnesium Diecasting process variables and Fault correction, BNF Metals Technology center, (1987).
7. M. Mellali, A. Grimand, A. C. Leger, P. Fanchais, and J. Lu : Alumina grit blasting parameter for surface preparation in the plasma spraying operation, Journal of Thermal Spray Technology, 6 (1997) 217.
8. J. Wigren : Grit blasting as surface preparation before plasma spraying, Advances in coating Technology, ASM International, (1988) 98.
9. V. V. Soboler, J. M. Guilemany, and A. J. Martin : Influence of surface roughness on the flattening of powder particles during thermal spraying, Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, 5 (1996) 207.
10. D. J. Varacalle Jr, R. S. Harhery, L. B. Lundberg, J. Walker, W. L. Riggs II : Surface preparation via grit-blasting for thermal spraying, Proceed. of the 8th national thermal spray conference, (1995) 359.
11. METCO, I. W. S. Co. : Thermal spray coating, (1990).
12. Microstructural Evaluation of Tungsten Carbide-cobalt coating, Thermal spray coating : properties, processes and application, NTSC, ASM International, Material Park, (1981) 4.
13. P. Richard and Abbott : Arc plasma spraying as a manufacturing process for ceramic components, American ceramic society bulletin, 73, (1994).
14. Plasma Metallurgy, Elsevier publish Co. Inc, New York 1985.