

논문

석출상이 분산제어된 내마모성 니켈기 윤활합금 연구

김용규[†] · 김정탁

홍익대학교 재료공학부

A Study on Ni Base Anti-galling alloy with Finely Dispersed Precipitates

Young Kyu Kim[†] and Kyung Tak Kim

School of materials science and engineering, Hongik University, Chungnam, 339-800, Korea

Abstract

The effects of Bi and Te on the anti-galling behaviors of Ni base alloy were investigated by SEM, galling test and wear test. Anti-galling characteristics depended on the structure of matrix and distribution of Bi-rich phase which was precipitated at grain boundary. The addition of 5 wt% Bi markedly enhanced anti-galling properties. The addition of Te caused Bi-rich precipitates to disperse finely and casting structure to form equiaxed type. From the above tests, the concentration of 5 wt% Bi and 1 wt% Te was selected to optimize in this alloy.

Key words: Anti-galling alloy, Bismuth, Tellurium.

(Received July 5, 2006; Accepted August 19, 2006)

1. 서 론

모든 기계들은 여러 부품으로 구성되어 서로 상대 운동을 하며 접촉하는 부분이 반드시 존재한다. 이러한 부분에는 필수적으로 마찰(friction), 마모(wear)가 일어나 기계를 손상시켜 파괴에 이르게 한다[1]. 또한 마찰에 의한 에너지 손실은 기계 장치의 운전 효율에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 기계의 신뢰성, 내구성과 생산 비용 절감을 위해서는 마찰, 마모 현상을 최대한 방지하고 적절히 이용할 수 있는 내마모 소재의 개발이 필요하다.

겔링(Galling) 현상을 최소화하는 윤활합금(anti-galling alloy)이란 상대금속과 서로 접촉하여 움직일 때 마찰계수가 매우 낮아 파손이 적고 또한 접촉응력에 의한 파괴가 일어나지 않아 표면상태가 매끈하게 유지되는 금속을 말한다[2-4]. 따라서 이러한 합금은 금속과 금속이 서로 접촉하는 접촉면을 갖는 각종 산업용 기계장치에 광범위하게 이용되며 특히 윤활제를 사용할 수 없는 식품제조기계에서 활용될 수 있다. 종래 이러한 금속으로는 납(Pb)이 함유된 합금이 주로 사용되어 왔으나 납의 유해성 때문에 근래에는 납이 첨가되지 않은 합금이 개발되어 사용되고 있다. 그 중 대표적인 합금이 은(Ag) 및 구리(Cu)기 합금으로 이에 대한 여러 가지 특허기술이 발표되었다[5,6]. 본 연구에서는 스테인리스 합금과 같이 식품용 기계 부품으로 사용해도 무방하며, 또한 친환경적이면서 부식성 분위기에서도 뛰어난 부식저항성을 지니며 상대금속과 마찰시 우수한

내마모성을 지닌 니켈기 합금의 윤활특성에 미치는 Bi와 Te의 영향에 관하여 조사하였다. 기존에 사용되어온 윤활합금에는 Ni-Cr-Sn-Bi계 합금[7-9]이 있는데 기계적 특성과 내식성은 우수하나 내마모성이나 윤활특성에서는 개선의 여지가 많이 남아 있다.

따라서 본 연구에서는 Ni기 합금의 윤활작용에 가장 적절한 Bi와 Te의 함량을 최적화하고 이때 형성되는 석출상을 분석하고 석출상이 내마모성, 윤활특성에 미치는 영향을 겔링테스트, 마모시험, 주사전자현미경 등을 이용하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료조성

니켈 윤활합금의 시편을 제조하기 위해 150 kg급 고주파 대기 유도로를 이용하여 용해하였으며 주조시 발생하는 수축결함과 가스결함을 제거하기 위해 냉경 주조법을 이용하여 주조하였으며 시료의 조성은 Table 1과 같다. Bi의 첨가량 변화에 따른 니켈 윤활합금의 윤활특성을 알아보기 위해 Bi의 양을 4, 5, 6 wt%까지 변화시켰으며 석출물의 구상화 및 분산을 위해 첨가하는 주석은 4wt%로 고정시켰다. 이 때 Bi는 Bi-Sn 모합금의 형태로 첨가되었다. 비금속 개재물을 형성하는 다른 불순물 원소를 배제하기 위해 첨가되는 모든 원소는 99.8% 이상의 고순도의 재료를 사용하였다. 또한 Bi가 첨가된 니켈기 윤활합금에 형성된 금속간화합물의 석출상을 미세화하기 위해

[†]E-mail : kyu@hongik.ac.kr

Table 1. Compositions of nickel-base anti-galling alloys with Bi, Te.

alloy (wt%)	C	Mn	Si	Ni	Mo	Cr	Bi	Sn	Fe	Te
No.1	<0.05	<1.5	<0.20	Bal	3.0	12.0	4.0	4	<2.0	
No.2	<0.05	<1.5	<0.20	Bal	3.0	12.0	5.0	4	<2.0	
No.3	<0.05	<1.5	<0.20	Bal	3.0	12.0	6.0	4	<2.0	
No.4	<0.05	<1.5	<0.20	Bal	3.0	12.0	5.0	4	<2.0	1.0
No.5	<0.05	<1.5	<0.20	Bal	3.0	12.0	5.0	4	<2.0	2.0
No.6	<0.05	<1.5	<0.20	Bal	3.0	12.0	5.0	4	<2.0	3.0

Ni-Cr-Sn-Bi 합금 중에서 내마모성이 가장 우수한 5wt% Bi 조성에서 Te을 1, 2, 3 wt%를 각각 첨가 하였다.

2.2. 마모 및 겔링 테스트

정량화된 마모율을 얻기 위해서는 일반적으로 ASTM G 77 및 G 99에서 제시된 방법을 따르는 경우가 많다. 본 실험에서는 Fig. 1(a)의 ASTM G77 방법을 사용하였다[10]. 본 실험에서 사용한 ASTM G77 방법은 한 시간 동안 링 형태의 테스트 시편에 100N의 일정한 하중을 가하고 상대편 재료의 회전을 통해 마모된 테스트 시편의 무게를 측정하여 마모량을 평가하는 방법이다. 이 때 마모율은 시편의 마모량/시편의 질량으로 구하였다.

겔링 특성을 평가하는 방법은 마모율 측정과는 달리 재료에 고하중을 가해서 재료의 미끄럼정도를 평가하는 방법으로 아직까지 정량화된 규격은 없으며 일반적으로 브린넬(Brinell) 경도계에 테스트 시편을 놓고 경도계의 하중을 3000 kg로 가한 후 손으로 시편을 당겼을 때 시편의 움직임에 따라 겔링 현상의 유무를 판단한다. Fig. 1(b)는 본 실험에서 사용한 "Button and Block galling test" 방법이다.

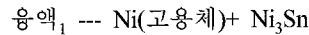
3. 결과 및 고찰

3.1. Ni-Cr-Sn-Bi 합금의 주조

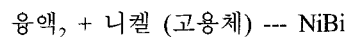
Table 1의 니켈기 유탄합금에서 Cr과 Mo은 니켈기지 조직의 내식성 및 내열성을 향상시키고 강도를 증가시킨다. Mo의 첨가량을 최대 3wt%로 하는 이유는 생산단가의 상승을 억제하기 위해 최상의 조건을 선택한 것이다. 황의 증가는 적열취성을 유발하며 인의 증가는 결정입자를 조대하게 하며 상온

취성의 원인이 되므로 0.05 wt% 이내로 하였다. Mn의 첨가는 탈산작용을 하여 합금의 용동성을 증가시키고 S의 해를 막기 위해 첨가시킨다. Sn은 두가지 역할을 수행한다. 첫째는 니켈 기지조직의 결정립계에 Bi 석출물을 미세하게 분산시키는 역할이며 둘째는 합금의 강도를 향상시킨다. 이 때 Sn의 함유량은 3-5 wt%를 함유할 때 가장 적절한 연성과 강도를 갖는다[11].

합금의 응고 과정을 통하여 미세구조를 살펴보면 다음과 같다. Ni기 유탄합금의 용액에서의 초정상은 Ni를 많이 고용하는 1차 수지상정을 형성한다. 수지상정이 계속적으로 성장할 때 수지상정간에 남아 있는 용액에서는 점차적으로 Sn과 Bi의 농도가 높아진다. 1132°C에서 Ni과 Sn의 공정반응이 일어나며 이때의 공정 NiSn이 Fig. 2의 막대형의 c부분이다.



응고가 진행될수록 Ni기 유탄합금의 용액에서는 점차적으로 Bi가 증가한다. 655°C에서 첫 번째 포정반응이 다음과 같이 일어난다.



469°C에 도달하면 Bi가 농축되어 있는 남은 용액과 NiBi가 두 번째 포정반응을 일으키며 271°C 정도에서 완전 응고된다.



Fig. 2는 Ni-Cr-Sn-Bi 합금에 EPMA를 실시한 사진으로 a 부분은 Ni 기지 조직이며 b 부분은 NiBi₃ 금속간 화합물로

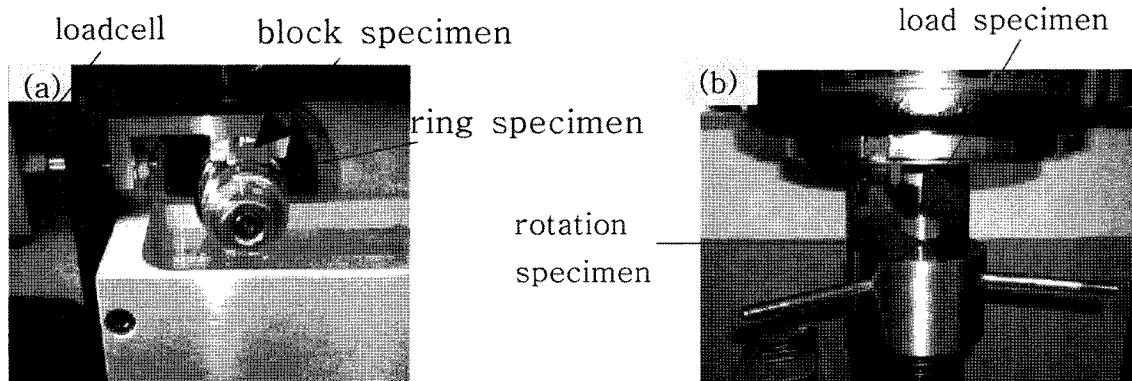


Fig. 1. Wear and Gall test equipments. (a) Wear test by ASTM G77 (b) Gall test

이 Bi 석출물은 니켈 윤활합금에서 고체 윤활제의 기능을 수행한다. c 부분은 막대형의 Ni_3Sn 석출상이다.

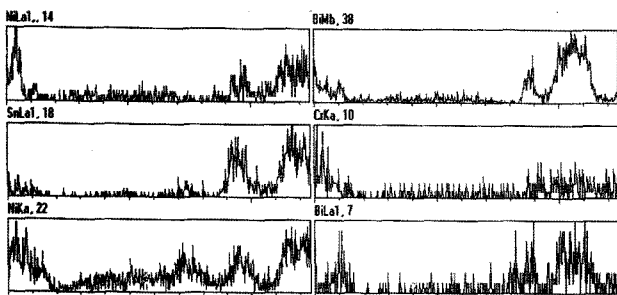
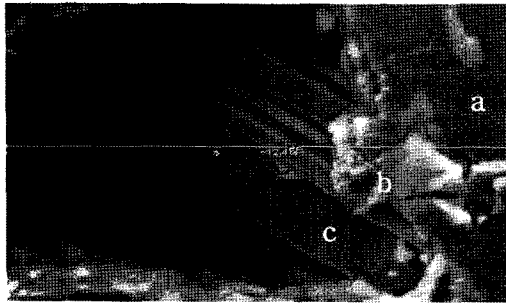


Fig. 2. SEM image and EDS results of Nickel base anti-galling alloy after etching. a: the matrix phase b: Bi phase c: Ni_3Sn

3.2. 비스무스 첨가량의 변화 및 내마모 특성 평가

Anti-galling 합금의 윤활특성을 좌우하는 인자는 윤활 금속 모재의 조직 상태와 윤활특성을 나타내는 석출상의 크기 및 분포상태에 의존한다. 따라서 적절한 합금설계를 통하여 윤활합금의 성능을 개선시키고자 Bi 첨가량이 4~6 wt%로 변할 때 현미경조직, 석출상의 분포, 내마모 특성 등에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 3은 Bi를 5 wt% 첨가한 Ni-Cr-Sn-Bi 합금의 입계 부근 조직을 관찰한 사진으로 이때 EPMA 성분 분석 결과를 보면 a부분은 주로 Ni이 주성분으로 Cr, Mo, Fe, Sn 등이 포함되어있는 용고조직이며 b부분은 Ni_3Sn , c부분은 $NiBi_3$ 석출상이다. Ni기 윤활합금의 미세조직을 전자현미경을 이용하여 X-ray 미량분석을 실시한 결과 Table 2에서 보듯이 NiSn상의 경우 Ni와 Sn이 6:4 정도의 비율로 분포되어 있으며, $NiBi_3$ 는 90%정도 Bi-rich로 구성되어있는 것을 볼 수 있다. Ni합금이 우수한 윤활특성을 나타내는 것은 Bi의 석출상이 Ni 기지조직에 미세하게 분포되어 있기 때문이다.

Table 3에서 Ni기 윤활합금에 Bi를 4wt%에서 6wt%까지 첨가했을 때 ASTM G77 방법으로 내마모특성 평가를 시행한

Table 2. Typical microprobe analyses of the various microstructural

Elements	wt.%Ni	wt.%Bi	wt.%Sn
Ni_3Sn	59.64	0.21	40.62
$NiBi_3$	9.90	88.90	0.11

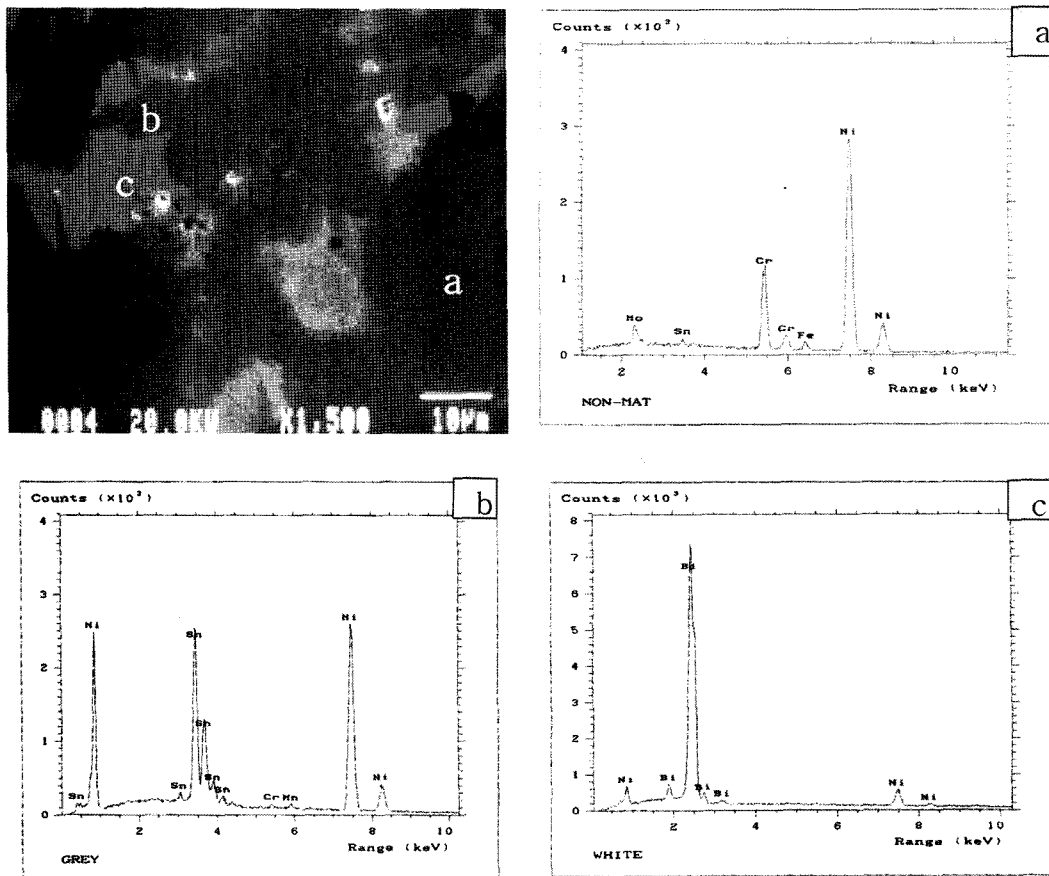


Fig. 3. SEM image and EDS results of Ni base anti-galling alloy with 5 wt% Bi. a: matrix phase b: Ni_3Sn phase c: $NiBi_3$ phase

Table 3. Abrasion rate of Ni base anti-galling alloy

Classification	Alloy with 4wt%Bi	Alloy with 5wt%Bi	Alloy with 6wt%Bi	Alloy with 1wt%Te	Alloy with 2wt%Te	Alloy with 3wt%Te
Abrasion rate	0.36 g/hr	0.23 g/hr	0.31 g/hr	0.06 g/hr	0.19 g/hr	0.25 g/hr

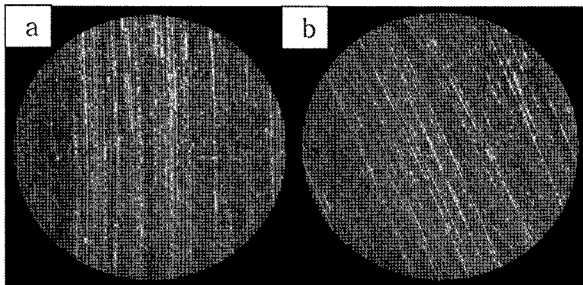


Fig. 4. Stereoscope of specimens after wear test. (a) Ni base anti-galling alloy with 4wt%Bi (b) Ni base anti-galling alloy with 5 wt%Biab

결과를 보면 5wt% Bi를 첨가한 경우가 마모율 0.23 g/hr로 4 wt% Bi 보다는 0.13 g/hr, 6wt% Bi 보다는 0.08 g/hr 적게 나와 Bi 첨가량이 5 wt%일 때 내마모성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 4는 4 wt% Bi의 Ni기 윤활합금과 5 wt% Bi의 Ni기 윤활합금을 ASTM G77 방법으로 내마모 특성평가를 실시한

후 실체현미경으로 시편의 표면상태를 관찰한 사진으로 5 wt%Bi 보다 4 wt%Bi의 경우가 표면이 거친 상태임을 알 수 있다. 이같은 표면상태는 마모율 측정결과와도 일치하고 있다.

3.3. Te 첨가량의 변화 및 내마모 특성 평가

Fig. 5의 Bi분포상태에서 알수 있듯이 Ni 윤활 합금의 NiBi3 석출상은 결정입계나 결정립의 삼중점에 분포되어 윤활 특성을 향상시킨다. 본 연구에서는 이렇게 분포되어 있는 석출상 조직에 윤활특성 및 절삭특성을 향상시키는 V족 및 VI족 금속을 첨가 했을 때 윤활 특성에 미치는 합금 첨가원소의 영향에 대해 검토하였다. 여러 합금원소의 첨가효과를 검토한 결과 VI B족 원소인 Te을 합금 원소로 첨가한 경우 Ni-Cr-Sn-Bi 합금의 특성에 뚜렷한 변화가 발견되었다. 먼저 Te을 첨가하기 위한 시편으로는 Ni-Cr-Sn-Bi 합금에서 Bi 함유량변화에 따라 기계적 성능이 가장 우수했던 5 wt%Bi의 시편을 사용하였다. Fig. 5는 Te 첨가에 따른 합금의 특성 변화의 원인을 규명하기 위해 Ni-Cr-Sn-Bi계에 1 wt% Te을 첨가한 후

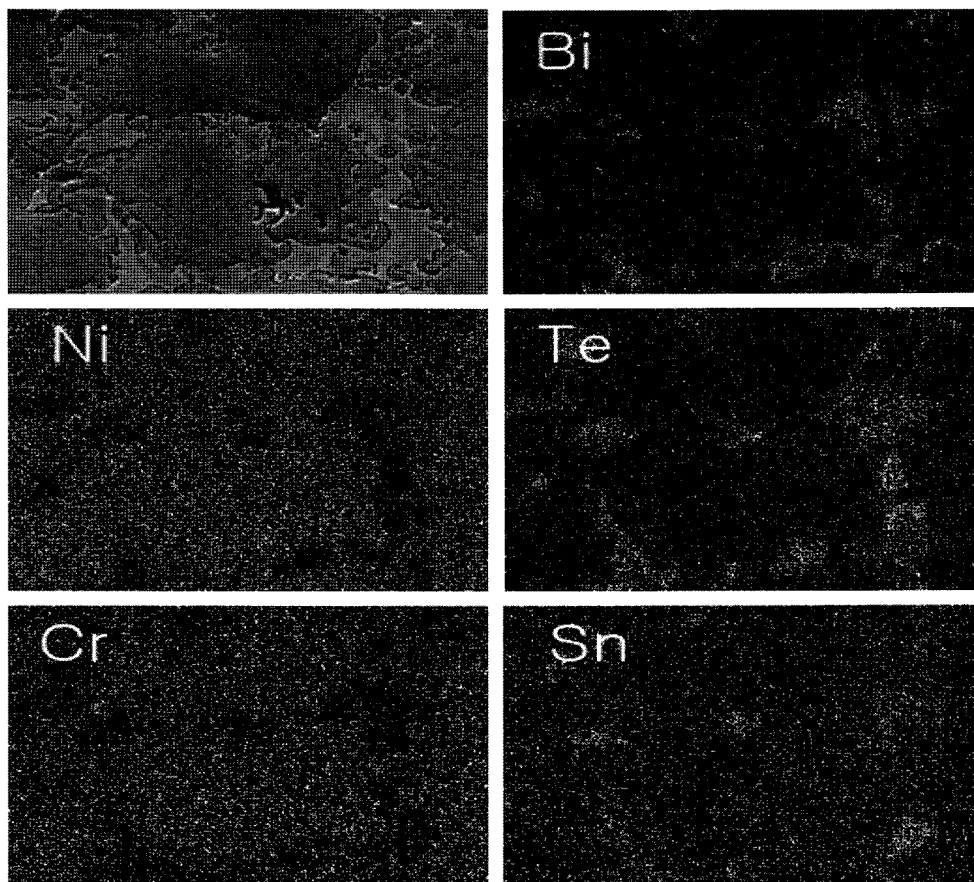


Fig. 5. SEM/EDS mapping image of Nickel base antigalling alloy with 1 wt% Te

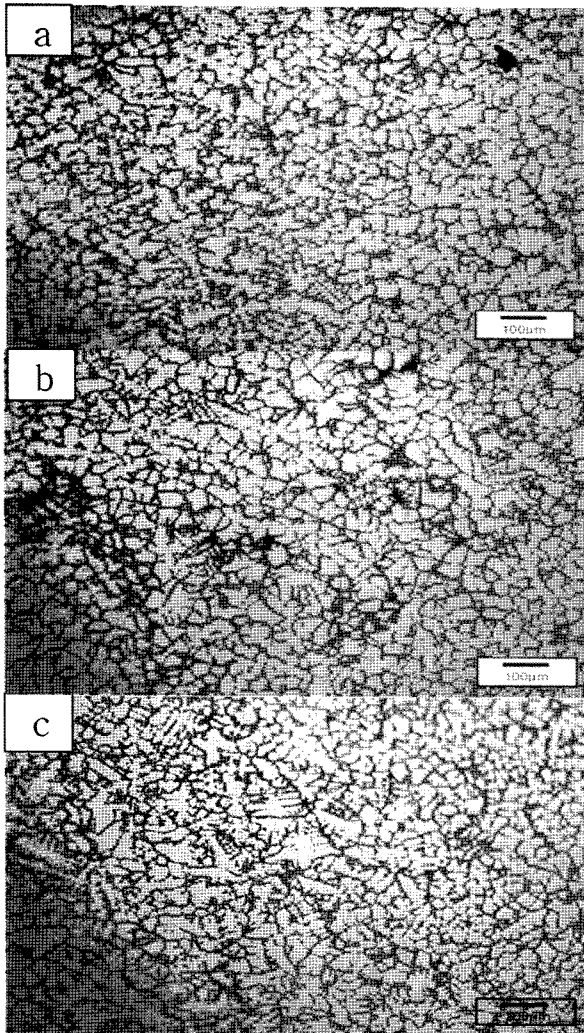


Fig. 6. Microstructures of Ni base anti-galling alloy with Te. (a) 1 wt% Te (b) 2 wt% Te (c) 3 wt% Te

SEM/EDS로 이미지 매핑을 실시한 사진이다. Te은 사진에서 보는 바와 같이 니켈기지 조직에 형성된 Bi 석출물과 동일한 영역에서 코르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있는데 이는 Te이 윤활합금에 윤활특성을 부여하는 Bi 석출물 사이에 존재하면서 Bi 석출물을 균일하고 미세하게 분포시키는 역할을 하는 것으로 생각된다. Fig. 6은 Ni-Cr-Sn-Bi 합금계에 Te을 1~3 wt% 첨가한 윤활합금의 조직사진으로 Te이 첨가된 경우 조직의 형상이 일반적으로 1차 및 2차 간격이 촘촘한 등축정형상으로 성장하는 것이 재현성을 보이며 확인되었다. 이같은 현상은 Te이 첨가된 경우 조정 성장 시계면의 안정성에 Te이 영향을 미치기 때문이라고 추측할 수 있으나, 조정 성장 형상에 Te이 영향을 미치는 근본적인 원인은 아직 규명되지 않은 상태이다. 향후 이 원인이 규명되면 더욱 개량된 조직 미세화 방법으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Te이 1 wt% 첨가 되었을 때 등축정이 가장 미세하게 나타났으며, 이것은 이 조성에서 내마모특성이 가장 우수한 것과 일치되는 결과이다. Fig. 7(a)와 (b)는 Te을 첨가하지 않은 Ni기 윤활합금과 Te을 1 wt% 첨가한 Ni기 윤활합

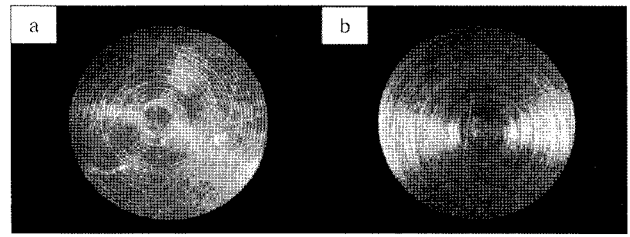


Fig. 7. Stereoscope of specimens after Gall test. (a) Ni base anti-galling alloy with 5 wt%Bi (b) Ni base anti-galling alloy with 1 wt%Te.

금을 겔링 테스트한 후에 실체 현미경으로 표면상태를 관찰한 사진으로 Te을 1 wt% 첨가한 합금의 표면이 덜 거칠게 되어 있음을 알 수 있다. 이는 Te 첨가로 인해 미세화된 석출물이 분산되어서 윤활 특성을 향상시켰기 때문이다. 또한 윤활특성 시험 후 시편의 무게가 줄어든 정도를 비교한 결과 Table 3에서 보듯이 전반적으로 Te을 첨가한 Ni기 윤활합금이 Te을 첨가하지 않은 경우보다 마모율이 급속히 감소하여 내마모성이 향상되고 있음을 보여주고 있다. 특히 Te을 1 wt% 첨가한 경우가 가장 내마모성이 우수하여 마모율은 0.06g/hr까지 감소하고 있으며 Te을 첨가하지 않은 Ni기 윤활합금 중에서 가장 내마모성이 우수한 5 wt%Bi의 경우 0.23 g/hr보다 마모율이 1/4정도로 급격히 감소하고 있다. 이는 Te이 NiBi₃석출상을 효과적으로 미세하게 분산시켜 내마모성이 개선되는 것으로 특히 Te이 1 wt% 정도 첨가 되었을 때가 가장 효과적임을 보여주고 있다.

4. 결 론

니켈기지 윤활합금에서 윤활특성을 좌우하고 인자는 모재의 조직과 석출상이다. 본 연구에서는 Bi와 Te의 첨가가 모재의 조직과 석출상에 미치는 영향을 주사전자 현미경, 마모시험과 겔링 테스트 등을 이용하여 조사했으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni-Cr-Sn-Bi 합금의 윤활특성은 기지조직 사이에 존재하는 Bi-rich상의 분포에 크게 의존하며 Bi의 첨가량이 4 wt% 일 때 마모량이 0.36 g/hr, Bi의 첨가량이 5 wt%일 때 마모량이 0.23 g/hr, Bi의 첨가량이 6 wt%일 때 마모량이 0.31 g/hr으로 Bi의 첨가량이 5 wt%일 때 내마모성이 가장 우수함을 확인하였다.
2. Te은 Ni-Cr-Sn-Bi 합금에서 윤활특성을 부여하는 Bi-rich 석출물 사이에 존재하면서 Bi-rich 석출물을 균일하고 미세하게 분포시키는 역할을 하여 윤활특성을 개선한다.
3. Ni-Cr-Sn-Bi 합금의 경우 Bi가 5 wt%일 때 마모량이 0.23 g/hr이나 Te을 1 wt% 첨가했을 때 마모량이 0.06 g/hr, Te을 2 wt% 첨가했을 때 마모량이 0.19 g/hr, Te을 3 wt% 첨가했을 때 마모량이 0.25 g/hr으로 Te을 첨가하지 않은 경우보다 첨가한 경우 마모량이 급격히 감소하였으며 특히 Te을 1 wt% 첨가했을 때 내마모성이 가장 우수하였다.

참고문헌

- [1] E. Gerde and M. Marder : Computational and Applied Mathematics and Center for Non-linear Dynamics, The University of Texas at Austin, Austin TX 78712, USA., "Friction and Fracture". 1-4
- [2] Metals Handbook, Vol. 3, 9th Edition, ASM, (1980) 131.
- [3] J. A. Schey : Tribology in Metalworking., "Lubrication of Iron and Nickel-Base Alloys", (1983) 385-387.
- [4] ASM Specialty Handbook : Stainless Steels, "Tribological Properties", (1994) 526-539.
- [5] S. Sahu and G. Wis. : U.S. Patent No.6,059,901., "Bismuthized Cu-Ni-Mn-Zn Alloy", (2000).
- [6] W. J. Parana : U.S. Patent No.3,145,099., "Non-galling Bearing Alloy of Silver in Nickel Base", (1964).
- [7] R. W. Thomas and W. C. Williams : U.S. Patent No.2,743,176., "Alloy and Method of Manufacture Thereof", (1956).
- [8] M. M. Alabi : U.S. Patent No.5,122,208., "Hypo-Eutectic Aluminum-Silicon alloy having Tin and Bismuth additions", (1992).
- [9] D. K. Subramanyam and J. Hoag : The Bullitin of the Bismuth Institute., "Anti-Galling Alloy with Bismuth", 47 (1985). 1-9
- [10] ASTM Designation G 77-93 : "Stadard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test", (1996).
- [11] S. Sahu : Proceedings from Materials Solutions '97 on Wear of Engineering Materials, 15-18 September 1997, Indianapolis, Indiana., "Nickel-Base Anti-Galling Alloys", (1997) 251-258.