

## 플라즈마 확산에 의한 Stellite의 표면경화

### Plasma diffusion treatment of Stellite

김영섭, 박정렬\*, 이경종<sup>†</sup>

산업과학기술연구소 접합가공연구팀, 경북 포항시

\*POSCO 기술연구소 광양압연연구팀, 전남 광양시

<sup>†</sup>IOPW, Braunschweig, Germany

#### 1. 서론

Stellite 6B, Stellite 6K, Haynes 25등 Co계 초합금은 내식, 내마모재료로 많이 이용되고 있다[1]. 이러한 합금의 내마모특성은 열처리와 같은 방법 또는 표면경도를 높이기 위한 경화 방법에 의해서 얻어지는 것이 아니고 재료가 가지고 있는 본래의 특성으로 부터 나타나는 것이다[2]. 이 합금중 Stellite 6B는 Co-Cr 고용체의 기지조직에  $Cr_7C_3$ 와  $M_{23}C_6$ 와 같은 탄화물이 존재하므로 고온에서도 높은 경도를 얻을 수 있으며, 성분중 높은 Cr으로 내산화성의 특성도 가지고 있다[2]. 따라서 이 합금은 고온의 산화성 분위기에서도 내마모성이 우수하다. 그러나 이러한 우수한 내식, 내마모특성이 경우에 따라서는 기대에 미치지 못하고 있다. 특히 제철소의 설비중에서 용융아연도금공정의 roll bushing과 sleeve는 Stellite 6B로 제조되었지만 심한 마모현상을 보여 조업에 지장을 초래하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 표면경화방법으로 플라즈마를 이용한 질화 및 질탄화처리로 재료의 표면경도를 향상시키므로써 Stellite 6B의 내마모특성을 향상시키고자 하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 Stellite 6B는 주조한 상태로 그 화학조성은 Table 1과 같으며 미세조직은 Co-Cr고용체인 기지조직과 탄화물( $Cr_7C_3$  and  $M_{23}C_6$ )로 구성되어있다. 이 합금의 경도는 탄화물에 의하여 높게 나타나지만 상대적으로 연한 기지조직의 경도는 550HK<sub>0.01</sub>으로 측정되었다. 표면경화를 위한 각 시험편의 크기는 20mm×20mm×5mm로 하였다. 시험편의 표면은 grit #1200까지 연마하여 세척한 후 acetone으로 탈지하였다. 그리고 표면경화처리직전에 ethyl alcohol로 세정하였다.

본 연구에서는 플라즈마 질화와 질탄화처리로 구분되는 플라즈마 확산처리(PDT: plasma diffusion treatment)를 위하여 pulsed DC 플라즈마를 사용하였으며 그 장치의 개략적인 구성은 Figure 1과 같다. 하나의 처리과정에는 여러단계를 포함하고 있는데 vacuum, sputtering, heating, treatment, cooling의 과정을 거친다. 우선 PDT furnace를 진공상태로 만든 뒤 pulsed DC전압을 걸어주며, Ar과 H<sub>2</sub>를 공급하여 시험편 표면을 sputtering과 함께 가열을 하게 된다. 시험편이 원하는 온도에 도달하면 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>를 적절한 비율로 공급하여 플라즈마 질화처리(PN: plasma nitriding)하게 된다. 그리고 진공중에서 냉각을 시키면 질화처리가 끝나게 된다. 한편 플라즈마 질탄화처리(PNC: plasma nitrocarburizing)는 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>에 CH<sub>4</sub>를 혼합하여 실시하였다. 본 연구에서 사용한 PDT의 변수는 Table 2와 같다.

PDT가 끝난 시험편에 대해서는 경화층에 형성된 상을 확인하기 위하여 XRD를 이용하였으며 1kg의 하중으로 표면경도(Vickers)를 측정하였다. 한편 10g의 하중으로 시험편 단면의 Knoop 경도분포를 구하여 경화층의 두께를 측정할 수 있었다. 경화층의 화학성분 분포는

EPMA 및 Auger를 이용하였다. 그리고 경화층의 내마모성은 pin-on-disk 형식의 시험으로 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 플라즈마질화(PN)

XRD에 의하여 경화층에는 CrN이 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. PN에 의한 경도 및 경화층의 두께는 처리온도에 따라 변화하였다(Figure 2). 처리온도 550℃에서 경도가 최고로 1300HK<sub>0.01</sub> 까지 측정되었으며 온도가 800℃로 증가하면 경도가 급격히 떨어졌다. 한편 경화층의 두께는 550℃에서 7μm이었으며 온도가 증가하면 증가하는 경향을 보여주었다. PN은 확산에 의한 공정이므로 경화층의 두께는 처리온도에 따라 증가를 하게 된다. 반면에 경도는 낮아지는 경향을 나타낸다. 이것은 적정 시효온도에서 최고경도를 나타내는 시효경화합금과 같은 경우로서 PN에서도 특정한 처리온도에서 적정한 질화물의 크기와 밀도를 얻게되어 최고경도를 얻을 수 있다. 그러나 온도가 높아지면 이러한 질화물 형성의 조건이 변화하여 경도가 낮아지게 된다.

#### 3-2 플라즈마질탄화(PNC)

PNC는 80%N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>에 CH<sub>4</sub>를 혼합시켜 최적의 PN조건으로 실시하였다. PN에서는 최고경도를 얻었던 처리온도 550℃에서 PNC를 실시하였을 때 그 결과는 큰 변화를 보여주지 못하였다. 그러나 처리온도 700℃에서는 경화층의 두께가 30μm로 되었으며 그 경화층에는 매우 얇은 화합물층과 두꺼운 확산층으로 되어 있다(Figure 3). 이것은 C의 확산이 처리온도에 따라 달리 이루어지고 있다는 것을 보여주고 있다. 이 경화층의 최고경도는 1200HK<sub>0.01</sub> 으로 측정되었다. 이것은 PN과 비슷한 결과로 CH<sub>4</sub>의 첨가로 경도상승보다는 경화층을 더욱 증가시키는 것을 알 수 있다. 이 경화층의 두께는 혼합기체중 C의 양이 1at%에서 3.5at%로 증가하여도 변화가 없었다.

경화층의 성분분포에 의하면 표면의 화합물층에서는 N이 측정되었으며 확산층에는 C가 많이 존재하였다. 그러나 XRD 분석에 의하면 PN과 비슷한 결과로 탄화물 형성의 근거는 발견할 수가 없었다. 따라서 C는 탄화물을 형성하지 않고 표면의 화합물층을 통과하여 확산한 것으로 판단된다.

### 4. 결론

본 연구의 결과 PN에 의하여 최고경도 1300HK<sub>0.01</sub>를 얻을 수 있었으며 이것은 표면에 CrN이 형성된 결과로서 그때 경화층의 두께는 8μm까지 얻을 수 있었다. 한편 PNC에 의하여 경화층의 두께가 30μm로 증가하였는데 이것은 C의 확산층이 형성되었기 때문이며 그 경도는 PN보다는 약간 떨어지는 1200HK<sub>0.01</sub>로 측정되었다. 따라서 PDT에 의한 기지조직의 경도 상승으로 Stellite 6B의 내마모성은 상당한 향상을 보여주었다.

### 5. 참고문헌

1. Metal Handbook, 9th ed., Vol.9, ASM(1985).
2. Superalloys Source Book, M.J.Donacchie, Jr. ed., ASM(1984).

Table 1 Chemical composition of Stellite 6B(wt%).

C	Si	Mn	Cr	W	Fe	Ni	Co
1.28	1.37	0.27	29.7	4.62	0.84	1.34	60.30

Table 2. Parameter ranges for PDT

Parameter	Range
Pressure	600Pa
Temperature	550-800°C
Pulse duration	50-500µsec
Pulse pause	100-800µsec
Gas composition	25-75%N <sub>2</sub> 2-8%CH <sub>4</sub>
Time	8-20hr

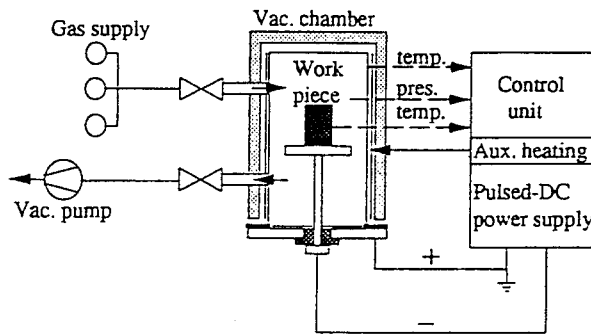


Figure 1. Schematic showing the PDT system used in this study.

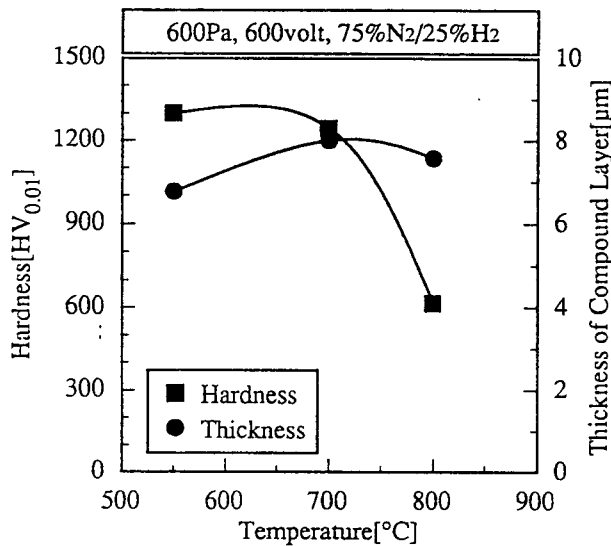


Figure 2. Change in hardness and thickness of compound layer with increasing nitriding temperature.

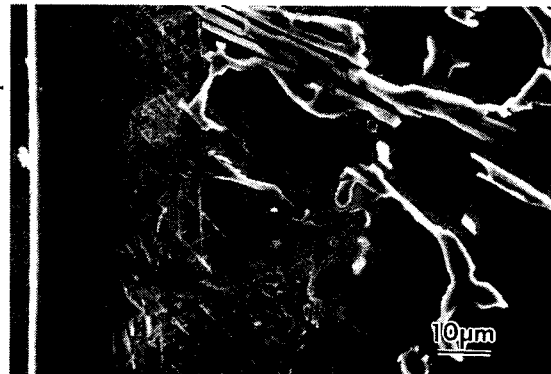


Figure 3. SE micrograph showing both compound and diffusion layer after PNC treatment.