

PTA법에 의한 스텔라이트 12 합금 육성층의 조직과 경도에 미치는 전류와 예열온도의 영향

정병호 · 김무길 · 김규덕 · 김민영 · 이성열*
부경대학교 재료공학부
*한국해양대학교 기계소재공학부

The Effect of Current and Preheat Temperature on Structure and Hardness of Stellite 12 Alloy Overlayer by PTA Process

B. H. Jung, M. G. Kim, G. D. Kim, M. Y. Kim and S. Y. Lee*
Division of Materials Science and Eng., Pukyong National University, Pusan 608-739
*Division of Mechanical & Material Eng., Korea Maritime University, Pusan 606-791

Abstract Stellite 12 alloy-powder was overlaid on 410 stainless steel valve seat using plasma transferred arc(PTA) process. Variation of characteristic of microstructure and hardness of deposit with current(90~150 A) and preheat temperature(R.T.~400°C) was investigated. Important conclusion obtained are as follows; All welding conditions used produced a sound deposit layer with no defect in single pass welding. The maximum deposit had 4.0~4.8 mm in thickness and its bead width was increased with increase of current and preheat temperature. The deposit showed hypoeutectic microstructure, which was consisting of primary cobalt dendrite and networked M_7C_3 type eutectic carbides. The amount of eutectic carbides was decreased and its dendritic secondary arm spacing was increased with increase of current. Hardness of the deposit was decreased with increase of current. Preheat temperature up to 400°C, however, showed little influence on the hardness and microstructure. The hardness was also influenced by diluted Fe content near the interface in addition to microstructure and dendritic secondary arm spacing. Hot hardness at 500°C showed higher than 300 HV.

(Received June 5, 2000)

Key words: Stellite 12 alloy-powder, Plasma transferred arc(PTA) process, Deposit, Current and Preheat temperature, Hardness, Eutectic carbides, Dendritic secondary arm spacing

1. 서 론

일반적으로 부식과 마모는 재료의 표면에서 발생하는 화학적, 기계적인 손상으로서 기계부품의 수명과 작동상태를 결정하는 중요한 요소이며 산업설비 전반에 걸쳐 발생하고 있어 많은 예산이 소모되는 원인이 되고 있다. 특히 마모는 사용환경에 따라 다양한 형태로 나타나므로 이를 줄이기 위해 재료의 표면경화법 개발, 내마모 재료의 개발 등 많은 노력이 기울어져 왔다. 이러한 노력 중 플라즈마를 이용한 표면경화법, 즉 플라즈마 육성용접(Plasma transferred arc weld surfacing process, 이하 PTA 육성용접)이 개발되었으나 제어해야 할 변수가 너무 많아 개발이후 오랫동안 폭 넓게 적용되지 못하였고, 경제성보다는 안전성이 우선인 핵시설물, 화학설비, 또는 엔진설비와 같은 곳에 주로 사용되어 왔다.

그러나 최근 제어기술이 급속히 발달되면서 새로운 장치가 개발되고 또 많은 연구를 통하여 육성층의 특성에 미치는 여러 가지 인자들의 영향이 파악됨으로써 PTA 육성용접은 신뢰성 있는 우수한 공정으로 자리잡게 되었다[1]. 한편 육성용접용 합금재료들 중 마모와 부식환경이 공존하는 곳에 많이 사용되는 탄화물형 Co계 합금인 스텔라이트(Stellite)합금을 육성시키면 육성층의 조직은 육성공정이나 합금 종류에 따라 다소 차이는 있지만, 기본적으로 Co-Cr-W의 기지조직에 M_7C_3 및 M_6C 등의 공정탄화물들이 수지상정간에 존재하게 되며, 탄화물은 내마모성을 증가시키고 기지조직은 내식성과 고온 경도를 부여하는 것으로 알려져 있다[2~12]. 최근의 연구에서도 육성층의 상변태 및 마모특성은 조직과 상관관계가 크며, 합금의 경도는 수지상의 크기에 의존한다고 보고되었으며[3,6], 또 연삭마모 특성도 탄화물의 크

기와 분율에 의존한다고 보고되고 있으나[12,13], 이에 대한 상세한 연구는 미비한 실정이다. 또한 육성용접의 합금재로 분말을 사용하지 않고 용접봉을 사용하여 주로 스텔라이트 6 합금에 대한 육성층의 경도 그리고 마모특성에 대해 연구한 것들이 대부분이다[4~7]. 이것은 분체재료를 사용하는 PTA 육성용접법의 변수(전류, 예열온도, 분말의 공급속도 및 량, 사용가스량, 용접속도, 전극간격등)[3]가 다른 육성용접법에 비하여 많기 때문이며, 이와 더불어 스텔라이트 6 합금보다 경도값이 크고 그 사용량이 증가되고 있는 스텔라이트 12 합금 육성층에 대한 연구는 매우 적은 편이다[14~15]. 따라서 본 실험에서는 PTA 육성공정의 가장 중요한 변수인 육성전류와 모재의 예열온도에 따른 스텔라이트 12 합금 육성층의 조직 및 경도에 미치는 영향을 명확히 파악하기 위하여 실제 선박용 벨브시트재로 사용되는 410 스테인리스강 모재에 스텔라이트 12 합금 분말을 PTA 육성용접법으로 육성시켜 조사·연구하였다.

2. 사용재료 및 실험방법

Table 1 은 PTA 육성용접시 사용한 스텔라이트 12 합금 분말과 벨브시트 모재의 화학조성을 나타낸다. 사용된 분말은 구상의 형태로 입도 범위는 약 53~177 μm 이였으며, PTA 육성용접에 적합한 형태임이 확인되었다.

Table 2는 PTA 육성용접 조건을 나타낸다. 육성용접 조건중 용접속도, 사용가스량, 분말의 공급속도 및 량, 모재와 노즐간의 거리는 일정하게 하였으며, 이행전류는

90~150 A, 그리고 모재의 예열온도는 실온(R.T.)에서 400°C까지 변화시켜 실제 선박용 벨브시트재 크기와 동일하게 가공된 410 스테인리스강 모재위에 단층(single pass)육성을 실시하였다.

PTA 육성후 육성층의 단면조직은 열영향에 주의하여 절단하고 부식한 다음에 전류 및 예열온도 변화에 따른 비드(bead)의 폭, 그리고 최대 적층 두께를 측정하였고, 아울러 육성층의 표면, 중앙, 그리고 계면근방의 미세조직을 광학현미경과 주사전자현미경(이하 SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 전류 및 예열온도 변화에 따른 육성층 용고조직에 대하여 이차 수지상간 간격을 측정·비교하였으며, 기지 내의 공정탄화물량을 점산법(point counting method)을 이용하여 그 면적율(%)로 구하였다. 한편 용고시 생성된 공정탄화물과 기지의 구조는 XRD(Co-K α)를 이용, 2 θ 를 20~80° 범위로 하여 조사하였으며, 공정탄화물의 확인은 200 kv의 투과전자현미경(이하 TEM)을 이용하여 관찰하였다. 그리고 육성층 계면근방에 대한 주요 성분들의 분포는 EPMA를 이용, 선분석하여 희석(dilution)정도를 비교하였다. 육성층의 미세조직을 조사한 후 마이크로 비커스 경도기를 이용, 500 gf, 15초의 조건으로 육성층 표면에서 모재의 열영향부까지 육성층 단면의 경도분포를 일정간격으로 측정하였으며, 또 육성층의 고온 경도값은 300~800°C까지 100°C 간격으로 3회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 1. Chemical composition of materials used

Material	Chemical compositions (wt.%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	W	Mo	Fe
Stellite alloy No.12 (Powder)	1.86	1.29	0.46	0.001	0.013	29.7	2.78	52.2	9.71	-	1.11
Base metal (STS 410)	0.14	0.38	0.54	0.033	0.014	11.7	0.30	-	-	0.13	Bal.

Table 2. PTA processing condition

Preheat Temp. (°C)	Transfer Voltage & Ampere		Nozzle-base metal distance (mm)	Powder feeding-rate (g/min)	Travel speed (mm/min)	Argon gas suppling (l/min)			Nominal heat input (KJ/mm)
	V	A				Pilot	Shielding	Powder	
None(R.T.)	22~27	90~150	5	60	88	2.2	2.2	20	1.3~1.4
100	21~26	90~150	5	60	88	2.2	2.2	20	1.7~1.8
200	22~27	90~150	5	60	88	2.2	2.2	20	2.1~2.3
400	22~26	90~150	5	60	88	2.2	2.2	20	2.6~2.7

Fig. 1. Crosssectional macro-structures of the overlaid deposits with various currents and preheat temperatures. (Preheating; a: None(R.T.), b: 400 °C)

3.1. 육성층의 단면형상

Fig. 1은 벨브시트의 가장자리에 단층으로 적층된 육성부의 대표적 단면형상을 나타낸 것이다. 육성전류와 예열온도 변화에 따른 모재 용입의 크기와 육성층 최대 두께의 차이는 크지 않음이 확인되었으나, 비드폭과 모재열영향부의 폭은 전류와 예열온도가 증가함에 따라 같이 증가하는 경향을 나타내었다. 단층 육성시 육성층의 최대 두께는 약 4.0~4.8 mm이었으며, 계면박리등 균열이나 결함이 없는 건전한 육성이 이루어졌음을 알 수 있다.

3.2. 육성층의 단면 미세조직

Fig. 2는 전류와 예열온도에 따른 육성상태 그대로의 단면 미세조직을 SEM으로 나타낸 것이다. 육성층은 전형적인 아공정 용고조직을 보이고 있는데, 먼저 용고된 초정상 γ -Co 수지상정 기지에 나중에 공정반응으로 용고된 공정조직인 γ -Co상과 수지상정간에 존재하는 그물망(Network) 모양의 공정탄화물의 혼합물로 이루어져 있다[4]. 육성층의 수지상정 형태는 용고가 처음 시작된 모재와의 계면에서 평면용고조직, 그리고 중앙부와 표면 근방은 주로 셀룰라 수지상정이다. 이러한 평면용고조직

Fig. 2. SEM microstructures of the overlaid deposits with different currents and preheat temperatures.

의 출현은 최초에 용고되는 계면근방이 과냉정도가 더 컸기 때문으로 생각된다. 또, Fig. 2에서와 같이 동일 예열온도에서는 전류가 높은 경우가 낮은 경우보다 수지상정의 크기가 더 커져 있고, 이에 따라 기지조직과 수지상정간에 생성된 공정탄화물량도 더 적음을 알 수 있다.

Fig. 3은 육성층 중앙근방의 단면조직에 대한 이차 수지상간 거리를 전류와 예열온도의 변화에 따라 나타낸 것이다. 전류와 예열온도의 증가에 따라 이차 수지상간 거리는 대체적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 전류나 예열온도의 증가로 육성층의 냉각속도가 느려져 수지상정의 성장이 더 용이했기 때문으로 생각된다. 그러나 110 A의 전류까지는 예열온도에 따른 이차 수지상간 거리에 큰 차이가 없으나 130 A이상에서는 예열하지 않는 경우보다 예열온도가 400°C인 경우에 이차 수지상간 거리에 큰 차이를 보이고 있어 예열온도의 영향이 커진 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 점선법을 이용하여 전류와 예열온도에 따른

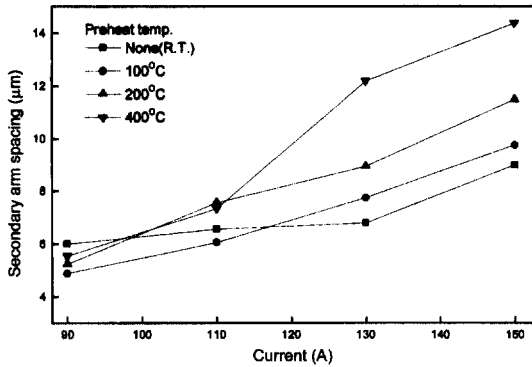


Fig. 3. Dendritic secondary arm spacing of the overlaid deposits around center.

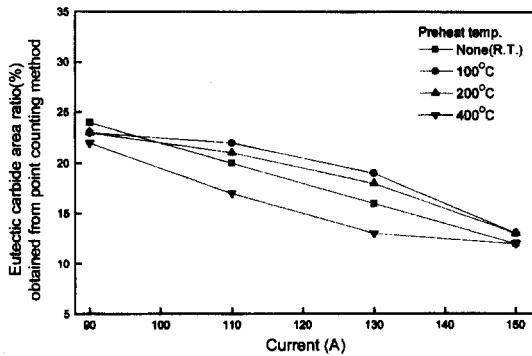


Fig. 4. Effect of PTA current and preheat temperature on eutectic carbide area ratio(%).

육성층 중앙부 단면조직의 공정탄화물의 량을 면적율 (%)로 나타내어 비교한 것이다. Fig. 4에서와 같이 전류의 증가에 따라 공정탄화물의 면적율은 감소하는 경향을 보이고 있는데, 90 A에서 150 A로 전류증가시 공정탄화물의 면적율은 약 22~24%에서 약 14~16%까지 상당량 감소됨을 알 수 있다. 그러나 일정전류에서 예열온도의 변화에 따른 공정탄화물의 감소경향은 200 °C의 예열온도까지는 예열하지 않은 경우와 비교해 볼 때 확실치 않으며, 예열온도가 400°C로 클 때만 그 경향성이 잘 나타남을 알 수 있다. 또 전류가 150 A로 높을 때는 예열온도에 관계없이 공정탄화물의 면적율은 거의 유사하게 나타나고 있다.

이상의 결과와 같이 수치상정의 크기나 공정탄화물의 량에 대해서는 본 실험조건에서 예열온도보다 전류의 영향이 더 큼을 알 수 있다.

Fig. 5는 예열하지 않은 경우, 전류의 크기에 따른 육성층 계면근방의 Fe 성분에 대한 EPMA 선분석 결

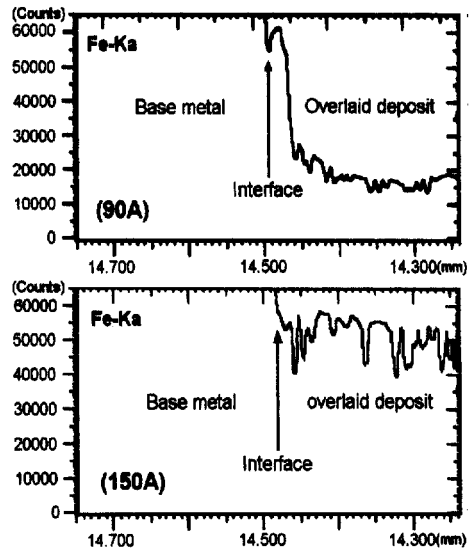


Fig. 5. EPMA results of Fe element of the specimen overlaid with stellite 12 on 410 stainless steel(preheating; none(R.T.)).

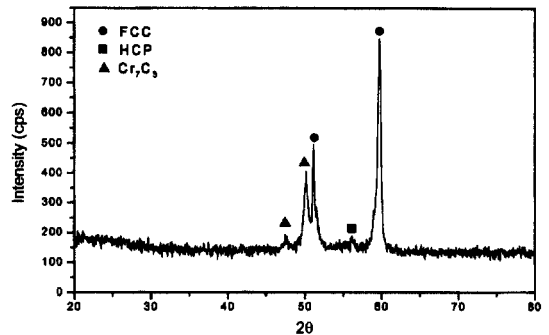


Fig. 6. XRD result of an as overlaid deposit(preheating; none, current; 90A).

과이다. Fig. 5에서와 같이 전류가 90 A에서 150 A로 증가시 계면에서 육성층 내부로 Fe 성분이 농축된 확산 지역의 폭이 약 250 μm이상 크게 증가되어 있어 육성층의 성분회색에 영향을 주는 것은 주로 모재의 Fe 성분이고, 또 전류가 크면 회색정도는 더 크게 됨을 알 수 있다. 또한 나타내지는 않았으나 기타 다른 주요 성분인 C, Co, Cr, W 등은 육성층의 용고조직과 잘 일치하였으며, 전류증가로 모재의 용융증가가 나타나 용융면적이 다소 증가하였음에도 불구하고 이러한 원소들은 육성층의 성분회색에 어떤 특별한 영향을 미치지 않음이 확인되었다.

Fig. 6은 육성층의 XRD 분석결과로, 입방체의 FCC 구조, HCP 구조, 그리고 M_7C_3 공정탄화물로 생각되는 Cr_7C_3 탄화물의 회절피크들이 나타나 있다. 전류와 예열 온도 변화에 따른 회절피크의 차이는 XRD분석에서 나타나지 않음이 확인되었으며, Fig. 6에서 입방체인 FCC 구조의 회절피크가 큰 것은 육성층이 고온의 FCC 구조에서 실온으로 냉각될 때 안정구조인 HCP로 전부 변태되어야 하지만 육성시의 높은 냉각속도로 인하여 기지구조가 실온에서는 FCC 구조의 준안정상태로 존재하기 때문으로 생각된다[2].

Fig. 7은 육성층의 TEM 분석결과로, XRD 분석에서와 같이 기지조직은 주로 FCC 구조이고, 또 공정탄화물은 층상의 막대모양을 한 M_7C_3 형의 탄화물임을 알 수 있다[3]. 한편 FCC 구조로 알려져 있는 M_6C 와 $M_{23}C_6$ 탄화물도 소량 존재할 것으로 추정되었으나 본 실험에서 확인되지 않았으며 이에 따라 육성층에 형성된 공정탄화물들은 주로 M_7C_3 형태임을 알 수 있다.

3.3. 육성부의 단면경도 분포

Fig. 8의 (a)와 (b)는 각각 모재의 예열온도가 일정할 때 전류의 크기에 따른 육성부의 단면경도분포이다. Fig. 8의 (a)와 같이 예열하지 않은 경우, 육성층의 경도값은 전류의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내며 전류가 90 A에서 150 A로 증가시 약 120 HV 정도 경도값이 낮아진다. 또 계면근방의 구역은 전술한 Fe 성분의 회석효과[5,15]로 인하여 경도값이 다소 낮아지는 동일한 경향을 나타내고 있으며, 모재와의 경계에서 나타난 높은 경도값은 계면층에 형성된 탄화물과 경화된 모재부가 중첩되기 때문으로 생각된다. 모재층의 열영향부는 전류의 증가에 따라 급냉경화구역의 폭이 커지는

경향이 나타나고 있으나 최고 경도값은 전류의 크기와 관계없이 유사한 값을 보이고 있다. 한편 Fig. 8의 (b)에서와 같이 예열온도가 400°C일 때는 전류의 증가에 따른 육성층의 경도감소가 예열하지 않은 경우에 비해 Fig. 8의 (a)에 나타난 바와 같이 더 낮은 경향을 보이고 있으며, 또 전류의 크기에 따른 경도값의 차이도 적고, 모재층 열영향부 폭도 더 넓게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 9의 (a)와 (b)는 전류가 각각 일정할 때 예열온도에 따른 육성부의 단면경도분포이다. Fig. 9의 (a)에서와 같이 전류가 90 A로 낮은 경우는 예열온도의 크기에 따른 육성층 경도값의 차이가 다소 나타나고 있으나, Fig. 9의 (b)에서와 같이 전류가 150 A로 높은 경우는 예열온도에 크게 관계없이 육성층의 경도값이 낮고 또 유사한 경향을 보이고 있다.

이와 같이 육성층의 경도값은 전류와 예열온도에 따라 차이가 나타나나, 예열온도보다는 전류의 영향이 더 큼을 알 수 있다. 이상의 결과를 볼 때, 육성층의 경도값 변화를 미세조직과 연관시켜 설명하면 다음과 같다. 즉 예열온도와 전류가 증가되면 육성층의 냉각속도가 감소

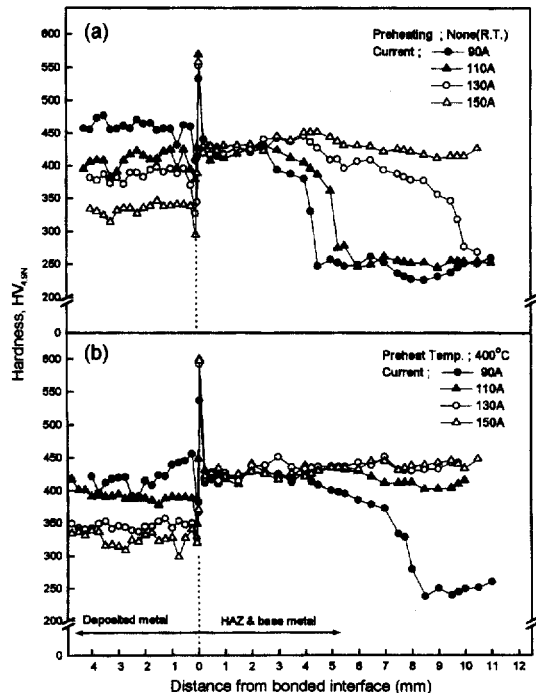


Fig. 7. TEM image of an as overlaid deposit; (a) bright field (b) key to the SAD pattern.

Fig. 8. Crosssectional microhardness profile of the specimens overlaid with stellite 12 on 410 stainless steel.

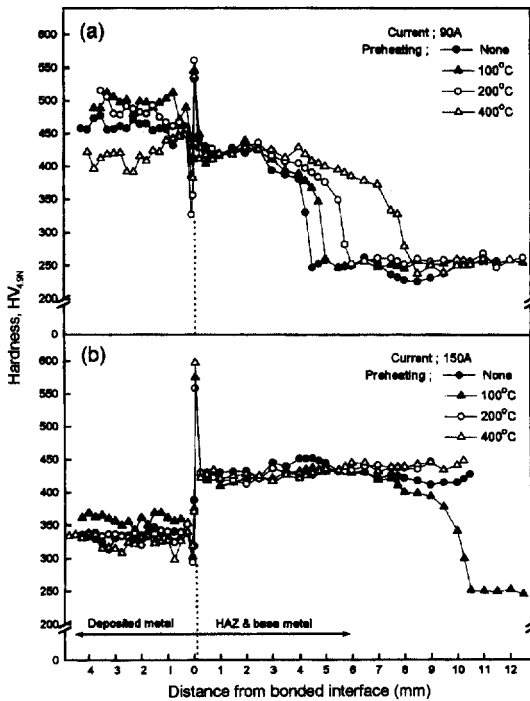


Fig. 9. Crosssectional microhardness profile of the specimens overlaid with stellite 12 on 410 stainless steel.

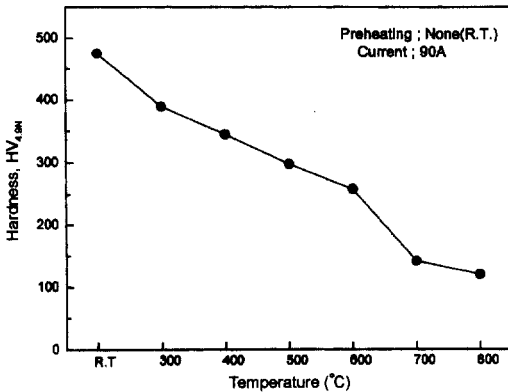


Fig. 10. Temperature-variant hardness behavior of PTA processed stellite 12 overlayer.

되어[15] 수지상정의 크기가 커지고 또 경도값의 상승에 큰 영향을 미치는[11,16] 공정탄화물의 량이 상대적으로 감소되어 육성층 경도값이 낮아지는 결과를 나타낸다고 본다. 육성층 계면근방의 경도값 감소는 모재 성분의 회석에 의해서도 상당한 영향을 받고 있어 이러한 인자들이 육성층의 경도값 변화에 중요한 변수로 작용하였다고 생각된다.

Fig. 10 은 육성층의 평균 경도값이 가장 크게 나타난 예열하지 않은 90 A의 시편을 이용, 고온경도값을 나타낸 것이다. 육성층의 경도는 온도상승에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며, 500°C의 고온에서도 약 300 HV 이상의 경도값을 유지하고 있어 육성층의 고온 특성은 우수한 것으로 생각된다. 그러나 합금내의 탄화물이 상대적으로 높은 열적 안정성을 가지고 있으므로 [12], 육성층의 탄화물 량이 일정하다면 오히려 기지의 Cr과 W성분이 더 중요한 역할을 하게 되어 고온경도는 기지조직이 더 중요한 변수가 된다고 생각된다.

4. 결 론

410 스테인리스강 밸브시트재에 스텔라이트 12 합금 분말을 플라즈마 분체육성용접시 육성전류(90 A~150 A)와 모재의 예열온도(R.T.~400°C) 변화에 따른 육성층의 조직 및 경도 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 단층육성시 최대 두께 약 4.0~4.8 mm의 건전한 육성층이 얻어졌으며, 전류와 예열온도의 증가는 비드폭을 증가시키는 경향을 나타내었다.
2. 육성층의 미세조직은 M_7C_3 형의 공정탄화물이 그물망으로 둘러싸인 FCC 구조의 초정 Co 수지상으로 구성된 아공정 조직이었으며, 전류의 증가에 따라 공정탄화물의 량이 감소하고 또 수지상정의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 육성층의 경도는 전류의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 400°C까지의 예열은 경도값에 큰 영향을 미치지 않았다. 또 경도는 미세조직과 수지상정의 크기뿐 아니라 육성층 계면근방에 회석된 모재의 Fe 성분에도 의해서도 영향을 받았다. 그리고 육성층의 고온 경도는 500°C에서 약 300 HV 이상이였다.

참고문헌

1. Y. S. Kim : Journal of KWS, 14 (1996) 28~35.
2. JAMES B. C WU AND JAMES E. REDMAN: Welding Journal, Sept., (1994) 63~68.
3. S. ATAMERT and H. K. D. H. BHADESHIA: Met. Trans A., 20A, June (1989) 1037~1054.
4. W. S. Chan, T. S. Lui and L. H. Chen: Mat. Trans., JIM, 35 (1994) 524~537.
5. W. S. Chan, C. P. Cheng, T. S. Lui and L. H. Chen: AFS Trans., 93-126 (1993) 927~931.
6. A. TIZIANI, L. GIORDANO, P. MATTEAZZI and B.

- BADAN: Mat. Science and Eng., 88 (1987) 171~175.
7. K. C. Antony: Journal of Metals, February (1983) 52~60.
 8. RAVI MENON: Welding Journal, February (1996) 43~49.
 9. 日本溶接學會編: 溶接 · 接合便覽, 第4章 肉盛溶接, 丸善 (1990) 693~710.
 10. 대한용접학회편: 용접 · 접합편람, 제4장 오브레이 용접 (1998) 717~742.
 11. P. T. E. Monson and W. M. Steen : Surface Eng., 6 (1990) 185~193.
 12. 김형준 · 김용진: 대한금속학회지, 35 (1997) 515~523.
 13. V. M. Desai, C. M. Rao, T. H. Kosel and N. F. Fiore: Wear, 94 (1984) 89.
 14. Kishor M. Kulkarni: Metal Handbook, 9th. ed., 7 (1984) 823~836.
 15. R. V. SHARPLES, T. G. GOOCH: Welding Research Supplement, May (1992) 195s~200s.
 16. A. Frent, W. Kurz: Wear, 174 (1994) 81~91.