

PTA법에 의한 스텔라이트 12 합금 육성층의 특성에 미치는 전류의 영향

The Effect of Current on Characteristics of Stellite 12 Alloy Overlayer by PTA Process

정병호 · 김무길 · 안용식 · 김민영 · 이성열

B. H. Jung, M. K. Kim, Y. S. Ahan, M. Y. Kim, S. Y. Lee

Key Words : Stellite 12 Alloy(스텔라이트 12합금), Plasma Transferred Arc Process(플라즈마 육성용접법), Microstructure(미세조직), Specific Wear(비마모), Corrosion Current(부식전류)

Abstract : Stellite 12 alloy-powders were overlaid on 410 stainless steel valve seat using plasma transferred arc(PTA) process. Variation of the microstructure, hardness, wear and corrosion of overlaid deposit with current change was investigated. The deposit showed hypoeutectic microstructure, which was consisted of primary cobalt dendrite and networked M_7C_3 type eutectic carbides. As current increased, the amount of eutectic carbide decreased and its dendritic secondary arm spacing increased. Hardness of the deposit was decreased with increase of current. Stress relief heat treatment at 600°C for two hours resulted in slight increase of hardness in the deposit and showed uniform hardness distribution in base metal without any hardened layer in HAZ. Specific wear decreased with increase of sliding distance. The deposit of high hardness with a lot of eutectic carbide showed relatively low specific wear. Initial corrosion current density of the deposit in 0.1N sulfuric acid was lower than those of 410 stainless steel, and showed a little variation with PTA current.

1. 서론

최근 공업생산 설비의 합리화, 고능률화에 따라 생산성 향상, 에너지 절감을 목적으로 한 설비의 대형, 고속화가 진행되고, 장치, 구성부품의 성능향상 요구가 고조되고 있다. 이와 더불어 각종 장치와 구성부품의 사용환경도 가혹해짐에 따라, 마모, 고온소착, 피로 등 복합적 손상을 받게 되므로 이러한 기능을 향상시킬 수 있는 수단으로 각종 표면개질기술(도금, 증착, 용사, 육성용접 등)이 다양하게 적용되고 있다¹⁾. 이 중에서 육성용접(overlay welding)의 한 종류로 플라즈마 분체육성용접(plasma transferred arc welding surfacing process, 이하 PAT용접)이 있는데, 이 방법은 분체재료를 사용함으로써 금속과 탄화물과의 혼합조합에

의해 복합육성금속이 형성될 수 있어 내마모, 내열, 내식성이 요구되는 복합환경에서 실제 많이 적용되고 있다¹⁾.

육성용접용 분체재료는 여러 종류가 있지만, 이 중에서 특히 Co계 합금은 일명 스텔라이트 합금(stellite alloy)으로 잘 알려져 있으며, 마모와 부식 환경이 공존하는 곳에 매우 우수하여 고가임에도 불구하고 대형 선박엔진의 밸브표면, 화학공장 및 발전소 등의 고온 내마모성이 부가적으로 요구되는 곳에 주로 사용되고 있다²⁾. 한편 스텔라이트 합금의 육성용접에 관한 연구들은 마모특성에 관한 연구들이 가장 많은데, 육성층의 상변태 및 마모특성이 조직과 상관관계가 크며 합금의 경도는 수지상의 크기에도 의존될 뿐더러, 또 연삭마모 특성도 연삭제의 종류와 형성된 탄화물의 크기와 분율 등에 그 영향이 크다고 알려져 있다^{3, 6)}. 이에 비해 내식특성에 대한 스텔라이트 합금의 연구는 주로 단련용 합금들에 대한 것들⁷⁾이 주이고, 실제의 육성층에 대한 내식특성의 연구는 찾아보기 힘들다.

접수일 : 2001년 6월 23일
정병호, 김무길, 안용식, 김민영 : 부경대학교 재료공학부
이성열 : 한국해양대학교 기계소재공학부

그리고 스텔라이트 합금의 육성용접에 관한 연구들이 분말보다는 용접봉을 사용한 것이 거의 대부분이며 또 이러한 경우도 스텔라이트 6합금에 대한 것들^{8,11)}이 주이고, 이보다 경도값이 크고 실제의 사용량이 증가되고 있는 스텔라이트 12합금 분말을 이용하여 PTA육성용접 후 육성층의 특성을 조사·연구한 것은 매우 적은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실제 선박용 밸브 시트재로 사용되고 있는 410스테인리스강 모재에 스텔라이트 12합금 분말을 PTA 육성용접시, 용접 조건 중 중요한 인자인 전류의 영향이 육성층의 여러 가지 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 육성전류에 따른 육성층의 조직과 경도분포, 마모 및 부식특성에 대한 전반적인 조사·연구를 수행하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 사용 재료 및 화학 조성

Table 1은 PTA육성용접시 사용한 밸브시트 모재 및 스텔라이트 12합금 분말(Doloro Stellite사의 ANVAL12이며 입도는 53~177 μ m 범위)에 대한 화학 조성이며, 육성층의 화학 조성도 분석하여 같이 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 모재인 410스테인리스강은 성분 규격범위에 만족되고 있으나, 육성층은 C, Cr, Co 및 W 성분의 증발에 따른 손실과 모재금속의 희석(dilution)에 따른 Fe 성분의 증가가 나타나 있다.

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
	Overlaid deposit	1.50	1.14	0.38	0.007	0.015	28.5	2.45	51.1	8.60	-	3.08
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

Transfer Voltage & Ampere		Nozzle-base metal distance (mm)	Powder feeding-rate (g/min)	Travel speed (mm/min)	Argon gas suppling (ℓ /min)		
					Pilot	Shielding	Powder
V	A						
22	90	5	60	88	2.2	2.2	20
26	150						

2.2 PTA조건 및 밸브시트 형상

실험에 사용된 PTA육성용접 장치는 ISOTEC 3430 TULLN-STAA SPORF였으며, 이 장치에서 순동의 노즐은 양극이고, 음극은 순 텅스텐(W) 전극으로 전극팁의 각도는 40~45 $^{\circ}$ 로 가공하여 사용하였다. 그리고 사용된 아르곤 가스의 순도는 99.99%이었으며, 육성용접은 Fig.1과 같은 실제의 밸브시트로 가공된 모재의 가장자리를 따라 원형으로 실시되었다.

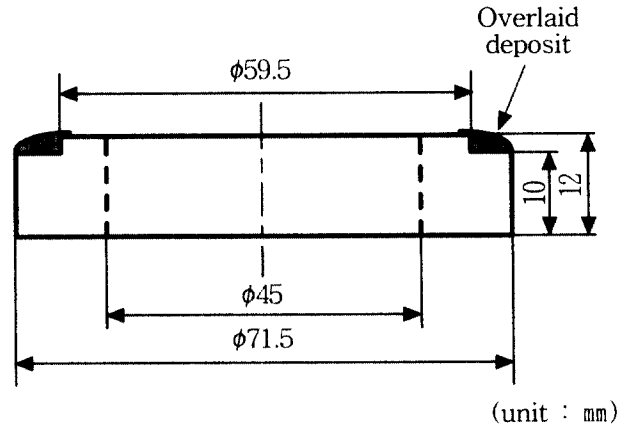


Fig. 1 Shape and dimension of valve seat

육성용접조건은 Table 2에서와 같이 다른 조건들을 일정하게 하고 수회의 예비실험을 거쳐 밸브시트의 가장자리에 1 pass의 단층작업으로 육성가능한 이행전류(transfer current)의 최소와 최대치를 각각 90A와 150A의 두 종류로 결정하였고, 모재의 예열은 실시하지 않았다.

2.3 육성층의 조직 및 경도관찰

육성층의 조직은 육성상태 그대로의 단면을 절단하여 연마하였고, 에칭을 실시한 후 매크로 조직과 마이크로 조직을 광학현미경(Optical Microscope, 이하 OP)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, 이하 SEM)으로 관찰하였다. 그리고 육성층 조직의 2차 수지상정간의 거리는 SEM을 이용하여 측정하였으며, 공정탄화물의량은 점산법(point counting method)을 이용하여 그 면적율(%)로 구하였다. 또 육성층 조직의 공정탄화물 종류와 기지의 구조는 Co-K_α를 이용한 X-선 회절시험기(이하 XRD)와 200KV의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, 이하 TEM)을 이용하여 조사하였다.

한편, 육성부 단면의 경도분포는 마이크로비커스 경도기를 이용, 500g, 15초의 조건으로 육성층 표면에서 모재의 열영향부까지 일정간격으로 연속측정 하였으며, 고온경도값은 90A의 시편에 대해서만 측정하였다. 또한 육성후 600℃에서 2시간 응력 제거 열처리를 실시한 시편에 대해서도 동일한 방법으로 경도분포를 조사하였다.

2.4 마모 및 내식특성 시험

육성층 및 모재에 대한 마모시험은 오고시(ogoshi)식 부착 마모시험기를 이용, 적용하중은 2.1Kg, 마찰속도는 2m/sec로 일정케 한 후, 마찰거리만 100m에서 400m까지 변화시켜 조사하였는데, 이때 상대 마찰재는 SKD 11종을 사용하였다. 마모시험 후 시험편의 마찰에 의한 마모흔적의 폭으로부터 아래식에 의하여 비마모량 Ws(mm²/kg·m)을 계산하였다.

$$Ws = B \cdot b^3 / 8 \cdot r \cdot p \cdot l$$

- 여기서, B ; 회전원판의 두께(3mm)
- r ; 회전원판의 반경(15mm)
- b ; 마모흔적의 폭
- p ; 최종하중(kg·f)
- l ; 마찰거리 (m)

한편, 내식성 시험은 분극시험용 전위장치(CMS100)를 이용하여 육성층과 모재에 대한 양극분극시험을 실시하였는데, 기준전극은 포화카로멜 전극(SCE)을 사용하였다.

부식시험은 0.1N의 H₂SO₄ 수용액에서 시험편의 전위를 일정속도(5mV/sec)로 연속 변화시켜 이에

따른 전류의 변화를 측정하는 동전위법에 의해 실시되었고, 각 시험편의 부식전류(I_{corr})와 부식전위(E_{corr})값을 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 육성층의 단면형상

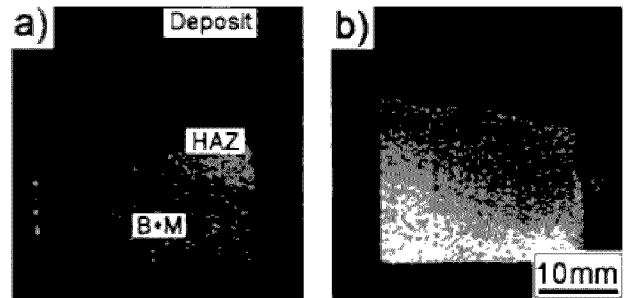


Fig. 2 Crosssectional macrostructures of the overlaid deposits with current change (a; 90A, b; 150A)

Fig. 2는 밸브시트재에 육성용접된 매크로 단면형상이다. 육성층을 포함, 계면 근방의 모재에 균열이나 결함이 없는 양호한 상태를 나타내고 있다. 육성층의 최대 두께는 약 4mm 정도로 전류의 크기에는 큰 차이가 없으나, 전류의 증가로 입열량이 커져 용착비드의 폭이 증가되고, 또 모재 열영향부의 폭도 크게 증가되었음을 알 수 있다.

3.2 육성층의 단면 미세조직

Fig. 3은 PTA 전류의 크기에 따른 육성층 단면의 미세조직을 OP와 SEM으로 나타낸 것이다. 육성층은 전형적인 아공정 응고조직을 보이고 있는데, 먼저 응고된 초정상 γ-Co수지상정 기지에 나중에 공정반응으로 응고된 γ-Co상과 수지상정간에 존재하는 그물망(network)모양의 공정탄화물과의 혼합조직으로 이루어져 있다. 이를 상세히 관찰해 보면 먼저 육성층의 수지상정 형태로 응고가 처음 시작된 모재와의 계면에서 평면 응고조직, 그리고 중앙부와 표면근방은 주로 셀룰라 수지상정으로 방향성을 보이고 있다⁵⁾. 그리고 평면응고 조직의 출현은 최초에 응고되는 계면근방이 과냉 정도가 더 컸기 때문으로 생각된다. 한편, 전류가 90A에서 150A로 증가시 수지상정의 크기가 더 크고 이에 따라 기지조직과 수지상정간에 존재하는 공정탄화물의 양도 더 적어져 있음을 알 수 있는데, 이를 중앙부근의 조직에서 비교해보면 Table 3과 같다. 즉 전류의 증가로 2차 수지상정의 평균거

리는 증가되고 공정탄화물의 양은 상당히 감소된 것을 알 수 있다.

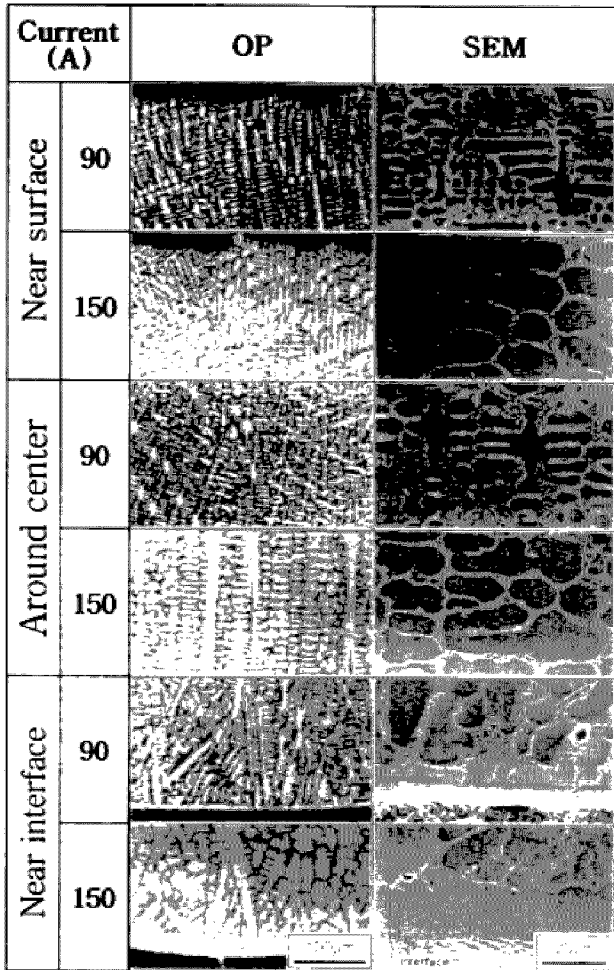


Fig. 3 Crosssectional microstructures of the overlaid deposits with different currents

Table 3 Mean dendritic secondary arm spacing and eutectic carbide area ratio(%) of the overlaid deposits around center

Current (A)	Secondary arm spacing (μm)	Eutectic carbide area ratio (%)
90	6	22~24
150	8	14~16

Fig. 4는 육성층의 XRD분석결과로 입방체의 FCC구조, HCP구조, 그리고 Co계 스텔라이트 합금의 탄화물로 잘 알려진^{12,13)} M_7C_3 공정탄화물 형태인 Cr_7C_3 탄화물들이 잘 관찰되고 있다. Fig. 4에서 FCC γ 구조의 회절피크가 크게 나타나는 것은 육성층이 고온의 FCC 구조에서 실온으로 냉각될 때 안정구조인 HCP로 전부 변태되어야 하지만 육

성시의 높은 냉각속도로 인하여 기지구조가 실온에서는 FCC 구조의 준안정상태로 존재하기 때문으로 생각된다¹⁴⁾.

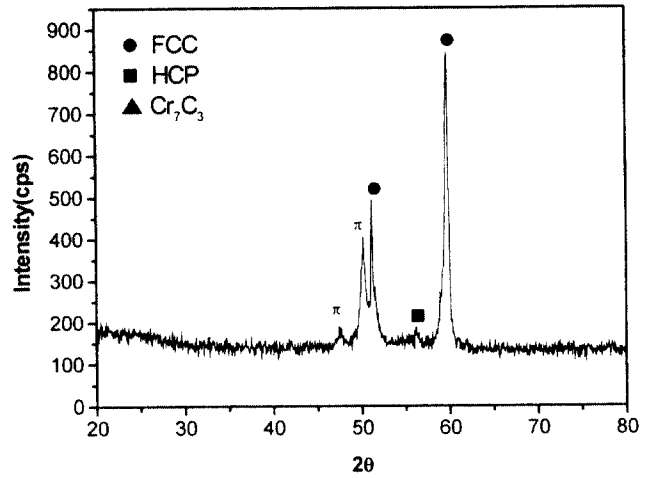


Fig. 4 XRD result of an as overlaid deposit

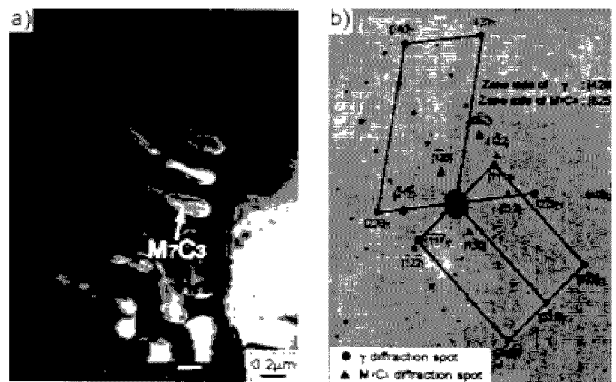


Fig. 5 TEM image of the overlaid deposit (a) bright field (b) key to the SAD pattern

Fig. 5는 육성층의 TEM분석 결과로 XRD분석에서 나타난 바와 같이 기지조직은 FCC의 γ 구조이고, 또 형성된 공정탄화물은 층상의 막대모양을 한 HCP 구조의 M_7C_3 형 탄화물¹⁵⁾들이 주로 나타남을 알 수 있다. 그리고 예측되었던 소량의 M_6C 형 탄화물들은 분석되지 않았다.

3.3 육성부의 단면경도 분포

Fig. 6은 육성상태 그대로에서 전류의 크기에 따른 경도분포와, 육성후 600°C에서 2시간 응력제거 열처리한 경우의 경도분포를 비교하여 나타낸 것이다. 육성층의 경도값은 전류가 150A로 증가시 약 120HV 정도 감소되고, 응력제거열처리 후는 소폭 증가됨을 알 수 있다. 전류의 증가시 경도값이 감소되는 것은 입열량의 증가로 수지상정간의 거

리가 커지고, 또 경도값 상승에 큰 영향을 미치는^{16, 17)} 공정탄화물의 양이 감소되었기 때문이다. 또 응력제거열처리에 따른 소폭의 경도값 상승은 시효효과에 따른 것으로 추정된다. 그리고 계면층의 경도값이 높은 것은 계면층에 석출된 탄화물과 경화된 모재부가 중첩되기 때문으로 생각되는데, 이것은 응력제거열처리시 경화된 모재부가 템퍼링 효과로 인하여 연화되므로 이러한 현상은 소멸됨을 알 수 있다.

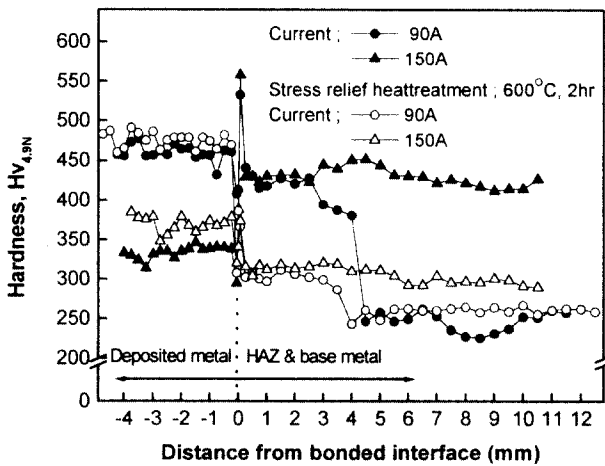


Fig. 6 Microhardness profile of specimens overlaid with stellite 12 and stress relief heat treated at 600°C for 2 hours

한편, 계면근방의 모재측에 나타난 경화된 열영향부(heat affected zone, HAZ)는 육성상태 그대로에서는 전류가 150A로 크면 90A의 경우보다 그 폭이 더 커서 경도값이 높은 경화부가 넓은 범위로 나타나나, 응력제거 열처리후는 이러한 경화부가 완전히 소멸되고 모재인 410 스테인리스강의 템퍼드마르텐사이트 조직에 상당하는 경도값으로 나타남을 알 수 있다. 고온경도 값은 그림으로 나타내지 않았지만 온도의 상승에 따라 감소하는 일반적인 경향을 보였고, 500°C에서 약 300Hv 정도의 높은 경도값을 나타내어 고온특성도 우수함이 확인되었다.

3.4 육성층의 내마모특성

Fig. 7은 오고시식 부착마모시험¹⁸⁾에서 적용하중과 마찰속도가 일정할 때 마찰거리에 따른 비마모량 W_s 값을 나타낸 것이다. W_s 값은 마찰거리가 증가되면 모두 감소됨을 알 수 있고, 또 일정한 마찰거리에서도 90A의 경우가 150A로 육성된 경우보다 비마모량이 적게 나타나고 있어 내마모성이

더 우수함을 알 수 있다. 그리고 전류의 크기에 관계없이 모두 모재보다 훨씬 우수한 내마모특성을 나타내고 있다. 이와 같이 전류가 낮은 경우 W_s 값이 더 적게 나타나는 것은 낮은 전류로 육성된 경우가 마모저항을 증가시키는 공정 탄화물량이 더 많기 때문인 것이 가장 큰 인자로 작용된다고 할 수 있으며, 이와 더불어 마찰거리가 증가됨에 따라 W_s 값이 적게 나타나는 것은 마모에 따른 응력효과가 커져 기지조직의 준안정 FCC 구조가 가공경화되어 HCP 구조로 많이 변태하였기 때문으로 생각된다¹⁷⁾. 마모시험 후의 표면조직은 나타내지는 않았으나 SEM으로 관찰한 결과, 400m까지의 마찰거리에서는 공정탄화물이 빠져나간 큰 구멍이나 심하게 굽힌 자국은 없고 대체적으로 평활한 마모표면을 나타냄이 확인되었다.

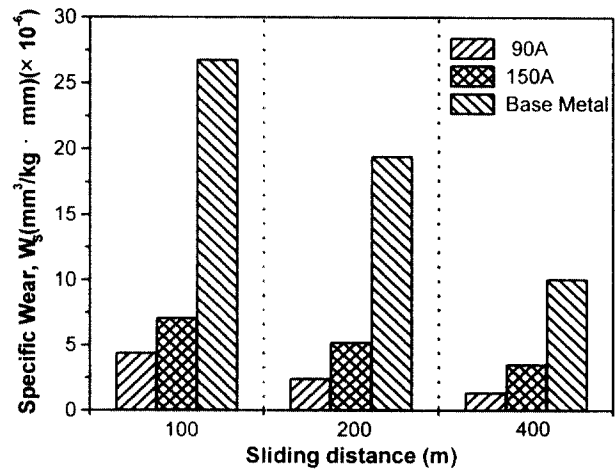


Fig. 7 Specific wear of the overlaid deposits and base metal with sliding distance

3.5 육성층의 내식특성

Fig. 8은 육성층의 내식특성을 알기 위해 육성층과 모재시험편을 0.1N 황산수용액 중에 침지 시켜 5mV/sec의 일정속도로 전위를 증가시켜 얻은 양극분극곡선이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 부동태 영역에서 육성층 시험편의 전위는 육성전류의 크기에 따라 약간의 차이는 있지만 대략 0.0V ~ +0.9V 부근이며, 부동태 유지 전류는 약 3×10^{-6} A/cm²으로 거의 일정하게 나타나있다. 이에 비해 모재 시험편은 +0.1V의 다소 넓은 전위범위를 보이고 있고, 부동태 유지전류도 더 크게 나타나고 있어 육성층이 모재보다 내식성이 더 우수함을 알 수 있다. 그리고 초기 부식속도의 평가^{20, 21)}에 유효한 부식전류밀도 I_{corr} 값과 부식전위 E_{corr} 값을 활성-부동태로의 전이 지점에서 비교하면 다음과 같

다. 즉, I_{corr} 값은 육성층 시험편에서 약 $9.5 \sim 9.8 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 으로 육성전류의 크기에 따른 차이는 적고 낮은 값을 나타내고, E_{corr} 값은 90A로 육성된 시험편이 150A로 육성된 시험편보다 약 0.185V 높은 귀(noble)한 방향을 나타내고 있다. 반면 모재의 경우와 비교해보면 모재는 E_{corr} 값이 육성층 시험편보다 덜 귀한 방향으로 낮게 나타나고 또 I_{corr} 값도 다소 높은 값을 보이고 있어 초기부식속도가 더 높음을 알 수 있다.

이와 같이 부동태 영역이나, 활성-부동태로의 전이 지점에서 모두 육성층 시험편이 410 스텔라이트 강 모재 시험편보다 내식성이 더 우수한 것으로 평가되나 육성전류의 크기에 따른 뚜렷한 차이점은 나타나지 않아 육성층 미세조직의 영향은 적은 것으로 판단된다.

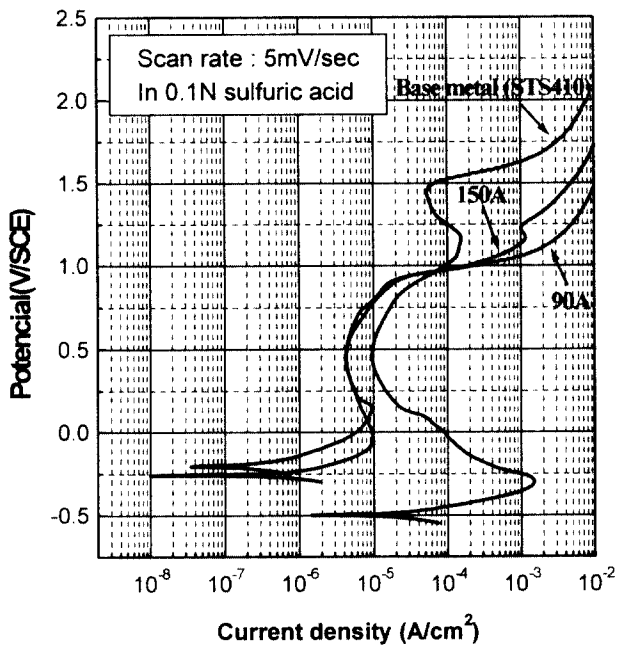


Fig. 8 Anodic polarization curve of the overlaid deposits in 0.1N sulfuric acid

4. 결 론

410 스텔라이트강 밸브시트재에 스텔라이트 12 합금 분말을 이용하여 PTA 육성용접시 육성전류의 크기에 따른 육성층의 조직, 경도, 마모 및 부식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 육성층의 미세조직은 M_7C_3 형의 공정탄화물이 그물망으로 둘러싸인 FCC 구조의 초정 Co-수지상으로 구성된 아공정조직이었으며, 전류의

증가로 공정탄화물량이 감소되고 수지상정간의 거리가 증가되었다.

2. 육성층의 경도는 전류의 증가로 감소하였다. 그리고 육성 후 600°C에서 2시간 응력제거열처리 시 육성층의 경도는 약간 증가되었으며, 모재 열영향부의 경화구역은 소멸되어 균일한 경도를 나타내었다.
3. 오고시식 부착마모시험에서 육성층의 비마모량 (W_s)은 마찰거리가 증가됨에 따라 감소되었고, 공정탄화물량이 많은 높은 경도의 시험편이 더 낮은 비마모량을 나타내었다.
4. 0.1N 황산수용액에서 정전위 양극분극시험결과, 육성층의 초기 부식전류(I_{corr})는 410 스텔라이트 강 모재보다 더 낮은 값을 나타내었고, 육성전류의 크기에 따른 차이는 적었다.

참고문헌

1. 大野昌克, 加藤浩, “耐熱・耐摩耗用 プラズマ粉体肉盛材料”, 溶接技術, 6月号, pp. 90~97, 1993
2. E. R. Baek, J. Y. Jung and S. H. Ahn, “Trend of weld surfacing Technology”, Journal of KWS, Vol. 15, No.5, pp. 11~20, 1997
3. SATAMERT, “Comparison of the Microstructures and Abrasive Wear Properties of Stellite Hardfacing Alloys Deposited by Arc Welding and Laser Cladding”, Met. Trans A, Vol. 20A, June, pp. 1037~1054, 1989
4. A. TIZIANI, L. GIORDANO, P. MATTEAZZI AND B. BADAN, “Laser Stellite Coatings on Stainless Steels”, Materials Science and Engineering, 88, pp. 171~175, 1987
5. 김형준, 김용진, “저탄소강의 플라즈마 육성층 특성평가(II)”, 대한금속학회지, Vol. 35, No. 4, pp. 515~523, 1997
6. V. M. Desai, C. M. Rao, T. H. Kosel and N. F. Fiore, Wear, Vol. 94, p 89, 1984
7. ASM, Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13, pp. 658~668, 1987
8. W. S. Chan, T. S. Lui and L. H. Chen, “Solidification Structure of Stellite Overlay Formed on Spheroidal Graphite Cast Iron by PTA Process”, Mat. Tran, JIM, Vol. 35, No. 8, pp. 524~537, 1994
9. W. S. Chan, C. P. Cheng, T. S. Lui and L.

- H. Chen, "Characteristics of SG Cast Iron Overlaid with Hardfaced Material by PTA Melting Method", AFS Transactions, 93-126, pp. 927~931, 1993
10. H. Berms and F. Wendl, "Microstructures and Properties of CoCr29W(Stellite 6) in the As Cast, Forged and Powder Metallurgical Condition", Proceedings and International Conference on Cobalt, Sept./Oct., pp. 292~305, 1985
 11. K. C. Antony, "Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys", Journal of Metals, February, pp. 52~60, 1983
 12. 대한용접학회편, 용접 · 접합편람, 제 4장 오브레이용접, 명현문화사, pp. 717~742, 1998
 13. 日本溶接學會編, 溶接 · 接合便覽, 第4章 肉盛溶接, 丸善, pp. 693~710, 1990
 14. JAMES B. C WU AND JAMES E. REDMAN, "Hardfacing with cobalt and Nickel Alloys", Welding Journal, September, pp. 63~68, 1994
 15. P. J. E. Monson and W. M. Steen, "Comparison of Laser Hardfacing with Conventional Processes", Surface Engineering, Vol. 6, No. 3, pp. 185~193, 1990
 16. R. V. SHARPLES, T. G. GOOCH, "Effect of Welding Variables on Cracking in Co-Based SMA Hardfacing Deposit", WRS, May, pp. 195s~200s, 1992
 17. A. Frent, W. Kurz, "Microstructural Effects on the Sliding Wear Resistance of a Cobalt Based Alloy", Wear, Vol. 174, pp. 81~91, 1994
 18. 蓮井淳, 森恒, 現代溶接技術大系, 第 15卷, 産報出版, pp. 59~74, 1980
 19. V. M. DESAI, C. M. RAO, T. H. KOSEL, "Effect of Carbide Size on the Abrasion of Co-base Powder Metallurgy Alloys", Wear, Vol. 94, pp. 89~101, 1984
 20. 李鶴烈, 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 15~86, 1995
 21. 金武吉, 工學博士學位論文, 韓國海洋大學校, pp. 159~187, 1999