

PTA법에 의한 스텔라이트 12합금 육성층의 미세조직 및 경도에 미치는 시효처리의 영향

정 병 호* · 김 무 길* · 이 성 열**

The effect of Aging on the Microstructure and Hardness of Stellite 12 Alloy overlayer by PTA process

B-H Jung* · M-K Kim* · S-Y Lee**

Key words : Plasma Transferred Arc Process(PTA육성용접법), Overlaid Deposit(육성층), Aging(시효), Stellite(스텔라이트), Eutectic Carbide(공정탄화물)

Abstract

Stellite 12 alloy-powders were overlaid on 410 stainless steel valve seat by plasma transferred arc(PTA)process. Variation of microstructure and hardness of overlaid deposit with aging time at 750℃ was investigated. The deposit showed hypoeutectic microstructure, which was consisting of primary cobalt dendrite and networked M_7C_3 type eutectic carbides. After aging new $M_{23}C_6$ carbide was formed by the partial decomposition of M_7C_3 type eutectic carbides and finely dispersed $M_{23}C_6$ type carbides were also precipitated in the matrix. Hardness of the deposit was increased with increase of aging time at 750℃ and showed maximum value at 35hours. After showing maximum value, it was fallen down again at 70hours because of overaging. The increase of hardness in aging is ascribed to the formation of new stable $M_{23}C_6$ type carbide by the partial decomposition of M_7C_3 type eutectic carbides and also precipitation of finely dispersed $M_{23}C_6$ carbides in matrix.

1. 서 론

내열성, 내부식성, 그리고 내마모성이 우수한 육성경화용 코발트(Co)기지 합금은 C>0.8%인 탄화물형, C<0.1%인 금속간화합물형, 그리고 C<0.4%인 고용체형으로 크게 분류되며, 이중 마모와 부식

환경이 공존하는 곳에 많이 사용되는 것은 탄화물형으로 일명 스텔라이트 합금(stellite alloy)으로 잘 알려져 있다¹⁾. 이러한 스텔라이트 합금을 육성시 육성층의 조직은 공정탄화물이나 합금의 종류에 따라 다소 차이가 있지만, 기본적으로 Co-Cr-W이 고용된 FCC구조의 기지조직에 M_7C_3 나 M_6C

* 부경대학교 재료공학부
** 한국해양대학교 기계소재공학부

등의 공정탄화물이 수지상정간에 존재하고 있어, 탄화물은 내마모성을 증가시키고 기지조직은 내식성과 고온경도를 부여한다¹²⁾¹⁴⁾.

한편 벨브, 금형가이드 및 압연롤의 육성경화에 빈번히 사용되는 스텔라이트 6 합금은 육성층의 미세조직이 아공정 형태로 약 16~17%의 M_7C_3 형태의 공정탄화물을 포함하고 있어 경도값은 약 39~42 HRC 범위이다¹⁵⁾¹⁷⁾. 반면 고압펌프, 절단용 날, 그리고 고온고압 벨브시트 등의 육성경화용으로 최근 이의 사용량이 증가되고 있는 스텔라이트 12 합금은 스텔라이트 6 합금과 그 조직과 공정탄화물 형태는 비슷하나 경도값은 약 40~48 HRC로 높고, 또 그 범위도 다소 넓다¹⁵⁾¹⁷⁾. 그러나 이러한 합금들도 육성방법이나 조건, 그리고 모재의 예열 정도에 따라 경도값에 영향을 주는 공정탄화물의 양이나 기지조직에도 차이가 있을 수 있어 요구되는 육성층의 최고 경도값을 예측하기는 쉽지 않다.

이것은 탄화물형의 스텔라이트 합금이 시효경화성인 Ni기 합금의 육성경화재와 달리 비경화성이므로 육성후 시효처리에 의해 γ' 상¹⁸⁾과 같은 새로운 강화 석출상을 생성시켜¹⁹⁾ 경도값을 일정 수준으로 상승시킬 수 없기 때문이다. 따라서 탄화물형 스텔라이트 합금들은 대부분 육성후 약 600℃ 근처에서 수 시간 응력제거열처리만 실시하여 사용하는 것이 일반적이다⁹⁾¹⁰⁾. 반면, 시효처리가 필요시는 760℃ 이하에서 장시간 실시한다는 것¹¹⁾ 외에는 정해진 시효조건도 없고 이에 대한 연구도

전무한 실정이라 육성층에 대한 시효효과를 미세조직과 경도의 변화와 연관시켜 연구할 필요성이 있다. 이를 위하여 Co-M의 2원계나 3원계 상태도를 조사한 결과¹²⁾, C와 Cr의 양이 Co 기지내의 고용도를 크게 초과하여 과포화 상태로 존재하고 있어 시효처리시 석출반응의 가능성을 제시하고 있는데 착안하여 본 연구에서는 실제 선박용으로 사용되는 410 스테인리스강 벨브시트재에 스텔라이트 12 합금 분말로 PTA 육성용접을 실시한 후, 750℃에서 일정시간 시효처리시 육성층의 조직변화와 더불어 기존의 M_7C_3 공정탄화물들이 어떤 다른 안정석출상으로 변하고, 또 이러한 현상이 육성층의 경도값에 어떠한 영향을 주는지 조사·연구하였다.

2. 실험 방법

Table 1은 PTA 육성용접장치(ISOTECH 3430 TULLN-STAASTORF)로 육성시 사용된 스텔라이트 12 합금 분말과 모재의 화학조성을 나타낸다. 사용된 분말은 구상형태로 입도범위는 약 53~177 μ m 이었다. Table 2는 PTA 육성용접 조건을 나타내는데, 모재의 예열은 실시하지 않았고 이 행진류는 90A로 실제 설계상 허용된 비이드(bead)폭에 대하여 육성가능한 최소전류로 하였다. 육성 후 시효처리는 전기로를 이용, 750℃에서 15, 25, 35, 70시간 각각 유지후 수냉하는 조건으

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

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

로 하였다. 시효열처리 후 육성층 단면을 절단하여 연마하고 에칭(부식액; 100m / H₂O+10m / HNO₃+50m / HCl+10g Iron chloride)을 실시, 표면, 중앙, 그리고 계면근방의 조직을 광학현미경으로 관찰하였다. 특히, 중앙부 근방의 조직은 주사전자현미경(이하 SEM)으로 확대 촬영하여 시효효과에 미치는 조직의 변화를 상세히 조사하였

다. 한편, 시효처리하지 않은 경우의 단면조직도 비교하여 관찰하였으며, 또 육성층의 응고조직에 대한 이차수지상간의 간격 측정, 그리고 기지내의 공정탄화물량은 점산법(point counting method)에 의하여 그 면적율(%)로 구하였다.

시효처리 후, 육성층에 생성된 상의 확인은 Co-K_α를 이용한 X-선 회절시험기(이하 XRD)를 이용

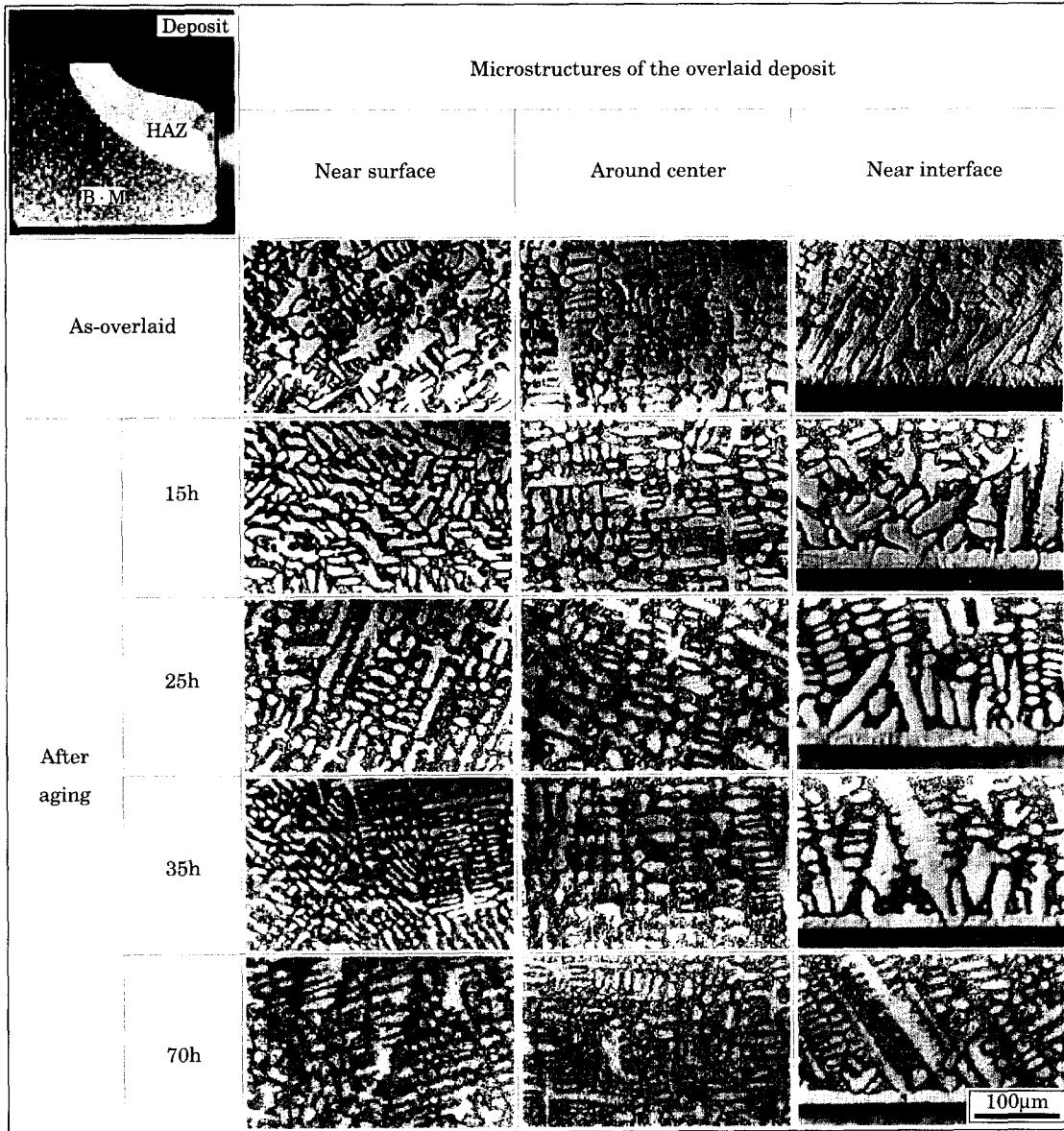


Fig. 1 Crosssectional microstructures of the overlaid deposits

하였고, 또한 박막시편을 제조한 후에 200KV의 투과전자현미경(이하 TEM)을 이용하였다. 시효 후 육성층 계면근방에 대한 주요 성분들의 분포는 전자탐침미소분석기(이하 EPMA)를이용, 선분석하여 희석(dilution)정도를 조사하였다. 그리고 시효 전·후의 육성부에 대한 경도분포는 마이크로빅스 경도기를 이용, 500g, 15초의 조건으로 육성층의 표면에서 모재의 열영향부까지 일정간격으로 측정하였고, 기지조직과 공정탄화물에 대한 각각의 경도값은 50g, 15초의 조건으로 측정하여 압흔자국의 크기로 경도값의 변화를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 육성층의 미세조직

Fig. 1은 육성상태 그대로의 경우와 육성 후, 750℃에서 시효시 시효시간에 따른 육성층의 표

면, 중앙, 그리고 계면근방의 단면미세조직을 광학현미경으로 나타낸 것이다. 육성상태 그대로의 육성층은 전형적인 아공정 응고조직을 보이고 있는데, 먼저 응고된 초정상 γ -Co수지상정의 기지에 나중에 공정반응으로 응고된 공정조직인 γ -Co상과 수지상정간에 존재하는 그물망(network)모양의 겹게 보이는 공정탄화물의 혼합물로 이루어져 있다³⁾. 또 육성층의 수지상정 형태는 응고가 처음 시작된 모재와의 계면에서 평면응고조직, 그리고 중앙부와 표면근방은 주로 셀룰라 수지상정 형태이다. 특히 평면응고 조직의 출현은 최초에 응고되는 계면근방이 과냉정도가 컸기 때문으로 생각된다. SEM으로 측정된 육성층 중앙부의 2차수지상간 거리(dendritic secondary arm spacing)는 약 6 μ m으로 미세한 형태를 나타내었고, 공정탄화물의 양은 점산법에 의해 면적율(%)로 측정한 결과, 약 22~24%로 스텔라이트 6 합금에서 잘 알려져 있는 약 16~17%³⁾에 비해 더 많이 나타났다.

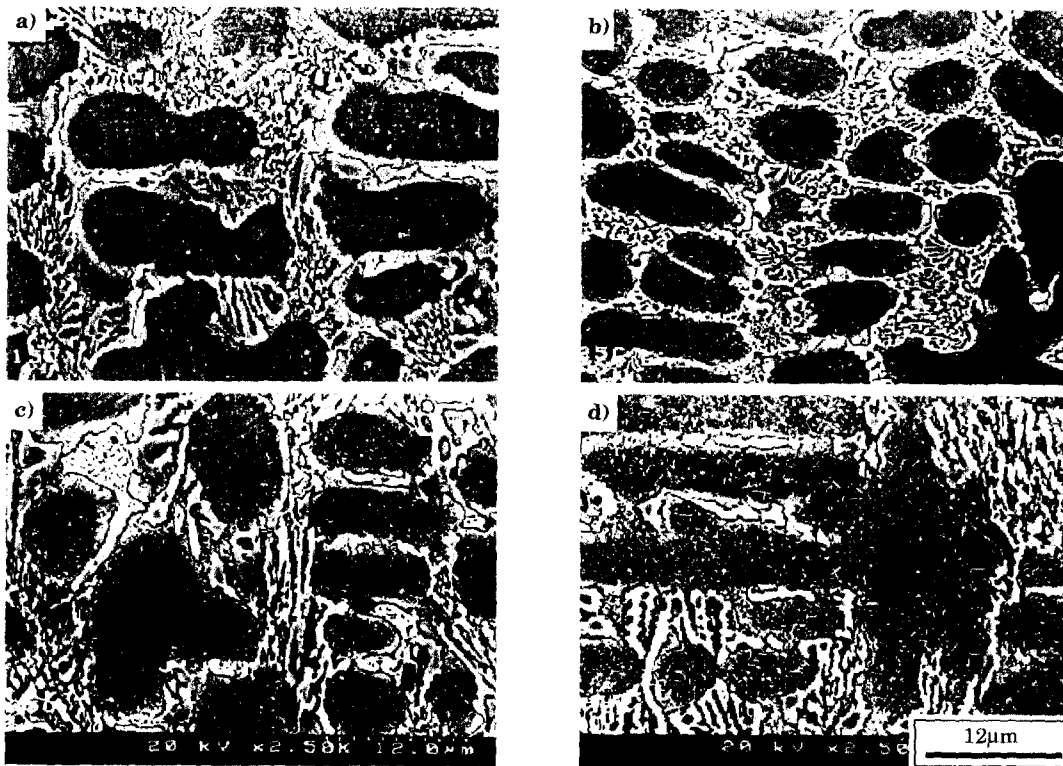
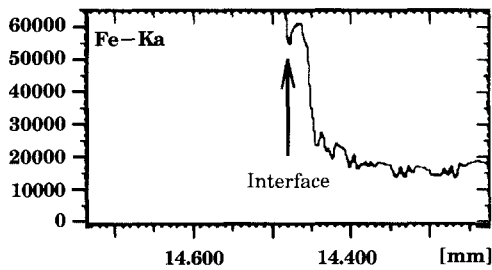


Fig. 2 Magnified SEM microstructures of the overlaid deposits around center with various aging times at 750℃ (a; 15hr, b; 25hr, c; 35hr and d; 70hr)

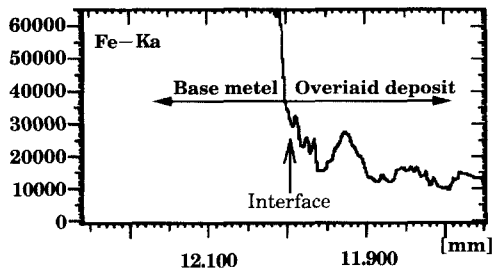
한편, 시효 후의 육성층의 미세조직은 시효시간이 짧을 때는 육성상태 그대로와 차이가 보이지 않으나 시효시간이 증가됨에 따라 그물망 모양의 망상조직이 다소 분해된 형태를 나타내고 있으며, 또 기지와 공정탄화물과의 경계도 덜 뚜렷할 뿐더러, 기지내에도 미세 석출물이 일부 존재하는 것으로 보인다. 그러나 저배율의 광학현미경상으로는 확실치 않다. 따라서 Fig. 2에 시효시간에 따른 육성층 중앙부 근방의 미세조직을 고배율의 SEM 사진으로 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 시효시간이 15시간의 경우는 육성상태 그대로와 큰 차이가 없음이 확인되고 있으나, 25시간의 경우는 기지내에 일부 미세한 석출물들이 나타나 있다. 그리고 시효시간이 35시간에서 70시간으로 증가됨에 따라 막대모양을 한 층상의 공정탄화물들이 망상형태로 잘 나타나고 있지만, 전반적으로 이러한 망상형태의 조직이 일부 소실되어 있고 또 기지내에도 미세분산된 석출물들이 다량 생성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 미세 석출물들은 Fig. 2의 (c)에

서와 같이 공정탄화물의 입계쪽에 우선적으로 많이 석출되어 있고, 또 (d)에서와 같이 시효시간이 길 때는 공정탄화물의 입계나 기지내에 모두 다량 석출되어 있음을 알 수 있다. 즉 시효에 의하여 스텔라이트 6 합금이나 스텔라이트 12 합금에서 주요 공정탄화물로^{[6]-[6]} 잘 알려진 M_7C_3 가 일부 분해되어 새로운 안정상의 탄화물로 바뀌지고 또 기지내에도 미세한 탄화물이 석출된 것으로 판단된다. 모재측의 열영향부 조직은 나타나지 않았지만 시효처리에 의한 템퍼링 효과로 경화조직으로 나타났던 마르텐사이트가 많이 분해되어 템퍼드마르텐사이트 조직으로 나타나고, 또 구오스테나이트 입계나 입내에 많은 미세한 Cr 탄화물들이 석출됨이 SEM 관찰 결과 확인되었다.

Fig. 3의 (a) 및 (b)는 750°C에서 시효처리 전과 후의 육성층 계면근방의 Fe 성분에 대한 희석(dilution)정도를 EPMA를 이용, 각각 선분석한 것이다. 이전의 연구에 의하면 철계금속의 모재에 스텔라이트 합금을 육성시킬 때 육성층 계면근방에

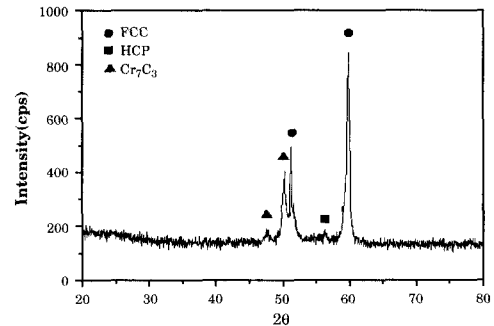


(a)

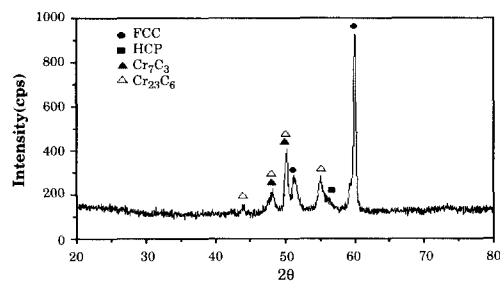


(b)

Fig. 3 EPMA results of Fe element of the specimen overlaid with stellite 12 on 410 stainless steel (a; before aging, b; after aging)



(a)



(b)

Fig. 4 XRD results of the overlaid deposit (a; before aging, b; after aging)

확산되어 농축될 수 있는 성분은 주로 Fe이며, 이것은 육성층 계면근방의 경도값 저하에 다소 영향을 줄 수 있다고 하였다^{13,19)}. 그러나 Fig. 3의 (b)에서 나타난 바와 같이 시효에 따른 그 영향은 매우 적다고 할 수 있는데, 이것은 시효하기 전의 Fe 성분의 선 분석 결과와 거의 유사하게 나타났기 때문이다.

3.2 육성층의 생성탄화물

Fig. 4는 시효처리 전(a)과 후(b)의 육성층에 대한 XRD 분석결과를 대표적으로 나타내었다. Fig. 4에서와 같이 입방체 구조인 FCC 피크가 크고 그 HCP 구조의 피크도 일부 나타나 있다. 그리고 시효처리 전에 주로 나타났던 M_7C_3 형의 공정탄화물로 생각되는 Cr_7C_3 피크와 더불어 $M_{23}C_6$ 형의 공정탄화물로 생각되는 $Cr_{23}C_6$ 피크들이 시효처리 후에는 많이 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 750℃에서 35시간 시효처리한 경우, 육성층 중앙부근의 박막시편에 대한 TEM 사진과 그 회절패턴을 분석한 것이다. 분석결과와 같이 기지조직은 주로 FCC 구조이고, 또 공정탄화물은 시효 전에 존재했던 조대한 막대모양의 M_7C_3 와 새로운 안정상으로 나타난 판상 또는 구상의 미세한 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물들이 기지내와 경계에 불연속적으로 다량 석출되어 있음을 알 수 있다. 그리고 기지내에는 이러한 미세 석출상과 더불어 적층결합들이 많이 나타나있는데, 이것은 Fig. 4에서 알 수 있듯이 FCC 조직내에 HCP 조직이 존재하기 때문으로 생각된다^{13,14)}.

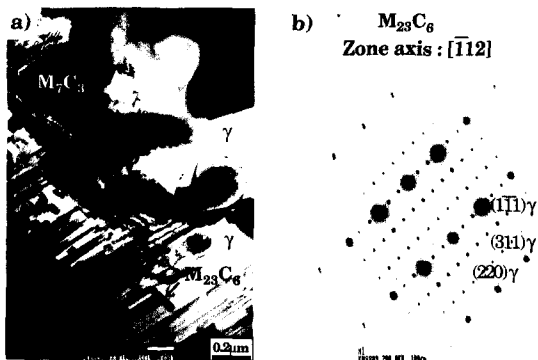


Fig. 5 TEM image of deposit aged at 750℃ for 35hr (a) bright field (b) key to the SAD pattern

이와 같이 M_7C_3 공정탄화물 외에 시효처리에 의하여 나타난 $M_{23}C_6$ 형의 공정탄화물들은 육성층의 경도값 변화에 영향을 미칠 수 있다고 생각된다. 따라서 결정구조와 경도값이 서로 틀리는 이러한 탄화물들의 정확한 화학조성이나 각각의 공정탄화물에 대한 량들은 육성방법과 육성조건, 그리고 사용된 스텔라이트 합금의 종류와 시효조건에 의해서도 다를 수 있기 때문에 이에 대한 연구가 추후 상세히 이루어져야 육성층의 경도 변화에 대한 정확한 평가가 가능하다고 생각된다.

3.3 육성부의 단면 경도분포

Fig. 6은 모재의 일부까지 포함된 육성부에 대하여 시효처리 하지 않은 육성상태 그대로와 시효처리 시 시효시간에 따른 단면경도 분포를 비교하여 나타낸 것이다. 시효처리의 경우는 육성상태 그대로에 비해 35시간까지는 시효시간이 증가함에 따라 육성층의 경도값은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 시효시간이 70시간으로 증가된 경우는 35시간의 경우에 비해 오히려 경도값이 감소되어 있는데, 이것은 과시효(overaging)에 의한 것으로 생각된다.

육성층 경도값이 가장 높게 나타난 것은 750℃에서 35시간 시효처리한 경우이며, 육성상태 그대로에 비해 약 100~110HV 정도 높게 나타내고 있어 시효에 따른 경도상승 효과가 잘 나타나고 있다. 한편 모재측의 열영향부는 그 폭이 약 4mm로 높은 경도값을 나타내는 경화층인데, 시효처리에

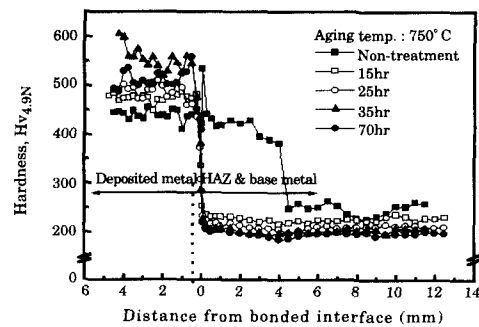


Fig. 6 Microhardness profile of specimens overlaid with stellite 12 and aged at 750℃ for various aging times

의해 약 200~230H_V로 경도값이 감소되어 균일한 경도분포를 보이고 있다. 이전의 연구에 의하면 탄화물형 스텔라이트 합금의 육성층 경도값은 냉각 속도에 따른 미세조직과 수지상정의 크기에 의존될뿐더러, 탄화물의 량에 의해서도 변화될 수 있다고 보고하고 있어^{[14]~[17]}, 시효처리에 의하여 생성된 공정탄화물의 종류나 이의 량들은 기지조직과 공정탄화물 각각의 경도값을 변화시킬 수 있는 것으로 생각된다.

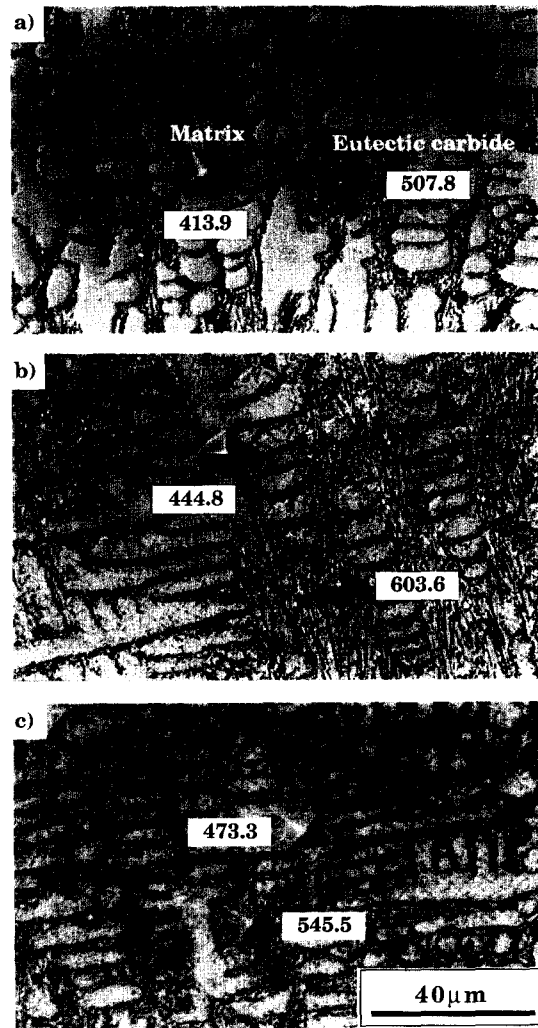


Fig. 7 Comparison of hardness values of eutectic carbide and matrix aged with various times at 750°C (a; as overlaid, b; 35hr, c; 70hr)

따라서 Fig. 7은 시효처리에 의해 변화되거나 새로이 생성된 탄화물들이 육성층의 경도값을 얼마나 변화시켰는지 알기 위해서 기지조직과 공정탄화물의 각각에 대하여 압흔자국의 크기로부터 조사하였다. Fig. 7의 (b)에서와 같이 최대 경도값을 나타낸 35시간의 시효처리는 육성상태 그대로에 비해 기지는 약 30H_V, 그리고 공정탄화물은 약 90H_V정도 경도값이 증가되었음을 알 수 있다. 이에 비해 70시간으로 시효시간이 길어지면 기지조직내의 석출물량의 증가로 인하여 35시간에 비해 기지의 경도값은 약 30H_V 정도 더 증가되나 공정탄화물의 경도값은 오히려 약 50H_V 정도 감소됨을 알 수 있다. 70시간의 시효처리시 공정탄화물의 경도값이 오히려 저하되는 것은 과시효로 인하여 기존의 M₇C₃ 탄화물이 많이 분해되어 M₇C₃ 탄화물보다 경도값이 더 낮은 M₂₃C₆ 탄화물이 많이 생성되었기 때문으로 판단되나^[18], 이에 대한 것은 더 상세히 연구되어야 한다.

4. 결 론

410 스테인리스강 밸브시트재에 스텔라이트 12 합금 분말을 PTA 육성용접하고, 750°C에서 시효처리시 육성층의 미세조직 및 경도변화에 미치는 시효의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초정상의 γ-Co수지상정 기지에 공정조직인 γ-Co상과 수지상정간에 존재하는 M₇C₃ 형태의 공정탄화물의 혼합물로 이루어진 육성상태 그대로의 아공정 미세조직은, 시효처리에 의하여 M₇C₃ 공정탄화물들이 일부 분해되어 새로운 안정상인 M₂₃C₆ 형태의 공정탄화물로 바뀌어 졌고, 또 기지조직 내에도 이러한 탄화물들이 미세 분산되어 석출하였다.

2. 시효시간의 증가에 따라 육성층의 경도값은 증가하여 최고 경도값은 35시간 시효처리한 경우에 얻어졌으나, 70시간의 시효에서는 과시효로 인하여 경도값은 오히려 감소되었다. 그러나 기지와 공정탄화물은 각각 육성상태 그대로에 비하여 경도값이 증가되었다.

3. 시효에 따른 육성층의 경도값 상승은 M₇C₃의 공정탄화물 일부가 새로운 안정상 M₂₃C₆ 탄화

물로 바뀌어 지고, 또 기지내에 미세하게 분산 석출된 $M_{23}C_6$ 탄화물 때문이었다.

참 고 문 헌

1. 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.
2. JAMES B.C WU AND JAMES E.REDMAN, "Hardfacing with Cobalt and Nickel Alloys", Welding Journal, September, pp. 63~68, 1994.
3. W.S.Chan, T.S.Lui and L.H.Chen, "Solidification Structure of Stellite Overlayer Formed on Spheroidal Graphite Cast Iron by PTA process", Mat.Trans, JIM, vol. 35, no. 8, pp. 524~537, 1994.
4. K.C.Antony, "Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys", Journal of Metals, February, pp. 52~60, 1983.
5. 대한용접학회편, 용접·접합편람, 명현문화사, pp. 717~742, 1998.
6. 日本溶接學會編, 溶接·接合便覽, 第4章 肉盛溶接, 丸善, pp. 693~716, 1990.
7. ASM International, ASM Handbook, vol. 18, pp. 758~771, 1992.
8. 백신영·나은영, "Nimonic 80A 초내열합금의 경도와 전기화학적 부식에 미치는 시효처리의 효과", 한국박용기관학회지, vol. 22, no. 5, pp. 84~93, 1998
9. ASM International, ASM Handbook, vol. 4, pp. 793~814, 1991.
10. ASM International, ASM Handbook, vol. 6, pp. 572~574, 1993.
11. ASM, Metals Handbook, 9th ed., vol. 15, pp. 811~814, 1988.
12. ASM International, ASM Handbook, vol. 3, pp. 37~40, pp. 109~151, 1992
13. R.V.SHARPLES, T.G.GOOCH, "Effect of welding variables on cracking in Co-Based SMA Hardfacing Deposits", WRS, May, pp. 195s~200s, 1992.
14. S.ATAMERT and H.K.D.H.BHADESHIA, "Comparison of the Microstructures and Abrasive Wear Properties of Stellite Hardfacing Alloys Deposited by Arc Welding and Laser Cladding", Met.Trans A., vol. 20A, pp. 1037~1054, 1989.
15. A.TIZIANI, L.GIORDANO, "Laser Stellite

Coating on Stainless Steels", Materials Science and Engineering, vol. 88, pp. 171~175, 1987.

16. 김형준·김용진, "저탄소강의 플라즈마 육성층 특성평가(II)", 대한금속학회지, vol. 35, no. 4, pp. 515~523, 1997.
17. V.M.DESAI, C.M.RAO AND T.H.KOSEL, "Effect of Carbide size on the Abrasion of Co-base Powder Metallurgy Alloys", Wear, vol. 94, pp. 89~101, 1984.
18. 日本金屬學會編, 金屬データブック, 丸善, p. 159, 1993.

저 자 소 개



정병호(鄭炳琥)

1950년 9월생. 1973년 부산대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1978년 부산대학교 대학원 금속공학과 졸업(석사). 1989년 동대학원 졸업(박사). 1985년~현재부경대학교 재료공학부 교수. 당학회 회원



김무길(金武吉)

1946년 10월생. 1972년 인하대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1985년 한국해양대학 박용기관학과 졸업(석사). 1999년 동대학원 졸업(박사). 1979~현재 부경대학교 재료공학부 교수. 당학회 회원.



이성열(李成烈)

1952년 11월생. 1979년 부산대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1985년 일본동북대학 대학원 공학연구과 졸업(석사). 1989년 동대학원 졸업(박사). 1991년~현재 한국해양대학교 기계소재공학부 교수. 당학회 회원.