

몰리브덴을 첨가하여 PTAW법으로 육성된 Stellite 6 합금의 미세조직 특성평가

신중철, 김재수, 이덕열*, 양재웅**, 윤진국, 노대호, 이종권

한국과학기술연구원, *고려대학교, **대전대학교

Characteristics of Microstructure of Hardfacing Layer of Stellite 6 with Mo Addition

J. H. Shin, J. S. Kim, D. Y. Lee*, J. W. Yang**, J. K. Yun,
D. H. Rho, and J. K. Lee

Materials Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

*Division of Materials Science and Engineering, Korea University

**Daejin University

Abstract

Hardfacing layers of Stellite 6 alloy with different molybdenum content are deposited on AISI 1045 carbon steel using plasma transferred arc welding (PTAW). The properties of the hardfacing layer are investigated in order to clarify the effect of molybdenum addition to the cobalt-base alloy. With an increase in molybdenum contents, the size of Cr-rich carbides in the interdendritic region is abruptly refined, but volume fraction of the carbide slightly increases. Also, with an increase of Mo, M_7C_3 type carbides are formed instead of Cr-rich M_7C_3 type carbided, and this microstructural change enhanced the mechanical properties of Stellite 6 alloy.

Key words : Stellite, PTAW, molybdenum

1. 서 론

일반적으로 재료의 표면에서 발생하는 화학적, 기계적인 손상으로부터 기계부품의 수명연장을 위하여 내마모, 내열, 내식성 등을 동시에 갖춘 표면경화 재료의 선택이 필수적이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 침탄, 질화, 보론화 등의 표면열처리방법

이 있는데 이들은 비싼 설비비, 적은 규모, 낮은 용접성 및 교체, 수리가 힘들기 때문에 대단위 공장의 산업설비 기기에 적용하기 힘들다. 따라서 이를 보완하기 위하여 연강모재 위에 각종 내마모 합금을 cladding 시킴으로써 내마모, 내식성 및 용접성 등의 제반성질을 만족시키는 표면경화재료용 clad 합금이 개발되고 있다. 이러한 clad 재료의 육성용접법으로

Received May 20, 2002.

는 PTAW (plasma transferred arc welding), SAW (submerged arc welding), TIG (tungsten inert gas welding) 및 MIG (metal inert gas welding) 등과 같은 방법들이 있다.¹⁾ 이 중에서도 PTAW 법은 금속학적으로 우수한 결합력을 가지며, 다른 표면경화 기술에 비하여 낮은 희석률과 작은 뒤튐 현상을 나타내고, 또한 코팅의 두께를 조절하기 용이하여 복잡한 모양의 부품에도 쉽게 적용시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.²⁾

일반적으로 가장 잘 알려진 표면경화 재료로는 Co계, Ni계, Cu계 및 Fe계가 있으며 내마모성, 내식성 및 고온강도가 우수한 합금들로 알려져 있다.³⁾ 이 중에서 Co계라 함은 "Stellite" 합금을 말하며 우수한 경도, 내마모성, 내식성 및 낮은 마찰계수 등의 특성을 보여 고온, 고압의 극심한 마모, 충격, 내열 환경에서 작동되는 원자력발전소의 밸브, 디스크나 화학설비, 발전설비 이외에 mixer, shot blast housing, seat 접촉면의 경화재료로 사용되고 있다.⁴⁾ Stellite 6 합금은 기본적으로 Co-Cr-W의 기지조직에 M_7C_3 및 M_6C 등의 공정탄화물등이 수지상정간에 존재하게 되며,^{5,6)} 탄화물은 내마모성을 증가시키고 기지조직은 내식성과 고온강도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 그러나 기지내 석출된 수지상 탄화물들에 의해서 마모과정중 크랙의 발생이나 전파를 일으키는 원인이 되고 있다.^{8,9)} 이와 같은 단점을 보완하기 위해서는 석출물의 평균입도가 중요하게 적용되는데 여러 합금원소중에서 Mo는 공정탄화물의 성장을 억제함과 동시에 내식성 또한 우수한 원소로 알려져 있다.

따라서 본 실험에서는 PTAW법을 통하여 Stellite

6 합금에 Mo 분말을 각각 1.5wt.%, 3wt.%, 6wt.% 첨가하여 육성용접 하였다. 이렇게 제조된 Stellite 6 합금과 Mo이 첨가된 Stellite 6 합금의 미세조직 관찰을 위하여 XRD, SEM, EDX로 상분석을 하였으며, 또한 석출된 탄화물들의 평균입도와 부피변화를 통하여 Stellite 6 합금과 Mo이 첨가된 Stellite 6 합금의 특성을 비교, 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 준비

본 실험에서 사용된 모재는 (AISI 1045) 용접구조용 주강품으로서 가로 50mm, 세로 50mm로, 높이는 모재의 용입열을 고려하여 100mm의 크기로 구조 제작하였으며 거친 모재의 표면은 #400 SiC paper로 연마 후 사용하였다.

Table 1은 Co계 육성용접재료 합금인 Stellite 6의 조성과 Mo의 첨가량 변화를 나타내고 있다. 일반적으로 PTAW법을 통하여 육성하고자 하는 분말의 입자크기는 50~250 μ m가 주로 사용되며, 본 실험에서 사용한 Stellite 합금분말 (Deloro Co.)과 Mo 분말 (Perkin-Elmer Co.)의 평균입자 크기는 각각 163 μ m와 64 μ m 이었다. 육성용접시 Mo의 첨가량을 변화시키기 위하여 Stellite 6 합금 분말에 Mo 분말을 각각 1.5wt.%, 3wt.%, 6wt.%로 첨가한 후 혼합기를 통하여 약 24시간 회전시킨 후 사용하였다.

2.2 PTAW 용접조건

Table 2와 Fig. 1는 육성용접시 PTAW법의 작업 조건과 모식도를 나타낸 것이다. 육성용접재료의 분

Table 1 Nominal compositions of hardfacing lenger of Co-base alloys with variations of Mo contents.

Alloy (wt.%)	Co	Cr	W	C	Fe	Ni	Si	Mo
Stellite 6	Bal.	28.5	4.7	1.1	2.3	2.3	1.2	0
Plus Mo 1.5wt.%	Bal.	28.5	4.7	1.1	2.3	2.3	1.2	1.5
Plus Mo 3wt.%	Bal.	28.5	4.7	1.1	2.3	2.3	1.2	3
Plus Mo 6wt.%	Bal.	28.5	4.7	1.1	2.3	2.3	1.2	6

Table 2 Experimental conditions for PTAW process.

Parameters	Conditions of Stellite 6
Torch gap (mm)	10
Plasma gas	Ar
Carrier gas	Ar
Powder gas flow (g/min)	45
Voltage (V)	195
Main arc current (A)	30
Travel speed rate (mm/min)	40
Nozzle size (mm)	3.2
W electrode (mm)	4.8

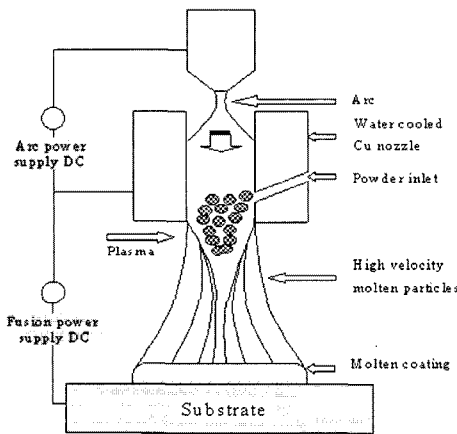


Fig. 1 Schematic illustration of PTAW process.

말조성에 따라서 플라즈마 가스의 종류가 달라지는데 일반적으로는 수소와 아르곤을 각각 사용하거나 재료의 특성에 따라서 수소, 아르곤 및 기타 다른 가스를 혼합하여 사용하지만, 본 실험에서 사용된 플라즈마 가스로는 수소의 유입을 줄이기 위하여 아르곤을 사용하였으며, 또한 아르곤 분말공급 가스로는 45g/min의 조건하에서 시행하였다. 전압과 전류는 각각 195V와 30A, 텅스텐 노즐과 전극크기는 각각 3.2mm와 4.8mm로서 모재와 10mm 이격하여 5~10mm 정도의 높이로 육성용접하였다.

2.3 조직관찰 및 분석

육성된 시편은 염산과 과산화수소(35%)가 1:1 비율로 혼합된 에칭액을 사용하여,¹⁰⁾ 약 1030초 정

도에 에칭시킨 후 광학현미경(Carl Zeiss Axioplan)으로 석출물들의 미세조직을 관찰하였다. 또한, 탄화물 입도크기와 부피를 계산하기 위해서 back-scattered electron 조직사진으로부터 Cr-rich 탄화물(dark field)과 Mo이 함유된 탄화물(bright field)을 구분하였고, Image-Pro Plus를 사용하여 탄화물의 평균입도와 부피를 환산하였다.

2.4 XRD, SEM 및 EDX 분석

Co기지내에 석출된 Cr-rich 탄화물과 Mo이 함유된 탄화물의 조성을 분석하기 위해서 EPMA(CAMECA사의 SX-51)법을 사용하였으며, 가속전압 15kV, 프로브 전류 20nA, 프로브 크기 1 μ m, 측정시간 30sec의 분석조건으로 ZAF 보정을 거쳐 시편당 위치를 달리하여 10번씩 정량분석을 수행하였다. 또한 조직내에 석출된 탄화물의 미세조직은 FE-SEM(Hitachi S-2400)을 이용하여 가속전압 22kV의 조건에서 관찰하였다. 또한 육성재료의 상분석은 Rigaku사의 X-ray 회절기(Geigerflex, DMAX-IIA)를 사용하였으며, 가속 전압과 전류는 각각 40kV와 30mA로 하였고 $2\theta=2090^\circ$ 의 범위에서 4°/min의 속도로 주사시켜 X-ray 회절 패턴을 측정하였다.

2.5 희석률 및 경도시험

PTAW법으로 육성용접된 재료는 모재와 경계면에서 육성용접재료 층으로 Fe 원소의 확산이 일어나 희석률 깊이에 따라서 다른 경도차이가 나타난다. 즉 이러한 현상으로 Stellite 6 합금의 고유 경도값은 모재로부터 일정 거리이상 떨어진 부분에서 측정해야 한다. 따라서 모재와 육성재료층을 단면으로 절단한 후 micro vickers 경도기를 사용하여 육성용접재료와 모재의 경계면으로부터 100 μ m 간격을 두어 경도값을 측정하였으며, 또한 Mo이 첨가된 Stellite 6 합금은 모재로부터 200 μ m 떨어진 육성층을 Rockwell 경도기(C scale)를 사용하여 5회 측정 후 최대와 최소값을 제외한 평균 경도값으로

결정하였다. 이때 표면은 #2000 SiC paper로 연마하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Stellite 6의 미세조직

본 실험에서는 Mo 분말을 1.5wt.%, 3wt.%, 6wt.%로 Stellite 6 합금에 첨가하였을 경우 기지내 석출되는 상들을 XRD로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Stellite 6 합금의 경우 Fig. 2(a)에서와 같이 기지내에는 M_7C_3 와 $M_{23}C_6$ 탄화물들이 관찰되었다. Mo의 첨가량이 3wt.%인 시편 Fig. 2(b)와 같이 새로운 M_6C 탄화물이 관찰되고 있는데, 이것은 Stellite 6 합금에 Mo이 첨가됨으로써 Cr-rich 상인 M_7C_3 와 $M_{23}C_6$ 가 M_6C 탄화물로 상변태하거나 새롭게 성장하였다고 판단된다. Mo이 6wt.% 첨가된 시편의 경우에도 Fig. 2(c)에서와 같이 M_6C 와 M_7C_3 탄화물이 관찰되고 있다. 이것은 Stellite 6

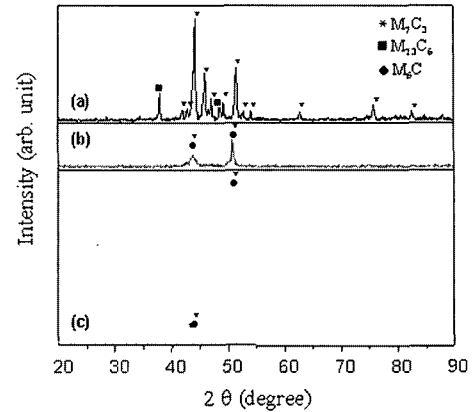


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of a hardfacing layer of Stellite 6 with Mo contents of (a) 0wt.%, (b) 3wt.%, and (c) 6wt.%.

합금의 경우에는 응고중에 Cr-rich 상인 M_7C_3 탄화물을 형성하여 기지내 주요 강화요소로 석출하게 되지만, Stellite 6 합금에 Mo의 첨가량이 증가될수록 M_7C_3 탄화물과 M_6C 탄화물이 성장된다.

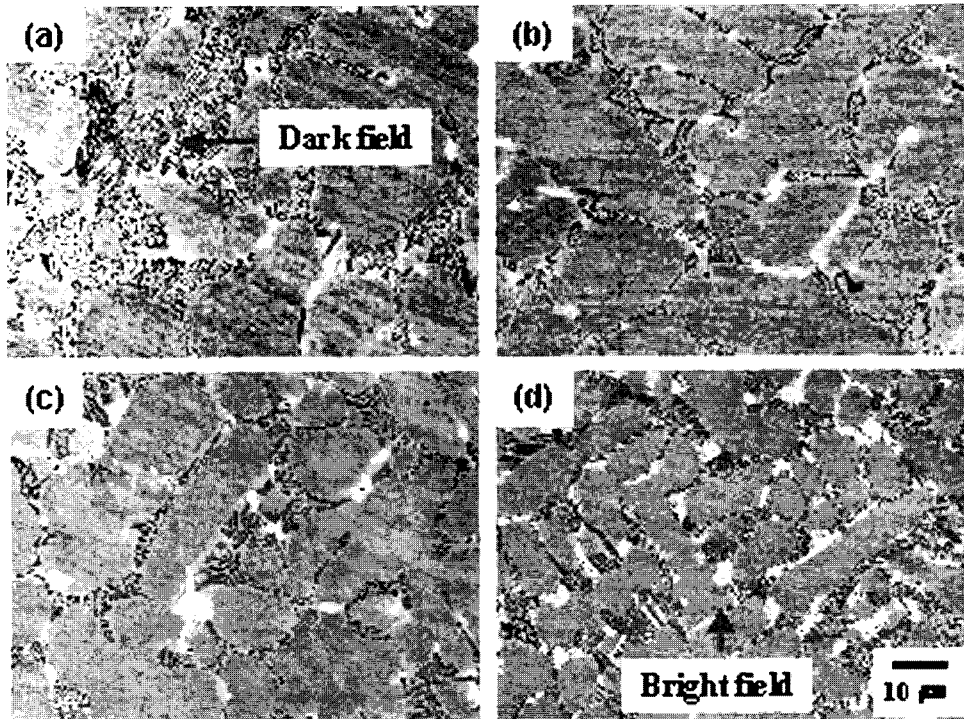
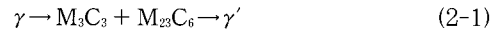


Fig. 3 Back-scattered electron images of Stellite 6 with Mo contents of (a) 0wt.%, (b) 1.5wt.%, (c) 3wt.%, and (d) 6wt.%.

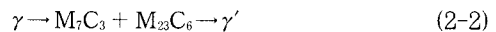
Fig. 3은 Stellite 6 합금에 Mo이 첨가되어 변하는 단면조직을 back scattered electron image로써, 기지내에 dark field와 bright field로 구분되어 석출하는 것을 알 수 있다. Fig. 3(a)는 Stellite 6의 경우로서 기지내에는 주로 dark field만 관찰되고 있으나, Fig. 3(b)와 같이 Mo 함량이 1.5wt.%로 증가된 시편의 경우 dark field 이외에 bright field도 관찰되고 있다. 또한 Fig. 3(c), (d) 처럼 Mo의 함량이 각각 3wt.%와 6wt.%로 첨가량이 증가된 경우 bright field region의 부피가 점점 증가하는 것을 알 수 있으며, 이와는 반대로 dark field의 석출물들은 Mo의 첨가량이 증가함에 따라 dendrite 폭이 줄어들었다. 다시 말하면, Mo의 첨가량 증가로 인하여 dendrite와 입도크기가 감소하고 bright field 석출물들은 그 양이 증가하는것이 관찰된다. 따라서 Stellite 합금 기지에 성장한 dark field와 bright field의 상분석을

하고자 하였으며, Fig. 4는 Stellite 6 합금에 석출한 dark field를 SEM으로 관찰한 것으로서 기지내에 성장한 석출물은 깃털(feather) 형상으로 성장하였으며, 내부기지과 탄화물을 EDX로 분석한 결과 기지는 59Co-28Cr-2W-3Ni-5Fe-3Si(wt.%), P1은 17Co-77Cr-3W-0.2Ni-2Fe-0.8Si(wt.%)의 Cr-rich carbide로 이루어져 있었다. 이때 P1은 C와 $(Cr_{0.77}Co_{0.17}M_{0.06})_7C_3$ 조성으로 구성되어 M_7C_3 탄화물을 형성하는데. 이러한 이유는 Stellite의 응고과정 중 M_7C_3 탄화물이 형성되어 (2-1)과 같이 기지내 주요 강화요소로 작용하게 된다.^{11, 12)}



3. 2 Mo이 6wt.% 첨가된 Stellite 6

Fig. 5는 Stellite 6 합금에 Mo이 6wt.% 첨가된 시편에대한 SEM과 EDX 결과를 나타낸 것이다. Stellite 6 합금에 Mo이 함유량이 증가함으로써 기지내에 더 많은 bright field가 석출하고 있다. 이 시편의 경우 기지는 58Co-25Cr-2W-2Mo-2Ni-8Fe-3Si(wt.%)로서 Co의 조성은 거의 변화가 없지만 기지내에는 잔류 Mo이 고용되어 있음을 보여주고 있다. 또한 P1(dark field)의 조성은 $(Cr_{0.67}Co_{0.2}W_{0.03}Mo_{0.05}Fe_{0.03}Si_{0.02})_7C_3$ 의 탄화물을 형성하고 있으며 P2(bright field)는 $(Cr_{0.32}Co_{0.34}W_{0.07}Mo_{0.15}M_{0.11})_6C$ 의 탄화물로서 Mo이 포함되어 있었다. 여기서 M은 나머지 잔류 원소를 나타낸다. 즉 P1은 dendrite형 M_7C_3 로서 입계상에 주로 석출하는 것을 알 수 있으며, P2는 M_7C_3 의 경계지역에 석출한 M_6C 탄화물로서 Stellite에 Mo를 8wt.% 정도 첨가할 경우는 815~980°C 정도에서 식 (2-2) 처럼 M_6C 탄화물을 형성한다.^{11, 12)}



3. 3 탄화물의 크기와 부피

앞에서 언급한 것과 같이 Stellite 6에 첨가된 Mo의 영향으로 Cr-rich 탄화물의 성장이 억제되고 새

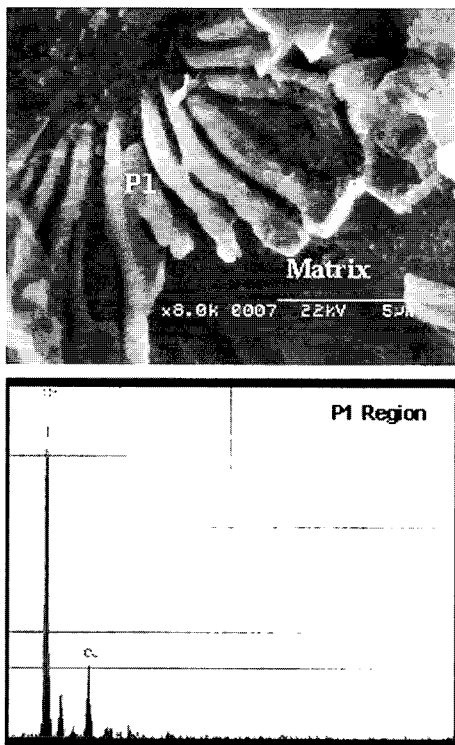


Fig. 4 SEM and EDX results of a hardfacing layer of Stellite 6.

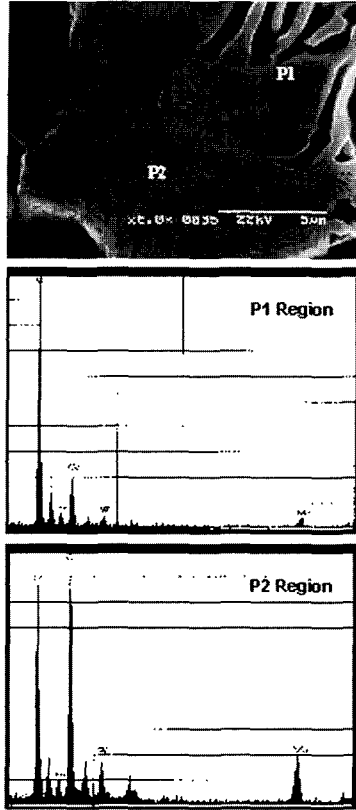


Fig. 5 SEM image and EDX results of the Stellite 6 with Mo contents of 6 wt. %.

로운 M_6C type 탄화물이 성장하게 된다. 따라서 Fig. 3의 back scattered electron image에서 보는 바와 같이 기지내에 성장한 탄화물들은 Mo의 함량이 변화됨으로써 평균입도와 부피변화를 보이고 있기 때문에 Fig. 3의 조직사진으로부터 dark field와 bright field를 Image-Pro Plus로 사용하여 평균입도와 부피변화를 환산하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 Stellite 6에 Mo의 첨가량이 증가함에 따라 M_6C 탄화물의 평균입도는 0에서 $4\mu m$ 로 증가하였고, 부피는 0에서 6.5vol.%로 증가하였다. 또한 Cr-rich 탄화물의 경우 Mo 첨가량이 증가함에 따라 평균입도는 $6.5\mu m$ 에서 $2.5\mu m$ 로 미세화되었으며, 부피는 6vol.%로 거의 변화되지 않았다. 즉 Cr-rich 탄화물의 부피 변화는 거의 없지만 Mo의 영향으로 탄화물의 성장이 억제되어 평균입도가 줄어든 반면에 M_6C 탄화물은 성장이 촉진되어 평균입도와 부피가 증가하였다.

3. 4 희석률과 경도

모재와 육성용접된 Stellite 6 합금의 경계면은 희석률의 영향으로 경도값이 변하게 되는데 본 실험에서는 $100\mu m$ 의 간격으로 미세경도를 측정하였으며

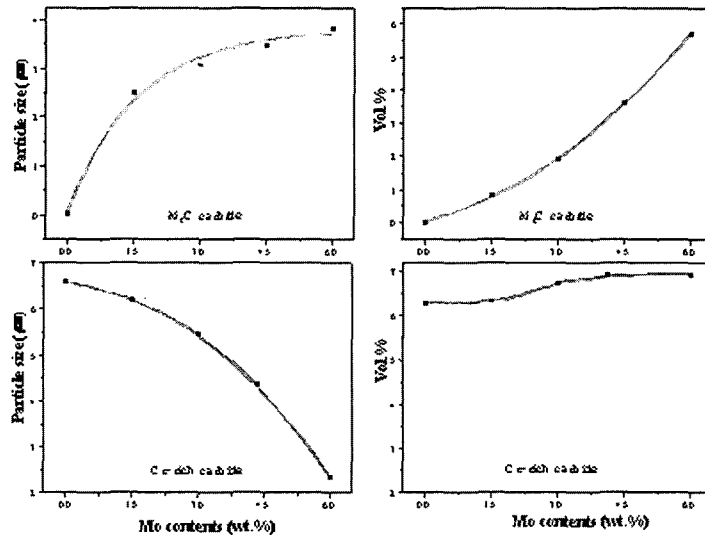


Fig. 6 Variations of average particle size and volume fraction of M_6C carbide and Cr-rich carbide with Mo contents in Stellite 6.

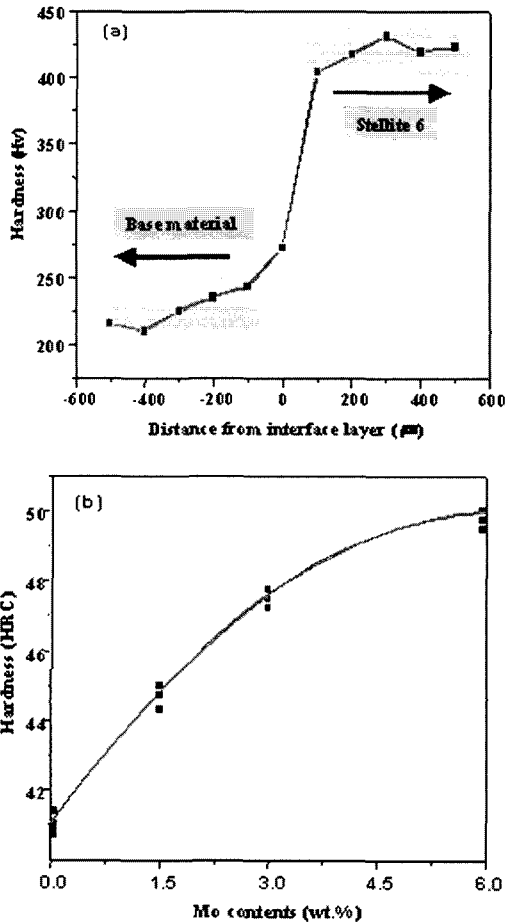


Fig. 7 Variation of micro-hardness with distance from (a) Stellite 6 / base material interface, and (b) Stellite 6 with Mo contents.

그 결과를 Fig. 7(a) 나타내었다. 계면에서 Stellite 6 합금 쪽으로 100 μ m 이내의 거리에서는 모재로부터 Fe가 육성재료의 기지내로 부분 확산되어 공정 탄화물인 Cr-rich 탄화물에 Fe가 함유된 (Cr, Fe) xCy의 조성을 가진 탄화물이 석출하게 되며, 이로 인하여 Stellite 6 합금의 고유 경도값을 나타내지 못한다. 그러나 모재로부터 200 μ m 이상 떨어진 Stellite 6 합금은 모재의 Fe가 Stellite 6 기지내로 이동이 줄어들어 공정탄화물과 기지내에 영향을 주지 못하기 때문에 Stellite 6 합금의 고유 경도값을 유지하는 것으로 판단된다.

따라서 육성용접재료는 항상 희석률을 고려하여 일정거리를 벗어난 지점에서 경도값을 측정하여야 하며, Fig. 7(b)는 Stellite 6 합금에 Mo의 함량변화에 따른 Rockwell 경도값을 나타낸 것이며, 모재로부터 육성재료 특성에 제한을 받지 않는 200 μ m의 거리 이상 떨어진 육성용접부를 측정 한 값이다. Stellite 6 합금에 Mo의 함량이 0wt.%에서 6wt.%로 증가함에 따라 HRC 값도 41에서 50까지 증가하는 것을 알 수 있는데, 이러한 현상은 Mo이 조대한 Cr-rich 탄화물의 평균입도를 감소시키고, 또한 Mo이 함유되어 있는 M₆C는 Cr-rich 탄화물과 비교하여 더욱 안정적이며 Cr-rich 탄화물만큼 충분한 경도를 지니고 있기 때문에 Stellite 6 합금과 비교하여 경도값이 증가하게 된다.

4. 결 론

본 실험에서는 PTAW법을 통하여 Stellite 6 합금에 Mo 분말을 각각 1.5wt.%, 3wt.%, 6wt.% 첨가하여 기지내에 성장한 석출물을 분석함으로써 Mo이 Stellite 6 합금에 미치는 영향에 관해서 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Stellite 6의 미세조직은 Co 기지내에 M₇C₃와 M₂₃C₆ 탄화물로 구성되어 있으며, 내부기지와 M₇C₃는 각각 59Co-28Cr-2W-3Ni-5Fe-3Si (wt.%)와 (Cr_{0.77}Co_{0.17}Mo_{0.06})₇C₃의 조성으로 구성되어 있다.

2) Mo이 6wt.% 첨가된 Stellite 6의 경우 Co 기지내에 M₇C₃와 M₆C 탄화물로 구성되어 있었으며, 내부기지는 58Co-25Cr-2W-2Mo-2Ni-8Fe-3Si (wt.%)의 조성으로 Mo이 잔류 기지내에 고용되었다. 이때 M₇C₃와 M₆C 탄화물은 각각 M(Cr_{0.67}Co_{0.2}W_{0.03}Mo_{0.05}Fe_{0.03}Si_{0.02})₇C₃와 M(Cr_{0.32}Co_{0.34}W_{0.07}Mo_{0.15}M_{0.11})₆C의 조성으로 구성되어 있었다.

3) Stellite 6 합금에 Mo이 6wt.% 까지 첨가된 시편의 경우 모재로부터 200 μ m 이상 떨어진 부분의 경

도 값은 HRC 41에서 HRC 52로 우수한 경도를 나타내었다.

4) Stellite 6 합금에 Mo의 첨가로 인하여 Cr-rich 탄화물의 평균입도는 $6.5\mu\text{m}$ 에서 $2.5\mu\text{m}$ 로 감소하였고, 부피는 6vol.%에서 7vol.%로 거의 변화가 없었으나 M_6C 탄화물의 경우 평균입도와 부피는 각각 $4\mu\text{m}$ 와 6.5vol.%로 증가하였다.

Reference

1. S. J. Kim, and K. Kim : Journal of Nuclear Materials, 288 (2001) 163
2. W. Wu and L. T. Wu : Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) 3639
3. S. H. Choo, C. K. Kim, K. G. Euh, S. H. Lee, J. Y. Jung and S. H. Ahn : J. of the Korean Inst. of Metals, 38 (2000) 1175
4. K. C. Antony : J. of Metals, Feb (1983) 52
5. L. J. Yang and N. L. Loh : Surf. Coat. Technol., 71 (1995) 196
6. S. Atamert and H. K. D. H. Bhadeshia : Metall. Trans. A, 20 (1989) 1037
7. B. C. James and E. R. James : Welding Journal, Sept., (1994) 63
8. H. J. Kim, Y. J. Kim : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 35 (1997) 515
9. V. M. Desai, C. M. Rao, T. H. Kosel and M. F. Fiove : Wear, 94 (1984) 89
10. A. J. Salivar and H. F. Lopez : Scripta Materialia, 45 (2001) 427
11. F. M. Yang, X. F. Sun, Y. P. Kang, H. R. Guan and Z. Q. Hu : Materials Letters, 49 (2001) 160
12. W. H. Jiang, X. R. Guan and Z. Q. Hu : Metallurgical and Materials Transactions A, 30A (1999) 513