

# Co-기 합금의 열처리에 의한 미세조직 및 기계적 특성변화에 관한 연구

## The Effect of Heat Treatment on the Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Co-base Materials

김기엽 · 정병호 · 안용식

Gi-Yeob Kim, Byong-Ho Jung and Yong-Sik Ahn

**Key Words** : Co-base alloy(Co기 합금), Heat treatment(열처리), Microstructure(미세조직), Hardness (경도), Toughness(인성), Fractography(파면조사)

**Abstract** : To obtain the optimal condition of heat treatment of wear-resistant alloy, hardness and Charpy V-notch test have been performed with Co-based Stellite No.4, No.6 and Tribaloy 800 alloys, following by heat treatment at the various conditions. Heat treatment at 1250°C for 1 hours caused the as-casted Tribaloy 800 with FCC crystal structure to transform to HCP structure and lamellar eutectic structure was disappeared, which did not influence on the hardness. Aging at 800°C for 20 hours, following by 1250°C for 2 hours heat treatment has enhanced hardness significantly, which is due to the precipitation of large amounts of Laves-phase. The hardness of Stellite alloys was increased by the aging at 800°C to 5 hours, and was nearly constant by the aging over 5 hours. The toughness of Stellite alloys was a few influenced by the aging treatment.

### 1. 서 론

Sleeve/bush, 금형 및 valve 등 무윤활 또는 고온을 포함한 마모분야에 주로 사용되는 Co기 합금의 가장 중요한 요구특성은 우수한 내마모성 및 내식성이지만 이러한 요구특성이 충족되더라도 구조물로 사용되기 위해서는 우수한 내충격성 역시 필수적으로 요구된다. 현재 널리 사용되고 있는 Co기 주조합금인 Stellite No.4 와 Tribaloy 800 등은 다량의 석출물과 금속간화합물 등을 포함하고 있기 때문에 경도가 매우 높아 내마모성은 우수하나, 충격특성이 나쁠 경우 구조용으로 사용할 때 치명적인 결점이 되므로, 이에 대한 연구가 필수적으로 행해져야 한다.

일반적인 Stellite합금은 Co-30%Cr-W(4-17%)-C(1-3.2%)의 4성분계로 되어 있으며 고온에서 유효되지 않는 곳의 내마모용 재료로서 주로 사용되고 있다. 이 합금은 내마모용 부품으로 오랜 기간

동안 사용되어 왔으며 함유된 성분이 단순함에도 불구하고 물리야금학적인 특성은 아직 덜 알려져 있다. Silence<sup>1)</sup>는 여러 가지 Stellite합금들의 미세구조를 정량적으로 조사하여 이 합금들의 미세구조는 공통적으로 Co-Cr-W matrix에서 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>와 M<sub>6</sub>C형태의 탄화물을 함유하고 있으며 이러한 상들의 상대적인 함량은 Cr, W, C등의 함량에 의존한다는 것을 관찰하였다.

Stellite 합금은 탄소성분함량에 따라 아공정(C<2%)과 과공정(C>2.5%)으로 나뉘어 지며, 이중 Stellite #6합금은 전형적인 아공정 주조조직을 가지고 있다. 이 합금에서 dendrite 형태로 성장한 초정 고용물인 matrix사이에 즉 interdendrite에 탄화물이 석출되어 있는 상태이다. 또한 Stellite #6합금의 경우는 열간가공되면 다른 형태의 조직이 되는데 이 조직은 fine-grained matrix내에 비교적 조대한 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>탄화물이 입내에 균일하게 분포되어 있는 상태이며 Haynes합금 No.6B로 알려져 있다<sup>2)</sup>. Co-Cr-W/Mo-Ni/Fe-C합금계의 경우 W, Ni을 Mo, Fe와 치환하면 Matrix성분은 약간 변화하나 그 특성은 커다란 변화가 없다고 알려져 있다<sup>2)</sup>. Co 기지에 20%Cr과 16%이상의 Mo을 함유하는

접수일 : 2001년 3월 19일  
김기엽 : 부경대학교 재료공학과 대학원  
정병호, 안용식 : 부경대학교 재료공학부

Table 1 Composition of Co-base alloys

Alloy	Cr	C	W	Mo	Ni	Si	Fe	Mn	Co
S-6	28	1.0	5	-	max 3.0	1.0	max. 2.5	1.0	bal.
S-4	31.5	1.0	14	-	max. 2.0	1.0	max. 2.0	1.0	bal.
T-800	17	max 0.1	-	28	max. 3.0	3.2	max. 3.0	-	bal.

Co-Cr-Mo계인 Tribaloy합금의 주조조직은 작은 금속간화합물입자가 분산된 Co-고용체의 공정합금임이 보고되었다<sup>3)</sup>. Tribaloy합금의 경도는 초석 Laves상과 matrix의 경도 및 체적분율에 의해서 결정되어진다. 즉 Arc melted alloy와 같이 주조시 냉각속도가 빠를수록 초석 Laves의 분율이 상승하여 경도가 상승하고, ductility와 인장강도는 matrix의 fcc분율이 증가할수록 증가한다고 보고되었다<sup>4)</sup>. As-cast 상태에서 Co고용체인 Tribaloy합금의 기지조직은 이전의 연구<sup>5,6)</sup>에서 순수한 fcc인 것으로 알고 있었으나, 그 후 여러 연구<sup>7,9)</sup>에 의해 fcc와 hcp가 혼합된 상태인 것으로 밝혀졌다. Halstead<sup>7)</sup>는 주조조직을 1250°C에서 2시간 열처리하면 기지는 완전한 fcc구조를 가지게 된다고 하였다. 그러나 각각의 용도에 따라 최적의 특성을 가지는 합금을 제조하기 위해서는 열처리 후의 미세조직변화와 이에 따른 기계적성질을 체계적으로 조사, 연구하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 Tribaloy 800합금과 Stellite #4 및 #6합금을 가지고 다양한 방법으로 열처리하여 경도 및 충격인성의 변화를 관찰하였으며 이것들을 미세조직의 변화와 비교, 고찰하였다.

## 2. 실험방법

Tribaloy 800(이하 T-800), Stellite No.4(이하 S-4)와 Stellite No.6(이하 S-6)는 금형주조에 의해 주문제조하였으며 합금성분은 도표 1과 같다. Tribaloy 800은 크게 두가지 방법으로 나누어 열처리하였다. 첫째는 Co-고용체가 fcc구조를 가진다고 알려져 있는<sup>10)</sup> 1250°C에서 2시간 동안 가열한 후 급냉시키는 것인데, 가열시 승온속도는 10°C/min이었고 냉각시에는 고압질소를 로내에 취입하였다. 가열부터 냉각의 전과정 동안 로 내부는 질소분위기를 유지하였으며 냉각속도는 대략 50°C/sec이었다. 두번째는 Co-고용체가 hcp구조를 나타낸다고 알려져 있는<sup>10)</sup> 온도범위인 700°C, 800°C

의 온도에서 20시간 동안 공기분위기에서 유지한 후 수냉하였다. 이 온도에서의 열처리조직은 Laves-상과 단단한 금속간화합물 입자가 분산되어 있는 hcp구조의 Co-고용체인 것으로 알려져 있다. Tribaloy합금의 열처리과정과 이에 따른 시편의 명칭을 table 2에 나타내었다. Stellite 합금의 경우 높은 경도는 근본적으로 Cr과 W를 주체로 내부에 석출하는 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>석출물에 의한 것이고, 이러한 탄화물의 분포 및 morphology가 합금의 경도 및 기계적성질에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 탄화물의 성장속도가 비교적 빠른 것으로 알려진 700, 800°C의 온도에서 각각 5시간부터 최대 70시간까지 공기분위기에서 시효 열처리한 후 수냉하였다.

경도시험은 Rockwell C-scale로서 하였으며, 시료의 중심부를 5회 이상 측정한 후 평균값을 취하였다. 경도시험시 하중은 150Kg이었다. 충격시험을 위해 55x10x10mm 크기의 Sharpy V-notch 충격시편을 제작하였으며, 각각의 조건으로 열처리된 시편을 충격하중 30Kg으로 시험하였다.

Tribaloy 및 S-6, S-4합금의 미세조직은 광학현미경 및 SEM을 이용하였고 관찰용 시료는 표면을 연마한 후 100ml의 증류수에 5g의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 용액에서 약 1.5V 전압으로 양극전해에 침을 실시하였다. 충격파면은 파면을 초음파세척 후 주사식전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

Table 2 Heat treatment of Tribaloy-800 alloys

Specimen No.	Heat Treatment
T1(Tribaloy)	As-cast
T2	As-cast + 800°C, 20hr
T3	1250°C, 2hr
T4	1250°C, 2hr + 800°C, 20hr

### 3. 결과 및 고찰

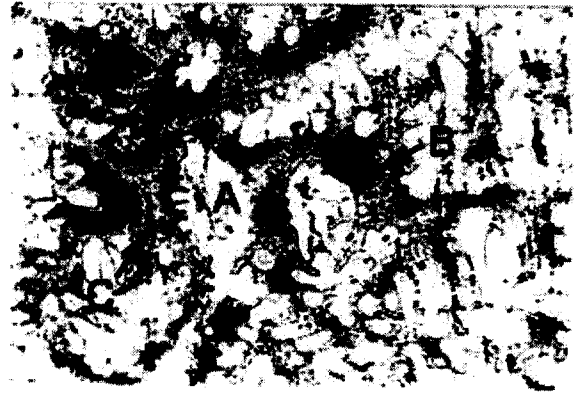
#### 3.1 시료의 조직관찰

##### 3.1.1 Tribaloy 800

그림 1(a)는 Tribaloy 800합금의 주조(as-casted) 조직을 나타내고 있으며 조직은 크게 3부분으로 나뉘어 진다. 조직내에서 밝은색의 조대한 primary dendrite를 형성하고 있는 부분(표시A)은 Laves상이며 이 상의 구조는 C14 또는  $MgZn_2$ -type의  $Mo(Co, Si)_2$ 이다. Laves상의 주위에 검은색을 띄고 있는 곳(표시B)은 Laves상과 fcc결정구조를 가진 Co-고용체와의 lamellar eutectic이고, 약간 어두운 회색을 띄고 있는 기지조직표시(C)은 hcp구조의 Co-고용체를 나타내고 있다. 주조조직의 경우 냉각 속도가 느리면 fcc구조의 Co-고용체가 발생하지 않으므로 lamellar eutectic이 발생하지 않는다고 알려져 있으나<sup>4)</sup>, 본 연구에 사용된 시료는 금형주조에 의해 냉각속도가 다소 빨랐기 때문에 미세조직상에 많은 lamellar eutectic이 관찰되고 있다. Eutectic을 형성하는 Co-고용체는 fcc구조이고 matrix의 Co-고용체 부분은 hcp구조로서, 이러한 상태는 800°C, 20시간 열처리하면 그림 1(b)에서와 같이 lamellar eutectic의 대부분 사라지고 기지조직은 hcp가 된다. 그림에서는 열처리 후 Laves상의 크기가 증가하고 lamellar상태의 기지조직이 분해되어 기지내에 일부 Laves상이 구상으로 석출되어 있다.

그림 1(c)는 1250°C, 2시간 열처리한 시편의 조직을 보여주고 있다. 1250°C, 2시간 열처리하면 이미 알려져 있는 바와 같이<sup>5)</sup> 기지조직은 FCC 결정구조로 변화하게 되며 이러한 고용체의 변태는 광학현미경으로는 구분이 되지 않고 있다. 그러나 그림 1(c)에서 보면 주조조직(그림 1(a))에 있던 lamellar eutectic조직이 완전히 사라진 것을 알 수 있으며 기지조직에 약간의 구형 Laves입자가 존재하고 있다.

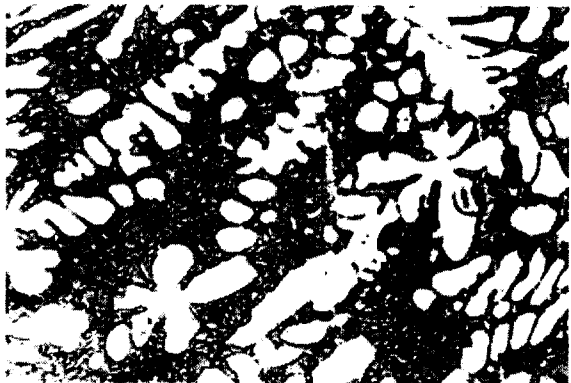
그림 1(d)는 1250°C, 2시간 열처리 후 연속하여 800°C에서 20시간 열처리한 조직을 나타내고 있으며 여기서 Laves상의 분율 및 크기는 주조조직과 큰 변화가 없으나 기지조직내에서 미세하게 균일하게 석출되어 있는 Laves상의 석출물을 관찰할 수 있다. 1250°C에서 2시간 열처리하면 기지는 완전한 FCC구조를 가지게 되고, 이러한 조직을 다시 800°C 부근에서 열처리하면 FCC구조를 가진 기지조직이 다시 HCP구조로 변태하는 것으로 알려져 있고<sup>3)</sup>, 기지조직은 그림 1(d)에서와 같이 많은 미세한 Laves-상의 석출물이 발생한다.



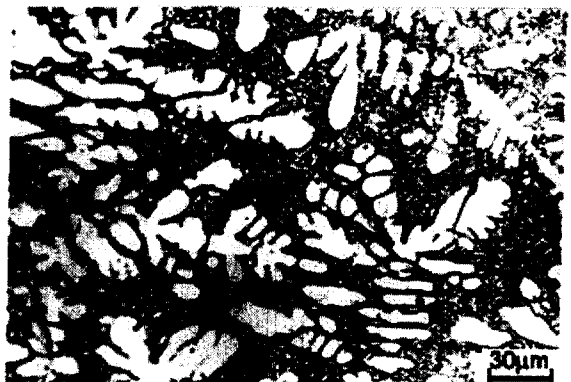
(a) As-cast



(b) 800°C, 20hr



(c) 1250°C, 2hr

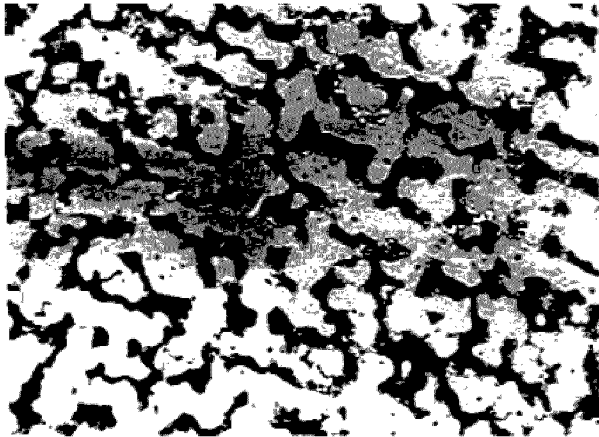


(d) 1250°C, 2hr + 800°C, 20hr

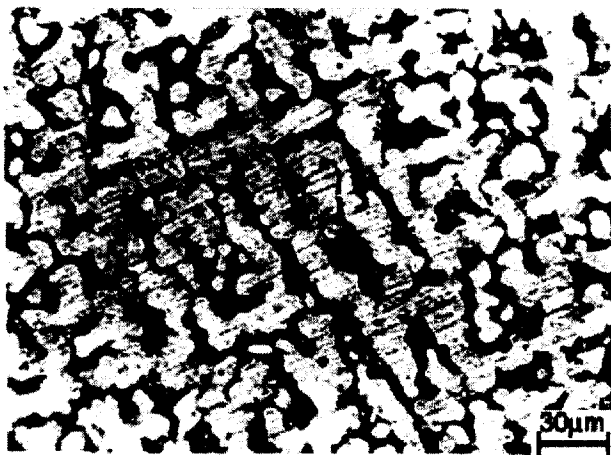
Fig. 1 Microstructures of Tribaloy 800 according to various heat treatments conditions

3.1.2 Stellite No.4와 Stellite No.6

Fig.2(a)는 S-4합금의 주조조직을 나타내고 있으며 알려진 바와 같이<sup>11)</sup> dendrite상으로 성장한 Co-기지조직의 interdendrite에서 석출물의 공정조직이 망상으로 형성되어 있다. 이 때의 기지조직은 hcp 결정구조를 가지고 있으며 석출물은 Cr을 주체로 하는  $M_7C_3$ 임이 이미 증명되었다<sup>11)</sup>. Fig. 2(b)는 주조조직을 700°C에서 70시간 aging처리 후의 조직을 나타내고 있는데 여기서는 망상의 석출물의 색이 더욱 짙어지고 기지조직도 역시 약간 어두운 색으로 변화한 사실을 알 수 있다. 이것은 기지내의 많은 미세한  $M_7C_3$ ,  $M_6C$ 형태의 석출물이 석출하기 때문으로 알려져 있으며<sup>9)</sup> 이러한 석출물들은 크기가 너무 미세하여 광학현미경으로는 관찰이 불가능하다.



(a) As-cast



(b) 700°C, 70hr

Fig. 2 Microstructures of Stellite No.4 after various heat treatments.

Fig.3(a)는 Stellite No.6의 주조조직을 보여주고 있으며 여기서도 Fig.2(a)와 같은 망상의 석출물을 관찰할 수 있다. 이 조직이 S-4의 조직과 다른 점은 첫째 망상조직이 조대하고 체적분율도 다소 높아 Fig.2(a)의 S-4에서는 단속망상이었던 것에 반해 S-6(Fig.3(a))에서는 연속망상으로 되어 있는 것과, 둘째 S-4의 주조조직에서는 망상으로 되어 있던 공정 lamellar 구조가 너무 미세하여 광학현미경상으로는 구별할 수 없었으나 Fig. 3(a)의 S-6에서는 망상조직 자체가 석출물과 Co-고용체의 lamellar구조로 되어 있음이 뚜렷히 나타난다는 점이다. Fig. 3(b)는 역시 주조조직을 700°C에서 70시간 aging처리 후의 조직을 나타내고 있는데 여기서는 lamellar를 구성하고 있는 망상조직내에서 석출물이 사라지고 고용체에 더욱 많은 석출물이 나타나고 있다.

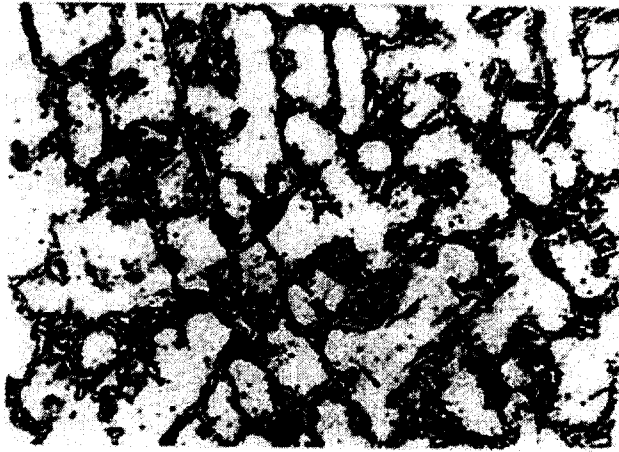
3.2 경도값에 미치는 열처리조건의 영향

Table 3은 각각의 방법으로 열처리한 Tribaloy 800의 경도값을 나타내고 있으며 주조상태와 1250°C에서 2시간 동안 열처리한 시편은 둘의 결정조직이 변화하였음에도 불구하고 경도값이 거의 같으며, 두 시편 모두 800°C에서 2시간 열처리한 후의 경도가 상승하였음을 알 수 있다.

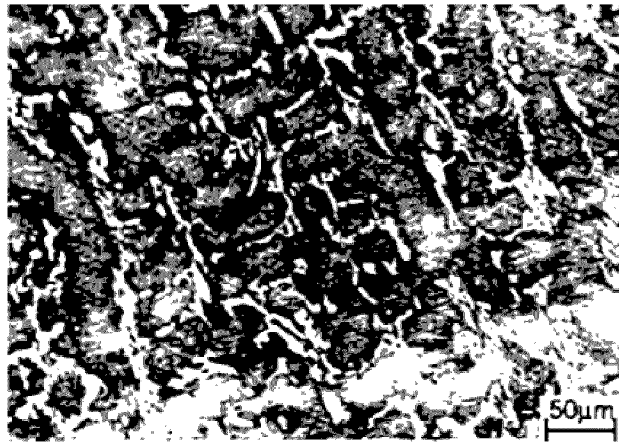
Halstead<sup>7)</sup>는 주조조직을 800°C, 20시간 열처리하면 최대경도가 나타난다고 보고하였다. 실제 본 연구에서 800°C 열처리 동안에 Laves상의 성분 및 형상은 전혀 변화하지 않았으므로 800°C에서 20시간 열처리에 의해 상승한 경도값은 Laves상에 의한 영향이 아니고 다음의 두가지 원인으로 요약된다. 즉, 첫째는 기지 중 일부가 FCC→HCP변태를 하였기 때문이고 둘째는 matrix내에 발생한 석출물 때문이다<sup>10)</sup>.

Table 3 Hardness of Tribaloy 800 after various heat treatments

Spec.	Heat treatment (T-800)	HRC [Kg/mm <sup>2</sup> ]
T-1	As-cast	53.8
T-2	As-casted + 800°C, 20hr	58.7
T-3	1250°C, 2hr	54.6
T-4	1250°C, 2hr + 800°C, 20hr	59.1



(a) As-cast

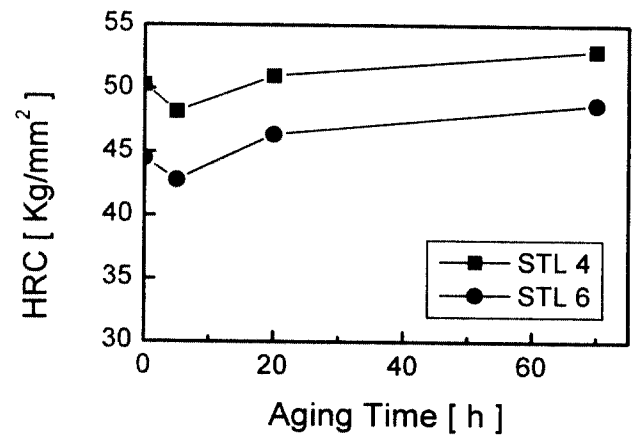


(b) 700°C, 70hr

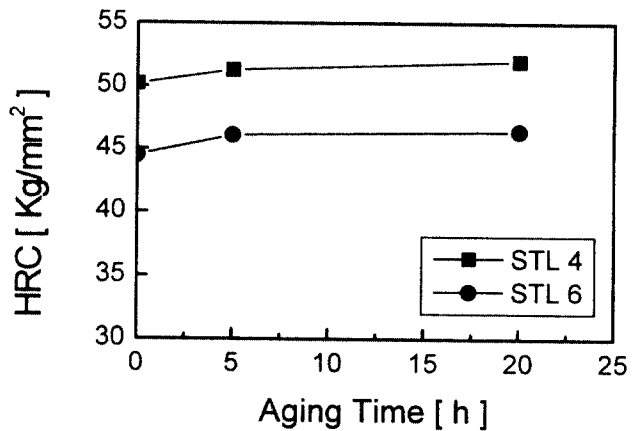
Fig. 3 Microstructures of Stellite No.6 after various heat treatments.

각 시편의 800°C, 20시간 열처리 이후 기지의 구상화된 Laves상은 Fig.1(b)의 현미경관찰에서 잘 나타나 있다. 1250°C에서 2시간 열처리한 시편(T-3)의 경우 경도값은 약간 증가하였으나 뚜렷한 변화를 나타내지 않고 있으며, 이것을 조직관찰(Fig. 1(c))에서 나타난 바와 비교하면 이 온도구간에서 lamellar eutectic이 분해하였고 기지조직이 FCC로 변태하였기 때문에 경도의 감소요인이 발생하였다고 생각되나, 기지조직내에 많은 구상의 Laves-상의 석출물이 발생하였기 때문에 이것이 경도상승 효과를 가져와 두가지 효과가 서로 상쇄되어 경도에 그다지 큰 영향을 주지 않은 것으로 사료된다. 또한 1250°C에서 2시간 열처리 후, 800°C에서 20시간 시효한 시편(T-4)의 경도값이 가장 높았는데 이것은 HCP구조로 변태한 기지조직과 기지내에 석출한 구상의 미세한 Laves-상 때문이라고 사료된다.

Stellite합금의 높은 경도는 근본적으로 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 석출탄화물에 의한 것이고 따라서 탄화물의 분포 및 형상이 이 합금의 경도에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. Fig.4(a,b)에서는 S-6와 S-4합금의 경도값을 700°C, 800°C에서의 시효시간에 따라 도시하였다. 전체적으로 S-4합금이 S-6합금보다 HRC 5(Kg/mm<sup>2</sup>)정도 경도값이 높으며 열처리 후 나타나는 경도의 증감현상은 두 합금 모두에서 동일한 양상을 나타내고 있다. 즉 800°C 시효시 두 합금 모두 경도값은 5시간 시효 후 약간 증가하였다가 5시간 이후에는 변화하지 않고 있다. 700°C의 경우에는 시효시간 5시간이 될 때까지 경도가 감소하다가 이후 서서히 증가하고 있다. 700°C 시효의 경우 두 합금 모두에서 5시간까지 경도가 약간 감소하였는데 이것은 이 시간 동안 망상의 공정조직이 분해하였기 때문이라고 여겨지며 이 시간 이후에는 기지에 탄화물이 석출하므로 다시 경도값이 다시 상승한 것으로 사료된다.



(a) Aging Temperature of 700°C



(b) Aging temperature of 800°C

Fig. 4 Influence of aging time on the hardness of Stellite alloys

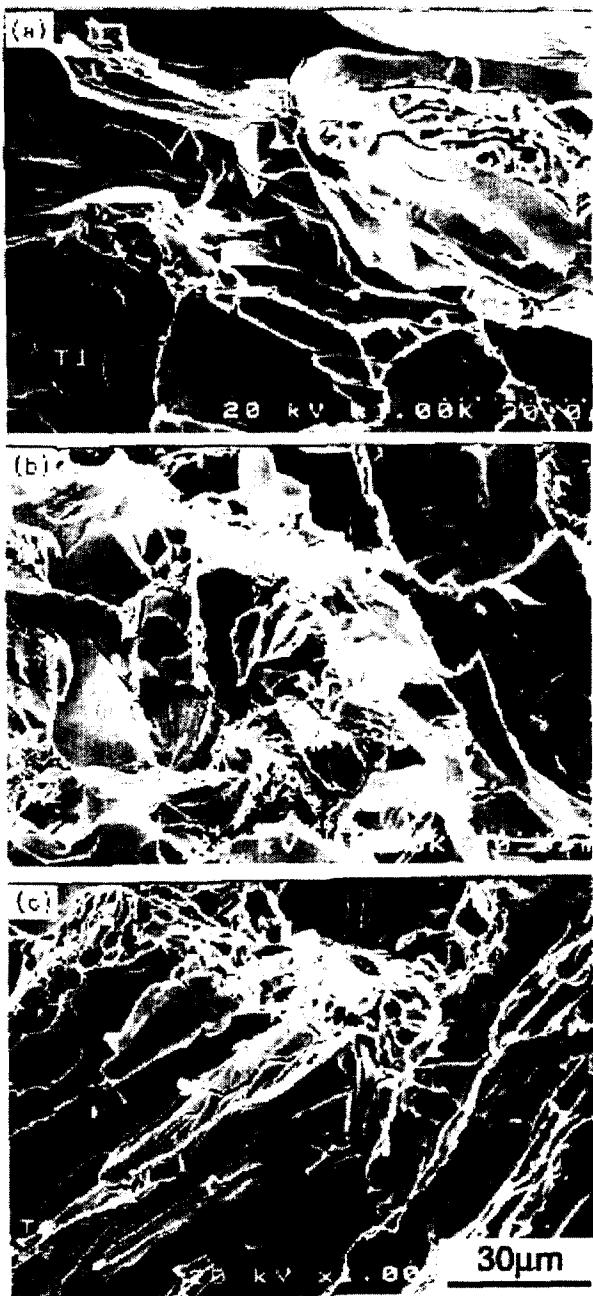


Fig. 5 SEM fractographs of the fractured Charpy V-notched specimen of Triballoy 800 alloy with various heat treatments.

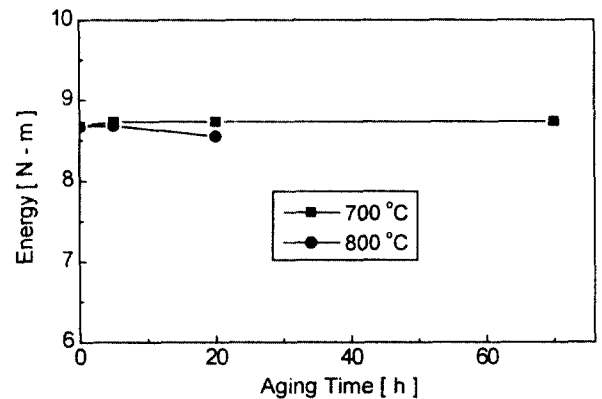
- (a) As-cast
- (b) 800°C, 20hr
- (c) 1250°C, 2hr + 800°C, 20hr

### 3.3 충격값에 미치는 열처리조건의 영향

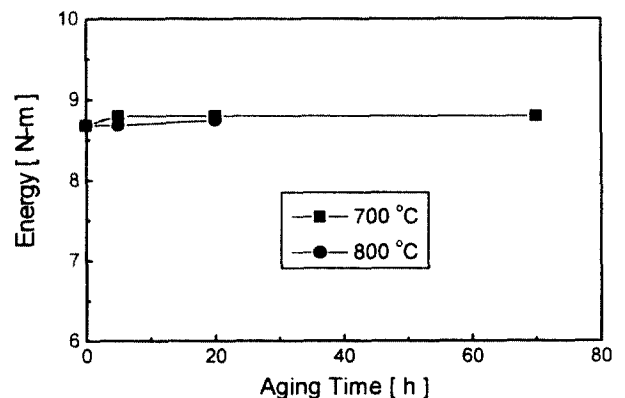
각각의 열처리된 시편을 가지고 Charpy V-notch test를 실시하였다. T-800시편의 경우 전체적으로 1.6 N-m 정도의 낮은 충격에너지값을 나타내었으며 열처리조건에 전혀 영향을 받지 않았다. 즉 T-800의 경우 열처리에 의해 경도값은

약간의 영향을 받았지만 전체적으로 충격에너지가 너무 낮아 충격인성을 향상시킬 수는 없었다. Fig. 5는 충격파면을 나타내고 있는데 파면은 벽개된 조대한 Laves상의 사이에 전단파괴가 발생한 기지 고용체로 구성된 전형적인 취성파괴의 형상을 나타내고 있다. 이것은 800°C, 20시간 열처리한 Fig.5(b) 파면사진에서도 유사한 양상을 나타내고 있으며, 1250°C, 2시간 + 800°C, 20시간 열처리한 Fig.5(c)에서는 조정 Laves상의 크기가 약간 감소하고 기지조직에 구형의 Laves상이 2차석출하였기 때문에 기지조직에서도 소형의 벽개 facet이 많이 관찰되고 있다.

S-4 및 S-6의 경우 700°C 및 800°C의 aging 열처리를 한 결과 Fig.6에서와 같이 충격에너지값이 거의 변화하지 않았다. 즉 Stellite합금의 경우 700°C 및 800°C 열처리시 Fig.4에서 나타난 경도값의 상승에도 불구하고 충격값은 영향을 받지 않았다. S-6합금의 경우 파면을 관찰하면 (Fig.7) 열처리에 관계없이 전형적인 벽개에 의한 lamellar tearing을 나타내고 있으며 이것은 HCP구조인 기지조직이 심한 방향성을 가지고 있기 때문이다.



(a) Stellite No.4



(b) Stellite No.6

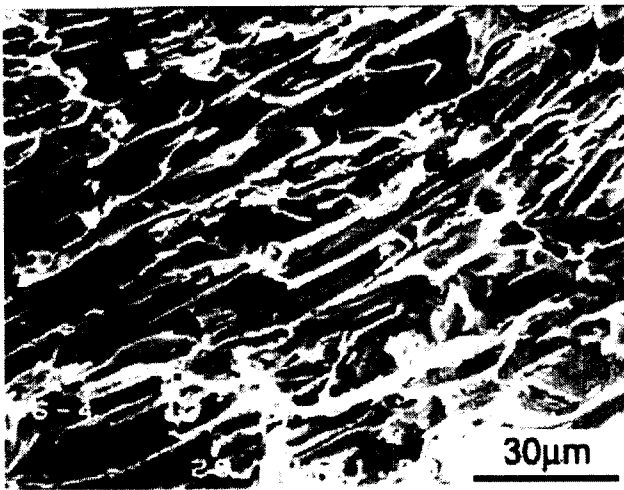
Fig. 6 The result of Charpy V-notch Test

S-4합금의 파면은 S-6합금보다 전단파면이 다소 미세하고 전단면의 경계를 이루는 망상의 공정조직은 커다란 전단능선을 이루고 있었다. 즉 S-4합금에서도 파괴시 기지조직이 벽개에 의한 lamellar tearing이 발생하였고 기지조직을 둘러싸고 있는 망상의 공정 조직은 전단파괴가 발생하였다.

이러한 파괴양상을 700°C에서는 60시간 aging 후의 파면에서도 유사하나 여기서는 기지에 많은 미세한 석출물이 존재하던 관계로 기지의 벽개방향이 길게 연결되어 있지 않고 의벽개와 유사한 미세한 형상을 띄고 있는 곳도 관찰되었다.



(a) As-cast condition



(b) After 700°C, 70hr

Fig. 7 SEM fractographs of the fractured Charpy V-notched specimen of Stellite No.6 alloys

#### 4. 결 론

본 연구의 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. Tribaloy 800합금을 1250°C에서 2시간 열처리하면 미세조직 내의 기지조직은 대부분 fcc에서 hcp로 변화하고 lamellar eutectic조직이 없어지지만 경도값의 변화는 별로 나타나지 않는다. 그러나 주조조직 또는 1250°C, 2시간 열처리한 합금을 800°C에서 20시간 열처리하면 기지조직에서 많은 구형의 Laves-상 석출물이 나타나 경도값이 상승한다.
2. Stellite No.6와 Stellite No.4합금을 800°C에서 시효열처리를 실시하면 초기 5시간 후 약간의 경도상승이 발생하나 이 후 시효시간이 경과하여도 경도값은 상승하지 않았으며 전체적으로 Stellite #4합금의 경도값이 더 높았다.
3. Tribaloy 800, Stellite No.6 및 Stellite No. 4합금을 위의 열처리 조건으로 열처리하여도 충격치의 변화는 별로 나타나지 않으며, 충격인성값은 Tribaloy 800이 가장 낮고, 두 종류의 Stellite합금은 경도값의 차이에도 불구하고 유사한 값을 나타내었다.

#### 후 기

이 논문은 1998년도 부경대학교 기성회 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. W. L. Silence, "Effect of Structure on Wear Resistance of Co-, Fe-, and Ni- base Alloys", *Wear of Materials*, ASME, 1977
2. K. C. Antony, "Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys", *Journal of Metals*, Feb. pp. 523, 1983
3. G. Bouguet and B. Dubois : *Scr. Metall.*, 12, pp. 1079, 1978
4. E. R. Thompson and F. D. Lemkey, "Un-directional Solidification of Co-Cr-C Mono-variant Eutectic Alloys", *Met Trans*, Vol. 1, pp. 2799, 1970
5. A. Frenk and W. Kurz, "Microstructural effects on the sliding wear resistance of a cobalt-based alloy", *Wear*, 174, pp81, 1994
6. D.P. Ferris and J. Walraedt, *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, vol. 11, pp. 179, 1975

7. A. Halstead and R. D. Rawlings, "The fracture behavior of two Co-Mo-Cr-Si wear resistant alloys (Triballoys)", J. of Materials Science, vol. 20, pp. 1248, 1985
8. A. F. Giamei et al., Cobalt, vol. 40, pp. 140, 1968
9. H. Bibring and R. Graff, Compt. Rend., 252 pp. 4160, 1961
10. H. Berns and F. Wendle, "Microstructure and Properties of CoCr29W (Stellite 6) in the As cast, forged and Powder Metallurgical Conditions", Proc. 2nd. Int. Conf. on Cobalt, Venice, Sept., pp. 292, 1985