

Fe-Cr-Ni-Si-C계 경면처리 합금의 Cavitation Erosion 저항성에 미치는 Vanadium 첨가의 영향

김경오, 김준기, 장세기*, 김선진, 강성군

한양대학교 공과대학 재료공학과, *POSCO 기술연구소

Effect of Vanadium Addition on the Cavitation Erosion Resistance of Fe-Cr-Ni-Si-C Hardfacing Alloy

K. O. Kim, J. K. Kim, S. K. Chang* S. J. Kim and S. G. Kang

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791 Korea

*Technical Research Lab., POSCO, P.O. BOX 36, Pohang 790-785, Korea

Abstract

The influences of vanadium addition on the cavitation erosion resistance of Fe-Cr-Ni-Si-C hardfacing alloy were investigated using a vibratory apparatus up to 30 hrs. It was shown that 1wt.%V additioned alloy improved the resistance to cavitation damage. However, further increase in V content up to 2wt.% reduced the cavitation erosion resistance. It was considered that the addition of V developed the cavitation erosion resistance by reducing the stacking fault energy of Fe-Cr-Ni-Si-C alloy. However, the further increase in V content seemed to reduce the cavitation erosion resistance by increasing the matrix/carbide interfacial area, which was the preferential sites of the cavitation damage.

1. 서 론

원자력발전소 1차계통내 밸브의 경면처리(hardfacing)에 사용되는 재료는 90~343°C의 고온과 5~30ksi의 높은 접촉응력 환경에서 사용되기 때문에 우수한 내마모성과 내식성이 요구된다. 특히 역류방지용 스윙체크밸브 및 유량조절용 글로브밸브는 급격한 압력의 변화가 일어나는 환경에서 사용되기 때문에 cavitation erosion에 의한 손실이 주로 발생되며 이로 인한 손실량은 게이트밸브

등에서의 sliding 마모손실량보다 많은 것으로 보고되고 있어^{1,2)} 우수한 cavitation erosion 저항성이 요구된다.

현재 1차계통내 밸브의 경면처리용 재료로 사용되고 있는 Co계 Stellite 합금은 내마모성, 내식성이 우수할 뿐만 아니라 cavitation erosion에 대한 저항성도 우수한 것으로 알려져 있다³⁾. 그러나 Co가 원자력발전소 1차계통의 방사선장을 형성하는 주요 원소로 알려지면서 Stellite 합금을 대체할 수 있는 Fe계 경면처리용 합금을 개발하려는 연

구가 진행되고 있다²⁾. 이러한 Fe계 경면처리용 합금의 개발은 적층결합에너지를 낮춤으로써 전위의 교차슬립을 억제하여 표면을 경화시키고, 소성변형을 억제하여 마모저항성을 향상시키려는 방법으로 연구가 진행되고 있다.

한편 이러한 낮은 적층결합에너지는 cavitation erosion에 있어서 기포의 파열에 의한 압축응력을 변형유도상변태 (strain-induced transformation) 나 쌍정에 의한 변형으로 흡수함으로써 크랙의 생성 및 전파를 억제하여 cavitation erosion에 대한 저항성을 향상시키는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 가장 유력한 Fe계 경면처리용 합금인 NOREM 02⁵⁾의 경우 N을 첨가하여 낮은 적층결합에너지와 변형유도상변태에 의해 우수한 마모저항성을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 NOREM 02도 cavitation erosion 환경에서는 변형유도상변태가 발생하지 않아 Stellite 합금에 비해 낮은 cavitation erosion 저항성을 보이는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

한편 V은 Fe계 합금의 적층결합에너지를 감소시키는 원소⁷⁾로 알려져 있으며 V을 주요 합금원소로 이용하는 Elmax⁸⁾의 경우 상온에서 NOREM 02보다 우수한 내마모성을 갖는 것으로 보고되어 있다. 그러나 Elmax의 cavitation erosion 저항성과 이에 미치는 V의 영향에 대해서는 알려진 바가 없는 상태이다. 본 연구에서는 2wt.%까지 V을 첨가한 Fe-Cr-Ni-Si-C계 오스테나이트강에 대하여 V의 첨가가 합금의 미세조직과 cavitation erosion 저항성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제조

Fe-Cr-Ni-Si-C계 합금의 cavitation erosion 저항성에 미치는 V의 영향을 조사하기 위하여 V의 첨가량을 0, 1, 2 wt.%로 변화시킨 시편을 아르곤

분위기에서 진공 아크 용융 방법으로 제조하였다. 균일한 화학적 조성을 얻기 위하여 5회 이상 재용융하였으며 용융된 후 시편은 chilled copper mold에 drop casting하여 지름 20mm, 높이 15mm 크기의 주물로 제조하였다. Table 1에 ICP 및 C/S 분석기를 이용하여 측정된 시편의 화학적 조성을 나타내었다. 제조된 시편은 지름 15.9mm, 높이 7mm 크기의 버틴 형태의 시험시편으로 가공되었으며 SiC 연마지로 #2000까지 연마하여 시험전 초기 표면조도 Ra가 0.02 μ m이하가 되도록 하였다.

2.2 Cavitation erosion 시험

Cavitation erosion 시험은 ASTM 32-92 규격⁹⁾에 따라 제작된 vibratory type 장치에서 이루어졌으며 Fig. 1에 실험장치의 개략도가 나타나 있다. 시험장치에 사용된 초음파 진동자의 공진진동수는 20kHz, 진동진폭은 exponent type의 horn

Table 1 Chemical composition of specimens (wt. %)

| | Fe | Cr | Ni | Si | C | V | Al |
|-------------------------|------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe-20Cr-8Ni-1Si-0.9C | bal. | 19.3433 | 8.2608 | 0.9760 | 0.9615 | - | 0.0311 |
| Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-1V | bal. | 15.7434 | 7.9391 | 0.8106 | 0.9096 | 1.0314 | 0.0654 |
| Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-2V | bal. | 15.8442 | 8.0003 | 0.7630 | 0.9122 | 1.9835 | 0.0352 |

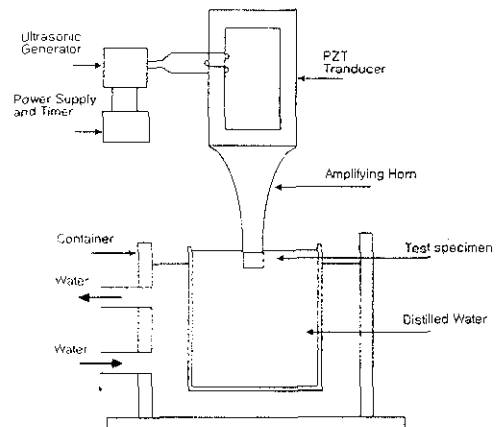


Fig. 1 Scheme of vibratory cavitation erosion tester

을 사용하여 45~70 μm 로 증폭되도록 하였다. 실험에 사용된 용액은 비저항이 5M $\Omega\cdot\text{cm}$ 이상인 증류수를 사용하였으며 시편과 horn 끝부분이 약 12mm 정도 증류수 속에 잠긴 상태에서 온도가 25 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지할 수 있도록 냉각수를 순환시켰다.

Cavitation erosion 시험은 시편을 horn 끝에 epoxy로 부착하여 30시간까지 시행되었으며 실험 전, 후의 무게변화가 microbalance로 측정된 후 단위 면적당 무게감소(mg/cm 2)로 환산되어 시간에 따른 cavitation erosion 손실량으로 나타내었다.

2.3 상분석 및 cavitation erosion 거동 분석

Fe-Cr-Ni-Si-C-xV (x=0, 1, 2 wt.%) 합금의 전해연마한 시편을 X-선 회절로 분석하였다. 전해연마에 사용된 전해액은 메틸 알코올, 10% HCl이었으며 상온에서 3V의 전압을 가해주었다. 또한 기계적 연마가 시편의 표면 조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 시편의 시험전 표면과 전해에칭을 한 표면을 각각 X-선 회절과 SEM으로 분석하였다. 전해에칭에 사용된 전해액은 상온으로 증류수 100ml에 과황산암모늄((NH $_4$) $_2$ S $_2$ O $_8$) 10g이 첨가된 용액으로 에칭시 5V의 전압이 가해졌다. 또한 V 첨가가 cavitation erosion 저항성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 실험 전, 후의 시편의 표면을 SEM으로 관찰하였으며 기지상 및 탄화물의 화학적 조성을 EDS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시편의 미세구조 분석

전해연마한 Fe-Cr-Ni-Si-C-xV (x=0, 1, 2 wt.%) 시편의 XRD 상분석 결과와 SEM으로 관찰한 미세조직을 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. V이 첨가되지 않은 합금의 경우 Fig. 2-(a)의 XRD 상분석 결과 fcc 결정구조의 오스테나이트상과 hcp 결정구조의 M $_7$ C $_3$ 탄화물이 생성된 것을 알 수 있

었다. 이들은 Fig. 3-(a)에서 오스테나이트 기지상과 층상구조의 공정탄화물로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 미세조직은 Fe-Cr-C 합금의 전형적인 미세조직으로 초정 오스테나이트상이 생성된 다음에 오스테나이트상 + M $_7$ C $_3$ 의 공정조직이 생성되는 과정을 거치는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

V을 1wt.%, 2wt.% 첨가한 합금은 Fig. 2-(b), (c)와 Fig. 3-(b), (c)에 나타낸 미세조직과 상분석 결과, V을 첨가하지 않은 시편과 동일한 상 및 미세조직을 갖는 것을 볼 수 있었다. 그러나 Fig.

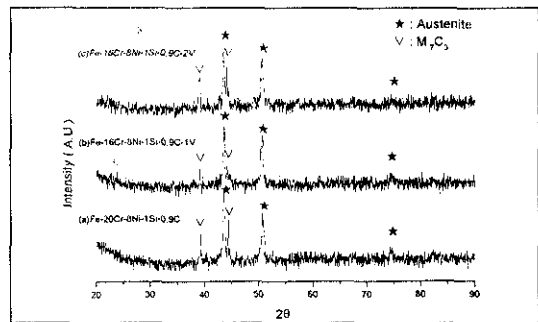


Fig. 2 XRD patterns of electro-polished specimens

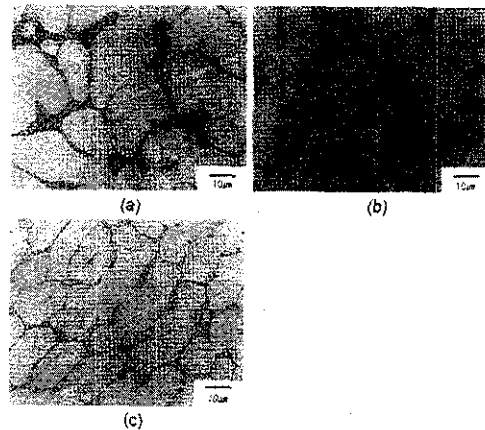


Fig. 3 SEM microscope of as-polished specimens before cavitation erosion test ;
(a) Fe-20Cr-8Ni-1Si-0.9C
(b) Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-1V
(c) Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-2V

3에서 보는 바와 같이 V 첨가량이 증가함에 따라 오스테나이트 기지상의 크기가 감소하는 것으로 나타났다.

한편 V은 일반적으로 VC 또는 V_4C_3 의 탄화물을 형성하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 그러나 본 연구에서 만들어진 시편에서는 공정 탄화물에 대한 EDS 성분분석 결과를 나타낸 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 V이 기지상과 M_7C_3 형태의 탄화물에 고용되어 VC 또는 V_4C_3 의 탄화물은 형성되지 않은 것으로 생각되었다.

3. 2 Cavitation erosion 저항성

Fe-Cr-Ni-Si-C-xV (x=0, 1, 2 wt.%)시편을 30시간까지 cavitation erosion시킨 후 그 cumulative weight loss를 Fig. 4에 나타내었다. 1wt.% V이 첨가된 시편은 V을 첨가하지 않은 시편과 마찬가지로 1시간 cavitation erosion시킨 후 0.010 mg/cm²이하의 적은 무게감소량을 나타낸 반면에 V이 2wt.% 첨가된 시편은 0.154mg/cm²의 무게감소를 나타내었다. Fig. 4에서 세개의 시편 모두 cavitation erosion 시간에 대해 무게감소량이 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 30시간 cavitation erosion시킨 후의 무게감소량은 V이 첨가되지 않은 시편과 1wt.% 첨가된 시편에서 각각 29, 31mg/cm²이었고 2wt.% 첨가된 시편에서는 45mg/cm²인 것으로 나타났다. V이 1wt.% 첨가된 경우 시편의 cavitation erosion 저항성이 약간 향상되었으나, 2wt.% 첨가시 오히려 낮아지는 것을

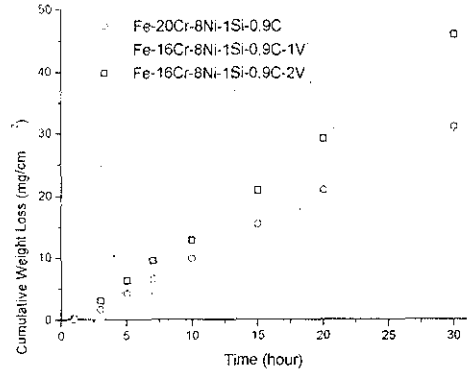


Fig. 4 Schemes of cumulative weight loss by cavitation erosion test for 30 hours

알 수 있었다.

Cavitation erosion 저항성을 평가하는 중요한 요인중 하나인 잠복기간은 cumulative weight loss를 erosion rate로 환산하여 erosion rate가 0 이거나 거의 0일 때까지의 시간을 나타내며⁹⁾ cavitation erosion 환경에 있는 재료의 표면거칠기 증가 및 크랙 형성에 대한 억제력을 의미한다.¹²⁾ Fig. 4의 무게손실량을 erosion rate로 환산할 때 잠복기간은 V이 1wt.% 첨가된 합금과 첨가되지 않은 합금의 경우 1시간 이상이었으며 2wt.% V이 첨가된 합금의 경우 1시간 이하인 것을 알 수 있었다.

1시간 동안 cavitation erosion시킨 후의 시편 표면을 나타낸 Fig. 5에서 cavitation erosion에 의한 손실은 결함률이 상대적으로 약한 기지상과

Table 2 Comparison of matrix and carbide compositions with EDS analysis (at%)

| | | Fe | Cr | Ni | C | V |
|-------------------------|---------|-------|-------|------|-------|------|
| Fe-20Cr-8Ni-1Si-0.9C | matrix | 63.15 | 15.57 | 6.88 | 14.40 | - |
| | carbide | 43.15 | 30.27 | 4.06 | 30.27 | - |
| Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-1V | matrix | 61.01 | 11.55 | 6.24 | 20.50 | 0.70 |
| | carbide | 40.74 | 22.04 | 3.55 | 31.20 | 2.47 |
| Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-2V | matrix | 57.87 | 11.47 | 6.21 | 23.36 | 1.10 |
| | carbide | 40.48 | 21.09 | 3.07 | 31.09 | 4.28 |

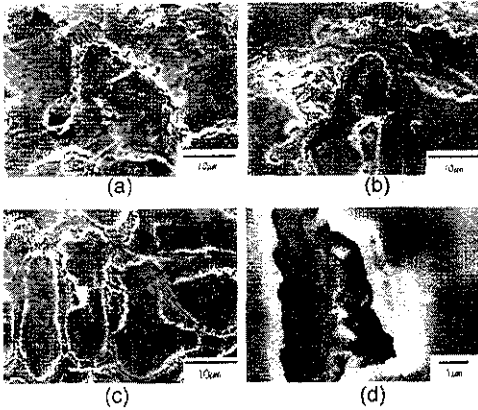


Fig. 5 SEM microscope of specimens after cavitation erosion for 1hour ;
 (a) Fe-20Cr-8Ni-1Si-0.9C
 (b) Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-1V
 (c) Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-2V
 (d) magnified microscope of (c)

탄화물의 계면에서 일어났음을 알 수 있었다. 그러나 잠복기간이 1시간 미만인 2wt.% V이 첨가된 합금의 경우 Fig. 3-(c)에 나타난 바와 같이 기지상과 탄화물 계면이 증가한 것을 볼 수 있었는데 이것이 2wt.% V이 첨가된 합금에서 잠복기간이 짧은 원인의 하나로 생각된다. 또한 2wt.% V이 첨가된 합금의 경우에는 기지상 내부에서도 Fig. 5-(d)와 같이 상당한 손상이 관찰되었다. 이러한 손상의 원인을 기계적 연마를 한 시편에 대한 X-선회절분석 결과로부터 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 2wt.% V이 첨가된 시편의 경우 마르텐사이트상을 나타내는 peak의 강도가 다른 합금에 비해 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 마르텐사이트상을 확인하기 위하여 전해에칭을 하였으며 전해에칭된 시편의 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 기존의 오스테나이트 상에서 마르텐사이트상이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이것은 V 첨가량이 증가함에 따라 기지상의 적층결함에너지가 감소하며 기계적 연마로 인

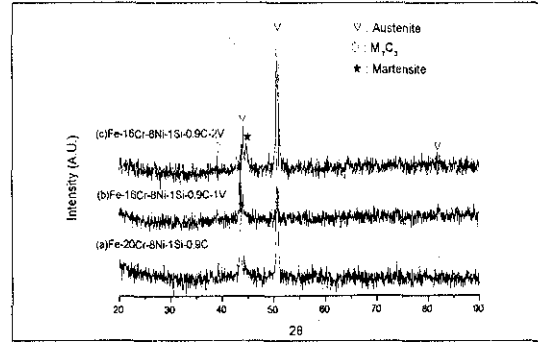


Fig. 6 XRD pattern of mechanically polished specimens

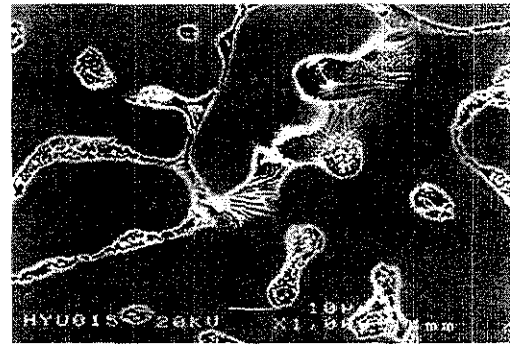


Fig. 7 electro-etched SEM microscope of mechanically polished Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-2V

해 변형유도상변태가 일어난 것으로 생각되었다. 이와 같이 cavitation erosion 시험전에 표면에 생성된 마르텐사이트상은 cavitation erosion시에 충격을 흡수하는 역할을 하지 못하고 오히려 표면에 취약한 계면을 형성함으로써 Fig. 5-(d)에 나타난 기지상내에서의 손상이 발생된 것으로 생각되었다.

한편 Fig. 5-(b)에서 1wt.% V을 첨가한 시편의 기지상에서는 다른 시편의 기지상에 비해 손상이 적게 나타난 것을 볼 수 있었으며 Fig. 4에서 cavitation erosion 저항성이 가장 큰 것을 알 수 있었다. 합금의 cavitation erosion 저항성은 단단한 석출물보다는 기지상의 특성, 특히 적층결함에너지에 의존하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 적층결함에너지가 낮은 재료의 경우에 발생하는 planar 슬

림은 cavitation erosion에 의한 충격에너지를 흡수하여 파괴에 필요한 국부응력의 형성을 지연시키는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 대표적인 내마모재료인 Stellite 6 합금³⁾의 경우 기지상은 기포 파열에 의한 충격에너지를 변형유도상변태에 의해 흡수함으로써 cavitation erosion에 대한 높은 저항성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

Rhodes 등¹⁵⁾에 의하면 20 wt.% 이하의 저크롬 오스테나이트 스텔레스강에서 니켈은 적충결함에너지를 증가시키는 반면에 크롬은 적충결함에너지를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 또한 Schramm 등¹⁶⁾과 Brofman 등¹⁷⁾은 탄소가 적충결함에너지를 증가시키는 것으로 보고하였다. 따라서 Table 2의 각 시편의 기지상의 니켈, 크롬, 탄소의 조성 분포를 볼 때 V이 첨가되지 않은 합금의 적충결함에너지가 다른 시편에 비해 낮을 것으로 예상할 수 있었으나 Fig. 5-(b)에서 보는 바와 같이 1wt.%V이 첨가된 시편의 기지상이 다른 합금에 비해 큰 cavitation erosion 저항성을 갖는 것으로 나타났다. V의 첨가가 Fe계 합금의 상온 적충결함에너지를 감소시킨다는 Zhou 등⁷⁾의 보고를 고려할 때 V첨가는 적충결함에너지를 상당히 감소시키며 이에 따라 1wt.% V을 첨가한 시편의 cavitation erosion 저항성이 큰 것으로 생각되었다.

그러나 가장 낮은 적충결함에너지를 가질 것으로 생각되는 2wt.% V이 첨가된 합금의 cavitation erosion 저항성은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 가장 낮은 것으로 나타났다. Fig. 5와 Fig. 8에서 각각 1시간과 2시간 cavitation erosion시킨 시편을 비교할 때 cavitation erosion 환경에서 초기에 기지상과 탄화물 계면에서 크랙이 발생하여 점차 기지상 내부로 크랙이 전파되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 Fig. 7-(C)에서 V이 2wt.%첨가된 시편의 기지상에서는 cavitation erosion에 의한 손상이 기지상 내부에 전체적으로 나타나 있는 것을 알

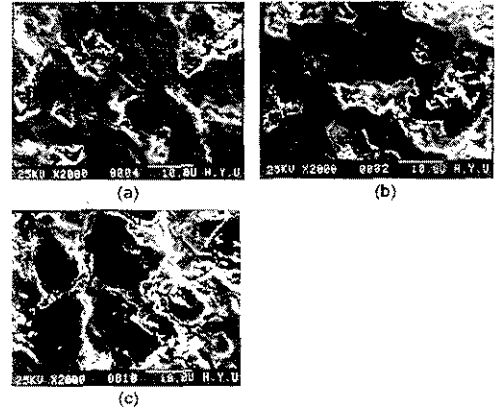


Fig. 8 SEM microscope of specimens after cavitation erosion for 2hour ;

- (a) Fe-20Cr-8Ni-1Si-0.9C
- (b) Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-1V
- (c) Fe-16Cr-8Ni-1Si-0.9C-2V

수 있었다. 이것은 2wt.% V이 첨가된 기지상이 상대적으로 미세하여 다른 합금에 비해 크랙 전파 길이가 짧기 때문에 기지상의 손실이 큰 것으로 생각되었다.

4. 결 론

Fe-Cr-Ni-Si-C계 오스테나이트 스텔레스강에 V을 0, 1, 2wt.% 첨가하여 상온 종류수에서 30시간 cavitation erosion 시험에 의해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 오스테나이트강에 1wt.%V이 첨가된 합금이 가장 높은 cavitation erosion 저항성을 보였다. 이것은 1 wt.% V첨가에 따른 기지상의 적충결함에너지 감소에 기인하였다.

2) 오스테나이트강에 2 wt.% V이 첨가된 경우 cavitation erosion 저항성이 현저히 저하되었으며 이것은 미세한 오스테나이트 기지상의 형성으로 인한 기지상과 탄화물 계면의 면적증가 및 이로 인한 크랙 전파 길이의 감소때문이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. ASM Handbook Vol. 18, ASM International (1992) 214
2. H. Ocken : Nuclear Tech., 68 (1985) 18
3. K. C. Antony : J. of Metals (1983) 52
4. S. Vaidya S. Mahajan and C. M. Preece : Metall. Trans., 11A (1980) 1139
5. H. Ocken : Metall. Trans., 22A (1991) 983
6. 김준기, 안삼렬, 김용덕, 오영근, 김선진 : 대한금속학회지, 게재 예정
7. Yu-Kang Zhou and F. G. Hamitt : Wear 86 (1983) 299
8. Annual Book of Standards, vol. 01.05 (1992) 115
9. Annual Book of ASTM Standards G-32, ASTM (1992) 115
10. C. J. Heathcock and A. Ball : Wear 74 (1981-1982) 11
11. R. F. Decker : Metall. Trans., 4 (1973) 2495
12. M. Simoneau, J. I. Dickson, G. L'Esperance and R. Simoneau : Microstructural Sci., 15 (1987) 569
13. H. G. Feller and Y. Kharrazi : Wear, 93 (1984) 249
14. D. A. Woodford : Metall. Trans., 3 (1972) 1137
15. C. G. Rhode and A. W. Thomson : Metall. Trans., 8A (1977) 1901
16. R. E. Schramm and R. P. Reed : Metall. Trans., 6A (1975) 1345
17. P. J. Brofman and G. S. Ansell : Metall. Trans., 9A (1978) 879