

Mn 첨가가 경면처리용 Fe계 신합금의 캐비테이션 에로전과 슬라이딩 마모저항성에 미치는 영향

김윤갑[†] · 오영민 · 김선진
한양대학교 신소재공학부

Effect of Mn-Addition on the Sliding Wear Resistance and the Cavitation Erosion Resistance of Fe-base Hardfacing Alloy

Yoon-Kap Kim[†], Young-Min Oh and Seon-jin Kim
Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

(2002년 6월 17일 받음, 2002년 7월 10일 최종수정본 받음)

Abstract The effect of Mn on cavitation erosion resistance and the sliding wear resistance of Fe-base hardfacing NewAlloy was investigated. Mn is known to decrease stacking fault energy and enhance the formation of ϵ -martensite. Cavitation erosion resistance for 50 hours and sliding wear resistance for 100 cycles were evaluated by weight loss. Fe-base hardfacing NewAlloy showed more excellent cavitation erosion resistance than Mn-added NewAlloys. $\gamma \rightarrow \alpha'$ phase transformation that can enhance erosion resistance by matrix hardening occurred in every specimens. But, only in Mn free Fe-base hardfacing NewAlloy, the hardened matrix could repress the propagation of cracks that was initiated at the matrix-carbides interfaces more effectively than Mn-added NewAlloy. The Mn free Fe-base hardfacing NewAlloy showed better sliding wear resistance than Mn-added alloys. Mn-addition up to 5wt.% couldn't increase the sliding wear and cavitation erosion resistance of Fe-base hardfacing alloy because it didn't make $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensite phase transformation. Therefore, it is considered that the cavitation erosion and the sliding wear resistance can be improved due to $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensite phase transformation when Mn is added more than 5wt.% in Fe-base hardfacing alloys.

Key words: Cavitation erosion, Hardfacing alloy, Stacking fault energy, Hardness, Phase transformation

1. 서 론

원자력발전소 1차 계통의 밸브 경면처리(hardfacing)에 사용되는 재료는 90~343°C의 고온과 5~30ksi의 높은 접촉응력 환경에서 작동되기 때문에 우수한 내마모성과 내식성이 요구된다. 높은 접촉응력이 가해지는 상태에서 밸브의 개폐는 금속표면에서 슬라이딩 마모로 인한 재료의 손실을 발생시키거나^{1,2)} 응착마모로 미세요철간의 접촉으로부터 거시적인 파괴와 소성변형이 발생하여 마모표면에서 물질의 이동현상(material transfer)이 육안으로 관찰되는 galling으로 인한 밸브의 고착문제를 일으키는 것으로 보고되고 있다.^{3,4)} 특히 역류방지용 스윙체크밸브 및 유량조절용 글로브밸브는 압력이 급격히 변화하는 환경에서 사용되는데 주로 유체의 흐름이나 단면적이 변화될 때 생기는 압력차로 인한 cavity가 금속표면에서 파열되면서 충격손실을 가하는 캐비테이션 에로전에 의한 부품손상이 발생한다. 따라서, 원전 밸브용 재료 선택의 중요한 기준으로는 기존 원전 밸브의 손상원인인 마찰마모와 캐비테이션 에로전에 대한 저항성을 들 수 있다.

현재 고온 고압의 마모 환경인 1차 계통내 밸브의 경면처

리용 재료로는 우수한 내마모성과 내식성을 가질 뿐만 아니라 캐비테이션 에로전 저항성도 우수한 Co계 Stellite 합금이 널리 사용되고 있다.⁵⁾ 그러나, 마모 및 부식에 의해 합금으로부터 떨어져 나온 Co가 1차 계통의 방사선장을 형성하는 주요한 원소로 알려지면서 Co계 합금을 대체할 수 있는 Fe계 경면처리용 합금의 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있다.²⁾ Fe계 경면처리용 합금의 개발은 다량의 탄화물을 형성시키고 적층결합 에너지를 낮춤으로써 내마모성을 향상시키는 방향과 쌍정 생성등을 동반한 변형유기상변태(strain-induced phase transformation)를 통해 용액에서 발생하는 기포 파열에 의한 충격력을 흡수함에 의해 균열의 생성과 전파를 억제하며 우수한 galling 저항성을 얻으려는 방향으로 진행되고 있다.^{2,6-8)} 따라서, Fe계 합금의 적층결합 에너지를 낮출 뿐만 아니라 ϵ 마르텐사이트 형성에 효과적인 것으로 알려진^{9,10)} Mn을 첨가한다면 낮은 적층결합 에너지와 ϵ 마르텐사이트 상변태로 인한 가공경화능 향상을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 기존에 개발된 경면처리용 Fe계 신합금과 이에 Mn을 2wt.%, 5wt.% 첨가한 합금을 제조하여 Mn이 경면처리 신합금의 캐비테이션 에로전 저항성과 슬라이딩 마모 저항성에 미치는 영향을

[†] E-mail: kaptg1@hanmail.net

Table 1. Chemical composition of the hardfacing alloys. (wt.%)

| Alloy | Element | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------|----|----|------|----|---|----|---|----|---|-----|--|
| | Fe | Ni | Cr | Mn | Si | W | Mo | V | Ti | C | N | |
| New Alloy | bal. | | 16 | | 1 | | | | | | 1.4 | |
| Mn-added New Alloy | bal. | | 16 | 2.00 | 1 | | | | | | 1.4 | |
| | | | | 5.00 | | | | | | | | |

조사하였다.

2. 실험 방법

아르곤 분위기에서 유도로를 이용하여 개발된 경면처리용 Fe계 신합금에 2wt.% 및 5wt.% Mn을 첨가한 Fe합금을 제작하였으며, 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 시험을 위하여 wire cutting과 기계적 연마를 통해 캐비테이션 에로전 시편은 지름 15.9mm, 높이 5mm의 규격으로, 마모시편은 Fig. 2에 나타난 $\phi 6\text{mm} \times 5\text{mm}$ 의 운동시편과 $36 \times 12 \times 5\text{mm}$ 의 고정시편으로 가공하였다. 시편표면은 #2000 SiC 연마지를 이용하여 표면조도 R_a 가 균일하도록 연마하였다. 캐비테이션 에로전 시험은 ASTM 32-92⁹⁾ 규격에 따라 제작된 두 개의 vibratory type 장치를 이용하였으며 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시험장치에 사용된 초음파 진동자의 공진진동수는 20kHz이고 지수형 혼을 부착하여 증폭되도록 하였다. 실험에 사용된 용액은 비저항이 5M Ωcm 이상인 증류수를 사용하였으며, horn의 끝 부분에 장착된 시편이 약 12mm정도 증류수 속에 잠기도록 하고 증류수의 온도가 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지할 수 있도록 냉각수를 순환시켰다. 캐비테이션 에로전 시험은 시편을 horn에 부착하여 50시간까지 수행되었으며, 시험시간에 따른 무게감소량은 무게변화를 단위 면적당 누적 무게감소 (mg/cm^2)로 환산하여 표시하였다.

슬라이딩 마모시험은 Plint & Partners사의 마모시험기를 사용하여 block-on-block 방식으로 수행하였다. 운

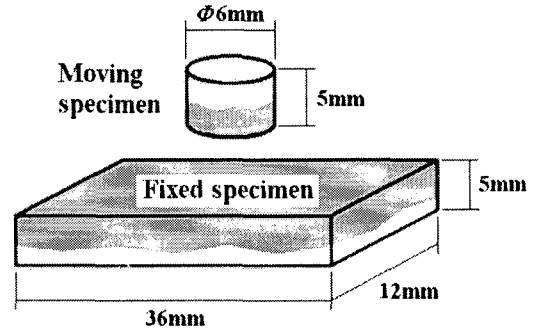


Fig. 2. Geometry of sliding test specimens.

동시편의 왕복거리는 9mm, 왕복속도는 원자력발전소 1차 계통의 게이트 밸브의 작동속도인 평균 3mm/s로 일정하게 유지하였으며, 고온 내마모성의 영향을 알아보기 위해 $25^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 의 온도범위에 대하여 15ksi의 접촉응력으로 100cycle 동안 슬라이딩 마모시험을 수행하였다. 온도별 슬라이딩 마모 저항성은 온도별 재료 손실량으로 나타내었다.

캐비테이션 에로전 시험 시작 전과 시험 도중 일정한 시간 간격으로 시편의 표면 미세조직을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 변형유기 상변태가 슬라이딩 마모 저항성과 캐비테이션 에로전 저항성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 시험 전후의 시편표면의 X-선 회절분석을 통해 변형유기 상변태의 발생여부를 조사하였다. 또한, 재료의 경화가 캐비테이션 에로전 저항성에 미치는 영향을 조사하기 위해 시험 전후에 기지상의 미소경도를 Vickers microhardness 측정기를 이용하여 9.807N의 부하 하중으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 캐비테이션 에로전 특성

50시간 동안 캐비테이션 에로전 시험한 각 시편의 누적 무게 손실량 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Mn을 첨가하지 않은 Fe계 신합금의 누적무게 손실량은 약 $0.71\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 Mn을 2wt.%, 5wt.% 첨가한 신합금의 경우인 $2.9\text{mg}/\text{cm}^2$, $4.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 보다 매우 적은 누적무게 손실량을 나타내었다. 일반적으로 Fe계 합금의 캐비테이션 에로전 거동은 초기에 에로전에 의한 손실이 거의 관찰되지 않는 잠복단계를 보이다가 가속단계를 거쳐 누적무게 손실량이 캐비테이션 노출시간에 따라 직선적으로 증가하는 최종단계를 보이는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 잠복기간은 cavity 파열에 따른 충격 누적에 의한 피로효과가 현저하게 나타나기 전까지의 시간을 의미하며 재료의 피로 강도에 크게 의존하는 것으로 보고되

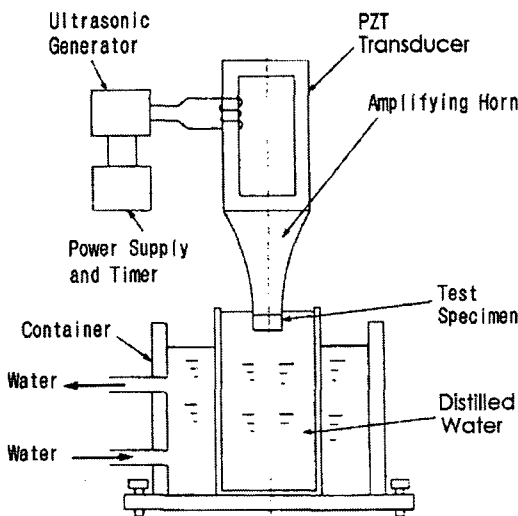


Fig. 1. Schematic representation for vibratory cavitation erosion test equipments.

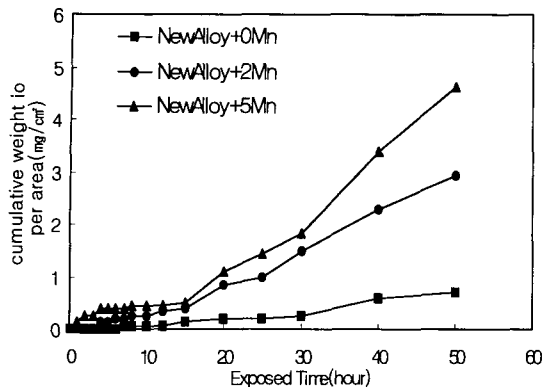
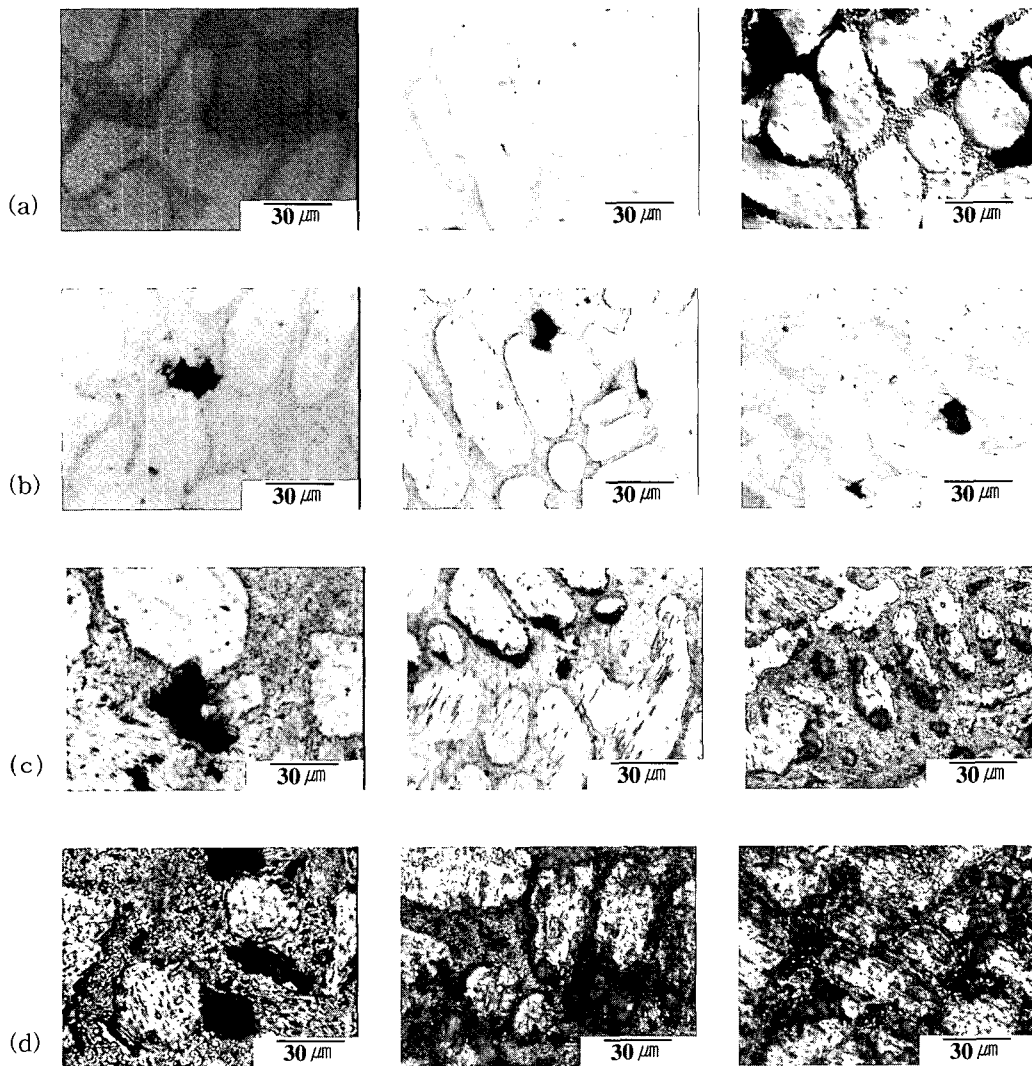


Fig. 3. Schemes of cumulative weight loss of NewAlloy (= + 0Mn, + 2Mn, + 5Mn) for 50hrs by cavitation erosion test

어 있다.¹⁰⁾ Fig. 3에서 실험금들의 잠복시간은 Mn을 첨가하지 않은 경면처리용 Fe계 실험금이 6시간, 2wt.%, 5wt. % Mn을 첨가한 실험금이 각각 3시간, 1시간으로 Mn을 첨가함에 따라 짧은 잠복시간을 가지며 많은 누적무게 손실

량을 가지는 것으로 나타났다.

일반적으로 낮은 적층결합에너지는 캐비테이션 에로전에 있어서 기포의 파열에 의한 압축응력을 변형유도상변태 (strain-induced phase transformation)나 쌍정에 의한 변형으로 흡수함으로써 크랙의 생성 및 전파를 억제하여 캐비테이션 에로전에 대한 저항성을 증가하는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 적층결합 에너지를 낮추는 것으로 알려져 있는 Mn을 첨가한 경면처리용 Fe계 실험금들의 표면을 캐비테이션 노출 시간에 따라 광학현미경으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 캐비테이션 에로전에 의해 가장 취약한 부분인 기지상과 단단한 탄화물 경계에서 먼저 크랙이 발생하기 시작한다고 알려져 있으며¹¹⁾, 본 실험에서도 재료의 손실은 비교적 약한 탄화물과 기지상 사이의 경계에서부터 시작되었다. 기지상과 탄화물 경계에서 시작된 이러한 크랙이 캐비테이션에 대한 노출시간이 증가함에 따라 탄화물과 기지상 내부로 전파됨으로 인하여 재료의 손실이 발생한다. Mn을 첨가하지 않은 경면처리용 Fe계 실험금에서는 이러한 기지상 내부로 전파가 일어나지 않고 탄화물 영역으로



(A) NewAlloy+0Mn

(B) NewAlloy+2Mn

(C) NewAlloy+5Mn

Fig. 4. Optical micrographs of cavitation erosion surfaces of NewAlloy + XMn(= 0Mn, 2Mn, 5Mn) [(a) 1 hour, (b) 3 hours (c) 8 hours (d) 20 hours]

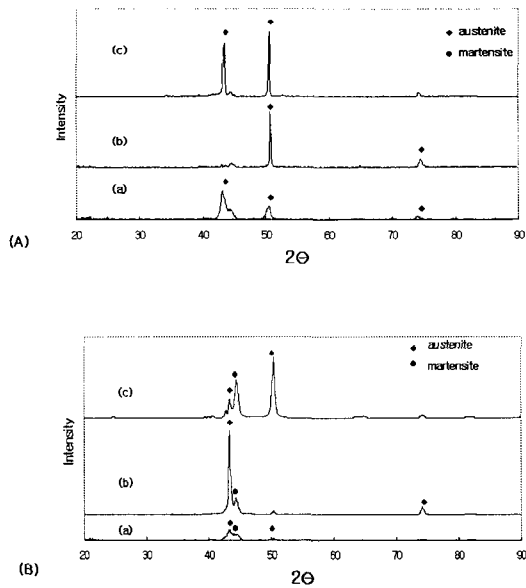


Fig. 5. XRD patterns of New Alloy + XMn (A) before and (B) after the exposure to cavitation. (= (a) New Alloy + 0Mn, (b) New Alloy + 2Mn, (c) New Alloy + 5Mn)

Table 2. Vickers microhardness of New Alloy + XMn(0Mn, 2Mn, 5Mn) before and after the exposure to cavitation.

| 성분 | before | after |
|-----|----------|----------|
| 0Mn | 359.3 Hv | 446.0 Hv |
| 2Mn | 289.3 Hv | 350.1 Hv |
| 5Mn | 238.8 Hv | - |

확장되어 재료의 손실이 탄화물에서만 발생하는 것을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 그러나, 2wt.% 및 5wt.% Mn 첨가 신합금의 경우에는 크랙이 비교적 쉽게 기지상 내부로 전파되어 기지상에서도 상당한 재료의 손실이 발생하였음을 관찰할 수 있다.

탄화물과 기지상 경계에서 형성된 크랙이 기지상으로 쉽게 전파할 수 있는 것은 변형유기 상변태와 Mn 첨가에 따른 기지상 경도의 변화에 기인하는 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 캐비테이션 에로전 시험 전과 50시간 동안 캐비테이션 노출 후에 신합금들에서의 상변태 발생 여부를 X-선 회절 패턴으로 분석하였으며, 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5로부터 모든 Fe계 신합금의 기지상에서 캐비테이션의 파열에 의한 충격으로 기지상이 γ 상에서 α' 상으로 상변태하였음을 관찰할 수 있다. 일반적으로 Mn 첨가는 변형유기 상변태에 의해 α' 마르텐사이트보다 ϵ 마르텐사이트의 생성을 촉진시키는 합금원소로 알려져 있으나^{12,13)} 경면처리용 Fe계 신합금의 경우에는 5wt.%까지의 Mn 첨가가 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 마르텐사이트의 형성에 크게 영향을 주지 못하는 것으로 생각된다.

모든 신합금에서 변형유기 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 상변태가 발생하였음에도 불구하고 캐비테이션 에로전 거동의 차이를 가져온 원인을 확인하기 위해 캐비테이션 노출 전·후의 기지상 경도변화를 측정하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다. 기지상에

서의 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 상변태 발생에 기인하여 경면처리용 Fe계 신합금은 캐비테이션 노출 전보다 노출 후에 기지상의 경도가 모두 증가하였음을 알 수 있다. 그러나, Mn을 첨가하지 않은 신합금의 기지상 경도가 2wt.% Mn을 첨가한 신합금의 기지상 경도보다 훨씬 컸을 뿐만 아니라 노출 전·후의 기지상 경도 증가도 각각 약 20%, 17%로 Mn을 첨가하지 않은 신합금의 경도 증가가 더욱 컸다. 따라서, 기지상과 탄화물 경계에서 생긴 크랙이 기지상으로 전파하는 것을 억제하는 효과가 Mn을 첨가하지 않은 경면처리용 Fe계 신합금이 Mn첨가 경우보다 우수한 결과를 보인 것으로 생각할 수 있다. 한편, 5wt.% Mn을 첨가한 Fe계 신합금의 경우에는 캐비테이션에 50시간 노출된 후에 기지상과 탄화물의 경계를 구분할 수 없을 정도로 표면 손상이 심하여 기지상의 경도를 측정할 수가 없었다. 적층결합 에너지 감소와 γ 상에서 ϵ 상으로의 변형유기 상변태에 의해 캐비테이션 에로전 저항성의 향상이 기대되었던 Mn을 5wt.%까지 미량 첨가하는 경우에는 ϵ 마르텐사이트가 형성되지 않고 오히려 기지상의 경도 감소를 가져왔기 때문에 결과적으로 Mn을 첨가하지 않은 Fe계 신합금이 2wt.% 및 5wt.% Mn을 첨가한 신합금보다 우수한 캐비테이션 에로전 저항성을 나타내는 것을 알 수 있다.

3. 2 슬라이딩 마모 특성

Mn을 첨가하지 않은 Fe계 신합금과 Mn을 2wt.%, 5wt.% 첨가한 신합금을 15ksi의 접촉응력으로 상온부터 400℃까지의 온도범위에서 100사이클 동안 슬라이딩 마모 시험을 수행하여 얻어진 마모손실량의 변화를 Fig. 6.에 나타내었다. Mn을 첨가하지 않은 Fe계 신합금의 경우에는 400℃까지 0.6mg이하로 우수한 마모저항성을 나타내었으며, Mn을 2wt.%, 5wt.%를 첨가한 Fe계 신합금의 경우에도 상온에서 각각 1mg, 0.3mg의 비교적 우수한 마모저항성을 보였다. 그러나, 2wt.%와 5wt.%의 Mn을 첨가한 Fe계 신합금은 온도가 400℃로 증가함에 따라 각각 5.6mg, 5.3mg의 마모손실량을 나타내어 마모저항성의 현저한 저하를 나타냈으며, Mn 함량이 5wt.%로 증가하는 경우에 마모손실량이 미미하게나마 감소하는 경향을 나타내었다. Olson과 Cohen에 의하면 적층결합의 교차점으로부터 생성되는 α' 마르텐사이트의 경우 온도가 증가함에 따라 적층

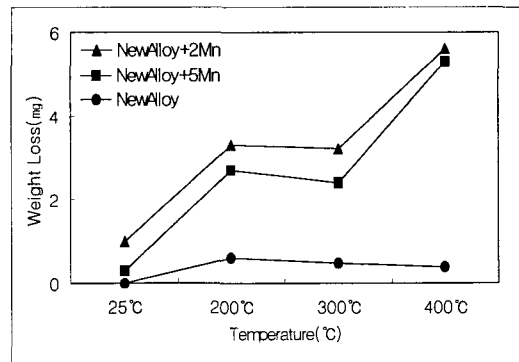


Fig. 6. Wear losses of Fe-base New Alloys with various Mn content as a function of temperature after 100cycle sliding under 15ksi.

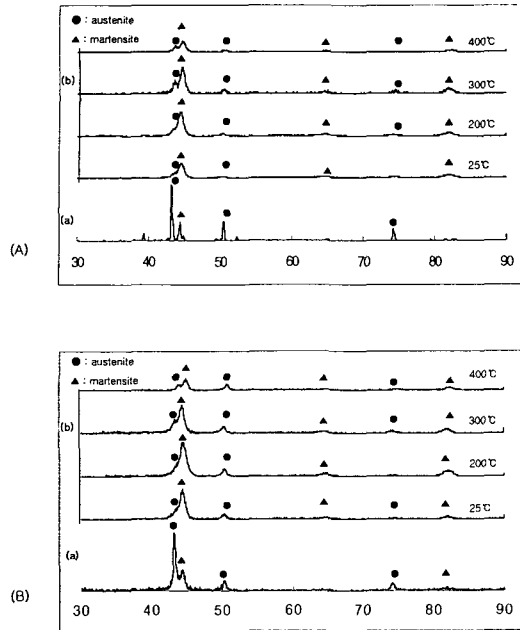


Fig. 7. XRD patterns of Fe-base hardfacing NewAlloy and Mn-added NewAlloys (A) NewAlloy + 0Mn, (B) NewAlloy + 5Mn (a) before and (b) after sliding wear test.

결합에너지가 증가하여 생성되는 적층결합의 수와 적층결합의 교차확률이 감소하기 때문에 Md 온도 근처에서 α' 마르텐사이트 생성량이 급격히 감소하는 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾ 또한 5wt.% 이하의 Mn을 첨가한 Fe계 합금에서는 슬라이딩 마모에 의해 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 상변태가 일어나고, 15wt.% 이상의 Mn을 첨가하는 경우에만 Md 온도의 저하를 억제하는 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변형유기 마르텐사이트 상변태가 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾

본 연구에서도 Fig. 7에서처럼 상온 슬라이딩 마모시험 후에는 모든 Fe계 신합금에서 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변형유기 상변태가 발생하였으나, 시험온도가 증가함에 따라 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 상변태는 발생하지 않았다. 따라서, α' 마르텐사이트와 ϵ 마르텐사이트는 상온에서 모두 마모저항성 개선에 기여하지만, Mn의 5wt.% 이하의 첨가는 Md 온도의 저하를 억제하지 못하므로 고온 마모저항성의 향상을 나타내지 못하는 것으로 생각된다.

슬라이딩 마모 시험결과에 따르면, Mn을 첨가하지 않은 신합금의 경우에만 400°C까지 우수한 마모저항성을 나타내었으며, 5wt.% 이하로 Mn을 첨가한 신합금은 상온에서 우수한 마모저항성을 나타낸 반면에 고온 마모저항성은 크게 저하되었다.

이상의 연구를 통하여 Mn을 5wt.% 이하로 첨가한 경면처리용 Fe계 신합금은 캐비테이션 에로전 저항성과 고온 슬라이딩 마모저항성의 개선은 어려울 것으로 보이며, 따라서 5wt.% 이상의 Mn을 첨가하는 경우에만 경면처리용 Fe계 신합금의 슬라이딩 마모저항성과 캐비테이션 에로전 저항성의 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

경면처리용 Fe계 신합금과 이에 2wt.% 및 5wt.% Mn

을 첨가한 신합금의 캐비테이션 에로전 거동과 슬라이딩 마모거동을 분석하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 캐비테이션 에로전에 의한 누적무게 손실량은 2wt.% 및 5wt.% Mn을 첨가한 Fe계 신합금이 Mn을 첨가하지 않은 Fe계 신합금에 비해 각각 4배, 6.5배 정도 많았으며, 잠복시간도 Mn을 첨가하지 않은 경우가 가장 긴 것으로 나타났다.

2) 모든 경면처리용 Fe계 신합금에서 모두 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 상변태가 발생했음에도 불구하고 Mn을 첨가하지 않은 Fe계 신합금이 2wt.% 및 5wt.% Mn을 첨가한 Fe계 신합금보다 캐비테이션에 노출되기 전·후의 기지상 경도 증가가 훨씬 크기 때문에 우수한 캐비테이션 에로전 저항성을 나타낸 것으로 생각된다.

3) 상온에서는 모든 Fe계 신합금이 우수한 슬라이딩 마모저항성을 나타내었으나, 고온에서는 5wt.% 이하의 Mn을 첨가한 Fe계 신합금에서 현저한 마모저항성 저하가 나타났다. 5wt.% 이하의 Mn을 첨가한 Fe계 신합금에서는 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변형유기 마르텐사이트 상변태가 발생하지 않았기 때문에 고온 슬라이딩 마모저항성이 저하되는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2002년 한국과학재단에서 지원한 방사선안전신기술연구센터의 지원을 받아 수행한 연구결과 일부입니다.

참 고 문 헌

1. ASM Handbook Vol.18, ASM International, 214 (1992).
2. H. Ocken, Nuclear Tech., **68**, 18 (1985).
3. K.G. Budinski, Wear **74**, 93 (1981).
4. P.A. Swanson, Wear **122**, 207 (1988).
5. K.C. Antony, J. of Metals, Feb. 52 (1983).
6. E.K. Ohriner, T. Wada, E.P. Whelan : Metall. Trans. A, **22A**, 983 (1991).
7. S. Atmert and Stekly, Surface Eng., **9**, 231 (1993).
8. S. Vaidya, S. Mahajan and C.M. Prseece, Metall. Trans., **11A**, 1139 (1980).
9. Annual Book of ASTM Standards G-32, ASTM, 115 (1992).
10. Y.K. Zhou and F.G. Hammitt, Wear, **86**, 299 (1983).
11. H.G. Feller and Y. Kharrazi, Wear, **93**, 249 (1984).
12. R.E. Shramm and R.P. Reed, Metall. Trans. **6A**, 1345 (1975).
13. Y. Tomota and J.W. Morris, Metall. Trans. **19A**, 1563 (1988).
14. G.B. Olson and M. Cohen, Metall. Trans. **6A**, 791 (1975).
15. G.M. Kim, J.K. Kim, Y.S. Yang, S.G. Kang, S.J. Kim, Korean J. of Material Research **9**, 937 (1999).