

화염급냉 표면처리된 Cu-8.8Al-4.5Ni-4.5Fe 합금의 미세구조 분석 및 내마모성에 관한 연구

이민구[†] · 홍성모* · 김광호** · 김경호 · 김흥희
한국원자력연구소 원자력재료기술개발부
*충남대학교 금속공학과
**충남대학교 재료공학과

Characterization of the Microstructure and the Wear Resistance of the Flame-Quenched Cu-8.8Al-4.5Ni-4.5Fe Alloy

M. K. Lee, S. M. Hong*, G. H. Kim**, K. H. Kim and W. W. Kim

Nuclear Materials Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-533, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

**Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

Abstract The flame quenching process has been employed to modify the surfaces of commercial marine propeller material, aluminum bronze alloy (Cu-8.8Al-5Ni-5Fe), and the microstructure, hardness and wear properties of the flame-quenched layers have been studied. The thermal history was accurately monitored during the process with respect to both the designed maximum surface temperature and holding time. The XRD and EDX analysis have shown that at temperatures above T_{β} , the microstructure consisting of $\alpha+\kappa$ phases changed into the $\alpha+\beta'$ martensite due to an eutectoid reaction of $\alpha+\kappa \rightarrow \beta$, and a martensitic transformation of $\beta \rightarrow \beta'$. The β' martensite phase formed showed a face-centered cubic (FCC) crystal structure with the typical twinned structure. The hardness of the flame-quenched layer having the $\alpha+\beta'$ structure was similar to that of the $\alpha+\kappa$ structure and depended sensitively on the size and distribution of hard κ and β' phases with depth from the surface. As a result of the sliding wear test, the wear resistance of the flame-quenched layer was markedly enhanced with the formation of the β' martensite.

(Received 1 October 2004; accepted 23 November 2004)

Key words: Aluminum bronze, Flame quenching, Martensite, Microstructure, Microhardness, Wear resistance

1. 서 론

8~15% Al을 함유하는 Ni-Al bronze(Cu-Al-Ni-Fe) 합금은 비중이 작고, 부식저항성이 우수하고, 열전도도 및 성형성이 우수하여 비단 해수 환경뿐만 아니라 항공 및 자동차 산업에 널리 이용되고 있다. 그러나, 이러한 다양한 장점에도 불구하고 마모와 침식 등의 기계적 손상에 대한 저항성이 낮아 해수 임펠러나 프로펠러 등 내마모성을 요구하는 부품으로의 적용에 취약성을 드러내왔다. 예를 들면 그림 1은 원자력 발전소의 해수 펌프 임펠러를 보여주고 있는데, 설계수명을 약 20년을 기준으로 하고 있으나, 마모, 공식, 침식 등의 손상으로 인해 실제로 현

장에서는 약 1~5년 마다 교체를 하여왔고, 특히 서해안에 위치해 있는 영광 발전소의 경우 해수 펌프 임펠러가 해수내에 고상립들과의 충돌로 인해 더욱 심각한 손상을 야기하여 수개월 주기로 빈번한 보수 및 교체가 이루어지고 있다. 따라서 본 재료가 갖고 있는 우수한 부식 저항성을 유지하면서 마모, 침식 등의 기계적 성질을 향상시킬 수 있다면 부품의 성능 향상은 물론 더욱 안전한 가동 환경을 구현할 수 있을 것이다.

그림 2에서 보이듯이 Al-bronze(Cu-Al-4.5Ni-4.5Fe) 합금은 약 8% Al까지는 α 단상구조를 갖으나 그 이상의 Al 조성에서는 제 2의 상인 β 상이 형성되면서 α 와 β 의 2상 구조를 형성하는데[1], Fe-

[†]E-mail : leeminku@kaeri.re.kr

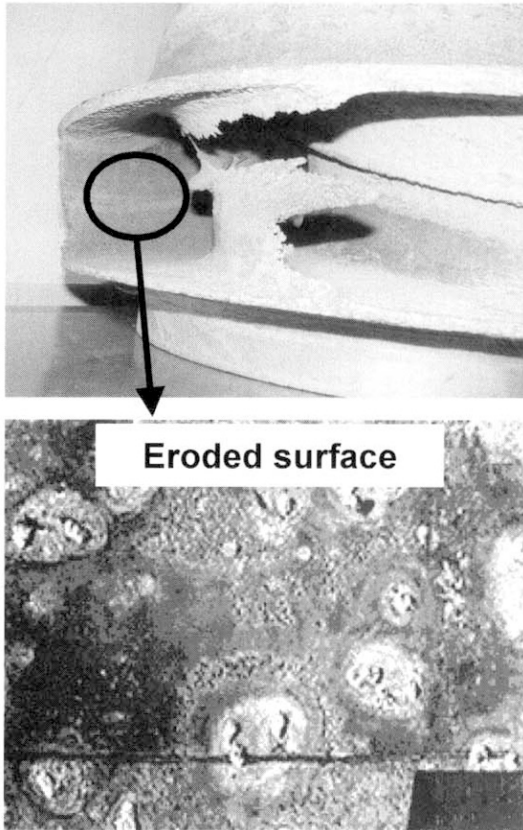


Fig. 1. Cavitation damage of pump impeller in Youngkwang nuclear power plant. (Service time : 20yrs, Replacement : Every 1-5yrs, Repairment : Every 1mth)

C 계열의 탄소강과 마찬가지로 온도에 따라 다양한 상변태 반응을 겪는다. 이중 마르텐사이트 (martensite) 변태와 공석(eutectoid) 변태 반응은 Al 조성에 따라 민감하게 변화하며, 다양한 상들과 복잡한 미세조직[2] 등 많은 결정학적 변수들이 밀접하게 관련하므로 재료적 측면에서 많은 관심을 받아 왔으며, 궁극적으로는 재료의 물리적 성질과 기계적 물성을 좌우하는 중요한 역할을 하게 된다. 특히 본 재료의 경화 및 강화는 복잡한 결정구조의 Cu-base 마르텐사이트 형성과 Ni-Fe-Al 화합물 상의 미세 석출[3]에 의존하기 때문에 벌크 재료의 기계적 성질 개선을 위해서는 미세구조, 상, 경도 등 재료 물리적 인자들을 정밀하게 제어하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 다른 우수한 성질을 그대로 유지하

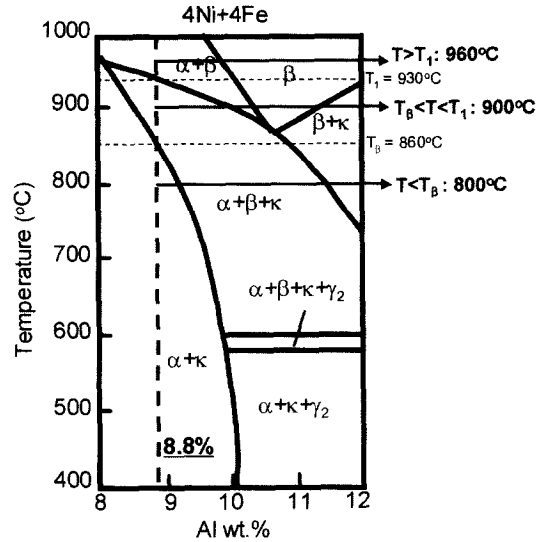


Fig. 2. Equilibrium phase diagram of Cu-Al-4.5Ni-4.5Fe alloys[1].

면서 벌크 재료의 성능을 개선할 수 있는 표면개질 공정이 가장 효과적인 방법이라고 판단되어, 현장에서 쉽게 적용할 수 있고 대면적 부품에 적용이 가능한 화염 급냉 공정을 도입하여 Cu-8.8Al-4.5Ni-4.5Fe 합금의 표면을 개질하고자 하였다. 화염 급냉 공정에 의한 표면처리는 고 에너지의 화염으로 재료 표면을 가열하여 약 $\sim 10^2$ °C/s의 빠른 승온속도로 설정 온도에 도달시킨 후 이어서 급냉함으로써 수행 되었고, 공정 후 표면 층에 대해 미세조직, 조성, 상, 경도, 마모 저항성을 평가하여 미세구조와 기계적 성질 사이의 상관성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 Cu-8.8Al-4.5Ni-4.5Fe(ASTM B148-C95800)합금으로서 현재 원자력 발전소에서 사용되고 있는 해수 임펠러와 동일한 재료였고, 화염 급냉 처리를 위한 시편은 $10 \times 10 \times 20$ mm³의 크기로 가공되었다. 화염원으로 이용된 기체들은 99% O₂와 미소량의 에탄(C₂H₆)과 부탄(C₄H₁₀)을 함유한 96.9% 프로판(C₃H₈)이었고, 화염의 세기를 조절하고, 안정한 화염을 형성시키기 위해 이들의 유량을 조절하였다. C₃H₈과 O₂의 유속

은 각각 4.0~5.0 l/min과 2.0~2.5 l/min으로 일정하게 조절하였고, 모든 시편은 공정온도인 $T_{s,max}$ 에 도달한 후 수냉 처리되었다. 시편 표면과 내부에 K-type 열전대를 부착하였고, 열전대의 시간에 따른 온도 변화를 빠르게 읽을 수 있는 온도 측정 시스템을 구축하여 공정시 표면 및 내부 온도 변화를 정확히 감지하였다. 이러한 온도 측정 시스템을 이용하여 화염에 의한 열전도 및 시편의 열 이력을 제어함으로써 표면온도, 가열 및 냉각 속도를 조절하였다.

화염 급냉 공정 시 이용된 공정 온도는 그림 2에서 보이듯이 Al-bronze의 평형 상변태에 관한 정보로부터 결정되었다. 8.8% Al의 조성에서 두 개의 상변태 반응 즉, $\alpha+\kappa \rightarrow \alpha+\kappa+\beta$ 반응과 $\alpha+\kappa+\beta \rightarrow \alpha+\beta$ 반응이 일어난데, 이때 각 반응의 변태온도는 약 860°C와 930°C에 해당하며[1] 각각 T_β 와 T_1 으로 정의하였다. 이들 변태온도는 본 합금의 상 및 미세구조를 제어하는 데 매우 중요한 의미를 갖는데, 본 연구에서는 β 마르텐사이트와 Ni-Fe-Al의 κ 석출물의 영향을 체계적으로 제어하기 위해 최대표면온도 ($T_{s,max}$)를 T_β 이하인 800°C와 T_β 이상인 900°C, T_1 이상인 960°C로 설정하였고, 또한 $T_{s,max}$ 에 도달한 후 화염유지시간 t_h 을 변화시켜 미세구조를 제어하고자 하였다. 화염 급냉 처리시 각 시편의 표면으로부터 측정된 공정시간-표면온도 T_s 곡선을 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 $T_{s,max}$ 이 800°C, 900°C, 960°C일 때 수냉 처리된 온도이력 조절 곡선을 나타내며 그림 3(b)와 3(c)는 각각 $T_{s,max}$ 이 800°C, 900°C일 때 t_h 에 따른 온도이력 조절 곡선을 보여주며, 공정 변수인 $T_{s,max}$ 과 t_h 에 따라 표면온도가 정밀하게 제어되었음을 보여준다.

화염 급냉 처리 후 미세 조직을 관찰하기 위해 모든 시편을 NH_4OH 20 ml, 3% H_2O_2 10 ml, H_2O 20 ml의 용액에서 에칭하였고, OM(STM6, Olympus), SEM(JEOL, JSM-5200), XRD(XPert Pro-MNR, Philips), EDX(JEOL, JSM-6300)를 이용해 상구조, 미세구조, 조성분석 등을 행하였다. 경도측정은 Vickers 경도계(HMV2000, Shimadzu)를 이용하여 표면처리 영역의 단면과 표면에 대해 실시하였고, 각 실험지점에서 5번 이상의 압입 실험을 하여 신뢰적인 측정값을 확보하였다. 마모특성 평가를 위해 ball-on-disc 마모시험기(CSEM TRIBOMETER)

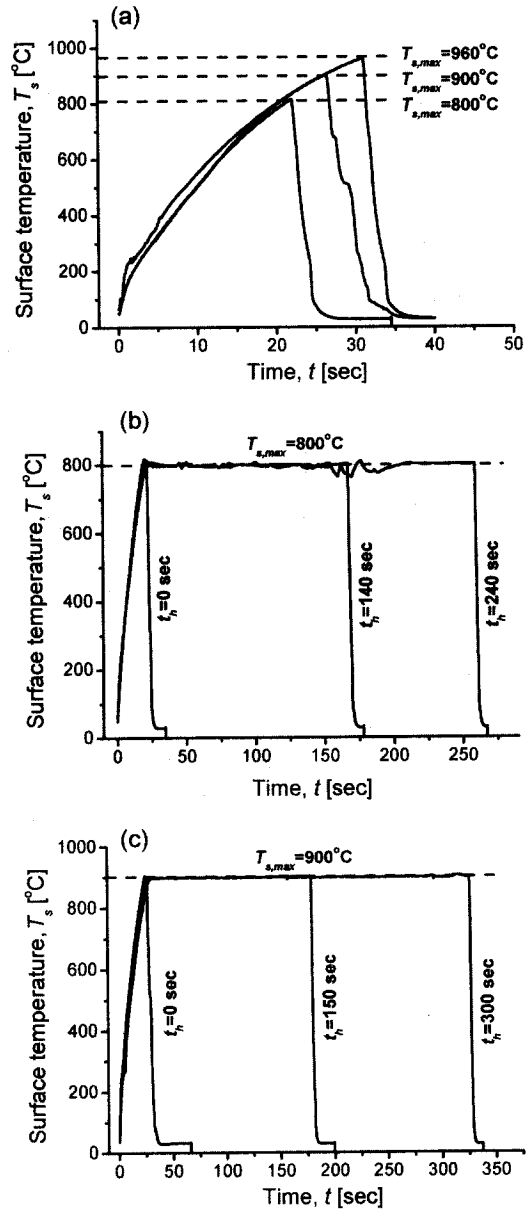


Fig. 3. Temperature cycles as a function of (a) the maximum surface temperature $T_{s,max}$, (b) the holding time t_h for $T_{s,max} = 800^\circ\text{C}$, and (c) the holding time t_h for $T_{s,max} = 900^\circ\text{C}$.

를 이용하여 미끄러짐 마모(sliding wear) 시험을 수행하였고, 시험조건은 인가하중이 10N, 미끄러짐 속도가 0.9 m/min. 총 미끄러짐 거리는 500 m이었다. 마모시험에 이용된 구는 6 mm 직경의 알루미늄

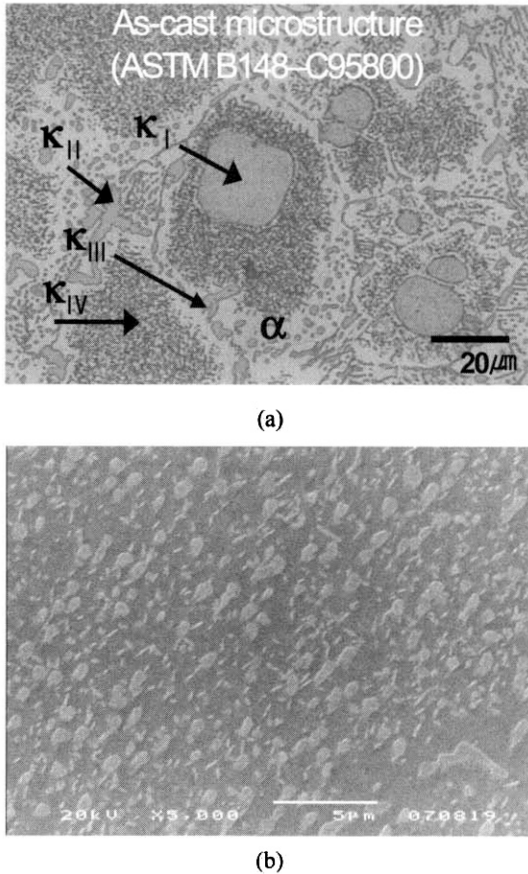


Fig. 4. (a) An etched OM view of the as-cast aluminum bronze alloy and (b) a SEM view showing the κ_{IV} phases distributed finely within the α grain.

였고, 마모 저항성 평가를 위해 시편의 무게 감소량을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 화염 급냉 표면 처리 층의 상구조, 조성, 그리고 미세구조 성질

그림 4(a)는 화염급냉 처리 전 as-cast 합금의 미세조직을 보여주는 OM 사진이다. 본 합금은 α -Cu 고용상과 Ni-Fe-Al의 석출상인 κ 상으로 이루어져 있는 2상 구조를 나타낸다. 밝게 에칭된 부분이 Cu-rich α 상이고 α 결정립들 사이와 내부에 어둡게 에칭된 부분이 κ 상이다. 특히 κ 상의 경우 형상학적 측면에서 4가지 유형으로 구분된다. 20~50 μm 크기

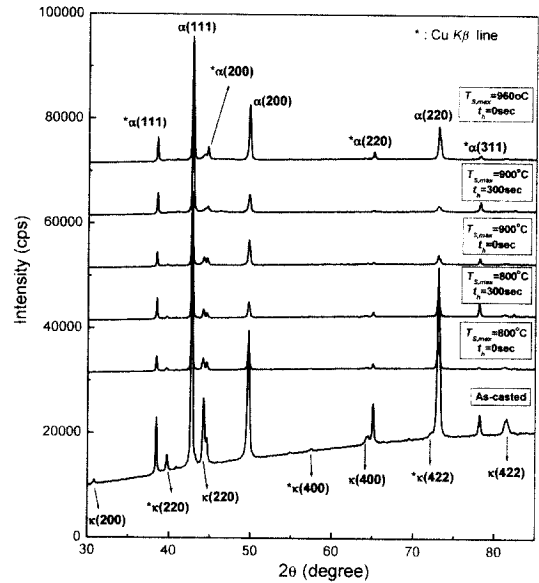


Fig. 5. X-ray θ - 2θ diffraction patterns measured for the as-cast and flame-quenched layers.

의 비교적 큰 dendritic 입자들을 κ_I 상이라 하며 보통은 α 결정립들 내부에 위치한다. κ_{II} 상 역시 dendritic 형태를 나타내며, lamellar 형태의 공석상, 즉 κ_{III} 상이 존재하는 영역에 위치한다. κ_{IV} 상은 매우 미세한 입자 형태로 존재하며 α 결정립들 내부에 분산되어 있다(그림 4(b)). α 결정립들 사이에서 PFZ(Precipitate Free Zone) 역시 존재함을 볼 수 있다. EDX에 의해 분석된 각 상들의 화학적 조성을 표 1에 나타내었으나, κ_{IV} 상의 경우에는 크기가 매우 작아 EDX 장치의 검출 한계로 인해 정량 분석이 불가능하였다.

그림 5는 as-cast 합금과 화염급냉 처리된 시편들에 대해 분석된 θ - 2θ XRD 스캔 패턴들을 보여준다. Cu-rich α 상은 면심입방격자(face-centered cubic) 구조를 나타내며 격자상수, a 는 $3.64 \pm 0.04 \text{ \AA}$ 를 갖는다. 그림 5의 XRD 패턴들을 JCPDS 분말 회절 패턴[4]과 비교, 분석한 결과 κ 석출상의 경우 두 개의 formula unit, 즉, $\text{Fe}_3\text{Al}(Fm3m, a = 5.78 \text{ \AA}, \text{No. } 22[5])$ 과 $\text{NiAl}(Pm3m, a = 2.89 \text{ \AA}, \text{No. } 221)$ 에 일치한다는 것을 확인할 수 있었으나, XRD 회절 패턴에서 피크들의 크기와 위치에 있어서 두 상의 구분은 어려웠다. 그러나 조성 측면에서는(표 1의 조

Table 1. The compositions of various phases observed in the as-cast and flame-quenched alloys [at.%]

Phase	Al	Cu	Fe	Ni	Mn	HV0.2	Shape
α	15.18	78.25	3.31	2.12	1.14	121	Columnar grain
κ_I	21.56	13.53	56.51	7.28	1.12	300-350	Large dendritic
κ_{II}	22.85	7.58	57.11	10.91	1.55	-	Small dendritic
κ_{III}	32.87	21.57	21.21	23.03	1.32	-	Lamellar
κ_{IV}	-	-	-	-	-	-	Fine particles
β'	19.60	72.4	2.99	3.62	1.37	300-340	Twinned/heavily faulted

성 분석 결과 참조) κ_I 과 κ_{II} 석출상들은 비교적 적은 Al 함량을 갖기 때문에 NiAl이라기 보다는 Fe_3Al 에 더 가깝고, κ_{III} 상은 높은 Al 함량을 갖는 것으로 보아 NiAl에 좀 더 유사한 구조적 특성을 보이는 것으로 판단된다. 하지만, 조성 분석 결과에서 보여주듯이 Al에 대한 $Fe(+Ni+Cu)$ 또는 $Ni(+Fe+Cu)$ 의 조성비가 정확히 위의 두가지 formula unit과 차이가 나타나기 때문에 보다 정밀한 구조적 해석이 요구된다. $T_{s,max} = 800^\circ C (T_{s,max} < T_\beta)$ 에서 화염급냉처리된 시편은 as-cast 조직과 비교하여 여전히 $\alpha + \kappa$ 구조를 보여주고 있고 XRD 패턴 상의 큰 변화를 나타내지 않았으나 $T_{s,max} = 900^\circ C (T_\beta < T_{s,max} < T_1)$ 에서 화염급냉처리된 시편의 경우 α 에 대한 상대적인 κ 의 intensity 비가 감소하는 것을 보여주는데 이는 $\alpha + \kappa \rightarrow \beta$ 공식 변태에 의한 것으로 판단된다. 특히 $T_{s,max}$ 과 t_h 가 더욱 증가함에 따라 α 에 대한 상대적인 κ 의 intensity 비의 감소를 나타내는 XRD 결과가 이를 뒷받침해준다.

$T_{s,max} > T_\beta$ 인 경우에도 여전히 κ 석출상이 존재하는 것은 화염급냉 공정의 승온과정이 아주 빠르다는 비평형적 공정(non-equilibrium processing) 특성 때문에 κ 가 α 와 β 상으로 완전히 분해되지 않았음을 의미한다. 주목할만하게도 $T_{s,max} > T_\beta$ 인 경우 심지어 수냉처리를 했음에도 불구하고, 고온상이며 체심입방 격자(body-centered cubic) 구조를 갖는 β 상이 관찰되지 않았으며, 더구나 β 상의 마르텐사이트 변태와 관련한 어떠한 회절 피크도 관찰되지 않았음은 마르텐사이트 변태에 의해 형성된 새로운 상 구조를 해석하는데 어려움을 야기하였다. 문헌에 따르면, Al-bronze 합금의 급냉시 두가지 유형의 마르텐사이트 변태($\beta \rightarrow \beta'$)가 일어날 수 있다고 보고된다. 하나는 disordered $\beta \rightarrow \beta'$ 상변태 반응이고, 다른 하나는 중간

온도에서 형성되는 intermediate ordered β_1 상을 통한 ordered $\beta \rightarrow \beta_1$ 상변태 반응이다. 11 wt.% (22.3 at.%) 이상의 Al을 함유하는 합금의 경우, 급냉과정 중에 우선 고온상인 β 로부터 ordered β_1 상으로 변태하며[5] 그 다음 ordered β_1 마르텐사이트로 변태하는데, 이러한 ordered 마르텐사이트 변태에 의해 형성된 상들의 경우 $3R$ 또는 $2H$ [6,7], $9R$ [8], $18R$ [9], orthorhombic[10,11] 등의 다양한 결정학적 형태들이 보고된다. 반면 10 wt.% (20.5 at.%) 이하의 Al을 함유하는 합금의 경우 M_s 온도가 ordering 온도인 T_0 보다 높기 때문에 ordering 반응이 마르텐사이트 변태 반응에 의해 방해받고 결국 disordered β' 마르텐사이트상을 형성하게 된다고 보고된다[12]. 이러한 측면에서 본 연구에서 $T_{s,max} > T_\beta$ 인 경우 형성된 마르텐사이트상은 disordered β' 상이라고 해석되며, 본 연구에서 형성된 β' 마르텐사이트상이 약 19~21 at.%의 Al을 함유하는 것은(표 1의 β' 상의 EDX 조성 분석 결과 참조) 이러한 해석을 뒷받침해주는 결과라고 판단되며, 이는 Swann 등[12]의 결과와도 일치한다. 또한 그림 5의 XRD 패턴에서 이러한 disordered β' 마르텐사이트상의 피크가 존재하지 않는 것은 α 피크들과의 중복(overlapping)에 의한 것이며 이는 피크의 위치에 있어서 as-cast 조직의 피크들과 일치하는 원인이 된다. 결국 이상의 XRD 회절 실험 결과와 유사한 화학적 조성 범위를 보여주는 α 와 β 의 EDX 조성 분석 결과로부터 판단할 때 본 연구에서 형성된 β 상은 disordered FCC 구조를 갖으며, α 와 유사한 격자상수를 갖는 것으로 사료된다. 비록 β 상내에 Al 함량이 α 상의 그것에 비해 약간 많다 하더라도, XRD 실험으로 두 상을 구분하는 것이 어려운 이유는 바로 이러한 조성과 결정구조적 유사

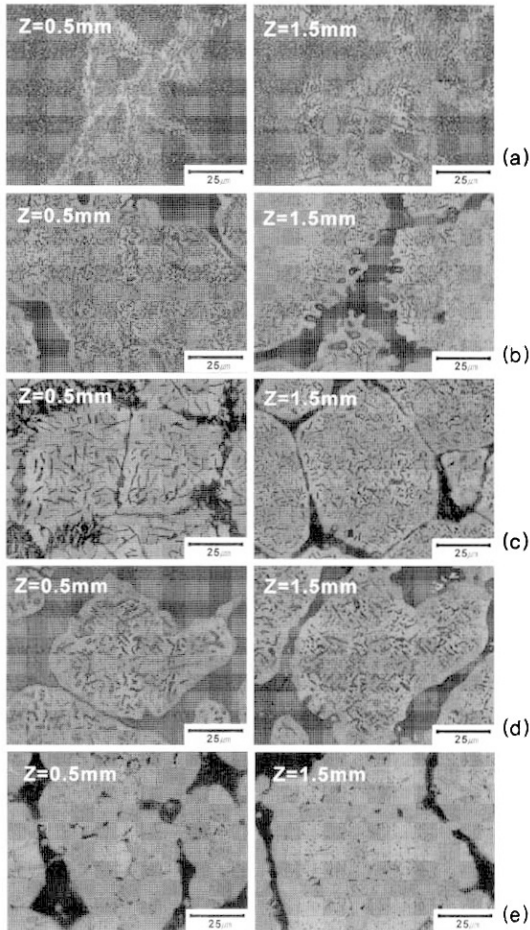


Fig. 6. Etched cross-sectional OM views taken from the depth $Z = 0.5 \text{ mm}$ and $Z = 1.5 \text{ mm}$ for (a) $T_{s,max} = 800^\circ\text{C}$, $t_h = 0\text{s}$, (b) $T_{s,max} = 900^\circ\text{C}$, $t_h = 0\text{s}$, (c) $T_{s,max} = 960^\circ\text{C}$, $t_h = 0\text{s}$, (d) $T_{s,max} = 900^\circ\text{C}$, $t_h = 150\text{s}$, and (e) $T_{s,max} = 900^\circ\text{C}$, $t_h = 300\text{s}$.

성에 그 원인이 있다고 볼 수 있다.

그림 6은 화염급냉 처리시 $T_{s,max}$ 과 t_h 의 변화에 따라 표면부에서 얻어진 단면 에칭 OM 사진들이다. 예상되듯이 $T_{s,max} = 800^\circ\text{C}$ 의 경우(그림 6(a)) as-cast 합금과 상구조나 조직상의 큰 차이는 없었으나, t_h 의 증가에 따라서 κ 상의 입자 성장에 의한 조대화가 관찰되었다. 그러나, 그림 6(b)의 $T_{s,max} = 900^\circ\text{C}$ 의 경우에는 미세조직 뿐만 아니라 상구조에 있어서도 큰 변화를 보인다. 우선 α 결정립 내부와 α 결정립 경계에 존재하는 κ 석출상이 사라지면서 β' 침상(어둡게 에칭된 부분)이 형성되어 있음을 볼 수

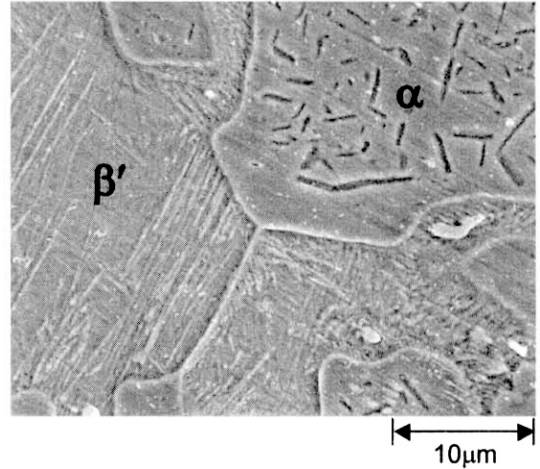


Fig. 7. A SEM view of β' martensite showing the typical twinned structure.

있다. XRD 패턴에서도 확인되었듯이 κ 석출상이 미량이지만 여전히 존재하고 있다. $T_{s,max}$ 이 960°C (그림 6(c))로 더욱 증가하면 미세하게 분포되어 있던 β' 침상의 입자 성장이 두드러지며, 표면으로부터의 깊이 Z 가 증가하면 β' 침상은 점차 미세해짐을 볼 수 있다. 특히 β' 침상 중 일부는 입자성장과 동시에 서로 연결되면서 α 결정립 내부에 아결정립(sub-grain boundary)이 형성되는 것을 볼 수 있다. 이러한 β' 침상의 입자성장과 연결은 그림 6(d)와 그림 6(e)에서 명확히 관찰되듯이 t_h 가 증가하면서 더욱 두드러지고, 결국 새로이 발전된 조직을 형성하게 된다. 또한 그림 7에서 볼 수 있듯이 화염급냉 처리에 의해서 형성된 β' 마르텐사이트 상은 전형적으로 심한 쌍정(twin) 변형 구조를 나타낸다.

그림 8은 computer image analysis에 의해 측정된 화염급냉 처리 조건에 따라 형성된 β' 마르텐사이트상의 깊이 Z 에 따른 체적분율을 보여준다. 이때 위치별 미세조직의 변화에 의한 오차를 제거하기 위해 분석 면적을 $0.5 \times 0.6 \text{ mm}^2$ 로 하였다. β' 마르텐사이트상의 체적분율은 $T_{s,max}$ 과 t_h 이 증가하면서 증가하며, 또한 깊이 Z 가 증가하면서 깊이에 따른 온도구배로 인해 점차 감소하는 경향을 보여준다. 각 화염급냉 조건에서 β' 이 존재하지 않는 특정 깊이 Z 는 결국 T_b 에 근접하는 온도에 해당하는 깊이이며

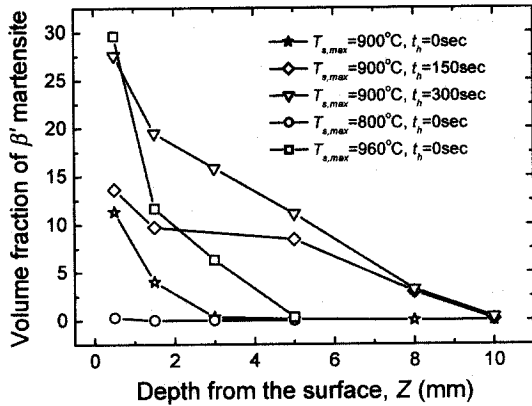


Fig. 8. Volume fraction of β' martensite content as a function of the maximum surface temperature $T_{s,max}$ and the holding time t_h for $T_{s,max} = 900^{\circ}\text{C}$.

마르텐사이트 변태 영역을 의미한다.

3.2. 화염 급냉 표면 처리 층의 경도와 마모 특성

각 상별 Vickers 경도는 α 상의 경우 약 120HV, β' 마르텐사이트상은 약 300~340HV, κ 상의 경우에는 입자크기가 가장 큰 κ_1 석출상으로부터 측정되었으며 약 300~350HV로 나타났다(표 1 참조). 이러한 각 상들의 분포 상태와 양에 의해 표면경도는 달라지며 화염급냉 처리 조건에 따른 표면경도의 이들 인자의 의존성을 그림 9에 나타내었다. 화염 급냉 조건에 따라 변화된 미세구조 및 상 구조의 영향을 분석하기 위해서는 국부적인 상구조 및 미세조직 변화에 의한 경도차이를 최소화하여 전체 경도를 얻는 것이 필요한데, 이를 위해 본 연구에서는 10.0 kg의 큰 인가하중을 이용하였고 그 결과를 그림 9(a)에 나타내었다. $T_{s,max} = 800^{\circ}\text{C}$ 와 $t_h = 0\text{sec}$ 에서 처리된 표면층의 경도는 as-cast 합금의 경도 (~168HV)와 거의 비슷하거나 약간 감소하였으나, t_h 가 증가하면 표면경도는 감소하여 약 140HV로 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급되었듯이 κ 석출상이 t_h 의 증가시 조대화되면서 분산 강화 효과를 떨어뜨리기 때문이다. $\alpha + \beta'$ 구조를 나타내는 $T_{s,max} = 900^{\circ}\text{C}$ 에서 처리된 표면층의 경우 $t_h = 0\text{sec}$ 일 때 as-cast 합금의 경도와 유사함을 보이나, t_h 의 증가시 역시 마찬가지로 β' 상이 조대화됨으로 인해 경도 감소가 관찰된다. $T_{s,max} < T_{\beta}$ 일 때

는 α 와 κ 상만이 존재하며 결국 각 상의 함량이 최종 경도를 결정한다. 그림 9(b)는 $T_{s,max} = 800^{\circ}\text{C}$ 에서 처리된 시편의 깊이에 따라 측정된 α 상의 단면경도 특성을 보여준다. As-cast 합금의 α 상의 경도는 약 190HV로 측정되었다. $t_h = 0\text{sec}$ 인 경우 측정된 경도는 깊이가 증가하면서 점차 증가하다가 약 Z가 1.8 mm 근처에서 포화되는 경향을 보여주는데, 이는 표면에서 Z가 1.8 mm까지는 열 영향 부위로서 깊이가 증가에 따른 온도 감소에 의해 κ 석출상이 미세해지면서 경도가 증가하다가 그 이상에서는 as-cast 합금과 거의 비슷한 조직을 갖기 때문이다. $t_h = 300\text{sec}$ 인 경우 전체적으로 경도가 κ 석출상의 조대화로 인해 현저히 감소하나 경도 변화 거동은 $t_h = 0\text{sec}$ 인 경우와 유사하며 경도가 좀 더 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다.

$T_{s,max} > T_{\beta}$ 일 때 β' 마르텐사이트상의 형성이 단면경도 특성에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 깊이에 따른 단면경도의 α 상 함량 의존성을 고찰하였다. 이는 computer image analysis에 의해 측정시 어둡게 에칭되는 κ 상과 β' 상의 함량 측정에 오차가 발생할 수 있기 때문이며, 각 지점에서 얻어진 α 상의 함량은 어둡게 에칭되는 κ 상과 β' 상을 제외한 밝게 에칭된 순수 α 상으로부터 결정되며, 이로부터 상대적으로 경도가 큰 κ 상과 β' 상이 존재하는 α 상 영역의 경도 특성을 역 추론할 수 있게 한다. 이때 측정된 면적은 $29 \times 27 \mu\text{m}^2$ 이었다. 그림 9(c)는 $T_{s,max} = 900^{\circ}\text{C}$ 이고 $t_h = 0\text{sec}$ 에서 처리된 표면층의 깊이에 따른 α 상의 경도 특성과 단위 면적내 α 상의 함량 변화를 보여준다. α 상의 경도는 표면으로부터 깊이가 Z가 증가하면서 점차 감소하는 구간을 거쳐 Z가 약 4 mm인 지점에서 다시 증가하여 임의의 Z 이상에서는 일정한 값을 보이는 특성을 나타낸다. 표면 근처에서의 경도 감소는 α 결정립의 내부에 존재하는 β' 상의 함량이 각 지점에서 경험한 $T_{s,max}$ 가 감소하면서 점차 감소하기 때문이며 경도가 다시 증가하는 것은 κ 상의 함량 증가와 동시에 미세화하기 때문인데 특정 깊이 이상이 되면 as-cast 조직과 유사해질 것이므로 경도는 as-cast 합금의 값 (~190HV)으로 일정해질 것이다. β' 상과 κ 상의 깊이에 따른 함량은 측정된 α 상의 함량에 반비례하며 경도는 결국 연한 α 상의 함량과 반비례함을 잘 보

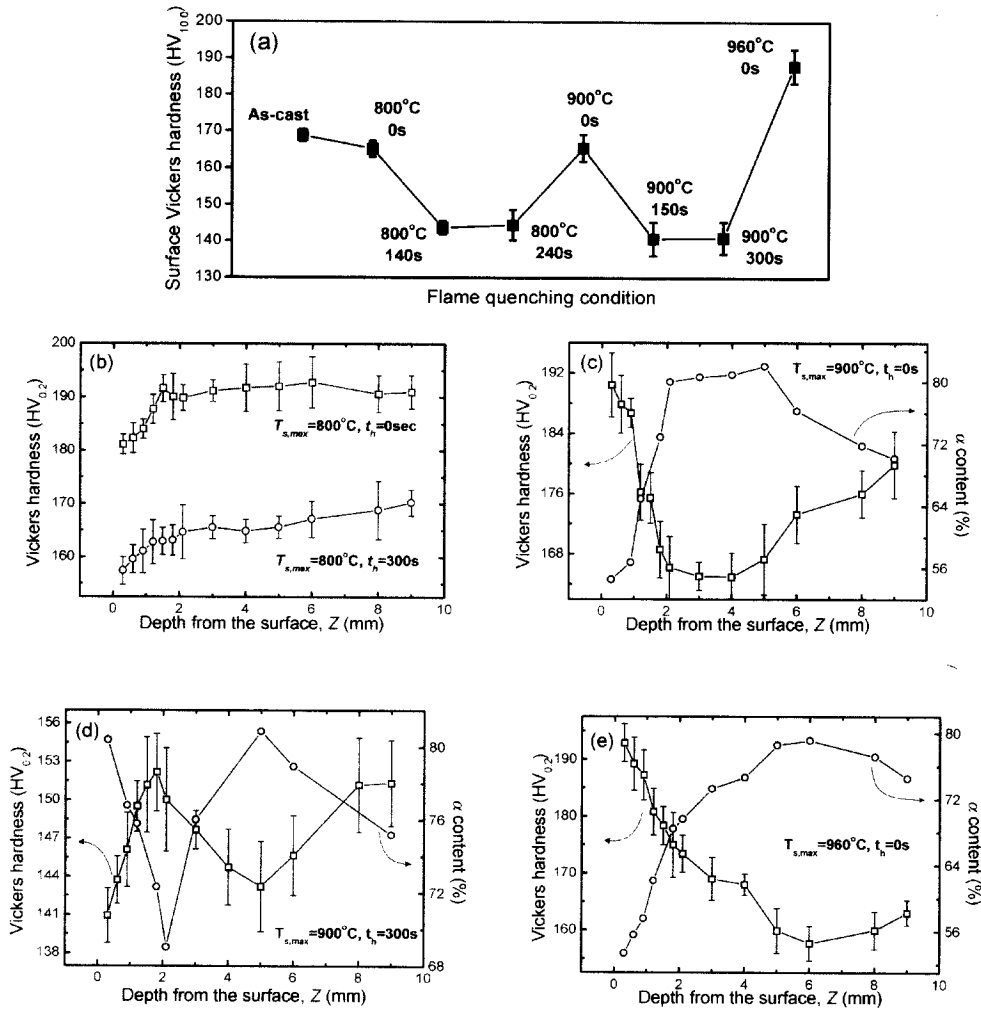


Fig. 9. Vickers hardness of the flame-quenched alloys. (a) shows the surface hardness with different processing conditions, and (b) to (e) show the variation of α grain hardness with depth Z.

여준다. 그림 9(d)는 $T_{s,max} = 900^\circ\text{C}$ 일 때 $t_h = 300\text{sec}$ 로 증가되었을 때 깊이에 따른 α 상의 경도 특성과 α 상의 함량 변화를 보여준다. 전체적으로 경도가 낮아진 것은 β 상의 조대화에 의한 것이며, 표면 근처 Z가 약 0~2 mm까지 구간에서는 경도가 증가하다가 약 2~5 mm 까지는 경도가 다시 감소하고 5 mm 이상에서는 다시 증가하는 특성을 보여준다. 표면 근처에서의 깊이 증가에(0~2 mm 구간) 따른 경도 증가는 β 상의 결정립의 미세화 및 함량 증가에 의한 것이고, 다시 경도가 감소하는 것은 (2~5 mm 구간) α 결정립의 내부에 β 상의 감소에

의한 것이다. 깊이가 더욱 증가하면 (5 mm 이상) β 상이 소멸하면서 대신 경한 κ 상이 존재하게 되고 깊이 증가에 따라 κ 상의 미세화 및 함량이 증가하기 때문에 마지막으로 경도가 다시 증가하며 마찬가지로 깊이가 더욱 증가하면 as-cast 합금의 경도 (~190HV)까지 증가하다가 일정해질 것으로 예상된다. 그림 9(e)는 $T_{s,max} = 960^\circ\text{C}$ 이고, $t_h = 0\text{sec}$ 일 때 역시 깊이에 따른 α 상의 경도와 α 상의 함량 사이의 관계를 보여준다. 화염급냉 공정 조건이 $T_{s,max} = 900^\circ\text{C}$ 이고, $t_h = 0\text{sec}$ 일 때와 유사한 경도 변화 및 α 상 함량 변화를 보여주나, 경도가 다시

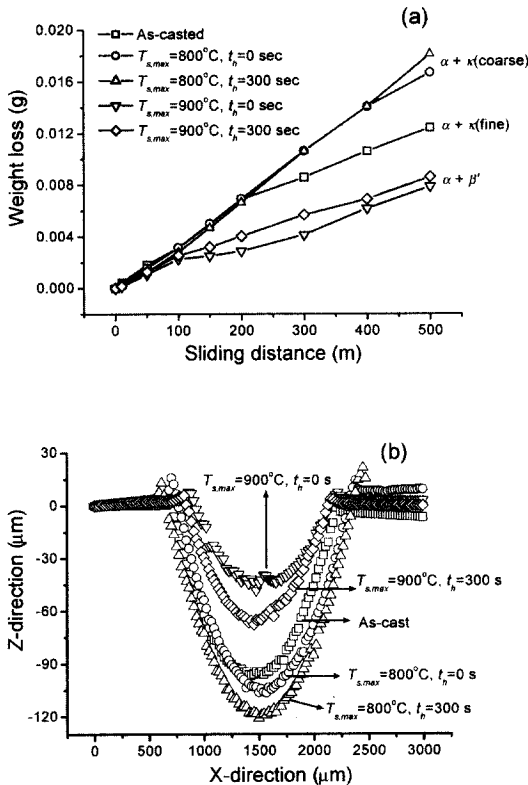


Fig. 10. (a) Relation between the weight loss and sliding distance for the as-cast and flame-quenched alloys and (b) the surface scan profiles for the wear tracks after the sliding wear test.

증가하는 깊이 Z 는 약 8 mm로서 훨씬 더 깊어지며 이는 온도증가에 의한 열 영향 영역이 더욱 깊어지기 때문이며, 깊이 Z 가 더욱 증가하면 경도가 감소하다가 as-cast 합금의 조직과 거의 비슷해질 것이므로 경도는 as-cast 합금의 경도 값으로 일정해질 것으로 예상된다.

각 공정 조건에서 화염급냉 처리된 시편의 마모저항성을 평가하기 위해 Ball-on-disc 시험기를 이용하여 미끄러짐 마모 시험을 행하였다. 그림 10(a)와 그림 10(b)는 각각 as-cast 합금과 화염급냉 처리된 시편에 대해 미끄러짐 마모실험 후, 미끄러짐 거리에 따른 무게감소량을 측정된 결과와 최종 마모 트랙의 표면 스캔 profile을 보여준다. $\alpha + \kappa$ 구조를 나타내는 $T_{s,max} = 800^{\circ}\text{C} (< T_{\beta})$ 에서 처리된 시편들은 as-cast 합금에 비해 마모 저항성이 감소한 것을 볼 수

있는데 이는 κ 석출상의 조대화와 그로 인한 경도감소에 기인한다. 그러나, 주목할만하게도 $\alpha + \beta$ 구조를 나타내는 $T_{s,max} = 900^{\circ}\text{C} (> T_{\beta})$ 에서 처리된 시편들의 경우 무게 감소량이 현저히 감소한 것을 볼 수 있다. $\alpha + \beta$ 구조를 갖는 화염급냉 처리 시편이 $\alpha + \kappa$ 구조의 as-cast 합금과 비슷하거나 오히려 약간 작은 경도 값을 갖음에도 불구하고 보다 우수한 마모저항성을 나타낸 것은 본 합금의 마모특성이 경도보다는 상구조에 더욱 민감한 영향을 받고 있음을 나타내며 상구조 제어의 중요성을 시사한다. Al-bronze의 경우 β' 마르텐사이트가 형성되었을 때 마모저항성이 향상된 원인에 대해서는 아직까지 명확한 해석이 이루어지지 않았으나, 본 연구에서는 β' 상내 기계적 쌍정 (mechanical twin)의 형성에 의한 것으로 판단된다. 예상되듯이 쌍정은 입내의 결정면을 더 작게 나누는 역할을 하는데 이는 결정립 내에 표면의 비틀림 또는 전위의 이동을 제한하여 충격에 의한 소성변형을 억제하는 효과를 나타낸다. 결국 화염급냉 처리된 Al-bronze의 경우에도 마모 시험 시 시편에 인가된 충격 에너지가 β' 상에서 기계적 쌍정의 형성을 유발하면서 소모되는 것으로 판단되며, 이러한 β' 상내 기계적 쌍정의 형성에 의한 마모저항성 향상은 Benkisser 등에 의해 보고된 바 있다[9].

4. 결 론

원자력발전소의 해수 임펠러 재료로 사용되고 있는 현용 Cu-8.8Al-4.5Ni-4.5Fe(Al-bronze) 합금과 화염급냉 표면처리된 시편의 상구조, 미세구조의 변화에 따른 경도 및 마모 특성을 고찰하였다. 화염급냉 공정시 공정온도인 $T_{s,max}$ 과 유지시간 t_h 에 따라 표면온도가 정밀하게 제어되었다. x-ray 회절 및 EDX 조성분석 결과에 따르면 T_{β} 이상의 온도에서 화염급냉 시 $\alpha + \kappa$ 구조는 $\alpha + \beta$ 마르텐사이트 구조로 변화하였고, 형성된 β' 마르텐사이트는 disordered 면심입방 (FCC) 구조였다. 표면경도 측정결과, $\alpha + \kappa$ 구조는 약 169HV, $\alpha + \beta$ 마르텐사이트 구조는 약 165HV로서 유사한 경도를 가졌고, 깊이에 따라서 경한 β 과 κ 의 미세화 및 분포에 경도가 민감하게 변화하였다. 각 상 별 경도의 경우 α 상의 경우 약 120HV, β 마르텐사이트상은 약 300~340HV, κ 상의 경우에는 약

300~350HV로 나타났다. 미끄러짐 마모 시험 결과 $\alpha + \kappa$ 구조에 비해 β' 마르텐사이트가 형성되었을 때 마모저항성이 현저히 향상되었다.

후 기

본 연구는 과기부 원자력 중·장기 연구 개발 사업의 원전성능 개선 및 현장 기술 혁신 분야의 재정적 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. M. Cook, W. P. Fentiman and E. Davis : J. Inst. Met., 80 (1952) 419.
2. P. Brezina : Int. Met. Rev., 27 (1982) 77.
3. S. S. Cho and J. H. Hong : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 13 (1975) 397.
4. Powder Diffraction File (JCPDS card No. 060695 for Fe₃Al and No. 44-1188 for NiAl), International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, (1995).
5. P. R. Swann and H. Warlimont : Acta Met., 10 (1962) 903.
6. F. Hasan, A. hahanafrooz, G. W. Lorimer and N. Ridley : Met. Trans. A, 13A (1982) 1337.
7. H. Warlimont and L. Delaey : Prog. Mater. Sci., 18 (1974) 25.
8. F. Hasan, J. Iqbal and N. Ridley : Mat. Sci. Technol., 1 (1985) 312.
9. G. Benkisser, G. Winkel, M. Pohl and L. Tikana : Prakt. Metallogr., 36 (1999) 11.
10. J. M. Vandenberg and C. W. Draper : Mat. Lett., 2 (1984) 386.
11. H. Warlimont and M. Wilkens : Z. Metallkde, 55 (1964) 382.
12. P. R. Swann and H. Warlimont : Acta Met., 11 (1963) 511.