

장기간 사용한 Cr-Mo강의 내식성 향상 방법에 관한 연구

진 영 준

충주대학교 항공·기계설계학과
(2006. 4. 18. 접수 / 2006. 6. 14. 채택)

A Study of Corrosion Resistance Improvement for Cr-Mo Steel in Long Term Service

Yeung-Jun Jin

Department of Aeronautical & Mechanical Design Engineering, Chungju National University
(Received April 18, 2006 / Accepted June 14, 2006)

Abstract : It is no wonder that mechanical structures are accompanied by problems related to corrosion after being exposed to long hours of work. Corrosion of mechanical structures has been the most serious problem in the field of industry. The present study employed a laser beam irradiation test to improve the corrosion resistance of degraded Cr-Mo steel, which was used for more than 60,000 hours. To find the optimum irradiation test condition for the corrosion resistance of degraded Cr-Mo steel, hardness and residual stress measurements, micro-structural observation, and the electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) tests were performed with changes in laser beam test conditions including laser beam output, diameter, and velocity. Thus, the present study indicates that the optimum test condition and absorption energy for a laser beam test need to be determined to enhance corrosion resistance of degraded Cr-Mo steel.
Key Words : degraded material, corrosion resistance, laser beam, EPR test

1. 서 론

산업발전과 더불어 1960년대 초반에 원자력 발전 설비, 고온, 고압 용기 등과 같은 기계 구조물들이 건설되기 시작하면서 1970년대에 이르러서는 급격히 그 수가 증가되고 있으며, 고도 경제 성장 단계에 들어선 지금 이 순간에는 기존 구조물들을 좀더 지속적이며, 좀더 안전하게 사용하려고 하는 요구¹⁾가 커져가고 있다.

이런 관점에서 고려할 때 기존 기계 구조물들의 정기적인 검사, 보수 등을 행함으로써 사고가 발생하는 것을 미연에 방지하기 위한 노력이 산업계 각 분야에서도 가장 중요하고, 실질적인 문제로 대두되고 있다. 또한 역학적으로나 환경적으로 가혹한 조건하에서 기계나 구조물이 장기간에 걸쳐 충분한 신뢰성을 가지기 위해서는 환경강도 설계 기준의 확립이 강력히 요구되고 있는 실정이다.

특히, 특수환경하에서 사용되는 기계 구조물의 파손사고중 큰 비중을 차지하는 응력부식균열 및 부식 피로 등과 같은 문제들을 해결하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. 부식문제는 이론적으로 또는 실제적으로도 매우 중요한 연구대상^{2,3)}이며, 내식성을 향상시키기 위해서는 산업계 각 분야에서는 종래와는 다른 개념에서 각종 신소재 및 신기술에 대해 관심을 가지고 있다.

이와같은 요구에 부응하기 위해 신기술의 일환인 레이저 빔은 원하는 부분의 국부적인 처리가 가능하며, 입열량이 낮아 부품의 열변형이 적으면서, 광학적 방법을 사용하여 종래의 기술로는 접근 불가능한 부분을 처리할 수 있고, 자체적인 급냉에 의해 다른 냉각제가 필요 없어 불순물의 혼입을 막을 수 있다는 많은 장점을 가지고 있어 최근 공학에 응용되어 많은 각광을 받고 있다.

산업용 레이저는 고밀도 에너지를 이용하여 용접, 절단 및 초정밀 가공 등 재료 가공분야에 주로 이용되고^{4,5)} 있지만, 최근에는 레이저 빔을 재료강도 향

상에 응용⁶⁾하는 방법이 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 압력용기용강으로 약 60,000시간 사용된 Cr-Mo강 열화재의 내식성을 향상시키기 위해 레이저 빔 조사시간, 출력 및 빔의 직경 등을 변화 시켜가면서 다수의 시험편을 제작하였다. 이들 시험편을 부식의 반응기구와 부식 속도에 대한 다양한 데이터를 얻을 수 있는 전기화학적 분극 (electrochemical polarization) 실험을 통하여 레이저 빔 조사에 의한 재료의 내식성 향상의 타당성을 검토해 보고자 한다.

2. 레이저 빔 조사

2.1. 실험용 재료

본 연구에 사용된 연구용 재료는 Cr-Mo강으로 약 430℃에서 60,000시간 정도 사용되어 템퍼링 취화 (temper embrittlement)된 재료를 선정하였으며, 이 재료를 본 연구에서는 열화재(degraded material)라고 명하였다. 동 재료는 석유 정제를 위한 압력 용기용 강으로 사용된 것으로 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다.

신재료와 열화재의 부식정도를 비교하기 위해서는 건전한 재료가 필요하나 실제 오랜 시간 사용된 재료와 동일한 신재료의 입수가 불가능한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 열화재를 650℃에서 1시간 유지후 공냉하는 방법⁷⁾을 사용하여 충격치를 회복한 재료를 회복재(recovered material)로 하여 부식정도를 비교하였다. Table 2에 열화재와 회복재의 기계적 특성을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of Cr-Mo steel

C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Cu	Mo	As
.16	.29	.55	.014	.17	2.40	.20	1.04	.30

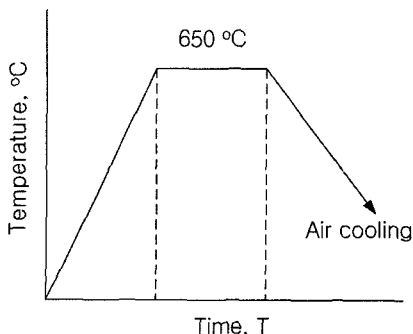


Fig. 1. Recovering method for degradation material.

Table 2. Mechanical properties of Cr-Mo steel

Material	Yield Strength(MPa)	Tensile Strength(MPa)	Elongation (%)	Redu. of Area (%)
Degraded	416	599	26.6	65.4
Recovered	400	581	29.8	69.8

2.2. 레이저 빔 조사방법

본 연구에서는 CO₂ 레이저(출력 5KW)를 사용하였으며, 조사시 금속표면에서 빛의 반사에 의한 영향으로 흡수율이 떨어지는 것을 방지하기 위하여 시험편 표면에 레이저 빔의 흡수율을 증가시키기 위한 흡수재를 코팅하였다. 일반적인 흡수재로서는 흑연 분말, 흑색 페인트, 인산철 등의 재료가 사용되고 있으나, 본 실험에서는 흑색페인트를 사용하였다.

시험편에 흡수되는 에너지는 레이저 빔의 조사속도(velocity), 밀도(density), 지름(diameter), 레이저 빔 형상(type)등에 따라 변화됨으로 내식성향상에 적당한 파라메타를 찾기 위해서 각종 파라메타를 변화시켜가면서 레이저 빔 조사를 실시하였다. 이때 시험편 표면에 조사된 에너지 밀도Q를 본 연구에서는 다음과 같이 정의하였다.

$$Q = \frac{P}{V \cdot A} (W \cdot sec/mm^3)$$

여기서 P는 레이저의 출력(W)이며, V는 조사 속도 (mm/sec) 그리고 A는 빔의 단면적(mm²)이다. Table 3에서는 시험편에 레이저 빔을 조사한 조건과 에너지 밀도 Q를 나타낸 것으로 동 표에서 나타난 바와 같이 빔의 형상은 타원형태로 일정하게 유지하고 빔의 직경, 출력 및 이송속도를 변화시켜가면서 레이저 빔을 조사하였다. Fig. 2는 Table 3에 나타난 바와 같은 조건으로 열화재에 레이저 빔 조사후 시험편의 형상을 나타내고 있다.

Table 3. Condition of the laser beam irradiation parameter

Spe.	Irradiated parameter			Energy density (W · sec/mm ³)
	Power (W)	Velocity (mm/sec)	Diameter (mm)	
A1	1200	14.18	6.9(5.9)	2.64
A2	1800	18.18	6.6(5.8)	3.29
A3	750	7.5	7.1(4.9)	3.66
A4	800	9.5	6.8(5.2)	3.03
A5	815	9.5	7.2(5.4)	2.81

3. 레이저 빔 조사재의 재질특성

3.1. 조직관찰

레이저 빔 조사시 고온에 의한 조직의 변화를 관찰하기 위하여 시험편의 단면을 절단하여 5% 니탈(nital)용액에서 20초간 에칭(etching)을 한 후 전자현미경에서 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 레이저 빔이 조사된 시험편의 단면 형상을 나타내고 있으며, 레이저 빔 조사에 의한 열영향부(heat affected zone, HAZ)를 뚜렷이 관찰할 수 있었다. (b)는 단면의 A 영역으로서, 레이저 빔의 열 영향을 받지 않는 모재의 조직을 관찰한 결과, 페라이트(ferrite) 및 베이나이트(bainite) 조직을 구성하고 있는 반면에, (c)는 단면의 B영역으로서, 레이저 빔 조사시 고온의 열원에 의한 열영향부를 관찰하여 나타낸 것으로 레이저 빔 조사시 고온에서 급냉에 의한 조직이 마르텐사이트(martensite)로 변환것을 관찰할 수 있었다. 또한 (d)는 단면의 C영역으로서, 열영향부의 경계 부분을 각각 나타내고 있다.

3.2. 경도 측정

레이저 빔이 조사된 시험편의 표면과 두께방향에 따라 비커스 경도시험을 수행하여 레이저 빔의 출력, 조사속도 및 직경의 변화에 대한 경도치의 거동과 경화깊이를 측정하였다. 비커스경도(Vickers hardness) 실험은 하중 500g, 하중시간 15sec, 하중속도 50 μ m/sec로 일정한 조건하에서 실험을 수행하였다.

Fig. 4는 레이저 빔이 조사된 표면을 0.5mm 간격으로 경도시험을 행하여 각 위치의 값을 평균한 결

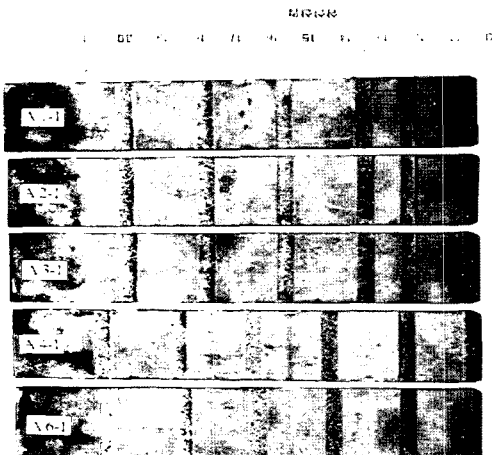


Fig. 2. Shapes of specimen after laser beam irradiation.

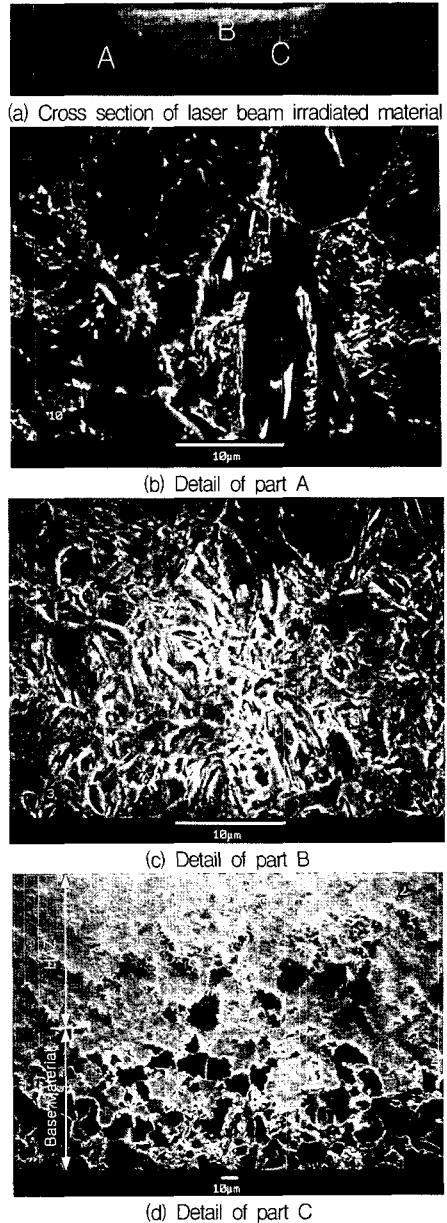


Fig. 3. SEM micrograph after laser beam irradiation.

과를 플롯팅한 것이며, Fig. 5는 레이저 빔 조사후 시험편 표면에서 두께방향으로 0.2mm씩 등간격으로 측정된 경도 분포를 평균하여 나타낸 것이다.

아울러, 모재의 경도치는 220Hv정도인 반면에 레이저 빔 조사후 경도는 최고 490~500 Hv로 약 2.5 배 증가됨을 알 수 있으며, 이 결과 레이저빔의 조사조건에 따라 경도치의 분포가 다르게 나타나는 것을 관찰할 수 있다.

3.3. 잔류응력 측정

고온의 레이저 빔조사에 의해 금속 조직 변화에 따른 잔류응력(residual stress) 거동을 관찰하기 위하여, X선 회절 장치(X-ray diffractometer, Model No. MSF2M, 용량 0.3KW)를 이용하여 잔류응력을 측정하였다. 잔류응력 측정은 열화재 및 레이저 빔 조사재(A1~A5)의 시험편에서 X 축 방향으로 2, 5 및 9.5mm 세지점에 대해 측정하여 보았다. 측정방법은 Glocker법에 의해 회절각(diffraction angle)을 0°, 15°, 30° 및 45°로 변화시켜가면서 측정하였으며, Fig. 6에 측정된 예를 나타내었다.

측정된 회절선의 최대 피크는 반가폭 중점법과 포물선 근사법이 사용되고 있으며, 본 실험에서는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 회절선 강도 곡선의 절반 높이에서 백 그라운드에 평행하게 선을 긋고, 이 선의 중심(즉 회절각의 2θ의 1/2)을 최대 피크 위치로 결정하는 반가폭 중점법을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 레이저 빔 조사조건에 따라 압축잔류응력(compressive residual stress)은 약 8.39~509.68MPa로 증가됨을 알 수 있었다.

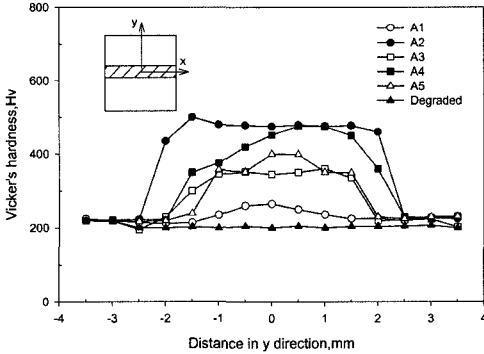


Fig. 4. Vicker's hardness distribution of laser beam irradiated Cr-Mo(Y direction).

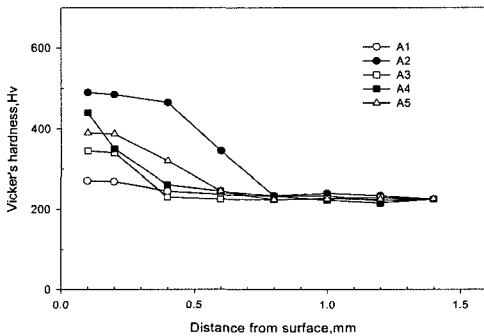


Fig. 5. Vicker's hardness distribution of laser beam irradiated Cr-Mo(thickness direction).

또한 레이저 빔 조사부위에서 측정된 잔류응력과 경도치와의 관계를 살펴보면, 경도치가 높을수록 압축 잔류응력이 크게 발생하고 있다. 이와같은 압축 잔류응력은 피로균열이 성장할때 진전속도를 지연시킬 수 있는 요인이라고 판단된다.

3.4. 레이저 빔 조사에 의한 산화특성

열화재의 산화특성을 관찰하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 석출물의 거동을 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 관찰결과 결정입계에서 Cr과 C가 반응하여 크

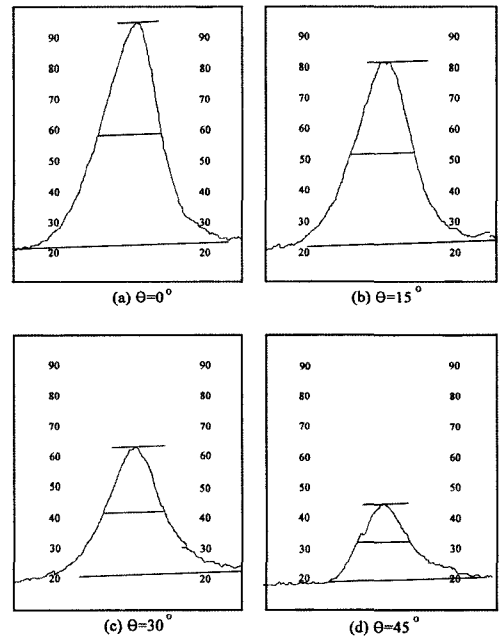


Fig. 6. The energy distribution of irradiated laser beam with the different incident angle on the specimens.

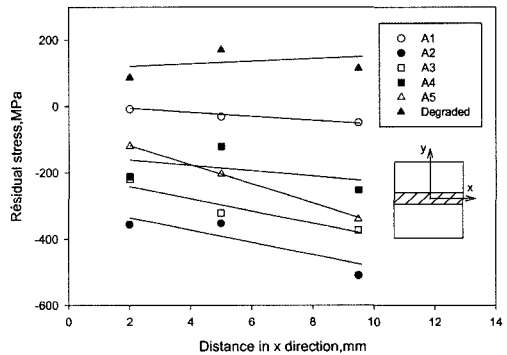


Fig. 7. Residual stress distribution of the laser beam irradiated specimen.

롬탄화물(chromium carbide)인 Cr₂₃C₆가 석출되었음을 관찰할 수 있었으며, 그 결과로 인해 입계에 인접한 영역에서 Cr의 함량이 낮아지면서 Cr 고갈영역에서는 부식에 민감해진 것으로 판단된다.

그러나 열화제를 레이저 빔의 고온으로 조사하게 되면 크롬 탄화물이 분해 및 재배열과정을 거치며 석출물 형태가 변해 열화제에 비해 크롬탄화물이 극히 미비하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이와같은 요인은 내식성이 향상될 수 있는 하나의 원인으로 판단된다. 조사제의 경우는 투과현미경으로 관찰시, 레이저 빔 조사시 고온에 의해 강한 자성을 띄게 되어 사진촬영시 초점을 맞추기가 어려웠다.

4. 전기화학적 분극시험

4.1. 시험편 형상

본 연구에서는 열화제의 내식성을 향상시키기 위해 레이저 빔 조사시의 조사시간, 출력 및 빔의 직경 등을 변화 시켜가면서 다수의 시험편을 제작하여, 전기화학적 방법⁸⁾에 의한 분극시험을 수행하였다.

전기화학적 분극 시험편은 ASTM G5-72 규격⁹⁾에 따랐으며, 시험편은 두께 3mm, 크기 13×13mm이며, 절단시 열영향이나 소성변형의 영향을 받지 않도록 하였다. 그리고 시험편의 한면은 경납을 사용하여 전선과 연결한 후 시험편 주위는 절연성 피복재인 에폭시 수지로 마운팅한 후 시험편의 표면을 에머리 페이퍼(emery paper)로 #600~#1500까지 폴리싱한 다음 산화알루미늄으로 경면연마한 후 아세톤이나 알콜로 충분히 세척하였다.

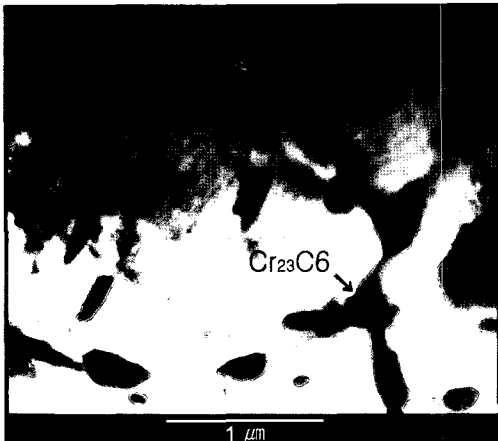


Fig. 8. Transmission electron microscope of degraded material.

또 부식면적의 영향을 줄이기 위해 시료 표면주변을 면적이 0.4~1cm²되게 절연성 도료로 피복한 후 실험을 수행하였으며, 이와같이 제작된 시험편의 형상은 Fig. 9와 같다.

4.2. 실험방법

레이저 빔 조사에 의한 내식성의 거동을 관찰하기 위해 본 연구에 사용된 전기화학적 분극 실험장치로는 EGG PAR 모델 273을 사용하였으며 계측장치의 계통도는 Fig. 10에 도식화하여 나타내었다. 분극실험시 표준전극(reference electrode)은 SCE (saturated calomel electrode)를 사용하였으며, Fig. 11에서는 본 실험에 사용한 부식조(cell)의 형상을 나타내고 있다.

시험용액은 0.001 mol/L의 몰리브덴산 나트륨(Na₂MoO₄) 수용액에서 실험을 행하였다. 먼저 용액 1000mL 용량을 분극조에 채우고 대조전극(counter electrode), 시편전극(working electrode) 및 모세관(capillary)을 설치하였다. 전극설치 후 약 5분 정도 유지한 후, 스캔속도(scan rate)는 0.5mV/sec로 분극실험을 수행하였다. 특히 매 실험마다 시험용액을 교환하였으며, 실험온도는 25±1℃로 일정하게 유지하였다.

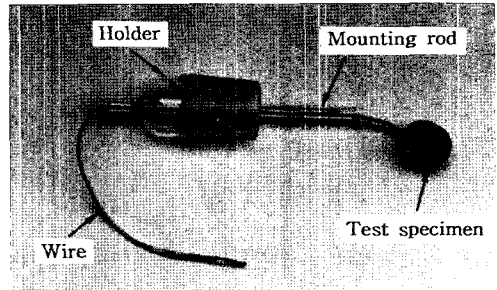


Fig. 9. The specimen types of corrosion tests.

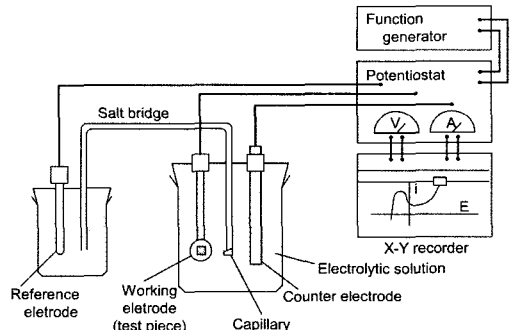


Fig. 10. Schematic of corrosion testing method.

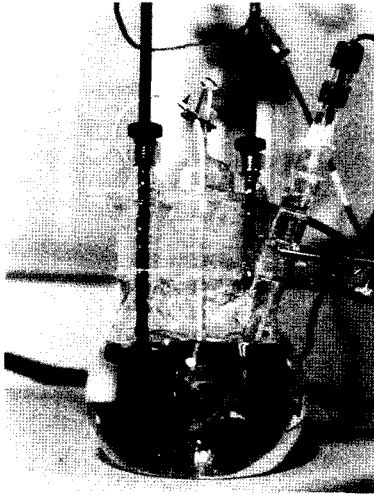


Fig. 11. A typical electrochemical corrosion test cell.

5. 분극곡선

5.1. 열화재의 분극곡선

장기 사용한 Cr-Mo강 열화재를 0.001mol/L의 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4)용액에서 전기화학적 분극(electrochemical potentialkinetic reactivation, EPR) 실험을 수행한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 낮은 전위영역에서 부터 높은 전위영역으로 변환에 따라 활성화(active)영역에서 산화피막을 통한 금속 이온의 이동이 제한되며 전위가 증가하여도 일정한 값을 유지하는 부동태(passive)영역 그리고 부동태 피막이 벗겨지면서 초기 피팅이 발생하는 과부동태(transpassive)영역의 세가지 영역으로 구분하여 나타내었다. Fig. 12 좌상부에는 부동태영역에서 전류의 변화량(ΔI_p)을 정의하여 나타내었다.

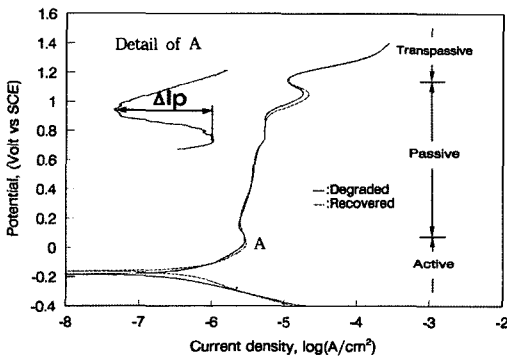


Fig. 12. Potentiodynamic polarization curves of degraded and recovered material in 0.001mol/L Na_2MoO_4 .

Fig. 12에서 실선은 열화재, 점선은 회복재의 분극곡선을 각각 나타내고 있으며 동일한 조건에서 열화재와 회복재의 분극곡선을 비교한 결과 부식정도가 유사하게 나타남을 알 수 있다.

5.2. 레이저 빔 조사재의 분극곡선

장기간 사용한 열화재에 레이저 빔의 조사 조건을 각각 다르게 조사한 A1, A2, A3, A4 및 A5의 레이저 빔 조사재와 열화재의 분극곡선을 Fig. 13에 비교하여 나타내었다.

먼저 부동태 영역에서 전류치의 변화량(ΔI_p)을 비교하면 열화재 및 회복재가 0.47, 0.411 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)인 반면에 레이저 빔 조사재의 경우에는 0.878~1.128 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)으로 레이저 빔 조사시의 에너지 밀도에 따라 전류치의 변화량이 다르게 형성되는 것을 알 수 있었으며, 이들의 관계를 Table 4에 나타내었다.

부동태 영역을 벗어나면서 과부동태 영역이 시작하는점 즉, 피팅 시작점(pitting initiation)의 전류치는 열화재 및 회복재가 10.814, 11.272($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)인 반면

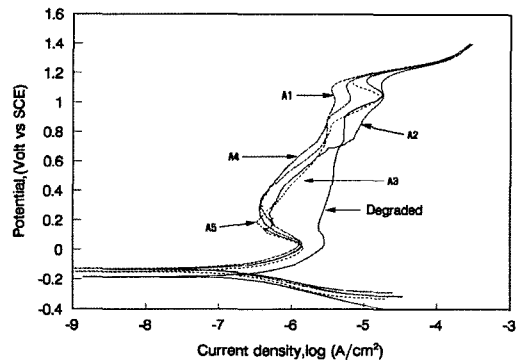


Fig. 13. Potentiodynamic polarization curves of degraded and laser beam irradiated material in 0.001mol/L Na_2MoO_4 .

Table 4. Electrochemical reactivation value in laser beam irradiated specimen

Spe.	ΔI_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Pitting initiation		Energy Density ($\text{W} \cdot \text{sec}/\text{mm}^3$)
		Epit (Volt vs SCE)	Current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
A1	0.878	1.125	3.556	2.64
A2	0.943	1.093	17.258	3.29
A3	1.128	1.089	6.887	3.66
A4	1.023	1.110	5.676	3.03
A5	0.978	1.149	6.966	2.81
Degraded	0.47	1.147	10.814	-
Recovered	0.411	1.147	11.272	-

에 레이저 빔 조사재 A1, A3, A4 및 A5의 경우에는 3.556, 6.887, 5.676 및 6.966 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)로 나타났다. 그러나 레이저 빔 조사재 A2의 경우에는 17.258($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)로 열화재 및 회복재에 비해 높게 나타나는 경향이 있었다.

따라서 과부동태영역에서 산화의 진행정도가 빨라지는 경우도 있었지만 레이저 빔 조사시 파라메타를 잘 선정하여 조사할 경우에는 레이저 빔 조사에 의한 내식성 향상의 가능성을 보여주고 있다.

또한 레이저 빔 조사시 에너지 밀도의 영향을 검토하기 위해 Fig. 14에서는 에너지 밀도와 부동태 영역에서의 전류치 변화량 ΔI_p 과의 관계, Fig. 15에서는 에너지 밀도와 잔류응력과의 관계를 각각 나타내었다. 에너지 밀도가 클수록 ΔI_p 와 압축잔류응력이 증가함을 관찰할 수 있었다.

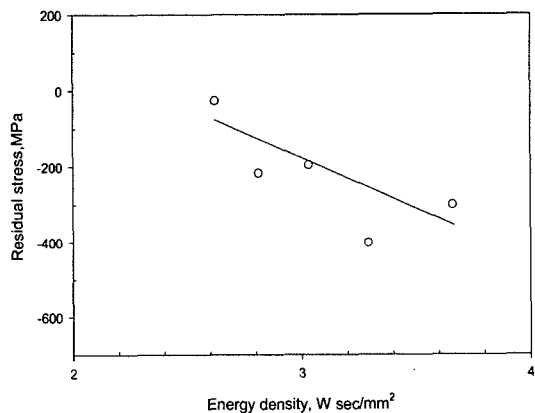


Fig. 14. Relationship between energy density and residual stress distribution.

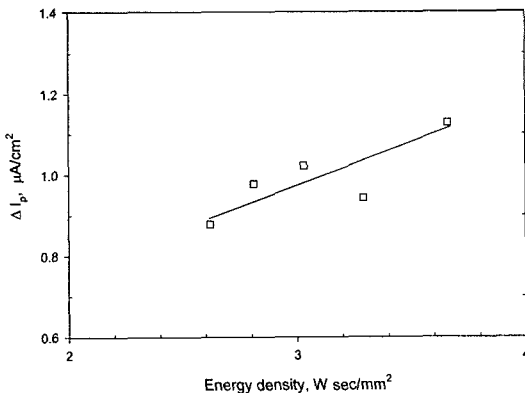


Fig. 15. Relationship between energy density and ΔI_p on laser beam irradiated specimen.

6. 결론

Cr-Mo강 열화재의 내식성 향상을 위해 표면에 레이저 빔을 조사한후 재질특성변화 및 전기화학적 인 분석시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 열화재와 레이저 빔 조사재를 비커스 경도 측정한 결과, 모재의 경도는 약 220Hv인 반면에, 레이저 빔 조사재는 고온의 열원에 의해 표면 경화층이 마르텐사이트 상변태로 변하면서 경도치는 최고 450~500Hv 정도로 약 2.5배 정도 증가되었으며, 조사조건에 따라 경화층 깊이가 다르게 형성됨을 알 수 있었다.

2) 열화재의 석출물 거동을 살펴보기 위해 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과, 결정입계에 크롬탄화물(chromium carbide)인 Cr_{23}C_6 를 관찰할 수 있었으며 이로 인해 입계 부근에서는 Cr의 함량이 낮아지면서 Cr의 고갈영역에서는 부식에 민감해진 것으로 판단된다. 그러나 레이저 빔의 고온으로 조사하게 되면 크롬 탄화물이 분해 및 재배열과정을 거치며 석출물 형태가 변해 열화재에 비해 크롬탄화물이 극히 미비하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며, 이와같은 요인은 내식성이 향상될 수 있는 하나의 원인으로 판단된다.

3) 열화재, 회복재 및 레이저 빔 조사재를 몰리브덴산 나트륨 용액에서 분극실험을 수행한 결과, 피팅 시작점(pitting initiation)의 전류치는 열화재 및 회복재의 경우 10.814, 11.272($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)인 반면에 레이저 빔 조사재 A1, A3, A4 및 A5의 경우는 3.556, 6.887, 5.676 및 6.966($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)로 낮게 나타났으나, A2의 경우는 17.258($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)로 열화재 및 회복재에 비해 높게 나타났다. 따라서 조사조건에 따라 과부동태 영역에서 산화의 진행정도가 빨라지는 경우도 있었지만 레이저 빔 조사시 파라메타를 잘 선정하여 조사할 경우에는 레이저 빔 조사에 의한 내식성 향상의 가능성을 제시하여 준다.

참고문헌

- 1) H. Kitagawa, J. D. Kwon, "Degradation Problems in Life Prediction", Proceedings of the KSME/JSME Joint Conference, pp. 708~713, 1990.

- 2) H. Russell, "Stress Corrosion Cracking/Materials Performance and Evaluation", Portland Or., pp. 363~383, 1992.
- 3) H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley and Sons. Inc, pp. 178~186, 1984.
- 4) 오명, 강민호, "레이저 응용", 청문각, pp. 4~11, 1987.
- 5) R. Jimbou, M. Inagaki and T. Tamamua, "Laser Heat Treatment", Japan Soc. Heat Treatment Vol. 21, No. 5, pp. 223~228, 1985.
- 6) Li Changchun, Zhou Yawen, Li Xiping and Li Guangxia, "A Fatigue Damage Evolution Law for Laser Beam Irradiated Cylindrical Specimens", Int. J. Fatigue 11 No. 3, pp. 183~186, 1989.
- 7) 권재도, 진영준 등, "다단계 모의열화재의 재료강도 평가와 수명예측", 대한기계학회 논문집, 제17권, 제9호, pp. 2271~2279, 1993.
- 8) D. A. Jones, "Principles & Prevention of Corrosion", Macmillan Publishing Company, pp. 39~73, 1992.
- 9) ASTM G5-72, "Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurement", pp. 1~11, 1972.