

Fe-20Cr-1Si-1C계 경면처리 합금의 cavitation erosion 저항성에 미치는 Mn 첨가의 영향

김수철, 박인호, 장세기*, 김선진, 강성군

한양대학교 공과대학 재료공학과, * POSCO 기술연구소

Effect of Mn-Addition on the Cavitation Erosion Resistance of Surface-hardened Fe-20Cr-1Si-1C Alloy

S. C. Kim, I. H. Park, S. K. Jang*, S. J. Kim, S. G. Kang

Dept. Material Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

Abstract

Characteristics of cavitation erosion resistance of Fe-20Cr-1Si-1C-xMn ($x=0, 5, 15$) alloys were investigated by SEM and XRD analysis. The effects on strain-induced transformations were considerably reduced with increasing the amounts of Mn due to twinning that occurred at 5, 15Mn alloys, activating cavitation erosion rates (mg/cm^2) which varied as 0.055, 0.114 and 0.160 mg/cm^2 for 0, 5, 15Mn. From the results, it was found that the addition of Mn element in Fe-base alloy provides more cracking sites at twins rather than absorbing strain energies, so accelerates cavitation erosion rates.

1. 서 론

원자력발전소 1차 계통에 사용되는 밸브는 90~343°C의 고온과 5~30ksi의 높은 접촉 응력 환경에서 작동되기 때문에 우수한 내마모성과 내식성이 요구된다. 특히 역류 방지용 스윙체크 밸브 및 유량 조절용 글로브 밸브는 압력이 급격하게 변화하는 환경에서 사용되는데, 주로 cavitation erosion에 의한 부품손상이 발생한다. 게이트 밸브의 경우에도 cavitation erosion에 의한 손실량이 sliding 마모에 의한 것 보다 많은 것으로 보고되고 있다^{1,2)}. 밸브용 Co계 Stellite 합금은 내마모

성, 내식성이 우수할 뿐만 아니라 cavitation erosion에 대한 저항성도 우수해 고온, 고압의 마모 환경에서 널리 사용되고 있다³⁾. 그러나 마모 및 부식에 의해 합금으로부터 떨어져 나온 Co가 1차 계통의 방사선장을 형성하는 주요한 원소로 알려지면서, Co계 합금을 대체할 수 있는 Fe계 경면처리 합금을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다. Fe계 합금의 개발은 다량의 carbide를 형성시켜 마모 저항성을 높이고, 변형유기상변태(strain-induced transformation)를 통해 우수한 galling 저항성을 얻는 방향으로 진행되고 있다.^{4,5)} 한편 Fe계 합금은 상온에서 준 안정상인 오스테나이트

가 strain에 의해 bcc 구조의 α' 마텐사이트와 hcp 구조의 ϵ 마텐사이트로 변태되는 특성을 갖는 것으로 보고되어 있다⁶⁾.

합금이 cavitation에 노출될 때 twin 생성 등을 동반한 변형유기상변태를 통해 용액에서 발생하는 기포 파열에 의한 충격력을 흡수하여 균열의 생성과 전파를 억제하는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 따라서 cavitation erosion 저항성을 향상시키기 위해 적층 결함 에너지를 낮추는 원소를 첨가함으로써 변형유기상변태가 쉽게 일어나는 조건을 만드는 것이 효과적인 것으로 판단된다. 한편 twin 생성이 cavitation erosion에 미치는 영향은 각 합금계에 따라 다르게 나타나고 있다. Co-Stellite 6B 합금의 경우 미세한 크기의 twin 생성과 함께 cavitation erosion 저항성이 현저하게 증가하고 있는데, 이것은 twin의 형성으로 strain energy가 효과적으로 흡수되어 twin 주변에서 균열의 전파를 억제하고 기지상의 ductility를 증가시키기 때문으로 보고되고 있다⁷⁾. 이에 반해 Zn계 합금의 경우는 twin 발생으로 cavitation erosion 저항성이 오히려 저하되는데, 이것은 cavitation으로 인해 생성된 균열이 grain boundary 뿐 아니라 twin 간 경계, twin-입계 간 경계에서 핵 생성한 후 원거리에 걸쳐 성장하기 때문이다⁸⁾. 그러나 이러한 종류의 변형 유기 상변태가 Fe계 합금의 cavitation erosion 저항성에 미치는 영향에 대해 조사된 바는 아직 없다.

따라서 본 연구에서는 Fe계 Fe-20Cr-1Si-1C 합금과 이에 적층결함 에너지를 낮추는 것으로 알려진 Mn을 첨가한 Fe-20Cr-1Si-1C-xMn(x=0, 5, 15) 합금을 제조하여 합금의 cavitation erosion 저항성에 미치는 변형 유기 상변태 특성과 Mn 첨가의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제작

아르곤 분위기에서 Arc-Melting 방법으로 Mn함량(wt.%)을 변화시킨 Fe-20Cr-1Si-1C-xMn(x=0,

5, 15) 시편을 각각 제작하였다. 합금이 균일한 화학적 조성을 갖도록 각 시편을 9회 반복하여 용융하였다. Mn 첨가량에 따른 시편의 미세조직 변화를 광학현미경으로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 각 시편의 미세 조직은 조성변화에 따라 서로 유사하게 왜곡된 타원형의 matrix와 lamella 구조의 grain boundary가 고르게 분포하는 형태를 보이고 있으며, 그 크기는 타원의 긴지름 기준으로 대략 100~120 μ m의 범위를 가졌다. XRD를 이용한 제작 초기 시편에 대한 상 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 합금은 fcc 결정구조의 오스테나이트(γ) 상과 hcp 결정구조의 carbide(M_7C_3) 상으로 주로 구성되었다. 이러한 미세 조직 및 상 분포는 Fe-Cr-C 합금이 갖는 전형적인 특징으로, 초정 오스테나이트 상이 생성된 다음 오스테나이트 상과 M_7C_3 의 공정 조직이 만들어진 결과이다⁹⁾.

ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) 및 원소분석법(Element Analyzer)을 사용한 각 시편의 조성 확인 결과를 Table 1에 나타내었다. ICP-AES 분석에는 Jobin Yvon 138 Ultrace model을 사용하고, C/S 분석에는 Elementar Analysensysteme GmbH Vario EL을 사용하여 160~800nm 스펙트럼 범위에서 실시하였다.

2.2. Cavitation erosion 시험

용융법으로 제작된 시편을 지름 15.9mm, 높이 7mm 크기의 버튼 형태로 가공하고 시험 전 시편의 기포에 노출되는 면은 SiC 연마지로 #2000까지 연마하여 표면 조도(Ra)가 0.02 μ m 이하가 되도록 하였다. cavitation erosion 시험 장치는 ASTM 32-

Table 1. Chemical compositions of specimen(wt.%)

	Fe	Cr	C	Si	Mn
0Mn	79.72	20.18	1.25		0.422
5Mn	76.52	20.72	1.72		5.114
15Mn	64.037	20.03	1.22		16.08

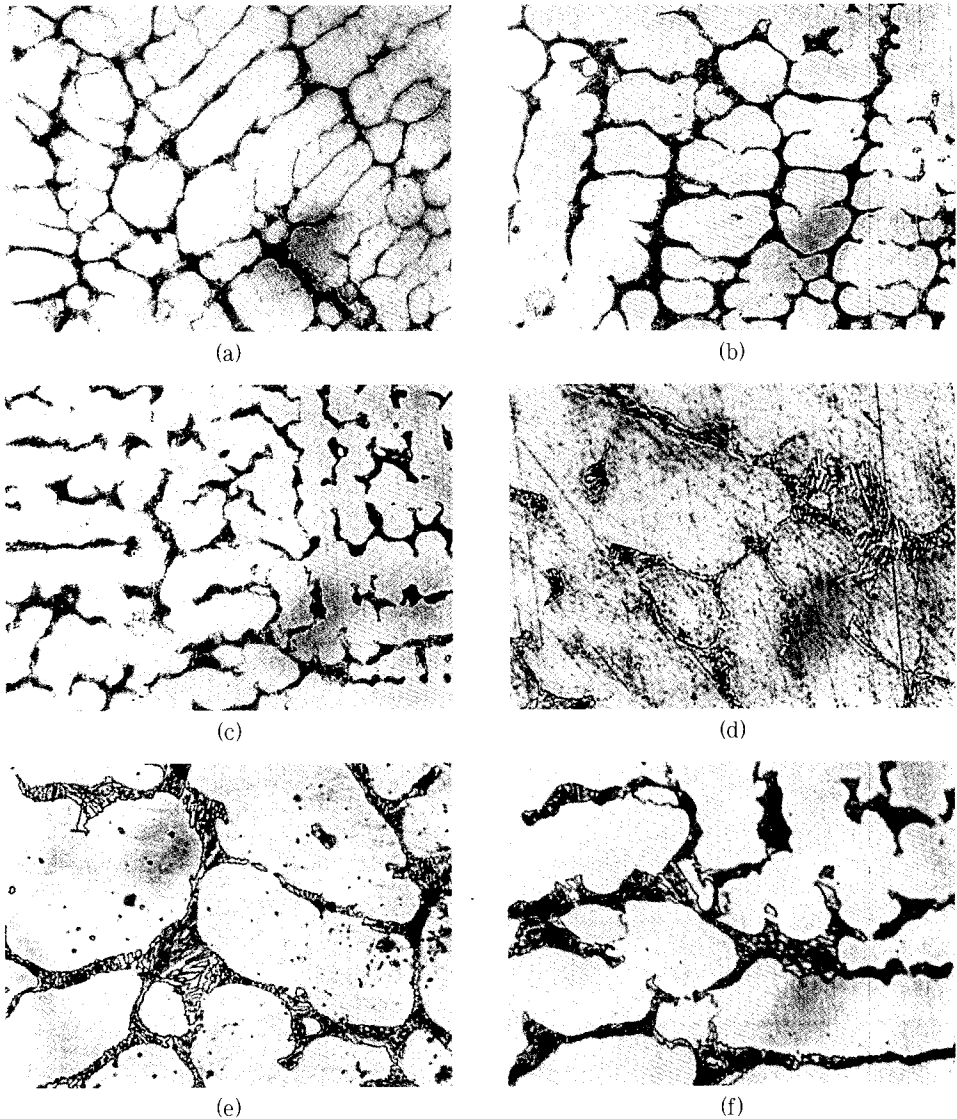


Fig. 1. Optical microscope photographs of specimens before cavitation erosion test ; (a) Fe-20Cr-1C-1Si ($\times 500$), (b) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn ($\times 500$), (c) Fe-20Cr-1C-1Si-15Mn ($\times 500$), (a) Fe-20Cr-1C-1Si ($\times 1000$), (b) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn ($\times 1000$), (c) Fe-20Cr-1C-1Si-15Mn ($\times 1000$)

92 규격에 따라 제작된 vibratory type (exponent type horn) 을 사용하였으며, 본 실험에 적용한 시험조건으로 초음파 진동자 공진 진동수는 20Khz, 진폭은 45~70 μ m 였다. 용액은 전기비저항 5M Ω ·cm 이상의 증류수를 사용하였으며, 시험 단면에서 수면 사이의 거리는 약 12mm가 되도록 조절하고 냉

각수를 순환시켜 용액의 온도를 25 \pm 2 $^{\circ}$ C로 일정하게 유지하였다. cavitation erosion 시험은 최고 10시간까지 진행하였으며, 각 시편의 erosion rate 는 일정한 시간 간격으로 시편의 무게를 측정하여 시간에 대한 무게 변화를 단위 면적 당 무게감소 (mg/cm 2)로 환산하여 표시하였다.

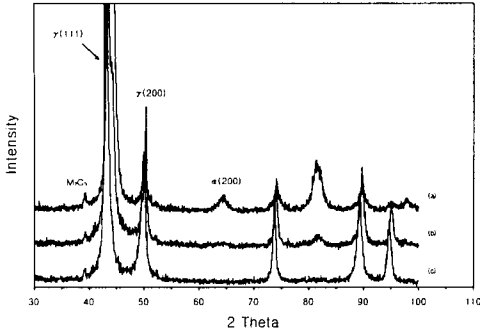


Fig. 2. XRD pattern of specimen before cavitation erosion test ;

- (a) Fe-20Cr-1C-1Si
- (b) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn
- (c) Fe-20Cr-1C-1Si-15Mn

2. 3. 시험시편분석

cavitation erosion 시험 시작 후 1시간 및 2시간 경과 시편의 표면 미세 조직을 SEM (Scanning Electron Microscopy) 과 광학현미경을 사용하여 관찰하고, cavitation erosion 시험이 진행되는 동안 표면에서 일어날 수 있는 상변화를 2시간 및 10시간 시험 후 시편에 대해 각각 XRD로 분석하여 확인하였다. XRD 분석장치는 Rigaku 사의 D/max RINT 2500 (target : Cu-K α $\lambda=1.542\text{\AA}$) 을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 시편무게변화

10시간 동안 cavitation erosion 시험한 각 시편의 누적 무게감소량 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, Table 2는 Fig. 3으로부터 측정된 각 시편의 cavitation erosion rate를 나타낸 것이다. 0Mn 합금의 cavitation erosion rate는 $0.055\text{mg}/\text{cm}^2$ 로, 다른 합금 (5Mn, 15Mn) 과 비교했을 때 가장 작은 erosion rate를 보였다. Fig. 3으로부터, 0Mn 합금의 잠복시간은 대략 2시간임을 알 수 있다. Mn을 첨가한 합금의 cavitation erosion rate는 각각 $0.114\text{mg}/\text{cm}^2$ 와 $0.160\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로 Mn 첨가에 따라 증가한 것을 볼

Table 2. Cavitation erosion rate comparison specimens for 10hr

	$R_e(\text{mg}/\text{cm}^2 \times \text{h})$
0Mn	0.055
5Mn	0.114
15Mn	0.160

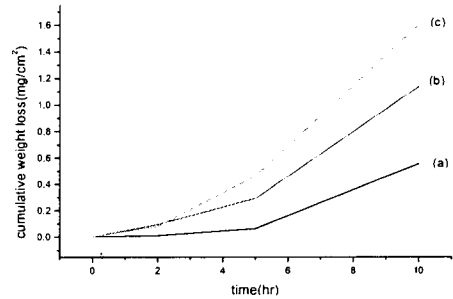


Fig. 3. Schemes of cumulative weight loss of specimens for 10hr by cavitation erosion test ; (a) Fe-20Cr-1C-1Si, (b) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn, (c) Fe-20Cr-1C-1Si-15Mn

수 있으며, 첨가하지 않은 시편에 비하여 짧은 잠복시간을 가지는 것으로 나타났다.

3. 2. 시편표면분석

1시간 및 2시간 동안 cavitation에 노출시킨 시편표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 각 합금 시편에서 상대적으로 결합력이 약한 grain boundary에서 기지 상으로의 손실이 일어났음을 볼 수 있다. Mn을 첨가한 합금의 경우 grain boundary에서의 손실은 첨가 전에 비해 비교적 감소한 반면 합금의 표면에 twin이 국부적으로 일정한 방향성을 가지며 발생하여 twin에서 erosion이 발생한 것을 관찰할 수 있다. 이것은 2시간 동안 cavitation 시험한 시편표면의 SEM 사진에서 보다 명확히 구분된다. 1시간 동안 cavitation erosion 시험한 15Mn 합금의 경우, 같은 시험조건인 5Mn 합금보다 더 많은 twin이 생성된 것을 알 수 있고, 2시간까지 시험한 두 합금의 표

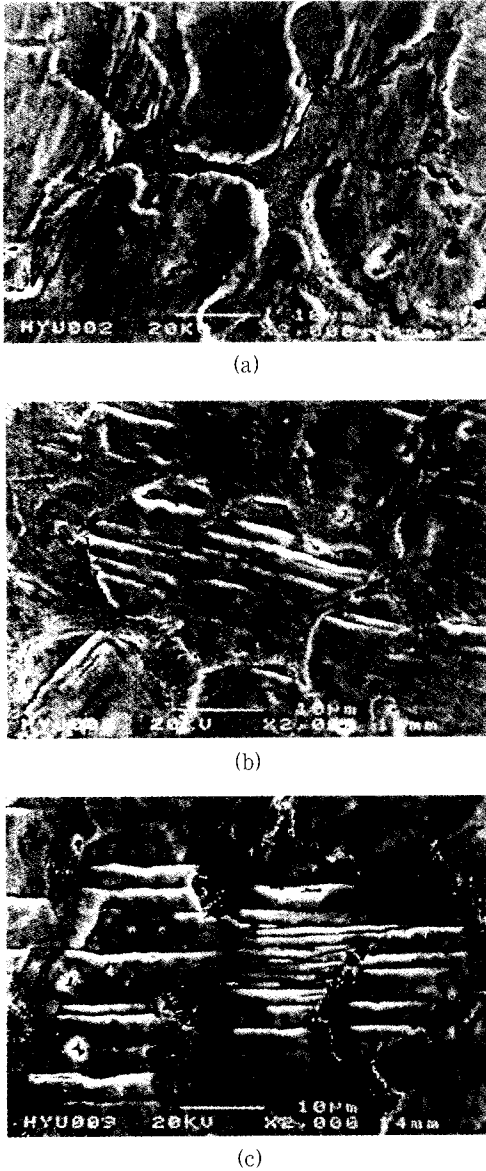


Fig. 4. SEM image of specimens after cavitation erosion for 1hr ($\times 2000$) ;
 (a) Fe-20Cr-1C-1Si
 (b) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn
 (c) Fe-20Cr-1C-1S

면을 비교하면 역시 Mn 첨가량을 증가시킬수록 erosion이 심하게 일어났음이 확인된다.

Mn을 첨가한 경우 합금에 발생한 twin 주위의 erosion이 입계의 경우 보다 빠르게 일어나며, 이

는 Mn 첨가량 증가에 따른 무게감소량 증가의 주요 원인으로 생각된다. 따라서 twin이 cavitation erosion에 의한 strain energy를 충분히 흡수하지 못하여 균열생성 site로 작용하는 효과가 더 우세하게 나타난 것으로 판단된다.

3. 3. 표면상분석

Fe-20Cr-1Si-1C-xMn(x=0, 5, 15) 합금을 각각 2시간 및 10시간까지 cavitation 시험한 후, 저입사각($5 \sim 10^\circ$) XRD 패턴으로 표면에 대한 상분석을 실시하여 Fig. 6에 나타내었다. 0Mn 합금의 경우 cavitation 노출 시간에 대해 오스테나이트(γ) 상에서 α' 상으로의 변태가 활발하게 이루어지고 있음을 알 수 있으며, 5Mn 합금에서는 각 상의 주 peak intensity 변화가 다소 작은 것을 확인할 수 있었다. 반면 15Mn 합금의 경우 XRD pattern 상으로 명확히 확인하기는 어려우나 γ 상(111), (200) peak 간의 변화로 볼 때 미소한 변태가 발생한 것으로 생각된다.

오스테나이트는 변형 에너지에 의해 ϵ 상을 거쳐 α' 상으로 변태되거나 곧바로 α 상으로 변태 되는데, 적층결합 에너지가 낮으면 ϵ 상이, 높은 경우에는 α 상이 쉽게 생성되며¹⁰⁾, 10 ~ 30 wt%의 Mn을 첨가하는 경우 hcp 구조의 ϵ 상으로 변형유기상변태를 일으키는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 따라서, 본 실험에서 얻은 각 합금의 cavitation erosion rate(Table 2) 측정결과와 비교하여 볼 때, α' 상으로의 변태가 활발한 0Mn 합금이 보다 나은 cavitation erosion 저항성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 한편 10wt% 이상의 Mn을 첨가했을 때 예상했던 ϵ 상으로의 변형유기상변태에 의해 cavitation erosion 저항성이 향상되는 효과는 나타나지 않았다.

4. 결 론

Fe계 Fe-20Cr-1C-1Si 합금에 0,5,15 wt% Mn을 첨가하여 Arc-melting 법으로 얻은 합금의

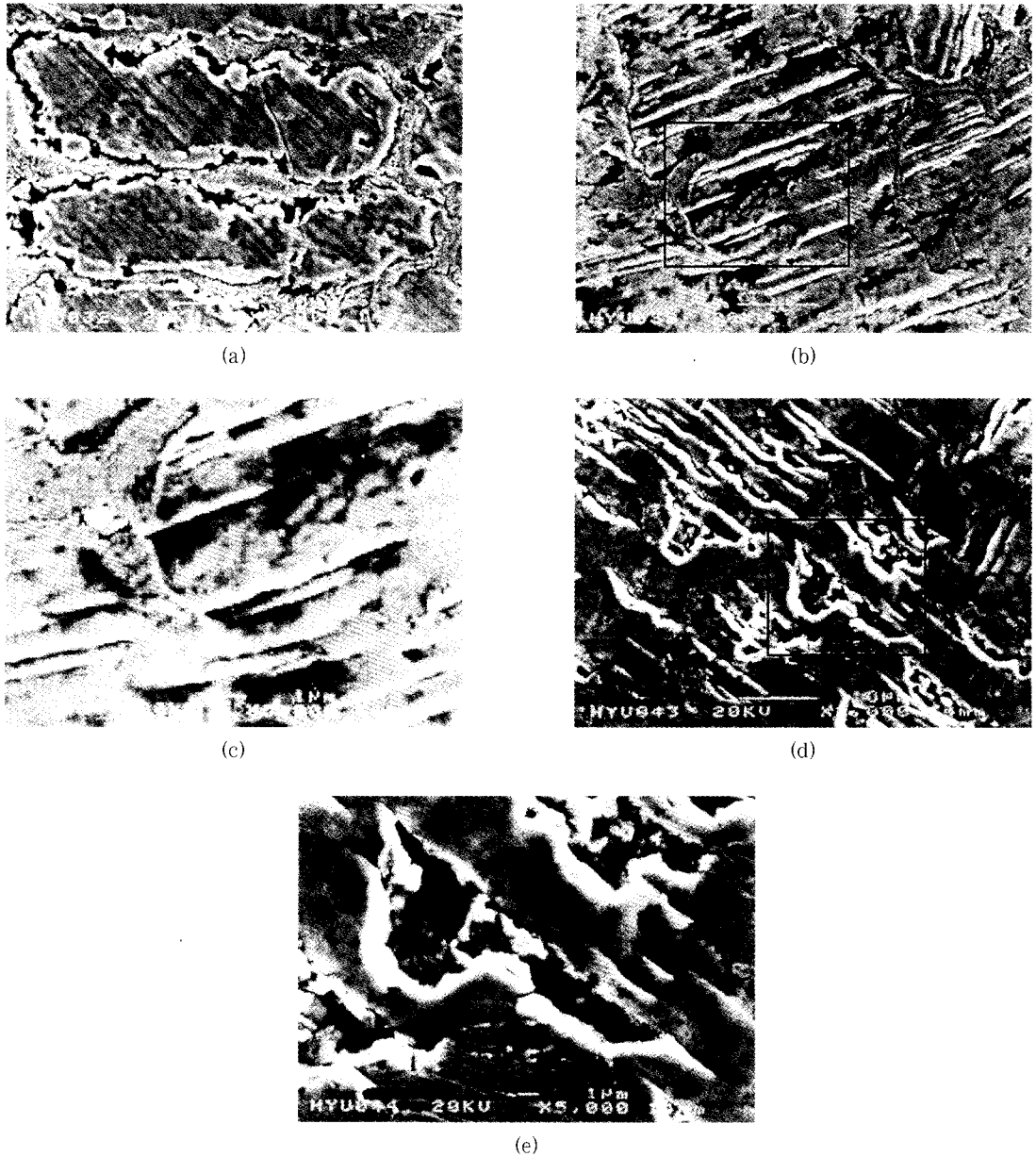
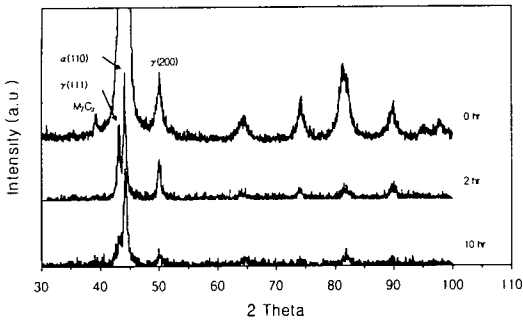


Fig. 5. SEM image of specimens after cavitation erosion for 2hr ; (a) Fe-20Cr-1C-1Si ($\times 2000$), (b) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn ($\times 2000$), (c) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn ($\times 5000$) - (b)의 box 확대, (d) Fe-20Cr-1C-1Si-15Mn ($\times 2000$), (e) Fe-20Cr-1C-1Si-15Mn ($\times 5000$) - (d)의 box 확대

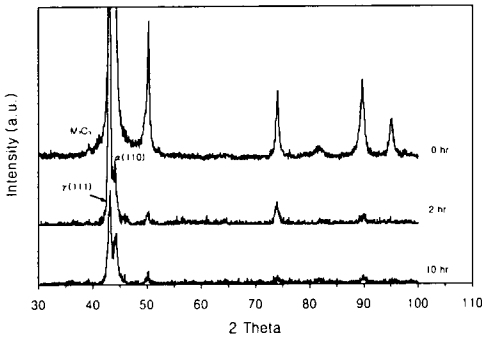
cavitation erosion 시험으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Arc-melting 법으로 제조한 Fe-20Cr-1C-

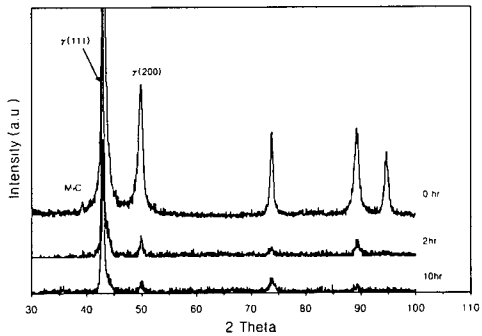
1Si 합금에 5,15 wt% Mn을 첨가함에 따라 cavitation erosion 저항성이 저하되는 경향을 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. XRD pattern of specimen after cavitation erosion test for 2 hr and 10hr ; (a) Fe-20Cr-1C-1Si, (b) Fe-20Cr-1C-1Si-5Mn, (c) Fe-20Cr-1C-1Si-15Mn

2) 0Mn 합금에 5,15 wt.%의 Mn을 첨가한 합금의 경우 생성된 twin은, 균열의 핵 생성 및 성장 site로 작용하여 cavitation erosion 저항성을 저하시키는 영향을 미쳤다.

3) 0Mn 합금은 cavitation에 의해 5Mn 합금 보다 α' 상으로의 변형 유기 상변태가 활발히 진행되었으며, 15Mn 합금의 경우 ϵ 상으로 변형 유기 상변태는 확인되지 않았다.

참 고 문 헌

1. ASM Handbook ASM International., Vol.18, 214 (1992)
2. H. Ocken : Nuclear Tech., Vol.68,18 (1985)
3. K.C. Antony : Journal of Metal, Vol.35, 53 (1983)
4. E.K. Ohriner, T. Wada, E.P. Whelan : Metal. Trans. A, Vol.22A,983 (1991)
5. S. Atmert and Stekly : Surface Eng., Vol.9, No. 3, 231 (1993)
6. S. Cotes, M. Sade and A. Fernandez : Metal. Trans. A, Vol.26A, 1957 (1995)
7. S. Vaidya, S. Mahajan and C. M. Preece : Metal. Trans, Vol.11A, 1139 (1980)
8. C.M. Preece, S. Vaiday and S. Dakshinamoorthy : ASTM STP, Vol.664, 409 (1978)
9. C.J. Heathcock and A. Ball : Wear, Vol.74, 11 (1982)
10. D.A. Porter and K.E. Easterling : Phase Transformation in metals and alloys, 2nd ed., Chapman & Hall CO., 401 (1992)
11. P.C.J.Gallagher, Metal. Trans., Vol.1, 2429 (1970)