



## 화염급냉 표면처리된 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe 합금의 $\beta'$ 마르텐사이트 형성에 의한 케비테이션 침식 저항성 향상에 관한 연구

홍성모<sup>a</sup>, 이민구<sup>\*c</sup>, 김광호<sup>b</sup>, 김경호<sup>c</sup>, 김흥회<sup>c</sup>, 홍순익<sup>a</sup>

<sup>a</sup>충남대학교 금속공학과, <sup>b</sup>충남대학교 재료공학과, <sup>c</sup>한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

## Improvement of the Resistance to Cavitation Erosion by the Formation of $\beta'$ Martensite in Flame-Quenched Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe Alloys

Sung-Mo Hong<sup>a</sup>, Min-Ku Lee<sup>\*c</sup>, Gwang-Ho Kim<sup>b</sup>, Kyeong-Ho Kim<sup>c</sup>, Whung-Whoe Kim<sup>c</sup>, Sun-Ig Hong<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

<sup>c</sup>Nuclear Materials Technology Development Team, KAERI, Taejeon 305-533, Korea

(Received 21 July 2004 ; accepted 26 August 2004)

### Abstract

Cavitation erosion properties of the Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe alloys (Al-bronze) surface-modified by flame quenching process have been investigated. After flame quenching at above  $T_{\beta}$ , the surfaces of Al-bronze with  $\alpha + \kappa$  structure have been changed into the  $\alpha + \beta'$  martensite phases by the eutectoid reaction of  $\alpha + \kappa \rightarrow \beta$  followed by the martensite transformation of  $\beta \rightarrow \beta'$ . As a result of cavitation test, the measured incubation time and erosion rate of the  $\alpha + \beta'$  alloy was 1.2 times higher and 1.5 times lower, respectively, compared to those of the conventional  $\alpha + \kappa$  alloys, showing a remarkable increase of cavitation resistance with the formation of  $\beta'$  martensite. This is attributed to a preferential erosion of the  $\kappa$  precipitates that show the lowest resistance among the  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\beta'$  phases under cavitation loading.

*Keywords* : Cavitation, Al-bronze, Pump impeller, Erosion, Flame quenching, Surface treatment, Martensite

## 1. 서 론

Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe(Al-bronze)합금은 부식저항성이 우수하고 비중이 작으며 열전도도가 높아 원자력 발전소의 해수 임펠러로 사용되고 있는 대표적인 재료로서 발전분야 뿐만 아니라 선박 및 해양 환경, 항공 산업 등 여러 분야에 널리 이용되고 있다. 그러나 해수 임펠러의 경우 케비테이션 침식(cavitation erosion)현상으로 인하여 재료의 실제 설 계수명에 비해 교체수명이 현저히 짧아서 자주 교체해야 하는 단점을 가지고 있다. 예를 들면, 그림 1에서 보는 바와 같이 영광 원자력발전소의 경우 설

계수명은 약 20년인데 비해 수년에 한번씩 교체하고 있고 정비 및 보수는 이보다 훨씬 빈번히 이루어지고 있다.

현용 해수 임펠러의 재질인 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe합금은 주조조직으로서,  $\alpha$ -Cu 기지 고용상 내에 Ni-Fe-Al의 금속간화합물인 4가지 유형의  $\kappa(\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4)$  석출상이 다양한 형태로 분포하고 있는 복잡한 상 구조를 나타낸다<sup>1)</sup>. 특히 Fe-C 계열의 합금과 마찬가지로 공석반응 및 마르텐사이트 반응을 포함한 다양한 상 변태 반응을 나타내기 때문에 기계적 성질 및 마모, 케비테이션 침식 특성은 복잡한 상 구조와 미세구조등 재료 과학적 인자에 민감하게 의존한다<sup>2-6)</sup>. 그러나 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe합금의 케비테이션 침식 특성에 관해서는 주로 상온 안정구조인

\*Corresponding author. E-mail : leeminku@kaeri.re.kr



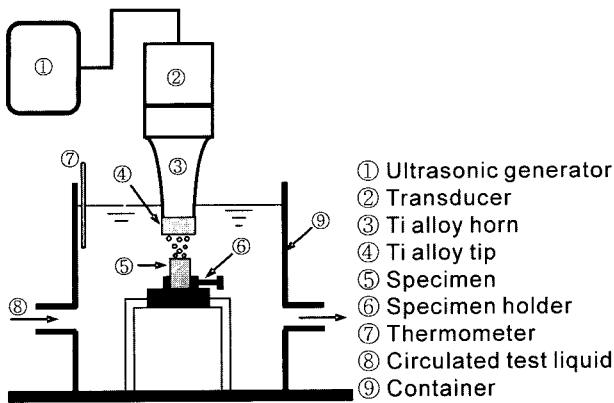


Fig. 3. A schematic view of vibratory cavitation test device.

환경을 모사하기 위해 ASTM D1141-52의 조건과 유사한 서해의 영광 해수를 사용하였다. 해수의 화학성분은 30.7%Na, 1.15%K, 1.15%Ca, 3.54%Mg, 55.19%Cl<sup>-</sup>, 8.24%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이었다. 발진 horn 주위에 냉각수를 순환시키고 팬 쿨러를 이용하여 강제공냉함으로써 진동에 의한 수온상승과 발진 horn의 급격한 온도 증가를 최소화하였다. 발진 horn에 부착된 팁의 재료로는, 일반 steel에 비해 케비테이션 침식 저항성이 약 6배정도 우수한 Ti 합금을 사용하고 정기적으로 시험수를 교체함으로써 팁으로부터 떨어져 나온 고체입자에 의한 시편의 손상을 최소화하였다. 케비테이션 침식에 의한 재료손상을 평가하기 위하여 0.1mg까지 측정 가능한 미세저울을 사용하여 케비테이션 시간에 따른 시편의 무게감량을 측정하였다. 이로부터 초기 재료 손실이 없는 잠복구간(incubation period,  $t_i$ )과 재료손실이 급격히 증가하는 정상상태 구간(steady state period)에서의 케비테이션 침식 속도(cavitation rate,  $\alpha$ )를 결정하였다. 또한 케비테이션 시간에 따른 시편의 변형 및 손상거동을 주사전자현미경(JEOL, JSM-5200)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 현용 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe합금과 화염급냉 표면처리재료의 미세구조 및 경도

그림 4(a)는 현용 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe합금의 미세조직을 보여주고 있다.  $\alpha$ 상 중앙에 약 20~50  $\mu\text{m}$  크기의 수지상(dendrite) 형태의  $\kappa_1$ 상이 석출되어 있으며,  $\kappa_2$ 상은  $\alpha$ 상 입계 주위에  $\kappa_1$ 상에 비해 작은 형태로 석출되어 있다.  $\kappa_3$ 상은  $\alpha$ 상 입계를 따라 라멜라(lamellar) 형태로 존재하며,  $\kappa_4$ 상은 원형의  $\alpha$ 상 입내에 약 2  $\mu\text{m}$ 이하의 미세한 점상 형태로서 높은 밀도로 분포하고 있다. 그림 4(b)는 900°C에서 화

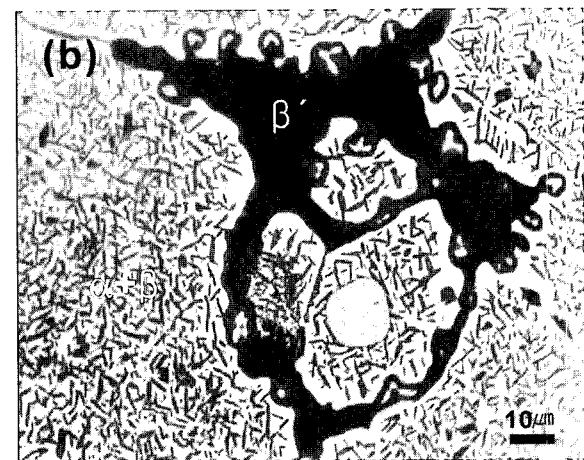
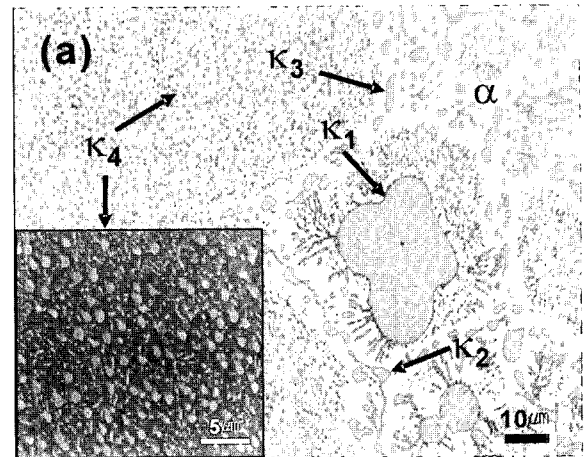


Fig. 4. Etched OM views for (a) the as-casted Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe alloys and (b) the flame quenched at 900°C prior to cavitation test.

염급냉 처리한 시편의 표면 에칭 조직을 보여주고 있다.  $\alpha + \kappa \rightarrow \beta$ 의 공석반응과  $\beta \rightarrow \beta'$ 반응에 의해  $\alpha$ 상 입내와 입계에 존재하는  $\kappa$  석출상들이 사라지면서  $\alpha$  결정립 사이에서 비교적 넓은 영역에 걸쳐  $\beta'$  마르텐사이트 상이 형성되었으며,  $\alpha$ 상 입내에도 미세한 침상형태의  $\beta'$  마르텐사이트 상이 분포되어 있다. 화염급냉 표면 처리층은 computer image analysis를 이용하여 확인한 결과 약 56%의  $\alpha$ 상과 약 40%의  $\beta'$  마르텐사이트 상으로 구성되어 있고, 약간의  $\kappa$ 상을 함유하고 있음을 알 수 있었다. 시편의 표면경도 측정결과,  $\alpha + \kappa$ 구조는 약 169 Hv,  $\alpha + \beta'$  마르텐사이트 구조는 약 165 Hv로서 유사한 경도를 가졌고, 각 상 별 경도의 경우  $\alpha$ 상은 약 122 Hv,  $\beta'$  마르텐사이트 상은 약 300~340 Hv,  $\kappa$ 상은 입자크기가 가장 큰  $\kappa_1$ 상으로부터 측정되었으며 약 300~350 Hv로 나타났다.

#### 3.2 화염급냉 처리재료의 케비테이션 침식 저항성

케비테이션 시간에 따라 측정된 각 재료의 무게

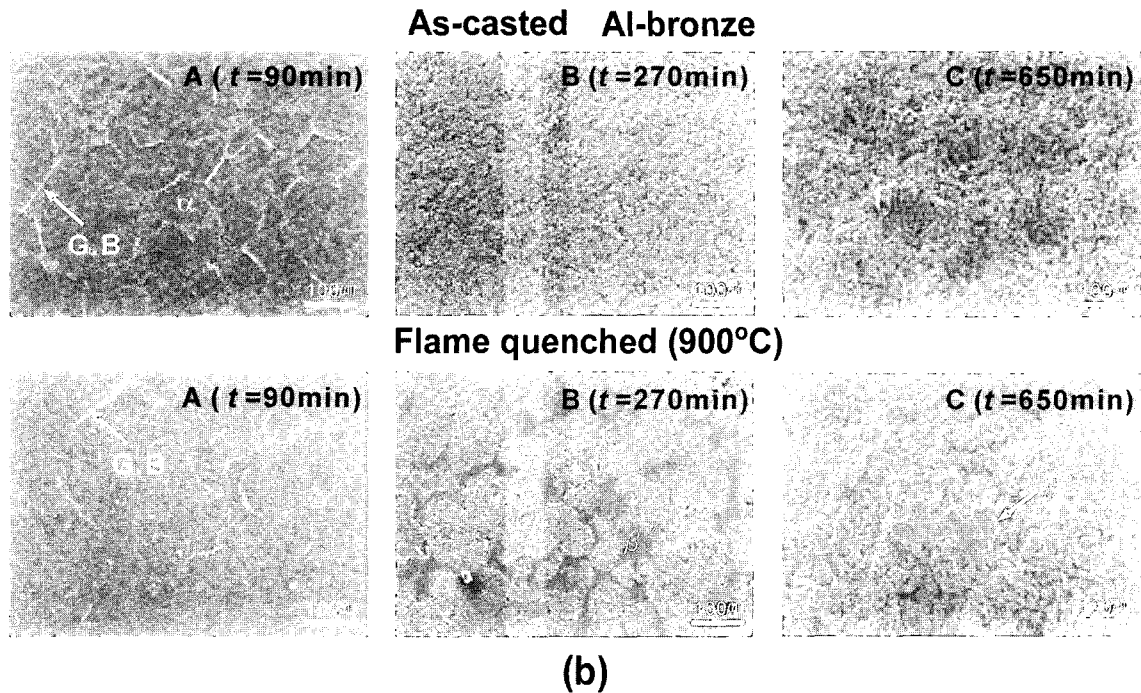
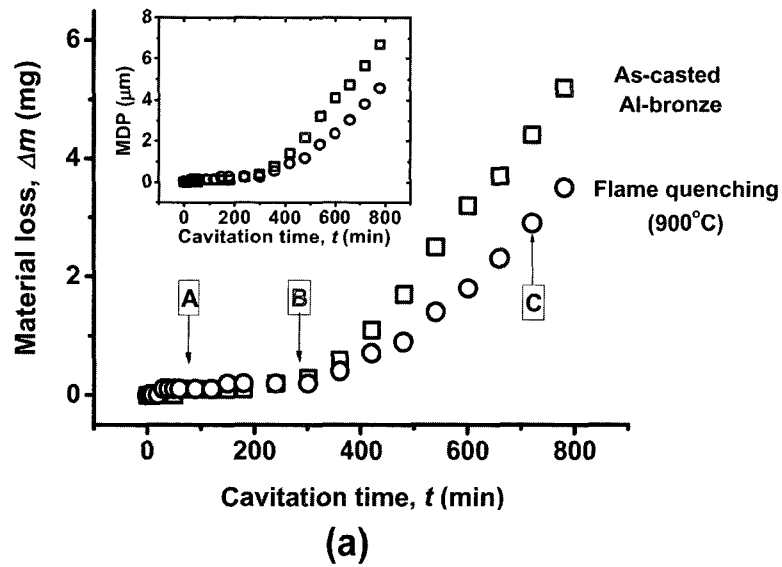


Fig. 5. (a) Variation of material loss  $\Delta m$  as a function of cavitation time  $t$  for the as-casted Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe alloys and the flame quenched at 900°C (the inset shows the variation of mean depth of penetration (MDP), m/p) and (b) SEM micrographs of eroded surface after cavitation test (the labels A to C are designated in Fig. 5(a) for each sample).

감량  $\Delta m$ 의 변화를 그림 5(a)에 나타내었고, 그에 따른 MDP(mean depth of penetration, m/p)의 변화를 삽입하였다. 시간에 따른 캐비테이션 침식 거동은 전형적으로 재료손실이 거의 없는 잠복기와 재료손실이 캐비테이션 시간에 따라 일정한 기울기를 가지고 발생하는 정상상태로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 경도가 유사함에도 불구하고  $\alpha + \beta'$  마르텐사이트 구조를 가진 화염급냉 표면처리된 시편이  $\alpha + \kappa$  구조를 갖는 현용 Al-bronze 합금에 비하여 재

료 손실량 및 MDP가 낮게 나타났으며 캐비테이션 침식 저항성이 우수함을 보였다. 그림 5(b)는 그림 5(a)에 표시된 바와 같이 현용 Al-bronze 합금과 화염급냉 표면처리된 재료의 캐비테이션 침식 잠복구간(A,B) 및 정상상태 구간(C)에서의 침식 표면을 나타낸다. 현용 Al-bronze 합금의 경우 침식초기 A 지점에서는 전체적으로 침식표면의 손상이 적고 매끄러웠으나 결정립계를 따라 침식이 진행되었고, 시간경과(B) 후 침식표면이 점차 거칠어지면서 결정

립의 구분이 어려워지고 밀도가 높은 상태로 침식 pits이 형성되었으며, 정상상태 구간의 C지점에 이르러서는 침식 pits의 성장과 함께 침식 표면은 매우 거칠고 심하게 굴곡진 형태를 나타내었다. 한편 β' 마르텐사이트 상이 생성된 화염급냉 표면처리된 시편에서는 침식초기(A) 결정립계를 따라 약간의 침식이 진행되었으나 침식 표면은 매끄러운 상태를 유지하였고, 시간이 경과(B)되면서 침식 pits의 생성과 거칠어진 표면의 α 결정립에 비해 β' 마르텐사이트 영역은 손상이 적고 매끄러운 표면이 명확히 나타났으며, 재료의 손실이 급격히 증가하는 C 지점에서는 α상이 심한 침식을 받아 매우 거칠어졌고 침식 pits의 성장과 함께 β' 마르텐사이트 영역이 손상되거나 제거되는 것으로 관찰되었다. 그러나 α상과는 달리 심한 침식을 받지 않고 여전히 침식 표면에 존재함으로써 α+κ구조를 갖는 현용 Al-bronze합금에 비하여 케비테이션 침식 손상이 적은 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 재료의 경우 케비테이션 침식 특성을 지배하는 인자는 온도뿐만이 아니라 미세구조 또는 상 구조 등의 재료 물리적 인자가 밀접하게 관련하고 있음을 시사한다.

또한 그림 6(a)에서 보이듯이 케비테이션 침식 잠복기  $t_i$  및 정상상태의 케비테이션 침식 속도  $\alpha$ 의 결정은, 케비테이션 침식 잠복기 구간과 정상상태의 구간을 선형화(linear fit)한 후 만나는 지점을 잠복기  $t_i$ 로 결정하였고, 정상상태 구간의 선형성으로부터 케비테이션 침식 속도  $\alpha$ 를 결정하였다. 그림 5(a)로부터 결정된 각 재료의 케비테이션 침식 잠복기  $t_i$  및 케비테이션 침식 속도  $\alpha$ 를 그림 6(b)에 나타내었다.  $t_i$  및  $\alpha$  측정결과, 현용 Al-bronze합금의  $\alpha+\kappa$  구조는 각각 332분, 1.099E-5(g/min)이었고, 화염급냉 표면처리된 시편의  $\alpha+\beta'$  마르텐사이트 구조는 각각 396분과 7.401E-6(g/min)으로서  $\alpha+\beta'$  마르텐사이트 구조의 경우 잠복기가 약 1.2배 길었고 케비테이션 침식 속도는 약 1.5배로 낮게 나타나 현용 Al-bronze합금에 비해 우수한 케비테이션 침식 특성을 보였다. 이러한 결과는 현용 Al-bronze합금에 β' 마르텐사이트가 형성되었을 때 케비테이션 침식 저항성이 현저히 향상되었음을 나타낸다.

3.3 케비테이션 침식 거동의 상 구조 의존성

현용 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe합금과 화염급냉 표면처리된 시편에서 관찰된 케비테이션 침식 저항성의 차이는 각 재료의 상 구조와 미세구조에 민감하게 의존하였다. 그림 7(a), 7(b), 그리고 7(c)는 α+κ 구조를 갖는 현용 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe합금의 경우 케비테이션 침식 손상 거동의 미세구조 의존성을 보여주는데, 전반적으로 α상에 비하여 κ상들이 선택적으로 침식이 발생하는 것을 명확히 관찰할 수 있다. 그림 7(a)는 α상 입내에 존재하는 조대한 κ<sub>1</sub>상의 손상형태를 보여주는데, 케비테이션 시간이 경과함에 따라 κ<sub>1</sub>상의 선택적 침식에 의해 재료 손실이 점점 심해지고 결국에는 κ<sub>1</sub>상이 있던 위치에 큰 크레이터가 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이러한 크레이터들은 케비테이션 충격 펄스에 의해 경한 κ<sub>1</sub>상에 균열이 발생하고 전파되면서 κ<sub>1</sub>상의 이탈과 상대적으로 연한 α상과의 계면에서 ductile tearing에 의한 α/κ<sub>1</sub> 계면의 분리에 의해 형성된 것임을 확인할 수 있다. 그림 7(b)는 입계에 존재하는 κ<sub>2</sub> 및 κ<sub>3</sub>상의 선택적 침식에 의해 입계의 손상이 점차 심해지는 것을 보여준다. κ<sub>2</sub> 및 κ<sub>3</sub>상이 존재했던 위치에 침식 pits의 생성 및 성장에 의해 약 400분이 경과되면서 입계의 구분이 어려울 만큼 케비테이션 침식 손상이 매우 심해진 것을 볼 수 있다. α상 입내에 미세하게 분포되었던 κ<sub>4</sub>상의 경우에도 그림 7(c)에서 보는 바와 같이 선택적인 침식에 의해 초기( $t = 90$ 분)에는 α 상내로 함몰된 작은 크기의 pits

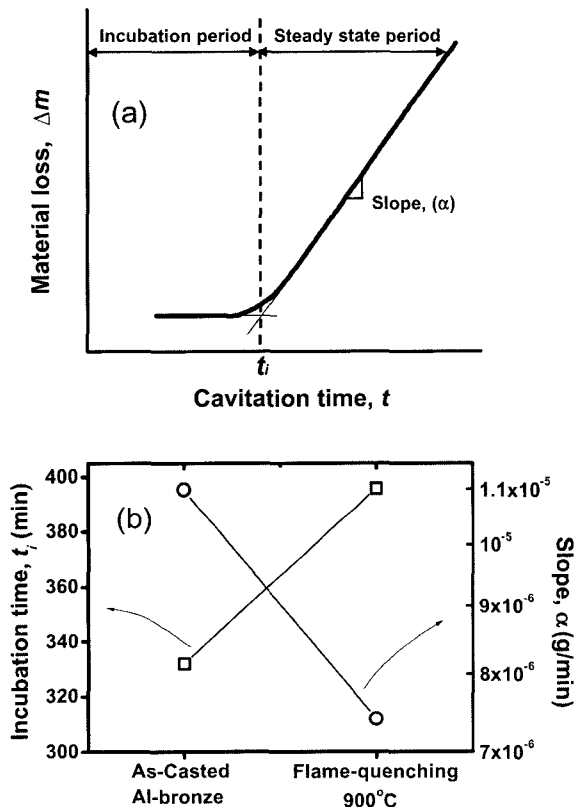


Fig. 6. (a) Determination of the incubation time  $t_i$  and the slope  $\alpha$  at the steady state period and (b)  $t_i$  and  $\alpha$  determined from Fig. 5(a) for each sample.

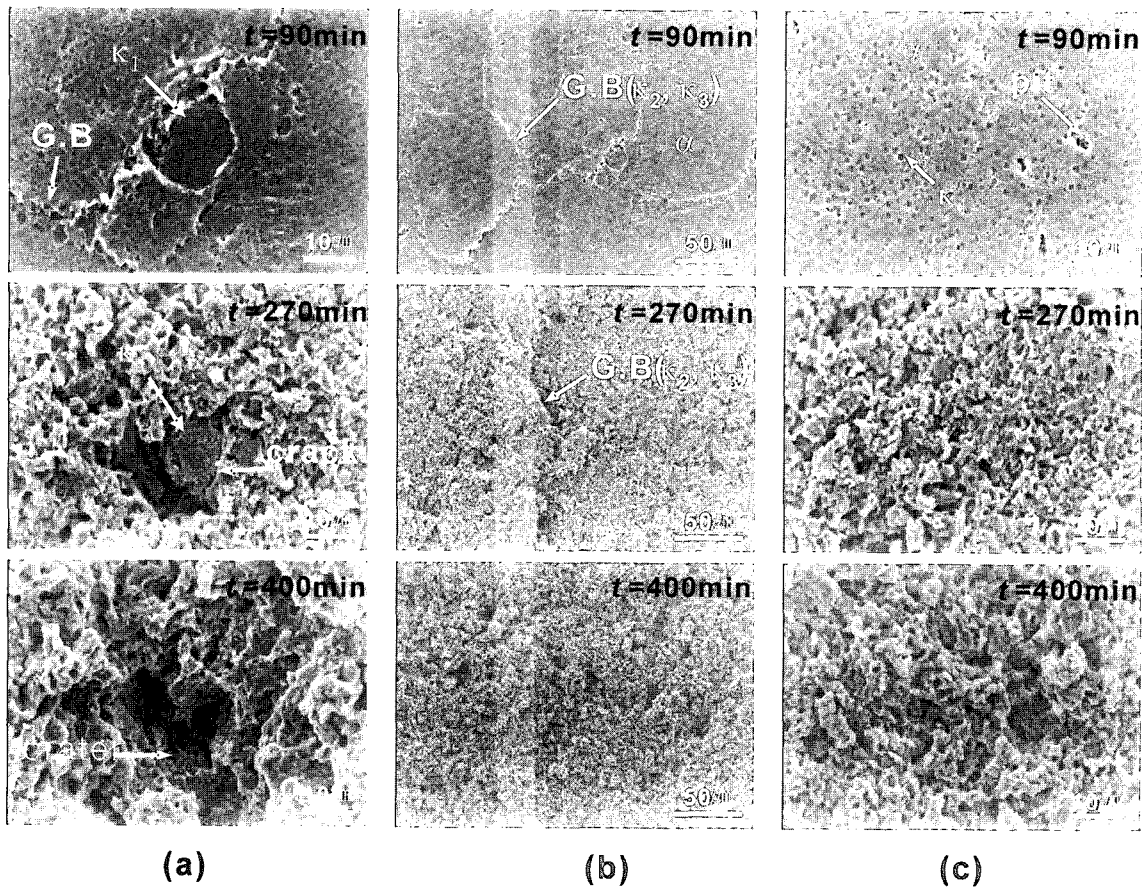


Fig. 7. Development of the cavitation damage for the  $\kappa$  phases in the as-casted Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe alloys (a)  $\kappa_1$  phase (b)  $\kappa_2, \kappa_3$  phase at G.B (c)  $\kappa_4$  phase in  $\alpha$  grain.

이 관찰되었다. 케비테이션 시간이 증가함에 따라 이러한 침식 pits은 점차 성장하고 합쳐짐에 의해 표면 거칠기가 심해지고, 결국  $\alpha$ 상 입내의 침식을 주도하는 것을 볼 수 있다.

그림 8(a)와 8(b)는 각각  $\alpha + \beta'$  마르텐사이트 구조를 갖는 화염급냉 표면처리된 재료의 경우  $\alpha$  결정립 내부의 미세한  $\beta'$ 와  $\alpha$  결정립 사이에 존재하는  $\beta'$ 상의 케비테이션 침식 손상거동을 보여준다. 그림 8(a)에서 보이듯이  $\alpha$ 상 입내의 경우 초기에는 미세하게 분포하고 있는 침상형  $\beta'$ 상의 계면에서 작은 pit들( $t=90$ 분)과 균열들이( $t=150$ 분) 점차 발전하고 있는 것을 볼 수 있고, 케비테이션 시간이 경과함에 따라 침식 pits의 밀도 및 손상부위가 점차 증가하여 표면의 거칠기 또는 침식깊이가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 8(b)는  $\alpha$  결정립들 사이에 걸쳐 넓게 분포하고 있는  $\beta'$  마르텐사이트 영역의 케비테이션 침식 손상을 보여주는데, 침상형  $\beta'$  마르텐사이트를 함유하고 있는  $\alpha$ 상에 비하여 케비테이션 침식 손상이 느리게 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 침식초기( $t=90$ 분)에  $\beta'$  마르텐사이트 표면은  $\alpha$ 상에 비하여 손상이 거의 없는 매끄러

운 상태를 유지하였고 케비테이션 시간이 경과되면서 점차  $\alpha$  결정립과의 계면에서 미세한 침식 pits의 형성으로 인해 입계를 따라 침식이 진행되고 ( $t=270$ 분),  $\beta'$ 상 입계에서의 침식 pits이 증가 또는 성장하여  $\beta'$  마르텐사이트 영역으로 침식이 진행되는 것을 볼 수 있다. 그러나  $t=500$ 분에서 관찰되듯이 매우 심하게 침식된  $\alpha$ 상에 비해  $\beta'$  마르텐사이트 상은 여전히 케비테이션 침식 손상이 적은 것을 확인할 수 있었다.

Al-bronze의 경우  $\beta'$  마르텐사이트가 형성되었을 때 케비테이션 침식 저항성이 향상된 원인에 대해서는 아직까지 명확한 해석이 이루어지지 않았으나, 본 연구에서는  $\beta'$ 상내 기계적 쌍정(mechanical twin)의 형성에 의한 것으로 판단된다. Benkisser<sup>4)</sup> 및 Lee<sup>15)</sup> 등은 미끄러짐 마모 실험을 통해서  $\beta'$ 상내 기계적 쌍정이 형성되면서 마모저항성이 현저히 향상되었다고 보고한 바 있다. 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 경우

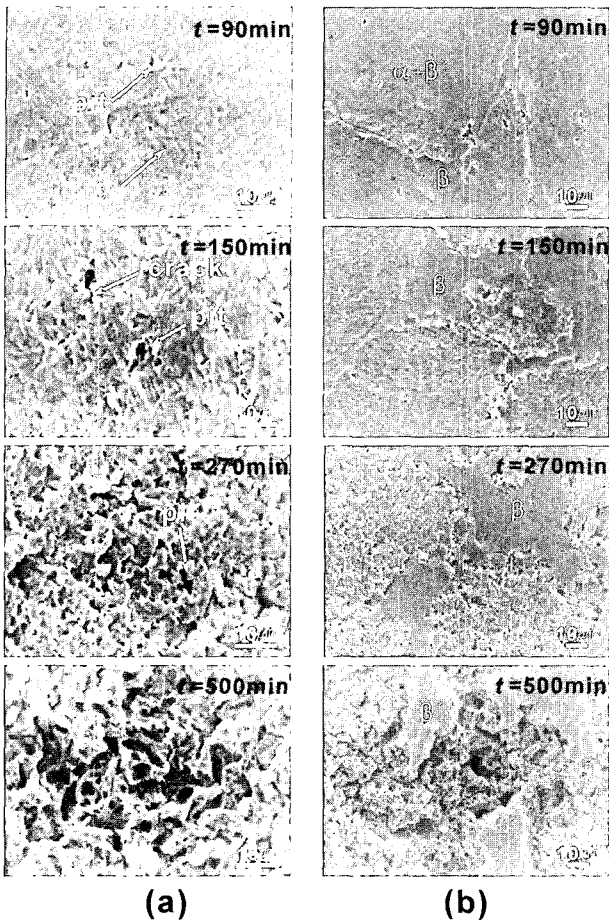


Fig. 8. Development of the cavitation damage for the  $\beta'$  phase in the flame quenched at 900°C (a)  $\beta'$  phase in  $\alpha$  grain (b)  $\beta'$  phase between  $\alpha$  grains.

에도 캐비테이션 붕괴 시 충격 펄스가  $\beta'$ 상에서 기계적 쌍정의 형성을 유발하고, 이러한 쌍정의 형성이 캐비테이션 충격 에너지를 흡수함으로써  $\alpha + \kappa$  구조에 비해 캐비테이션 침식 손상이 훨씬 적었던 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

원자력발전소의 해수 임펠러 재료로 사용되고 있는 현용 Cu-9Al-4.5Ni-4.5Fe(Al-bronze) 합금과 화염 급냉 표면처리된 시편의 상 구조의 변화에 따른 캐비테이션 침식 특성을 고찰하였다. 화염급냉 공정은 Al-bronze 시편의 표면을 900°C까지 승온시킨 후 수냉 처리에 의해 이루어졌고, 약 56%의  $\alpha$ 상과 약 40%의  $\beta'$  마르텐사이트 상으로 구성된  $\alpha + \beta'$  마르텐사이트 구조를 형성하였다. 캐비테이션 시간에 따른 각 재료의 캐비테이션 침식 저항성 실험결과,  $\alpha + \beta'$  마르텐사이트 구조가 현용  $\alpha + \kappa$  구조에 비해 캐비테이션 침식 잠복기  $t_i$ 의 경우 약 1.2배 길었

고, 캐비테이션 침식 속도  $\alpha$ 가 약 1.5배 낮게 나타나  $\beta'$  마르텐사이트 상이 형성되었을 때 우수한 캐비테이션 침식 저항성을 갖는다는 것을 확인하였다. 또한 각 상별 캐비테이션 침식 거동 관찰결과, 현용  $\alpha + \kappa$  구조에서는  $\alpha$ 상 입계와 입내에 존재하는  $\kappa(\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \kappa_4)$  석출상들이 선택적인 침식을 받아 함몰되어 큰 크레이터로 발전하였고,  $\alpha + \beta'$  마르텐사이트 구조의 경우  $\alpha/\beta'$  상과의 계면에서 pits의 발생 및 성장으로  $\beta'$  상의 침식이 진행되었으나, 미세한 침상형  $\beta'$ 를 포함하는  $\alpha$ 상에 비해 캐비테이션 침식 손상이 훨씬 적었다. Al-bronze 합금의 상별 캐비테이션 침식 저항성은  $\kappa < \alpha < \beta'$  순으로 향상되었다.

#### 후 기

본 연구는 과기부 원자력 중·장기 연구 개발 사업의 원전성능 개선 및 현장 기술 혁신 분야의 지원에 의해 이루어진 것으로, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. F. Hasan, A. Jahanafrooz, C. W. Lorimer, N. Ridley, *Met. Trans.*, 13A (1982) 1337.
2. S. S. Cho, J. H. Hong, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, 13 (1975) 397.
3. Yuanyuan Li, Tungwai Leo Ngai, Wei Xia, *Wear.*, 197 (1996) 130.
4. G. Benkisser, G. Winkel, M. Pohl, L. Tikana, *Prakt. Metallogr.*, 36 (1999) 11.
5. M. Kaplan, A. K. Yildiz, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 4402.
6. T. Kawazoe, A. Ura, M. Saito, S. Nishikido, *Surf. Eng.*, 13 (1997) 37.
7. H. M. Shalaby, A. Al-Hashem, H. AL-Mazeedi, A. Abdullah, *Brit. Corr. J.*, 30 (1995) 63.
8. A. Al-Hashem, W. Riad, *Mater. Charact.*, 48 (2002) 37.
9. C. H. Tang, F. T. Cheng, H. C. Man, *Surf. Coat. Tech.*, 182 (2004) 300.
10. C. H. Tang, F. T. Cheng, H. C. Man, *Mater. Sci. Eng.*, (A) 373 (2004) 195.
11. J. L. Heuze, A. Karimi, *Proceedings Cavitation 91 Symposium, The 1st ASME-JSME Fluids Engineering Conference, Portland Oregon, June 23-27, 1991*, 116 (1991) 113.
12. Xiao-Feng Zhang, Liang Fang, *Wear.*, 253 (2002) 1105.
13. M. Cook, W. P. Fentiman, E. Davis, *J. Inst. Met.*, 80 (1952) 419.

- 
14. P. Brezina, *Int. Met. Rev.*, 27 (1982) 77.
  15. M. K. Lee, S. M. Hong, G. H. Kim, K. H. Kim, W. W. Kim, *Met. Mater. Int.* (in press).
  16. *Annul Book of ASTM Standards G32-92*, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, (1992) 110.