

연주롤용 육성용접 재료의 고온마모 및 부식특성에 미치는 Nb, V의 영향

The Effects of Nb, V on the High Temperature Wear and Corrosion of the Overlaying Materials for Continuous Casting Rolls

김창규 · 황동수 · 윤재홍 · 강창룡 · 박희환

C. G. Kim, D. S. Whang, J. H. Yoon, C. Y. Kang and H. H. Kwak

Key Words : Continuous Casting Rolls(연주롤), Martensitic Stainless Steel(마르텐사이트계 스테인리스강), Submerged Arc Welding(서브머지드 아크용접)

Abstract : In the steel making industries, the continuous casting process has been applied to the number of company because of its economical benefit. Casting rolls are utilized for frictional drive and transport of solidifying slab. Dimensional tolerances, mechanical stability and surface condition of the cast roll can affect both the surface and internal quality of the product being cast. To overcome these problems, the industry is accelerating on the rate of technology improvements. Samples were overlaid on the S45C steel by submerged arc welding process. And the hardness, wear, electrochemical corrosion and oxidation tests were carried out. Test results were that all these materials were satisfying basic requirements of caster rolls. By these results, the addition of 0.1%Nb and 0.15%V increase mechanical properties and tempering resistance by its superior carbide forming characteristics in low carbon 12~13%Cr martensitic stainless steels.

1. 서 론

최근에 스테인레스강은 다목적용으로서 건축용 고급 내·외장재뿐만 아니라, 열교환기, 전동차량, 자동차의 배기관 등 내산화, 내식성 등을 요구하는 일반산업 설비의 구조물과 부품의 기본소재로 많이 이용되고 있다. 특히 고온 특성이 요구되는 원자력 발전설비나 제강설비 등에는 내열용 고강도 스테인레스강의 필요성이 한층 요구되고 있다^{1,2)}.

또한 일반산업용 구조재료는 그 적용 용도에 따라 차이는 있지만 가혹한 마모 환경에 노출됨으로서 사용재료의 수명을 감소시키기도 한다. 특히 마모가 심한 환경 하에서는 빈번한 부품의 교체로 인한 Line 멈춤 또는 작업의 비연속성에 의한 생산성 저하와 함께 재료비의 증가 등으로 인한 제조원가의 상승과 경쟁력 저하의 주 요인으로 작용하고 있다³⁾.

이러한 문제점의 개선은 주어진 마모환경 특성에 적합한 부품의 사용과 부품의 육성에 적합한 용접 재료를 모재에 균질하게 용착시켜줌으로써 개선시킬 수 있으며, 개선을 통해 수명의 연장과 생산성 향상을 할 수 있다.

일례로 강을 연속주조법에 의해 제조하는 경우 압연재의 이송롤은 열연후판과의 연속적인 접촉으로 하중과 고온에 노출되므로 주로 산화나 활주(sliding)마모에 의한 표면손상을 받게 된다. 이러한 이송롤의 손상에 의하여 열연판은 표면에 미세한 흠을 발생시키거나 제품의 치수나 품질에 영향을 미치게 된다. 그러므로 연속주조용 연주롤은 기능특정상 소재 면에서 무엇보다도 고온강도와 내마모 특성이 요구되는데 이와 같은 연주롤을 제작하는데 있어서 부품의 전체를 고가인 스테인레스강으로 제작한다는 것은 경제적 손실이 크다.

그러나 표면 육성용접법은 보다 값싼 모재를 이용할 수 있을 뿐 아니라 5~10 mm정도만 스테인레스강으로 피복함으로써 부품수명의 연장에 의한 경제성과 부품의 재활용 등의 이점을 극대화시킬 수 있다⁴⁾.

본 연구의 목적으로서는 연속주조용 연주롤에 대

접수일 : 2004년 6월 1일
김창규(책임저자) : 부경대학교 신소재공학부
E-mail : metgyu@pknu.ac.kr, Tel. 051-620-1472
강창룡, 박희환 : 부경대학교 신소재공학부
황동수 : 고려용접봉(주)
윤재홍 : 창원대학교 재료공학과

한 육성용접의 장점을 산업현장에 접목시켜 실용화 함으로서 보다 경제적이며 경쟁력 있는 조업 활동을 할 수 있도록 하고자 기존의 연주 Roll용 재료로 쓰이는 일반탄소강 또는 합금공구강의 표면에 개발된 12%Cr계 스테인레스강용 용접재료를 육성용접 처리하였다. 그리고 고온내산화성 실험과 전기 화학적 부식실험을 행하여 합금제로 첨가되는 원소들의 특성 중 특히 Nb, V의 첨가량의 변화에 의해 용접부의 미세조직의 변화와 열처리 후의 강도 및 경도의 변화, 상온과 고온에서의 내마모 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 시험편 및 시험방법

2.1 시험편의 종류

본 시험에 사용된 시험편의 종류를 Table 1에 나타내었다. 각 시험재는 본 시험을 위하여 제작된 시제품 와이어를 이용하여 submerged arc welding방법에 의해 S45C 모재 상에 육성용접을 하여 제작하였으며, 결과 데이터에 대한 통계처리를 위하여 첨가원소인 Nb과 V의 첨가량을 각 3수준으로 2원배치법에 맞추어 제작하였다. Table 1의 값은 용접금속을 emission spark microscope를 이용하여 분석한 결과이며, 기본적인 0.06%C- 12~13%Cr-2.5%Ni-1%Mo강에 Nb을 0~0.2%, V을 0~0.26%가 되도록 제작하였다.

Table 1 Chemical composition of submerged arc welding wire

Specimen	Chemical composition of weld metal, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V
A	0.052	1.10	2.25	11.53	2.20	0.93		
B	0.061	1.11	2.38	11.82	2.50	1.06		0.15
C	0.046	1.19	2.05	11.60	1.93	0.94		0.25
D	0.058	0.98	1.88	12.34	2.59	1.08	0.10	
E	0.061	1.18	2.52	11.67	2.58	1.05	0.08	0.15
F	0.060	1.10	2.37	11.06	2.36	0.67	0.08	0.23
G	0.061	0.96	2.12	12.10	2.25	0.89	0.19	
H	0.058	0.92	1.91	12.98	2.48	1.07	0.20	0.14
I	0.068	0.94	1.80	12.37	2.29	1.04	0.19	0.26

2.2 Submerged Arc Welding용 Wire의 제조

시험편의 육성용접을 위한 육성용접용 와이어는

튜브 형태의 외피금속(steel strip) 내부에 flux를 충전시켜 제조하였으며, steel strip의 조성은 Table 2와 같다.

Table 2 Chemical composition of steel strip

steel strip	Chemical composition, %					
	C	Si	Mn	P	S	Al
CSP2-WB	0.02	0.1	0.2	0.013	0.009	0.12

2.3 고온내마모 시험

육성용접 층의 마모 특성은 pin/disk형태의 마찰마모시험기(MODEL TE921/HT PLIENT & PARTENERS LTD)를 이용하여 측정하였으며, 마모시험편은 직경 8 mm, 길이 15 mm의 pin 형태로 방전 가공하여 제작하고 하부 disk (SUS304)는 직경 40 mm, 두께 6 mm의 원판으로 가공하였다. 마모시험조건은 Ar 분위기 하에서 가압응력 150 N/mm², 평균회전수 50 rpm, 총 마모거리 1000 m로 하여 873K에서 각각 3회씩 실시한 후 초음파세척기로 마모면의 마모입자(debris)를 제거한 후 0.1 mg 단위까지 전자 천평으로 측정하였다. Photo. 1은 고온 내마모 시험에 사용한 pin/disk 시험장치의 외관이다.

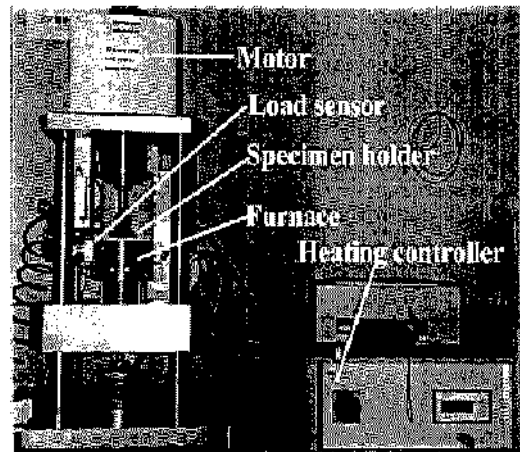


Photo. 1 Photo of pin/disk type wear test machine

2.4 고온산화시험

고온산화시험은, 직경 6 mm의 원통형 시험편을 1073K 온도의 전기로에서 각 시간대별로 산화된 시험편의 무게증량을 0.1 mg 전자 천평을 이용하여 측정하였고, 시험이 끝난 시험편의 산화스케일을 미립으로 분쇄하여 XRD로 산화물의 종류를 분석하였다.

2.5 전기화학적 부식시험

각 시편의 전기화학적 부식상태를 비교하기 위하여 potentiostat/galvanostat(Model : EG&G PARC M273A)를 사용하여 potentiodynamic scanning을 실시하였다.

전해액으로는 0.1N H₂SO₄를 사용하였고, 시험온도는 상온에서 실시하였다. 대극(counter electrode)으로는 Pt mesh를, 기준전극(reference electrode)은 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 사용하였다. Fig. 1에 본 실험에 사용된 polarization cell의 개략도를 나타내었다.

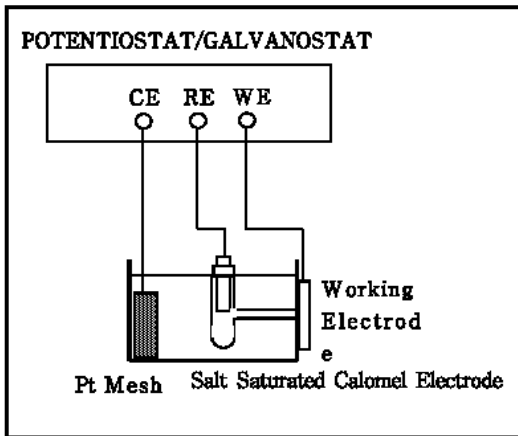


Fig. 1 Drawing of potentiodynamic polarization cell (EG&G PARC M273A)

그러나 기계적 성질 시험결과와 비교해 보면, 어느 정도의 경향성은 나타나고 있으며, 첨가원소를 전혀 첨가하지 않은 경우보다 두 가지 원소를 적절히 첨가한 경우에 마모량이 감소되는 경향이 나타났다.

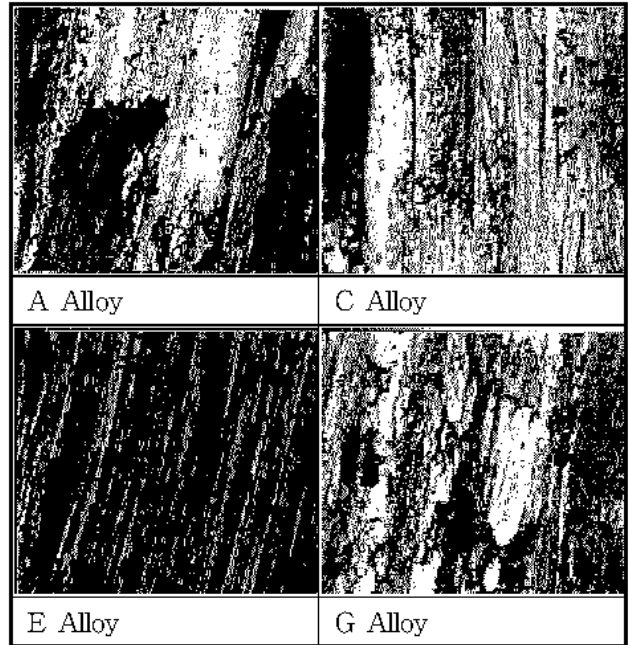


Photo. 2 Surface microscope of wear test specimen (×50)

3. 실험결과 및 고찰

3.1 고온내마모특성

Fig. 2에 고온내마모시험 결과를 그래프로 나타내었고, Photo. 2에는 고온내마모시험이 끝난 시편의 마모면 형상을 광학현미경에서 저배율로 촬영한 사진을 나타내었다. pin/disk 시험결과에 있어서 데이터간의 마모량의 차이는 비교적 큰 편이었으며, 시험방법상의 한계라고 생각되어 졌다.

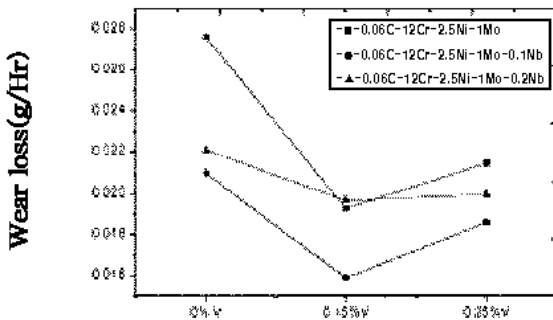


Fig. 2 High temperature wear test results

K.H.Zum Gahr⁵⁾ 및 정재영외 다수의 연구자들에 따르면,^{6,7)} 내마모성과 기지금속의 경도와는 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났으며, 본 결과에서도 가장 경도가 높았던 E alloy에서 가장 좋은 내마모성을 나타내었으므로, 이들 실험과 잘 일치된다고 하겠다. 실험결과 데이터에 대한 ANOVA분석결과에서도 최적수준은 역시 A2B2수준(0.15%V, 0.1%Nb)으로 나타났다.

마모면의 관찰결과를 보면, 시편 간에 차이가 있으나, C와 E 시편의 경우 마모형태가 아주 일정한 양상의 굽힘마모를 보여주고 있으며, 미세탄화물들이 마모면에 돌출 되어 내마모성을 개선한 것으로 판단할 수 있다.

나머지 시편에 있어서는 시험 중 상호 응착에 의해 소지가 국부적으로 떨어져 나간 결과가 나타났다. 그러나 본 연구에서 첨가원소의 종류와 응착현상 간에 어떠한 관련성이 있는지를 밝히기는 미흡하였다.

3.2 고온내산화 특성

전기로를 이용하여 1073K에서 실시한 고온 내산화 실험은, 0.06C-12Cr-2.5Ni-1Mo steel을 base로 하여 Nb, V을 전혀 첨가하지 않은 A alloy와 V만 0.25% 첨가한 C alloy, Nb과 V을 동시에 0.08%, 0.15%첨가한 E alloy에 대하여 실험을 하였으며, Fig. 3에 그 결과를 그래프를 나타내었다. 가열시간에 따라 초기에 무게가 지속적인 증가를 보이다가, A alloy에 있어서는 25시간, C, E alloy에 있어서는 33시간째부터 무게의 증가가 급격히 줄어들었다. Nb, V을 첨가하지 않은 A alloy의 경우는 무게 증가량이 C, E alloy에 비해 약 1.5배 수준으로 첨가원소에 따른 내산화성의 차이가 명확하게 나타나고 있다.

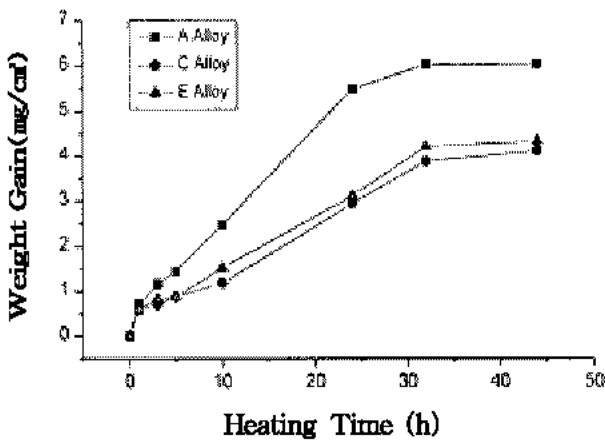
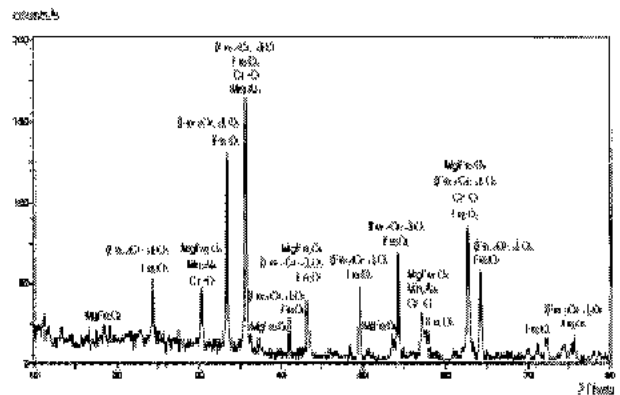


Fig. 3 Effect of heating time on the oxidation rate in the atmosphere condition at 1073K

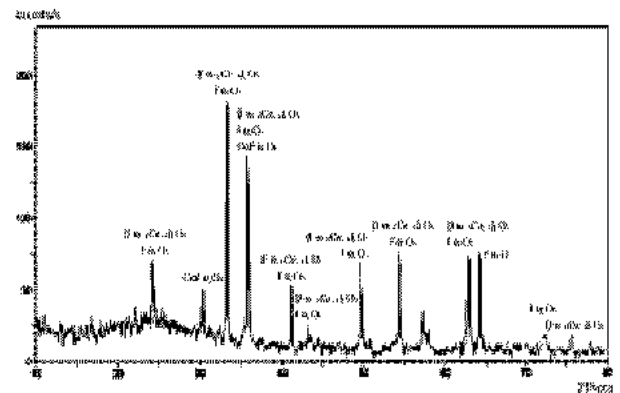
실험이 종료된 시편에서 산화물을 분리하여 미분으로 분쇄한 후 XRD분석을 행하여 생성된 산화물의 조성을 확인한 결과를 Fig. 4 a), b)에 나타냈다.

주 산화물은 Fe_2O_3 와 $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$ 의 두 가지로 나타나고 있으며, A alloy의 경우는, 주요 산화물 외에 $MgFe_2O_4$, Mn_2AlO_4 등의 산화물도 같이 나타났다. 이들 산화물은 submerged arc welding에 사용된 flux제조 시에 원료 flux로 쓰이는, Mg-Al, Fe-Mn, Fe-Al 등에 의해 용착금속으로 이행되었다가, 고온 산화 시 소지층에 미세하게 분포되어 있던 이들 원소가 산화물이 된 것으로 추정된다. E alloy에 있어서는, $CoFe_2O_4$ 가 추가로 나타나고 있으며, Co 산화물의 경우는 의도적인 첨가가 없었다는 점에서 불순물의 영향에 의해 생성된 산화물로 밖에 볼 수가 없었다.

martensitic stainless강에 있어서 기본적으로 산화초기에는 표면에 흡착된 산소와 반응하여 FeO 와 Cr_2O_3 를 동시에 생성하며 성장하나, 이들 산화물중 Fe oxide의 성장속도가 Cr_2O_3 보다 빨라 표면은 Fe oxide로 덮이게 된다. 또한 스케일 내부의 산소분압 차이로 인하여 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 의 다층 산화물을 형성, 성장하게 된다. 산소분압이 낮은 스케일 내부에서는 Cr_2O_3 가 계속 성장하여 보호피막을 형성한다⁸⁾. 산소분압이 낮은 경우, 초기에 급격한 산화가 일어나고 이어서 완만한 산화속도의 증가가 일반적이다.



a) A alloy



b) E alloy

Fig. 4 XRD pattern of oxide film after high temperature oxidation test

본 실험의 경우, 대기 분위기 중에서 약 1073K의 온도에서 실시되어 초기에 직선적인 증가 및 이어서 완만한 증가형태가 나타났다. 가열온도가 1500K 정도로 높은 경우, Cr_2O_3 가 CrO_3 로 반응하여 증발되어 무게 감소의 현상도 나타나게 되나, 금번 실험의 경우 1073K 온도에서 실험이 진행되어 주로 산소의 흡착에 의한 무게의 증가만이 나타난 것으로 볼 수

있었다. Cr의 함량이 10%를 넘는 경우, Cr₂O₃가 합금소지층에 내부 산화물 입자로써 석출하게 된다. 또한, Fe₃O₄층은 두께가 감소하고 계속 소실되게 되는데, 첨가원소의 효과는, 첨가원소의 원자반경에 비례하여 합금의 결정격자가 팽창하고, Cr의 확산을 촉진시켜 표면에 Cr₂O₃피막을 신속하게 생성시켜 산화속도를 저하 시킨다⁹⁾.

본 연구에 있어서 Nb, V등의 첨가가 없었던 A alloy의 경우 Nb, V을 동시에 첨가한 E alloy에 비해 산화량이 증가되었던 것도 이러한 효과로 설명할 수 있다.

3.3 전기화학적 부식특성

Fig. 5에 0.1N H₂SO₄용액에서 A, C, E alloy에 대한 양극분극실험결과를 나타내었다. A, C, E alloy의 경우 공식전위가 1350 mV(SCE)정도로 거의 유사하였으며, 부식전위에 있어서도 -500 mV로 동일하였다. 즉, 동일한 Cr-Ni-Mo base alloy계에 있어서, Nb, V등 첨가원소가 부식전위 및 공식전위에 미치는 영향은 작은 것으로 나타났다.

그러나 부동태 전류밀도에 있어서는, Nb, V 등을 첨가하지 않았던 A alloy가 가장 높은 부동태 전류밀도를 나타내었고, V만 첨가된 C alloy, V과 Nb이 동시에 첨가된 E alloy 순으로 부동태 전류밀도가 낮게 나타났다. E alloy의 경우 가장 낮은 부동태 전류밀도를 나타내어 부동태가 형성되기 전까지의 상대적 부식이 가장 적게 나타나므로 V과 Nb의 첨가에 의한 내부식성의 개선이 가능하였다.

일반적으로 스테인레스강에 있어서는 공식이 가장 문제가 된다는 측면에서, 전유택, 박용수 등의 연구자에 의해 연구된 바에 따르면²⁾ ferrite와 martensite의 계면에서 공식이 시작되어 ferrite로 부식이 진행되는 경향이 있으므로, 합금의 성분계 결정이 있어서 Ni 당량 및 Cr 당량의 조정적인 고려가 필요하고, 탄화물을 최대한 억제하기 위하여 carbon의 량에 대해서도 억제가 필요하다.

본 연구에 사용된 alloy에 있어서는 C-Cr-Ni의 성분을 고정한 뒤, 첨가원소만 조정하였고 이에 따라 각 합금 간 공식전위는 유사하였다. 이 결과를 상기 연구자들의 연구결과와 대비해 보면, Nb, V등의 첨가원소량이 소량이고, carbon이 0.06%로 매우 낮아 matrix내의 ferrite 조직의 생성이 아주 적어서 공식전위의 차이는 미미하였던 것으로 판단할 수 있다. 각 합금에 있어서 부동태전류의 차이발생은,

tempering시 NbC 및 V₄C₃의 미세석출로 인하여 기지내의 carbon소비로 인해 Cr carbide가 감소된 것으로 나타났다.

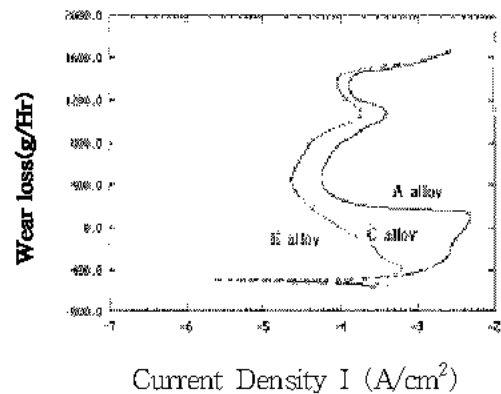


Fig. 5 Anodic polarization curve of A, C, E alloy in 0.1N H₂SO₄ solution at room temperature

4. 결 론

연주 roll의 육성재료로 사용되어지는 마르텐사이트계 스테인리스강 중에서 0.06%C-11~13%Cr-2.5%Ni- 1%Mo를 기준으로 하여, 첨가원소로 0~0.25%V, 0~0.2%Nb을 각 3수준으로 첨가하여 고온내마모실험 및 전기화학적 부식실험을 행한 결과는 다음과 같다.

1. 첨가원소를 전혀 첨가하지 않은 경우보다 Nb, V 두 가지원소를 적절히 첨가한 경우에 마모량이 감소되는 경향을 나타내었다.
2. 고온산화시험에 있어서, Nb 및 V을 첨가하지 않았던 Alloy의 경우 무게 증가량(weight gain)이 가장 많았고, Nb, V을 동시에 첨가하였던 E alloy의 경우와 V을 첨가한 C alloy의 경우는 유사하게 나타나, 첨가원소에 의한 고온내산화성의 개선이 가능한 결과를 얻을 수 있었다.
3. tempering 시편에 대한 전기화학적 부식시험의 결과, 부식전위 및 공식전위는 각 시편 간 유사한 결과를 나타내어, 기본적 C-Cr-Ni-Mo 등의 조성이 유사한 시편들에 있어서 Nb, V 등 첨가원소의 영향이 크지 않은 것을 알 수 있었고, 부동태화 전류밀도에 있어서는, Nb, V 등을 동시에 첨가한 E alloy에서 가장 낮은 부동태 전류밀도를 얻을 수 있었다.
4. 통계 프로그램에 의한 각 요인에 대한 수준간의 모평균추정 결과, A2B2수준에서 가장 좋은 결과

를 얻을 수 있었고, 이 결과 0.15%V 및 0.1%Nb 을 동시에 첨가한 E시편에서 가장 첨가 효과가 큰 것으로 나타났다.

참고문헌

1. B. D. Horn, 1996, "Continuous caster rolls : Design, function and performance", Iron and steel Engineer, July, p. 49.
2. 전유탉, 박용수, 1997, "Fe-Cr계 마르텐사이트 스테인리스강의 미세구조와 내식성에 미치는 첨가원소의 영향", 한국부식학회지, 제26권, 제 5호, pp. 368~380.
3. 김태영, 1990, "자동용접재료의 선택법과 사용법", 기전연구소, pp. 15~17.
4. Peckner, Bernstein, 1987, "Handbook of stain-less steels", Mcgraw Hill, chap. 26, pp. 6~7.
5. K. H. Zum Gahr, 1987, "Microstructure and wear of materials", Elsevier Science Publishing Co., New York, p. 132.
6. 정재영, 백응률, 안상호, 추성훈, 이성학, 김낙준, 1996, "Fe-(12-17)%Cr-(0.19-0.32)%C 스테인리스강으로 육성된 용접층의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 C 및 Cr 함량의 영향", 대한금속학회지, 제34권, 제10호, pp. 1321~1331.
7. 백응률, 1998, "고크롬 철계 오버레이 용접층의 굽힘마모 거동에 미치는 기지상의 영향", 대한용접학회지, 제16권, 제1호, pp. 63~73.
8. 이윤용, 김영호, 장래웅, 1994, "Fe-Cr계 스테인리스강의 고온산화 거동(I)", 대한금속학회지, 제32권, 제1호, pp. 46~55.
9. 齋藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫, 1991, "金屬の高温酸化", 内田老鶴圃, pp. 108~109.