

## 동합금의 워터캐비테이션피닝에 의한 내구성과 부식특성 평가

김성종<sup>1</sup>·한민수<sup>1,†</sup>·김민성<sup>2</sup>

<sup>1</sup>목포해양대학교 기관시스템 공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91

<sup>2</sup>(주)디섹, 경상남도 거제시 아주동 1번지

(2012년 4월 26일 접수, 2012년 10월 15일 수정, 2012년 10월 16일 채택)

### Evaluation of Corrosion and the Anti-Cavitation Characteristics of Cu Alloy by Water Cavitation Peening

Seong-Jong Kim<sup>1</sup>, Min-Su Han<sup>1,†</sup>, and Min-Sung Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Marine Engineering, MokpoMaritimeUniversity, Jeonnam, 530-729, Korea

<sup>2</sup>DSEC, 1, Aju-dong, Geoje-si, Gyeongnam, 656-714, Korea

(Received September 27, 2012; Revised October 26, 2012; Accepted October 26, 2012)

Cu alloy is widely used for marine applications due to its excellent ductility and high resistance for corrosion as wells as cavitation. However, long term exposure of the material to marine environments may result in damages caused by cavitation and corrosion. Water cavitation peening has been introduced in order to improve resistance of Cu alloy to corrosion and cavitation. The technology induces compressive residual stress onto the surface, and thus enhances the fatigue strength and life.

In this study, the characteristics of the material were investigated by using water cavitation peening technique, and results showed that 2 minutes of water cavitation peening indicated the considerable improvement in hardness. On the other hand, over 10 minutes of water cavitation peening accelerated damages to the surface. In the case of ALBC3, water cavitation peening in the range of 2 to 10 minutes has shown the excellent durability and corrosion resistance while minimizing surface damages.

**Keywords :** Cu alloy, cavitation, compressive residual stress, water cavitation peening, plastic deformation

## 1. 서 론

일반적으로 동합금은 해양생물 서식을 방지할 수 있고 인성이 풍부하여 선박용 대형 프로펠러, 임펠러, 밸브, 고강도 베어링 및 기어재료 등의 대형 주물에 사용되어 왔으며, 화학공업용 기기부품으로도 널리 사용되고 있다. 그러나 해양 환경에 널리 사용되고 있는 동합금은 가혹한 해수환경에 장기간 노출되어 사용한 경우, 캐비테이션 부식과 조류에 의한 침식으로 인해 손상된 사례가 많다.<sup>1),2)</sup> 이는 물리적인 손상과 화학적 부식손상이 복합적으로 작용하여 제품의 수명을 급격하게 저하 시킨다.<sup>3)</sup> 그래서 고비용과 많은 시간이 소요되는 신소재 개발 보다 기존 재료에 대하여 가공방법을 달리하여 저비용으로 고강도를 얻기 위한 연구가 계속되고 있다.<sup>4)</sup> 본 연구는 동합금에 Al 원소를 첨가함으로써 부동태 피막을 형성하여 내식성 및 내마모성을 향상시킨 ALBC3 합금 모재로 재료의 손상을 최소화하는 수명 연장 방안

대하여 연구하였다.

표면개질 방법에는 침탄, 질화 및 쇼트피닝가공 같은 소성 가공 방법등 다양하게 상용화되어 있다. 특히 표면 소성가공을 통해 금속표면에 압축잔류응력을 형성하면 외부하중으로부터 발생하는 인장력을 상쇄시켜 표면에 생기는 응력을 감소시킬 수 있다.<sup>5)</sup> Zimmerli<sup>6)</sup>는 쇼트피닝 가공기술을 적용하여 코일스프링에 피로강도를 40%이상 향상시켰고, Rodopoulos,<sup>7)</sup> Statnikov<sup>8)</sup>와 Horsch<sup>9)</sup>은 쇼트볼의 크기를 최소화하기 위한 방안으로 수중에서 초음파 피닝 기술을 이용하였으며, 몇분 이내에 표면 혹은 표면 가까운 깊이까지 거칠기나 잔류응력의 변화와 같은 기계적 물성치 변화를 관찰하였다. 또한 Kienzler<sup>10)</sup>은 증류수 중에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 희석, 교반하면서 초음파 캐비테이션피닝을 실시하여 재료의 표면연마와 가공분야까지 연구하였다.

본 논문에서는 ALBC3 주조합금에 대하여 표면 내구성을 향상시킬 수 있는 방법으로 일정한 진폭으로 시간을 변수로 하여 워터캐비테이션피닝(water cavitation peening; 이하 WCP)을 실시하여 하였고, 전기화학적 실험을 실시하여 WCP된 재료 표면의 부식 거동을 관찰함으로써 내구성과

<sup>†</sup> Corresponding author: mp949@mmu.ac.kr

Table 1. Chemical composition of ALBC3 alloy

| Component | Cu      | Al   | Fe   | Ni   | Zn   | Sn   | Pb    | Si   | Mn   |
|-----------|---------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| wt(%)     | Balance | 9.30 | 3.66 | 4.39 | 0.34 | 0.01 | 0.013 | 0.17 | 0.55 |

내식성이 우수한 WCP 시간을 규명하고자 한다.

### 2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 ALBC3합금이며, 화학조성을 Table1에 나타냈다. ALBC3합금은 약 9.3% Al까지 함유된 동합금에 약 3.66% Fe와 4.39% Ni를 첨가한 합금으로 강도와 연성이 양호하고, 고온에서의 우수한 내식성과 내산화성을 가지는 합금이다. Al 원소의 영향으로 부동태 피막이 발생하여 재료 표면을 보호하는 특성을 가지므로 내마모성과 내피로성이 우수하여 뛰어난 내식성을 나타낸다.

WCP 실험은 ASTM G-32에서 규정한 초음파(ultrasonic)의 압전효과와 캐비테이션 효과를 이용하였다. 혼의 진동수와 진폭은 각각 20 kHz와 30 μm이다. 혼과 시편과의 스탠드오프거리를 1 mm로 하여 증류수에서 WCP를 실시하였다. 시간변수에 따라 WCP를 실시하였고, 피닝 부위에 대하여 주사전자현미경으로 표면을 관찰하였다. 그리고 WCP 실험후 손상된 부위를 3D현미경으로 손상깊이를 측정하였다. 내식성을 평가하기 위하여 증류수에서 각 시간별 WCP 실시한 시험편을 일정면적(0.38 cm<sup>2</sup>) 해수 중에 노출하여 전기화학적실험을 실시하였다. 전기화학적실험은 타펠 분석법을 활용하여 개로전위를 기준으로 ± 0.25 V까지 분극시켜 부식전위와 부식전류밀도를 관찰하였다. 이때 기준 전극은 Ag/AgCl, 대극은 백금을 사용하였다. 또한 모재와 10분간 WCP한 시험편에 대하여 정전위 실험을 실시하였다. 모든 실험은 시험 조건당 3회 이상 실험하였으며, 평균값으로 분석하였다. 그리고 부식 정도를 상호 비교하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 시편 표면 형상을 상호비교 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증류수내에서 ALBC3합금을 WCP를 시간별로 실시하여 경도값을 측정한 그래프이다. WCP 전의 모재 경도는 261.0 Hv를 나타냈다. WCP 초기 단계, 즉 1, 2분에서는 급격한 경도 상승을 확인할 수 있으며, WCP 시간이 증가함에 따라 각 소재의 표면 경도는 2~30분까지는 일정한 경도 값을 유지하다가 30분 이후부터 감소한 후 180분 이후에는 다시 경도값이 상승하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 ALBC3합금의 경우 어느 일정 표면 나노화 이후에는 결

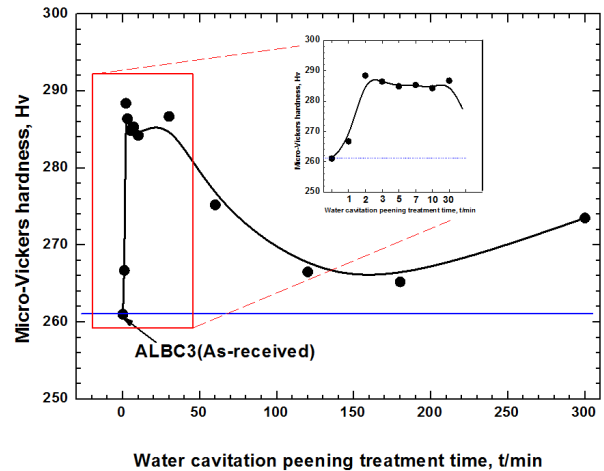


Fig. 1. The effect of water cavitation peening time on hardness after water cavitation peening for ALBC3 alloy in distilled water.

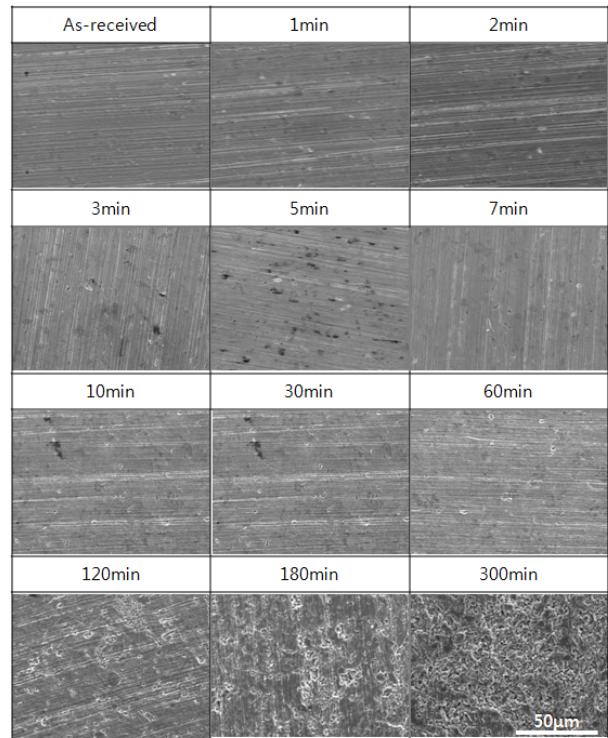


Fig. 2. Surface morphology with WCP time parameters for ALBC3 alloy.

정립끼리 슬라이딩 효과로 인하여 경도증가가 감소되는 것으로 사료된다.<sup>6)</sup> ALBC3 합금에 2분간 WCP를 실시하였을 경우 가장 높은 경도로 그 크기는 288.4 Hv였다. 이것은 실험 전 모재와 비교하여 약 10.49%의 경도 상승을 의미한다. 이와 같이 WCP를 2~30분 동안 실시할 경우, 경도가 상승하여 내구성을 향상시킬 것으로 기대된다.

Fig. 2는 증류수 내에서 ALBC3합금에 대하여 다양한 시

간동안 WCP 후 표면 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 모재와 비교하여 1~10분까지 WCP 시에는 재료의 경도는 상승하였음에도 불구하고 ALBC3합금 표면에 캐비테이션 손상이나 충격에 의한 손상이 거의 발생하지 않았다. 이것은 임계충격하중 이하의 작은 하중을 가진 기포들이 반복적인 충격에 의해서 재료의 표면에 전위의 이동으로 인한 정도의 증가가 나타난 것으로 사료된다. 120분 이후부터 표면 손상이 확연히 증가되었는데 이는 WCP 시 발생하는 마이크로 캐비테이션의 붕괴에 의해 수 GPa 정도의 국부적으로 대단히 큰 충격압력을 표면에 전달하여 시간 증가에 따른 표면 손상을 유발한 것으로 사료된다.<sup>11),12)</sup> 이후 WCP 시간이 증가할수록 캐비테이션 손상 형태가 점차 확대되고 있으며, 전면적으로 손상되었음을 알 수 있다.

Fig. 3은 ALBC3합금 모재와 모재 대비 정도 값이 확연히 증가된 WCP 시간 2분, 10분 그리고 30분 WCP 한 ALBC3합금 시험편에 대한 표면을 3D 현미경으로 손상깊이를 관찰한 것이며, Fig. 4는 WCP한 시간별 평균 손상깊이를 나타낸 것이다. 3D 현미경 분석결과 표면과 WCP 된 부위의 최고점과 최저점의 차이를 손상깊이 값으로 정의하였으며, 이 값은 표면 손상정도의 비교 기준이 되며 WCP에 의한 내캐비테이션

선특성을 평가하는 기준이 된다. WCP를 하지 않은 모재의 경우 5.083  $\mu\text{m}$ 를 나타내었다. 2분까지 손상 깊이는 캐비테이션에 의한 기포 붕괴 시 발생하는 국부적인 큰 충격압의 영향으로 12.934  $\mu\text{m}$ 까지 증가하여 모재의 표면보다 거칠기

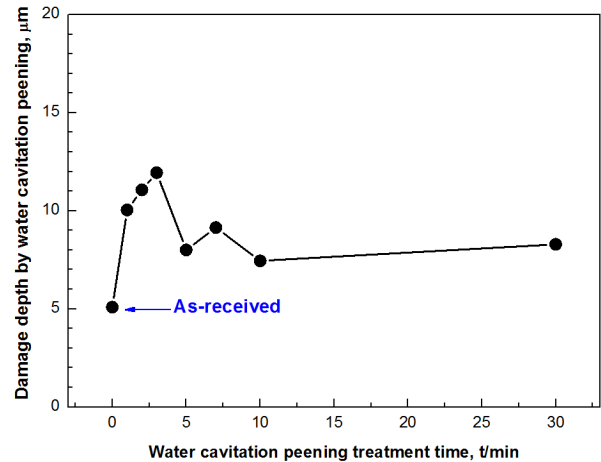


Fig. 4. The comparison of average damage depth by 3D analysis with time for WCPed ALBC3 alloy.

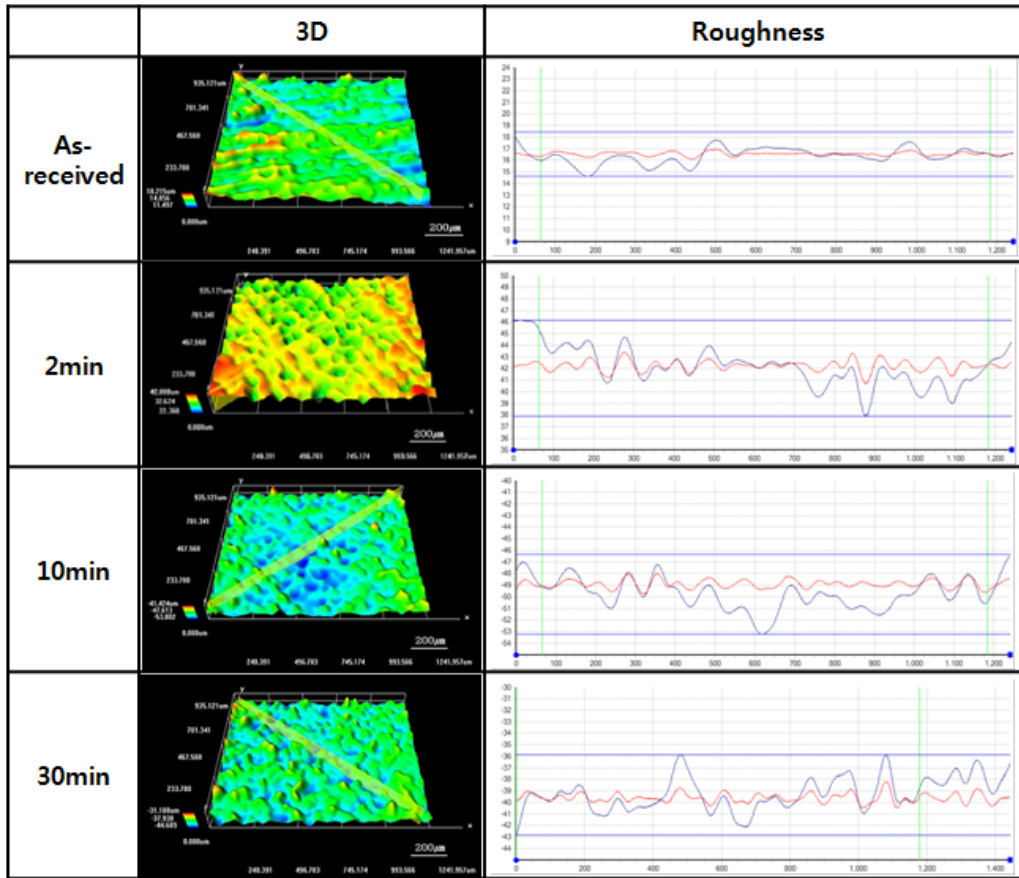


Fig. 3. 3D analysis of WCPed ALBC3 alloy.

가 증가하는 현상을 보였다. 이후 ALBC3 합금에 WCP이 진행되면서 캐비티의 충돌로 인한 ALBC3합금의 손상이 시험편 표면에 전체적으로 가해지면서 초기에는 국부적인 손상으로 거친면을 형성한다. 이후 WCP시간이 증가하면서 요철이 생긴 표면을 마이크로 캐비티의 충돌로 재료 표면의 소성변형 과정이 반복되면서 손상깊이의 증가와 감소를 반복하였다. 이와 같은 WCP으로 인하여 표면의 손상깊이 변화는 내캐비테이션 특성과 내식성에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

Fig. 5 ~ Fig. 6은 해수환경 하에서 WCP한 ALBC3합금 시험편에 대하여 ±250 mV로 분극 시켜 타펠 분석을 위한 분극곡선과 타펠분석 결과를 나타낸 것이다. 실험결과, 모든 조건에서 양분극 경향은 전위의 상승에 따라 지속적으로 전류밀도가 증가하였으나 음분극 영역에서는 농도분극의 영향으로 양분극에 비해 낮은 전류밀도를 나타냈다. 타펠 외삽법을 통해 측정된 모재의 평균 부식전위 및 부식전류밀도는 각각 -0.219 V와  $2.380 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 이었다. 경도값 분석에서 확인한 경도 상승을 보인 2~30분까지 구간을 살펴보면 부식전류밀도는 모재와 근사하였으나, 2분 동안 WCP한

구간에서 부식전위 및 부식전류밀도는 각각 -0.213 V와  $1.789 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 으로 부식전류밀도는 가장 낮은 값을 나타냈다. 또한 10분 이후부터 WCP 시간이 증가할수록 부식전류밀도와 부식전위는 증가와 감소를 반복하였지만 변화폭은 작은 값을 나타냈다.

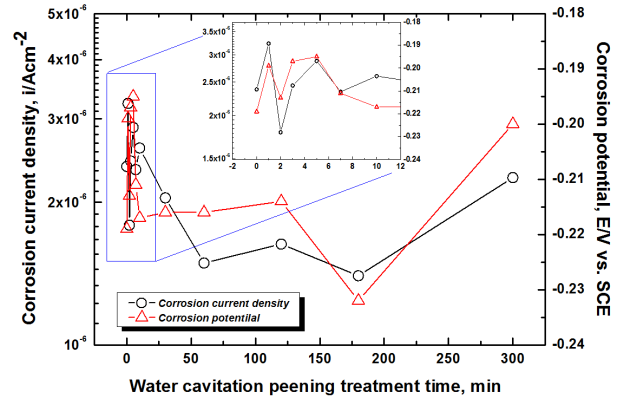


Fig. 6. Results of Tafel analysis in seawater solution for ALBC3 alloy.

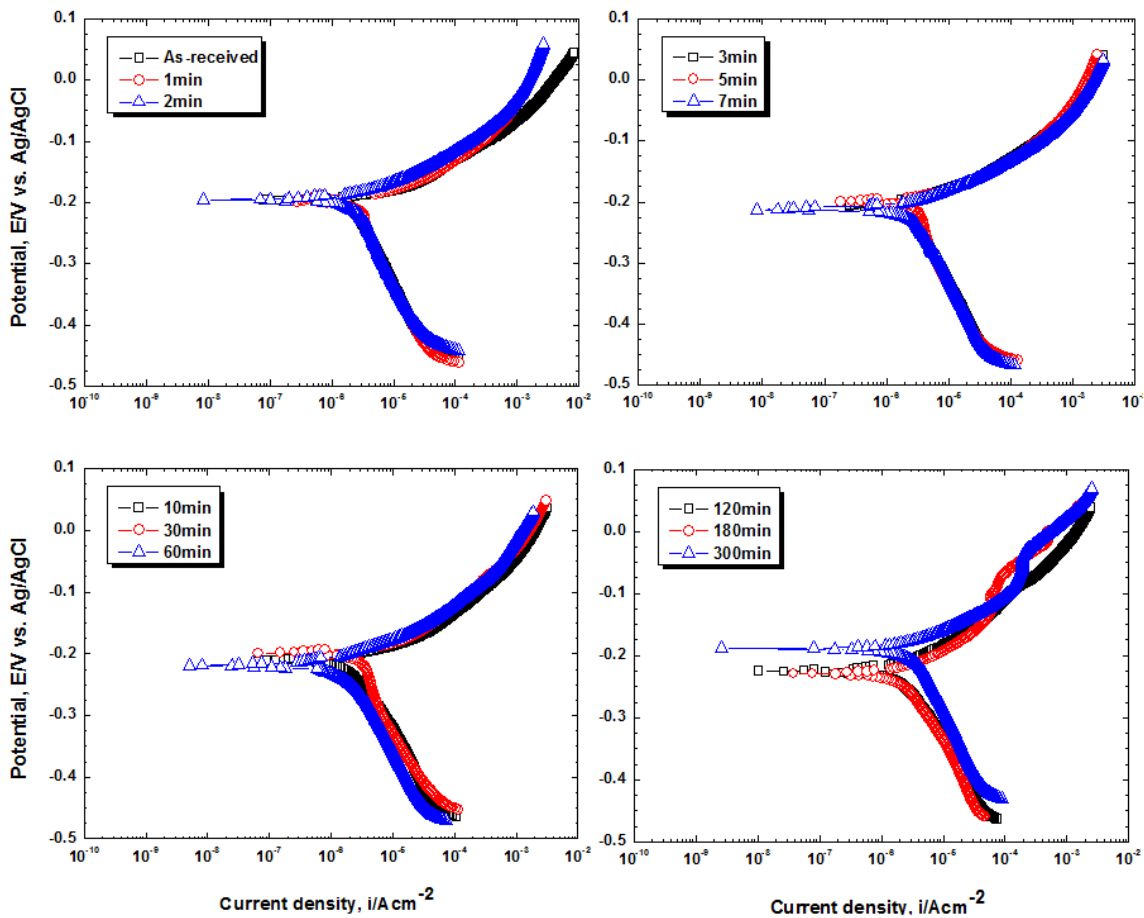


Fig. 5. Comparison of the polarization curves for ALBC3 alloy at various WCPed time in sea water.

Fig. 7은 해수환경에서 모재와 10분 동안 WCP한 시험편의 양분극 경향을 나타낸 것이다. 모재의 경우 개로전위에서 +0.1 V까지 전류밀도가 상승한 후 1.2 V까지 전류밀도가 저하하는 부동태 특성을 나타냈다. 10분의 경우 개로전위에서 +0.4 V까지 전류밀도가 상승하였다. 이후 +1.7 V까지 전류밀도가 낮은 값을 나타냈으며, 모재와 비교하여 WCP를 실시한 경우 부동태 구간의 전류밀도는 큰 차이를 나타내지 않았다. 양분극 곡선에서 모재의 부동태 특성을 나타낸 구간의 전류밀도가 WCP를 실시한 경우에 비해 낮지만, 부동태 구간 이상의 전위에서는 모재의 전류밀도가 WCP를 실시한 경우보다 높은 값을 나타냈다. 결과적으로 확대된 양분극 곡선을 비교하면 ALBC3동합금 모재를 WCP하면 전류밀도가 낮아져 부식 저항성이 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 해수환경에서 모재와 10분 동안 WCP한 시험편

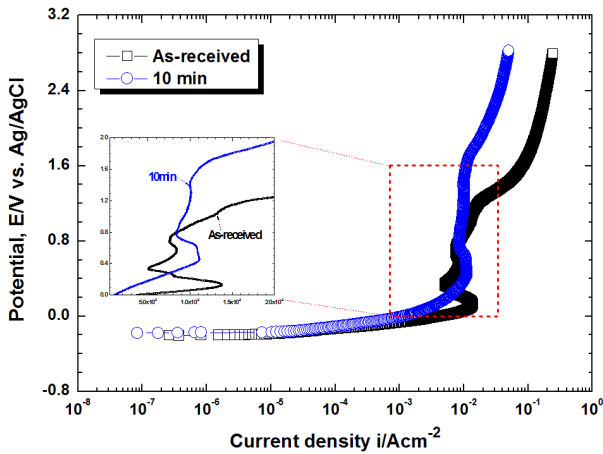


Fig. 7. Enlarged a comparison of the anodic polarization trends for ALBC3 alloy and WCPed ALBC3 alloy during 10min in sea water.

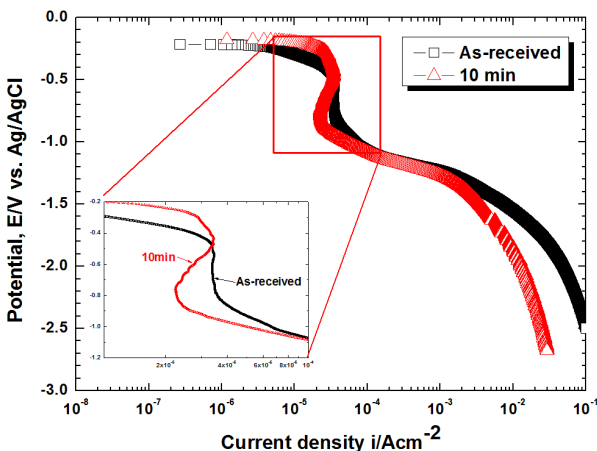


Fig. 8. Comparison of the cathodic polarization trends for ALBC3 alloy and WCPed ALBC3 alloy during 10min in sea water.

의 음분극 경향을 나타낸 것이다. 모재의 경우 초기에 -0.2 V 정도의 전위를 나타낸 후 용존산소 환원반응에 의한 농도분극과 수소가스발생에 의한 활성화 분극구간이 나타났다. 용존산소 환원반응에 의한 농도분극은 약 -1.0 V ~ -0.4 V의 범위에서 관찰되었다. 이후 활성화 분극의 영향으로 전류밀도가 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 외부전원법에 의한 음극방식 적용 시 한계전위에 해당되는 농도분극과 활성화 분극의 변곡점은 -1.0 V 이다. 모재 대비 10분 동안 WCP한 경우, 농도분극에서 전류밀도가 감소하였으며 활성화 분극구간에서도 낮은 전류 밀도를 나타냈다. 이는 WCP 과정에서 마이크로 버블의 충격에 의해 재료표면에 발생한 압축전류응력에 의해 낮은 전류밀도값을 나타낸 것으로 사료된다. 결과적으로 농도분극구간과 활성화 분극 구간 모두에서 낮은 전류밀도를 보였으므로 10분 동안 WCP한 경우 모재보다 내식성이 우수할 것으로 판단된다.

Fig. 9는 해수환경 하에서 ALBC3합금과 10분 동안 WCP 실시한 시험편에 대하여 정전위 실험 종료 시 3,600초에서의 전류밀도 값을 비교한 것이다. 모재와 비교하여 10분 동안 WCP된 시험편의 경우 전체적으로 비슷한 전류밀도의 변화를 나타냈으나, 적용전위가 -0.8~-0.2 V 구간에서는 전류밀도가 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다. 농도분극구간의 전위에서 시간변화에 따라 전류밀도의 차이가 발생하였는데 10분 동안 WCP 실시 한 경우 모재 보다 낮은  $1.35 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었다. 결과적으로 정전위 실험 분석결과 WCP를 10분간 실시한 경우 농도분극 구간에서의 부식 저항성이 향상될 것으로 판단된다. 이후 농도분극 보다 높거나 낮은 영역은 활성화분극 구간에 해당되므로 WCP를 실시한 경우가 높은 값을 나타냈다고 할 지라도 큰 의미를 갖지 못한다.

Fig. 10은 모재인 ALBC3합금과 모재에 대하여 10분 동

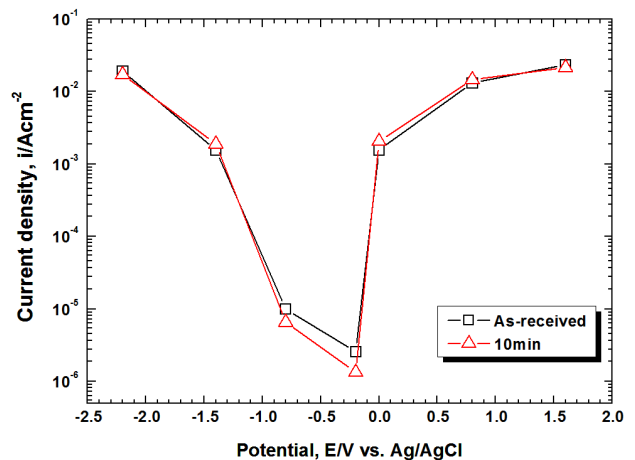


Fig. 9. Comparison of current density after potentiostatic experiment during 3,600 sec for ALBC3 alloy and WCPed for 10min in sea water.

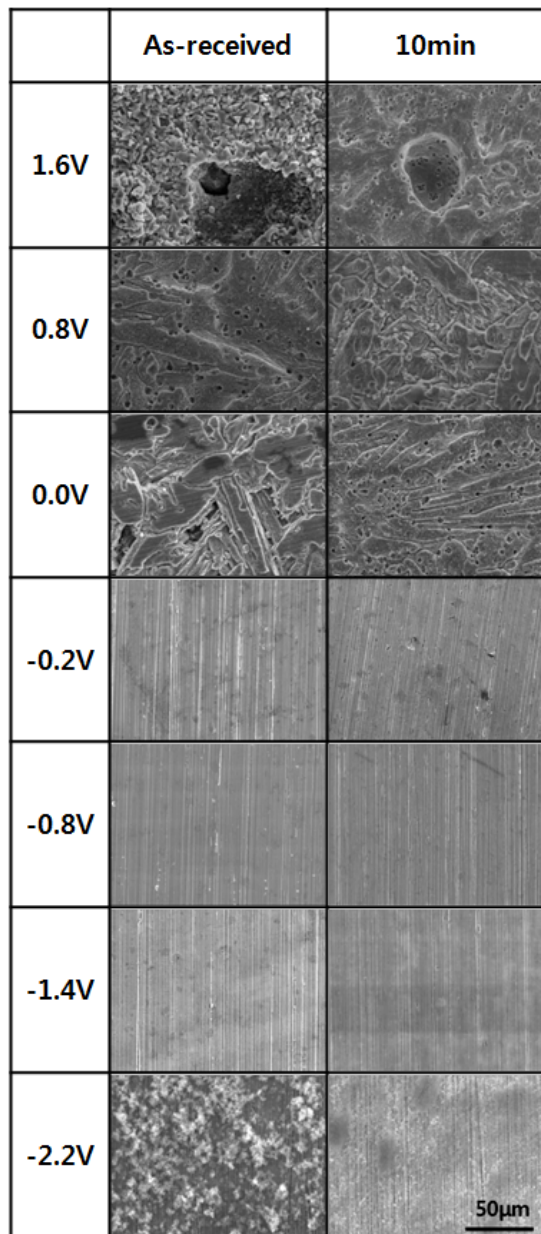


Fig. 10. Surface morphologies after potentiostatic experiments for ALBC3 alloy and WCPed ALBC3 alloy during 10min in sea water.

안 WCP 후 해수환경 하에서 3,600초 동안 정전위 실험을 실시한 후 표면 조직변화를 관찰한 것이다. 모재의 경우, 적용전위가 1.6 V에서 과도한 활성용해반응 후 모재의 표면은 전체적으로 용해반응이 과다하게 진행되어 많은 손상이 관찰되었으며, 조밀한 결정립이 관찰되었다. 0.8 V의 전위에서도 용해반응에 따른 영향으로 표면의 Cu와 Al의 산화 보호 피막 파괴로 부식이 진행된 것으로 사료된다.

ALBC3합금의 미세조직은 α상과 β상 뿐만 아니라 Fe 또는 Ni이 Al과 반응하여 형성된 κ상으로 이루어진 다상조

직이다. β상과 κ상은 α상에 비해 강도와 경도가 우수한 기계적특성을 나타내지만 상대적으로 부식에 민감하다. 그래서 0 V의 전위에서는 ALBC3 합금에서 기저조직인 α상보다 상대적으로 내식성이 낮은 β상과 κ상에 부식이 집중된 표면을 관찰할 수 있었다.<sup>13)</sup> 반면, -0.2 V의 전위에서는 개로전위와 가까운 전위로 평형상태를 유지하므로 용해반응에 의한 영향은 거의 없으며, 표면이 깨끗한 상태를 유지하였고 연마에 기인한 스크래치 손상만 관찰되었다. 또한 -0.8 V의 전위에서는 -0.2 V의 전위와 유사하게 깨끗한 표면을 나타냈다. -1.4 V의 전위에서는 표면에 약간의 손상이 관찰되었으며 수소의 환원반응에 의한 손상이 발생되기 시작한 전위로 사료된다. 그리고 -2.2 V의 전위는 원자성 수소( $H^+ + e \rightarrow H$ ) 및 분자성 수소( $H^+ + e + H \rightarrow H_2$ ,  $H + H \rightarrow H_2$ )의 발생으로 인한 활성화 분극 반응의 영향으로 많은 부식이 관찰되었다.<sup>14)</sup> 또한 활성화 분극 구간에서는 시험편 표면에 전착물의 형성을 관찰할 수 있는데 이는 해수에 포함된 마그네슘과 칼슘이온이 화학반응을 통하여 석회질 피막 (calcareous deposit)을 형성한 것이다.<sup>15)</sup>

10분 동안 WCP한 후 정전위 실험 결과, 1.6 V의 정전위 조건에서는 모재와 다르게 부분적으로 활성용해반응에 의한 부식손상과 특정 부위에서 손상이 증가하는 경향이 관찰되었다. 이는 10분 동안의 WCP를 통해 압축잔류응력의 형성과 전위(dislocation)의 이동에 기인한 것으로 사료된다. 계면이 정확히 관찰되지 않았으며, 표면에 공식에 의한 손상이 관찰되었다. 그러나 0.8 V의 전위에서는 계면 손상이 뚜렷하게 관찰되었다. 그리고 0 V의 전위에서는 용해반응 초기로서 내식성이 약한 상이 먼저 탈락되었고, 표면이 WCP 효과로 인하여 모재와 비교하여 손상이 적게 나타났다. -0.2 V의 전위에서는 개로전위에 가까운 구간으로서 손상은 거의 관찰되지 않았다. -0.8 V의 전위에서는 농도분극 구간에 포함되는 전위이기 때문에 깨끗한 표면이 관찰되어 모재와의 차이는 관찰되지 않았다. -1.4 V의 전위에서는 활성화와 분극 구간 전위임에도 불구하고 WCP에 의한 요철 외에 수소 환원반응으로 인한 표면 손상이 거의 발견되지 않았다. 그리고 -2.2 V의 전위에서는 수소과전압에 의한 활성화분극으로 시험편 표면에 전착물에 의한 피막형성과 함께 시험표면에서 수소가스가 다량 발생하는 수소발생형 부식이 진행됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

ALBC3 합금의 진폭 30 μm으로 WCP를 실시한 경우, 표면경도 값을 비교하였을 때 2분과 10분의 경우, 각각 10.49%와 8.89%의 높은 경도상승률을 나타냈다. WCP를 실시하면 모든 실험조건에서 경도값이 상승하여 내구성이 향상될 것으로 예상되었으나 특히 확연한 경도 상승을 보인

2~30분 동안 WCP를 실시할 경우 내구성을 향상시킬 것으로 기대된다. 그러나 표면 손상 관찰 결과, 전체적으로 시간이 증가함에 따라 손상깊이가 증가하였으나 주위의 요철이 손상됨에 따라 일정시간이 경과하면 표면의 손상깊이는 일정한 값을 나타냈다. 표면 관찰에 있어서 10분까지는 표면 손상이 극미하였으나 그 이상 WCP를 실시한 경우 마이크로 버블에 의해 빠르게 표면 손상이 증가하였다. 타펠분석을 통해 전기화학적 특성을 평가한 결과, 2분동안 캐비테이션 피닝을 한 경우가 모재보다도 낮은 부식전류밀도값을 나타내었으나 큰 편차는 나타나지 않았다. 내구성이 우수하면서 내식성을 향상시킬 수 있는 WCP 시간의 한계를 10분으로 평가하고, 10분 동안 실시한 경우와 비교한 결과 모재 대비 우수한 특성을 나타내었다.

결과적으로 본 논문에서는 ALBC3 합금에 대하여 2~10분 범위내에서 WCP를 실시할 경우 내구성은 물론 내식성도 향상될 수 있음을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임

### 참고 문헌

1. Jae-Ho Hwang and Uh-Joh Lim, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **25**, 317 (1996).
2. Myeong Hwan Im, *J. Corros. Sci. Tech.*, **10**, 21 (2011).
3. A. G. Petersen and D. Klenerman, W. M. Hedges, *Corrosion*, **60**, 187 (2004).
4. Kyung-Dong Park and Chan-Gi Jung, *J. Ocean Eng. Tech.*, **15**, 93 (2001).
5. Chan-Gi Jung and Kyung-Dong Park, *J. Ocean Eng. Tech.*, **16**, 73 (2002).
6. F. P. Zimmerli, *Metal Progress*, **67**, 97 (1952).
7. C. A. Rodopoulos, *J. Mat. Eng. Perform*, **16**, 30 (2007).
8. E. Statnikov. *Ultrasonic*, **44**, 533 (2006).
9. C. Horsch, V. Schulze, and D. Löhle, *Microsystem Technologies*, **12**, 691 (2006).
10. A. Kienzler, V. Schulze, D. Lohe, International Conference on shot peening, Tokyo Japan, **10**, 205 (2008).
11. Y. Sekine and H. Soyama, *J. Surf. Sci. Tech.*, **203**, 2254 (2009).
12. H. Soyama and N. Yamada, *Mater. lett.*, **62**, 3564 (2008).
13. C. H. Tang, F. T. Cheng, and H. C. Man. *Mater. sci. Eng.*, **373**, 195 (2004).
14. Masazumi Okido, Ryoichi Ichino, Seong-Jong Kim, and Seok-Ki Jang, *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, **19**, 892 (2009).
15. C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Ruis, S. Touzain, and B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, **43**, 1891 (1998).