

Fe계 Norem 02 경면처리 합금의 고압·수중 마모거동

이권영[†] · 오영민 · 이민우 · 김선진
한양대학교 공과대학 신소재공학부

Sliding Wear Behavior of Fe-Base Norem 02 Hardfacing Alloy in Pressurized Water

Kwon-Yeong Lee[†], Young-Min Oh, Min-Woo Lee and Seon-jin Kim
Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

(2002년 6월 18일 받음, 2002년 8월 5일 최종수정본 받음)

Abstract The sliding wear behavior of an iron-base NOREM 02 hardfacing alloy was investigated in the temperature range of 25~250°C under a contact stress of 103MPa (15ksi). With increasing temperature, the wear loss of Norem 02 in water increased slightly up to 180°C at which Norem 02 showed the wear loss of 2.1mg. The wear resistance of Norem 02 resulted from the surface hardening due to the strain-induced phase transformation from austenite to α' martensite during sliding wear. The wear loss of Norem 02 was smaller in water compared to air at same temperature because the water could be served as a sort of lubricant. The wear mode of NOREM 02 changed abruptly to severe adhesive wear at 190°C and galling occurred above 200°C. It was caused that the strain-induced phase transformation took place below 180°C while not above 190°C. Therefore, Norem 02 was considered to be inadequate at high temperature service area.

Key words: Norem 02, Hardfacing alloy, Sliding wear, Galling, Strain-induced phase transformation

1. 서 론

가압경수로 1차 계통내 밸브의 디스크와 시트 접촉면은 90~343°C의 고온·수중 환경에서 5~30ksi의 높은 접촉 응력이 가해지기 때문에 우수한 내마모 재료인 Co계 Stellite 합금으로 경면처리하여 사용되어 왔다.¹⁾ 그러나, Stellite 합금의 마모와 부식에 의해 떨어져 나온 Co debris가 원전 1차 계통 방사선장을 증가시키는 주요 원인중의 하나로 밝혀지면서²⁾ Stellite 합금을 Fe 혹은 Ni을 기본금속으로 하면서 Co를 포함하지 않는 합금으로 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다.^{3~5)}

접촉면에 큰 하중이 가해지는 극심한 마모환경에서 사용되는 밸브의 경면처리용 합금은 galling에 대한 높은 저항성이 가장 중요한 특성으로 요구된다.⁴⁾ Galling은 마모에 의한 표면손상이 극심하여 재료의 이동(material transfer)이 육안으로도 관찰되는 현상으로 정의되고 있으며⁶⁾, 밸브에서 galling이 발생하면 밸브의 누수는 물론 마찰력이 모터의 구동력을 초과하여 밸브의 작동불능 등과 같은 심각한 문제를 야기한다. 따라서, 원전 밸브에 사용될 Stellite 대체합금은 Stellite 합금과 동등하거나 그 이상의 galling 저항성, 즉 마모저항성을 가져야 한다.

Galling의 발생기구에 대해서는 아직 완전히 밝혀져 있지 않으나 재료의 결정구조와 적층결합에너지 등에 따른 소

성변형 거동에 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 미국의 EPRI(Electric Power Research Institute)에서 개발되어 현재 가장 유력한 Stellite 대체합금으로 꼽히는 Fe계 Norem 02는 높은 마모저항성을 위해 최대한 낮은 적층결합에너지를 갖도록 설계된 것으로 알려져 있다. 일반적으로 낮은 적층결합에너지는 전위의 교차슬립을 억제하여 가공경화를 증가시키고 변형유기 상변태나 쌍정에 의한 변형을 유도함으로써 마모표면에서 미세요철(asperity) 간의 응착시 galling을 유발하는 소성변형보다 파괴를 촉진하여 재료의 galling 저항성을 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

이러한 낮은 적층결합에너지와 변형유기 상변태를 이용하는 Fe계 Norem 02는 상온에서 30ksi의 높은 접촉응력에 대해서도 우수한 galling 저항성을 보이는 것으로 알려져 있지만^{3,7,8)}, 본 연구진의 연구에 의해 Norem 02는 대기 상태에서 약 190°C 이상의 고온이 되면 galling 저항성이 급격히 저하되어 고온 마모저항성에 문제가 있는 것으로 확인되었다.⁹⁾ Norem 02의 이러한 고온 마모저항성 저하는 온도가 증가함에 따라 적층결합에너지가 증가하여¹⁰⁾ 전위의 교차슬립이 활발해져 가공경화율이 저하될 뿐만 아니라 약 190°C 이하의 낮은 M_s 온도 때문에 고온에서 변형유기 상변태도 발생하지 않아 소성변형이 용이해지기 때문으로 생각되고 있다. 일반적으로 합금의 마모 특성은 마모한

[†] E-mail: cabala78@hanmail.net

Table 1. Chemical composition of Norem 02 (wt.%)

| Alloy | | Fe | Cr | Mn | Ni | Mo | Si | C | N |
|----------|----------|------|---------|------|---------|---------|---------|----------|-----------|
| Norem 02 | nominal | bal. | 22.5-26 | 4-5 | 3.7-4.2 | 1.8-2.2 | 3.0-3.5 | 1.1-1.35 | 0.02-0.18 |
| | analyzed | bal. | 24.48 | 4.47 | 3.88 | 2.02 | 3.32 | 1.36 | 0.046 |

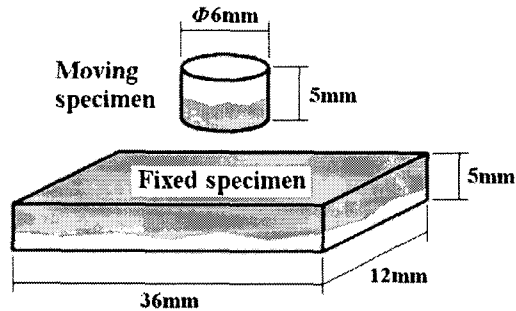


Fig. 1. Geometry of sliding wear test specimens.

경에 크게 의존하는 것으로 알려져 있지만, Norem 02의 마모특성 연구는 현재까지 대기중에서만 수행되었고, 실제 원전환경 혹은 원전 모사환경에서의 연구는 이뤄지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 실제 원전 사용환경인 고온의 수중에서 Norem 02가 경면처리 합금으로 적용이 가능한지를 판단하기 위해서 압력용기 (autoclave) 를 이용한 원전모사 환경에서 온도에 따른 Norem 02의 마모거동 및 마모특성 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

Norem 02 시편은 Deloro Stellite Co.로부터 구입한 용접봉을 두께 12mm의 SUS 304 후판에 GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) 방법으로 두께 3mm 이상으로 EPR에서 제시하는 최적 용접조건으로 경면처리하였다.^{4,5)} 용접후 ARD 3460 분광분석기로 측정된 시편의 화학조성은 EPR에서 제시하는 nominal 조성과 동일한 성분분포를 보였으며, 이를 Table 1에 나타내었다.

마모시편의 표면은 #2000 SiC 연마지로 최종 연마하여 표면조도기로 측정된 표면조도 R_a 가 $0.02\mu\text{m}$ 가 되도록 하였으며 이때 용접부의 두께는 2.5mm 이상을 유지하였다. 마모시험기는 block-on-block 방식으로 압력용기 내에서 실험하였으며 마찰부분의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 슬라이딩 마모시험의 왕복거리는 9.0mm였으며 운동시편의 이동속도는 원자력발전소 1차 계통내 제이트밸브의 평균 작동속도인 3mm/s로 하였다.

수중에서 고온 · 고압 상태를 유지하면서 슬라이딩 마모시험을 수행하기 위하여 압력용기 내부에 슬라이딩 마모장치를 내장한 마모시험기를 이용하였다. 수중에서 온도에 따른 마모거동을 조사하기 위해 상온 ~ 250°C의 온도와 원전 제이트 밸브 설계 과정에서 최대 접촉응력으로 고려되는 15ksi의 하중으로 100cycle까지 2회 이상 수행하여 마모에 의한 재료 손실량을 측정, 평균으로 나타내었다.²⁾ 2회 이상

의 마모시험에서 재료 손실량의 오차범위는 재료 손실량이 10mg 이상으로 비교적 많은 경우 약 10% 정도였으나 재료 손실량이 10mg 이하인 경우에는 약 5% 이내로 매우 적었다.

여러 시험조건에서 슬라이딩 마모시험한 Norem 02의 마모기구를 조사하기 위해 마모표면의 마모형태를 SEM으로 관찰하였으며, 마모표면에 생성된 상의 성분을 AES로 조사하였다. 또한 마모시험 과정에서 발생할 수 있는 변형유기상변태의 발생여부를 확인하기 위하여 슬라이딩 마모시험 전후의 시편표면을 XRD로 관찰하였으며, microvickers 경도기를 이용하여 표면으로부터 깊이에 따른 기지상의 경도 변화를 5회 이상 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

대기중과 수중에서 온도에 따른 Norem 02의 마모저항성을 평가하기 위하여 15ksi의 하중으로 왕복 100회의 슬라이딩 마모시험을 수행하였으며, 시험온도에 따라 마모에 의한 Norem 02의 재료 손실량의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 재료 손실량 변화를 살펴보면, 180°C 이하의 온도에서는 대기중에 비해 수중에서 마모에 의한 재료 손실량이 적었으나 190°C 이상에서는 대기중에서와 마찬가지로 수중에서도 재료 손실량이 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 다만, 재료 손실량이 급격하게 증가하는 온도는 수중 환경이 대기중 환경보다 약 10°C 정도 높은데, 이는 슬라이딩 마모시험 환경의 영향인 것으로 생각되며 다음에서 자세하게 설명하였다.

오스테나이트 Fe계 합금의 마모저항성은 경도와 적층결함에너지 등의 합금 고유성질에 의존할 뿐만 아니라 마모과정에서 발생하는 전단응력에 기인한 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 상변태에도 크게 의존한다.¹¹⁾ 전단응력에 의한 마르텐사이트 상변태의 발생은 일정한 온도 이하에서만 가능한데 이러한 임계온도를 M_d 온도라 하며, 일정한 시험온도 이상에서 마모에 따른 재료 손실량의 급격한 증가는 이러한 변형유기상변태가 발생하지 않았기 때문으로 생각된다.

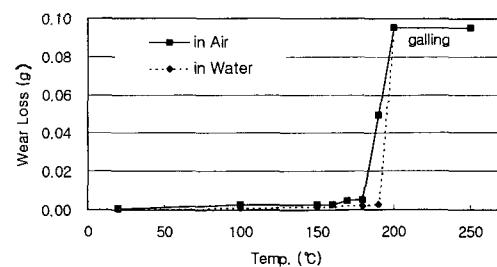


Fig. 2. Wear losses of Norem 02 as a function of temperature after 100 cycles sliding wear test in air and pressurized water under a contact stress of 15ksi.

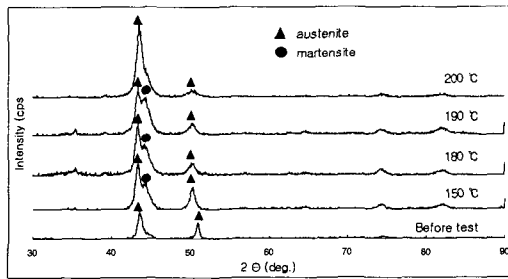


Fig. 3. XRD patterns of Norem O2 with increasing the sliding wear test temperature.

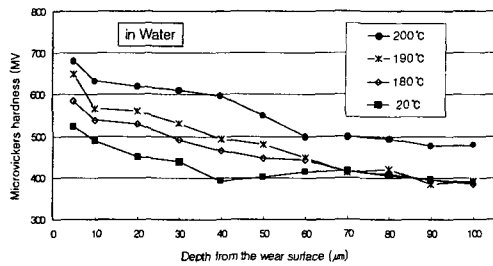


Fig. 4. Microhardness changes of Norem O2 with depth from the surfaces after sliding wear test.

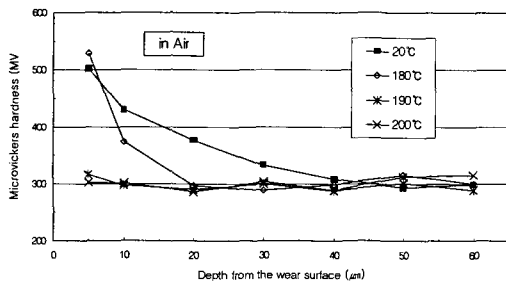


Fig. 5. Microvickers hardness changes of Norem O2 with depth from the surfaces after sliding wear test in air at various temperature.

이러한 변형유기 상변태의 발생여부를 확인하기 위하여 수중의 압력용기에서 여러 시험온도에 따라 슬라이딩 마모 시험한 Norem O2의 표면을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3으로부터 슬라이딩 마모시험 전의 시편에서는 오스테나이트 상만이 관찰되지만, 190°C 이하의 온도에서 슬라이딩 마모시험한 Norem O2의 표면에서는 α' 마르텐사이트가 생성된 것을 볼 수 있다. 이러한 마르텐사이트는 Norem O2의 슬라이딩 마모시험 과정에서 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변형유기 상변태가 발생하였음을 보여주는 증거이다. 그러나, 시험온도를 200°C 이상으로 증가시켜 슬라이딩 마모시험한 Norem O2의 표면에서는 α' 마르텐사이트가 관찰되지 않은 것으로 보아 변형유기 상변태가 발생하지 않았으며, 따라서 Norem O2의 M_s 온도는 약 190°C임을 알 수 있다.

상변태에 따른 Norem O2 표면의 경화여부를 확인하기 위하여 압력용기 내부에서 시험한 Norem O2의 미소경도를 마모표면으로부터 깊이에 따라 측정하였으며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 190°C 이

Table 2. Microvickers hardness of debris in air. (MVH)

| | Microvickers Hardness(MVH) | | |
|-------|----------------------------|--------|-------|
| | (a) | (b) | (c) |
| 180°C | 596.16 | 528.64 | 571.7 |
| 190°C | 607.56 | 316.7 | 640.9 |

상의 온도에서는 합금 내부에서 약 400MVH를 보였던 경도가 마모표면에 가까워질수록 증가하여 마모표면 근처에서는 내부에 비하여 약 60% 정도 증가한 약 650MVH를 나타내었다. 이러한 결과는 대기중에서 슬라이딩 마모시험한 후의 결과인 Fig. 5의 미소경도 변화와 다른 것이다. 즉, 대기중에서는 190°C 이상의 온도에서 슬라이딩 마모에 의한 상변태가 발생하지 않아 가공경화 효과가 나타나지 않은 것으로 생각된다. 한편 Table 2로부터 대기중에서 슬라이딩 마모에 의해 떨어진 debris의 미소경도는 마모표면보다 상당히 높고 수중과 비슷한 미소경도를 나타냄을 알 수 있다. 수중에서는 높은 접촉응력이 가해지더라도 수 원자층의 물분자가 접촉면에 잔류하여 응착마모 (adhesive wear)를 억제하는 것으로 알려져 있는데¹²⁾, 이와 같은 수중에서 물의 윤활효과에 의한 마모표면의 응착 (adhesion) 경향이 감소하기 때문에 마모표면에서 소성변형된 조직이 debris로 형성되어 제거되지 못하고 마모표면에 남아서 수중에서 마모시험한 시편의 경도를 증가시킨 것으로 생각된다. 따라서, 동일한 온도에서 슬라이딩 마모시험 경우라도 대기중보다 수중에서 마모에 의한 Norem O2의 재료 손실량이 적게 나타난 것은 이러한 이유 때문으로 생각된다.

압력용기 내부 온도를 상온에서 250°C까지 변화하면서 슬라이딩 마모시험을 수행한 후에 Norem O2의 마모표면을 SEM으로 관찰하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 상온에서 슬라이딩 마모시험한 시편의 표면을 보여주는 Fig. 6(a)를 살펴보면, 이동시편이 움직이는 방향으로 깊게 패이지 않은 굽힌 흔적 (scratch mark)를 선명하게 볼 수 있다. 이는 연삭마모 (abrasive wear)가 발생하는 경우에 관찰할 수 있는 흔적으로서 심하지 않은 마모가 발생하였음을 의미하며, 이러한 흔적은 온도에 따른 대기중 슬라이딩 마모시험한 Norem O2의 표면을 SEM으로 관찰한 Fig. 7에서도 볼 수 있다. 또한 Fig. 6를 살펴보면 180°C 이하에서 대기중과 같이 수중의 경우에도 슬라이딩 마모시험한 Norem O2의 표면에서 이질적인 층이 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 표면층을 확인하기 위하여 이질적인 층을 AES로 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 표면을 분석한 결과에 따르면, 표면의 여타 부분과는 달리 이질적인 층에서는 산소 함량이 상당히 높게 나타났으며 이는 산소와 결합한 산화물이 주성분인 것으로 생각된다. 미세하고 경도가 높은 이러한 산화물로 이루어진 산화물층은 슬라이딩 마모 과정에서 부분 또는 전체적으로 산화된 debris가 마모표면에 축적되어 형성되는 것으로 산화마모 (oxidative wear)의 원인이 된다. 산화마모가 발생하면 마모표면에 미세요철 (asperity) 간의 직접적인 금속간 접촉을 방해함으

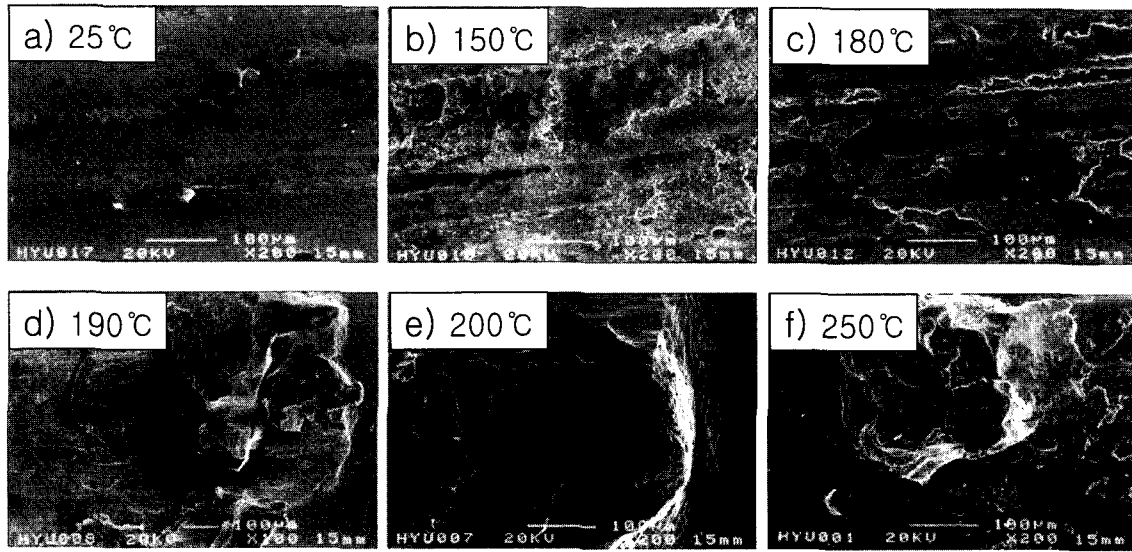


Fig. 6. SEM micrographs of the worn surfaces of Norem 02 after 100 cycles sliding wear test in pressurized water at various temperature under a contact stress of 15ksi.

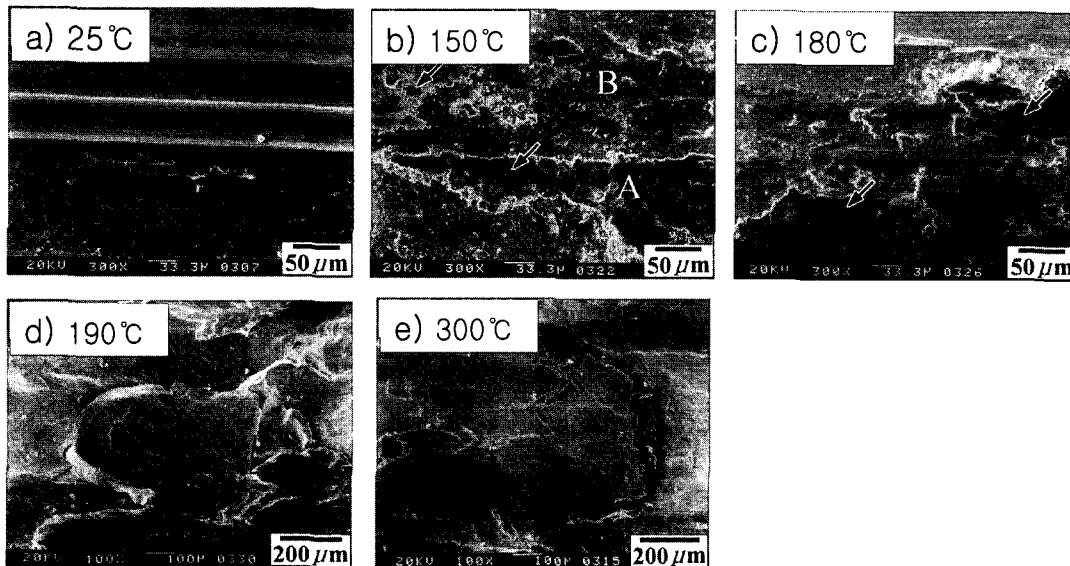


Fig. 7. SEM micrographs of the worn surfaces of Norem 02 after 100 cycles sliding wear test in air at various temperature under a contact stress of 15ksi.

로써 시편 사이의 응착마모(adhesive wear)의 발생을 억제하는 것으로 알려져 있다.^{13~16)}

한편, 대기중에서 마모에 의한 Norem 02의 재료 손실량이 크게 증가하기 시작하는 마모시험 온도는 190°C로 응착마모 형태를 나타내었다. 하지만, 수중에서는 동일한 시험 온도에서는 재료 손실량이 크게 증가하지 않았는데, 190°C의 수중에서 슬라이딩 마모시험한 Norem 02의 시편표면을 관찰한 Fig. 6(d)를 살펴보면 매우 크고 심하게 소성변형된 표면층을 확인할 수 있다. 이러한 표면층은, AES 분석결과에 의하면, 산소가 상당량 검출되는 것으로 보아 앞서 설명한 바와 같이 산화물로 구성되어 있는 것으로 판단되며 따라서 산화마모가 발생한 것으로 예측된다. 이러한 산화마모는 대기중 동일한 시험온도에서 보인 응착마모와는 마모기구가 다른 것으로, 190°C에서 대기중 환경과 수

중 환경에서 발생하는 재료 손실량의 차이에 이러한 산화마모의 영향도 있었을 것으로 생각된다. 즉, 수중의 190°C 환경에서는 슬라이딩 마모 과정에서 물분자가 윤활작용을 할 뿐만 아니라 Norem 02의 표면에 형성된 산화물층이 이동 시편과 정지시편의 미세요철 사이의 직접적인 금속간 접촉을 방해하는 윤활작용을 함으로써 대기중에 비해 마모에 의한 재료 손실량이 크게 감소한 것으로 생각된다. 결과적으로 Norem 02의 수중에서의 마모저항성은 대기중에서와 마찬가지로 변형유기 상변태에 크게 의존하지만, 물분자의 윤활작용과 산화마모의 형성으로 대기중보다 수중에서 마모에 대한 저항성이 다소 증가하는 것으로 생각된다. 마모 시험 온도가 200°C, 250°C로 증가한 경우에 슬라이딩 마모시험한 Norem 02의 표면을 관찰한 사진인 Fig. 6(e)와 (f)를 살펴보면, prow가 관찰되는데 이는 심한 응착마모

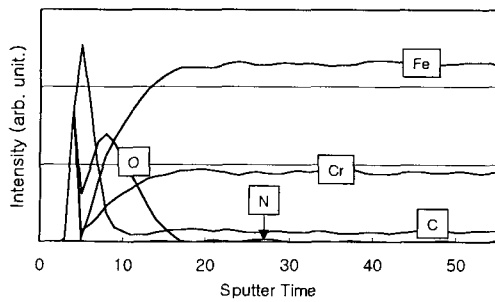


Fig. 8. Auger spectrum of the surface of Norem 02 after sliding wear test in water at 180°C.

때문에 시작된 소성변형이 표면으로부터 내부로 확장되면서 발생하는 galling의 전형적인 증거로 알려져 있다.¹⁷⁾ 따라서, Norem 02는 수중에서 온도가 190°C 이상으로 증가하면 응착마모와 소성변형 경향의 증가로 인해 마모저항성이 크게 저하되는 것으로 생각된다.

이상의 실험결과에 의하면, 마모시험 온도가 일정한 온도 이상으로 증가하면 Norem 02는 상변태에 따른 표면의 경화가 발생하지 않기 때문에 시편 사이의 고착력이 크게 증가하여 과도한 소성변형이 발생하고 galling에 도달하는 것으로 생각된다. 결과적으로 Norem 02는 대기중과 수중에서 모두 180°C 이상에서는 마모저항성의 급격한 저하가 발생하기 때문에 고온·고압 환경에서 작동되는 원전 1차 계통 밸브의 경면처리 합금인 Co-base Stellite 합금을 대체하기는 어려울 것으로 보인다.

4. 결 론

경면처리용 내마모 합금인 Fe계 Norem 02를 압력용기 (autoclave)를 이용하여 고온·수중의 원전모사 환경에서 온도에 따른 마모거동 및 마모특성을 분석하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 마모시험 온도가 대기중인 경우에는 180°C, 수중인 경우에는 190°C 이하인 경우에 Norem 02는 상당히 적은 마모에 의한 재료 손실량을 보였는데, 이는 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변형유기 상변태에 의한 Norem 02 표면의 가공경화에 기인하는 것으로 생각된다.

2) 대기중 환경과 수중 환경에서 마모에 의한 재료 손실량의 급격히 증가하는 온도가 각각 180°C에서 190°C로 증가한 것은 수중 환경의 경우에 물분자들의 윤활작용과 산화마모가 발생하였기 때문으로 생각된다.

3) 마모시험 온도가 200°C 이상인 경우에 Norem 02는

대기중에서와 마찬가지로 galling이 발생하여 마모에 의해 재료 손실량이 급격하게 증가하였다.

4) 모든 마모시험 온도범위에서 Norem 02는 대기중 환경보다 수중 환경에서 마모에 의한 재료 손실량이 다소 적었으며, 이는 수중 환경에서 Norem 02 표면의 물분자들의 윤활작용 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2002년 한국과학재단에서 지원한 방사선안전 신기술연구센터의 지원을 받아 수행한 연구결과와 일부입니다.

참 고 문 헌

1. K.C. Antony : J. of Metals, 52 (Feb 1983).
2. H. Ocken : Nuclear Tech. 68, 18 (1985).
3. H. Ocken et al. : Rep. EPRI NP-6737, March 1990 (Electric Power Research Institute).
4. J. Vikstrom : Wear 179, 143 (1994).
5. H. Ocken : Surface and Coating Tech. 76-77, 456 (1995).
6. J. Vikstrom : Rep. EPRI TR-103845, May 1994 (Electric Power Research Institute).
7. L.H. Wang, K.Y. Hsu, C.S. Huang, R.C. Huang and C. Chang : Proc. of the Seminar on Water Chemistry of Nuclear Reactor System 95, Atomic Energy Society of Japan, Tokyo, 157 (April 1995).
8. E.L. Landerman et al. : Rep. EPRI NP-3446, August 1984 (Electric Power Research Institute).
9. J.K. Kim and S.J. Kim : Wear, 237, 217 (2000).
10. J.K. Kim, Ph. D Thesis, Hanyang Univ, 2001.
11. C.J. Heathcock and A. Ball : Wear, 74, 11 (1981-1982).
12. Doris Kuhlmann-Wilsdorf : Wear 200, 8 (1996).
13. J. Jiang, F.H. Scott and M.M. Stack : Wear 176, 185 (1994).
14. H. So : Wear 184, 161 (1995).
15. J. Jiang, F.H. Scott and M.M. Stack : Wear 181-183, 20 (1995).
16. T.F.J. Quinn, Oxidational wear : Wear 18, 413 (1971).
17. K.J. Bhansali and A.E. Miller : Wear 75, 241 (1982).