

Fe-Cr-C-Si 계 경면처리 합금의 고압·수중 마모거동

이권영[†] · 이민우 · 오영민* · 김영석** · 김선진

한양대학교 공과대학 신소재공학부

*(주)알로이텍 기술연구소, **한국생산기술연구원

The Sliding Wear behavior of Fe-Cr-C-Si Alloy in Pressurized Water

Kwon-yeong Lee[†], Min-Woo Lee, Young-Min Oh and Seon-Jin Kim

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

*Alloy Tech Technology Laboratory, Seoul, 133-791

**Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan, 330-825

(2003년 3월 5일 받음, 2003년 4월 1일 최종수정본 받음)

Abstract The sliding wear behavior of a Fe-base hardfacing alloy was investigated in the temperature range of 25~250°C under a contact stress of 15 ksi (103 MPa). The wear loss of this Alloy in pressurized water was less than that of NOREM 02. And galling did not occur at this alloy in all temperature ranges. It was considered that the wear resistance of this Alloy was attributed to the strain-induced phase transformation from austenite to α' martensite during sliding wear.

Key words Hardfacing alloy, sliding wear, galling, strain-induced phase transformation

1. 서 론

원자력발전소 1차계통내 밸브의 디스크와 시트 접촉면은 90~343°C의 고압·수중 분위기에서 약 5 ksi(34 MPa)~30 ksi (206 MPa) 정도의 높은 접촉 응력이 가해지는 것으로 알려져¹⁾ 마모저항성이 우수한 Co계 Stellite 합금으로 경면처리되어 왔다.^{1,2)} 그러나, Stellite 합금의 마모와 부식으로 떨어져 나온 Co가 1차계통내 방사선장을 높이는 주요 원인중의 하나로 밝혀지면서 Stellite 합금을 Co를 함유하지 않는 Ni계나 Fe계와 같은 합금으로 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다.³⁾

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.⁴⁾ 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.⁵⁾

이러한 낮은 적층결합에너지를 이용한 Fe계 NOREM 02는 상온에서 30 ksi (206 MPa)의 높은 접촉응력에 대해서도 우수한 galling 저항성을 보이는 것으로 알려져 있

지만,^{2,3)} 본 연구진의 연구에 의해 NOREM 02는 대기 및 고압·수중 상태에서 약 190°C 이상의 고온이 되면 galling 저항성이 급격히 저하되어 고온 마모저항성에 문제가 있는 것으로 확인되었다.^{6,7)} NOREM 02의 이러한 고온 마모저항성 저하는 온도가 증가함에 따라 적층결합 에너지가 증가하여⁸⁾ 전위의 교차슬립이 활발해져 가공경화가 저하될 뿐만 아니라 약 190°C 이하의 낮은 M_d 온도 때문에 고온에서 변형유기 상변태도 발생하지 않아 소성변형이 용이해지기 때문으로 생각되고 있다.^{6,7)}

합금에서 페라이트 기지상은 변형유기 마르텐사이트 변태가 발생하는 오스테나이트 기지상에 비해 가공경화가 낮고 소성변형이 용이하여 고하중에서 심한 응착(adhesive) 마모가 발생한다. 또한, Cr과 C을 포함하는 Fe계 합금에서는 이들의 함량이 공정점 이상으로 증가하면 과공정 조직이 형성되는데 과공정 조직은 초정 탄화물이 먼저 형성된 후에 오스테나이트와 탄화물로 구성된 공정조직이 형성되기 때문에 탄화물의 양이 많고 조대한 미세조직을 보이며, 냉각속도에 따른 미세조직의 차이가 크고 용접성이 저하되는 단점이 있는 것으로 알려져 있다.¹⁾

본 연구에서는 변형유기 상변태를 이용하여 고온에서의 마모저항성을 개선하기 위해 개발중인 오스테나이트 Fe계 경면처리 합금의 고온 마모저항성을 평가하기 위하여 압력용기(autoclave)를 이용한 원전모사 환경에서 온도에 따른 마모거동을 조사하였으며, 이를 NOREM 02 합금의 마모거동과 비교·평가하였다.

[†]E-Mail : cabala78@hanmail.net

2. 실험 방법

NOREM 02 시편은 Deloro Stellite Co.로부터 구입한 용접봉을 두께 12 mm의 SUS 304 후판에 GTAW(Gas Tungsten Arc Welding) 방법으로 두께 3 mm 이상으로 EPRI에서 제시하는 최적 용접조건으로 경면처리하였다.³⁾ Fe-Cr-C-Si계 신합금의 경우에는 아르곤 분위기에서 진공 아크 용융 방법을 이용하여 제조하였으며, 시험에 사용된 시편들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

마모시편의 표면은 #2000 SiC 연마지로 최종 연마하여 표면조도기로 측정한 표면조도 Ra가 0.02 μm 가 되도록 하였으며 이때 용접부의 두께는 2.5 mm 이상을 유지하였다. 마모 시험기는 block-on-block 방식으로 압력용기 내에서 실험하였으며 마찰부분의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 슬라이딩 마모시험의 왕복거리는 9.0 mm이었으며 운동시편의 이동속도는 원자력발전소 1차 계통내 게이트밸브의 평균 작동 속도인 3 mm/s로 하였다.

수중에서 고온·고압 상태를 유지하면서 슬라이딩 마모시험을 수행하기 위하여 압력용기 내부에 슬라이딩 마모장치를 내장한 마모시험기를 이용하였다. 수중에서 온도에 따른 마모거동을 조사하기 위해 25~250°C의 온도와 원전게이트 밸브 설계 과정에서 최대 접촉응력으로 고려되는 15 ksi (103 MPa)의 하중²⁾으로 100 cycle까지 2회 이상 수행하여 마모에 의한 재료 손실량을 측정, 평균으로 나타내었다.

여러 시험조건에서 슬라이딩 마모시험한 시편의 마모기구를 조사하기 위해 마모표면의 마모형태를 SEM으로 관찰하였으며, 마모표면에 생성된 상의 성분을 EDS로 조사하였다. 또한 마모시험 과정에서 발생할 수 있는 변형유기 상변태의 발생여부를 확인하기 위하여 슬라이딩 마모시험 전후의 시편표면을 XRD로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

수중에서 온도에 따른 NOREM 02와 개발 합금의 마모저항성을 평가하기 위하여 15 ksi의 하중으로 왕복 100회의 슬라이딩 마모시험을 수행하였으며, 시험온도에 따른 마모에 의한 재료의 손실량의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 개발 합금은 시험온도 전 범위에서 적은 마모량을 보였으나 NOREM 02는 190°C 이하에서는 비교적 적은 마모량을, 200°C 이상에서는 galling이 발생하였다.

Galling은 마모에 의한 표면손상이 극심하여 재료의 이동(material transfer)이 육안으로도 관찰되는 현상으로 정의되고 있으며,⁵⁾ 밸브에서 galling이 발생하면 밸브의 누

수는 물론 마찰력이 모터의 구동력을 초과하여 밸브의 작동불능 등과 같은 심각한 문제를 야기한다. 따라서 접촉면에 큰 하중이 가해지는 극심한 마모환경에서 사용되는 밸브의 경면처리용 합금은 galling에 대한 높은 저항성이 가장 중요한 특성으로 요구된다.⁸⁾

개발 합금이 시험 전 범위에서 galling이 발생하지 않고 적은 마모량을 보인 것은 합금의 설계당시 고려되었던 변형유기 상변태에 기인하는 것으로 생각된다. 이러한 변형유기 상변태의 발생여부를 확인하기 위하여 여러 온도에서 슬라이딩 마모 시험한 개발 합금의 표면을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3으로부터 전해연만한 시편에서는 오스테나이트 상만이 관찰되지만, 마모시험 후의 시편에서는 α' 마르텐사이트가 생성된 것을 볼 수 있다. 이러한 마르텐사이트는 개발 합금의 슬라이딩 마모시험 과정에서 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변형유기 상변태가 발생하였음을 보여주는 증거이다.

오스테나이트 Fe계 합금의 마모저항성은 경도와 적층 결합에너지 등의 합금 고유성질에 의존할 뿐만 아니라 마모과정에서 발생하는 전단응력에 기인한 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 상변태에도 크게 의존한다.⁹⁾ 전단응력에 의한 마르텐사이트 상변태의 발생은 일정한 온도 이하에서만 가능한데 이러한

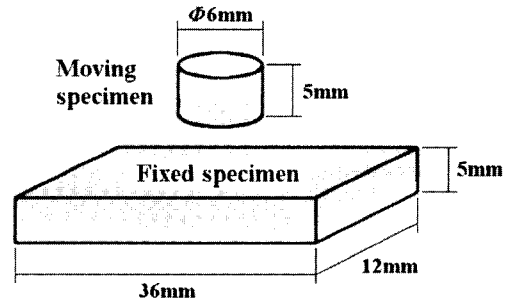


Fig. 1. Geometry of sliding wear test specimens.

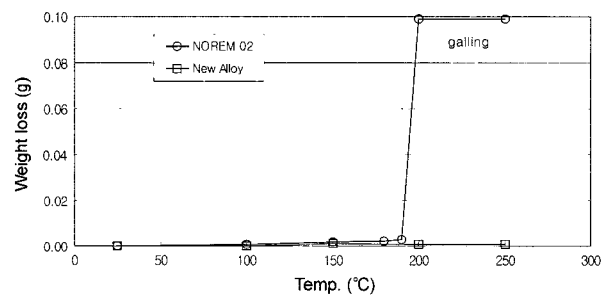


Fig. 2. Wear losses of Norem 02 and Alloy as a function of temperature after 100 cycles sliding wear test under pressurized water of a contact stress of 15 ksi.

Table 1. Chemical composition of NOREM 02 and Fe-base alloy. (wt.%)

Alloy	Element	Fe	Ni	Cr	Mn	Si	Mo	C	N
NOREM 02		bal.	3.88	24.48	4.47	3.32	2.02	1.36	0.046
Alloy		bal.		20		1		1.7	

임계온도를 M_d 온도라 한다.¹⁰⁾ 개발 합금의 경우 시험된 250°C까지 α' 마르텐사이트가 관찰되는 것으로 보아 개발 합금의 M_d 는 250°C이상인 것으로 생각된다.

압력용기 내에서 마모시험을 수행한 후에 개발 합금의 마모표면을 SEM으로 관찰하였으며, 이를 Fig. 4에 나타내었다. 상온과 100°C에서 마모시험한 시편의 표면을 보여주는 Fig. 4(a)와 (b)를 살펴보면, 마모시험 전의 시편의 준비과정에서 생긴 세로방향의 polishing scratch를 볼 수 있다. 일반적으로 수중에서는 높은 접촉응력이 가해지더라도 수 원자층의 물분자가 접촉면에 잔류하여 미세요철(asperity)간의 접촉을 방해하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 이와 같은 물의 윤활작용으로 마모시에 금속간의 응착(adhesion)이 억제되어 시편의 준비과정에서 생긴 polishing scratch가 마모시험 후에도 관찰되는 것으로 생각된다. 이러한 polishing scratch는 150°C 이상에서는 관찰되지 않는데, 이는 온도에 따라 물의 점도가 낮아져 물

분자가 마모표면에 잔류하는 양이 감소하기 때문으로 생각된다. Doris Kuhlmann-Wilsdorf¹¹⁾에 따르면 수중마모시의 응착경향은 윤활물질의 점도와 마모속도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

Fig. 4를 살펴보면 100°C 이상에서 슬라이딩 마모시험한 개발 합금의 표면에서 이질적인 층이 형성된 것을 볼 수 있는데, 이러한 표면층은 Fig. 4(f)의 EDS분석 결과 표면의 여타 부분과는 달리 산소의 함량이 상당히 높게 나타났으며 이는 산소와 결합한 산화물이 주성분인 것으로 생각된다. 미세하고 경도가 높은 이러한 산화물로 이루어진 산화물층은 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 방해함으로써 시편 사이의 응착마모(adhesive wear)의 발생을 억제하는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 개발 합금이 시험된 온도에서 매우 적은 마모손실량을 보인 데에는 이러한 물분자와 마모표면에 형성된 산화물층의 윤활작용도 기여했을 것으로 생각된다.

개발 합금은 시험된 모든 온도 범위내에서 galling이 발생하지 않았으며, 매우 작은 마모량을 보여 NOREM 02 보다 우수한 마모저항성을 가지는 것으로 생각된다. 이는 개발 합금의 설계 당시 고려되었던 변형유기 상변태에 기인하는 것으로 생각된다.

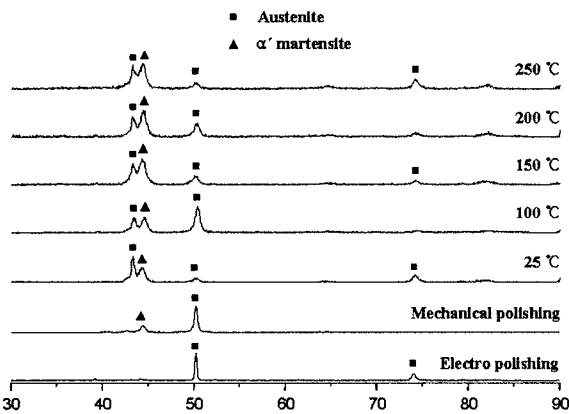


Fig. 3. XRD patterns of Alloy with increasing temperature at the sliding wear test.

4. 결 론

경면처리용 내마모 합금인 개발 합금을 압력용기 (autoclave)를 이용하여 고압·수중의 원전모사 분위기에서 온도에 따른 마모거동 및 마모특성을 분석하여 얻어

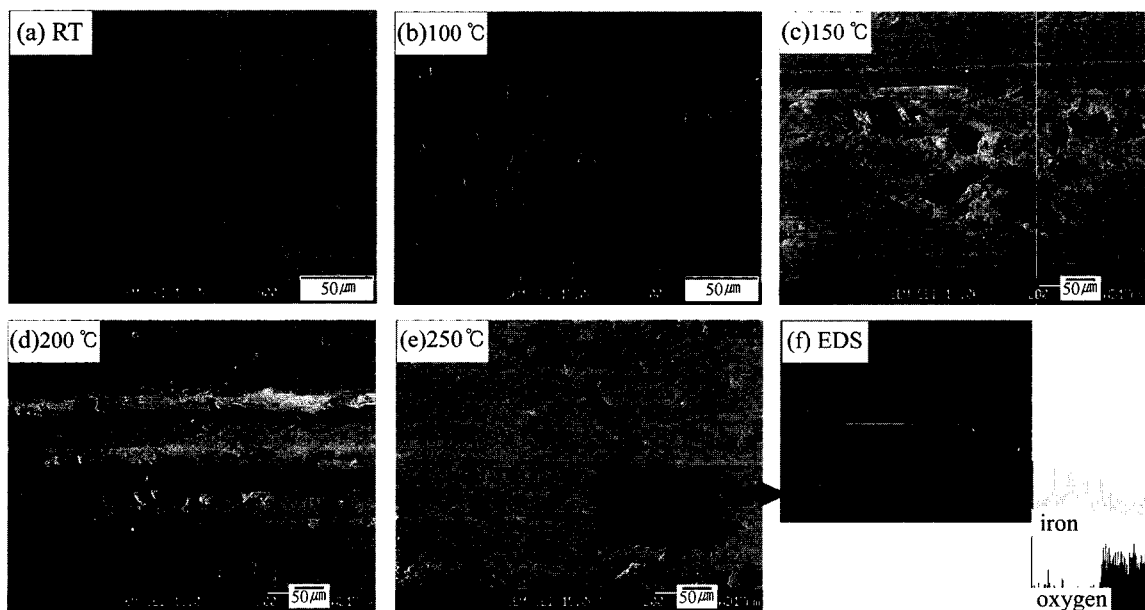


Fig. 4. SEM micrographs of the worn surfaces of Alloy after 100 cycles sliding wear test in water at various temperature under a contact stress of 15 ksi.

진 결론은 다음과 같다.

1) 개발 합금은 마모시험 온도 25~250°C에서 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변형유기 상변태가 발생하여 우수한 마모저항성을 가지는 것으로 생각된다.

2) 또한 수중에서의 물분자와 산화마모에 의한 산화물층의 윤활작용도 개발 합금의 마모저항성에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

3) 위와 같은 실험결과로 볼 때 개발 합금은 원전밸브 경면처리 합금으로 사용 가능성이 있다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2001년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. C. Antony, *J. of Metals* **35**, 52 (1983).

2. H. Ocken, *Surface and Coating Technology*, **76-77**, 456 (1995).
3. M. K. Phillips and S. J. Findlan, *EPRI Reports TR-105816, NOREM Application Guideline* (1995).
4. E. K. Ohriener, T. Wada and H. Ocken, *Metall. Trans.*, **22A**, 983 (1991).
5. J. Vikstrom, *EPRI Reports NP-103845, Galling wear of cobalt-free hardfacing alloys* (1994).
6. J. K. Kim and S. J. Kim, *Wear*, **237**, 217 (2000).
7. K. Y. Lee, M. Y. Lee, and S. J. Kim, *Korean J. of Mat. Research*, **12**, 608 (2002).
8. J. Vikstrom, *Wear*, **179**, 143 (1994).
9. C. J. Heathcock, A. Ball and B. E. Protheroe, *Wear*, **74**, 11 (1981-1982).
10. F. Abrassart, *Metall. Trans.*, **4**, 2205 (1973).
11. Doris Kuhlmann-Wilsdorf, *Wear*, **200**, 8 (1996).
12. J. Jiang, F. H. Stott and M. M. Stack, *Wear*, **181-183**, 20 (1995).
13. H. So, *Wear*, **184**, 161 (1995).