

## 2.25Cr-1Mo 강의 응력 시효에 의한 기계적 특성 변화에 대한 연구

양 현 태\* · 김 상 태\*\*

### A Study on the Mechanical Properties Change by Stress Aging of 2.25Cr-1Mo Steel

Hyuntae Yang\*, Sangtae Kim\*\*

**Key Words:** Thermal Embrittlement(열취화), Carbide Extract(탄화물추출), Fatigue Test(피로시험), Energy Transition Temperature(에너지전이온도), Stress Aging(응력시효)

#### Abstract

The purpose of this study is to investigate the thermal embrittlement and the mechanical properties of 2.25Cr-1Mo steel aged at high temperature and stress for 250 hours. Original, aged artificially material were tested to obtain the hardness and impact absorbed energy. Hardness and impact absorbed energy decreased with the increasing aging time. The carbide morphology with the thermal embrittlement was found to contribute to the mechanical property change by X-Ray diffraction method.

#### 1. 서 론

70년대 초, 고도 급속 성장기에 건설하기 시작한 화학플랜트, 화력 및 원자력 발전설비 등과 같은 대형 기계구조물들은 설비의 사용시간이 길어짐으로 수명상의 문제가 제기되고 있다. 이에 따라 기계구조물에 대한 검사, 보수, 교환, 사용정지, 운전조건의 제한, 재건설, 안정성 및 신뢰성의 검토 등이 요구되고 있다.

이와같은 관점에서 보면, 구조물의 수명예측 및 건전성 평가는 매우 중요한 문제로 등장하고 있으며, 특히 고온에서의 재질 변화로 인한 강도 특성 변화 즉, 열화문제는 현재까지도 그 열쇠를 얻지 못하고 있다.

열화에서 가장 큰 원인 중의 하나는 재질열화이며, 재질열화는 장시간 사용, 고온환경, 부하조건, 부식환경 등의 원인이 복합적으로 작용하여

재료의 특성을 변화시킴으로써 발생하게 된다.

재질열화는 재료내의 탄화물 조대화, 미량의 불순물 편석 또는 금속화합물의 석출 등으로 인한 연화와 취화현상으로 나타난다. 주로 탄소강 또는 저합금강의 장시간 시효에 의하여 일어나는 열취화(Thermal Embrittlement)는 재료가 300~600°C의 온도범위에서 유지될 때 결정입계에 C, P, Sn, Sb, As 등 미량원소가 여러 합금원소와 결합하여 안정한 탄화물 등의 여러 가지 화합물 형태로 석출되면서 유발되는 취화현상을 지칭한다.<sup>(1)</sup>

현재 열화에 대한 연구로는 열화기구 및 열화재의 파괴형태 등에 대한 연구<sup>(2)</sup>와 불순물 원소의 입계편석을 방지하기 위한 각종원소들이 열화에 미치는 영향 등에 대한 연구<sup>(3,4)</sup> 등이 있다. 또한, 비파괴적인 방법인 입계부식법<sup>(5)</sup>을 이용하여 입계의 부식도와 불순물의 편석량과의 상관관계를 입증하여 열화의 정도를 판단하기도 한다.

열화된 재료는 정적 강도에는 큰 영향을 미치지 않으나, 충격치에는 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, Charpy 충격치로부터  $K_{IC}$ 를 환산하는 방법에 관한 연구<sup>(6,7)</sup>가 수행되었으며 이러

\* 영남대학교 대학원 기계공학과

\*\* 영남대학교 기계공학부

E-Mail : p9724403@chunma.yu.ac.kr

한 방법을 이용하여 얻어진 자료를 토대로 잔여 수명을 평가하는데 이용되어져 왔다.

실제의 경우, 운전조건은 열화가 일어나지 않을 정도의 낮은 온도 범위에서 가동되지만, 이 온도영역에서도 장시간 사용될 경우에는 새로운 석출물이 생성되어 재료가 열화할 수 있는 충분한 온도이다. 이러한 구조물의 수명평가를 위한 효과적인 방법은 열화된 부분에 대해서 시편을 채취하여 재료시험을 행함으로써, 열화된 물성을 찾는 것이다. 그러나 가동중의 설비에서 시편을 채취하기란 극히 어려우므로 비파괴적인 방법으로 재료의 열화된 부분을 검출하여 수명평가를 행하는 방법이 연구되어지고 있다.

현재까지 시효에 의한 열취화연구<sup>(8)</sup>는, 구조물을 자중, 지지, 구속, 압력 등과 같은 하중을 항상 받고 있는 상태임에도 불구하고, 온도와 시간에 대한 두가지 함수를 이용하여 재료의 열화도를 판단하였다.

고온-고압 또는 고온-고하중 조건에 있는 구조물에 대한 연구는 고온크립<sup>(9)</sup>, 고온피로<sup>(10)</sup> 또는 고온크립-피로<sup>(11)</sup>에 대한 실험을 통하여 고온 분위기에서의 재료 거동에 대하여 평가하고 구조물의 수명예측에 이용되고 있다. 이러한 연구에 사용되어 지는 재료는 신재, 인위적으로 장시간 시효시킨 시효재 또는 구조물에서 장시간 사용되어진 사용재를 이용하는 경우가 대부분이다. 하지만, 사용재의 경우는 하중이력을 알 수 없으며, 시효재의 경우는 하중에 대한 영향은 고려하고 있지 않으므로 실 구조물에 대한 평가는 정확하게 이루어 질 수 없으리라 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 압력용기 및 배관용으로 주로 사용되고 있는 2.25Cr-1Mo강을 이용하여 530℃라는 고온분위기에서 0, 10, 30, 50MPa의 하중을 가하여 250시간 시효시킨 재료의 기계적특성 변화 및 탄화물 거동을 분석함으로써 열취화도를 평가하는 연구를 수행하였다. 이러한 자료를 이용하여 실구조물의 환경에 부합되는 수명평가를 내릴 수 있다고 본다.

## 2. 연구방법

열취화의 정도를 판단하기 위한 종래의 이에

관한 연구로서, 파괴적인 평가법으로써는 고온크립파단실험, CVN 충격시험, 고온인장 및 고온피로시험을 들 수 있다. 비파괴적인 열화평가법으로써는 전기분극법, 표면복제법, 입계부식법<sup>(12)</sup>, 전기저항법 및 소형펀치시험(Small Punch Test : SP)법 등이 있으며, 분류관점에 따라 조직 대비법, 결정립변형법, 석출물검사법, 기공정량화법 등으로 나눌 수 있다. 비파괴적인 평가법은 사용중인 구조물에 거의 손상을 주지 않고 분석할 수 있다는 장점을 가지고 있지만, Data Base의 부족으로 정성적인 분석에 머무르는 수준이며, 열화평가에는 아직도 파괴적인 평가에 의존하고 있는 실정이다.

본 연구에 이용되어진 소재는 2.25Cr-1Mo 강으로서 일반적인 표준 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 일정하중에서 시효시킨 재료의 기계적 강도변화를 조사하기 위하여, 우선 Fig.1 과 같이 열처리하여 동일한 시편을 제작하고, 일정온도(530℃), 일정시간(250시간) 동안 재료에 응력을 달리하여(0, 10, 30, 50MPa) 전기로에서 인공적으로 응력시효 시편을 제작하였다. 제작되어진 인공시효재는 Fig. 2에서와 같이 피로, 충격, 인장시험편을 각각 채취하여 시험에 이용하였다.

신재와 시효재를 이용하여 충격시험 및 경도시험을 행하여 그 결과를 비교·분석하였다. 또한 피로시험을 통하여 응력 변화에 따른 영향에 대하여 분석하였으며, 각 시험편에서 탄화물을 전해추출하여 X선 회절분석을 함으로써 응력조건에 따른 탄화물의 거동에 대하여 실험을 통하여 비교, 분석하였다. 신재와 각 시효재의 조직변화를 관찰하였다.

우선, 신재 및 시효재의 비커스(Shimadzu, HMV 2000) 및 로크웰 경도시험을 수행하였다.

Table 1 Chemical composition of 2.25Cr-1Mo steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
0.09	0.08	0.57	0.09	0.01	2.28	0.95	0.02	Bal

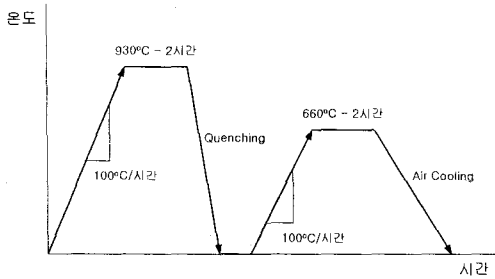


Fig. 1 Condition of pre-heat treatment

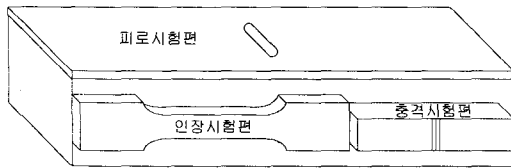


Fig. 2 Extraction procedure of tensile, fatigue and impact test specimen

경도시험은 각 시험편에 대하여 각각 10개의 값을 얻어 평균을 구하여 비교·평가하였으며, 본 데이터를 이용하여 시효시간 및 작용응력에 따른 경도치의 변화를 추정하는데 이용하고자 한다.

충격시험은 열화도를 분석하는데 있어 가장 널리 이용되는 방법중의 하나이다. 충격시험에서는 신재와 각 응력시효재의 온도에 따른 CVN 충격흡수 에너지를 측정하고, 이 데이터를 이용하여 에너지 천이온도를 근사한다. 근사곡선식<sup>(13)</sup>은 다음과 같다.

$$E = A + B \times \tanh\left(\frac{T - Tr}{C}\right) \quad (1)$$

여기서, A, B, C, Tr는 파라미터

T : 충격시험온도

E : CVN 충격흡수 에너지

여기서 Tr은 CVN 충격흡수 에너지 천이온도이며, 각 부가하중에 따른 충격흡수 에너지의 변화를 비교·분석하였다.

피로시험을 통하여 균열 안정성장 구간에서 각 균열 거동을 살펴보았다. 피로시험 조건은 Table 2와 같으며, 각 응력시효재를 이용한 피로시험결과에서 Paris' 식의 c, m 값의 변화를 관찰하였다.

Table 2 Fatigue Test Condition

$\sigma_{Max}$ [MPa]	$\sigma_{Min}$ [MPa]	Stress Ratio	Freq.	Wave Form	Cont. Mode
109	10.9	10Hz	10Hz	Sine	Load

강재는 고온에 노출될 경우 재료는 안정화 되기까지 강내에 탄화물을 형성하고 이러한 탄화물의 석출순서는 ① 재료의 화학적 성질, ② 합금원소의 확산도, ③ 핵생성의 용이성 등에 의하여 결정된다. 열처리가 계속되면 합금원소를 포함하는 탄화물들은 합금원소 농도비율이 변화하는 일종의 연속적인 석출이 계속되어진다. 그러므로 탄화물 거동분석을 위하여 실제적인 거대한 탄화물을 전기 화학적으로 추출하였다. 전해추출방법은 95%의 메탄올에 5% 염산을 첨가시킨 전해액을 사용하였으며, Cathode측에는 백금을 Anode측에는 시험편을 걸고, Power Supply를 이용하여 24시간 동안 20mA/cm<sup>2</sup> 전류를 가하여 탄화물만을 선택적으로 추출하였다. 용액 속에 포함된 탄화물은 흡인여과기를 이용하여 여과하였다. 추출 전·후 시험편의 무게와 여과 후 탄화물의 무게으로써 시험편에 존재하는 탄화물의 양을 비로써 구하였다.

추출된 탄화물은 XRD를 이용하여 성분분석하였다. 이 때 가속전압은 40Kv, 튜브전류는 25mA 하에서 CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ )으로 측정하였다.

신재 및 각 시효재의 미세조직관찰을 통하여 고온에서 응력을 받으며 장시간 시효된 강의 조직의 변화를 관찰하여 비교·분석하였다.

### 3. 실험결과

로크웰 및 비커스 경도시험의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서는 신재와 시효재에서의 경도값은 시효시 부가된 하중의 증가에 따라 현저한 감소를 보이며, 구간내에서는 조금의 선형성을 보이고 있어, 경도시험을 이용하여 구조물의 비파괴적인 검사가 가능하다.

Fig. 4와 5에 CVN 충격시험 결과를 보였다. Fig. 4에서는 CVN 충격시험 결과와 각 재료의 근사곡선을 나타내었으며, 부가하중에 따른 재료

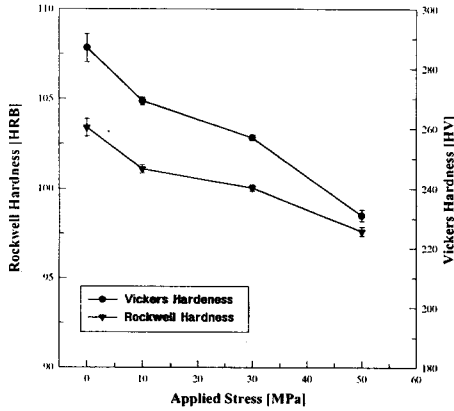


Fig. 3 Rockwell and Vickers hardness

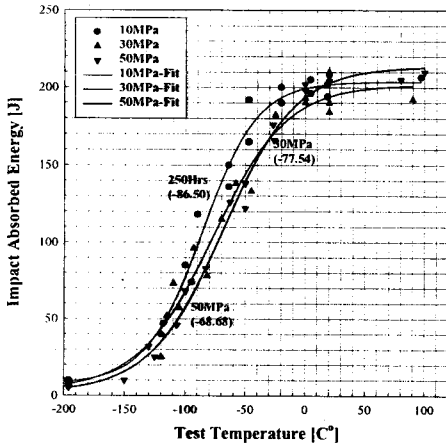


Fig. 4 CVN impact absorbed energy of 2.25Cr-1Mo steel

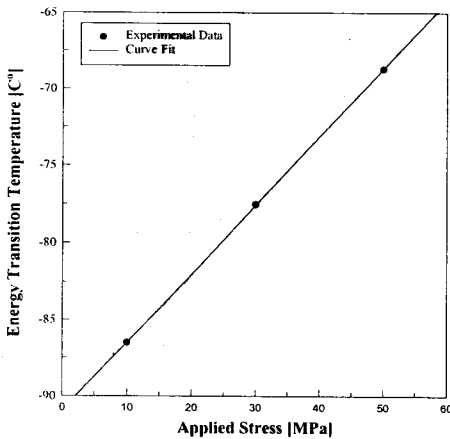


Fig. 5 Energy transition temperature

의 취화정도를 판단하기 위하여 근사곡선에서 구한 흡수에너지 천이온도를 Fig 5에 나타내었다.

시효 하중의 증가에 따른 천이온도의 변화를 추정하기 위하여 얻어진 자료로 아래와 같은 근사곡선식 (2)를 구하였다.

$$Tr [ ^\circ C ] = -91 + 0.445 \times \text{Stress} [ \text{MPa} ] \quad (2)$$

여기서, Tr : 에너지 천이온도(°C)

Stress : 부가하중(MPa)

근사식과 같이 시효하중의 증가에 의하여 충격 에너지 천이온도는 선형적으로 증가하고 있으며, 이를 근거로, 장시간 부하를 받으며 사용된 2.25Cr- 1Mo강의 열취화를 파괴· 비파괴적인 방법으로 평가하고, 그 구조물의 사용, 보수 및 교체 시기를 예측 할 수 있을 것이다.

피로시험 후 피로균열성장속도와 응력확대 계수에 대한 결과를 Fig. 6에 보였다. 또한, C, m값의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 신재와 각 시효재의 균열성장속도는 약간의 차이를 보이고 있다. 시효하중이 증가함에 따라 피로균열성장속도는 증가함을 보였으며, 이것은 탄화물의 증가에 의한 원인으로 볼 수 있다.

시효응력의 증가에 따른 탄화물의 거동을 분석하기 위하여 탄화물 추출을 통하여 XRD 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 신재 및 시효재의 경우는  $M_{23}C_6$ ,  $M_2C$ ,  $M_3C$ 의 탄화물이 발견되었으며, 하중의 증가에 따라  $M_7C_3$ 의 양이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 50MPa의 응력이 작용한 시효 시편의 경우는  $M_7C_3$  탄화물의 출현과 이 탄화물의 양이 전체탄화물에서 아주 많은 부분을 차지하고 있다.

Fig. 7에서와 같이  $M_{23}C_6$ ,  $M_2C$ ,  $M_3C$  탄화물이 변태반응을 일으켜  $M_7C_3$ 탄화물을 형성시켰다고 볼 수 있다.

2.25Cr-1Mo 강이 고온에서 장시간 사용되어질 때의 일반적인 탄화물 거동은 다음과 같이 보고 되고 있다.

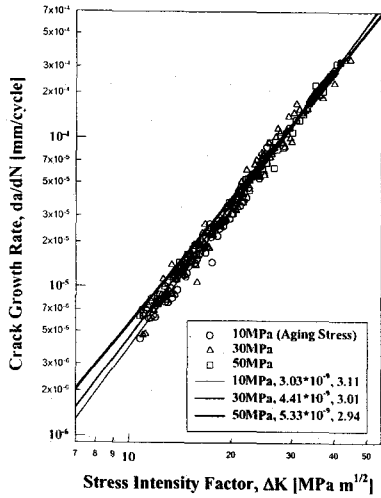


Fig. 6 Relation between da/dN and Δ K of 2.25Cr-1Mo steel

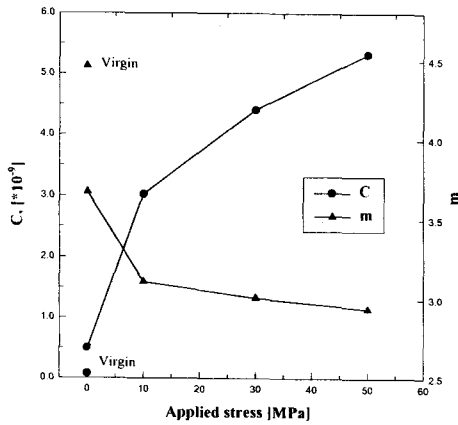
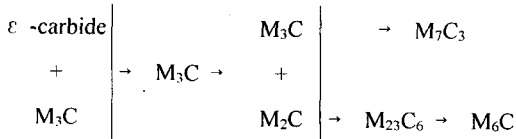


Fig. 7 Relation between da/dN and Δ K of 2.25Cr-1Mo steel



본 연구결과는 Cr함량이 낮은 금속에서는 준안정상인  $M_7C_3$ 를 형성한다는 보고<sup>(14)</sup>와 일치한다.

#### 4. 결론

본 연구는 2.25Cr-1Mo강의 열취화도를 분석하

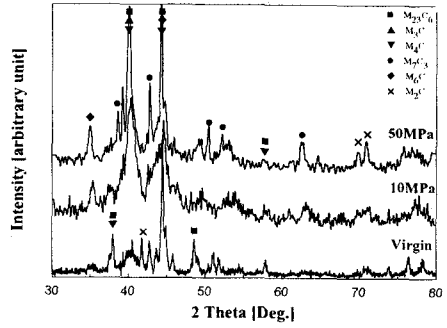


Fig. 8 X-Ray diffraction patterns of carbides

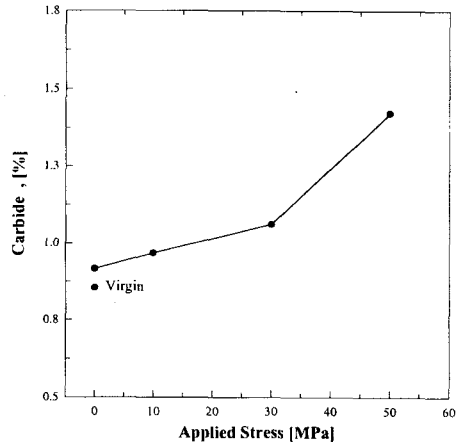


Fig. 9 X-Ray diffraction patterns of carbides extracted from 2.25Cr-1Mo steel

기 위하여, 고온응력상태에서 250시간 시효시킨 시험편을 이용하여 하중에 따른 신재와 시효제에 대하여 비교·분석하였다. 그 결과는 다음과 같다.

(1) 시효시간의 변화에 따른 열취화도를 예측하기 위한 경도시험과 충격시험에서, 경도값의 변화는 부가하중의 증가에 직선적으로 낮아짐을 보이고 있으며, 충격시험에서 에너지 천이온도의 변화는 하중의 변화에 거의 직선적인 변화를 보이고 있다. 또한 하중의 변화에 따른 피로균열성장 속도(c, m)에 변화를 보이고 있다.

(2) 추출된 탄화물의 성분분석에서 신재, 시효제 및 사용제에서 모두  $M_{23}C_6$ ,  $M_2C$ ,  $M_3C$ 과 같은 탄화물이 발견되었다. 시효시간의 증가로  $M_{23}C_6$  탄화물이  $M_7C_3$  탄화물로 변태하였다고

본다. 이러한 준안정상인  $M_7C_3$  탄화물의 생성과 양적인 변화로 인하여 재료는 더욱 취화되었다고 본다.

(3) 시효시간의 증가뿐만 아니라, 구조물에 작용하는 하중의 증가변화도 재료내의 탄화물 및 미세조직에 변화를 주며, 이러한 원인은 기계적 강도에 상당한 변화를 보인다. 그러므로, 본 연구에서 제시한 고온시효에 응력을 추가하는 방법은, 실구조물의 강도변화에 대한 좀 더 명확한 설계 변수를 제시할 수 있으리라 판단된다.

### 참고문헌

- (1) Challenger, K. D. and Miller, A. K., 1981, "An Explanation for the Hold Period on the Elevated Temperature Fatigue Behavior of 2 1/4 Cr-1 Mo Steel," *Trans. of the ASME Jour. of Eng. Mat. and Tech.*, Vol. 103, pp. 7~14
- (2) 許聖康, 洪昇兌, 都正萬, 1994, "고온설비의 잔존수명 예측법," *대한금속학회지*, 제7권, 제4호, pp. 356~371
- (3) Nishizaka, Y., Hara, Y., Hori, A., Ysukahara, H., Miyano, K., Wada, T. and Cox, T.B., 1985, "Changes in Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Mo Reactor Vessel Steels during long-time service," *Trans. of ASME, Jour. of Pressure Vessel Technology*, Vol.107, Aug. pp. 285~294.
- (4) Seung-Gun Lee, Yoon-Suk Chang and Tae-Eun Jin, 1999, "Material Property Determination of Aged Cast Austenitic Stainless Steel Components for LBB Application," *Tran. Of 15th Int. Conference on Struc. Mech. In Reactor Tech.*, pp. III-167~III174.
- (5) 金正基, 尹在永, 宋基旭, 李柱鎭, 鄭世禧, 1991, "입계부식법에 의한 플랜트용 고온용기의 경년재질열화 평가에 관한 연구," *대한기계학회논문집*, 제15권, 제3호, pp. 898~906.
- (6) Iwodate, T., Watanabe, J., and Tanaka, Y., 1985, "Prediction of the Remaining Life of High- Temperature/Pressure Reactors Made of Cr-Mo Steels," *Trans of the ASME Jour. of Pressure Vessel Technology*, Vol. 107, pp. 230~238.
- (7) Iwodate, T., Karaushi, T. and Watanabe, J., 1977, "Prediction of Fracture Toughness from KIC of 2 1/4 Cr-1 Mo Pressure Steels from Charpy V-Notched Test Results," *ASTM STP 631*, pp. 493~506.
- (8) 양현태, 김상태, 2000, "발전설비용 2.25Cr-1Mo 강의 시효에 의한 기계적 강도 특성 변화에 대한 연구", *대한기계학회 논문집*, 제21권, 7호, pp. 1771~1778
- (9) 이상국, 정민화, 오세규, 송정근, 1998, "ISM에 의한발전용 고온 배관재료 2.25Cr1Mo강의 고온 크리프 수명예측에 관한 연구", *한국해양공학회지*, 제12권, 2호, pp. 71~78
- (10) 소태원, 윤기봉, 정세희, 1996, "표면균열을 갖는 원형봉재 시편을 이용한 고온 피로균열 성장 연구", *대한기계학회논문집*, 제20권, 11호, pp. 3415~3423
- (11) 권진오, 윤기봉, 이해무, 2000, "0.5Cr-0.5Mo-0.25V 주조강의 크리프-피로 균열 성장 거동 모델링", *대한금속·재료학회지*, Vol 38, NO. 2, pp. 285~291
- (12) 김효진, 박종진, 1998, "입계부식법에 의한 사용중인 고온구조물의 재질열화도 측정연구 (1)", 제22권, 7호, pp. 148~1158
- (13) Stahlkopf, K.E., Smith, R.E., Server, W.L. and Wullaert, R.A., 1975, "Preliminary Results of a Program for Developing Fracture Toughness Data on Ferric Nuclear Pressure Vessel Steel," *ASTM STP 601*, pp. 291~307.
- (14) Klueh, R.L. and Maziasz, P.J., 1989, "The Microstructure of Chromium-Tungsten Steel," *Met. Trans.*, Vol. 20A, pp. 373~382.