

발전플랜트용 10Cr페라이트 내열강의 라베스상 석출거동 및 기계적 성질

Precipitation Behavior of Laves Phase and Mechanical Properties of 10%Cr Ferritic Heat-resistant Steel Applied to the Power Plants

강창룡 · 남기우 · 김헌주 · 김창규 · 배동수 · 이종문

C. Y. Kang, K. W. Nam, H. J. Kim, C. G. Kim, D. S. Bae and J. M. Lee

Key Words : Laves Phase(라베스상), Heat Resistant Steel(내열강), High Temperature Strength(고온강도), Precipitation Behavior(석출거동), Re-Hardness(재경화), Toughness(인성)

Abstract : The present study was investigated changes of precipitation behaviour of laves phase in ferrite single phase and ferrite-martensite dual phase and the mechanical properties of 10%Cr ferritic alloys. In the ferrite phase, laves phase was mainly precipitated, whereas in the martensite phase, carbide was preferentially formed during the initial stage of aging and with increasing aging time. Laves phase and carbide were simultaneously precipitated by precipitation of laves phase at around carbide. Strength and toughness were lowered by the disk-type precipitator in the initial stage of aging and toughness was recovered with increasing of aging time and then, decreasing by precipitation of laves phase

1. 서론

최근 화력발전산업분야에서는 심각하게 논의되고 있는 에너지 및 환경문제를 해결하기 위해 보일러의 사용조건을 초·고온 고압화 하고 있고, 이러한 보일러의 사용조건을 개선하는데는 고온특성이 뛰어난 재료의 개발이 무엇보다 중요하다. 보일러 재료중 Fe-9~12Cr-Mo 페라이트계 내열강은 열전도성이 뛰어나고, 열팽창계수가 작아 열응력이 발생되는 장소의 구조재로 적당하여 화력발전, 화학플랜트 등에 사용되고 있을 뿐만 아니라 내스웰링성 등이 우수하여 고속증식로용 연료피복관재 및 핵융합로 제일벽 구조재의 후보재로도 검토되고 있는 재료이다¹⁻³⁾.

그러나 이합금은 고온에서 장시간 사용시 라베스상 등이 석출되는데 기인되어 고온강도와 인성이 낮아지기 때문에 이를 개선하기 위한 많은 연구가 수행

되어 왔다⁴⁻¹⁰⁾. 그러나, 아직 페라이트와 마르텐사이트 2상 조직을 갖는 재료의 마르텐사이트상에서 라베스상은 탄화물과 중첩되어 석출하기 때문에 미세한 라베스상의 관찰과 동정 뿐 만 아니라 이에 따른 강도와 인성 변화도 명확하게 규명되고 있지 못한 실정이다. 때문에 향후 이 분야에서의 연구는 탄화물과의 식별을 위한 라베스상 석출거동 규명이 주 과제가 되고 있다.

따라서 본연구는 이러한 사항들을 규명하고자 Fe-10Cr강에 3%의 Mo과 소량의 Si가 첨가된 페라이트 단상 및 페라이트-마르텐사이트 2상을 갖는 시료를 만든 다음 시효에 따른 라베스상의 석출거동을 페라이트와 마르텐사이트상으로 구분하여 규명함과 동시에 강도와 인성변화도 함께 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 열처리

시료는 고주파진공용해로에서 Table 1과 같은 화학조성을 갖는 시료를 용해하여 잉곳을 얻은 후

접수일 : 2000년 12월 1일
강창룡, 남기우, 김헌주, 김창규, 배동수, 이종문 : 부경대학교 재료공학부

1475K에서 28.8ks 균질화처리 하였고 이를 열간단조 및 열간압연하여 10mm 두께의 판재를 만든 다음 압연방향을 따라 시료를 제작하여 사용하였다. 한편, 열처리는 1373K에서 3.6ks 가열 후 수냉 한 다음 아르곤 분위기로 사용하여 873K에서 시간을 달리하는 시효처리를 하였다.

head speed를 0.5mm/min의 속도로 정하여 실온에서 행하였고 인장시험에 의해 파단된 시험편의 파단면 관찰은 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 한편, 충격시험은 2mm V노치를 갖는 샤르피 충격 시험편을 제작한 다음 시효처리 한 후 77~323K의 온도범위에서 행하여 충격흡수에너지를 구하였다.

Table 1 Chemical composition of materials (Wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Specimen A	0.0015	0.30	0.016	0.0015	0.0011	10.55	3.05
Specimen B	0.036	0.30	0.018	0.0011	0.0016	10.60	3.03

3. 실험결과 및 고찰

2.2 라베스상의 석출거동 관찰

시효에 따른 라베스상의 석출거동 관찰은 투과전자현미경과 FE-TEM (Field Emission-TEM : JEM-2010F)을 사용하여 가속전압 200kV에서 관찰하였고, 석출된 탄화물 및 라베스상의 분석은 에너지분산형 X선분석기 (EDS : Energy Dispersion Spectrum)를 사용하여 점분석을 행한 후 Mo과 Cr의 농도분포를 측정함에 의해 분석하였다. 한편 경도시험에 의한 라베스상 석출거동의 조사는 마이크로비커스 경도시험기를 사용하여 500g의 하중으로 경도시험 하여 평균하여 구하였다.

3.1 미세조직

Photo. 1은 페라이트 단상조직을 갖는 시료A를 873K에서 시효처리 하였을 때 시효시간에 따른 미세조직변화를 투과전자현미경에 의해 조사하여 나타낸 것이다. 이 사진에서 알 수 있는 바와같이 3.6ks 시효처리한 시료에서는 미세한 디스크형상의 석출물이 석출되어 있음을 알 수 있고, 시효시간이 더욱 더 증가하여 3.6×10^3 ks가 되면 디스크형상의 석출물이 성장하여 벌크상의 라베스상으로 존재하고 있음을 알 수 있고, 이때의 라베스상은 TEM분석결과 Fe_2Mo 구조임을 알 수 있었다.

2.3 라베스상 석출에 따른 기계적성질 변화 측정

시효에 따른 라베스상의 석출거동이 인장 및 충격성질에 미치는 영향을 조사하기 위한 인장시험은 3Mo-0.3Si 조성을 갖는 시료의 냉간압연 된 판재로부터 시험편을 제작한 다음 시효처리를 행한 후 cross

Photo. 2는 페라이트상과 마르텐사이트상에서 라베스상 석출거동의 차이점을 알아보기 위하여 2상조직을 갖는 시료B를 873K에서 시효처리하였을 때 시효에 따른 미세조직변화를 나타낸 것이다. 페라이트의 경우 3.6ks 시효처리한 시료에서는 미세한 디스크형상의 석출물들이 비교적 균일하게 석출되고 있음을 알 수 있고, 시효시간의 증가와 함께 시효초기에 석출된 미세 석출물들이 응집, 조대화되어 벌크상의 라베스상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 마르텐사이트조직의 경우 3.6ks 시효한 시료에서는 주로 마르텐사이트 라스 주위에서 미세한 디스크형상의 석출물과 이 보다는 큰 입

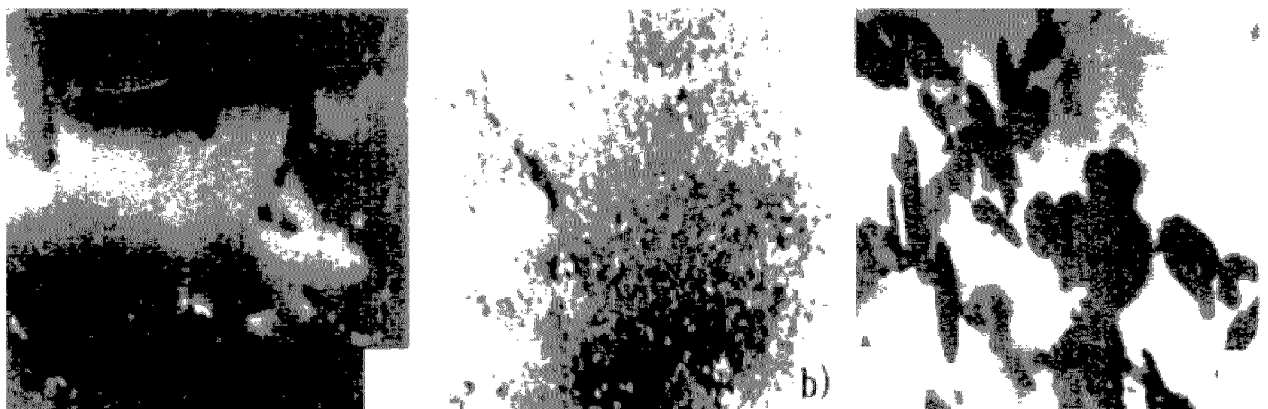


Photo. 1 Microstructural change of 3Mo-0.3Si alloy by aging a) as solution treated, b) 3.6ks, c) 3.6×10^3 ks

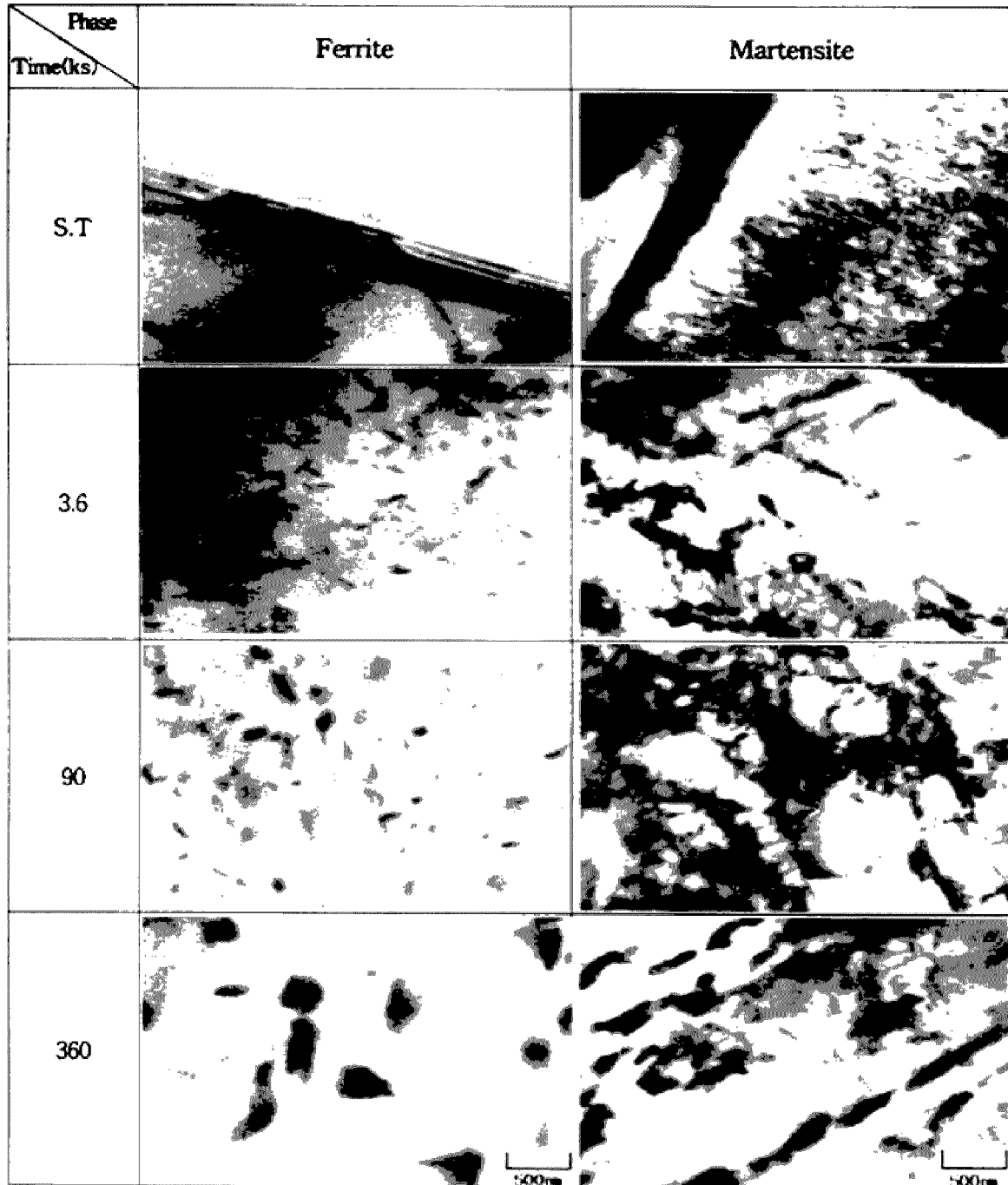


Photo. 2 Microstructure changes of ferrite and martensite phase in the 3Mo-0.3Si-C alloy by aging

상형태의 석출물이 공존하고 있음을 알 수 있고, 또한 시효시간이 증가하면 이러한 석출물이 함께 성장하여 조대화되고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 결과로부터 페라이트상에서는 주로 라베스상이 석출하지만 마르텐사이트상인 경우는 라베스상과 탄화물이 함께 석출되는 것으로 추정된다. 따라서 라베스상과 탄화물의 석출거동을 조사 하였다.

3.2 라베스상과 탄화물의 석출거동 및 분포

Fig. 1은 라베스상의 석출거동을 경도시험에 의해 규명하기 위해 두시료를 873K에서 시효하였을 때 시효에 따른 경도값의 변화를 조사하여 나타낸 것으로서, B시료는 페라이트상과 마르텐사이트상의 경도값을 구분하여 나타낸 것이다. 두 시료 모두 페라이트상에서는 시효시간이 길어짐에 따라

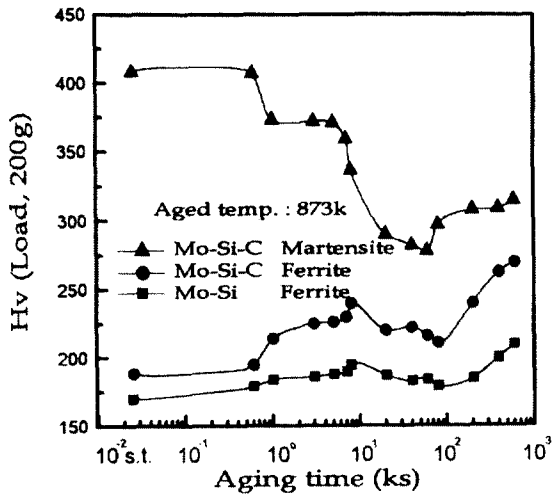


Fig. 1 Change of vickers hardness in the 3Mo-0.3Si and 3Mo-0.3Si-C alloys during aging at 873k.

경도값이 증가하면서 2개의 피크를 나타내고 있는데 반하여, 마르텐사이트상에서는 시효시간이 길어짐에 따라 경도값이 감소하다 다시 증가하는 거동을 나타내고 있다.

이와 같이 페라이트상에서 시효와 더불어 경도값이 증가하면서 2개의 피크를 나타내는 이유는 첫 피크는 시효가 진행됨에 따라 디스크상의 미세석출물이 석출하는데 따른¹⁰⁾ 경도값의 증가에 기인되며, 2번째 피크는 벌크상의 라베스상 석출에 따른 경도값의 증가에 기인되기 때문이고, 이때 라베스상은 초기 디스크상의 미세석출물이 응집, 조대화 된 것이다. 한편 마르텐사이트상에서 경도값이 낮아지다 증가하는 이유는 시효에 의해 전위의 소멸 및 탄화물의 석출과 성장이 일어남에 따라 경도값이 낮아지다. 시효시간이 길어지면 벌크상의 라베스상이 석출하는데 기인되어 경도값이 증가되기 때문이라 생각된다.

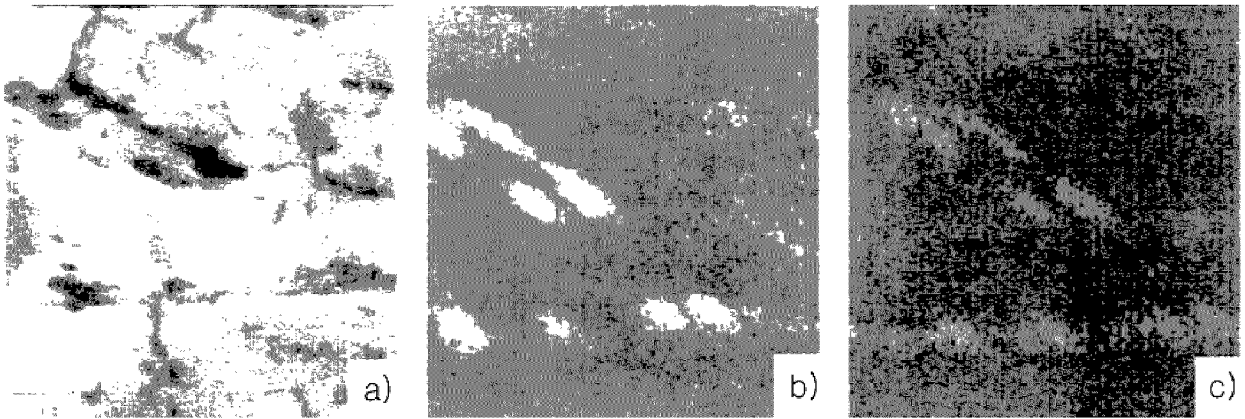


Photo. 3 Mapping image of Cr and Mo around the ferrite and martensite interface of 3Mo-0.3Si-C alloy by aged for 90ks a) FE-transmission, b) Cr image, c) Mo image

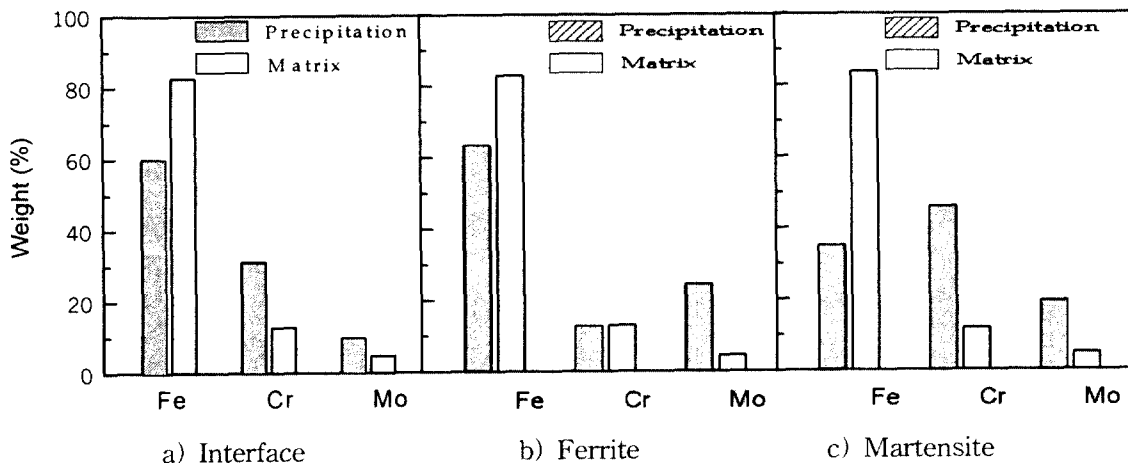


Fig. 2 EDS analysis of 3Mo-0.3Si alloy aged for 3.6ks at 873k

Photo. 3은 시료B를 9.0×10ks 시효처리하였을 때 페라이트상과 마르텐사이트상 및 두상의 계면에서 석출된 석출물을 나타낸 전해방사형투과전자현미경 사진이다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 페라이트상에서는 라베스상이 석출되고 마르텐사이트상과 페라이트-마르텐사이트상의 계면에서는 탄화물과 라베스상이 중첩되어 석출되고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 관계를 보다 명확하게 규명하기 위하여 Photo. 3의 페라이트와 마르텐사이트상 및 두상의 경계부분에서의 석출물과 기지를 EDS분석하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 페라이트-마르텐사이트상의 계면 및 마르텐사이트상에서 석출된 석출물은 Cr의 양이 30%이상 되지만, 기지는 합금조성과 비슷함을 알 수 있다. 또한 Mo 역시 페라이트-마르텐사이트상 계면 및 마르텐사이트 상에서 석출된 석출물에서는 합금조성 보다 월등히 높은 양이 함유되어 있음을 알 수 있지만, 기지에서는 합금조성과 비슷한 양이 함유되어 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 페라이트상에서 석출된 석출물에서는 Cr의 농도는 기지조성보다 그다지 높지 않지만, Mo의 농도는 8배 이상 높게 나타나고 있다. 따라서 페라이트에서 존재하고 있는 주로 라베스상인 것으로 판단되며, 페라이트-마르텐사이트상 계면 및 마르텐사이트상에서 존재하는 석출물은 Cr과 Mo의 농도가 모두 기지보다 월등히 높은 것으로 보아 탄화물과 라베스상이 중첩되어 석출되고 있음을 알 수 있다. 이와같이 마르텐사이트상에서 라베스상과 탄화물이 중첩되어 석출되는 이유는 마르텐사이트상이 페라이트상 보다는 탄소를 많이 고용하고 있기때문에 시효를 하게되면 Cr탄화물이 먼저 석출한 다음 Cr농도가 낮은 탄화물 주위로 Mo이 확산 이동하게 되어, 탄화물 주위는 Mo의 농도가 높아지게 된다. 따라서 Mo의 농도가 높은 영역에서 라베스상이 석출되기 때문이라 생각된다¹¹⁾.

3.3 라베스상의 석출에 따른 기계적 성질 변화

Fig. 3은 시료A를 퀴칭 후 873K에서 시간을 달리 하는 시효처리 후 인장시험하였을 때 얻은 항복 및 인장강도를 나타낸 것이다. 항복 및 인장강도는 시효시간이 증가함에 따라 3.6ks까지 크게 감소한 다음 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 고용된 Cr과 Mo이 석출물로 석출될뿐만아니라 Photo. 1에서 알 수 있는 것처럼 디스크형상의 미세 석출물이 석출하는데 기인된다고¹¹⁾ 생각된다.

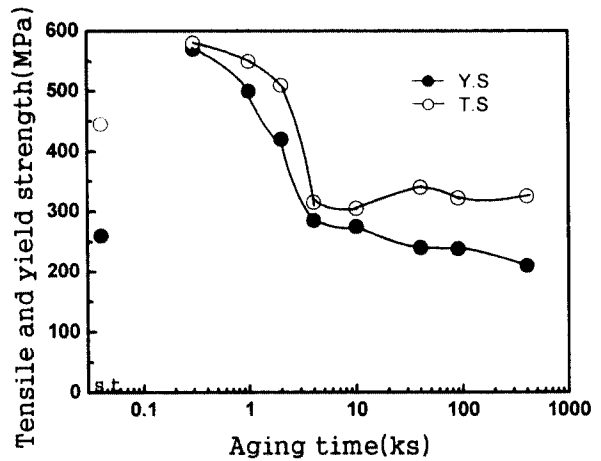


Fig. 3 Effect of aging time on the yield and tensile strength of 3Mo - 0.3Si alloys

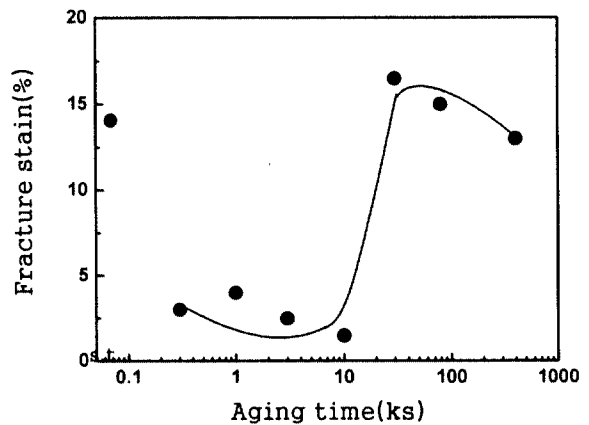


Fig. 4 Change of fracture strain of the 3Mo-0.3Si alloys during the aging treatment

Fig. 4는 Fig. 3의 시험에서 얻은 연신율을 나타낸 것이다. 연신율은 시효시간의 증가와 더불어 감소하다 3.6~10.8ks사이에서 가장 낮은 값을 나타낸 다음 크게 증가한 후 다시 감소하는 특이한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 3.6~10.8ks사이에서 가장 낮은 값을 나타내는 이유는 Fig. 1의 경도시험 결과에서 알 수 있는 바와 같이 디스크형상의 미세석출물이 석출하는데 기인된다고 생각된다. 한편, 이러한 관계를 다른 측면에서 규명하기 위하여 Fig. 3의 인장시험에서 파단된 시험편의 파단면을 조사하여 Photo. 4에 나타내었다. 퀴칭한 상태의 시료인 a)에서는 연성파괴의

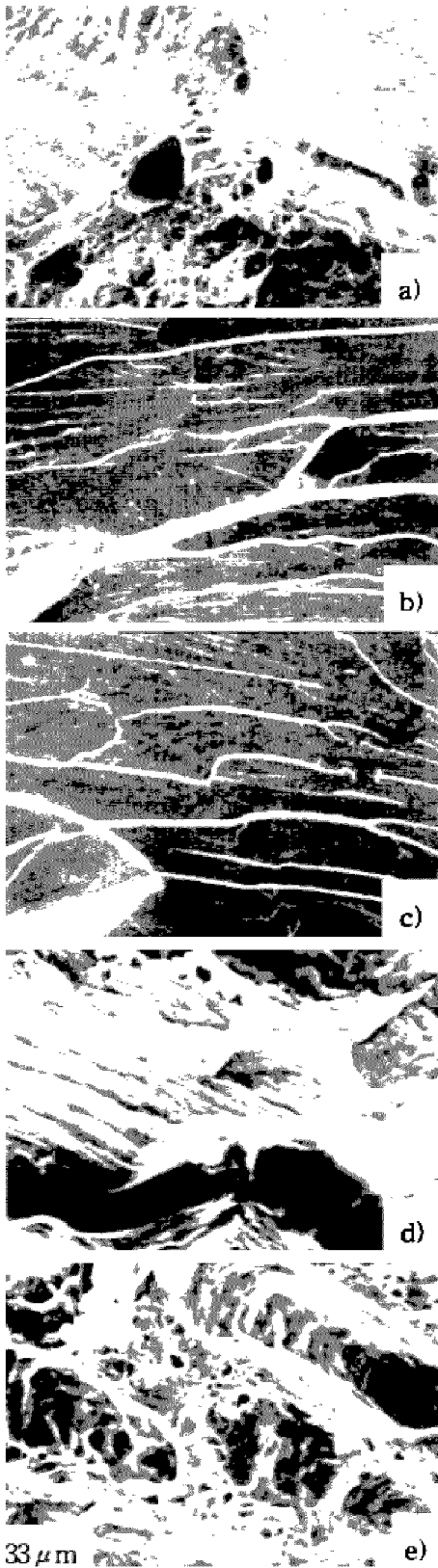


Photo. 4 SEM micrographs showing the effect of aging time on the fracture surface of the 3Mo-0.3Si alloy
 a) S.T, b) 3.6ks, c) 3.6×3 ks, d) 3.6×10 ks, e) 3.6×10^2 ks

전형성을 나타내는 딴플(dimple) 형상을 나타내고 있지만, 연신율이 크게 감소한 3.6ks 및 10.8ks 시효 처리한 시료인 b)와 c)에서는 취성과 파괴 양상인 리브패턴(river pattern) 양상을 나타내고 있다. 따라서 시효초기에 석출하는 디스크 형상의 미세 석출물은 벽개파괴를 촉진하는 것으로 판단된다. 한편, 시효시간이 3.6×10 ks가 되면 연성과 파괴의 딴플 양상이 부분적으로 나타나고 있음을 알 수 있고, 시효시간이 더욱더 증가하면 상대적으로 딴플의 수가 증가하고 있음을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 10Cr-3Mo 조성을 갖는 페라이트 합금은 시효초기에는 미세한 디스크 형상의 석출물에 의해 취화되지만, 시효시간이 증가되면 연성의 회복이 일어나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 A시료를 퀴칭 후 873K에서 시간을 달리하는 시효처리 후 77~323K 온도 범위사이에서 충격시험 하였을 때 얻은 충격흡수에너지 값을 나타낸 것이다. 퀴칭한 시료는 상온에서 높은 흡수에너지 값을 나타내지만, 시효처리 한 시료는 극히 낮은 값을 나타내고 있고 또한 시효시간이 짧을수록 충격흡수에너지 값이 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 1의 경도시험과 Fig. 3의 인장시험 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 시효시간이 짧은 초기에는 미세한 디스크 형상의 석출물이 석출되는데 기인되어 취화되기 때문이라고 생각된다.

이상의 결과로부터 시효초기단계에서 석출되는 디스크형상의 미세석출물은 강도와 인성을 크게 저하시키고 있음을 알 수 있다.

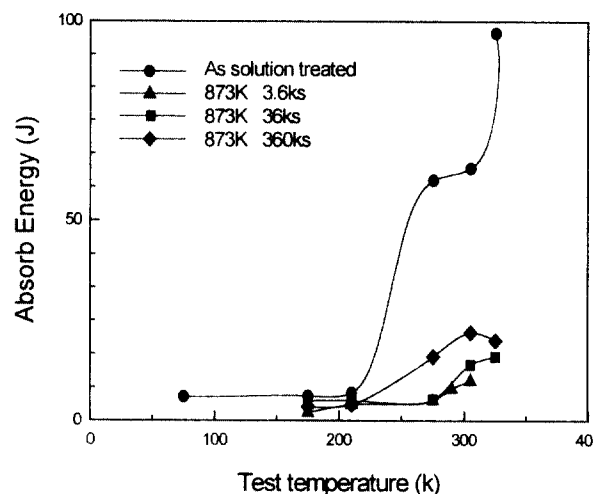


Fig. 5 Temperature dependence of the Charpy impact value of the 3Mo-0.3Si alloy aged for from 0 to 3.6×10^2

5. 결 론

Fe-10%Cr 페라이트계 합금의 페라이트 단상 및 페라이트-마르텐사이트 2상조직을 갖는 시효에서 시효처리에 따른 라베스상의 석출거동과 이에 따른 기계적성질 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시효에 따른 페라이트상에서의 경도변화는 시효시간이 증가함에 따라 두개의 피크가 존재하였고, 이것은 시효초기단계에 석출하는 미세한 디스크상의 석출물과 라베스상 석출에 기인되었다. 또한 마르텐사이트상에서 시효에 따른 경도변화는 시효초기에는 전위의 소멸 및 탄화물의 석출과 성장에 기인되는 연화현상에 의해 경도값은 낮아지지만, 시효시간이 길어지면 라베스상 석출에 따른 재경화가 일어났다.
- 2) 페라이트상에서는 주로 라베스상이 석출되는데 반하여, 마르텐사이트상과 페라이트와 마르텐사이트 계면에서는 시효초기에는 탄화물이 우선적으로 석출되지만, 시효시간의 증가와 더불어 라베스상이 탄화물 부근에서 석출되는데 기인되어 라베스상과 탄화물이 중첩되어 석출되었다.
- 3) 강도와 인성은 시효초기단계인 3.6ks 부근에서 가장 낮게 나타났고, 이와 같은 강도 및 인성의 감소는 시효초기에 석출하는 디스크형상의 미세 석출물에 기인되고 있음을 알 수 있다. 또한 인성은 시효시간이 길어짐에 따라 벌크상의 라베스상이 석출되기까지는 큰 회복이 일어나지만 라베스상 석출과 함께 다시 감소하였다.

참고문헌

1. R. L. Kluh and P. J. Maziasz, "Properties and Application of Ferrite Steels for High Temperature", J. of Nucl. Mater, v.155, p. 602, 1988
2. D. S. Gelles, C. Y. Hsu and T. A. Lechtenberg, "Materials Technology for Power Plants", J. of Nucl. Mater, v. 155~157, p. 602, 1988
3. M. Tamuta, H. Hayakawa, A. Yoshitake, A.hish-inuma and T.Kondo "Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure", J. of Nucl. Mater, v. 155~157, p. 602, 1988
4. 國光誠司, 遊泳, 槽容則幸, 細井佑三, "Fe-10% Cr

合金におけるラーベス相の析出舉動に及ぼす Mo とSiの影響", 熱處理 Vol. 31, p. 266, 1991

5. Y. Hosoi, N. Wade, S. Kunimitu and T. Urita, "Ferritic Alloy for use in Nuclear Energy Technologies", J. of Nuclear Materials", v. 141~143, p. 461, 1996
6. 太田定雄, 藤原優行, 内田博幸, "壓力容器用 Cr-Mo鋼容接部の熱影響部のクリープ延性と金屬組織", 鐵と鋼, vol. 70, p. 1425, 1984
7. 橋浩史, 加根魯和宏, 服部圭助, "鐵と鋼", vol. 73, p. 499, 1987
8. 朝倉健太郎, 河淵靖, 渡邊久, "高Crフェライト系耐熱鋼の加熱脆化因子", 鐵と鋼, vol. 75, p. 1209, 1989
9. 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 吉川州參, "高W含有鋼のクリープ特性と強度特性", 學振123委員會研究報告 25, p. 33, 1985
10. 宮原一哉, 黃政煥, 下出辛雄, "Fe-10%Cr合金におけるラーベス相の析出前初期時効現象", 鐵と鋼, vol. 81, p. 153, 1995
11. 강창룡, 宮原一哉, "10%Cr페라이트계 합금에서 라베스상의 석출거동에 관한 연구", 한국열처리 공학회지, V.12, N.1(1999), 21