

《강연초록》

鋼과 초합금에 대하여*

今井 勇 之 進

日本東北大學 金屬研究所

(1971년 11월 9일 접수)

원자로용 재료로서 가끔 Boron 함유강 등이 고려되나 현재로서는 照射損傷이 특히 사용재료의 선택을 좌우한다고 생각되지는 않으며, 따라서 Incoloy 800(C 0.05, Cr 20, Ni 32, Al 0.5, Ti 0.5), H 40(C 0.25, Cr 30, W 0.5, Mo 0.5, V 0.75) 등이 원자로 재료로서 사용되는데, 항공기 재료에서와 같이 보다 고온에서, 보다 강하게라는 점을 고려하는것 보다는 제조상에서나 용접성에서 더욱 안심하게 사용할 수 있는 안정한 조직을 가지며, 또한 많이 이용되어온 재료가 선택되고 있는 것으로 보여진다.

고온재료에 대하여, 특히 고려할점은 주로(1) matrix의 강화 (2) 析出物에 의한 강화, (3) 결정입도 (4) 표면의 안정 등이다.

I. matrix의 강화

H 40 Incoloy 800과 같이, steel에서는 Fe의 $\frac{1}{2}T_m$ (절대온도로써 용점의 $\frac{1}{2}$, Fe에서는 $630^{\circ}C$) 부근에서는 Cr-Mo-V 등 Fe-Cr 계 재료가 쓰이고, 그 이상에서는 B.C.C. (α -Fe) 보다 F.C.C. (γ -Fe)가 young율, 剛性率이 높음으로 Fe-Cr-Ni 또는 Fe-Cr-Mn 등 F.C.C. 형의 재료등이 쓰인다. Fig.1은 Fe의 A_3 점 전후의 young율의 변화를 나타낸 것이다.(Fig. 1)

Fig.1에서 보는 바와 같이 α -Fe의 $10.7 \times 10^3 kg/mm^2$ 에 대하여, γ -Fe의 $12.35 \times 10^3 kg/mm^2$ 라는 값은 상당히 높은 값으로 고려하여 불만하다. 고온에서의 creep강도는 고온에서의 young율, 剛性率 및 확산계수에 의해 지배된다. 이러한 관점에서 보면, 일반적으로 고용점급속이 좋은 것은 사실이나 위와 같은 면에서 본 Fe기, Co기 등의 優位差는 대략 Table 1에서 보는 바와 같다. $800^{\circ}C$ 에서의 Fe, Ni, Co를 비교하거나 또는 Fig.

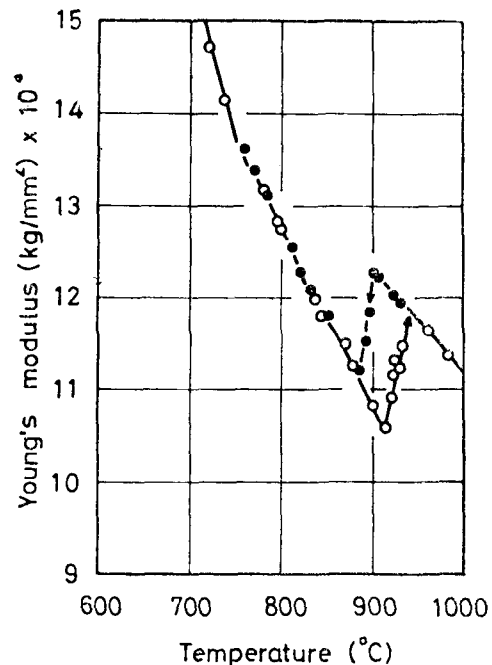


Fig. 1. Young's modulus of iron

1로부터 推定하더라도 matrix의 고온강도에 있어서의 Ni, Co의 優位性은 변하지 않는다. 한편 creep에 대하여 큰영향을 주는 확산계수는, 고용점의 Cr, Cr보다 용점이 더 높은 Mo의 값이 당연히 양호하나, Fe보다 용점이 낮은 Ni, Co가 더욱 優位에 있다는 점과, 또한 Ni의 剛性率의 온도계수가 작다고 하는 점은 주목할만하다. 더우기 Ni, Co는 자기확산계수가 작을 뿐 아니라 석출물로서 중요한 C, N의 확산을 느리게 하는 것도 큰 이점이다. Fe, Ni 및 Co에 대한 C의 확산속도를 Table 2에 표시하였다(Table 2).

*1970년 11월 10일에 當學會招請으로 來韓하여 開催되었는 特別講演會抄錄임. 서울大學校 工科大學 金東勲教授 번역.

Table 1. High Temperature Characteristics of 3 Physical Properties.

Constant	Temperature	Fe	Ni	Cr	Mo	Co
Young's Modulus ¹⁾ (kg/mm ²) ×10 ³	0°C	21.6	20.0	—	33.7	21.4
	400	18.9	19.3	—	31.9	18.5
	800	12.8	(16.4)	—	(29.6)	15.8
Rigidity ²⁾ (dyne/cm ²) ×10 ¹¹	0	8.5	8.4	—	—	—
	400	7.3	7.4	—	—	—
	800	4.9	6.4	—	—	—
Do (cm ² /sec)	—	2.01 ³⁾	1.27 ⁴⁾	1.51×10 ⁻⁴ ⁵⁾	0.5 ⁶⁾	0.032 ⁷⁾
ΔH (kcal/mol)	—	57.5	66.8	52.7	96.9	61.9
D	800	5.0×10 ⁻¹²	4.1×10 ⁻¹⁴	3.0×10 ⁻¹⁵	10 ⁻²⁰	4.1×10 ⁻¹⁵

1) W. Köster: Z. Metallkde., 39 (1948), 1.

2) K. H. Schramm: Z. Metallkde., 53 (1962), 729.

3) D. W. James, G. M. Leak: Phil. Mag., 14 (1966), 701.

4) R. E. Hoffman, F. W. Pikus, R. A. Ward: Trans. AIME, 206 (1956), 483.

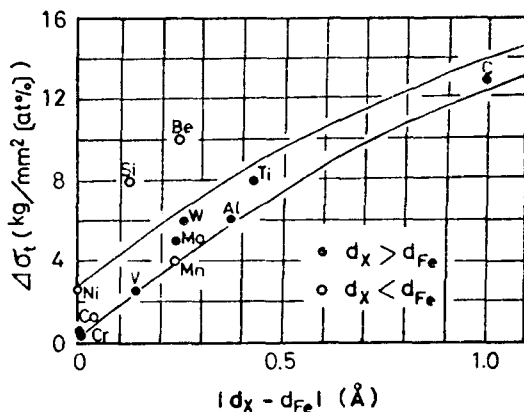
5) H. W. Paxton, E. G. Gondolf: Arch. Eisenhütt., 30 (1956), 55.

6) J. Askill, D. H. Tomlin: Phil. Mag., 8 (1963), 997.

7) R. C. Ruder, C. E. Birchenall: Trans. AIME, 191 (1951) 142.

Table 2. Diffusion Moduli of Carbon in Iron, Cobalt and Nickel.

	Do(cm ² /sec)	ΔH(cal/mol)	D(cm ² /sec) (800°C)
Fe-C	0.15	31,900	4.42×10 ⁻⁸
Co-C	0.21	34,500	1.76×10 ⁻⁸
Ni-C	0.21	32,700	2.37×10 ⁻⁸

Fig. 2. Influence of size effect on the amount of increase in tensile strength $\Delta\sigma_t$ of binary iron alloys.

한편 상온에서나 고온에서나 합금원소의 고용체강화의 범위는 크지는 않으며 이 강화는, 예를들면, Fig. 2에 나타낸바와 같이 Fe-基에 의한 경우, Fe와의 원자반경의 차가 큰 것일수록 크며 차가 큰 것은 고용도가 적기 때문이다. Fig. 3은 Fe-基, Co-基, Ni-基, Cr-基,

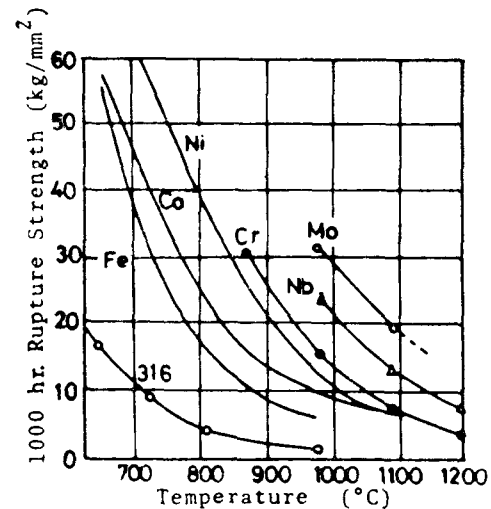


Fig. 3. High Temperature Strength of Alloys

Nb-基, 및 Mo-基등 내열재료의 Creep 강도를 나타낸 것이다. (Fig. 2), (Fig. 3)

위의 금속 중에서 Cr-基는 건전한鑄塊製造 및 고온가공이 힘들고 Nb-基는 熔解製造上の 난점과 고가격이 란점이 있으며 또 Mo-基는 후에 기술하는 바와같이 표면이 불안정하다는 점 등으로 일반적으로 실용에는 부적합하다.

II. 석출물에 의한 강화

석출물에 의한 방법은 중요한 경화법의 하나이다. 고온 creep에 있어서 그강도와 석출입자에 대하여 확실

Table 3. 1000 hr. Rupture Strength of Heat Resisting Steels (kg/mm²)

Temperature (°C)	5 Cr(a)	7 Cr(a)	9 Cr(b)	27 Cr	18-8	18-8 +Ti	18-8 +Nb	18-8 +Mo	24-12	25-20
538	13.3									22.5
593	7.7	9.8	12.7	4.2	19.7	19.0	21.1	23.2		16.9
649	4.2	4.6	5.8	2.8	10.5	12.3	12.0	17.6	14.4	12.0
704	2.3	2.4	2.7	2.0	6.3	7.0	7.9	12.0	8.2	7.7
760	1.4	—	—	1.2	4.2	3.9	5.3	7.7	—	4.9
816	1.1	0.7	0.9	0.8	2.6	2.6	3.1	4.9	3.4	3.2
871	—	—	—	—	1.9	—	—	2.8	1.9	2.1
982	—	—	—	—	—	—	—	0.9	0.7	1.4

(a) 0.5% Mo (b) 1.0% Mo

한 定說은 없으나 실험적으로 淸부함된다고 보이는 Weetman⁹⁾이나 Wilcox¹⁰⁾ 등의 說로 부터 推定하여 여러 경우에 $\dot{\epsilon} = K \frac{\lambda^2}{d}$ 의 값을 취한다고 推定하고 있다. d와 λ 는 비례함으로 따라서 $\dot{\epsilon}$ 와 λ 도 비례한다고 볼 수 있으며 이 사실은 析出粒成長이 재료의 劣化에 크게 영향을 미치고 있는 것을 나타낸다. 또한 위에서 말한 원자 반경이 다른 합금계에서는 흔히 금속간 화합물의 석출이 있으나 이러한 析出粒子는 크고 brittle하여 실용화에는 거리가 먼 경우가 많다.

고용체강화 및 미세석출 등 두효과를 포함하여 고온 재료에서도 소량의 다원소첨가가 기계적성질의 개량에 유효하다.

Table 3에 Fe-Cr, Fe-Ni-Cr 합금에서 이 관계가 잘 나타나있다. 650°C, 1000시간 破斷強度가, 27Cr에서 2.8kg/mm² 18-8에서 10.5kg/mm² 25-20에서 12.0 kg/mm², 18-8-Mo에서 17.6 kg/mm²에 대하여 19-9 WMo(C 0.1, Cr 19, Ni 9, Mo 0.35, W 1.25, Nb 0.5, Ti 0.35) 및 19-9 DL(C 0.3, Cr 19, Ni 9, Mo 1.25, W 1.19, Nb 0.3, Ti 0.2)가 각각 28, 35kg/mm²라는 높은 값을 갖는다.

Fig. 4는, Cr-Mo계 내열재료에 V의 첨가가 應力에 미치는 영향을 나타낸 것인데, 더우기 2.5Cr-1Mo 鋼과 2.5Cr-1Mo-0.4V-2Co-0.12Ti-0.02Nb을 비교하면 600°C, 100,000시간 破斷應力이 각각 4.3과 11.3kg/mm²이라는 대차를 나타낸다. 13Cr 계에 있어서도 TAF 강이 대단히 고강도인 것도 완전히 多種微量添加의 효과인 것이다.

우수한 Ni계, Co계의 超合金도 모두 多元素合金이며 析出相도 多種多樣하여 이들의 消長에 의해 일정석출물의 성장에 따른 재료의 劣化을 방지하는 수가 있다. 예를 들면 LCN 155을 800°C로 유지하면 析出相은 시간과 더불어 $M_{23}C_6 \rightarrow M_{11}(CN)_2 \rightarrow M_6C + \text{Laves}$ 로 遷移된다. $M_{11}(CN)_2$ ¹¹⁾ (F. C. C.)는 (Cr, Co, Ni, Fe)₃(MoW)₂(CN)₂로서 미세균일하게 분포하여 時効硬化能이 현저하

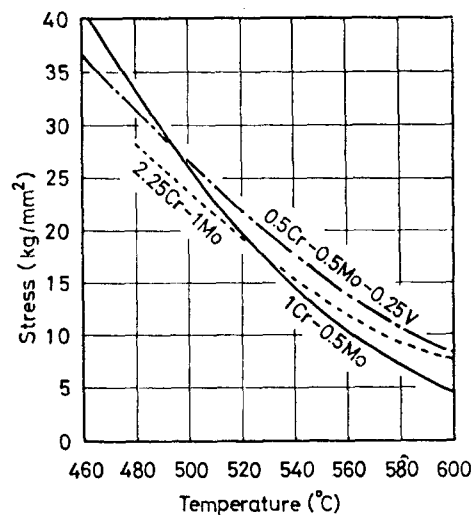


Fig. 4. 10000 hr. rupture strength of three low alloy steels (0.15%C)

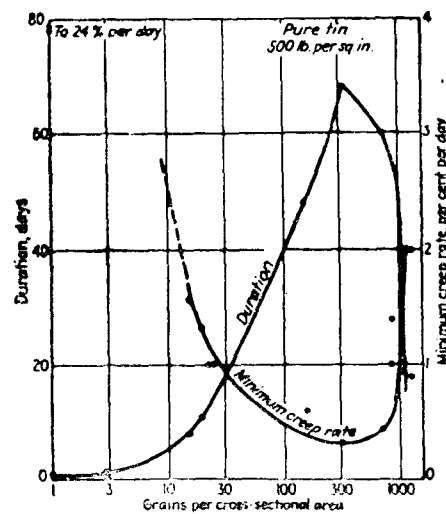


Fig. 5. Typical results for tin.

게 나타나는 有効析出物이다. 더우기 미세석출물의 효과를 강화시키기 위해서는 matrix와 coherency(整合性)를 가져야하며 이러한 경우는 상당한 고온까지 유지할 수가 있다. 각 炭化物의 coherency의 限度에 대한 연구는 별로 많이 하지는 않았다. 그러나 matrix와 양호한 coherency를 갖는 것으로 알려진 V_4C_3 는, Fe-Cr-Mn Austenite 鋼의 matrix에 700°C 에서 dia. 170\AA 정도의析出相까지도 상당히 강한 coherency를 갖는다¹²⁾. 또한 NbC의 matrix와의 coherency의 限度는 100\AA 이하로 생각되고 있다.

III. 결정입도

시험온도가 대략 $\frac{1}{2}T_m$ 이하에서는 결정입계는 轉位 이동의 장애가 되지만 그 以上에서는 장애가 되지 못하고 轉位の 消失장소로서 變形을 용이하게 한다고 가정하면 고온 creep 강도는 粒界가 적은, 粗粒子인 편이 크다고 생각되어 E. C. T(Equi Cohesive Temperature)을 想定한 때가 있다. 사실 25-20의 고온 creep 강도에서는 이 경향이 강하다. 실용적 견지에서 creep은 흔히 $\frac{1}{2}T_m$ 이상의 온도에서 연구되고 있는데 입도의 영향은 대단히 복잡한 듯하다.

즉 (1) 1차와 정상 creep에서 粒度の 依存性이 다른 경우 (Al)

(2) Cu와 Al과 같이 E. C. T.의 개념에 따르는 것.

(3) Pb와 같이 (2)의 개념과 반대되고¹³⁾ 粒界는 고온에 있어서도 轉位の 장애라는 생각에 따르는 것,

(4) F. C. C.의 어떤 것은 약 $\frac{1}{2}T_m$ 부근에서 어떤 결정입도에서 creep 속도가 최소로 된다는 사실(Fig. 5¹⁴⁾)도 있으며

(5) 고온 creep 강도가 結晶粒徑과 더불어 커진다는 Monel Metal(705°C , $0.6T_m$)에 대한 보고¹⁵⁾

(6) 같은 성분의 Monel Metal에서도 600°C ($0.54T_m$)에 있어서는 creep 강도가 위와 반대라는 보고¹⁶⁾

이와 같이 粒도가 재료의 경화에 미치는 영향은 대단히 복잡하다¹⁷⁾(今井, 村田集錄¹⁷⁾).

IV. 표면안전성

일반내열재의 표면안전성은 Al_2O_3 가 좋으며 그 다음이 Cr_2O_3 이다. 또한 Cr_2NiO_4 , Cr_2FeO_4 등 spinel 형의 산화물이 양호한 피막으로 잘 알려져 있으며 현재 석출탄화물의 내산화성에 대해서도 연구되고 있다. 그리고

용융 Na 또는 Na-K에 대해서는 Fe-Ni-Cr 계에서 좋고, 용융 Bi에 대해서는 Ni을 함유하지 않는 Fe-Cr 계의 탄화물피막 등이 좋다고 생각되고 있다.

더우기 공기중에서 Mo, V의 불안정한 이유는 이들의 산화물인 MoO_3 , V_2O_5 , $MoO_3 \cdot V_2O_5$, $MoO_3 \cdot Fe_2O_3$, 및 $V_2O_5 \cdot Fe_2O_3$ 의 용점이 각각 795°C , 658°C , 760°C , 875°C 및 815°C 등으로 낮으며 또한 이들의 증기압이 높기 때문이다. 그리고 S 분기기에 대해서도 NiS, Ni-NiS 共晶의 용점이 787°C , 654°C 이고 또한 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 에서 Ni가 CO와 쉽게 $Ni(CO)_4$ 를 만들어 증발한다는 사실도 고려해야 할 것이다.

참 고 문 헌

- 1) W. Köster, Z. Metallkde. **39** (1948), 1.
- 2) K. H. Schramm, Z. Metallkde., **53** (1962), 729.
- 3) D. W. James, G. M. Leak, Phil. Mag., **14** (1966), 701.
- 4) R. E. Hoffman, F. W. Pikus, R. A. Ward, Trans. AIME, **206** (1956), 483.
- 5) H. W. Paxton, E. G. Gondolf, Arch. Eisenhütt., **30** (1959), 55.
- 6) J. Askill, D. H. Tomlin, Phil. Mag., **8** (1963), 997.
- 7) R. C. Ruder, C. E. Birchenall, Tran. AIME, **191** (1951), 142.
- 8) I. I. Kovenskiy, Phys. Met. and Metallog., **16** (1963), No. 4, 107.
- 9) G. S. Ansell, J. Weertman, U. S. Naval Res. Lab. Report 5176 (1958).
- 10) A. H. Clauer, B. A. Wilcox, Metal Sci. J., **1** (1967) 86.
- 11) 増本, 錢と鋼, **48** (1962), 959.
- 12) 今井・行方, 日本金屬學會會報 **33** (1969), 1030.
- 13) E. R. Parker, Trans. ASM, **50** (1958), 52.
- 14) D. Hanson, Trans. AIME, **133** (1939), 15.
- 15) P. Shahinian, J. R. Lane, Trans. A. S. M., **45** (1953), 177.
- 16) J. R. Hauber, O. D. Sherby, J. Materials, **5** (1970), 251.
- 17) 今井, 村田, 日本金屬學會會報 **6** (1967), 585.