

10Cr-Mo 강의 크리프 변형에 따른 석출물과 마르텐사이트 래스 폭 변화

Variation of Martensite Lath Width and Precipitate Size during Creep Deformation in a 10Cr-Mo Steel

김성호, 송병준, 류우석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

마르텐사이트 내열강인 10Cr-Mo강의 크리프 변형 중 석출물과 래스 폭의 변화 및 고용합금 원소의 분배를 관찰하였다. 고온에서의 크리프 변형에 따라 석출물이 성장하였으며, 이에 따라 석출물의 전위이동 억제 효과가 감소하여 전위의 이동이 용이해져 마르滕사이트 래스 폭이 증가하였다. 크리프 변형 시간에 따라 석출물의 성장은 거의 일정한 속도를 유지하고 있었다. 반면에 래스 폭은 3차 크리프 이전에는 크리프 변형 시간에 따라 직선적으로 증가하였으나 3차 크리프 영역에서는 래스 폭의 성장이 가속되는 경향을 보이고 있어 래스 폭의 성장과 크리프 변형이 잘 대응하고 있었다. 래스 폭의 성장이 석출물의 성장에 의해 제어되므로, 우수한 크리프 파단 특성을 갖는 재료의 개발을 위해서는 크리프 변형 조건에서 매우 안정한 석출물을 형성할 구체적인 방안이 모색되어야 할 것으로 보인다. 크리프 파단 강도를 향상시키기 위해 첨가한 W은 장시간 크리프 변형시 그 효과를 상실하게 되므로 W 첨가에 의한 크리프 특성 향상은 재고되어야 할 것으로 생각된다. 마르滕사이트 내열강인 10Cr-Mo강의 석출물과 마르滕사이트 래스는 매우 높은 열적 안정성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

Abstract

The relationship between creep deformation and microstructural changes in martensitic 10Cr-MoW steel has been studied. Transmission electron microscopy and image analyser were used to determine the variation of precipitates and martensite lath width size during creep deformation and aging. As precipitates are coarsened during creep deformation, dislocations become easy to move and the recovery proceeds rapidly. This leads to the growth of lath width. The average size of precipitates was linearly increased with creep time. On the other hand the growth rate of lath width is constant until tertiary creep, but the growth of lath width is accelerated during tertiary creep. It has been concluded that the growth behavior of lath width are consistent with creep deformation. Because the growth of lath width is controlled by the coarsening of precipitates it is important to form more stable precipitates in creep condition for improvement of creep properties of martensitic steel. Microstructure of martensitic steel is thermally very stable, so the size of precipitates and martensite lath width are hardly changed during aging.

1. 서 론

마르텐사이트 내열강은 화력과 원자력 등의 전력산업, 그리고 석유산업에 널리 사용되는 재료이다. 특히 원자력 분야에서 마르텐사이트 내열강은 중성자 조사에 의한 void swelling 저항성이 매우 우수하여 액체금속으로 노심재료로 사용하고 있으며[1,2], 또한 저 방사화 특성으로 인해 핵융합로 1차벽 재료로 고려되고 있다[3,4,5]. 석출경화 원소인 Cr, V, Nb과 고용강화 원소인 Mo, W 등을 함유한 마르텐사이트 내열강은 크리프 저항성뿐 아니라 고온에서 장시간 사용할 때에 우수한 내산화성과 내부식성 등을 가지고 있다. 그러나 최근에는 가동온도를 높이고 사용 시간을 연장하기 위하여 크리프 강도가 향상된 재료의 개발 요구가 높아지고 있다.

오스테나이트 스테인레스강과 Ni-기 합금에서는 크리프 변형중 입계에 공공이 생성되고, 이것이 연결되어 파단되므로 공공의 성장과 연결이 크리프 수명을 직접 지배한다. 크리프 연성이 우수한 페라이트강과 마르텐사이트강에서의 크리프 파단도 공공의 생성과 성장에 의해 일어나는데 공공의 성장을 단독으로 일어나지 않고 주위 기지의 크리프 변형과 같이 일어난다[6]. 마르텐사이트 내열강의 크리프 변형에서는 현저한 네킹이 일어난 후에 파단되므로 기공이나 네킹에 의한 손상은 크리프 변형의 50% 이상이며, 파단시간의 80% 이상이 지난 후에 크리프 변형에 영향을 미친다. 따라서 마르滕사이트 내열강의 크리프 변형에서의 연화는 기공과 네킹으로는 설명할 수 없고 전위나 석출물과 같은 미세조직의 변화로 설명해야 한다.

마르滕사이트 내열강의 크리프 변형에 영향을 미치는 미세조직 인자로는 석출물 전위밀도, 래스 폭, 그리고 고용합금원소의 고용량 등이 있다. 고용강화 합금원소로 Mo 이외에 W을 첨가하여 크리프 파단 강도를 향상시키려는 연구가 많이 진행되었다. 이것은 W이 철 기지 속에 고용되어 철원자의 자기학산을 억제함으로서 전위의 회복 및 재결정속도를 지연시키는 효과가 있으며, 또한 $M_{23}C_6$ 등 탄화물에 일부 고용되면 탄화물의 열적 안정성을 향상시켜 고온에서 장시간 유지시에 탄화물의 성장을 억제시키는 효과가 있기 때문이다[7]. 그러나 W을 첨가한 재료를 500~600°C에서 장시간 사용하면 다량의 Laves상이 석출하기 때문에 이 Laves상 석출의 영향을 평가할 필요가 있다. 석출물의 경우 석출물의 평균 크기, 부피 밀도, 입자간 거리, 화학조성, 그리고 석출위치에 따라 크리프 변형이 영향을 받는다. 즉 크리프 변형과 미세조직의 변화가 밀접한 관계를 가지고 있어 크리프 변형거동을 해석하는 것이 매우 어려우나 보다 우수한 크리프 파단 강도를 갖는 재료를 개발하기 위해서는 크리프 변형중 미세조직의 변화에 대한 연구가 중요하다.

크리프 변형 기구에 대한 모델은 주로 재료의 화학조성과 열처리 등의 자료를 기초로 만들어졌으며, 전위밀도와 래스 폭 크기의 변화를 모사할 모델의 개발을 위해서는 여러 다른 재료에 대한 각각의 미세조직 변화에 대한 정량적인 데이터 베이스가 필요하다. 또한 지금까지는 주로 크리프 변형전과 크리프 파단후의 조직 변화에 대해서만 많은 연구를 수행하였으나[8-10], 크리프 변형중 미세조직의 변화에 대해서는 체계적이고 정량적인 연구가 미미한 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는 템퍼드 마르滕사이트 내열강의 크리프 변형의 각 단계에서 석출물과 래스 폭의 변화를 측정하여 마르滕사이트 조직의 변화와 크리프 변형과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험 방법

시험에 사용된 마르滕사이트 내열강은 진공유도용해에 의해 제조하였으며, 이후 잉곳을 아르곤 분위기에서 1150°C까지 가열한 뒤 2시간 동안 유지한 후 열간압연하여 최종 두께가 4mm인 판재를 제조하였다. 시편의 화학조성은 표 1과 같다. 시편의 노말라이징은 1050°C에서 1시간 하였고, 템퍼링은 750°C에서 2시간 하였다. 각 열처리 후에는 공기 중에서 냉각하였다. 크리프 시편의 크기는 케이지 길이가 30mm, 직경이 6mm인 봉상으로 제조하였으며, 시편의 길이 방향이 압연방향

과 평행하도록 하였다. 크리프 시험은 일정하중방식으로 공기 중에서 하였다. 실험온도는 600°C였으며 하중은 195MPa이었다. 크리프 시험중 게이지와 나사부의 온도 변화를 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 로 제어하였다. 그림 1에 위 크리프 조건에서의 크리프 곡선을 나타내었다. 우선 크리프 파단에 이를 때까지 크리프 시험을 수행한 후에 동일한 크리프 조건에서 크리프 변형량이 각각 2.9%, 3.8%, 5%되는 1000시간, 1500시간, 2000시간이 경과한 후에 크리프 시험을 중단하였다. 그림 1에서 보면 1000시간과 1500시간은 정상상태 크리프 영역이고, 2000시간은 3차 크리프가 시작되는 영역이었다. 마르텐사이트 래스 폭과 석출물의 크기의 변화는 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. TEM 관찰 결과를 Image Analyser로 분석하였다. 석출물 크기 측정은 200-300개의 석출물에 대해 수행하였으며, 마르텐사이트 래스 폭은 150여개의 래스에 대해 측정하였다. 또한 크리프 변형에서와 같이 열과 응력을 동시에 받은 게이지 부분과는 달리 응력이 가해지지 않고 단지 고온에서의 시효 효과만을 나타내는 크리프 시편의 나사 부분에 대해서도 게이지 부분에서와 동일하게 미세조직의 변화를 관찰하였다. 크리프 변형시 고용강화 원소인 Mo와 W의 거동을 관찰하기 위하여 크리프 전과 후의 시편의 기지를 10%HCl + 90%Methanol 용액에서 용해하여 석출물을 전기화학적으로 추출함으로서 전체 석출물 함량을 측정하였고, TEM과 TEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 시편에 존재하는 석출물의 종류 및 화학조성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

크리프 변형에 따른 석출물 성장

고온에서 장시간 크리프 시험을 하거나 시효시키면 석출물의 성장이 일어나는데, 이 석출물 성장의 구동력은 석출물과 기지사이의 계면에너지 감소이다[11]. 대부분의 석출물은 $M_{23}C_6$ 탄화물이었으며, 이것은 래스 경계나 오스테나이트 입계에 석출하고 있었다. 그림 2에 측정한 석출물 크기 분포를 나타내었다. 템퍼링 상태에서는 40-60nm 크기의 석출물이 주로 존재하고 있으나, 크리프 변형에 따라 1500시간이 경과한 후에는 40nm 이하의 석출물은 감소하고 60nm 이상의 석출물이 증가하고 있었다. 그리고 파단이 일어난 2500시간에서는 60nm 이상의 크기를 갖는 석출물 함량이 더욱 증가하고 있으며, 200nm 정도의 크기를 갖는 석출물도 일부 존재하고 있었다. 한편 응력을 받지 않는 나사 부에서는 2500시간이 경과한 후에도 석출물의 성장이 크게 일어나지 않아 1500시간 동안 유지시킨 게이지 부에서의 시편과 유사한 석출물 크기 분포를 나타내고 있었다.

그림 3에는 크리프 시간에 따른 게이지와 나사 부에서의 석출물 크기 변화를 나타내었다. 지금 까지의 많은 미세조직 관찰 결과들은 마르텐사이트 내열강을 크리프 변형시킬 때 석출물 조대화가 Ostwald ripening을 따른다는 것을 보여주고 있는데, 이것은 550°C와 600°C에서 장시간 유지 시 석출물의 부피 분율이 크게 변하지 않는다는 사실로 증명되고 있다[12]. 그러나 W과 Mo이 첨가된 시편에서는 Laves상이 새로이 석출함으로서 전체 석출물 함량은 증가하게 될 것이다. 게이지 부분에서의 석출물 크기 변화를 보면 크리프 전에 석출물 평균 크기가 55nm정도였으나 600°C에서 크리프 변형시키면 석출물이 점차 성장하여 2500시간에서 파단된 후에는 85nm로 성장하였다. 크리프 변형 시간에 따른 석출물의 성장을 보면 크리프 변형의 시작과 함께 석출물의 성장이 일어나 크리프 변형 시간에 따라 거의 직선적으로 성장하고 있음을 보여주고 있다. 3차 크리프 영역에서도 석출물 성장의 가속은 나타나지 않고 있어 크리프 파단되었을 때까지도 거의 직선적인 성장을 보여주고 있었다.

그러나 변형을 받지 않은 나사 부에서의 석출물 크기를 보면 600°C에서 장시간 유지하여도 석출물의 성장이 크게 일어나지 않아 2500시간 후에 약 67nm로 약간 성장하였다. 이 결과에서 10Cr강에 존재하는 석출물은 열적으로 매우 안정하는 것을 알 수 있다. 따라서 게이지 부에서의 석출물 성장은 변형에 의해 가속되는 것으로 보인다. 래스경계에서 석출물과 접촉하고 있는 전위

수와 파이프 확산 폭은 온도와 응력에 따라 변하는데[11] 응력이 가해지면 래스경계의 전위밀도가 높게 유지되므로 유효한 래스 경계 파이프 확산이 커져서 석출물 성장이 가속되는 것이다. 또한 주 석출물인 $M_{23}C_6$ 의 성장이 Cr확산에 의해 일어나므로 크리프 변형이 Cr의 확산을 촉진하는 것을 의미하는데 전위와 Cr 원자의 상호작용에 의해 전위 부근에 Cr 원자의 분위기가 형성되고 크리프 변형 중에 전위의 운동에 따라 Cr 원자도 drag되는 효과가 나타나 Cr 원자의 이동속도가 증대하는 것으로 보인다.

크리프 변형에 따른 래스 폭 성장

크리프 변형 중에 마르텐사이트 내열강의 회복이 일어나게 되어 래스 폭이 변화한다. 래스 폭의 변화는 래스 경계의 소멸과 새로운 셀벽의 생성에 의한 것이다. 래스 경계 소멸은 래스 경계 전체가 이동하여 인접한 래스 경계와 합체하거나 래스 경계를 구성하는 전위의 분해에 의해 일어난다. 이를 위해서는 래스 경계를 이루고 있는 많은 전위의 운동이 필요하다. 이것은 변형이 래스 회복에 중요한 인자일 가능성을 나타내는 것이다.

그림 4는 크리프 변형중 래스 마르텐사이트 조직의 변화를 나타낸 것이다. 템퍼링 상태에서는 많은 전위들이 래스 내부에 있는 것을 볼 수 있으며, 래스 경계를 따라 석출물들이 존재하고 있다. 래스 내부에는 거의 석출물이 존재하지 않고 있었다. 고온에서 크리프 변형되면 전위의 회복이 일어나 래스 내부에 있던 많은 전위들이 사라지게 되고, 래스 경계를 이루던 전위들도 래스 경계 석출물의 이동 억제가 약한 곳을 따라 이동하여 부분적으로 래스 폭이 증가하는 것을 관찰할 수 있다(그림 4b). 또한 래스 경계에 있는 석출물들은 래스 경계의 이동으로 래스 내부에 남게 된 석출물 보다 더 크게 성장하고 있었다. 이것은 경계를 따라 용질원자의 확산이 용이하기 때문인 것으로 보인다. 크리프 변형이 계속되면 이러한 전위의 회복이 지속적으로 일어나 래스 폭이 점차 증가하게(그림 4c) 되면서 미세조직의 연화가 일어나 최종적으로 크리프 파단에 이르게 될 것이다. 본 실험 조건에서는 파단 후에도 마르텐사이트 래스 내부에 아결정립의 형성은 거의 관찰되지 않았다. 한편 그림 4d에 나타난 바와 같이 응력을 받지 않은 나사 부의 마르滕사이트 조직은 일부 전위의 회복이 일어나기는 했으나, 래스의 성장은 거의 관찰할 수 없었다.

크리프 변형에 따른 래스 폭 분포를 그림 5에 보여주고 있다. 템퍼링 상태에서는 400nm이하의 래스가 70% 이상 존재하고 있으나, 크리프 변형이 진행되어 1500시간이 경과했을 때는 최대 분포를 나타내는 래스 크기가 500~600nm로 증가하는 것을 알 수 있으며, 600nm 이상의 크기를 갖는 래스는 30% 이하였다. 그러나 크리프 파단된 상태에서는 최대 분포를 나타내는 래스 크기가 1500시간에서와 마찬가지로 500~600nm였으나, 600nm 이상의 크기를 갖는 래스 양이 크게 증가함을 볼 수 있다. 그리고 최대 래스 크기도 1500nm 정도로 매우 조대한 래스가 형성되고 있었다. 반면에 응력을 받지 않은 나사 부에서는 크리프 파단 후에도 래스 성장이 거의 일어나지 않아, 템퍼링 상태에 비해서는 400nm 이상의 크기를 갖는 래스 양이 증가하기는 하였으나, 케이지 부에 비하면 거의 성장이 일어나지 않았다고 할 수 있다.

그림 6에 크리프 시간에 따른 래스 폭의 변화를 나타내었다. 크리프 전 래스폭은 350nm정도이나 크리프 변형이 진행됨에 따라 래스 폭이 증가하여 2500시간 경과 후 크리프 파단되었을 때는 래스 폭이 660nm정도로 성장하는 것을 알 수 있다. 크리프 변형 시간에 따른 래스 폭의 증가는 거의 직선적으로 나타나는데 래스 폭의 성장속도가 3차 크리프가 시작되기 전까지와 3차 크리프 구간에서 다르게 나타났다. 3차 크리프 전까지의 래스 성장은 거의 일정하게 일어났으나, 3차 크리프 영역에서는 래스 폭의 증가가 가속되는 것으로 나타났다. 즉 래스 폭이 어느 값 이상으로 성장하여 기지가 연화되면 크리프 변형속도가 증가하게 되고, 이에 따라 래스 폭의 성장도 가속될 것이다. 래스 폭의 성장이 가속되어 가해진 응력하에서 래스 폭이 어느 임계값으로 성장하면 최종 크리프 파단이 일어난다. 9Cr-1Mo강에서 크리프 전에 래스 폭을 변화시켜 시험한 결과 래

스 폭이 큰 경우에 크리프 속도가 빠르다는 것을 관찰하였다[13]. 이것은 래스 경계를 hard region이라 하였을 때 변형중 래스 폭의 증가는 이 hard region의 감소를 의미하므로 래스 폭의 증가에 따라 크리프 변형이 가속될 것이다. 이와 같이 래스 폭의 변화와 크리프 변형속도가 잘 대응하고 있음을 알 수 있었다.

크리프 변형과 래스 폭의 변화도 일정한 관계를 가지고 있는데 이를 모사한 모델로는 S. Straub 등이[14] 제안한 다음의 식이 있다. 이때 래스 폭은 변형에 따라 $d\log w/d\varepsilon$ 의 속도로 변화하며 정상상태의 값으로 증가한다.

$$\log(w/w_\infty) = \log(w_0/w_\infty)\exp(-\varepsilon/k) \quad (1)$$

여기서 w 는 래스 폭, w_∞ 는 정상상태 래스 폭, w_0 는 초기 래스 폭, k 는 응력에 따른 상수로서 실험적으로 구한다. w_∞ 는 응력과 전단 계수의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$w_\infty = 10.0 \cdot bG/\sigma$$

b 는 전위의 베거스 백터이다. 그림 7에 실험에서 얻은 마르텐사이트 래스 폭의 값과 (1)식을 이용하여 계산한 값을 나타내었다. 이때 k 값으로는 0.06을 사용하였다. 그림에서 보면 파단이 일어나기 전까지는 실험 값과 계산 값이 잘 일치하고 있으나, 파단 후에 측정한 래스 폭의 값이 계산 값 보다 낮게 나타나고 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 크리프 변형의 50% 이상이 네킹이 일어나는 단계에서 발생하나 래스 폭 측정 시편은 네킹이 일어나지 않은 부분에서 채취하였기 때문인 것으로 생각된다. 마르텐사이트강의 크리프 변형에서 일어나는 네킹 현상을 정확히 모사하기 위해서는 위 모델의 개량이 필요한 것으로 보인다.

응력을 받지 않은 부분에서의 래스 폭 변화를 보면 크리프가 진행되어도 거의 래스 폭의 변화가 나타나지 않고 있음을 관찰할 수 있는데, 크리프 변형 온도가 템퍼링 온도에 비해 150°C 정도 낮으므로 래스 조직의 회복이 거의 일어나지 않은 것으로 보인다. 이 결과로부터 래스 조직은 석출물 보다도 열적으로 더욱 안정하다는 것을 알 수 있고, 응력이 석출물 성장보다는 래스 폭 성장에 더 크게 영향을 미치고 있는 것으로 보인다.

크리프 변형중 고용강화 합금의 분배

크리프 변형전에 존재하는 석출물로는 $M_{23}C_6$ 와 NbC 그리고 V(C,N)이 있었다. 그러나 크리프 변형시킨 시편에는 위 석출물 외에 다량의 Laves상이 석출하고 있음을 관찰할 수 있었다. 크리프 변형중 전체 석출물의 함량 변화를 표 2에 나타내었다. 크리프 변형시간이 증가함에 따라 석출물 함량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 크리프 변형전의 시편에서 추출한 석출물을 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하여 정성 분석한 결과 주 석출물은 $M_{23}C_6$ 와 NbC였다. XRD 결과로부터 이 두 석출물의 함량을 정량분석하면 $M_{23}C_6$ 가 77wt.% 존재하였고, NbC가 23wt.% 석출하고 있었다. 석출물중 $M_{23}C_6$ 와 NbC는 600°C에서 크리프 변형시켜도 석출물 함량이 변화하지 않고 단지 성장하는 것으로 보고되고 있어[12], 크리프 변형에 따른 석출물 함량의 증가는 Laves상의 석출에 의한 것이라 할 수 있다. 그림 8에 크리프 시간에 따른 Laves상 함량 변화를 나타내었다. 전체 석출물 함량의 증가와 마찬가지로 크리프 변형시간이 길어짐에 따라 Laves상 석출량이 증가하여 2500시간이 경과하였을 때는 약 1.6wt.%의 Laves상이 석출하고 있었다.

각 시편에 존재하는 석출물들의 화학조성을 측정한 결과, Mo와 W 함량은 크리프 변형시간에 따라 거의 차이를 나타내지 않고 있었다. $M_{23}C_6$ 에는 Mo가 약 3.6wt.%, W이 약 21.0wt.% 포함되어 있었으며, Laves상에는 Mo가 약 8.8wt.%, W이 무려 50.2wt.% 포함되어 있었다. 그러나 NbC에는 Mo가 치환되지 않고 W만 약 5.0wt.% 포함되어 있었다. 석출물등의 함량과 화학조성으로부터 석출물내에 포함되어 있는 Mo와 W 함량을 구하고, 이 결과에서 석출물과 기지내 고용되어 있는 Mo와 W 함량 변화를 계산하여 그림 9에 나타내었다. Mo와 W 모두 크리프 변형에 따라 점차 고용량이 감소하고 있었다. Mo의 경우 합금에 0.49wt.% 첨가하였으나 크리프 파단이 일어

난 2500 시간 경과 후에는 0.27st.%로 감소하여 약 55%의 Mo만이 고용 상태로 존재하고 있었다. 반면에 W은 처음 2.0wt.%를 첨가하였으나, 크리프 파단 후에는 0.57wt.%만이 고용되어 있어 약 72%의 W은 석출물로 이동하고 28%의 W만이 고용강화 효과를 유지하는 것으로 나타났다. 이와 같이 Mo 보다는 W의 고용량이 크게 감소하는 것은 크리프 변형이 진행됨에 따라 Laves상의 석출량이 증가하게 되고 Laves상의 주 성분이 W이기 때문이다. 이 결과에서 장시간 크리프 변형시에 고용강화를 위해 첨가한 W은 대부분이 석출물로 이동하여 고용강화 효과를 잃게 되고, 석출물 (Laves상과 M₂₃C₆)도 크게 성장하여 크리프 파단 강도 향상에 기여하지 못하게 되므로 W을 첨가하여 크리프 파단 강도를 향상시키는 방안은 재고되어야 할 것으로 보인다.

크리프 변형중 미세조직 변화 기구

크리프 변형중 미세조직의 변화를 관찰한 결과로부터 유추한 크리프 변형과 조직 변화와의 관계를 그림 10에 모식적으로 나타내었다. 템퍼링 상태에서는 래스 경계에 미세한 석출물이 연결되어 석출하고 있고 래스 내부에 많은 전위들이 존재하고 있었다. 크리프 변형 시에 이러한 석출물들이 전위의 이동을 효과적으로 억제하여 마르텐사이트의 회복을 억제함으로서 크리프 변형을 저연시킨다(그림 10a). 그러나 크리프 변형이 진행되면서 래스 경계를 따른 용질원자의 확산이 증가하면서 석출물이 조대화되어 전위의 이동억제 효과가 약해지면 래스 내부에 존재하던 전위의 이동이 쉬워져 마르텐사이트의 회복이 급격히 일어나게 된다. 전위의 회복이 일어남에 따라 그림 8b에 나타난 바와 같이 래스 경계의 일부가 소멸되면서 래스 폭은 증가한다. 크리프 변형이 진행됨에 따라 이러한 래스 경계의 소멸이 더욱 많이 발생하면서 점차 래스 폭은 증가하게 된다. 이에 따라 크리프 변형이 가속된다. 이 상태가 3차 크리프이 시작되는 시점이다. 크리프 변형이 가속되어 전위의 이동이 용이해지면 전위를 통한 용질원자의 파이프 확산이 촉진되므로 석출물의 성장이 쉬워지게 된다. 이에 따라 석출물에 의한 전위의 이동 억제효과가 더욱 감소하게 되어 래스 폭의 성장이 가속된다. 결국 래스 폭의 성장으로 기지 강도가 어느 임계값 이하로 되면 최종 파단이[15] 일어난다(그림 10c).

마르텐사이트 조직의 강화기구는 석출강화, 고용강화, 그리고 래스 폭으로 구분할 수 있는데, 크리프 변형중에 세 가지가 서로 연관성을 가지고 변화하는데 가해진 응력하에서 래스 폭이 어느 임계값에 도달하면 크리프 파단이 일어나므로[14] 주어진 온도와 응력에서 래스 폭이 임계값으로 성장하는 것을 억제해야 한다. 래스 폭의 성장이 석출물의 성장에 의해 제어되므로, 우수한 크리프 파단 특성을 갖는 재료의 개발을 위해서는 크리프 변형 조건에서 매우 안정한 석출물 형성이 중요한 인자가 될 것이다. Laves상이나 M₆C 등 성장속도가 빠른 석출물의 형성을 최대한 억제하고, 주 석출물인 M₂₃C₆의 안정성을 향상시키고, 또한 탄화물보다는 보다 안정한 탄질화물이나 질화물을 형성시키는 방안이 모색되어야 할 것으로 보인다.

4. 결론

10Cr-Mo강의 크리프 변형 중 석출물과 래스 폭의 변화 및 고용합금원소의 분배를 관찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 고온에서의 크리프 변형에 따라 석출물이 성장하였으며, 이에 따라 석출물의 전위이동 억제 효과가 감소하여 전위의 이동이 용이해져 마르滕사이트 래스 폭이 증가하였다. 크리프 변형 시간에 따라 석출물의 성장을 거의 일정한 속도를 유지하고 있었다. 반면에 래스 폭은 3차 크리프 이전에는 크리프 변형 시간에 따라 직선적으로 증가하였으나 3차 크리프 영역에서는 래스 폭의 성장이 가속되는 경향을 보이고 있어 래스 폭의 성장과 크리프 변형이 잘 대응하고 있었다.
2. 래스 폭의 성장이 석출물의 성장에 의해 제어되므로, 우수한 크리프 파단 특성을 갖는 재료의

개발을 위해서는 크리프 변형 조건에서 매우 안정한 석출물을 형성할 구체적인 방안이 모색되어야 할 것으로 보인다.

3. 크리프 파단 강도를 향상시키기 위해 첨가한 W은 장시간 크리프 변형시 그 효과를 상실하게 되므로 W 첨가에 의한 크리프 특성 향상은 재고되어야 할 것으로 생각된다.

후기

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발중장기연구개발사업 중 원자력재료기술개발/노심재료 및 종합데이터 베이스 구축 과제의 일부분으로 수행한 것입니다.

REFERENCES

1. A.L. Pitner, S.L. Hecht and R.G. Trenchard, WHC-SA-1967-FP, (1993)
2. F.A. Smidt, Jr. et al., ASTM STP 611, 227 (1967)
3. K. Ehrlich and S. Kelzenberg, H.D. Rohrig, L. Schafer and M. Schirra, J. of Nucl. Mater., **212–215**, 678 (1994)
4. G.J. Butterworth, K.W. Tupholme, J. Orr and D. Dulieu, CLM-R264 (1986)
5. Sung Ho Kim, Woo Seog Ryu and Il Hiun Kuk, J. Korean Nuclear Society, **31**, 561 (1999)
6. J. Cermak et al., Kov. Mater., **18**, 537 (1980)
7. G. Eggeler, J.C. Earthman, N. Nilsvang and B. Ilschner, Acta Metall., **37**, 49 (1989)
8. F. Abe, T. Noda, H. Araki and S. Nakazawa, J. Nucl. Mater., **179–181**, 663 (1991)
9. A. Orlova, J. Bursik, K. Kucharova and V. Skelenicka, Microstructural Stability of Creep Resistance Alloys for High Temperature Plant Applications, ed. by A. Strang, J. Cawley and G.W. Greenwood, The Institute of Materials, London 89 (1998)
10. P.J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec and A. Czyska-Filemonowicz, Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, ed. by A. Strang, D.J. Gooch, The Institute of Materials, London 135 (1997)
11. G. Eggeler, Acta Metall., **37**, 3225 (1989)
12. H. Chikwanda, A. Strang and M. McLean, Proc. of Materials for Advanced Power Engineering, Vol. a, Part 1, 291 (1994)
13. G. Eggeler, J. Hald, M. Cans and J. Phillips, Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, ed. by B. Wilshire and R.W. Evans, The Institute of Materials, London, 527 (1993)
14. P. Polcik, S. Straub, D. Henes and W. Blum, Microstructural Stability of Creep Resistance Alloys for High Temperature Plant Applications, ed. by A. Strang, J. Cawley and G.W. Greenwood, The Institute of Materials, London, 405 (1998)
15. G. Glover and C.M. Sellars, Metall. Trans. A, **4A**, 765 (1973)

Table 1 Chemical composition of 10Cr–MoW steel

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	N
10Cr–MoW	0.18	0.09	0.47	0.42	9.87	0.49	0.20	0.20	2.01	0.02

Table 2 Weight percent of precipitates during creep deformation

	As-tempered	1000hr	1500hr	2000hr	2500hr
wt.%	3.23	3.69	4.49	4.8	4.85

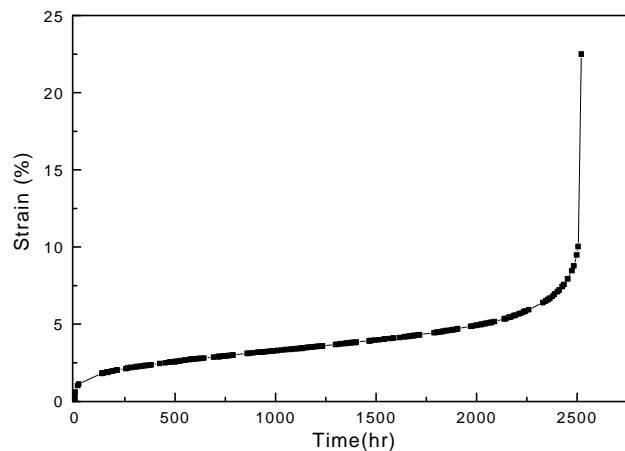


Fig. 1 Creep curve ($\sigma = 195\text{MPa}$, 600°C)

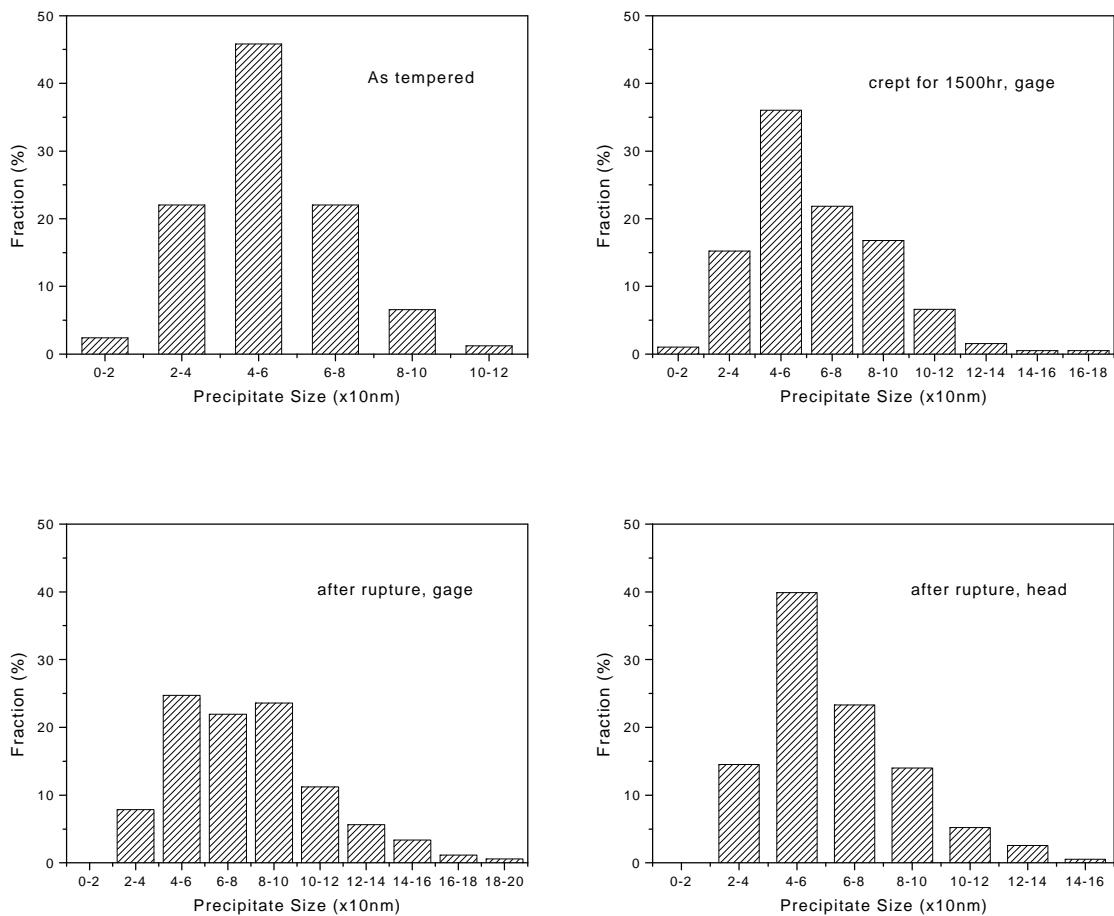


Fig. 2 Change of precipitates size distribution during creep deformation

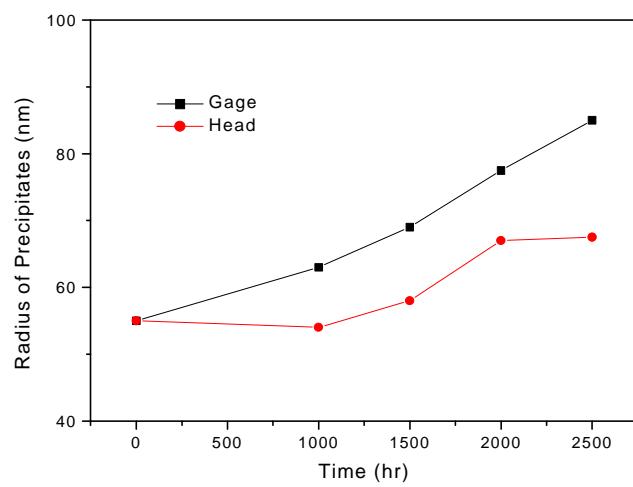


Fig. 3 Variation of precipitates size with creep deformation

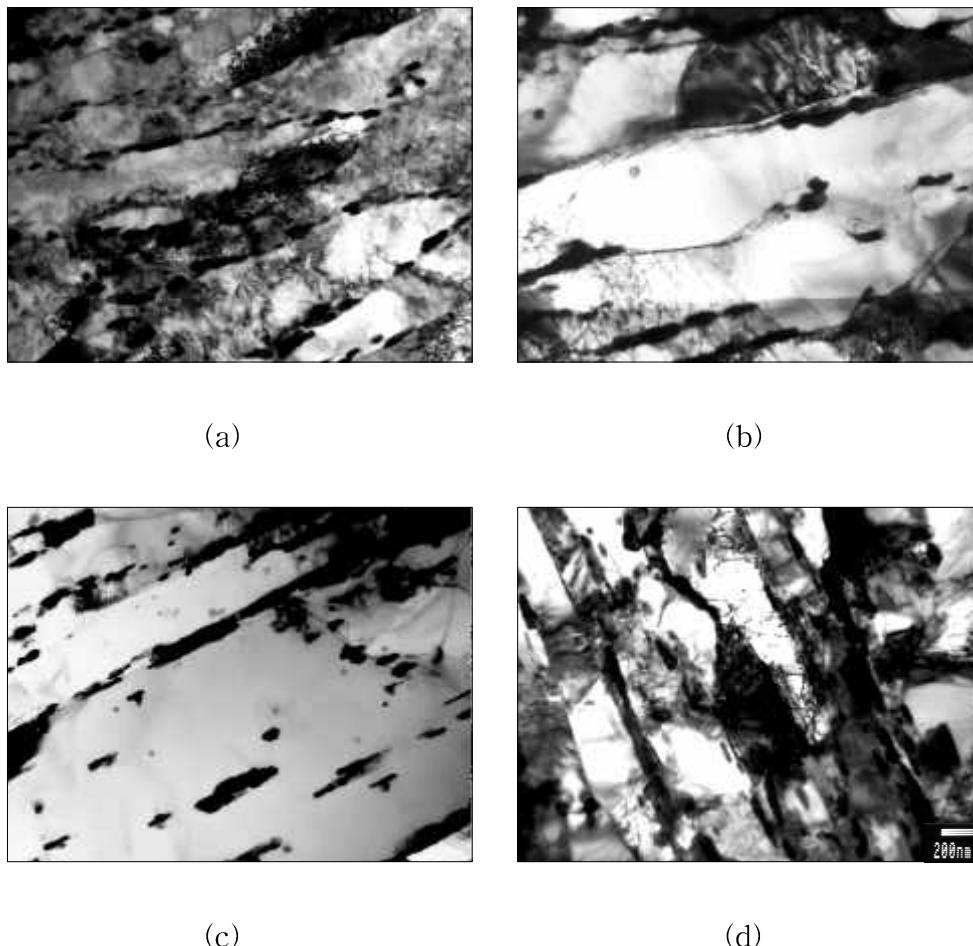


Fig. 4 TEM microstructure of 10Cr-MoW steel (a) as tempered
(b) crept for 1500hr, gage (c) ruptured, gage (d) ruptured,
threaded end

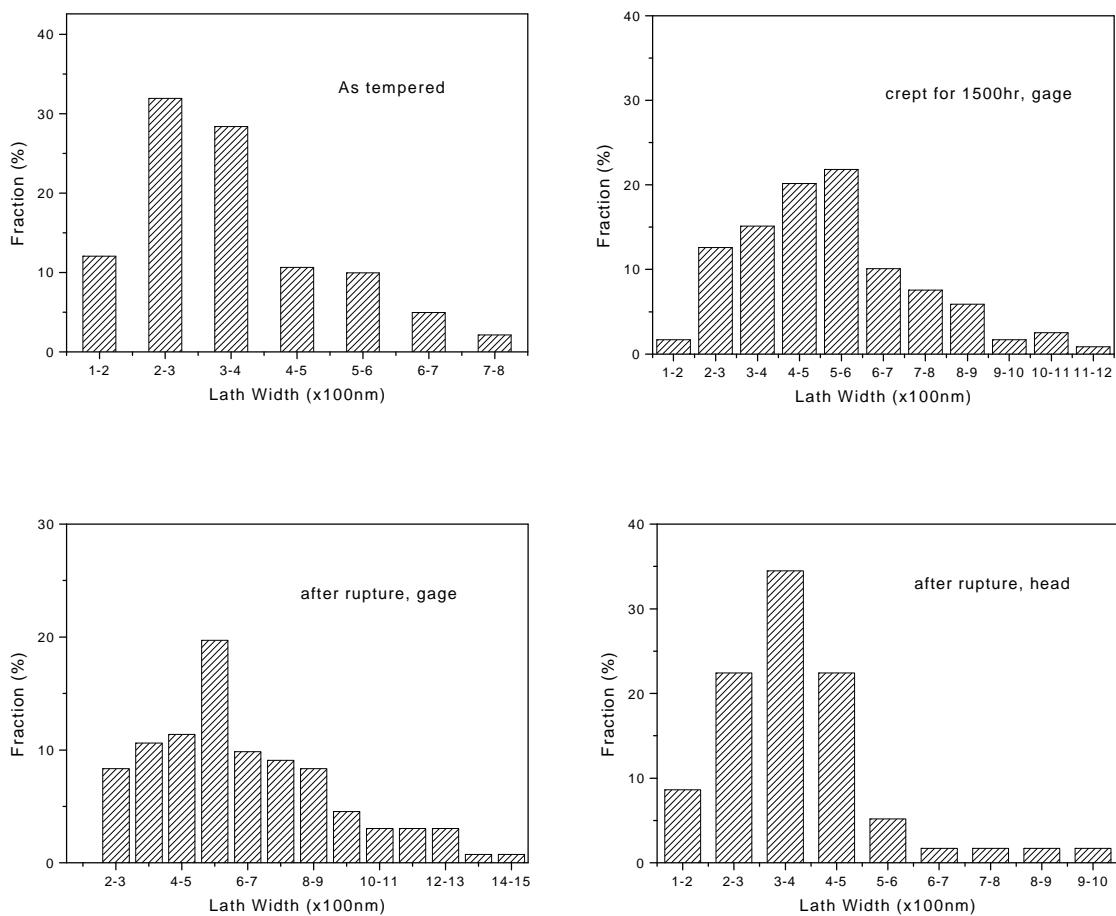


Fig. 5 Change of size distribution of lath width during creep deformation

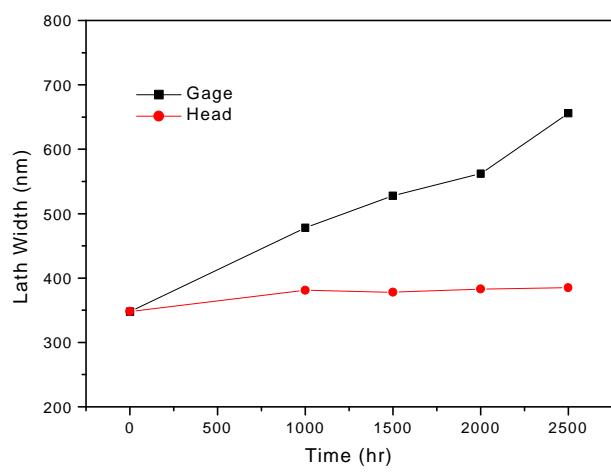


Fig. 6 Variation of lath width with creep deformation

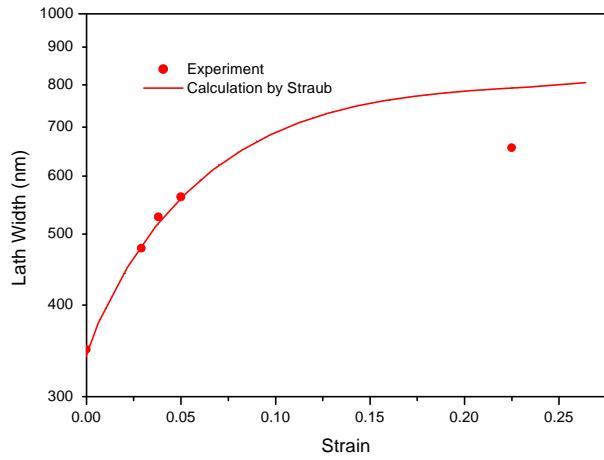


Fig. 7 Martensite lath width as a function of strain

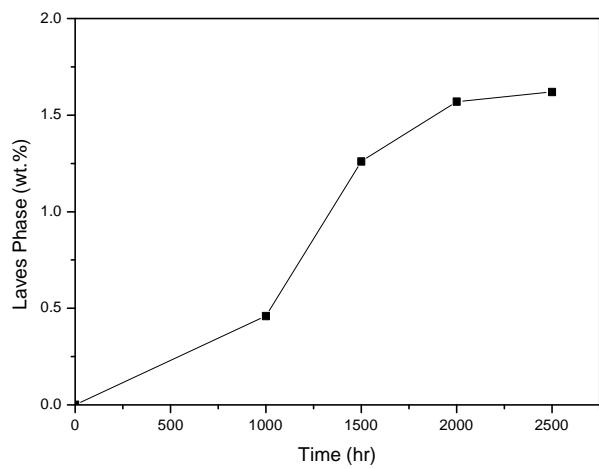


Fig. 8 Content of Laves phase precipitated
during creep deformation

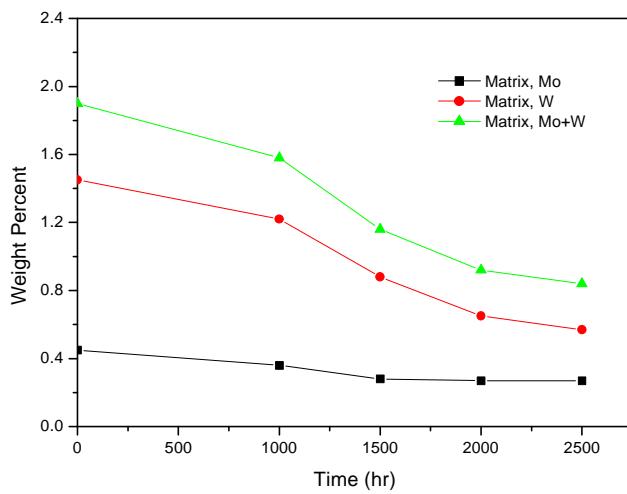


Fig. 9 Change of Mo and W concentration in matrix during creep deformation

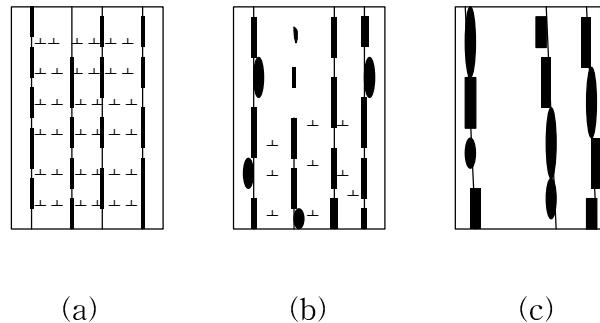


Fig. 10 Schematic illustration showing the microstructural change during creep deformation (a) after tempering (b) before tertiary creep (c) after rupture