2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

고Cr강의 크리프 및 충격 특성에 미치는 합금원소의 영향

The Effect of Alloying Elements on the Creep and Impact Properties of High Cr Steels

김성호, 송병준, 류우석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

고Cr강의 충격인성의 감소를 최소화시키며 크리프 파단 강도를 향상시키기 위한 방안으로 Mo의 일부를 텅스텐으로 대체한 강과, 질소 함량을 0.02wt.%에서 0.05wt.%로 증가시킨 강을 제조하여 크리프 및 충격 특성의 변화를 평가하였다. 텅스텐과 질소 첨가로 충격 특성의 큰 감소 없이 크리프 파단 강도가 크게 향상되었으며, 최소 크리프 속도는 텅스텐과 질소 첨가로 감소하였다. 텅스텐과 질소 첨가로 미세조직의 열적 안정성이 증가하여 크리프시 아결정립과 석출물의 성장을 억제하여 기지의 연화가 감소하는 효과가 나타났으며, 특히 텅스텐 첨가강에서는 크리프시에 100-200nm 크기의 Laves상이 석출하여 전위의 이동을 억제함으로서 크리프 파단 강도가 향상된 것으로 판단된다. 그러나 텅스텐을 첨가한 강을 600°C에서 5000시간 시효시키면 충격 특성의 급격한 저하가 나타나고 있으므로, 장시간 크리프 시험과 시효 시험을 통하여 Laves상의 조대화가 크리프 특성과 충격인성에 미치는 영향을 정확히 평가할 필요가 있다. 한편 질소첨가량을 증가시킨 경우에는 충격특성의 감소가 크게 일어나지 않으면서 크리프 파단 응력의 향상이 얻어지고 있어, 이에 대한 명확한 원인 규명을 위해서 질소 함량을 더욱 증가시킨 시편의 충격과 크리프 특성 연구가 필요하다.

Abstract

The effect of minor alloying elements on the creep and impact properties in high Cr steels has been studied. The addition of W and N increased the creep rupture strength without the decrease of the impact toughness. During deformation, growth of lath width and agglomeration of precipitates and precipitation of Laves phase occurred. These microstructural changes made the steels soften. The degree of softening was delayed by the addition of W and N. In W added steel, the Laves phase had a important role in increasing the creep rupture strength. But the impact toughness was rapidly degraded by the addition of W after aging at 600°C for 5000 hours. So it needs to evaluate more accurately the effect of Laves phase on creep and impact properties. In N added steel, V(C,N) was precipitated in lath boundary and interior of lath. The size of the precipitates was 20-50nm. The increase of creep rupture strength in N added steel may be due to the precipitate of the V(C,N). So it needs more test to clarify the effect of N on the creep and impact properties.

1. 서 론

고Cr 마르텐사이트강은 전력산업, 화학산업 그리고 석유산업에 널리 사용되는 재료이다. 특히 원자력 분야에서 고Cr강은 중성자 조사에 의한 void swelling 저항성이 매우 우수하여 액체금속로 노심재료로 사용하고 있으며[1,2], 또한 저 방사화 특성으로 인해 핵융합로 1차벽 재료로 고려되고 있다[3,4]. 탄화물 형성원소인 Cr, Mo, V, Nb등을 함유한 고Cr강은 creep 저항성뿐 아니라 고온에서 장시간 사용할 때에 우수한 내산화성과 내부식성등을 가지고 있다. 그러나 최근에는 가동온도를 높이고 사용 시간을 연장하기 위하여 충격인성을 유지하면서 creep 강도가 향상된 재료의 개발 요구가 높아지고 있다. 여러 합금 원소 중에 텅스텐은 철 기지 속에 고용되어 철원자의 자기확산을 억제함으로서 전위의 회복 및 재결정속도를 지연시키는 효과가 있으며, 또한 $M_{23}C_6$등 탄화물에 일부 고용되면 탄화물의 열적 안정성을 향상시켜 고온에서 장시간 유지 시에 탄화물의 성장을 억제시키는 효과가 있다[5]. 그리고 고Cr강에서 질소는 고용상태보다는 석출물로 존재하는데 탄화물보다는 질화물의 열적 안정성이 더 우수하므로 질소 첨가가 미세조직의 안정성과 템퍼링 저항성 향상에 효과적이다. 질소함량이 증가하면 M_2X 및 MX 석출물 함량이 증가하고 안정화되어 자유 전위의 이동을 효과적으로 억제할 수 있다[6].

이에 따라 본 연구에서는 고Cr강의 크리프 파단 강도의 향상을 위한 방안으로 질소를 0.045wt.% 첨가한 강과 Mo함량을 감소시키고 텅스텐을 2wt.% 첨가한 강을 제조하여 텅스텐과 질소 첨가에 따른 크리프 특성의 변화를 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

시험에 사용된 Cr강의 화학조성을 표 1에 나타내었다. C2강은 C1강에서 Mo 대신 W을 첨가한 강이며, C3강은 질소함량을 0.02wt.%에서 0.05wt.%로 증가시킨 강이다. 재료는 진공유도용해로에서 30kg 잉곳으로 제조하였으며, 1100°C에서 열간압연하여 최종 두께를 15mm로 하였다. 시편의 노말라이징은 1050°C에서 1시간 하였고, 템퍼링은 750°C에서 2시간 하였다. 각 열처리 후에는 공기 중에서 냉각하였다. 크리프 시편의 크기는 게이지 길이가 30mm, 직경이 6mm인 봉상으로 제조하였으며, 시편의 길이 방향이 압연방향과 평행하도록 하였다. 크리프 시험은 일정하중방식으로 공기 중에서 600°C에서 수행하였으며, 시편 게이지 부의 온도 편차를 ±2°C 이내로 제어하였다. 크리프에 의한 시편의 연신 정도는 시편의 평행 부에 LVDT (Linear Variable Differential Transformers)를 부착하여 측정하였다. 시험 후 최소 크리프 속도 등을 측정하였다. 크리프 전후의 미세조직 변화는 주사전자현미경과 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 그리고 샤피충격시험기를 이용하여 ASTM E23에 따라 충격시험을 하였다. 충격시험 시편은 45°V-노치 (10x10x55mm) 형태로 만들었으며, 충격시편의 길이 방향이 압연방향에 평행하게 채취하였다. V-노치는 L-T 면에 만들었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 크리프 파단 특성

그림 1은 응력-파단 시간의 관계를 나타낸 것이다. 600°C에서 크리프 시험한 결과를 보면 텅스텐을 첨가한 강에서 가장 높은 크리프 파단 응력을 보이고 있으며, C1강에 비해 같은 파단시간에서 약 30MPa정도 크리프 파단 응력이 증가하고 있었다. 질소 함량을 증가하였을 때에도 크리프 파단 응력이 상당히 개선되는 것을 볼 수 있다.

그림 2는 최소 크리프 속도와 응력과의 관계를 나타내었다. 동일한 응력 및 온도 조건에서 크리프 속도를 보면 텅스텐 첨가강이 가장 낮았고, C1강이 가장 높은 값을 보이고 있다. 결국 텅스

텐과 질소 첨가로 크리프 속도를 낮추어 크리프 수명을 길게 하고 있었다. 온도가 일정할 경우 응력과 최소 크리프 속도와의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\dot{\varepsilon}_m = A\sigma^n$$

여기서 A는 재료상수이고, n은 응력지수 또는 크리프 지수라 하는데 응력지수 n값에 의해서 크리프 발생기구를 추정할 수 있다. 본 연구 결과를 보면 600°C에서는 응력지수가 20 이상으로 높은 값을 나타내고 있었다. Weertman[7]은 전위의 상승에 의해 크리프 속도가 결정된다는 가정하에 응력지수를 계산하였을 때 n=4.5가 된다고 하였다. 그러나 다른 연구자들이 각기 다른 가정하에서 얻은 응력지수는 대부분 3으로 계산되었다. 그러나 실험적으로는 일부 고용체 합금에서만 응력지수 3이 관찰되고, 순금속을 비롯한 대부분의 단상합금에서는 응력지수가 5 혹은 그 이상으로 측정되고 있으며, 고Cr강에서는 19정도의 높은 값을 가졌다[8]. 이러한 불일치를 설명하기 위해 back stress 개념이 도입되었으며, Derby와 Ashby[9]는 이론적인 응력지수 3을 그대로 받아들인 채 재료내부의 threshold stress 값을 고려하면 겉보기 응력지수가 실험적으로 관찰되는 5이상이 될 수 있음을 보였다. n값은 크리프 강화에 기여하는 석출물의 열적 안정성과 고용강화효과가 얼마나 지속되는 가에 따라 변화한다.

그림 3은 Larson-Miller 인자에 따른 크리프 파단 강도를 나타낸 것이다. 세 가지 강에서 비슷한 변화 경향을 보이고 있으며, 텅스텐과 질소를 첨가한 강에서 높은 크리프 파단 강도를 나타내고 있었다. 이 그림에서 600°C에서 10^5시간 크리프 파단 강도를 예측하면, 텅스텐 첨가강에서는 약 124MPa이고, 질소 첨가강에서는 116MPa, 그리고 C1강에서는 85MPa로 예상되어 질소와 텅스텐 첨가로 크리프 파단 강도가 크게 향상된 것으로 기대되나, 정확한 예측을 위해서는 더 많은 결과가 필요할 것으로 보인다.

3.2 크리프 후 미세조직 변화

그림 4는 600°C에서 1000시간 정도 크리프 시험한 후에 게이지부에서 시편을 채취하여 TEM으로 마르텐사이트 조직 변화를 관찰한 것이다. 크리프 시험전 조직을 보면 템퍼링 상태에서 미세조직에서는 큰 차이가 없었다. 오스테나이트 입자크기, 마르텐사이트 래스폭, 아결정립의 생성 및 성장 등에서 차이를 보이지 않고 있었다. 다만 텅스텐 첨가강에서는 석출물내에 텅스텐이 함유되어 있어, 석출물의 열적 안정성이 향상될 것으로 기대된다. 크리프 시험 후에 응력을 받은 게이지부에서의 미세조직을 보면 아결정립이 상당히 성장하고 있음을 볼 수 있다. 텅스텐 첨가강에서는 마르텐사이트 래스 형태가 일부 존재하고 있는 반면에 C1강에서는 래스 형태가 거의 사라지고 등축의 조대한 아결정립이 생성되고 있었다.

그림 5에는 템퍼링 상태와 600°C에서 크리프 시험한 시편의 게이지 부분에서 석출물 변화를 나타내었다. 템퍼링 상태에서 주 석출물은 $M_{23}C_6$였다. 1000시간 정도 크리프 시험을 한 후에 석출물의 크기를 보면 석출물들이 조대해진 것을 관찰할 수 있었다. 특히 C1강에서 석출물의 성장이 더 많이 일어나고 있어, 석출물내에 텅스텐이 포함됨으로서 석출물이 보다 안정화된 것으로 보인다. 600°C에서 크리프 시험한 경우에 텅스텐을 첨가한 시편에서는 100-200nm 정도의 크기를 갖는 $(Fe,Cr)_2(Mo,W)$의 Laves상이 석출하고 있었다. C1강과 질소를 첨가한 강에서도 Laves상이 석출하기는 하나 그 양은 매우 적었다. Laves상은 크리프 초기에 약 100nm 크기로 생성되나 장시간 크리프에서는 약 500-1000nm 정도로 성장한다[10,11]. Laves상의 핵생성속도는 $M_{23}C_6$에 비해 느리나 $M_{23}C_6$의 성장이 완료된 후에도 기지내 Mo와 W이 고갈될 때까지 오랜 시간 성장하여 조대한 입자로 된다. 따라서 크리프 초기에 생성된 100-200nm 크기의 작은 Laves상은 전위의 이동을 효과적으로 억제하여 크리프 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있으나, 장시간 크리프에서는 Laves상이 ~1000nm로 성장하여 오히려 크리프 파단 강도를 감소시킨다[12]. 또한 Laves상의 석

출로 고용강화 원소인 Mo와 W이 고갈되어 기지의 강도가 감소하여 크리프 파단 강도가 감소할 것이다.

마르텐사이트강에서 크리프 파단은 공공의 생성과 성장에 의해 일어나는데 공공의 성장은 단독으로 일어나지 않고 주위 기지의 크리프와 같이 일어난다. 마르텐사이트강의 크리프에서 석출물과 아결정립의 성장, 즉 미세조직의 안정성이 크리프 속도에 영향을 미친다. 석출물은 자유 전위나 저 에너지 전위배열인 아결정립과 상호작용을 하여 크리프 속도를 변화시킨다. 전위 크리프에서 아결정립은 전위의 이동을 방해하는 장벽으로 작용하고, 석출물은 아결정립계 network을 안정화시켜 아결정립계의 이동을 방해한다. 크리프 파단 강도는 석출물에 고착된 전위의 이동에 의한 전위조직의 회복 및 재결정 속도에 의해 결정되고, 전위를 고착하고 있는 석출물은 전위를 통한 pipe 확산을 통해 성장하므로 전위 회복과 석출물의 성장은 상호 연관이 있다. 본 연구 결과 텅스텐 첨가강에서 크리프 파단 강도의 향상은 텅스텐이 아결정립과 석출물의 성장을 지연시켜 기지의 연화를 억제하고, 또한 새로운 석출물인 Laves상을 석출시켜 전위의 이동을 방해하였기 때문인 것으로 보인다. 그리고 질소 함량을 증가시킨 강에서는 탄화물 보다는 탄질화물이 형성될 것인데, 탄화물 보다는 탄질화물의 형성 엔탈피가 크므로 고온에서 장시간 유지시 열적 안정성이 우수하게 된다. 또한 질소 함량을 증가시킨 강에서는 C1강에서는 잘 관찰되지 않는 5 20 nm크기의 미세한 석출물들이 래스경계와 특히 내부에 석출되어 있었으며, 이것들이 자유전위와 반응하여 분포되어 있었다. 이러한 미세한 석출물은 EDS 분석결과 V을 함유하고 있으며, 특히 질소 첨가강에서 주로 관찰되는 것으로 보아 V(C,N)으로 판단된다. 이와 같은 미세한 석출물들로 인해 전위의 이동이 어렵게 되고, 보다 안정한 탄질화물을 형성함으로서 질소 첨가강에서 크리프 파단 응력이 증가한 것으로 보인다.

3.3 충격 특성

그림 6에 있는 충격특성 시험결과를 나타내었다. upper shelf 에너지는 C1강이 225J이었고, 텅스텐과 질소를 첨가한 강에서는 거의 차이가 없이 168J로 나타났다. 그림에서 연성-취성 천이온도는 C1강이 -65 ℃였고, 텅스텐과 질소를 첨가한 강이 -30 ℃로 모든 시편에서 낮은 천이 온도를 나타내었다. 이 값은 9 12Cr합금에서 V.K.Sikka13)등이 제안한 기준인 충격흡수에너지가 68J일때의 온도(T_{68J})가 10 ℃를 넘지 않아야 하고, upper-shelf 에너지는 적어도 136J이 되어야 한다는 기준을 만족하는 우수한 충격특성을 보여주고 있다. 고온에서 장시간 유지시에 충격특성의 변화를 관찰하기 위하여 600℃에서 5000시간 시효시킨 후에 상온 충격시험 결과를 표 2에 나타내었다. 텅스텐 첨가강은 충격흡수에너지가 시효 전에는 147J로 높은 값을 가졌으나 시효 후에 72J로 약 51%가 감소하였다. 한편 C1강과 질소를 0.05wt.% 첨가한 강은 600°C에서 5000시간 시효 처리하였을 때에도 상온에서의 충격흡수에너지가 각각 204J과 152J에서 176J과 133J로 약 13% 정도만 감소하였다. 이러한 결과는 Laves상의 석출과 관련이 있을 것으로 보인다. 그림 4에는 나타난 바와 같이 600°C에서 크리프 시험할 때, 텅스텐이 포함된 강에서는 조대하고 많은 Laves상이 석출하고 있어, 이것이 충격특성을 크게 악화시킨 것으로 생각된다. 위의 결과에서 텅스텐을 첨가한 강에서는 고온에서 10^5 이상의 장시간 유지 시에 Laves상의 조대화로 충격 인성이 크게 악화될 것으로 예상된다.

4. 결 론

고Cr강의 충격인성의 감소를 최소화하며, 크리프 파단 강도의 향상을 위해 Mo의 일부를 텅스텐으로 대체한 강과, 질소 함량을 증가시킨 강으로 크리프 및 충격 특성의 변화를 평가하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 텅스텐과 질소 첨가로 충격 특성의 큰 감소 없이 크리프 파단 강도가 크게 향상되었으며, 최소 크리프 속도는 텅스텐과 질소 첨가로 감소하였다.
2. 텅스텐과 질소 첨가로 미세조직의 열적 안정성이 증가하여 크리프시 아결정립과 석출물의 성장을 억제하여 기지의 연화가 감소하는 효과가 나타났으며, 특히 텅스텐 첨가강에서는 크리프시에 100-200nm 크기의 Laves상이 석출하여 전위의 이동을 억제함으로서 크리프 파단 강도가 향상된 것으로 판단된다.
3. 그러나 텅스텐을 첨가한 강의 경우에 5000시간 시효에서 충격 특성의 급격한 저하가 나타나고 있으므로, 장시간 크리프 시험과 시효 시험을 통하여 Laves상의 조대화가 크리프 특성과 충격인성에 미치는 영향을 정확히 평가할 필요가 있다.
4. 한편 질소첨가량을 증가시킨 경우에는 충격특성의 감소가 크게 일어나지 않으면서 크리프 파단 응력의 향상이 얻어지고 있어, 이에 대한 명확한 원인 규명을 위해서 질소 함량을 더욱 증가시킨 시편의 충격과 크리프 특성 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 과기부에서 시행한 원자력중장기연구개발사업중 원자력재료기술개발/노심재료 및 종합데이터베이스구축과제의 일부분으로 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

1. A.L. Pitner, S.L. Hecht and R.G. Trenchard : WHC-SA-1967-FP (1993)
2. F.A. Smidth, Jr. et al. : ASTM STP 611 (1967) 227
3. K. Ehrlich and S. Kelzenberg, H.D. Rohrig, L. Schafer and M. Schirra : Journal of Nuclear Materials, 212-215, (1994) 678
4. G.J. Butterworth, K.W. Tupholme : J. Orr, and D. Dulieu : CLM-R264 (1986)
5. J. Cermak et al., Kov. Mater. : 18, (1980) 537
6. J. Hald and Z. Kubon : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, A. Strang & D.J. Gooch(Ed.) The Institute of Materials, (1997) 159
7. J. Weertman : J. Appl. Phys. 26 (1955) 1213
8. Ryu, Seog-Hyeon : Ph. D. Thesis, KAIST, Taejon, Korea (1998)
9. B. Derby and M.F. Ashby : Scripta Metall., 18 (1984) 1079
10. R.W. Vanstone, H. Cerjak, V. Folodyna, J. Hald, and K. Spiradek : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels : A. Strang(Ed.), The Institute of Materials, Cambridge, (1997) 93
11. B. Nath, E. Metcalfe, and J. Hald :Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels : A. Strang(Ed.), The Institute of Materials, Cambridge, (1997) 123
12. J. Hald and Z. Kubon : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels : A. Strang(Ed.), The Institute of Materials, Cambridge, (1997) 159
13. V. K. Sikka, C. T. Ward and K. C. Thomas : Ferric Steels for High-Temperature

Applications, Ashok k. Khare(Ed.) American Society for Metals, Ohio (1983) 65

Table 1 Chemical composition of high Cr steels (wt.%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	N
C1	0.15	0.10	0.45	0.46	9.79	1.23	0.20	0.18	-	0.02
C2	0.18	0.09	0.47	0.42	9.87	0.49	0.20	0.20	2.01	0.02
C3	0.15	0.08	0.48	0.50	10.0	1.28	0.20	0.20	-	0.045

Table 2 Impact test results after aging at 600°C for 5000 hours

	Before Aging	After Aging
C1	204 J	176 J
C2	147 J	72 J
C3	152 J	133 J

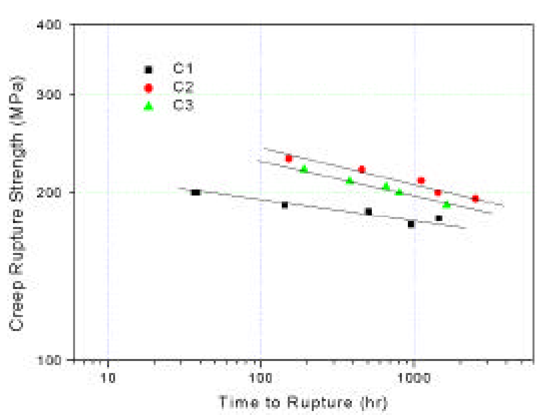


Fig. 1 Creep rupture strength

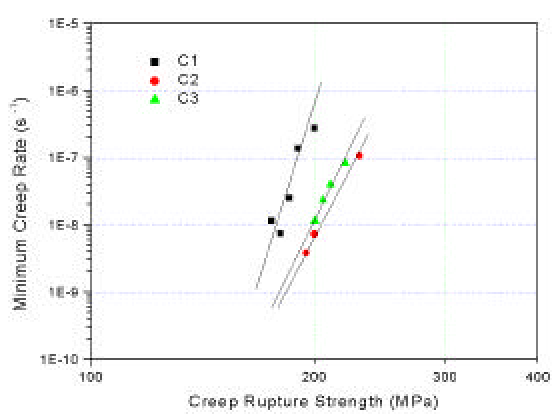


Fig. 2 Minimum creep rate

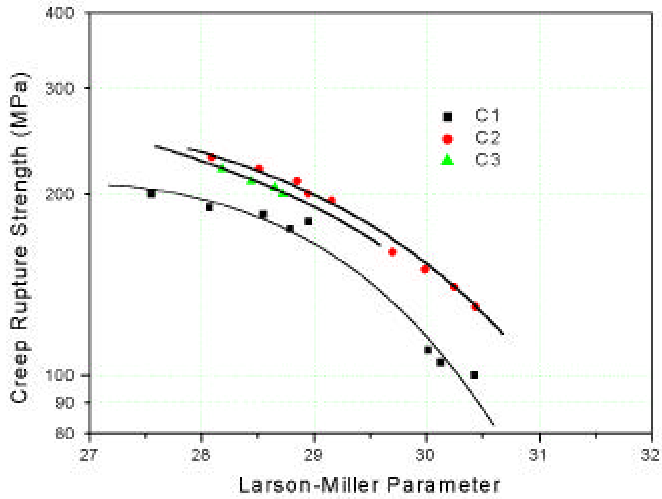
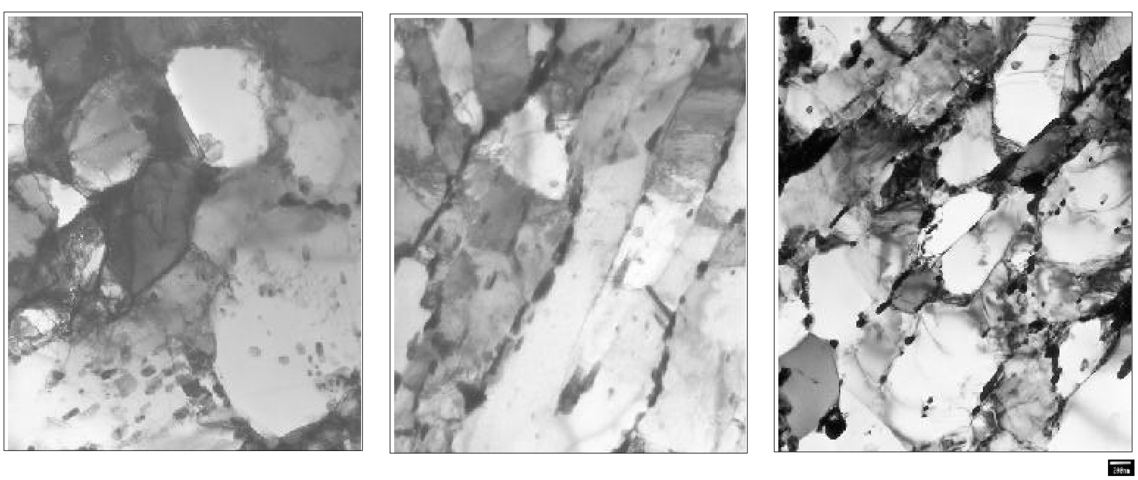
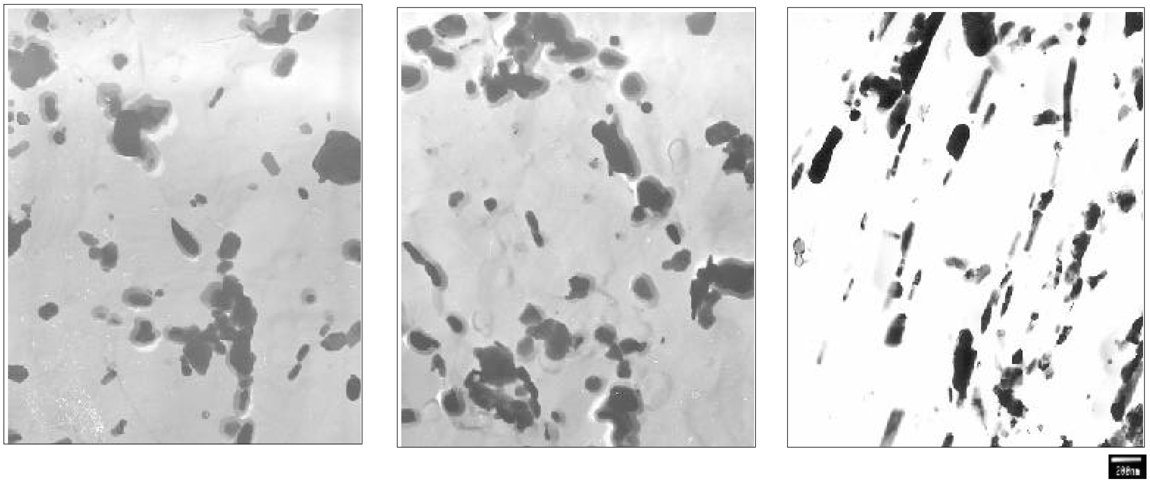


Fig. 3 Larson-Miller parameter



(a) (b) (c)

Fig. 4 Microstructure after creep at 600°C (a) C1 (t_f=957hr) (b) C2 (t_f=1114hr) (c) C3 (t_f=801hr)



(a) (b) (c)

Fig. 5 Precipitates morphology after creep at 600°C (a) C1 (t_f=957hr) (b) C2 (t_f=1114hr) (c) C3 (t_f=801hr)

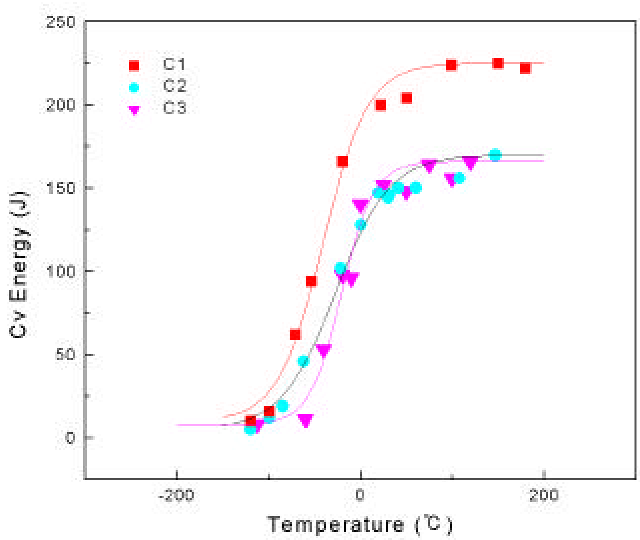


Fig. 6 Impact test results