

저 방사화 HT9강의 열처리에 따른 탄화물 거동

Carbide Precipitation during Heat Treatment of Low Activation

HT9 Steel

김성호, 국일현, 류우석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

12Cr-1MoVW강의 노말라이징 처리에 따른 탄화물의 분해거동과 템퍼링 처리에 따른 탄화물의 석출거동을 연구하였다. 노말라이징시에 $M_{23}C_6$ 탄화물의 분해는 Cr이 우선적으로 확산함으로서 일어났다. 낮은 템퍼링 온도에서 생성된 M_3C 의 화학조성은 기지의 화학조성과 비슷하나 템퍼링 시간/온도가 증가함에 따라 M_3C 내 Cr 함량이 증가하고, Fe 함량은 감소하여 600°C에서 2시간 템퍼링하였을 때 Cr/Fe 비가 1.5 정도로 되었다. 반면에 $M_{23}C_6$ 는 템퍼링 온도/시간이 증가함에 따라 $M_{23}C_6$ 내 Cr 함량은 점차 감소하고, Fe 함량은 점차 증가하는 경향을 보였으며, Mo+W+V 함량은 큰 변화가 없었다.

Abstract

The carbide dissolution kinetics and precipitation reactions in 12Cr-1MoVW steel were studied. Transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, electrolytic extractions, and hardness measurement were used to determine the types, amounts, chemical compositions, and effects of precipitates formed as a function of the heat treatment. Dissolution of the $M_{23}C_6$ carbide was occurred by the diffusion of chromium atoms. The carbide precipitation was essentially complete after two hours at 650°C. The chemical composition of M_3C formed at low tempering temperature is similar to the base material, but the increase of chromium content and decrease of iron content in M_3C are occurred with increasing the tempering temperature and time. On the other hand the decrease of chromium content and increase of iron content in $M_{23}C_6$ are occurred with increasing

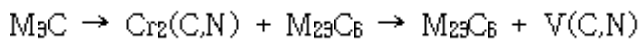
the tempering temperature and time.

1. 서론

고Cr 마르텐사이트강은 전력산업, 화학산업 그리고 석유산업에 널리 사용되는 재료이다. 특히 액체금속로 노심재료 및 증기발생기 전열관재료로 사용되고 있으며, 최근에는 핵융합로 1차벽 후보재료로 고려되고 있다.

탄화물 형성원소인 Cr, Mo, V등을 함유한 고Cr강은 creep 저항성뿐 아니라 고온에서 장시간 사용할 때에 우수한 내산화성과 내부식성등을 가지고 있다. 그러나 최근에는 가동 온도를 높이고 사용 시간을 연장하기 위하여 creep 강도가 향상된 재료의 개발 요구가 높아짐에 따라 미세조직의 안정성에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 미세조직의 안정성은 탄화물의 성장속도, 템퍼드 마르텐사이트의 재결정, 그리고 페라이트 입자의 성장에 의존한다. 그 중에서도 템퍼링시에 생성된 탄화물이 가장 중요한데 이 탄화물들이 안정하여 시간이 지남에 따라 성장하지 않는 것이 바람직하다¹⁾. 12Cr강에 대해서 템퍼링에 따라 석출되는 탄화물의 종류에 대한 연구는 많이 수행되었으나^{1,2)}, 석출한 탄화물의 화학 조성 변화에 대한 체계적인 연구는 거의 없는 실정이다.

0.1C-12Cr-0.02N강에서 템퍼링처리에 따른 석출순서는 다음과 같다³⁾.



Nb이 첨가된 강에서는 NbC가 매우 높은 온도에서도 안정하므로 노말라이징 후에도 완전히 분해되지 않고 잔류하여 저온에서의 템퍼링에서도 석출상으로 존재한다. 12Cr강에서 평형상은 $M_{23}C_6$ 와 MX이고, 준 평형상은 M_3C , $Cr_2(C,N)$ ³⁾이다. 위와 같은 석출순서는 침입형과 치환형 용질원자의 확산에 의해 결정된다. 12Cr강에서 평형상인 $M_{23}C_6$ 는 입계에 석출하여 아결정립의 성장을 지연함으로써 creep 강도를 향상시키고⁴⁾, MX는 입내에 석출하여 자유 전위의 이동을 억제함으로써 creep 강도를 향상시킨다⁵⁾.

이에 따라 본 연구에서는 12Cr-1MoVW강에서 노말라이징 온도에 따른 탄화물의 분해 거동과 템퍼링 온도에 따른 마르텐사이트내 탄화물의 석출거동 및 석출한 탄화물의 화학 조성 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

시험에 사용된 12Cr-1MoVW강은 진공유도용해에 의해 제조하였으며, 이후 잉곳을 아르곤 분위기에서 1150°C까지 가열한 뒤 2시간 동안 유지한 후 열간압연하여 최종 두께가 4mm인 판재를 제조하였다. 12Cr-1MoVW강의 화학조성은 표 1과 같다. 12Cr-1MoVW강

은 Cr 함량을 12wt.%로 하고, 고용강화원소로서 템퍼링 저항성을 향상시키는 몰리브덴과 텅스텐을 각각 1.0 wt.%, 0.5wt.% 첨가하였다. 그리고 석출강화원소인 바나듐과 나이오븀을 각각 0.3wt.%, 0.02wt.% 첨가한 합금이다. 열처리는 진공 튜브로를 이용하였다. 탄화물의 분해거동을 관찰하기 위하여 노말라이징은 900°C부터 1050°C까지의 온도에서 1시간 동안 하였으며, 노말라이징 후에 공기 중에서 냉각하였다. 그리고 탄화물 석출거동을 관찰하기 위하여 템퍼링은 400°C부터 850°C의 온도범위에서 0.5시간부터 10시간 수행하였다. 템퍼링 후에도 마찬가지로 공기 중에서 냉각하였다. Thin foil 및 carbon extraction replica를 만든 후 TEM을 이용하여 열처리 조건에 따른 탄화물 종류 및 형상 등의 변화를 관찰하였으며, EDS를 이용하여 탄화물의 분해 및 석출시에 탄화물내 화학 조성 변화를 각 탄화물에 대해 20회 정도 측정하였다. 또한 10% 염산 + 90% 메틸알코올에서 100mA/cm²의 전류를 흘려주며, 전기 화학적으로 탄화물을 분리 추출하여 탄화물의 무게 분율을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 탄화물 분해

그림 1은 노말라이징 후의 탄화물 조직을 TEM으로 관찰한 결과로서 주 탄화물은 M₂₃C₆였다. 900°C에서 노말라이징하였을 때는 탄화물이 분해되지 않고 상당량 존재하고 있었으며, 950°C에서도 탄화물들이 완전히 분해되지는 않았다. 노말라이징 온도가 1000°C로 높아지면 대부분의 M₂₃C₆는 분해되었으나, 고온에서도 안정한 NbC는 일부 존재하고 있었다. 이 NbC는 1100°C까지도 완전히 분해되지 않고 석출하고 있었다. 그리고 노말라이징한 조직에서는 M₃C가 존재하는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 노말라이징 후 냉각속도가 느린 경우에 나타나는 autotempering에 의해 생성되는 것이다. 노말라이징 후에 공기 중에서 냉각하였기 때문에 M₃C가 형성된 것으로 보인다. 노말라이징 온도가 증가함에 따라 M₂₃C₆의 분해가 일어나면서 M₂₃C₆의 화학조성이 변화하는 것을 관찰하였다(그림 2). 그림에서 보면 M₂₃C₆내 Cr/Fe 비가 노말라이징 온도가 높아짐에 따라 점차 감소하였는데, 이 결과에서 M₂₃C₆내 Cr이 우선적으로 확산하여 빠져나가면서 탄화물의 분해가 일어나는 것으로 보인다.

탄화물 추출 결과를 보면 노말라이징에 따라 탄화물의 분해가 일어나 900°C에서는 노말라이징하였을 때는 2.5wt.%, 950°C에서 노말라이징한 경우에는 1.7wt.%로 무게 분율이 점차 감소하였다. 1000°C 이상에서는 NbC가 일부 존재하기는 하나 그 양이 너무 적어 전해 추출한 탄화물의 무게 분율은 거의 0으로 되었다. 이상의 미세조직 관찰과 탄화물

추출결과에서 12Cr-1MoVW강은 1000°C에서 2시간이면 대부분의 탄화물이 분해되는 것을 알 수 있었다.

3.2 탄화물 석출 거동

템퍼링 전 노말라이징 처리는 1050°C에서 2시간 하였다. 앞에서의 결과를 보면 이 노말라이징 처리 조건에서 $M_{23}C_6$ 는 거의 분해되고 일부 NbC만 존재한다. 템퍼링 온도를 증가시키며 석출하는 탄화물을 TEM 관찰을 통하여 정성 분석하였다. 550°C에서 2시간 템퍼링하였을 때까지는 마르텐사이트 래스 내부에 판상의 석출물과 구형의 석출물이 존재하는데 구형의 석출물은 노말라이징 후에도 분해되지 않고 잔류하던 NbC였다. 판상 석출물은 Fe-부화 상으로서 M_3C 였다. 12Cr강과 같이 Cr함량이 많은 재료에서는 M_3C 의 석출구동력이 매우 높아서 낮은 온도에서 템퍼링할 경우나 고온에서 템퍼링할 때는 템퍼링 직후에 M_3C 가 석출한다. M_3C 는 450°C 정도까지 존재하고 그 이상의 온도에서는 $Cr_2(C,N)$ 등이 석출하는 것으로 알려져 있으나¹⁾, 본 연구에서는 $Cr_2(C,N)$ 의 석출을 확인하지 못하였고, 대신에 판상의 M_3C 석출물이 600°C에서 2시간 템퍼링할 때까지 석출하고 있어 상당히 높은 템퍼링 온도에서도 M_3C 가 안정하게 존재하고 있는 것을 확인하였다(그림 3). 그림에서 보면 M_3C 는 30-50nm 정도의 작은 판상 석출물이 모여서 하나의 석출물을 이루고 있었다. 550°C에서 10시간 템퍼링할 때부터 마르텐사이트 래스 경계와 오스테나이트 입계에 $M_{23}C_6$ 가 석출하기 시작하였다. 600°C 이상에서 주 탄화물은 $M_{23}C_6$ 였으며, 그 외에 $V(C,N)$ 이 일부 석출하고 있었다. 그러나 $V(C,N)$ 의 석출량은 매우 적었는데, 이것은 12Cr-1MoVW강에 첨가된 질소함량이 0.01wt.% 이하로 매우 낮기 때문인 것으로 보인다. $V(C,N)$ 은 전위와 마르텐사이트 래스 경계에서 우선적으로 핵생성하거나 석출물/기지 계면에서 생성되기도 한다.

500-800°C 온도 범위에서 템퍼링한 후 전기 화학적으로 추출한 탄화물의 무게 분율을 그림 4에 나타내었다. 500°C에서 2시간 템퍼링할 때는 약 0.5wt.% 정도의 탄화물이 석출하고 있으나, 템퍼링 온도가 높아짐에 따라 탄화물 석출량이 증가하는데 특히, 600°C에서 2시간 템퍼링하였을 때 무게증가가 가장 크게 나타났다. 이것은 12Cr강의 주 탄화물인 $M_{23}C_6$ 의 석출이 관찰되는 온도와 일치하고 있었다. 650°C 이상이 되면 석출하는 탄화물의 무게 분율은 약 3wt.%로 거의 일정해지고 있다. 즉, 650°C에서 2시간 템퍼링에 의해 탄화물의 석출이 완료되는 것을 확인할 수 있었으며, 이 이상의 온도에서는 탄화물의 성장이 일어났다. 석출한 탄화물의 양은 탄소함량에 직접 비례하였다²⁾.

3.2.1 M₃C 탄화물 석출

템퍼링 온도와 시간을 하나의 인자로 나타내기 위하여 Holloman-Jaffe (Larson-Miller) 인자(P_T)를 이용하였다. 그림 5는 Holloman-Jaffe 인자에 따른 M₃C내 화학조성 변화를 나타내었다. 마르텐사이트를 낮은 온도에서 템퍼링할 때에 가장 먼저 석출하는 M₃C는 핵 생성 없이 변위 기구에 의해 형성된다^{b-b)}. M₃C의 석출속도에 비하여 Fe나 다른 치환형 원자의 확산속도가 매우 느리기 때문에 탄소가 적당한 위치로 확산하고, 페라이트 격자에 변형이 일어남으로 인하여 M₃C가 석출한다. 초기에 생성된 M₃C의 화학조성은 합금의 화학조성과 거의 같다. 즉 M₃C의 Fe 원자에 대한 치환형 용질원자의 비가 마르텐사이트 기지에서의 값과 같은데, 이것은 M₃C가 의사평형 변태에 의해 급속히 성장하기 때문이다^{b)}. 따라서 초기에 형성된 M₃C는 평형조성을 갖지 못한다. 템퍼링이 진행됨에 따라 M₃C와 기지 사이에 평형인 방향으로 용질원자의 재분배가 일어나므로 M₃C의 화학조성은 크게 변한다. 본 연구 결과를 보면, M₃C의 M에는 Fe외에 Cr이 상당량 포함되어 있고, 또한 Mo, W, V도 포함되어 있었다. M₃C는 600°C에서 2시간 템퍼링 할 때까지 석출하고 있는데, P_T 가 15.7일 때까지는 화학조성의 변화가 거의 없었다. 이때 화학조성은 Fe가 81at.%, Cr이 16at.% 정도이고, 그 외에 Mo+W+V이 약 3at.%이었다. 초기에 생성된 M₃C는 평형조성이 아니므로 Cr 함량이 매우 낮다. 이에 따라 템퍼링 온도/시간의 증가에 따라 M₃C와 마르텐사이트 사이에 평형인 방향으로 치환형 용질원자의 분배가 일어나 M₃C의 화학조성이 크게 변화한다. 그림에서 보면 템퍼링 온도와 시간이 증가함에 따라 Fe 함량이 급격히 감소하기 시작하고 Cr 함량은 증가하기 시작하여 P_T 가 17 정도일 때 M₃C내 Fe 함량보다 Cr 함량이 많아졌다. 이에 따라 Cr/Fe 비도 P_T 에 따라 점차 증가하여 $P_T=17.8$ 에서는 1.5정도의 값을 나타내고 있어 의사평형에서 평형으로 변할 때는 Cr 원자의 부화와 Fe 원자의 방출이 일어난다^{b)}는 결과와 일치하고 있었다.

M₃C내 Cr 함량이 증가하여 Cr/Fe 비가 1.5정도가 되어도 M₃C 구조를 유지하고 있었다. 일반적으로 Cr-Mo강에서는 M₃C가 불안정하여 쉽게 분해되고 Cr₂N등이 생성되나, 본 연구에서는 Cr₂N의 석출은 거의 나타나지 않고 석출순서가 M₃C에서 바로 M₂₃C₆로 변하면서 높은 템퍼링 온도까지도 M₃C가 석출상으로 존재하고 있었다. M₃C내 Mo, W, V의 양은 약 3at.% 정도로 템퍼링 온도에 따라 큰 차이가 없었다.

3.2.2 M₂₃C₆ 탄화물 석출

12Cr강에서 가장 안정한 탄화물은 M₂₃C₆이다. M₂₃C₆는 마르텐사이트 내에서 핵생성과 성장에 의해 생성된다. M₂₃C₆는 균일 핵생성에 의해 석출하지 않고 래스 경계나 오스테

나이트 입계 또는 래스 내부에서는 전위 같은 위치에서 우선적으로 석출하는 불균일 핵 생성에 의해 석출한다¹⁰⁾. 그리고 $M_{23}C_6$ 의 성장은 치환형 용질원자의 확산에 의해 일어난다. 12Cr강에서의 템퍼링 온도와 시간에 따른 $M_{23}C_6$ 의 화학조성 변화에 대한 여러 연구는 매우 다른 결과를 보여주고 있다. 우선 처음 석출한 $M_{23}C_6$ 는 M_3C 와는 달리 평형조성을 가지고 형성되어서 이후의 어닐링시에도 화학조성이 변하지 않는다는 결과^{9,11)}가 있고, 반면에 템퍼링 온도와 시간이 증가함에 따라 Cr 함량이 감소하고, Fe 함량이 증가한다는 결과^{12,13)}도 있다. 반대로 템퍼링 시간이 증가함에 따라 Cr 함량은 증가하고, Fe 함량은 감소한다는 결과도 있다¹⁴⁾. 이와 같이 실험에서는 서로 다른 결과들이 보고되고 있으나, 템퍼링 온도에 따른 $M_{23}C_6$ 의 화학조성 변화를 열역학 계산을 통하여 얻은 결과에서는 템퍼링 온도가 증가함에 따라 $M_{23}C_6$ 내 평형 Cr 농도가 점차 감소하고, 평형 Fe 농도가 점차 증가하는 것으로 나타났다^{3,11)}. 또한 높은 온도에서 템퍼링한 후에 낮은 온도에서 장시간 동안 시효처리하였을 때는 Cr 함량이 감소하고, Fe 함량이 증가하여 $M_{23}C_6$ 의 화학조성이 열역학 계산 결과와 잘 일치하고 있었다^{3,15)}. 이것은 온도가 낮아짐에 따라 $M_{23}C_6$ 가 더 많은 치환형 용질원자를 받아들일 수 있기 때문이다. 본 연구 결과에서 $M_{23}C_6$ 는 $P_T=17.3$ 부터 석출하기 시작하여, $P_T=18.7$ 일 때 석출이 완료되고 있었으며, 이후에는 $M_{23}C_6$ 의 성장이 일어났다. 처음 석출한 $M_{23}C_6$ 내 화학조성은 66Cr-26Fe-4Mo-2W-2V이었다. 템퍼링 온도와 시간에 따른 $M_{23}C_6$ 내 Cr과 Fe의 함량변화는 마치 거울과 같아서 하나의 함량이 증가하면 다른 하나의 함량은 감소한다. 그림 6에 열처리 온도와 시간에 따른 $M_{23}C_6$ 의 화학조성 변화 측정 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 템퍼링 온도와 시간이 증가하면서 $M_{23}C_6$ 내 Cr함량은 점차 감소하여 $P_T=22.8$ (850°C에서 2시간)에서 62at.%를 나타낸 반면에 Fe 함량은 점차 증가하여 31at.%를 나타내고 있었으며, Mo+W+V 함량은 6-8 at.%로 템퍼링에 따라 큰 변화를 보이지 않고 있었다. Cr과 Fe의 함량 변화 경향은 Hald⁹⁾와 Bhadeshia¹¹⁾의 열역학 계산결과 및 Strang¹³⁾의 실험결과와 일치하고 있었다. 반면에 Mo는 템퍼링 온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 보고되고 있으나, 본 연구 결과에서는 거의 변화가 없었다.

4. 결론

12Cr-1MoVW강의 노말라이징 처리에 따른 탄화물의 분해거동과 템퍼링 처리에 따른 탄화물의 석출거동을 연구하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 노말라이징시에 $M_{23}C_6$ 탄화물의 분해는 Cr이 우선적으로 확산함으로서 일어났다.
2. 낮은 템퍼링 온도에서 생성된 M_3C 의 화학조성은 기지의 화학조성과 비슷하나 템퍼링 시간/온도가 증가함에 따라 M_3C 내 Cr 함량이 증가하고, Fe 함량은 감소하여 600°C에서

2시간 템퍼링하였을 때 Cr/Fe 비가 1.5 정도로 되었다.

3. 반면에 $M_{23}C_6$ 는 템퍼링 온도/시간이 증가함에 따라 $M_{23}C_6$ 내 Cr 함량은 점차 감소하고, Fe 함량은 점차 증가하는 경향을 보였으며, Mo+W+V 함량은 큰 변화가 없었다.

후기

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발중장기연구개발사업중 원자력재료기술 개발/노심재료 및 종합데이터 베이스 구축 과제의 일부분으로 수행한 것입니다.

REFERENCES

1. F.B. Pickering : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, A. Strang & D.J. Gooch(Ed.) The Institute of Materials, (1997) 1
2. K.J. Irvine, D.J. Crowe and F.B. Pickering : J. Iron and Steel Inst., **195** (1960) 386
3. 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
4. G. Eggeler, N. Nilsvang and B. Ilchner : Steel Research, **58**(2) (1987) 97
5. J.M. Vitek and R.L. Klueh : Metall. Trans. A, **14A** (1983) 1047
6. P.J. Sandvik : Metall. Trans. A, **13A** (1982) 789
7. H.K.D.H. Bhadeshia : Mater. Sci. Tech., **5** (1989) 131
8. J. Chance and N. Ridley : Metall. Trans. A, **12A** (1981) 1205
9. J.D. Robson and H.K.D.H. Bhadeshia : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, A. Strang & D.J. Gooch(Ed.) The Institute of Materials, (1997) 179
10. J.D. Robson and H.K.D.H. Bhadeshia : Mater. Sci. Tech., **13** (1997) 631
11. R.C. Thomson and H.K.D.H. Bhadeshia : Metall. Trans. A, **23A** (1992) 1171
12. J. Beech and D.H. Warrington : J. Iron and Steel Inst., May (1966) 460
13. A. Strang and V. Vodarek : Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, A. Strang, J. Cawley and G.W. Greenwood(Ed.) The Institute of Materials, (1996) 117
14. S. Saroja, P. Parameswaran, M. Vijayalakshmi and V.S. Raghunathan : Acta

Metall., **43** (1995) 2985

15. L. Lundin, S. Fallman and H.O. Andren : Mater. Sci. Tech., **13** (1997) 233

Table 1 Chemical composition of 12Cr-1MoVW steel

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	N
12Cr-1MoVW	0.19	0.36	0.59	0.53	11.79	0.99	0.31	0.02	0.49	<0.01

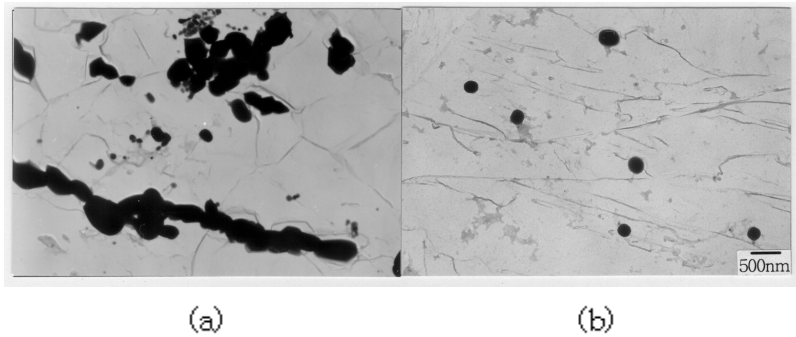


Fig. 1 Carbide morphology : normalized at (a) 900°C and (b) 1000°C

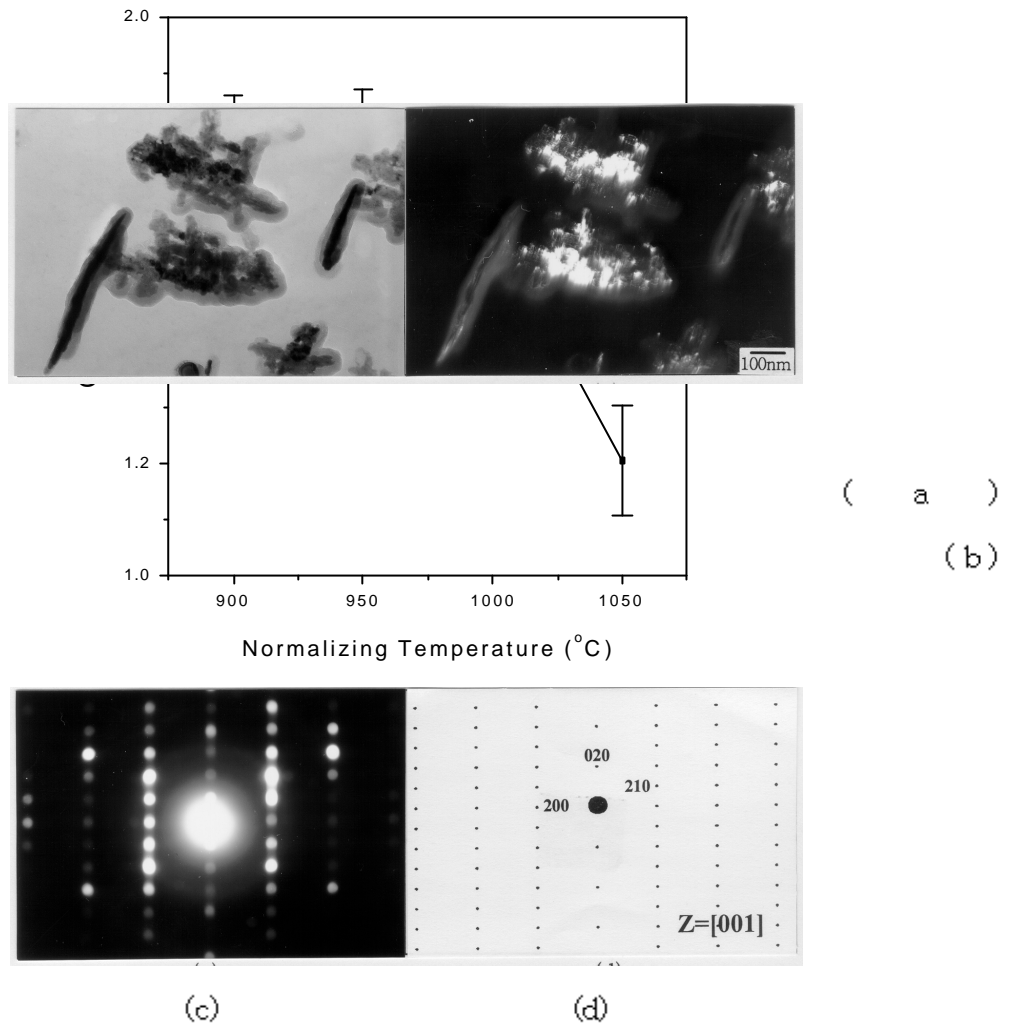


Fig 3 Carbide morphology of (a) M₅C, (b) dark field image of (a), (c) SAD pattern of M₅C, and (d) index of (c)

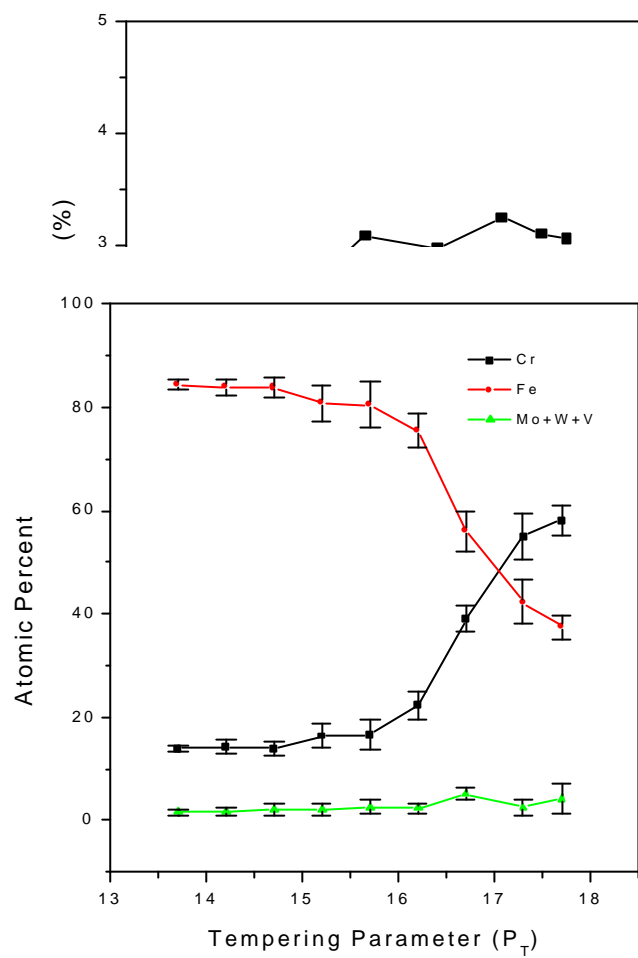


Fig. 5 Alloying content of M_3C carbide as a function of tempering parameter

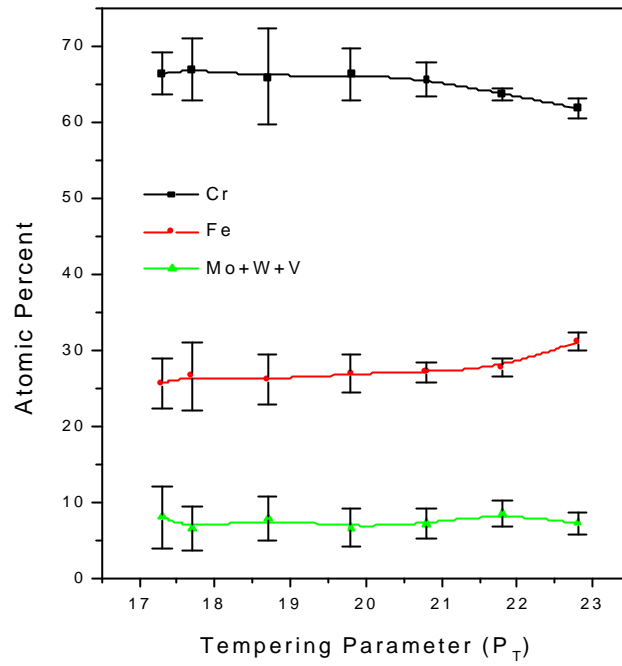


Fig. 6 Alloying content of $M_{23}C_6$ carbide as a function of tempering parameter