Mod.9Cr1Mo강에서 발생하는 일시적 취성현상

허성강[†] · 구지호 · 신기삼 · Yinsheng He · 신종호*

창원대 나노 신소재공학부, *두산중공업 기술원

Temporal Brittleness of the Mod.9Cr-1Mo Steel

Sung Kang Hur[†], Ji Ho Gu, Keesam Shin, Yincheng He and Jong Ho Shin*

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University 9. Sarim-dong Euichang-ku
Changwon, Gyungnam 641-773, Korea

*Doosan Heavy Industry, 1 Guigok-dong, Changwon, Gyungnam 642-792, Korea

(2011년 10월 13일 접수 : 2011년 10월 21일 최종수정 : 2011년 10월 21일 채택)

Abstract It is well known that modified 9Cr-1Mo steel has a low thermal expansion and high thermal conductivity with excellent high temperature properties compared to austenitic stainless steel. For these advantages, the steel is very popular for the boiler tube of thermal power plants. Normalizing is commonly utilized to obtain martensite in this steel, which shows an unusual toughness for martensite. However, some accidents related to this steel have been reported recently, opening the necessity for further study. As a particular behavior of the steel, an abrupt drop of the impact value has been identified upon tempering at 750°C for about 1 hour. It is well known that Fe_3C forms during autotempering and turns to Cr_2C at an early stage and then transforms to Cr_{23}C_6 . In this study, the cause of the abrupt drop of the impact value was investigated with an impact test, microstructural observation, nanodiffraction and phase analyses using instruments such as optical and transmission electron microscopes (TEM) with an extraction carbon replica of the carbides. The analyses revealed that the M_2C that formed when retained for about 1 hour at 750°C causes a drastic decrease in the mechanical properties. The sharp drop in mechanical properties, however, disappeared as the M_2C transformed into M_{23}C_6 with longer retention.

Key words modified 9Cr-1Mo Steel, temporal brittleness, M_2X , 750°C.

1. 서 론

Mod.9Cr1Mo강은 기존의 SUS 304에 비해 가격이 저렴하고 열전도도가 우수하고 열팽창계수가 작으면서도 고온특성이 우수하여 초임계보일러 발전 재료로서 애용되고 있다. 가장 흔히 사용되는 재료는 T/P91강(9CrMoVNbN)이며, 크리프 특성을 개선하기 위하여 W이 첨가된 P92강(9Cr1Mo0.5Mo1.8WVNbN)도 많이 사용되고 있다.^{1,2)} 그러나, 이들 재료의 사용빈도에 비해서 아직도 그 기초적인 물성은 충분히 알려져 있지 않은 부분이 많다. 그러한 현상중의 하나로서 Mod.9Cr1Mo강을 750°C에서 템퍼링할 때 단시간 구간에서 인성이 현저히 낮아지는 현상이 관찰되었다. 일반적으로 CrMo강에서는 탄화물이 기계적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, Cr함량이 7%이상인 강 경우에는 탄화물이 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_2\text{C} \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 로 변태된다고 알려져 있다.³⁻⁷⁾ 그럼에도 불구하고, 이 과

정에서 생성되는 Cr_2C 가 기계적 특성에 미치는 영향은 잘 알려져 있지 않다. Mod.9Cr1Mo강은 Cr함량이 7%이상이므로 750°C에서 템퍼링할 경우 템퍼링초기에 Cr_2C 가 석출 될 것으로 예상되며, 이 Cr_2C 가 기계적 특성에 어떠한 영향을 줄 것인지는 중요 관심사가 아닐 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 Mod.9Cr1Mo강을 750°C에서 템퍼링하여 템퍼링시간에 따른 탄화물의 변화 및 미세조직의 변화가 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 바탕으로 위에서 언급한 인성저하의 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 강은 Mod.9Cr1Mo강중 T/P91강이며, 그 조성은 Table 1과 같다. 열처리는 1050°C에서 30분동안 오스테나이트화 처리한 다음 공냉시키고, 템퍼링시켰다. 템퍼링시 온도는 750°C로 고정시키고, 템퍼링시간을 변화시켰다. 템퍼링된 시편들에 대해서는 기계적 특성 중 경도, 충격치 및 미세조직의 변화를 조사하였다. 미세조

[†]Corresponding author

E-Mail : skhur@changwon.ac.kr (S. K. Hur)

Table 1. Chemical Composition of the P91steel (unit : wt%).

	C	Cr	Mo	W	V	Nb	N	Si	Mn	P	S
T/P91	0.09	10.1	0.91	-	0.21	0.075	0.043	0.29	0.46	0.014	0.007

직은 광학현미경, SEM, TEM 등을 사용하여 금속조직, 석출물 상 등을 조사하였다. 석출물 상은 direct carbon extraction replica 법으로 추출된 석출물의 회절상을 이용하여 조사하였으며, 부식액으로는 Viella reagent가 사용되었다. 한편, 충격치는 $5 \times 10 \times 55$ mm V-notch subsize 시편으로 상온에서 측정하였고, 경도는 Vickers경도계(load 200 g, dwell time 15sec)로 측정하였다. 실험 외에 문헌 조사를 통해서 다른 연구자들의 결과도 인용하였다.

3. 결 과

1050°C에서 30분간 오스테나이트 처리 후 normalizing 된 시료의 기지는 lath martensite 조직을 나타냈으며, 석출물로서는 침상의 $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ 및 구형의 NbC가 관찰되었다. $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ 는 auto-tempering에 의해 형성되었으며, NbC는 1050°C에서 오스테나이트화시 부분적으로 용해되지 않고 남은 탄화물이다. 공냉된 강은 Hv420정도의 경도를 나타내었고, martensite조직임에도 불구하고, 충격치 5.0 kgf.m로서 상당한 인성을 나타냈으며, 충격파면은 Fig. 1처럼, dimple로 구성되어 연성파괴임을 보여 준다.

750°C에서 템퍼링한 시료들은 템퍼드 마르텐사이트 조직을 나타냈으며, 석출물은 Cr탄화물이 주를 이루고, NbC, V탄화물도 관찰되었다. 최저 충격치를 나타내는, 750°C에서 1시간 템퍼링한 시료에서는 normalizing시 존재하던 침상의 $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ 는 관찰되지 않았으며, Fig. 2(a)처럼 탄화물들이 석출되었으며, normalizing 처리 후에 존재하던 NbC도 역시 관찰되었다. 추출 레프리카로 추출된 탄화

물들은 EDX및 전자회절상으로 분석한 결과, 국부적으로 밀집 석출된 20 nm정도의 막대형 석출물은 hcp구조인 Cr_2C 이며, 200 nm정도의 막대 또는 각형인 탄 fcc구조인 석출물은 Cr_{23}C_6 임이 확인되었다(Fig. 2(b), (c)). 한편, 인성이 회복된 2시간이상 템퍼링된 시료에서는 막대 또는 각형 형상의 200 nm정도의 탄화물들이 존재하였는데 EDX 및 전자회절상으로 분석한 결과 fcc구조의 Cr_{23}C_6 의 탄화물들만으로 확인되었다(Fig. 3). 다시말하면 이 조건에서는 Cr_2C 는 관찰되지 않았다는 것을 의미한다. 위의 조직관찰 결과로부터 Cr_2C 들은 템퍼링 초기에 생성되고, 템퍼링이 진행되면서 기존의 Cr_2C 는 Cr_{23}C_6 로 변화되며, 동시에 새로운 Cr_2C 들이 생성되고, 템퍼링 시간이 충분히 경과한 경우에는 새로운 Cr_2C 의 생성은 정지되고 기존의 Cr_2C 들이 모두 Cr_{23}C_6 로 생성된다는 추정이 가능하다.

Fig. 4는 750°C에서 템퍼링시간에 따른 경도 및 충격치 측정결과를 나타냈다. normalized상태에서는 충격치 5.0 kgf.m로서 상당한 인성을 나타냈지만, 템퍼링이 진행되면서 충격치가 낮아지다가 템퍼링시간이 약 1시간 경

Fig. 1. Fracture surface of the normalized P91 steel at 750°C for 1hr. **Fig. 2.** Cr_2C for the sample tempered at 750°C for 20mins; (a) Cr_2C (small) & Cr_{23}C_6 (large) precipitates, (b) nanobeam diffraction pattern of Cr_2C precipitate and (c) EDX result for the precipitate.

Fig. 3. The Cr_{23}C_6 formed by tempering at 750°C for 2hrs; (a) Cr_{23}C_6 carbides and (b) their diffraction pattern zone axis [011].

Fig. 4. The impact values and hardness of the tempered P91 steels at 750°C as a function of tempering times.

과했을 때 최저치 2.5 kgf.m에 도달된 후, 템퍼링 시간이 경과됨에 따라 증가하다가 2시간이 경과된 후에는 6.0 kgf.m에 도달되고 그 이후에는 템퍼링시간이 길어져도 충격치가 더 이상 증가하지 않고 일정한 값을 유지하였다. 최저 충격치에서의 파단양상은 취성파단을 나타냈다. 경도의 경우에는 초기값이 Hv 420이었으나, 템퍼링시간 30분이 경과하자 Hv 260으로 급격히 저하한 후, 시간이 경과함에 따라 서서히 저하되었다.

한편, 미세조직 관찰결과와 충격시험의 결과를 종합하면, 1시간 템퍼링한 경우에는 Cr_2C 가 존재하며, 충격치가 낮은 반면, 2시간 템퍼링한 경우에는 Cr_2C 가 사라지고 없었으며, 충격치가 회복되었다는 것은 충격치의 저하가 Cr_2C 의 존재와 관련이 있다는 것을 암시한다. 이 결과들은 1시간 템퍼링한 시료에서 충격치 저하가 Cr_2C 상과 관련이 있을 것 같다는 가능성을 보여준다.

Table 2. Carbides formed during the various tempering conditions for T/P91 steel.³⁾

Tempering condition		Type of carbides
Tempered at 760°C	for 16min	Cr-rich $(\text{Cr,Fe})_2\text{C}$, VC(or V_4C_3), Nb(C,N), Cr-rich $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}_6$
	for 31min	VC, Cr-rich $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}_6$, Nb(C,N)
	for 61min	VC, Cr-rich $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}_6$, Nb(C,N)

Fig. 5. Impact values at the room temperature of T/P91 & T/P92 Steel as a function of tempering temperatures.⁷⁾

4. 고 찰

Wendell B.Jones등³⁾의 결과로부터 발췌한 760°C 에서 템퍼링한 T/P91강에서의 탄화물의 변화양상을 Table 2에 나타냈다.

Table 2에 나타난 것처럼, 16분까지는 Cr_2C 와 $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}_6$ 가 공존하였으나, 그 이후에는 $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}_6$ 만 관찰되어 Cr_2C 가 $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}_6$ 로 변태되었음을 나타내고 있다. 본 실험에서도 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타난 것처럼, 이들과 동일한 결과를 얻었다. 즉, 760°C 에서 20분간 템퍼링한 시료를 관찰한 결과, 미세석출물들이 관찰되었고, 이 석출물에 대한 EDX분석 결과 및 전자회절상에 대한 해석결과 이 석출물들은 Cr_2C 및 Cr_{23}C_6 로 확인되었으며, 2시간이상 템퍼링한 경우에는 Cr_{23}C_6 만이 존재하였다. NbC은 모든 템퍼링 구간에서 관찰되었다.

Table 3. Carbides formed during the various tempering conditions for T/P91& T/P92 steel.⁷⁾

Tempering temperature($^\circ\text{C}$)	T/P91steel	T/P92 steel
600, 1hr	$(\text{Cr,Fe})_2(\text{C,N})$, Nb(C,N)	$(\text{Cr,Fe})_2(\text{C,N})$, Nb(C,N)
650, 1hr	$(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}(\text{C,N})_6$, $(\text{Cr,Fe})_2(\text{C,N})$, Nb(C,N)	$(\text{Cr,Fe})_2(\text{C,N})$, Nb(C,N)
700, 1hr	$(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}(\text{C,N})_6$, Nb(C,N)	$(\text{Cr,Fe})_2(\text{C,N})$, $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}(\text{C,N})_6$
750, 1hr	$(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}(\text{C,N})_6$, V(C,N), Nb(C,N)	$(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}(\text{C,N})_6$, V(C,N), Nb(C,N)

박찬경 등⁷⁾의 T/P91강 및 T/P92강(Mod.9Cr-0.5Mo-1.8W-VNbN)에 대한 템퍼링 연구 결과중에서 발췌한 온도에 따른 충격치의 변화를 Fig. 5, 그리고, 각 템퍼링 온도에서 석출된 탄화물의 종류를 Table 3에 나타냈다. T/P91강에서는 Table 3에 나타난 것처럼 $(Cr,Fe)_2(C,N)$ 가 존재하는 온도범위인 600°C이하에서, 그리고, T/P92강의 경우에는 650°C이하에서는 낮은 충격치를 나타냈다. 반면에 $(Cr,Fe)_2(C,N)$ 가 사라진 온도범위 즉, T/P91강에서는 700°C 이상, T/P92강에서는 750°C 이상의 온도에서는 높은 충격치를 나타냈다. 특히 700°C의 경우, $(Cr,Fe)_2(C,N)$ 이 존재하지 않는 T/P91강에는 높은 충격치를 나타내는 반면에, $(Cr,Fe)_2(C,N)$ 가 아직도 존재하는 T/P92강에서는 현저히 낮은 충격치를 나타냈다. 이러한 결과들은 $(Cr,Fe)_2(C,N)$ 의 존재가 취성발생의 중요한 역할을 한다는 것을 알려준다 (위의 두 논문에서 다르게 표기한 Cr-carbide는 이하에서는 Cr_2C 와 $(Cr,Fe)_2(C,N)$ 는 M_2X 로, $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ 와 $Cr_{23}C_6$ 는 $M_{23}C_6$ 로 표기한다).

위의 두 논문 결과를 종합하면 750°C에서의 템퍼링시 시간이 경과함에 따라 탄화물이 Fe_3C - M_2X - $M_{23}C_6$ 변태되며, M_2X 가 존재하는 시간대에서 템퍼링 된 강의 경우 충격치가 낮아지며, 템퍼링 시간이 더 경과하여 M_2X 가 $M_{23}C_6$ 로 모두 변태되면 인성이 다시 회복된다는 것을 알 수 있다. 이러한 문헌조사 결과는 약간의 시간 차이는 있지만, M_2X 가 존재하는 템퍼링 구간에서 충격치의 저하를 나타내는 본 실험결과와 잘 일치한다고 볼 수 있다.

결론적으로, Mod.9Cr-Mo강의 템퍼링시 탄화물은 $Fe_3C \rightarrow M_2X \rightarrow M_{23}C_6$ 로 변화되며, 이 변화과정중에서 M_2X 가 생성되는 템퍼링 조건에서는 충격치의 저하가 발생한다는 것을 나타낸다.

W를 함유한 P92강에서 템퍼링온도 700°C에서 충격치가 낮은 이유는 W의 존재로 M_2X 이 안정화되어 M_2X 가 $M_{23}C_6$ 로의 변태가 지연됨으로서 안정화된 M_2X 의 존재 때문에 충격치가 저하된다고 알려져 있다.⁷⁾

Cr_2C 가 충격치를 저하시키는 원인에 대한 연구결과는 아직 발표된 것이 없다. 그러나, Cr_2C 는 경도가 상당히 높고, 많은 미세한 Cr_2C 가 국부적으로 균을 이루어 존재하므로, 이들이 존재하는 부분에서는 마치 석출경화와 유사한 현상이 발생됨으로서 기지의 경도가 증가하는 대신

연성이 현저히 감소할 것으로 추정된다. 따라서, 충격치의 저하를 나타낸 것으로 생각된다.

Mod.9Cr-Mo강은 발전소 보일러 튜브로 주로 사용되는데 보일러 제작시 보일러용 튜브가 불충분하게 템퍼링된 상태 즉, M_2X 가 존재하는 상태에서 휨 등의 성형이 이루어진다면 취성 파괴의 위험이 있어 주의가 요구된다.

5. 결 론

Mod.9CrMo강에 대한 문헌조사와 실험결과를 종합한 결과 750°C에서의 1시간정도 템퍼링시 나타나는 취성에서는 M_2X 가 중요한 역할을 하며 시간이 더 경과하면 M_2X 가 $M_{23}C_6$ 로 변태됨으로서 취성이 사라진다. 따라서 이 일시적인 충격치 저하는 M_2X 에 의해 발생된다고 추정된다.

감사의 글

이 논문은 창원대의 2009-2010년 연구비 지원 및 한국연구재단 (KRF-2006-005-J02701)중점연구소 2단계 사업의 연구비 지원에 의해 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Saroja, M. Vijayalakshmi and V. S. Raghunathan, Mater. Trans., **34**, 901 (1992).
2. T. Fujita, ISIJ International, **32**, 175 (1992).
3. W. B. Jones, C. R. Hills and D. H. Polonis, Metall. Mater. Trans., **22A**, 1049 (1991).
4. R. W. K. Honeycomb, ISI special report 86, in Proceedings of the Joint BISRA-ISI Conference (Scarborough, UK, June, 1964) p2.
5. J. Nutting, in Proceedings of the Topical Conference on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, ed. J. W. Davis and D. J. Michel (TMS-AIME, Warrendale, PA 1984) p3.
6. S. Saroja, P. Parameswaran, M. Vijayalakshmi and V. S. Raghunathan, Acta Metall. Mater., **43**, 2985 (1995).
7. S. G. Hong, W. B. Lee and C. G. Park, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**(9), 1396 (1998) (in Korean).