

## 저방사화 페라이트/마르텐사이트 내열강의 Al첨가에 따른 기계적 특성 변화

### Variation of Mechanical Properties with Addition of Al in Low Activity Ferritic/Martensitic Heat Resistant Steels

김성호, 송병준, 류우석

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

저방사화 마르텐사이트강에서 Al을 첨가하여 AlN를 석출시킴으로서 기계적 특성에 미치는 Al의 영향을 관찰하여 다음의 결론을 얻었다. 저방사화 마르텐사이트강에 첨가한 Al은 노말라이징 처리시에는 완전히 분해되어 석출물로 존재하지 않고 기지내에 고용되어 있어 prior austenite 입자크기에는 영향을 미치지 않았다. Al은 템퍼링 열처리 때 AlN로 석출함으로서 질소함량이 0.10wt.%인 강에서는 석출하는 Cr<sub>2</sub>N의 크기를 감소시키는 역할을 하였다. 그러나 0.08wt.%N 강에서는 AlN의 형성으로 그 외 다른 석출물인 V(C,N)이나 Cr<sub>2</sub>N 등 질화물의 석출을 억제하는 현상을 나타내고 있었다. Al 첨가에 따른 기계적 특성의 변화를 보면 우선 저방사화 마르텐사이트강의 충격흡수에너지, DBTT, 그리고 upper shelf 에너지는 Al 첨가로 큰 변화를 나타내지 않았다. 그리고 인장특성에서는 질소함량이 0.08wt.%인 강 경우 Al을 첨가하여도 항복강도와 인장강도의 변화는 거의 없었으나, 질소함량이 많은 0.1wt.%N 강에서는 Al 첨가로 항복강도와 인장강도가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 질소함량이 0.1wt.%인 강에 Al을 첨가하여도 질소함량이 0.08wt.%인 강보다 높지 않은 결과를 보였다.

#### Abstract

The effect of aluminum on mechanical properties in low activation martensitic steel has been studied. Impact test and tensile test were performed at high temperature. Aluminum is in solid solution state after normalizing so the grain size of prior austenite was not changed. AlN was precipitated during tempering treatment. The size of Cr<sub>2</sub>N precipitates were decreased due to the precipitation of AlN in 0.10wt.%N steel. But the precipitation of nitride such as V(C,N) and Cr<sub>2</sub>N was suppressed by the formation of AlN in 0.08wt.%N steel. The addition of aluminum have little effect on the impact properties such as DBTT and upper shelf energy. The increase of tensile strength and yield strength by addition of aluminum appeared in 0.10wt.%N steel, but not in 0.08wt.%N steel. But the tensile and yield strength of aluminum added 0.10wt.%N steel is not higher than that of 0.08wt.%N steel.

## 1. 서 론

원자력 및 화력발전 등 발전설비의 열효율을 향상시키기 위해 가동온도를 높이려는 많은 노력이 진행되고 있다. 이를 위해서는 설비의 안정성 및 열효율이 고려된 고온 특성이 우수한 내열재료의 개발이 필수적으로 동반되어야 한다. 기존의 고온·고압분위기에서 사용되었던 대표적인 내열재료로 오스테나이트계 스테인리스강과 9~12%Cr 마르텐사이트계 내열강이 있다. 이중 페라이트/마르텐사이트 내열강은 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 조사팽윤이 매우 적고 반응 생성물의 방사능 반감기가 상대적으로 짧으며, 열전도도가 좋고, 높은 열피로강도, 우수한 내산화성, 저렴한 가격 등의 장점을 가지고 있어[1-4] 액체급속로 노심재료와 핵융합로 1차 벽재료, 고온가스냉각로 전열관, 초임계 원자로 노심재료, 화력발전소의 보일러 튜브, 터빈로터의 재료로 많은 각광을 받고 있다. 그러나 최근에는 가동온도를 높이고 사용 시간을 연장하기 위하여 충격특성을 유지하며, 고온 기계적 특성이 향상된 재료의 개발 요구가 높아지고 있다.

페라이트/마르텐사이트 내열강은 Cr, V, Nb 등을 첨가하여 고온에서 안정한 석출물을 생성시킴으로써 석출강화에 의해 기계적 특성을 향상시키고 있다. 즉 보다 안정한 석출물을 미세하게 분포시킴으로써 고온에서의 크리프 파단 강도를 향상시킬 수 있다. 이전의 질소함량에 따른 페라이트/마르텐사이트 내열강의 기계적 특성의 변화에 대한 연구 결과에서[5] 질소함량이 0.08wt.%(N08)와 0.10wt.%(N10)인 강의 주 석출물인  $M_{23}C_6$  외에도  $Cr_2N$ 이 다량 석출하고 있었다. 그러나 N08강과는 달리 질소함량이 더 많은 N10강에서는 750°C에서 템퍼링하였을 때 매우 조대한  $Cr_2N$ 이 형성되고 있었다. 이것으로 인해 인장과 크리프 특성이 N08강에 비해 N10강에서 더 나쁜 것으로 나타났다. 이와 같이 과도하게 첨가된 질소로 인해 조대한  $Cr_2N$ 이 석출하는 것을 방지하면서, 새로운 질소화합물을 석출시킴으로써 석출강화 효과를 높이는 방안을 생각하게 되었다. 이때 새로운 미량 첨가원소는 Cr보다 질화물 형성이 용이해야 한다. 이와 같은 조건을 만족하는 질화물 형성원소로는 Al이 있다. Al은 페라이트 안정화 원소로 Cr 당량을 높여 인성 및 크리프 강도에 나쁜 영향을 미치는  $\delta$ -페라이트의 생성을 억제하며,  $A_{c1}$  온도를 높임으로써 더 높은 온도에서의 템퍼링을 가능하게 하여 더 안정된 미세조직을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 Al은 저탄소강의 경우 질소와 결합하여 AlN를 형성하고, 이것이 결정립 성장을 억제하여 저탄소강의 기계적 특성을 크게 향상시키는 것으로 보고되고[6] 있다. 이것에 착안하여 질소함량을 충분히 첨가한 10Cr-Mo강에 Al을 첨가하여 AlN를 형성시키면, 이 석출물에 의한 석출경화로 기계적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되었다. 이에 따라 Al을 소량 첨가하여 마르텐사이트/페라이트 내열강의 기계적 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

시험에 사용된 페라이트/마르텐사이트 내열강은 진공유도용해에 의해 30kg 잉곳으로 제조하였으며, 이후 잉곳을 아르곤 분위기에서 1150°C까지 가열한 뒤 2시간 동안 유지한 후 열간압연하여 최종 두께가 4mm인 판재를 제조하였다. 이때 열간압연 마무리 온도는 950°C 이상으로 유지하였다. 일반적으로 첨가한 Al 함량은 AlN로서 질소의 화학양론적 결합에 필요한 값 이하가 되어야 하므로  $Al < 1.925wt.\% N$ 의 관계가 성립한다[7]. 이에 따라 Al은 0.02wt.%의 질소와 반응할 수 있는 양으로 약 0.036wt.% 첨가하였다. 개량한 합금 조성은 아래 표 1과 같다. 여기서 N08Al은 질소함량이 0.08wt.%인 강에 Al을 첨가한 것이고, N10Al은 질소함량이 0.10wt.%인 강에 Al을 첨가한 것이다. 시편의 노말라이징은 1050°C에서 1시간 하였고, 템퍼링은 600-800°C의 범위에서 2시간 하였다. 각 열처리 후에는 공기 중에서 냉각하였다. 각 시편에 생성된 석출물을 투과전자현미경으로

로 관찰하였다. 인장시험은 상온에서 600°C까지의 범위에서 수행하였다. 그리고 Al 첨가에 따른 충격특성의 변화를 측정하였다. 충격시험은 사피충격 시험기를 이용하여 ASTM E23에 따라 수행하였다. 충격시험 시편은 45°V-노치 (10×10×55mm) 형태로 만들었으며, 충격시편의 길이 방향이 압연방향에 평행하게 채취하였다. V-노치는 L-T면에 만들었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 미세조직 변화

Al 첨가한 강의 경우 AlN 석출 TTT 곡선에 의하면 코부분이 800°C 정도이므로 열간압연 등의 열처리 후에 냉각속도가 느리면 AlN가 석출할 가능성이 있다. 그러나 본 연구에서는 열간압연 마무리 온도가 950°C 이상이었으며, 두께 4mm 판재로 열간압연하여 열간압연후 냉각속도가 충분히 빨라 열간압연 후에 AlN가 석출하지는 않았다. 또한 노말라이징한 후의 미세조직 관찰에서도 AlN는 관찰되지 않았다. 그림 1은 노말라이징 처리하였을 때 분해되지 않고 존재하는 석출물을 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 이 석출물들은 노말라이징 처리시 오스테나이트의 과도한 성장을 억제하는 역할을 한다. Al을 첨가하지 않은 강의 경우 노말라이징한 후에는 원형의 Nb(C,N) 석출물만 분해되지 않고 석출하고 있었으나, Al을 첨가한 강에서는 Nb(C,N) 외에 미세한 침상의 Al-rich 석출물이 존재하고 있었다. 석출물의 크기가 너무 작아 정확한 석출물의 종류는 알 수 없었고, 단지 TEM에 부착된 EDS를 통해 Al이 포함된 석출물이라는 것만 규명하였다. 페라이트/마르텐사이트 내열강을 노말라이징 온도에서 공냉하는 경우 autotempering에 의해 판상의 M<sub>3</sub>C가 생성되는 것으로 알려져 있다[8]. 그러나 N08강과 N10강에서는 이러한 석출물을 발견하지 못하였으나, Al을 첨가한 강에서 판상의 석출물이 생성되고 있어 이것이 M<sub>3</sub>C인 것으로 생각된다. 이상의 결과에서 대부분의 첨가한 Al은 노말라이징 처리후에 기지에 고용된 상태로 존재하는 것으로 나타났다.

그러나 템퍼링 처리를 하면 Al은 우선적으로 질소와 결합하여 AlN로 석출할 것이다. 그림 2는 템퍼링한 후의 석출물 변화를 나타낸 것으로 750°C에서 템퍼링하였을 때 생성된 M<sub>2</sub>X 석출물은 N08강에 비해 질소함량이 높은 N10강에서 조대하고 불균일하게 생성되고 있음을 알 수 있다. Al을 첨가한 N08Al강에서는 생성된 석출물에 큰 차이를 나타내고 있지 않았으나, 질소함량이 많아 조대한 M<sub>2</sub>X 석출물이 형성되었던 N10강에서는 Al 첨가에 따라 질소의 일부가 Al과 결합하여 Al을 형성함으로써 조대한 M<sub>2</sub>X 석출물의 생성이 억제되고 있음을 관찰할 수 있었다.

#### 충격특성

Al을 첨가하였을 경우에 충격특성은 어떠한 변화를 일으키는 지를 관찰하기 위하여 charpy 충격시험을 수행하였다. 우선 템퍼링 온도에 따른 충격흡수에너지의 변화를 그림 3에 나타내었다. Al 첨가에 따라 충격흡수에너지가 약간 감소하는 경향을 보였으나, 큰 차이는 없었다. 800°C에서 템퍼링한 경우 충격흡수에너지가 급격히 감소하는 것은 A<sub>c1</sub> 온도가 이 보다 낮기 때문에 일부 마르텐사이트가 오스테나이트로 변태를 일으켜서 템퍼링되지 않은 마르텐사이트가 존재하기 때문인 것으로 보인다.

DBTT 측정 결과를 그림 4에 나타내었다. N08강의 경우 Al을 첨가하여도 DBTT는 거의 변화가 나타나지 않았으나, upper shelf 에너지는 약간 감소하고 있었다. N10강의 경우는 Al 첨가로 DBTT와 upper shelf 에너지가 약간 증가하였으나, 전체적으로 Al 첨가에 따른 충격특성의 변화는 미미하였다.

## 인장특성

그림 5는 750°C에서 템퍼링한 Al첨가강의 인장 시험 온도에 따른 인장특성 변화를 나타낸 것이다. 대부분의 인장 시험 온도에서 N08강에 Al을 첨가한 재료가 높은 인장강도와 항복강도를 나타내고 있었으나, 600°C 인장 시험에서는 두 재료가 거의 비슷한 강도를 나타내고 있었다.

그림 6은 템퍼링 온도 변화에 따른 항복강도의 변화를 나타낸 것이다. 질소함량이 0.08wt.%인 강에서는 Al 첨가에 따른 인장특성의 향상이 거의 나타나지 않고 있었다. 이것은 N08강에 첨가한 Al이 질소와 반응하여 AlN을 형성함으로써 V이나 Nb, Cr 등과의 질화물 형성이 억제되기 때문에 전체적으로 생성된 질화물의 일정하게 되기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 질소가 이 보다 많은 0.1wt.% 첨가한 강에서는 항복강도가 약 10% 정도 증가하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 경향은 그림 7에 나타난 인장강도의 변화에서도 나타났다. 질소함량이 0.1wt.%인 강에서는 템퍼링 처리를 하면 조대한 Cr<sub>2</sub>N이 형성되었다. 그러나 Al을 첨가하였을 때에는 질소의 일부가 Al과 결합하여 AlN를 형성할 것이다. 이로 인해 N10강에서 보다는 미세한 Cr<sub>2</sub>N이 석출하고 있음을 관찰하였다. 즉 Al의 첨가로 Cr<sub>2</sub>N 석출물의 미세화가 일어난 것으로 보인다. 이러한 효과로 인해 N10강에서 Al 첨가로 강도가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 N10강 외에 3가지 강도의 강도는 거의 비슷한 값을 나타내고 있었다. 즉 Al을 첨가한 N10강의 강도가 Al을 첨가하지 않은 N08강의 강도보다 높지는 않았다. N10강에 Al을 첨가하였을 때 N08강에 비해 높은 인장특성을 기대하였으나, N10강에 Al을 첨가하였을 때 인장강도의 증가가 일어나기는 하였으나 예상한 정도의 Al 첨가 효과는 나타나지 않았다. 향후 크리프 시험을 수행해야 Al 첨가의 정확한 효과를 알 수 있을 것이나, 현재의 결과에서는 Al 첨가가 크리프 파단 강도 향상에 큰 효과를 나타낼 것으로 보이지는 않는다.

Al 첨가로 페라이트/마르텐사이트 내열강에서 생성되는 석출물 중 가장 안정한 것으로 알려진 V(C,N)의 생성이 억제되는 것으로 알려져 있다. 이로 인해 페라이트/마르텐사이트 내열강에서 Al은 기계적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다[9]. 그러나 이러한 연구는 질소함량이 0.05wt.% 이하인 페라이트/마르텐사이트 내열강에 대해서 이루어졌다. 본 연구의 재료에는 질소를 최대 0.10wt.% 첨가하였으며, Al과 반응하여 AlN을 형성하는 질소함량이 0.02wt.%가 되도록 Al함량을 제어하였기 때문에 이러한 Al 첨가에 따른 역 영향은 없을 것으로 기대하였다. 그러나 질소함량이 0.10wt.%인 강에서는 인장강도가 어느 정도 향상되었으나, 향상 정도가 크지 않았으며, 질소함량이 0.08wt.%인 강에서는 Al 첨가에 따라 기계적 특성이 악화되지는 않았으나, 향상되지도 않은 결과를 나타내었다.

## 4. 결론

저방사화 마르텐사이트강에서 Al을 첨가시킨 재료를 이용하여 템퍼링 온도를 변화시키며 기계적 특성에 미치는 Al의 영향을 관찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 저방사화 마르텐사이트강에 첨가한 Al은 노말라이징 처리시에는 완전히 분해되어 석출물로 존재하지 않고 기지내에 고용되어 있어 prior austenite 입자크기에는 영향을 미치지 않았다.
2. Al은 템퍼링 열처리 때 AlN로 석출함으로써 질소함량이 0.10wt.%인 강에서 석출하는 Cr<sub>2</sub>N의 크기를 감소시키는 역할을 하였다. 그러나 0.08wt.%N 강에서는 AlN의 형성으로 그 외 다른 석출물인 V(C,N)이나 Cr<sub>2</sub>N 등 질화물의 석출을 억제하는 현상을 보였다.
3. Al 첨가로 저방사화 마르텐사이트강의 충격흡수에너지, DBTT, 그리고 upper shelf 에너지는 큰 변화를 나타내지 않았다.
4. 질소함량이 0.08wt.%인 강에서는 Al 첨가로 항복강도와 인장강도의 변화는 거의 없었으나, 질

소함량이 많은 0.1wt.%N 강에서는 Al 첨가로 항복강도와 인장강도가 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

5. 그러나 질소함량이 0.1wt.%인 강에 Al을 첨가하여도 질소함량이 0.08wt.%인 강의 강도보다 높지 않은 결과를 보였다.

## 후기

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발 중장기 연구개발사업중 원자력재료 내환경특성평가 및 향상기술개발/고온강도평가 및 신재료기술개발 과제의 일부분으로 수행한 것입니다.

## REFERENCES

1. T. Fujita : Materials engineering in turbines and compressors, R.D. Conrey et al.(Ed.), The Inst. of Mate., London(1995) 493
2. V.K. Sikka : Pro. Inter. Conf. Production, Fabrication, "Properties and Application of Ferritic Steels for High-Temperature Applications",A.K. Khare(Ed.), ASM(1983) 65
3. T. Fujita, T. Sato and N. Takahashi : Trans. ISIJ, 18(1978) 115
4. Y. Hosoi, N. Wada, S. Kunimitsu and T. Urita : J. Nucl. Mate., 141-143(1986) 461
5. 김성호, 송병준, 류우석 : 2002 추계 원자력학회 학술발표회
6. D.J. Michel and E. Ryba : Acta Cryst., 19 (1965) 687
7. M. Schirra, et al : Steel Research, 61(6) (1990) 242
8. L. Lundin, S. Fallman, and H.O. Andren : Material Science and Technology 13 (1983) 233
9. V. Foldyna, Z. Kubon, A. Jakobova and V. Vodarek : Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels, A. Strang and D.J. Gooch (Ed.) The Institute of Materials, UK (1997) 73

Table 1 Chemical composition of Al added 10Cr-Mo steels

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Al
N08	0.15	0.06	0.47	0.45	10.01	1.29	0.20	0.21	0.079	-
N08Al	0.15	0.09	0.48	0.44	10.00	1.27	0.20	0.21	0.083	0.036
N10	0.14	0.06	0.48	0.47	9.96	1.27	0.20	0.21	0.093	-
N10Al	0.16	0.12	0.48	0.47	10.09	1.28	0.22	0.21	0.10	0.030

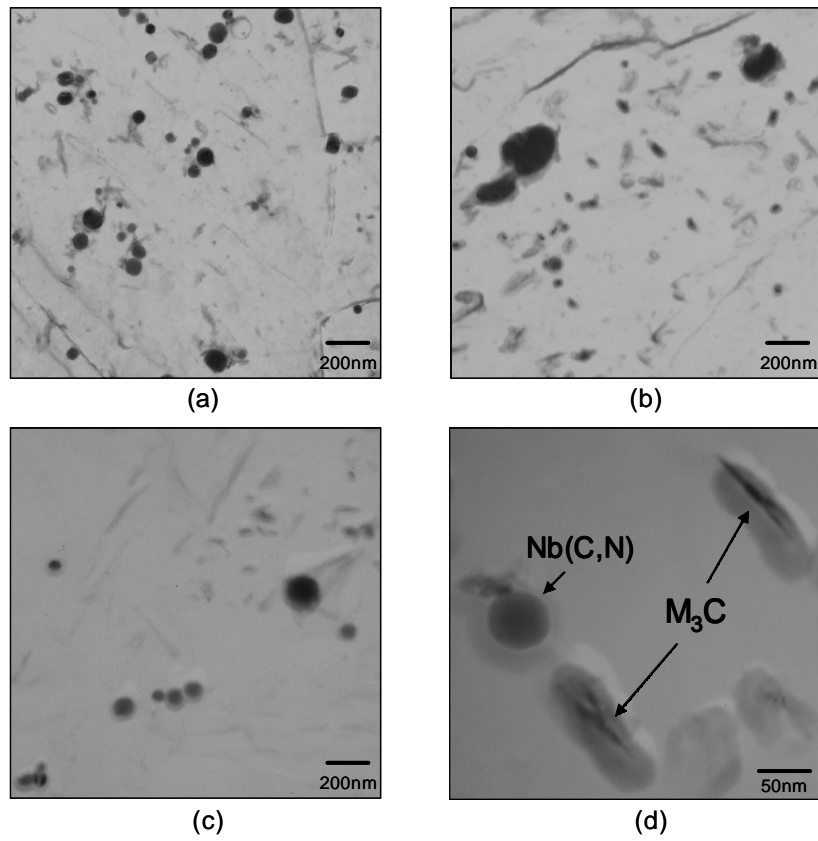


Fig. 1 TEM micrographs of precipitates after normalizing  
(a) N08 (b) N10 (c) N08Al (d)N08Al

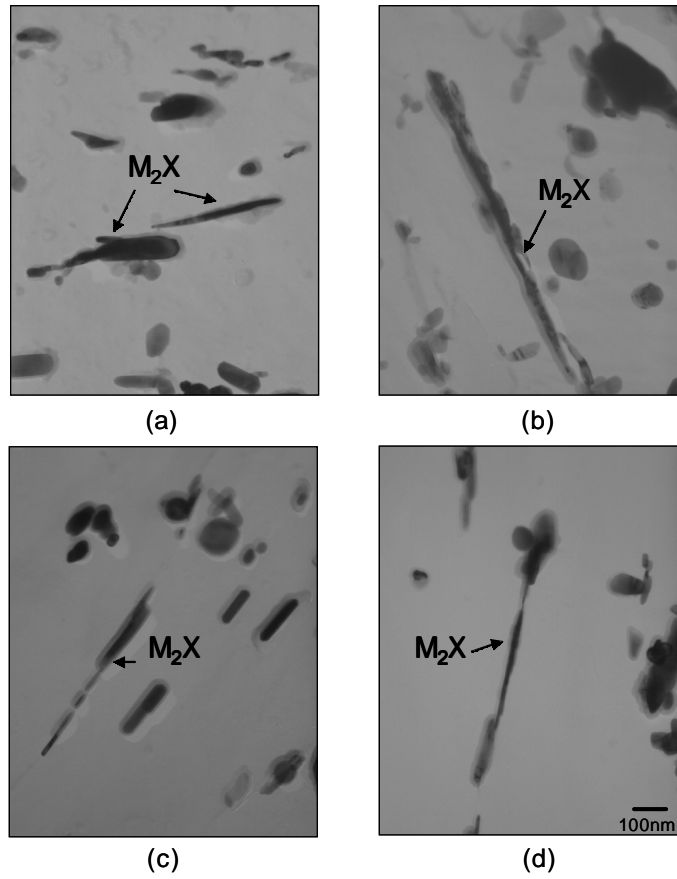


Fig. 2 TEM micrographs of precipitates after tempering at 750°C (a) N08 (b) N10 (c) N08Al (d) N10Al

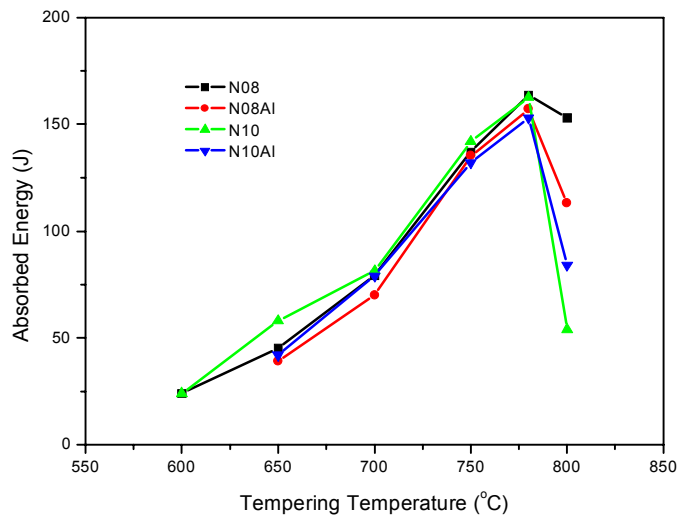


Fig. 3 Variation of absorbed energy with tempering temperature

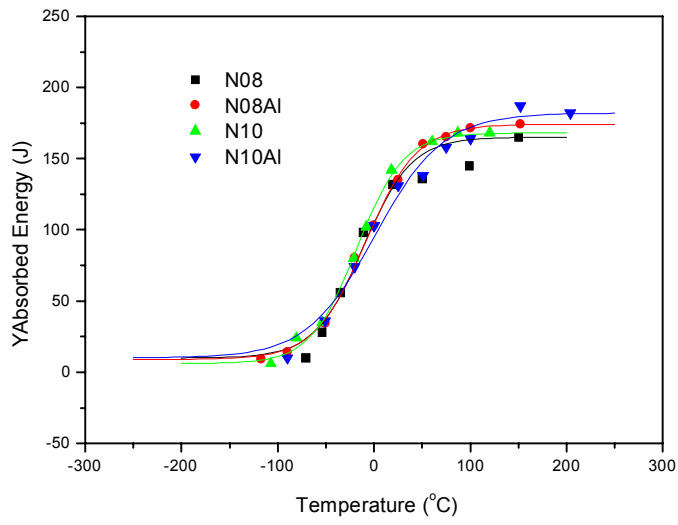


Fig. 4 Variation of DBTT

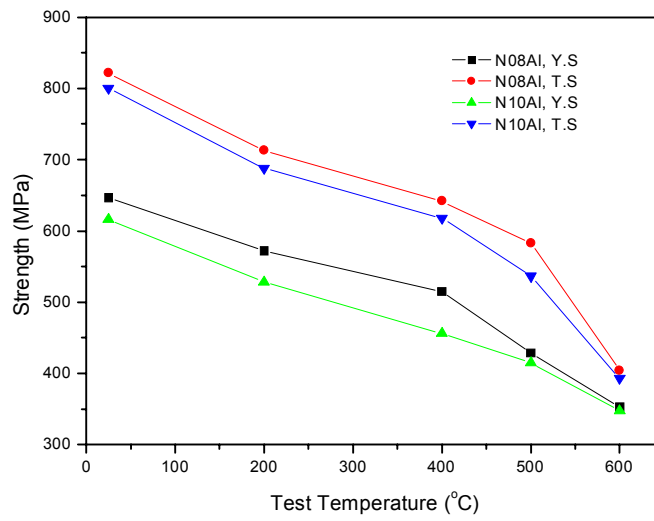


Fig. 5 Variation of tensile properties with test temperature



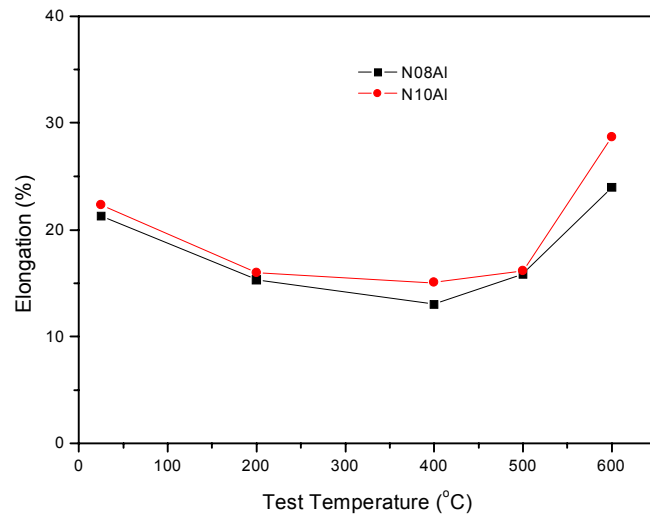


Fig. 6 Variation of total elongation with test temperature

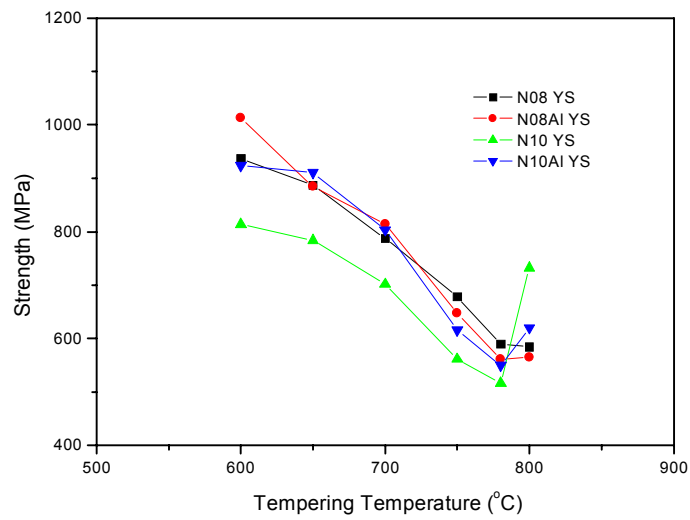


Fig. 7 Variation of yield strength with tempering temperature

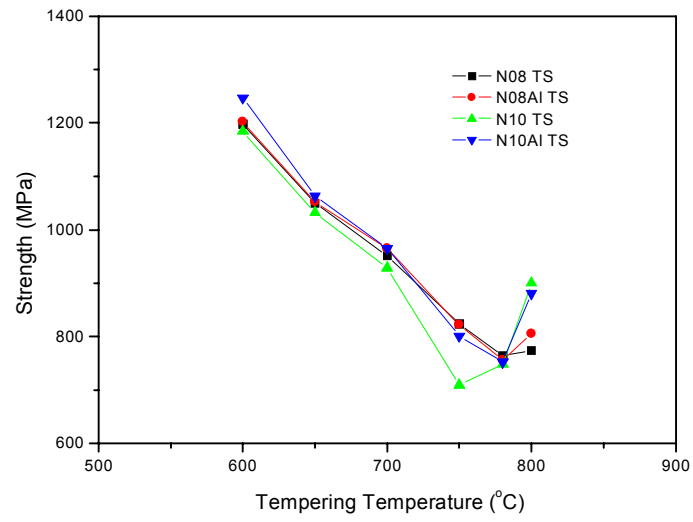


Fig. 8 Variation of tensile strength with tempering temperature