

저방사화 마르텐사이트 강의 질소 함량에 따른 기계적 특성 변화

Variation of Mechanical Properties with Nitrogen Content in Low Activity Martensitic Steels

김성호, 송병준, 류우석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

저방사화 마르텐사이트강에서 질소함량을 변화시킨 재료를 이용하여 템퍼링 온도를 변화시키며 기계적 특성에 미치는 질소의 영향을 관찰하였다. 질소함량이 증가함에 따라 경도가 증가하여 0.08wt.%의 질소가 첨가된 강에서 가장 높은 경도값을 나타내고 있으며, 질소함량에 관계없이 500°C 부근에서 2차 경화를 보이고 있었다. 인장강도도 질소함량에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 최대 강도는 질소함량이 0.08wt.%일 때였다. 연신율은 질소함량의 증가에 따라 감소하고 있었다. 질소함량의 증가는 DBTT를 증가시키며, 충격흡수에너지를 감소시킨다. upper shelf 에너지는 약 160J이상의 값을 나타냈다. 그러나 DBTT는 가장 높은 값이 약 -30°C로 모두 낮은 천이 온도를 나타내었다. 마르텐사이트 래스 폭은 질소함량의 증가에 따라 점차 감소하다가 질소함량이 0.08wt.%일 때 가장 낮은 값을 나타내고, 질소함량이 0.10wt.%로 증가하면 다시 래스 폭이 증가하고 있는 결과와 경도 및 인장 특성이 유사한 경향을 보이고 있었다. 경도와 인장 특성이 질소함량이 0.08wt.%일 때 가장 높은 값을 나타내고 있는 것은 마르텐사이트 래스 폭과 관련이 있는 것으로 보인다. 충격과 인장 특성을 종합하였을 때 10Cr-Mo강에서 크리프 파단 강도를 위한 최적의 질소함량은 0.08wt.%인 것으로 생각된다.

Abstract

The effect of nitrogen on mechanical properties in low activation martensitic steel has been studied. Hardness, tensile, and impact test were performed at room temperature and high temperature. Hardness increased with nitrogen content, and hardness showed maximum value when the nitrogen content is 0.08wt.%. But the secondary hardening due to the precipitation of carbide and nitride appeared at about 500°C regardless of nitrogen content. Tensile strength and yield strength also increased with nitrogen content, but elongation decreased with nitrogen content. The maximum strength was obtained at 0.08wt.% nitrogen content. The increase of nitrogen content decreased the DBTT, and upper shelf energy was higher at low nitrogen steels. But the maximum DBTT was about -30°C in steels contained higher nitrogen. The average size of martensite lath width was decreased with nitrogen content. The minimum lath width was obtained at 0.08wt.% nitrogen content. This results showed the similar tendency with hardness and tensile test results. So it seemed that the hardness and tensile strength had a relationship with martensite lath width. It seems that the optimum nitrogen content is 0.08wt.% as considered from the impact and tensile test results.

1. 서론

원자력 및 화력발전등 여러 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. 이러한 페라이트/마르텐사이트 스테인리스강은 석출경화 원소인 Cr, V, Nb과 고용강화 원소인 Mo 등을 함유하고 있어 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 조사팽윤이 매우 적고 반응 생성물의 방사능 반감기가 상대적으로 짧으며, 열전도도가 좋아 액체금속로 노심재료와 핵융합로 1차 벽재료, 화력발전소의 보일러 튜브, 터빈로터의 재료로 많은 각광을 받고 있다. 이 중에서 9~12%Cr 마르텐사이트계 내열강은 오스테나이트계 스테인리스강보다 높은 열피로강도, 우수한 내산화성, 저렴한 가격 등의 장점을 가지고 있다[1-4]. 그러나 최근에는 가동온도를 높이고 사용 시간을 연장하기 위하여 충격특성을 유지하며, 크리프 강도가 향상된 재료의 개발 요구가 높아지고 있다.

장시간 고온 기계적 성질을 향상시키면서 인성의 저하를 최소화하는 방안으로 탄화물에 비해 열적 안정성이 뛰어난 질화물 또는 탄질화물을 석출시키기 위하여 미량 첨가 원소인 질소의 역할에 주목하게 되었다. 질소첨가에 따른 강화효과는 두가지로 요약할 수 있는데 첫째, 침입형 원소인 질소의 첨가로 인한 고용강화, 둘째, 석출경화형 원소들과 반응하여 미세한 질화물 형성에 의한 석출강화이다. 그러나 일반적으로 페라이트/마르텐사이트 스테인리스강은 노말라이징과 템퍼링의 열처리를 하여 사용되어 지는데, 이때 대부분의 질소는 석출강화원소와 반응하여 질화물을 형성하여 템퍼드 마르텐사이트의 조직에서는 고용강화효과는 거의 없는 것으로 알려져 있다 [5]. 그러나 9~12%Cr강에서 이들 질소의 영향을 체계적으로 연구한 보고는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 미량 첨가되어 있는 질소의 영향을 규명하고자 질소함량을 0.003wt%에서 0.093wt%로 변화시켜 제조한 강에서 질소함량에 따른 경도, 인장, 충격인성 등의 기계적특성 변화를 체계적으로 관찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

시험에 사용된 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. 시편의 화학조성은 표 1과 같다. 질소함량은 최대 0.10wt.%까지 첨가하였다. 시편의 노말라이징은 1050°C에서 1시간 하였고, 템퍼링은 500°C~800°C의 범위에서 2시간 하였다. 각 열처리 후에는 공기 중에서 냉각하였다. 템퍼링 온도를 변화시킨 시편의 경도를 Vickers 미소경도기를 이용하여 측정하였다. 하중을 500g으로 하여 각 시편에 대해 10회 측정 후 평균하여 경도값을 구하였다. 인장시험은 열처리 및 질소함량에 따른 상온, 600°C, 650°C에서의 강도변화를 파악하기 위하여 시편의 게이지 길이는 25mm로 하였으며, 인장시편은 두께4mm의 판재에서 인장시편의 길이 방향이 압연방향에 평행하게 채취하였다. 그리고 템퍼링 온도를 변화시키며 질소 첨가에 따른 충격특성의 변화를 측정하였으며, 각 재료의 DBTT를 구하였다. 샤피 충격 시험기를 이용하여 ASTM E23에 따라 충격시험을 하였다. 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

경도특성에 미치는 질소의 영향

그림 1에 1050 °C에서 노말라이징한 후 템퍼링온도를 100~800 °C범위로 변화시켰을 경우의 경도변화를 나타내었다. 5종의 강에서 모두 500 °C부근에서 초기 M_3C 가 과시효되어 분해되고 Cr, Mo, V와 같은 강력한 탄화물 형성원소가 전위에 2차 석출물을 형성시켜 전위를 pinning함으로써 2차경화[6]에 의한 경도증가가 일어났다. 또한 질소함량이 0.08wt.%까지 증가되었을 때의 경도값이 가장 높았는데 이는 질소함량이 증가됨에 따라 M_2X , V(C,N), Nb(C,N)등의 석출물이 석출되어 강화되었기 때문이다. 그리고 600 °C이상의 템퍼링 온도에서부터 급격한 경도감소가 일어났다. 이와 같은 경도의 감소는 템퍼링온도 증가에 따른 미세조직의 변화의 결과로써 템퍼링 온도가 증가하면 우선 전위의 회복에 의한 전위밀도감소로 연화가 일어나고, 또한 석출물의 생성량이 많아져 고용상태로 존재하는 침입형 탄소와 질소함량이 감소하기 때문이다. 일반적으로 석출경화에 의한 재료의 강화보다는 고용강화에 의한 강화가 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다[7]. 그리고 700°C이상의 높은 템퍼링 온도에서는 $M_{23}C_6$ 탄화물이 조대해지고 전위밀도 감소 때문에 서서히 경도가 감소하고 있다.

그림2에 노말라이징과 750°C에서 템퍼링한 후 질소함량에 따른 경도 변화를 나타내었다. 우선 N00강과 나머지 강들을 비교해보면 질소가 첨가되면 경도가 증가된다는 것을 알 수 있다. 이중 N05와 N08강의 경도가 가장 높았는데 이는 그림 3에서 나타냈듯이 20~50nm정도의 석출물이 기지, 래스경계등에 석출되어 전위의 이동을 방해하여 같은 온도에서의 템퍼링 저항성을 향상시켰기 때문으로 판단된다. 전위의 이동을 억제하는 주 석출물은 $M_{23}C_6$ 이며, 그 외에 N05강에서는 V(C,N)이, N08강에서는 Cr_2N 이 전위의 이동을 억제하는데 큰 역할을 한 것으로 생각된다.

인장특성에 미치는 질소의 영향

그림 4에 1050 °C에서 1시간 노말라이징한 후 750 °C에서 2시간 템퍼링한 시편의 상온, 600°C, 650°C의 인장시험 결과를 나타내었다. 먼저 항복강도와 인장강도는 N08강에서 가장 높은 강도값을 나타냈으며, 질소함량에 따라 N08까지 증가하고 N10에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이와 같이 N08의 강도가 가장 높은 것은 미세한 Nb(C,N)의 균일한 분포와 이로 인한 래스폭의 감소로 재료가 강화되었기 때문으로 판단된다. 반면 N10강은 구 오스테나이트입자크기의 증가와 Nb(C,N)과 Cr_2N 의 조대화로 인해 응력이 집중되어 파괴가 쉽게 일어나기 때문에 상온 및 고온 인장강도가 감소하였다. 그리고 연신율은 질소함량의 증가에 따라 감소되는 경향을 보였다.

충격특성에 미치는 질소의 영향

그림 5에 1050°C에서 1시간 노말라이징한 후 750 °C에서 2시간 템퍼링한 강의 연성-취성 천이 온도곡선을 나타내었다. 시험결과 N00강과 N02강의 upper shelf 에너지는 약 225J로 비슷한 값을 나타냈고, 질소함량이 증가된 N05, N08, N10강의 upper shelf 에너지는 약 160J로 비슷한 값을 나타냈다. 그림에서 연성-취성 천이온도는 약 -30 °C 이하로 모두 낮은 천이 온도를 나타내었다. 이 값은 9~12Cr합금에서 V.K.SIKKA[8] 등이 제안한 기준인 1) 특정값 68J 일 때의 온도(T68J)가 10 °C를 넘지 않아야 하고, 2) upper-shelf 에너지는 적어도 136J이 되어야 한다는 기준을 만족하는 우수한 충격특성을 보여주고 있다.

그림 6에 600~800 °C의 온도범위에서 템퍼링 온도를 변화시켰을 경우의 상온에서의 충격흡수 에너지변화를 나타내었다. 전반적으로 시험에 사용된 템퍼링 온도 내에서 N00, N02강이 N05, N08, N10강에 비해 높은 충격흡수 에너지를 나타내었으며, 750 °C 템퍼링온도에서 충격흡수에너지 증가가 많이 일어났다. 이와 같은 이유는 경도와 인장에서 경도의 증가와는 상반된 결과로써 이 온

도범위에서 대부분 전위의 회복이 일어나고 많은 탄화물들이 석출되어 재료가 연화되었기 때문이다[9]. 그리고 750 °C 이상의 온도에서 완만한 증가를 보이는 이유는 이 온도 이상에서는 새로운 탄화물의 석출이 일어나는 것이 아니고 기존의 $M_{23}C_6$ 탄화물들이 조대화 되기 때문에 더 이상 템퍼링 온도를 높여도 급격한 충격흡수에너지의 증가는 어렵기 때문이다. 그러나 질소함량이 증가된 N08, N10강의 경우 800°C에서 템퍼링한 경우 충격흡수에너지가 오히려 감소하였다. 특히 N10강에서 급격한 감소가 발생하였는데, 이는 석출물중 Nb(C,N)과 Cr_2N 의 조대화로 인한 결과로 판단된다. 그림 7에 750°C에서 템퍼링한 재료의 질소함량에 따른 충격흡수에너지 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 질소함량이 증가되면 충격흡수에너지의 감소가 발생한다. 이와 같은 감소의 원인은 질소함량이 증가되면 미세한 석출물들이 생성되어 전위의 이동을 방해하여 같은 열처리조건에서도 전위의 밀도가 높게 되어 재료의 템퍼링 저항성을 향상시키기 때문으로 판단된다.

4. 결론

저방사화 마르텐사이트강에서 질소함량을 변화시킨 재료를 이용하여 템퍼링 온도를 변화시키며 기계적 특성에 미치는 질소의 영향을 관찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 질소함량이 증가함에 따라 경도가 증가하여 0.08wt.%의 질소가 첨가된 강에서 가장 높은 경도 값을 나타내고 있으며, 질소함량에 관계없이 500°C 부근에서 2차 경화를 보이고 있었다.
2. 인장강도도 질소함량에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 최대 강도는 질소함량이 0.08wt.%일 때였다. 연신율은 질소함량의 증가에 따라 감소하고 있었다.
3. 질소함량의 증가는 DBTT를 증가시키며, 충격흡수энер지를 감소시킨다. upper shelf 에너지는 약 160J 이상의 값을 나타냈다. 그러나 DBTT는 가장 높은 값이 약 -30°C로 모두 낮은 천이 온도를 나타내었다.
4. 충격과 인장 특성을 종합하였을 때 10Cr-Mo강에서 크리프 파단 강도를 위한 최적의 질소함량은 0.08wt.%인 것으로 생각된다.

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. L.Lundin, S. Fällman and H-O Andrén : Materials Science and Technology, 13 (1997) 233
6. Thomas Lechterberg : J. Nucl. Mater., 103&104(1981) 1133

7. J. Orr, D. Burton : Materials for advanced Power Engineering, D. Coutsouradis et. al.(Ed.) Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1994) 263
8. 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
9. Sung Ho Kim, B.J. Song, Soon Dong Park, Il Hiun Kuk and Woo Seog Ryu :J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol. 39 (1999) 1487

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

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N
N00	0.13	0.06	0.48	0.50	10.17	1.20	0.20	0.20	0.003
N02	0.15	0.08	0.48	0.49	9.94	1.27	0.20	0.20	0.02
N05	0.15	0.08	0.48	0.50	10.00	1.28	0.20	0.20	0.045
N08	0.15	0.06	0.47	0.45	10.01	1.29	0.20	0.21	0.079
N10	0.14	0.06	0.48	0.47	9.96	1.27	0.20	0.21	0.093

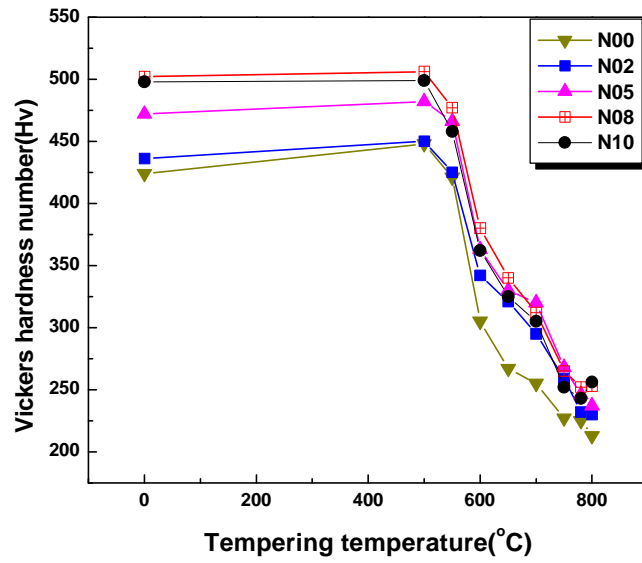


Fig. 1 Variation of Vickers microhardness of 10CrMoVNb steels with tempering temperature and nitrogen contents

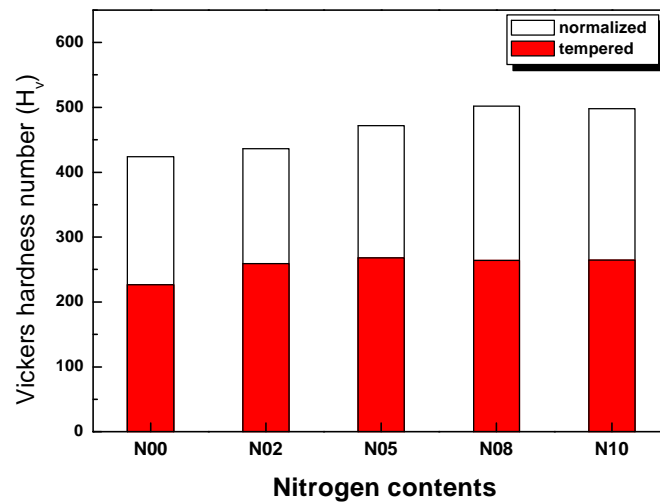


Fig. 2 Variation of vickers microhardness of 10CrMoVNb steels with nitrogen contents after tempered at 750°C

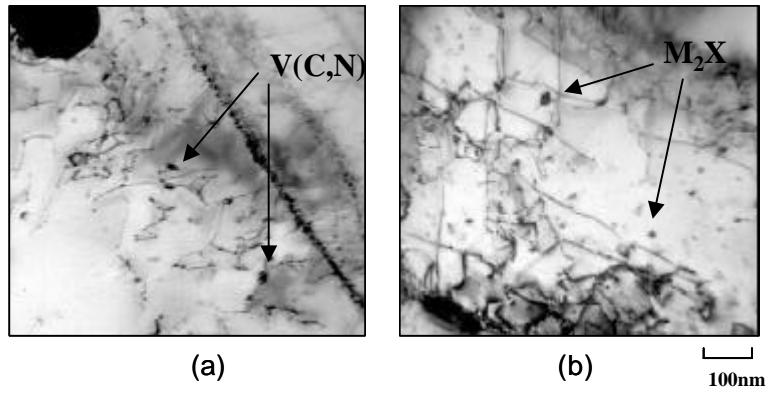
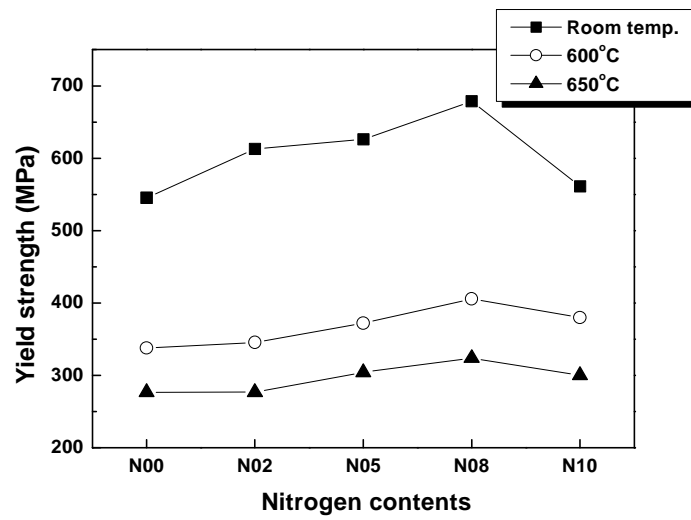
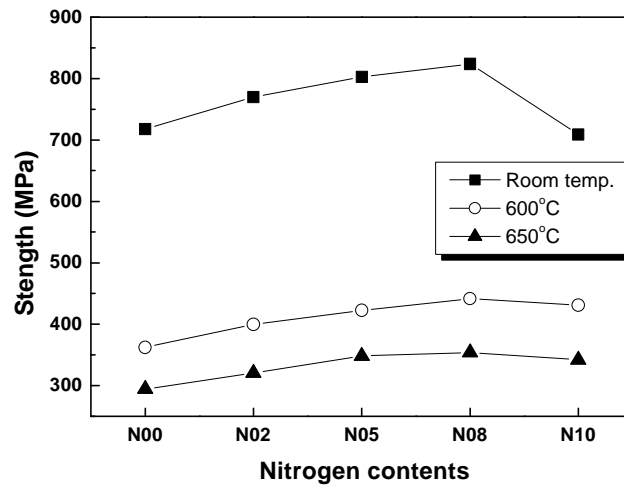


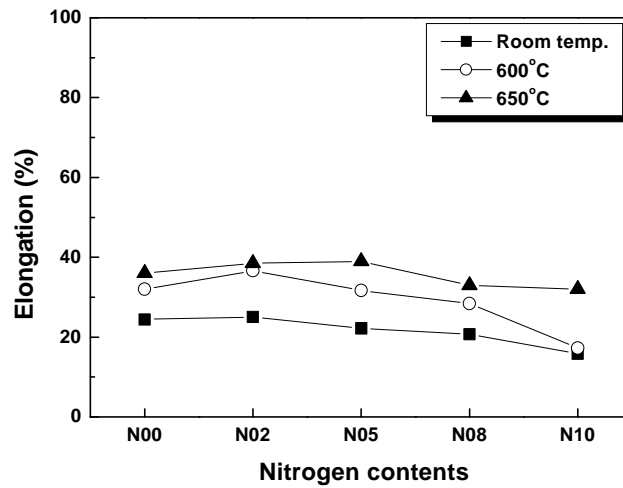
Fig. 3 Interaction morphology between fine precipitates and dislocation of a) N05 and b) N08



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 Variation of tensile properties of 10CrMoVNb steels with nitrogen contents. a) yield strength b) ultimate tensile strength c) elongation

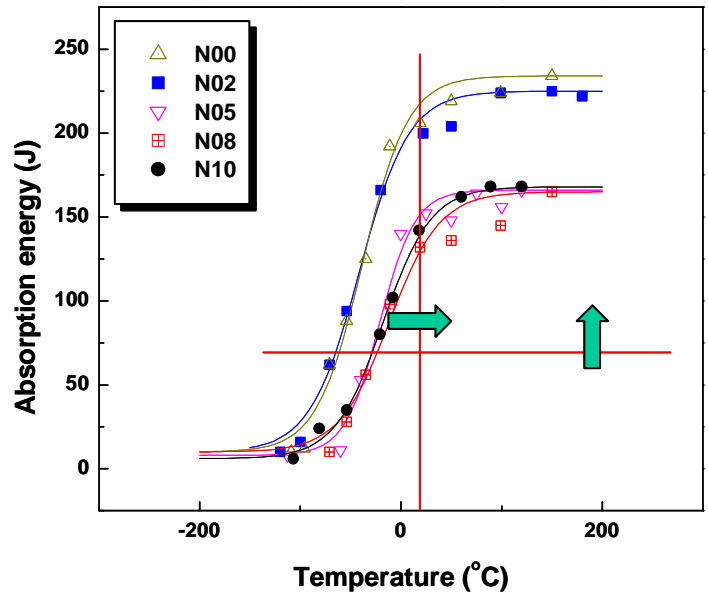


Fig. 5 Charpy impact test results ; normalized at 1050°C for 1hr and tempered at 750°C for 2hr in 10CrMoVNb steels with nitrogen contents

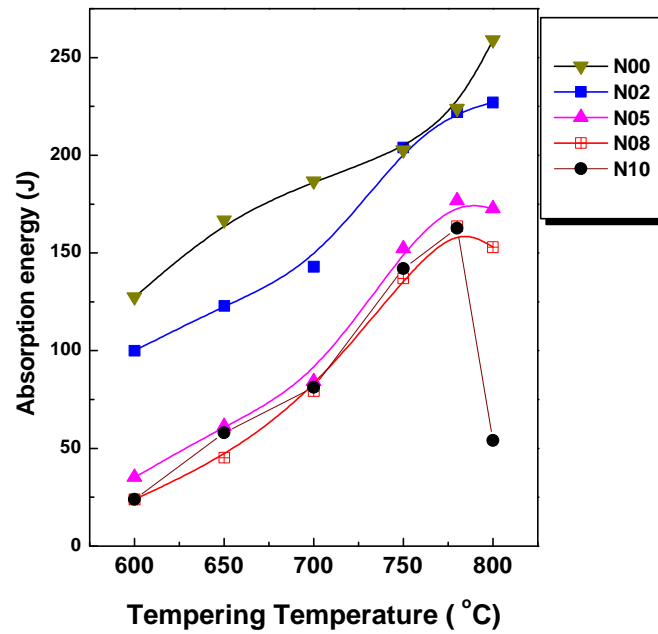


Fig. 6 Charpy impact test results in 10CrMoVNb steels with nitrogen contents and tempering temperature after normalized at 1050°C for 1hr

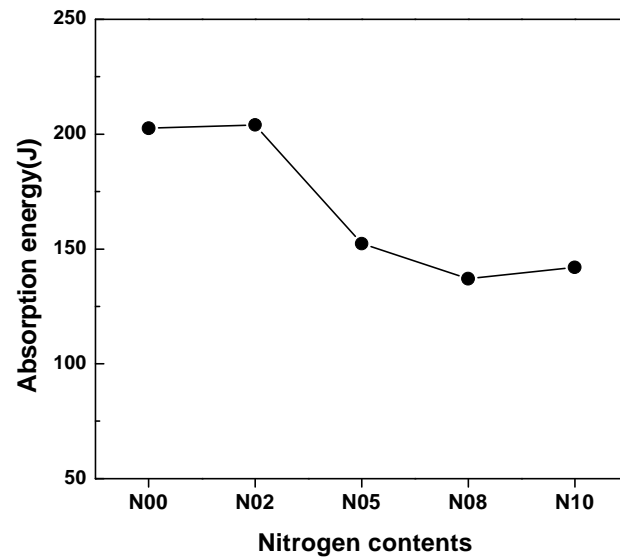


Fig. 7 Charpy impact test results in 10CrMoVNb steels with nitrogen contents after normalized at 1050°C for 1hr and tempered at 750°C for 2hr