

저방사화 마르텐사이트 강의 질소 함량에 따른 미세조직 변화

Variation of Microstructure with Nitrogen Content in Low Activity Martensitic Steels

김성호, 송병준, 류우석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

저방사화 마르텐사이트강에서 질소함량을 변화시킨 재료를 이용하여 노말라이징 및 템퍼링 온도를 변화시키며 미세조직에 미치는 질소의 영향을 관찰하였다. 질소함량의 증가로 노말라이징 처리에서도 완전히 분해되지 않는 Nb(C,N) 함량이 증가하고, 이것이 오스테나이트의 성장을 방해함으로서 prior 오스테나이트 결정립 크기는 점차 감소하는 경향을 보였다. 마르텐사이트 래스 폭은 질소함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으나, 질소가 0.1wt.% 첨가되었을 때는 오히려 래스 폭이 증가하였다. 질소함량의 증가는 M_2X 형 석출물의 분해를 억제하고, MX형 석출물의 석출온도를 높이는 역할을 한다. V(C,N)은 래스 경계나 오스테나이트 결정립계, 기지의 $M_{23}C_6$ 사이에 20-50nm의 미세한 크기로 석출한다. Cr_2N 은 질소함량이 적은 경우에는 석출하지 않으며, 질소함량이 0.05wt.% 일 때에는 선 형태를 보이고 있으나, 질소함량이 증가하면 침상이나 막대형으로 석출하고 있었다. 질소함량이 0.1wt.%일 때는 Cr_2N 이 상당히 성장하고 있었다. 석출물의 분포와 크기 그리고 마르텐사이트 래스 폭의 크기를 종합하였을 때 크리프 파단 강도를 위한 최적의 질소함량은 0.08wt.%인 것으로 생각된다.

Abstract

The effect of nitrogen on microstructural changes during heat treatment in low activation martensitic steel has been studied. Transmission electron microscopy and image analyser were used to observe the variation of microstructure during austenitization and tempering treatment. As nitrogen content was increased, the content of Nb(C,N) which was not dissolved during austenitization was increased. Undissolved Nb(C,N) inhibited the growth of austenite grain, so the prior austenite grain size was gradually decreased with nitrogen content. The average size of martensite lath width was decreased with nitrogen content. The addition of nitrogen restricted the dissolution of Cr_2N type precipitates, and raised the precipitation temperature of MX type precipitates. V(C,N) was precipitated at lath boundaries and prior austenite grain boundaries. The size of V(C,N) was about 20-50nm. The shape of Cr_2N was narrow line type when nitrogen content is 0.05wt.%. As nitrogen content increased, the shape of Cr_2N was changed from line to the bar type and the size of Cr_2N was considerably increased.

1. 서론

원자력 및 화력발전 등 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 고압·고온 분위기에서 사용되었던 대표적인 내열재료로 페라이트/마르텐사이트 내열강이 있다. 이 재료는 석출경화 원소인 Cr, V, Nb과 고용강화 원소인 Mo 등을 함유하고 있어 고온에서의 크리프 저항성뿐 아니라 고온에서 장시간 사용할 때에 우수한 내산화성과 내부식성, 그리고 저렴한 가격 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 최근에는 가동온도를 높이고 사용 시간을 연장하기 위하여 충격특성을 유지하며, 크리프 강도가 향상된 재료의 개발 요구가 높아지고 있다.

마르텐사이트 내열강의 크리프 변형에 영향을 미치는 미세조직 인자로는 석출물, 전위밀도, 래스 폭, 그리고 고용합금원소의 고용량 등이 있다. 500°C 이상의 고온에서 장시간 사용하기 위해서는, 즉 고온에서 장시간 우수한 크리프 특성을 유지하기 위해서는 미세조직의 안정성이 가장 중요하다. 미세조직의 안정성은 탄화물의 성장속도, 템퍼드 마르텐사이트의 재결정, 그리고 페라이트 입자의 성장에 의존한다. 그 중에서도 템퍼링시에 생성된 석출물이 가장 중요한데 고온에서 시간이 경과하여도 성장이 일어나지 않는 안정한 석출물을 형성하는 것이 바람직하다. 생성된 탄화물은 형성 엔탈피가 높을수록 안정하여 $Fe_3C < Cr_7C_3 < M_{23}C_6 < \text{금속간화합물} < VC < NbC$ 의 순으로 안정하다. 또한 탄화물보다는 질화물의 형성 엔탈피가 높아 질화물의 열적 안정성이 더 우수하다 [1]. 고온에서의 크리프 등 고온 기계적 특성에 중요한 역할을 하는 석출물들에는 V, Nb, N으로 구성된 MX와 M_2X 형태의 석출물이 있다. 이 석출물들은 아결정립내에 미세하게 형성되어 자유전위의 이동을 방해함으로써 고온 기계적 특성을 향상시킨다. 특히 MX형 석출물의 열적 안정성이 매우 높아 고온 기계적 특성 향상에 효과적으로 기여한다[2,3].

본 연구에서는 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. 질소 첨가에 따른 강화효과는 두 가지로 요약할 수 있는데, 우선 침입형 원소인 질소의 첨가로 인한 고용강화 효과가 있고, 다음으로 석출 경화형 원소들과 반응하여 미세하고 안정한 질화물의 형성으로 인한 석출강화 효과가 있다. 그러나 일반적으로 9-12Cr강은 상온에서 질소를 거의 고용하지 않으므로 고용강화 효과는 거의 없고, 주로 석출강화 효과를 나타낸다.

이에 따라 본 연구에서는 미량 첨가한 질소의 영향을 규명하고자 질소함량을 0.003wt.%에서 0.093wt.%로 변화시켜 제조한 강에서 질소 첨가에 따른 미세조직의 변화를 체계적으로 관찰함으로써 최적의 충격특성과 크리프 특성을 나타낼 수 있는 미세조직을 얻고자 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. Prior 오스테나이트 결정립 크기를 측정하기 위하여 불산:질산:물=2:2:96 용액에서 에칭한 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 마르텐사이트 래스 폭의 변화와 템퍼링 온도에 따라 형성되는 석출물의 변화는

투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 또한 TEM에 부착된 energy dispersive spectrometer (EDS)를 이용하여 질소함량 및 템퍼링 온도에 따른 석출물의 화학조성 변화를 측정하였다. TEM으로 관찰한 마르텐사이트 래스 폭의 크기는 Image Analyser로 분석하였다. 마르텐사이트 래스 폭은 150여개의 래스에 대해 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Prior 오스테나이트 결정립 크기 변화

각 재료의 SEM 조직 사진으로부터 질소함량에 따른 prior 오스테나이트 결정립 크기의 변화를 측정하여 그림 1(a)에 나타내었다. 마르텐사이트 래스 폭과 기계적 특성에 많은 영향을 미치는 평균 prior 오스테나이트 결정립 크기는 질소함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 경향을 화상분석을 통하여 분석한 결과를 그림 1(b)에 나타내었다. Prior 오스테나이트 결정립 크기는 N00, N01강에서 약 $15\mu\text{m}$ 정도였으나, 질소 함량이 증가된 N08, N10강에서는 약 $11.5\mu\text{m}$ 로 감소하고 있다. 또한 크기 분포를 보면 질소함량이 증가할수록 $15\mu\text{m}$ 이하의 작은 결정립이 균일하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있다. 특히 평균 결정립 크기가 비슷한 N08과 N10을 비교해보면 N10은 N08에 비해 $10\mu\text{m}$ 이하와 $30\mu\text{m}$ 이상의 크기를 가진 결정립들이 다수 존재하는 반면에 N08강의 경우에는 $10\mu\text{m}$ 에서 $30\mu\text{m}$ 사이의 크기를 가진 결정립들이 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 질소함량이 증가함에 따라 prior 오스테나이트 결정립 크기와 분포에 영향을 미치는 것은 Nb(C,N) 석출물의 석출량, 석출 분포와 밀접한 관계가 있다. Nb(C,N) 석출물은 노말라이징 후에도 완전히 분해되지 않는 고온에서도 안정한 원형의 석출물이다. 노말라이징 처리시에 분해되지 않은 Nb(C,N)은 오스테나이트 결정립계에 존재하며 오스테나이트 결정립의 성장을 억제하는 역할을 한다. 전체적으로 질소함량이 증가하면 강력한 탄질화물 형성원소인 Nb과 결합하여 Nb(C,N) 석출물의 생성량이 증가하게 된다. 이에 따라 질소함량이 증가된 강에서 작은 오스테나이트 결정립이 형성되는 것이다. 그림 2에 Nb(C,N) 석출물의 형태 및 크기 분포를 나타내었다. 이 석출물은 특정한 위치에서 석출되지 않는다. 질소함량이 증가함에 따라 평균 크기가 증가하는 경향을 보이고 있으나 N08강에서는 평균 크기가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 질소함량이 0.10wt.%로 가장 많은 질소를 첨가한 N10에서는 Nb(C,N)이 조대화되고 또한 불균일한 분포를 나타내고 있었다. N10강에서 Nb(C,N)이 미세하게 석출하고 있는 영역에서는 결정립 성장이 억제되어 미세한 결정립이 형성되고 있으나, Nb(C,N)이 조대하게 석출하거나 석출되지 않은 영역에서는 결정립이 매우 조대하게 성장하는 것으로 나타났다. 따라서 질소가 0.08wt.% 이상 첨가될 때는 Nb 함량과의 적절한 비율이 필요할 것으로 생각된다.

템퍼링 처리에 따른 석출물 거동 변화

그림 3에 질소함량에 따른 석출물 함량을 나타내었다. 질소 함량이 증가함에 따라 전체 석출물의 함량이 증가하여 N08강에서의 석출량은 약 2.95%를 나타내었다. 이것은 질화물의 생성에 기인하는 것으로 생각된다. 표 2에 질소함량과 템퍼링 온도에 따른 석출물의 형성거동을 정리하였다. 10Cr강에 존재하는 석출물로는 M_{23}C_6 , Nb(C,N), Fe-rich M_3C , V(C,N), Cr_2N 등이 있다. Nb(C,N)은 모든 시편에서 템퍼링 온도와 관계없이 석출하고 있으며, 낮은 템퍼링 온도에서 생성되는 Fe-rich M_3C 형의 경우에 N08에서는 600°C 이하에서만 존재하고 이 이상의 온도에서는 분해되는 것으로 나타났다. 즉 질소함량이 증가하면서 Fe-rich M_3C 형 탄화물의 분해가 낮은 온도에서 일어나고 있었다. 반면에 질소의 증가는 Cr_2N 석출물의 분해를 억제하여 750°C 에서 템퍼링 할 때에도 석출하고 있었다. M_{23}C_6 탄화물은 통상 탄화물이 분해되면서 석출하는 상으로 마르텐

사이트강의 대표적인 석출물이다. 대부분의 석출물이 이 $M_{23}C_6$ 탄화물이다.

$M_{23}C_6$ 는 10Cr강의 주 석출물로서 그림 4(c)에서와 같이 다양한 형태를 띠고 있으며, 다른 석출물에 비해 조대하다. 기지 전체에 걸쳐 석출하고 있으나, prior 오스테나이트 입계나 마르텐사이트 래스 경계에 많은 $M_{23}C_6$ 가 석출하고 있다. $M_{23}C_6$ 는 Cr-Fe를 주성분으로 이루어져 있으며, 일부 Mo이 첨가되어 있다. 표 3에 그 질소 함량 변화에 따른 성분변화를 나타내었다. $M_{23}C_6$ 의 M성분 중 Cr/Fe 비를 살펴보면 질소를 배제한 N00강의 Cr/Fe 비는 2.67을 나타냈으며, 질소 함량이 증가하면 약간 감소하고 있음을 알 수 있다. N08강에서 가장 작은 2.05를 나타내고 있었다. 이와 같이 Cr/Fe 비가 감소하는 것은 Cr_2N 의 석출과 관련이 있는 것으로 보인다. 즉 Cr이 질소와 반응하여 Cr_2N 을 석출시킴으로써 기지내 고용 Cr 함량이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

V(C,N)은 그림 4(a)에 나타난 바와 같이 래스나 prior 오스테나이트 결정립계, 또는 기지의 $M_{23}C_6$ 사이에서 20-50nm의 미세한 크기를 갖고 석출되어 있다. N00강에서는 V(C,N)을 관찰할 수 없었다. N05강에서 V(C,N)이 가장 많이 관찰되고 있었으나, 질소함량이 더 높은 N08강과 N10강에서는 관찰하기 어려웠다.

그림 5에 Cr_2N 의 질소함량에 따른 석출 거동을 나타내었다. 우선 형상의 변화를 보면 N05강에서는 선 모양을 보이고 있으나, N08강과 N10강에서는 침상형이나 막대형으로 석출 양상이 변화하였다. 이와 같은 형상 변화는 질소함량이 증가함에 따라 Cr_2N 의 석출량이 증가하고 또한 성장이 일어났기 때문이다. 그러나 N10강에서는 래스 폭이 N08강에 비해 크기 때문에 Cr_2N 의 석출 분포가 불균일하였고, 크기도 조대하였다. 이 결과에서 질소함량이 증가하면 조대한 Cr_2N 이 형성되고 있음을 알 수 있었다. 질소함량에 따른 Cr_2N 석출물의 조성 변화는 관찰되지 않았다.

마르텐사이트 래스 폭 변화

템퍼링 후의 미세조직은 많은 전위가 존재하고 래스 경계와 내부에 많은 석출물이 형성된 전형적인 래스 마르텐사이트 조직이다. 그림 6에 각 재료의 TEM 조직을 나타내었다. 질소가 첨가되지 않은 N00강은 700°C에서 템퍼링하였을 때에도 이미 대부분의 전위가 회복을 일으켜 아결정립을 형성하였고, 래스 경계가 소멸되어 있었다. 그러나 질소가 첨가되면 전위의 회복이 지연되고, 아결정립의 형성이 억제되어 N08강의 경우에는 800°C에서 템퍼링하여도 마르텐사이트 래스 조직을 유지하고 있었다. 이것은 질소 첨가량의 증가로 더 많은 석출물이 래스 경계나 래스 내부에 석출함으로써 전위의 이동을 효과적으로 억제시키기 때문인 것으로 보인다. 질소 함량에 따른 래스 폭의 변화를 그림 7에 나타내었다. 래스 폭은 그림 1에 나타난 prior 오스테나이트 결정립 크기 변화와 유사한 경향을 보여 질소 첨가량이 증가함에 따라 래스 폭이 감소하여 N00강에서는 약 430nm였으나, N08강에서는 약 280nm로 감소하였다. 그러나 질소함량이 가장 높은 N10강에서는 다시 410nm로 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 N08과 N10은 평균 prior 오스테나이트 결정립 크기가 비슷하지만 래스 폭은 상당한 차이를 보였다. 그림 7에 나타난 래스 폭 분포도를 관찰해 보면 N08강은 500nm 이상인 래스 폭을 갖는 래스가 4.4% 이하로 매우 균일한 크기 분포를 가졌으나, N10강은 래스 폭이 500nm 이상인 래스가 약 29% 정도 되었다. 이것은 N10강에서 석출물이 매우 조대하고 불균일하게 형성된 것과 관련이 있는 것으로 보인다. 즉 조대한 석출물이 형성된 래스에서는 전위의 이동을 효과적으로 억제하지 못하여 매우 폭이 큰 래스가 형성되는 것으로 생각된다. 이와 같이 동일한 온도에서 템퍼링 하여도 질소함량에 따라 래스 폭이 변화하는 것은 미량의 질소 첨가로 석출물의 거동이 변화하기 때문인 것으로 보인다. 래스 폭에 따라 인장특성이 변화하고 또한 크리프 파단 강도가 변화하는데 래스 폭이 가장 작은 강이 높은 크리프 파단 강도를 나타낸다[4]. 또한 마르텐사이트 강은 고온에서 장시간 응력을 받으면 전위의 회복이 일어나고 이에 따라 래스 폭이 성장한다. 래스 폭이 성장하여 기지 강도가 어느 임계값 이하로 되면 최종 파단이[5] 일어난다. 이와 같이 전위의 회복이 마르텐사이트 강의 크리프 파단

강도를 결정하는 중요 인자이다. 따라서 크리프 파단 강도를 향상시키기 위해서는 전위의 회복을 지연시켜야 하는데 전위의 회복을 지연시키기 위해서는 미세한 석출물이 균일하게 분포하는 것이 중요하다. 이러한 관점에서 볼 때 크리프 파단 강도를 위한 최적의 질소함량은 0.08wt.%인 것으로 예측된다.

4. 결론

저방사화 마르텐사이트강에서 질소함량을 변화시킨 재료를 이용하여 노말라이징 및 템퍼링 온도를 변화시키며 미세조직에 미치는 질소의 영향을 관찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 질소함량의 증가로 노말라이징 처리에서도 완전히 분해되지 않는 Nb(C,N) 함량이 증가하고, 이것이 오스테나이트의 성장을 방해함으로써 prior 오스테나이트 결정립 크기는 점차 감소하는 경향을 보였다.
2. 마르텐사이트 래스 폭은 질소함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으나, 질소가 0.1wt.% 첨가되었을 때는 오히려 래스 폭이 증가하였다.
3. 질소함량의 증가는 Cr₂N 형 석출물의 분해를 억제하고, MX형 석출물의 석출온도를 높이는 역할을 한다. V(C,N)은 래스 경계나 오스테나이트 결정립계, 기지의 M₂₃C₆ 사이에 20-50nm의 미세한 크기로 석출한다. Cr₂N은 질소함량이 적은 경우에는 석출하지 않으며, 질소함량이 0.05wt.% 일 때에는 선 형태를 보이고 있으나, 질소함량이 증가하면 침상이나 막대형으로 석출하고 있었다. 질소함량이 0.1wt.%일 때는 Cr₂N이 상당히 성장하고 있었다.
4. 석출물의 분포와 크기 그리고 마르텐사이트 래스 폭의 크기를 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. 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. John Hald, Mater. Tech. Steel Res., **67**, 369 (1996)
3. J. Orr and A. Di Gianfrancesco, Ironmaking and Steelmaking, **20**, 424 (1993)
4. G. Eggler, J. Hald, M. Cans and J. Phillips, Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, ed. by B. Wilshire and R.W. Evans, The Institute of Materials, London, 527 (1993)
5. G. Glover and C.M. Sellars, Metall. Trans. A, **4A**, 765 (1973)

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

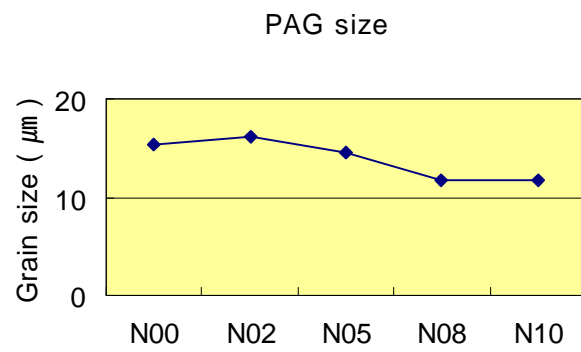
Table 2 Precipitates evolution in 10Cr steels

Tempering Temperature	Minor phase present				
	Nb(C,N)	M ₃ C	Cr ₂ N	V(C,N)	M ₂₃ C ₆
500	★●■▲	★●■	■▲		
550	★●■▲	★●■	■▲		★
600	★●■▲	★●■	●■▲		★●■▲
650	★●■▲		●■▲		★●■▲
700	★●■▲			■	★●■▲
750	★●■▲			●■	★●■▲
780	★●■▲			●■▲	★●■▲
800	★●■▲			●■▲	★●■▲

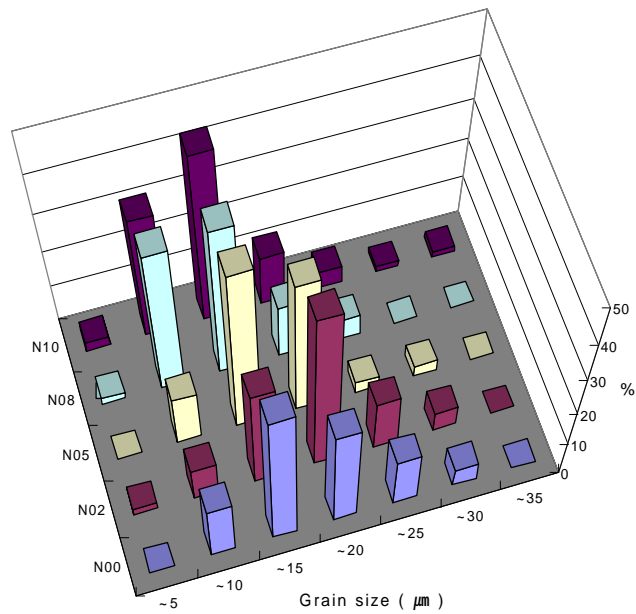
★:N00 ●:N02 ■: N05 ▲:N08

Table 3 Chemical composition of M₂₃C₆ after tempering at 750°C for 2 hrs

M ₂₃ C ₆	Cr	Fe	Mo	V	Cr/Fe ratio
N00	67.38	25.24	6.28	1.05	2.67
N02	63.33	29.38	4.67	0.86	2.16
N05	67.00	30.00	3.00		2.23
N08	64.15	31.36	3.94	0.55	2.05
N10	65.31	27.55	5.97	0.54	2.37



(a)



(b)

Fig. 1 (a) Prior austenite grain size and (b) size distribution of 10Cr steels with N content

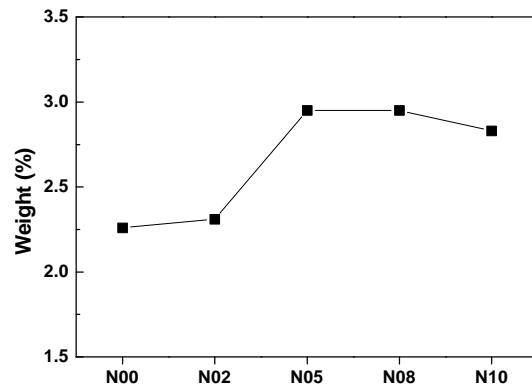


Fig. 2 Change of precipitate weight with nitrogen content

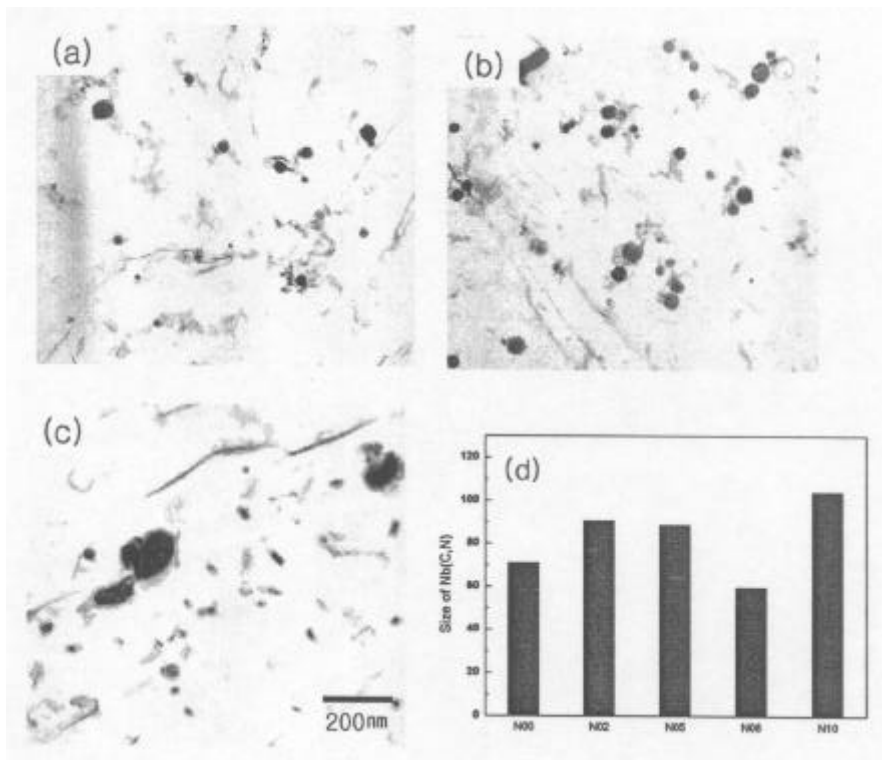


Fig. 3 TEM micrographs of Nb(C,N) : (a) N00 (b) N08 (c) N10 (d) average size of Nb(C,N)

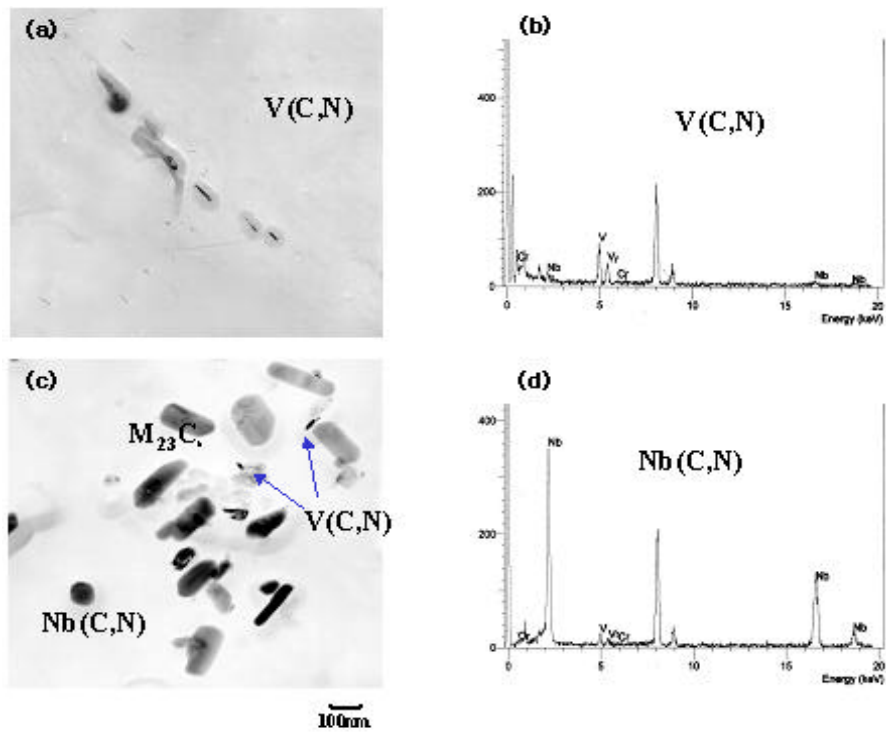


Fig. 4 Precipitates morphology after tempering ; (a) $V(C,N)$
 (b) EDS results of $V(C,N)$ (c) $M_{23}C_6$ and $Nb(C,N)$
 (d) EDS results of $Nb(C,N)$

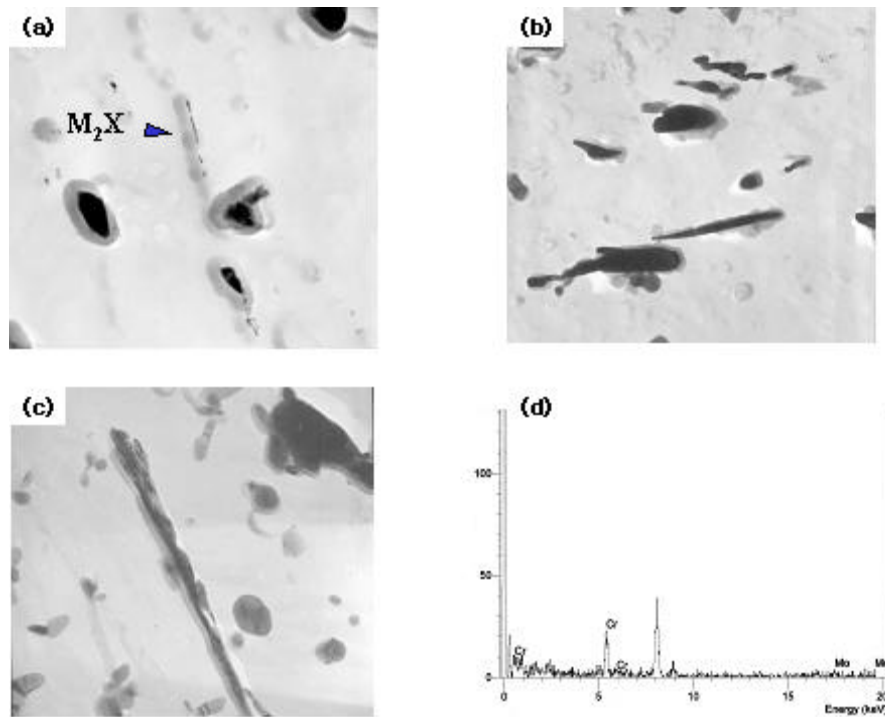


Fig. 5 TEM micrographs of Cr₂N (a) N05 (b) N08 (c) N10
(d) EDS result

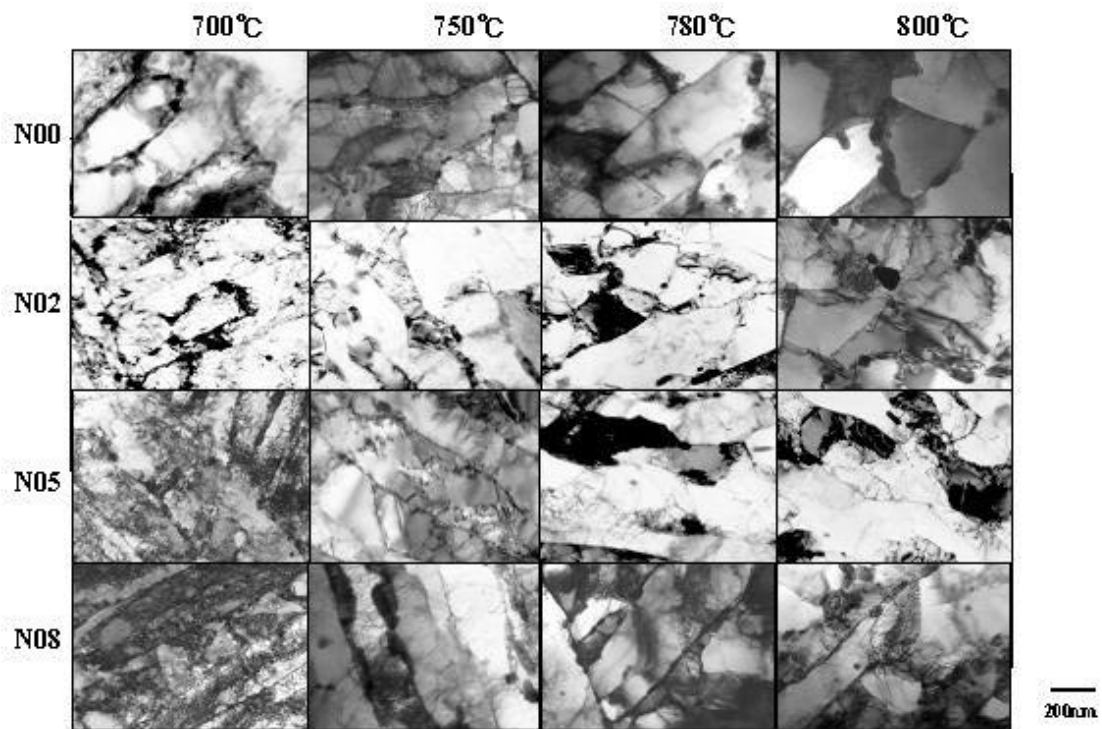
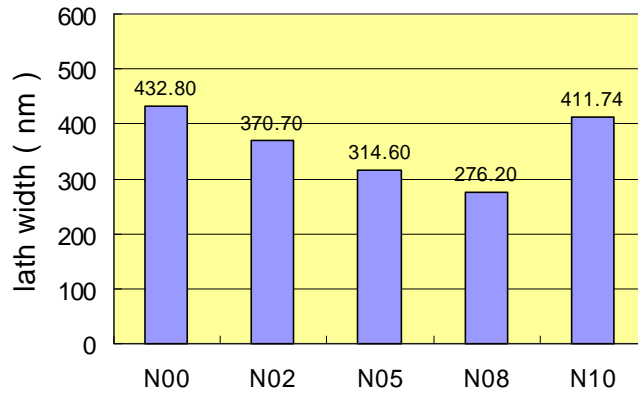
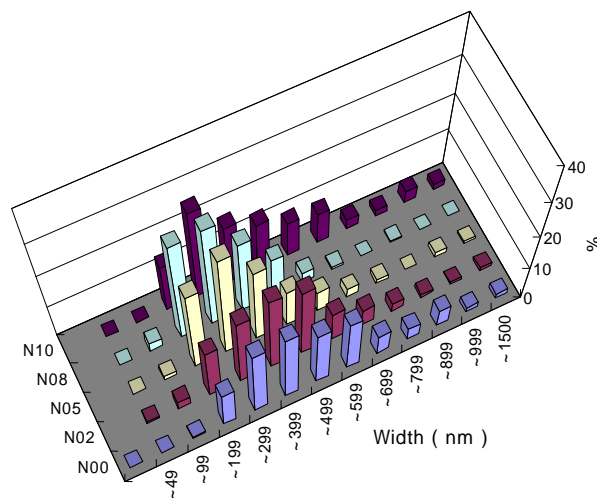


Fig. 6 TEM micrographs of tempered 10Cr steels with nitrogen content and tempering temperature



(a)



(b)

Fig. 7 Change of (a) average lath width
(b) lath width distribution of 10Cr steels
with nitrogen content