

인공 경년열화 열처리된 2.25CrMo 강에서의 고용원소 고갈 및 탄화물 변화

변재원 · 표승우* · 권속인*

고려대학교 공학기술연구소 *고려대학교 재료금속공학부

Depletion of Solid Solution Elements and Change of Carbides in Artificially Aging Heat Treated 2.25CrMo Steel

Jai Won Byeon, S. W. Pyo*, S. I. Kwun*

Research Institute of Engineering and Technology, Korea University, Seoul, 136-701

*Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, 136-701

Abstract The depletion of solid solution elements from matrix and the change of carbides during artificial aging of 2.25CrMo steel at 630°C were investigated. The Mo and Cr elements were found to be depleted drastically in the early stage of aging. The change of carbides was confirmed by analyzing the XRD patterns of electrolytically extracted carbides. Four type of carbides, $M_{23}C_6$, M_3C , M_2C and M_6C , were found to exist in the specimen before aging. The amount of M_6C carbides increased with aging time, while that of M_3C carbides diminished after short aging time.

(Received January 22, 2002)

Key words: Aging degradation, 2.25CrMo steel, carbide characteristic, electrolytic extraction, solid solution element

1. 서 론

화학 플랜트 및 발전 설비 등의 고온 부품에 사용되는 금속 재료들은 사용 기간이 길어짐에 따라 점차 노후화 되고 있다. 즉, 재료가 초기에 사용될 때 가지고 있던 미세조직과 기계적 성질이 고온에서 장시간 사용으로 인해 저하되는 경년열화(aging degradation) 현상[1-10]이 발생되며 이에 따라 구조물의 안전성에 대한 문제가 제기되고 있다. 열화 현상으로 인한 구조물의 갑작스런 파손은 설비의 가동 정지로 인한 경제적 손실 및 인명 사고 등을 초래할 수 있기 때문에 이들 구조물의 효율적, 안정적 운영이라는 측면에서 열화도 평가의 필요성이 크다.

특히 2.25CrMo강은 화력 발전용 터빈 로터, 보일러 튜브 등의 소재로 약 300°C~540°C 범위에서 사용된다. 현장에서 사용된 CrMo계 저합금 강에서는 입계편석에 의한 템퍼취성[1], 탄화물의 형성[5] 및 조성[6,7]의 변화 그리고 기지의 연화 현상[1] 등이 일어나는 것으로 보고된 바 있다. Cheruvu 등[1]은 입계편석에 의한 템퍼취성을 보고한 바 있으며, Gope 등[5]은 열화재에서

의 탄화물의 형상(morphological approach)에 따라 종류가 결정된다고 보고하였다. 이 연구에서 막대상의 탄화물은 $M_{23}C_6$, 구상의 탄화물은 M_6C , 미세한 침상의 탄화물은 M_2C 로 분류한 바 있다. Afrouz 등[6]은 열화가 진행됨에 따라 탄화물의 조성이 변해간다고 보고하였다. Lee[7]는 조성 범위(compositional approach)에 따라서 탄화물의 종류를 분류하였으며 이 연구에서 $Fe>Cr>Mo$ 의 조성 범위를 갖는 탄화물을 $M_{23}C_6$, $Fe>>Cr>Mo$ 의 조성 범위를 갖는 탄화물은 M_3C , $Mo>Cr>Fe$ 의 조성 범위를 갖는 탄화물을 M_2C , $Fe>Mo>Cr$ 의 조성 범위를 갖는 탄화물을 M_6C 로 분류하였다. 또한 본 연구자들의 이전 연구[9,10]에서도 열화재에서의 탄화물의 형상과 조성 변화를 보고한 바 있다. 그러나 형상과 조성을 기준으로 하여 탄화물의 변화를 분석하는 기존의 연구 결과[5,7,9,10]들이 모두 일치하지는 않고 있다. 따라서 본 연구에서는, 탄화물만을 추출하여 X-선 회절 분석한 결과와 고용원소의 양(탄화물의 조성에 영향을 미치며 결국 열화 시간에 따른 탄화물의 변화에 영향을 미치게 됨)을 분석하여 얻은 결과들을 다른 접근 방법(형상, 조성)에 의해 분석한 기

존의 결과들과 비교 고찰함으로써 열화에 따른 탄화물 변화 거동을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 인공 열화 시편 제작

본 연구에 사용된 2.25CrMo 강(ASTM A387-22-CL2)은 포항제철(주)에서 제조된 것으로 가로, 세로 그리고 두께가 100 cm × 50 cm × 15 mm인 후판을 공급 받았으며 열화 열처리 시에는 이를 130 mm × 110 mm × 15 mm 크기로 절단하여 사용하였다. 시료는 주조재를 열간 압연하여 후판으로 제조한 후 900°C에서 1시간 동안 노말라이징 처리, 그리고 720°C에서 1시간 템퍼링 처리된 상태로 공급받았다. 2.25CrMo 강의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다.

현장(약 540°C)에서 장시간 사용되어 열화된 재료를 구하는 것은 현실적으로 매우 어렵기 때문에 인공 열화 조건으로 가속화시켜 제작하여 열화도를 평가하고자 하였다. Adbel-Latif 등[11]은 인공 열화재와 실제 사용재의 미세조직을 비교함으로써 가속화된 인공 열화 열처리 조건에 대해 보고한 바 있다. 본 연구에서도 이를 바탕으로 하여 630°C에서 290~4800 시간 범위에서 등온 열처리 시간을 변수로 하여 인공 열화 시편을 제작하였다. 등온 열처리는 실리콘카바이드 발열체를 사용하는 박스로를 이용하여 대기 분위기 하에서 행하였으며 이때 노 내의 온도 구배는 ±3°C 이내가 되게 유지하였다. 열처리를 위해 15개의 시험편을 동시에 장입하

여 2시간 동안 승온 시킨 후 각각의 열처리 시간이 지난 후 한 개씩 꺼내어 공냉하였으며 이때 승온 시간은 목적 열처리 시간에 포함시키지 않았다.

2.2. 기지내의 고용강화 원소 분석 및 탄화물의 X선 회절 분석

기지 내 고용강화 원소를 분석하기 위해 전해추출법을 이용하여 기지만을 선택적으로 용해시켰다. 전해 추출은 기존 문헌[12]에 보고된 조건에 따라 가로, 세로, 두께가 55 × 10 × 1 mm인 시편을 90% 메탄올+10% 염산 용액 속에서 3볼트의 전압을 가해주었다. 기지를 선택적으로 용해시킨 후 남은 잔사(탄화물)는 걸러내어 X선 회절 분석을 하였으며, 추출된 용액은 ICP 분석을 행하여 고용원소의 함량을 분석하였다. X선 회절 분석 결과로부터 M₆C 탄화물의 격자상수를 구하기 위해 회절 피이크에 대해서 cos² θ/sin θ를 x축으로, 각 면에서 구해진 격자상수를 y축으로 하여 직선으로 fitting 한 후 fitting된 직선의 y절편으로부터 최종적인 격자상수를 구하였다[13].

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 2.25CrMo 강은 페라이트 기지에 베이나이트가 혼재하는 조직을 갖고 있으며 결정립 크기는 열화 시간에 관계없이 약 20 μm 정도의 크기를 갖는다. Fig. 1은 본 연구자들의 이전 연구 결과[10]로서, 열화 시간에 따른 탄화물의 형상을 보여주고 있는

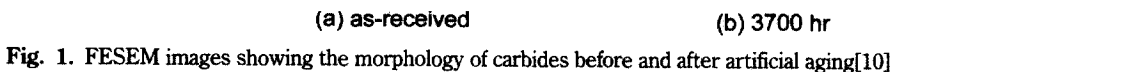


Fig. 1. FESEM images showing the morphology of carbides before and after artificial aging[10]

Table 1. Chemical compositions of the 2.25CrMo steel used in this investigation (ASTM A387-22-CL2)

Component	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni
wt%	bal.	0.138	0.142	0.46	0.014	0.004	0.007	2.27	0.97	0.17

Table 2. The amount of solute elements in matrix determined by ICP analysis of electrolytically dissolved solution

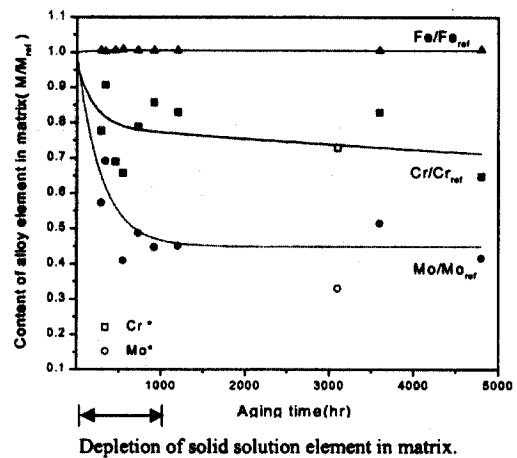
Aging time(hr)	Cr				Mo				Fe	
	Total amount (wt%)	Amount in solid sol. (wt%)	Partitioning in solid sol. (%)	Cr/Cr _{ref}	Total amount (wt%)	Amount in solid sol. (wt%)	Partitioning In solid sol. (%)	Mo/Mo _{ref}	Total amount (wt%)	Fe/Fe _{ref}
as-rec.	2.27	1.37	60.35	1.00	0.97	0.65	67.01	1.00	97.98	1.00
290	2.27	1.06	46.70	0.78	0.97	0.37	38.14	0.57	98.56	1.01
340	2.27	1.24	54.63	0.91	0.97	0.45	46.39	0.69	98.31	1.00
460	2.27	0.95	41.85	0.69	0.97	0.45	46.39	0.69	98.61	1.01
550	2.27	0.90	39.65	0.66	0.97	0.27	27.84	0.41	98.83	1.01
730	2.27	1.08	47.58	0.79	0.97	0.32	32.99	0.49	98.60	1.01
920	2.27	1.18	51.98	0.86	0.97	0.29	29.90	0.45	98.53	1.01
1200	2.27	1.14	50.22	0.83	0.97	0.29	29.90	0.45	98.57	1.01
3600	2.27	1.14	50.22	0.83	0.97	0.33	34.02	0.51	98.53	1.01
4800	2.27	0.89	39.21	0.65	0.97	0.27	27.84	0.42	98.84	1.01

FESEM(field emission scanning electron microscope) 사진이다. 이 연구[10]에서 탄화물을 형태상으로 구형, 막대형, 침상으로 분류하였으며 열화 시간이 증가함에 따라 탄화물의 조대화 및 구상화가 일어나며 침상 탄화물은 열화 초반부에 급격히 소멸되었음을 보고한 바 있다. 또한 입계 탄화물에 대한 조성 분석을 통해 열화 시간이 증가함에 따라 Mo를 많이 함유한 M₆C 탄화물의 개수 분율이 증가함을 보고[10]한 바 있다.

3.1. 기지의 조성 분석

열화 시간에 따른 기지내의 고용 원소의 함량 변화를 살펴보기 위해, 기지만을 선택적으로 용해시켜 기지에 존재하는 Cr과 Mo의 양을 분석하였으며 그 결과를 종합하여 Table 2에 나타내었다. Mo의 총합량은 약 0.97%이며, 이중 0.65%(전체 Mo 함량의 67%)가 기지내에 고용되어 있으며 나머지 0.32%는 탄화물을 형성하고 있는 것으로 판단된다. Cr의 총합량은 2.27%이며, 이중 1.37%(전체 Cr 함량의 60%)가 기지 내 고용되어 있으며 나머지 0.9%는 탄화물을 형성하고 있다. 열화 시간이 증가함에 따라 기지 내에 고용되어 있던 Mo의 함량은 0.27%까지 감소하였으며 Cr의 함량은 0.89%까지 감소하였다. Fig. 2는 열화에 따른 기지내의 고용강화 원소의 함량의 상대적 변화 경향을 보기 위해 각 시편에서의 고용강화 원소의 함량을 as-received 시편에서의 함량으로 규격화하여(normalize) 나타낸 것이다. 열화 시간이 증가함에 따라 기지 내에 고용된 Mo

의 양은 급격히 감소한 후 약 1000 시간 이후에는 거의 변하지 않는 경향을 보인다. 또한 Cr 양도 열화 초반부에 많이 감소된 후 포화되는 경향을 보였으나 그 양은 Mo의 감소량에 비해 상대적으로 적었다. Biss 등[12]은 524°C에서 20년 동안 사용된 1Cr0.5Mo 강에서 기지내의 Mo의 급격한 고갈을 보고한 바 있으며 이 결과를 Fig. 2에 본 실험 결과와 같이 나타내어 비교되도록 하였다. 고용강화 원소의 고갈 현상은 Biss 등[12]의 결과와 유사하게 나타났으며 기지로부터 빠져나온



Cr* and O Mo* are the results of ref. 12 on 1Cr0.5Mo steel serviced at 524 °C for 20 yrs.

Fig. 2. Change of the normalized amount of solid solution elements in matrix with aging time.

잉여의 Mo는 Mo를 많이 함유한 탄화물인 M_6C ($Fe > Mo > Cr$) 탄화물을 증가시키는 역할을 할 것으로 생각 된다.

3.2. 추출 탄화물에 대한 X선 회절 분석

Fig. 3은 as-received 시편과 열화제에서 추출된 탄화물에 대해 2 θ 값 35°~55°구간에서 0.01°간격으로 step scan한 X선 회절 분석 결과를 보여주고 있다. 기존 연구[9,14]에서 2.25CrMo 강에서 존재하는 주요 탄화물로는 M_6C , $M_{23}C_6$, M_2C , M_3C 등이 보고되고 있다. $M_{23}C_6$ 는 단위포당 92개의 금속 원자와 24개의 탄소 원자를 포함한 면심입방계 결정구조를 갖는 탄화물이다. 또한 M_2C 는 조밀육방구조(HCP)를 갖는 탄화물이며, M_3C 는 orthorhombic 구조를 갖는 탄화물이다. 본 연구에서의 X선 회절 분석 결과에 의하면 이들 이외에도 확인되지 않는 소량의 탄화물에 대한 피이크도 관찰되었으나 본 연구에서도 이상에서 언급한 4가지 종류의 탄화물을 중심으로 X선 회절 분석 결과를 고찰하였다.

Fig. 3의 결과를 보면, 비손상재에서는 $M_{23}C_6$, M_3C , M_2C , M_6C 탄화물의 피이크가 관찰된다. $M_{23}C_6$ 탄화물이 가장 많은 양을 차지하고 있으며, $M_{23}C_6$ 의 주 피이크의 오른쪽에 매우 근접하여 M_3C 의 주 피이크가 관찰된다. M_2C 는 상대적으로 적은 양이 존재함을 알 수

있다. 또한 Murphy 등[15]과 Yukitoshi 등[16]은 노말라이징 후 템퍼링한 2.25CrMo 강(as-received)에서 투과전자현미경 회절패턴(SADP) 분석 결과 $M_{23}C_6$, M_3C , M_2C 탄화물만이 존재함을 보고한 바 있다. Watanabe 등[8]의 X선 회절 분석 결과(20~80°구간 분석)에서는 비손상재에서 M_3C 의 존재가 보고되지 않았으나 이는 $M_{23}C_6$ 의 주피이크와 M_3C 의 주피이크가 매우 근접하여 위치하기 때문에 M_3C 피이크를 분리해내지 못했을 가능성이 생각해 볼 수 있다. 또한 Murphy 등[15]의 회절 패턴 분석 결과에서는 비손상재에서 M_6C 를 관찰할 수 없었다고 하였으나 본 연구에서의 X선 회절 분석 결과를 보면 비손상재에서도 소량의 M_6C 가 존재하는 것으로 판단된다.

M_3C 는 비손상재에는 다량이 존재하였으나 열화가 진행됨에 따라 급격히 소멸되어 약 730시간 이후에는 회절 피이크를 관찰할 수 없었다. Gope 등[5]의 회절패턴 분석 결과에서는 M_3C 는 비손상재에서는 다량 존재하나 장시간 열화제에서는 발견 할 수 없었다고 보고한 바 있으며 이는 본 실험 결과와 일치하는 것이다.

기존의 탄화물에 대한 형상 분석 결과[5]에서는 미세한 침상의 탄화물은 M_2C 탄화물로 보고되고 있으며 Gope 등[5]과 Murphy 등[15]은 미세한 침상 탄화물은 열화가 진행됨에 따라 급격히 소멸해 간다고 보고한 바

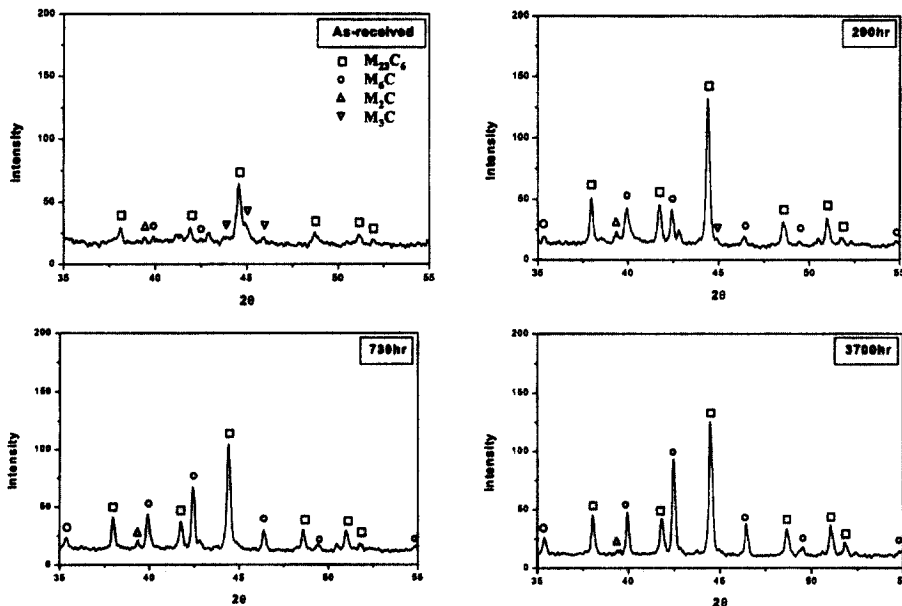


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the electrolytically extracted carbides.

있다. 또한 본 연구자들의 이전 연구 결과[10]에서도 미세한 침상의 탄화물은 열화 초반부에 급격히 소멸되어 1200시간 이후에는 관찰할 수가 없었다. 그러나 X-선 회절 분석 결과를 살펴보면 4800시간 열화된 시편에서도 M_6C 탄화물의 피이크가 약하지만 지속적으로 남아 있으며 이러한 결과는 M_6C 탄화물이 미세한 침상 형상 이외의 다른 형태로도 존재할 가능성이 있다는 것을 시사한다고 할 수 있다.

열화 시간이 증가함에 따라 M_6C 탄화물은 급격히 증가함을 알 수 있다. Gope 등[5]은 회절패턴 분석 결과에서 역시 열화에 따른 M_6C 탄화물의 증가를 보고한 바 있으며 변 등[10]은 입계 탄화물의 조성 분석 결과 M_6C 탄화물의 갯수 분율이 증가함을 보고한 바 있다. M_6C 탄화물($Fe > Mo > Cr$)이 증가하기 위해서는 Mo의 공급이 필요한데 기지로부터 빠져나온 Mo(고용원소의 고갈)가 M_6C 탄화물을 증가시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.

특히 M_6C 탄화물은 파괴인성에 가장 직접적으로 영향을 미치는 것으로 알려져[1,2] 있기 때문에 열화도 평가에 있어서 M_6C 탄화물의 특성은 매우 중요한 미세조직 인자 중의 하나이다. Pilling 등[17]은 템퍼링 열처리 시간이 증가함에 따라 M_6C 내에서의 Mo의 양이 증가한다고 보고한 바 있다. Joo 등[14]은 열화 시간에 따른 탄화물의 조성 분석 결과, 전체 탄화물 중에서 특정 탄화물의 분율의 변화만 있을 뿐 특정 탄화물을 구성하는 원소의 평균적인 조성은 변화가 없다고 보고한 바 있다. 열화 시간에 따라 M_6C 탄화물을 구성하는 원소의 조성 변화 유무를 규명하기 위해서는 통계적으로 분석이 가능할 정도의 다수의 탄화물에 대해 회절패턴 분석과 EDAX 등을 이용한 성분 분석이 이루어져야 할 실용적인 어려움이 크기 때문에, 본 연구에서는 M_6C 탄화물의 평균적인 격자상수를 구함으로써 M_6C 탄화물내의 평균 조성의 변화 유무를 유추해 보고자 하였다. M_6C 탄화물을 구성하는 주요 원소인 Mo의 원자 반경(1.36Å)과 크롬의 원자 반경(1.25Å)이 철의 원자 반경(1.24Å) 보다 크기 때문에, M_6C 탄화물 내에서의 Mo의 함량이 높아질수록 X-선 회절 피이크가 저각도 쪽으로 이동하며 격자 상수가 증가 할 것으로 기대된다. 각각의 열화 조건별로 M_6C 탄화물의 격자상수를 구해 Fig. 4에 나타내었으며 격자상수는 넓은 영역의 값을 갖고 있음을 알 수 있다. M_6C 는 $Fe > Mo > Cr$ 의 순서로 매우 넓은 조성 범위를 갖는 탄화물이기 때문에 원

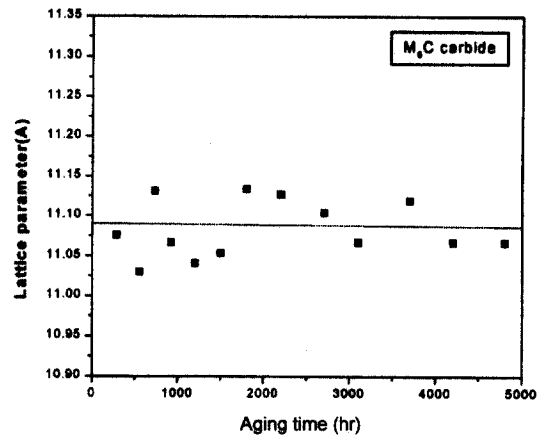


Fig. 4. Change of the lattice parameter of M_6C carbides with aging time.

자 크기가 다른 고용원소의 양에 따라 격자상수 또한 매우 넓은 범위를 갖게 된다. 열화 시간의 증가에 따른 격자상수의 변화 경향을 확인하기 위해 이를 직선으로 fitting 한 결과, 그 기울기는 0에 가까운 값으로 기울기가 거의 없음을 알 수 있다. 이런 점에서 볼 때 열화 시간에 따른 격자상수의 변화는 일관된 변화 경향을 갖는 것이 아니라 random하다고 볼 수 있다. 이는 열화 시간에 따른, M_6C 탄화물을 구성하는 원소의 평균적인 조성 변화는 없음을 시사하는 것이며, Joo 등[14]은 탄화물의 조성 분석 결과를 바탕으로 같은 주장을 한 바 있다.

4. 요약 및 결론

인공 경년열화된 2.25CrMo 강에서의 고용강화 원소의 거동 및 탄화물 특성 변화를 고찰하고자하는 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기지 내 고용강화 원소로 존재하던 Mo와 Cr은 열화 초반부에 급격히 고갈되는 경향을 보였으며, 특히 Mo의 고갈 현상이 크게 나타났다. 또한 이는 Mo를 많이 함유한 M_6C 탄화물을 증가시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.
2. 추출 탄화물에 대한 X-선 회절 분석 결과, as-received 조건에서는 M_6C 탄화물이 매우 소량만 존재하였으나 열화시간이 증가함에 따라 급격히 증가하였다. 또한 as-received 시편에서는 M_3C 탄화물이 다량 존재하였으나 열화 초반부에 급격히 소멸되어 갔다.

3. 탄화물의 형상 분석 결과에서는 M_2C 탄화물로 보고되는 미세한 침상의 탄화물은 모두 소멸되었음에도 불구하고, X선 회절 분석 결과에서는 약한 M_2C 탄화물 피이크가 지속적으로 남아 있는 것으로 볼 때 이는 M_2C 탄화물이 침상이 아닌 다른 형태로도 존재할 가능성을 시사하는 것이다.

4. 열화 시간에 따라 M_6C 탄화물의 격자상수는 특별한 변화 경향을 관찰할 수 없었으며 이를 통해 M_6C 탄화물을 구성하는 원소의 평균적인 조성은 열화 시간이 증가해도 변화하지 않는다는 것을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 1999년도 한국과학재단의 특정기초연구비 지원(과제번호:1999-2-301-009-3)으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. N. S. Cheruvu: Metall. Trans., 20A (1989) 87.
2. Z. Qu and K. H. Kuo: Metall. Trans., 12A (1981) 1333.
3. Y. Nishizaka, Y. Hara, A. Hori, T. Tsukahara, K. Miyano, T. Wada and T. B. Cox: ASME Proc. Pressure Vessel Piping Conf., (1985) 1215.
4. 변재원: 고려대학교 박사학위논문, (2001).
5. N. Gope and D. S. Sarma: Metall. Trans., 24A (1993) 315.
6. A. Afrouz, H. J. Collins and R. Pilkington: Metals Technology, 10 (1983) 461.
7. Y. J. Lee: Ph. D. Thesis, Monash University, (1989).
8. Y. Watanabe and T. Shoji: Metall. Trans., 22A (1991) 2097.
9. 변재원, 권숙인, 박은수, 박익근: 열처리공학회지, 14 (2001) 110.
10. 변재원, 권숙인: 열처리공학회지, 14 (2001) 323.
11. A. M. Adbel-Latif, J. M. Corbett and D. M. Talpin: Met. Sci., 16 (1982) 90.
12. V. A. Biss and T. Wada: Metall. Trans., 16A (1985) 109.
13. B. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction (2nd edition), (1978).
14. Y. J. Joo, D. H. Shin, J. M. Do and K. T. Hong: Proc. 12th Conf. on Mechanical Behaviors of Materials, (1998) 563.
15. M. C. Murphy and G. D. Branch: J. Iron Steel Inst., 209 (1971) 549.
16. T. Yukitoshi and K. Nishida: Trans. ISIJ, 12 (1972) 283
17. J. Pilling and N. Ridley: Metall. Trans., 13A (1982) 557.