

개량 12Cr-1Mo강에서 탄소 함량 및 응고속도에 따른 응고 조직 형성 거동

엄철용 · 이재현[†] · 허성강 · 지병하* · 류석현*

창원대학교 금속재료공학과
*두산중공업(주) 생산부문 기술연구원

Solidification Microstructures with Carbon Contents and Solidification Rates in Modified 12Cr-1Mo Steels

C. Y. Eum, J. H. Lee, S. K. Hur, B. H. Chi* and S. H. Ryu*

Department of Metallurgy and Materials Science, Changwon National University

*Research & Development Center Production Division Doosan Heavy Industries & Construction Co., Ltd.

(2003년 12월 1일 받음, 2004년 1월 9일 최종수정본 받음)

Abstract The influences of solidification rates and carbon contents on the formation of the δ -ferrite were studied by directional solidification in modified 12%Cr-1%Mo steels. Directional solidification experimental results showed that solidification microstructure depended on solidification rate and carbon content and chromium equivalent. The length of the mushy zone increased and the dendrite arm spacings decreased as the solidification rate increased. The volume fraction of the δ -ferrite decreased with increasing the solidification rate and carbon content. The volume fraction of the ferrite showed much higher at low solidification rates with planar and cellular interfaces than that at high solidification rates with dendritic interface. It is expected that macro-segregation of C causes lower C content at the lower solidification fraction in the directionally solidified sample, where lower C results in higher volume fraction of the ferrite. In order to estimate solidification microstructure in modified 12Cr-1%Mo steels, various solidification conditions, such as solidification rate, cooling rate, segregation, alloy composition, should be considered.

Key words modified 12%Cr-1%Mo steels, directional solidification, δ -ferrite, solidification rate, ferritic stainless steels.

1. 서 론

최근 사회 전반에 걸쳐 자원 고갈로 인한 에너지 절감 문제와 에너지 자원의 과다 사용에 따른 환경 문제의 대두로 인하여 기존 에너지 생산 공정의 고효율화와 새로운 대체 에너지 개발이 적극적으로 추진되고 있다. 최근의 화력 발전소에서는 에너지 생산 공정의 고효율화를 위해 기존의 화석연료 발전 시스템의 큰 변경 없이 증기의 고온·고압화에 의한 열 효율 향상과 CO₂ 배출량을 감소할 수 있는 방안에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이에 따라 화력 발전설비의 효율을 향상시키기 위해 발전설비를 초임계압 또는 초초임계압화 하며 고압화와 함께 대용량화 및 고온화를 진행시키고 있다.¹⁻³⁾ 이와 같은 초고온 고압 화력 발전 설비의 고온·고압부 재료로 사용될 수 있는 고강도, 고인성의 우수한 합금 개발 요구도 높아지고 있다.⁴⁾ 이러한 발전 설비의 열효율을 높이기 위한 고온·고압화의 실현 여부는 내열재료의 개발에 좌우된다고 할 수 있다. 새로운 내열재료의 개발

은 사용 조건에 따라 여러 가지 특성이 요구되지만 고온화에 따르는 크리프 특성의 개선이 가장 중요한 과제이다.

9-12%Cr계 합금은 석유화학 및 발전설비용 합금으로 열교환기, 압력용기, 내열튜브 등 내열 소재로 적용되고 있으며 내열 특성을 향상시키기 위한 연구가 진행 중이다. 이중 발전설비용 보일러 튜브에 적용이 시도되고 있는 개량 12%Cr계 내열 합금은 높은 크리프 특성 뿐 아니라 우수한 성형성과 용접 특성을 보여주고 있다. 보일러 튜브 재료로는 초기 일반 탄소강과 2.25Cr-1Mo와 같은 페라이트계 저 합금강, 304 및 316과 같은 오스테나이트계 스테인리스강이 사용되어 왔다. 그러나 일반 탄소강 및 페라이트계 저합금강은 내열성이 낮고, 오스테나이트계 내열강은 높은 고온 강도를 가지고 있지만 열피로 강도가 낮기 때문에 높은 열피로 강도, 우수한 내산화성 및 내부식성 등의 장점을 가진 12%Cr계 합금으로 대체되고 있는 추세이다. 12%Cr계 합금강은 대표적인 페라이트계 내열 합금으로서 1950년대 독일에서 개발된 X20CrMoV121, 1960년대 미국에서 터빈 로터용으로 개발한 11CrMoVNbN 계의 재료가 538~565°C 범위

[†]E-Mail : ljh@changwon.ac.kr

에서 최근까지 25년 이상 성공적으로 사용되어 왔다. 그러나 증기 온도가 600~650°C 범위로 상승하는 최근의 화력 발전소에서는 낮은 크리프 파단 강도 때문에 기존의 12%Cr계 내열강에 첨가 원소의 조성을 개량하여 증기 온도 620~650°C에서 사용할 수 있는 개량 12%Cr-1Mo 합금이 적용되고 있으며 지속적인 합금개발이 진행되고 있다. 개량 12%Cr-1%Mo강은 12%Cr-1%Mo 합금에 V, Nb를 첨가하고 W, Cr 함량을 높여 크리프 강도를 오스테나이트계 합금과 같은 수준으로 향상시켰으며 탄소함량을 낮추어 용접성을 개선하였다.

12%Cr 합금강의 미세조직은 마르텐사이트 기지에 일부 페라이트 및 탄화물로 구성된다. 탄화물중 공정 NbC 탄화물은 인장 성질 중에서 연신율과 단면 수축율을 저하시켜 기계적 특성을 낮추며,⁵⁾ δ 페라이트는 약 5~7 vol% 정도 존재하면 응고 및 열간 압연 시 hot cracking에 대한 저항성을 개선시키고 강도를 증가시키지만 고온에서 장시간 노출 시 취약한 상으로 변태가 빨라서 고온 성질에 악영향을 미치는^{6,7)} 문제점으로 인하여 두 상의 형성을 방지하기 위한 합금 설계가 매우 중요하다. 이러한 두 상의 형성에 영향을 미치는 주요 합금 원소의 첨가량에 대한 연구가 진행 중이며 C와 Nb, C_{req} 등의 임계 첨가량에 대한 결과는 이미 보고되었다.^{5,8-9)} 그러나 12%Cr 합금강에서 첨가 원소에 따른 상변태 과정 및 이에 따른 기계적 특성과의 관계에 대한 많은 연구가 수행되고 있지만 이전의 연구들은 초기 응고 조직이 아닌 열처리와 같은 최종 공정이나 압출과 같은 중간 공정 이후 과정에서의 합금 특성 관계에 대한 연구가 주로 이루어졌다. 따라서 합금 개발시 응고 공정에 대한 이해 없이 최종 내열소재의 기계적 특성 향상을 위한 연구가 수행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 초초임계압 발전 설비용 튜브로 사용되는 개량 12%Cr-1Mo 강에서 일방향 응고 실험을 통하여 주요 응고 공정 변수인 응고 속도와 주요 첨가 원소인 탄소함량에 따른 응고조직 형성 거동을 연구하였다. 일방향 응고 도중 응고계면을 순간 급냉(DSQ, Directional solidification and quenching)시켜 주요 합금 원소 및 응고 속도에 따른 응고 계면의 형상 변화와 수지상 조직의 변화, 응고조직에서 페라이트 및 오스테나이트의 형상 및 생성량의 변화를 관찰하였다. 특히 주요 응고공정 변수에 따른 응고 조직 형성 거동 분석 및 응고조직 자료는 12%Cr 계 페라이트강의 미세조직 제어에 대한 기초 자료로 활용되며, 튜브 재료의 실제 수명

을 결정하는 용접부의 응고조직을 이해하는데 활용될 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 준비 및 일방향 응고 실험

본 연구에서 사용한 합금은 탄소함량이 0.01, 0.05, 0.13%로 제어된 개량된 12%Cr-1%Mo 합금강으로 각 합금의 성분 분석결과 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 각 합금에서 Cr 당량의 계산은 Ryu¹⁰⁾가 수정한 Cr 당량 계산식을 적용하였다. 3종류의 합금은 임의로 탄소 함량에 따라 C1, C2, C3로 구분하였다. 일방향 응고 실험에 사용된 시편은 직경 4.7 mm, 길이 70 mm 크기의 봉상 형상으로 방전 가공에 의해 제작하여 표면의 산화 스케일을 제거하기 위하여 연마하였다. 연마한 시편은 길이 70 mm, 외경 8 mm, 내경 5 mm의 알루미늄 튜브에 장입하여 일방향 응고 장치내의 로 내부에 위치하도록 설치하였다. 로터리 펌프로 튜브 안을 진공 상태로 만든 후 Ar 가스를 튜브 내로 주입하고 Ar 가스 분위기 하에서 1650°C까지 가열한 후 시편의 전체적인 용해를 위하여 30분간 안정화 시켰다. 1650°C에서 안정화 이후 각각의 시편은 일정 속도(1, 5, 25, 50, 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$)로 구분하여 일정 거리(40 mm)만큼 일방향 응고시킨 후 알루미늄 튜브를 로 아래에 설치된 수조에 낙하시켜 급냉 되도록 하여 일방향 당시의 응고 계면을 유지하도록 하였다.¹¹⁾

본 연구에서 사용된 일방향 응고 실험 장비는 일방향 응고 중 급냉하여 응고 계면을 관찰할 수 있도록 개량한 브릿지만 방식으로 합금 용해를 위한 Super kanthal 발열체를 열원으로 하는 로와, 로의 아랫 부분에 일방향 냉각을 위한 수냉식 Cu-toroid의 냉각대로 구성되었다.¹²⁾ 본 연구에 사용된 일방향 응고 장치 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 응고 조직 관찰 및 응고 거동 분석

일방향응고 방법으로 확보된 일방향 응고 시편의 중심을 성장 방향과 평행하게 종단면으로 연마하여 수지상의 길이 및 1, 2차 수지상의 간격 그리고 응고 계면의 형상을 관찰하였다. 또한 고/액 계면에서부터 하부에 위치한 조직을 일정한 위치인 15 mm, 30 mm에서 관찰하여 석출상의 분율 및 형상과 석출상에 대한 분석을 실시하였다. 수지상 형상 및 조직 관찰 시 Oxalic acid(Oxalic acid 10 g + H₂O 100 g)로 10분간 13 V 조건의 전해에

Table 1. The chemical compositions of modified 12%Cr-1%Mo steels used in this study.

Alloy	Composition (wt.%)												
	C	Si	Mn	Ni	Mo	W	V	Nb	B	N	Al	Cr	Cr _{eq} *
C1	0.01	0.02	1.05	0.90	0.09	2.61	0.23	0.05	0.0119	0.0385	0.076	11.26	12.74
C2	0.05	0.02	1.04	0.90	0.10	3.51	0.21	0.05	0.0075	0.0415	0.020	11.12	12.25
C3	0.13	0.02	1.03	0.84	0.10	2.56	0.22	0.05	0.0082	0.0403	0.074	11.03	9.91

*Cr_{eq} using the proposed equation by Ryu¹⁰⁾

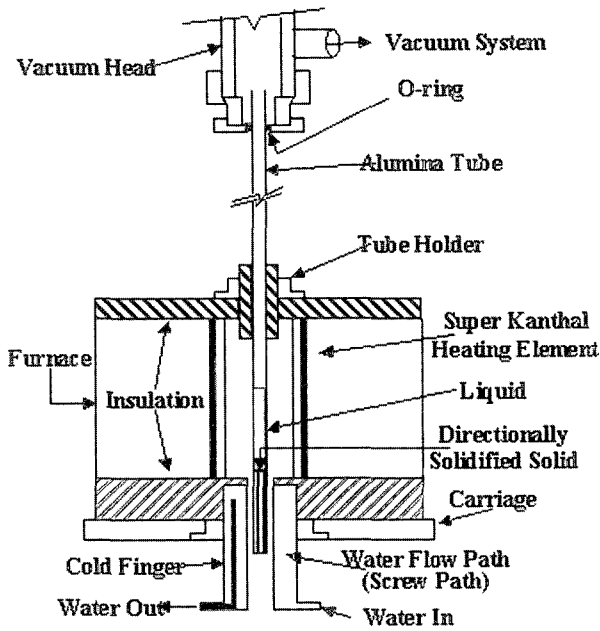


Fig. 1. Schematic drawing of directional solidification apparatus.

칭과 Villela's reagent(Picric acid 1 g + HCl 5 ml + Ethanol 100 ml)로 5분간 화학 에칭을 병행하여 부식시킨 후 광학 현미경(OM)과 주사전자 현미경(SEM: JEOL JSM-5610)으로 응고 조직을 관찰하였으며, 석출상의 분율 및 형상에 대한 분석은 Image Pro plus Ver.2.0 프로그램을 이용하여 측정하여, 첨가원소와 응고 속도에 따른 응고 거동 양상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응고 계면 형상

일방향 응고 중 급랭으로 얻어진 합금 조직은 액상으로부터 응고한 미세한 등축정 부분(equiaxed region), 고/액 공존 구간, 전형적인 일방향 조직을 가지는 완전 고상부 세 부분으로 구분할 수 있다. 일방향 응고 시 응고 계면의 형상은 응고 속도 및 온도 구배, 합금 조성에 의해 결정된다.

응고 속도를 1, 5, 25, 50, 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 느린 응고속도에서 비교적 빠른 응고속도까지, 탄소함량은 0.01, 0.05, 0.13 wt.%로 제어된 개량 12%Cr-1%Mo강의 세 가지 합금에 대하여 일방향 응고 실험을 수행하였다. 각 합금에서 모두 고/액 계면 부분의 형상은 낮은 응고 속도인 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 에서 빠른 응고 속도 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 까지의 일방향 실험에 의해 얻어지는 고/액 계면은 응고 속도가 증가할수록 평면상(plane phase)에서 수지상(dendrite)의 형상으로 변화함을 확인하였다. 응고 계면의 형상 변화는 다음의 조성적 과냉 조건에 의해 잘 설명된다.¹³⁾

$$\frac{G}{V} = \frac{\Delta T}{D} \quad (1)$$

여기서 G는 온도 구배, V는 응고 속도, D는 액상에서의 용질 확산 계수이고, ΔT 는 액상선 온도와 고상선 온도까지의 온도구간이다. ΔT 는 조성의 변화에 따른 고/액 공존 구역에 의해 결정된다. 일반적으로 응고 속도가 빨라질수록 응고 계면은 평면(planar), 셀(cell), 수지상(dendrite) 계면 형상으로 나타나며, 온도 구배가 높을수록 고/액 계면의 형상이 안정화되어 평면상이 나타나게 된다.¹⁴⁾ 응고 속도 변화와 탄소 함량 변화에 따른 고/액 계면의 형상을 Fig. 2에서 보여주고 있다. 응고 속도에 따른 고/액 계면 형상 변화는 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 응고 속도에서는 평면상의 고/액 계면이 형성되었고 응고 속도가 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 로 점점 빨라질수록 계면의 형상이 수지상 형상으로 변화되었다. 응고속도가 5, 25 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 에서는 합금에 따라 셀 형상의 고/액 계면과 셀과 수지상이 동시에 나타나는 고/액 계면을 보여주었고, 50 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 속도 이상에서는 전형적인 수지상 형상으로 고/액 계면 첨단에서부터 아래로 성장 방향과 수평한 방향으로 생성된 1차 수지상과 1차 수지상 성장 방향에 수직인 방향의 2차 수지상이 생성되어 있었다.

위 식 (1)에서 평면형 계면을 이루는 임계 속도를 이용하여 응고온도 구간(ΔT)을 계산해 볼 수 있다. 본 합금에서 온도 구배는 110°C/cm이고, Fig. 2의 고상/액상 계면 형상을 볼 때 임계 평면형 계면 속도는 1에서 2 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 정도인 것으로 예상할 수 있다. 액상에서 용질 확산 계수는 일반적으로 탄소강 및 스테인레스강에서 약 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 일때¹⁵⁾ 상태도에서 고상/액상 온도구간(ΔT)은 약 28-55°C로 예상된다. 12%Cr강에서 탄소함량에 따른 상태도¹⁶⁾에 따르면 탄소함량이 0.01-0.1 wt.% 일때 고상/액상 온도 구간은 약 40°C 임을 고려할 때 조성적 과냉 식으로 예측된 고상/액상 온도구간과 잘 일치함을 알 수 있다.

각 합금에서 셀의 형상은 뚜렷하게 관찰할 수 있었지만 25 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 속도 이상에서 나타나는 수지상은 관찰하기가 매우 어려웠다. 이러한 현상은 탄소함량이 적은 C1 합금의 경우는 오스테나이트 안정화 원소인 탄소 함량이 적게 첨가되어 수지상 사이에 오스테나이트보다 페라이트가 대부분 존재하여 페라이트 수지상간의 경계면이 명확하지 않아 수지상의 구별이 어렵고, 탄소함량이 다소 높은 C2, C3 합금의 경우 수지상 사이에 많은 오스테나이트 석출상이 존재하여 이로 인하여 수지상의 형태가 뚜렷하게 보이지 않는 것으로 생각된다. 오스테나이트 및 탄화물 석출상들은 셀이나 수지상 사이에서 우선적으로 존재하는 것이 확인되었다. 탄소 함량이 낮은 C1 합금의 경우 고/액 계면 첨단에서는 기지 조직인 페라이트만 확인되었고 석출상인 오스테나이트상은 거의 관찰되지 않았다. C2 합금의 경우는 고/액 계면 첨단에서부터 상당히 많은 양의 오스테나이트 석출상이 확인되었는데, 이러한 석출상은 긴 침상 형태로 존재하였고, C3 합금의 경우 C2 합금보다도 더 많은 양의 오스테나이트 석출상이 관찰되었으며 대부분이 조대한 덩어리 형태로 존재하였다.

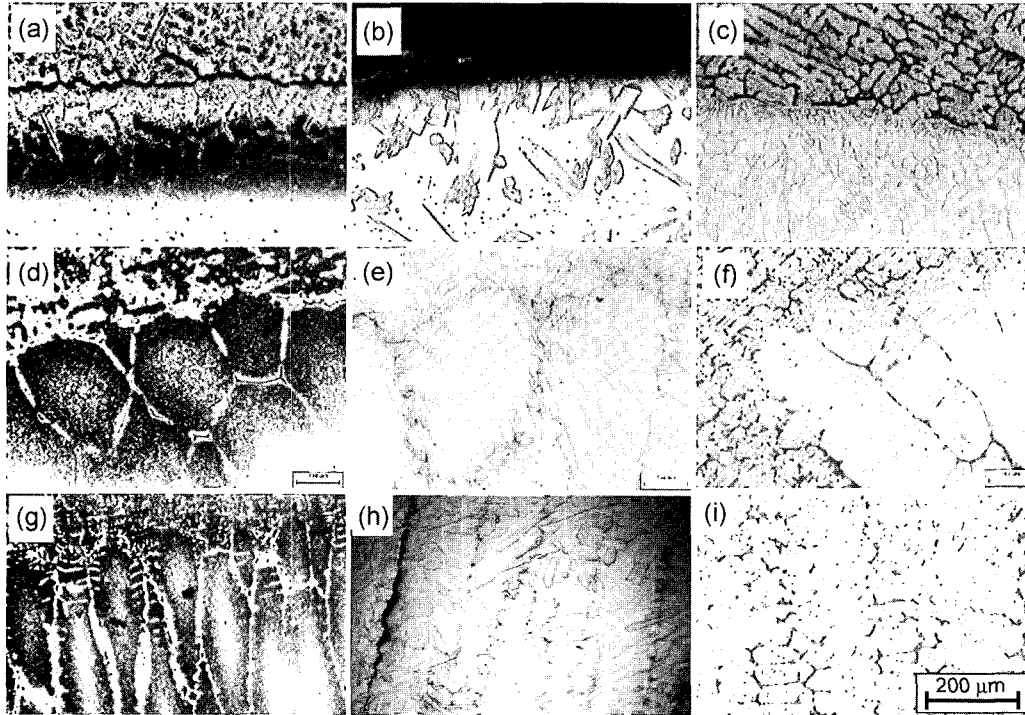


Fig. 2. The solid/Liquid interface morphologies with solidification rates in modified 12%Cr-1%Mo steels. a) C1 alloy, b) C2 alloy, c) C3 alloy at 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$, d) C1 alloy, e) C2 alloy, f) C3 alloy at 5 $\mu\text{m}/\text{sec}$, and g) C1 alloy, h) C2 alloy, C3 alloy at 25 $\mu\text{m}/\text{sec}$.

3.2. 수지상 간격 및 셀과 수지상의 길이

C1, C2, C3 합금에 대한 수지상의 길이(L)와 1차 수지상 간격(PDAS, Primary dendrite arms spacing)과 2차 수지상 간격(SDAS, Secondary dendrite arms spacing) 및 고/액 계면 형상에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과에서 확인한 것처럼 응고 속도가 빨라질수록 고/액 계면의 형태는 느린 응고 속도의 평면형 계면에서 빠른 응고 속도의 수지상 계면으로 형성되고, 수지상의 길이는 증가하게 되고, 1차 수지상과 2차 수

지상의 간격은 응고 속도가 빨라질수록 간격이 좁아졌다.

일반적으로 응고 속도가 증가함에 따라서 수지상의 간격은 감소하게 되며 수지상 간격은 응고 속도뿐만 아니라 냉각 속도에 관련된 온도 구배에도 영향을 받게 된다. 1차 수지상 간격의 관계는 최대 성장조건을 위한 확산식을 이용하여 잘 정립되어 있고 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\lambda_{\text{PDAS}} = K_{\text{PDAS}} G^{-1/2} V^{-1/4} \quad (2)$$

Table 2. Solidification microstructures and characteristics with solidification rates.

Sample	V ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	Morphology of the S/L interface	Mushy zone length (mm)	PDAS (μm)	SDAS (μm)
C1	1	Planar	0	-	-
	5	Cell	0.93	231	-
	25	Cell + Dendrite	1.93	221	42.7
	50	Dendrite	3.42	193	25.9
	100	Dendrite	4.67	177	14.7
C2	1	Planar	0	-	-
	5	Cell	1.61	237	-
	25	Dendrite	2.98	223	50.4
	50	Dendrite	3.63	209	29.4
	100	Dendrite	5.22	187	23.1
C3	1	Planar	0	-	-
	5	Cell	2.41	239	-
	25	Dendrite	3.58	229	60.2
	50	Dendrite	4.31	211	52.5
	100	Dendrite	5.92	120	42.7

여기서 λ_{PDAS} 는 1차 수지상 사이의 간격, K_{PDAS} 는 1차 수지상의 응고 및 물질에 따른 상수이다. 본 연구에서 측정된 온도 구배 G 값은 $11^\circ\text{C}/\text{mm}$ 로서 응고 속도와 온도 구배 조건에 따른 1차 수지상 간격의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, 페라이트계 Cr 강(0.68C, 1.1Si, 28.3Cr), 오스테나이트계 Mn강 (0.64C, 27.7Mn), 마르에이징강 (0.03C, 18.5Ni, 12.0Co)의 결과¹⁷⁾들과 비교하였다. 1차 수지상 간격은 다른 철계 합금과 같이 $G^{-1/2}V^{1/4}$ 에 비례함을 보여주었다. Table 2에서 언급하였듯이 본 연구에 사용된 개량된 12%Cr-1%Mo 합금강에 대하여 $1\ \mu\text{m}/\text{sec}$ 시편은 평면상을 이루고 있어서 수지상 간격을 측정할 수 없었으며, C1 합금의 $25\ \mu\text{m}/\text{sec}$ 시편은 셀과 수지상의 복합 형태를 이루고 있어 수지상 간격이 작은 것으로 예상된다.

2차 수지상도 용질 확산에 의한 것이며 냉각속도(GV)가 중요한 인자임이 McLean¹⁸⁾에 의해 보고되었다. 다음 식에서 냉각속도에 비례함을 보여주었다.

$$\log \lambda_{SDAS} = K_{SDAS} \log GV \quad (3)$$

여기서 K_{SDAS} 는 2차 수지상의 응고 및 물질에 따른 상수이다. 본 연구에서 사용된 개량된 12%Cr-1%Mo 합금강에서 냉각속도(GV)가 증가할수록 2차 수지상 간격이 감소하였고 다른 페라이트계 Cr 강과 냉각속도에 따른 2차 수지상 간격을 비교해 보면 거의 비슷한 기울기를 가지는 것으로 확인되었으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

수지상의 길이(L)는 응고 속도(V), 온도구배(G), 응고 구간($\Delta T_{\text{freezing}}$)의 함수로서 응고된 고액 계면에서 온도 구배에 따른 수지상 길이의 관계식은 다음과 같다.

$$L = G \cdot \Delta T_{\text{freezing}} \quad (4)$$

이 식에서 예상되는 바와 같이 수지상의 길이는 온도 구배가 증가할수록 짧아질 것이고, 또한 응고 속도가 증가할수록 수지상의 길이는 길어졌는데 이것은 식 (1)의

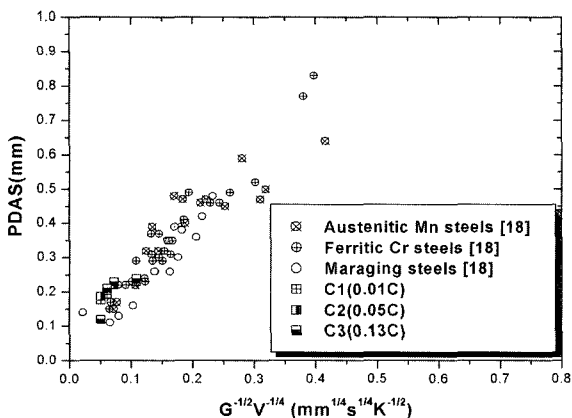


Fig. 3. Comparison of primary dendrite arms spacings between 12%Cr-1%Mo steels and other steels¹⁷⁾ with solidification rates and temperature gradient.

조성적 과냉에서 예측할 수 있는 바와 같이, 느린 응고 속도의 셀형 계면에서 빠른 응고 속도의 수지상 계면이 형성되어 수지상의 길이는 길어지게 된다. 조성적 과냉의 함수 인자인 G/V 와 응고속도에 따른 수지상의 길이 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 수지상의 길이는 G/V 값이 증가함에 따라 곡선적으로 감소하는 경향을 보이며,

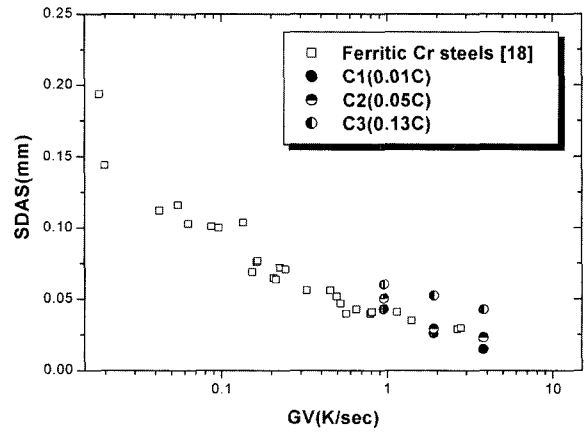


Fig. 4. Comparison of secondary dendrite arms spacings between 12%Cr-1%Mo steels and another ferritic Cr steel¹⁷⁾ with various cooling rates(GV).

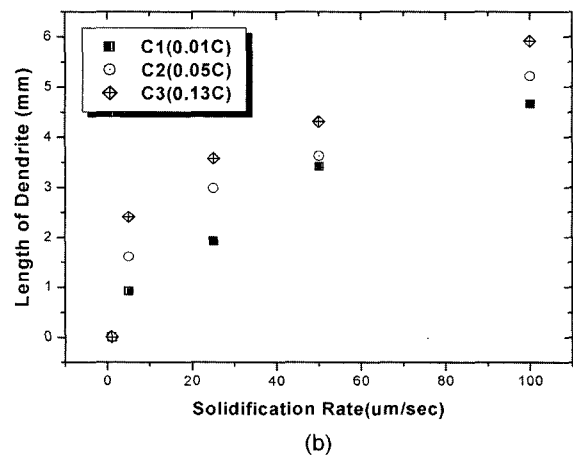
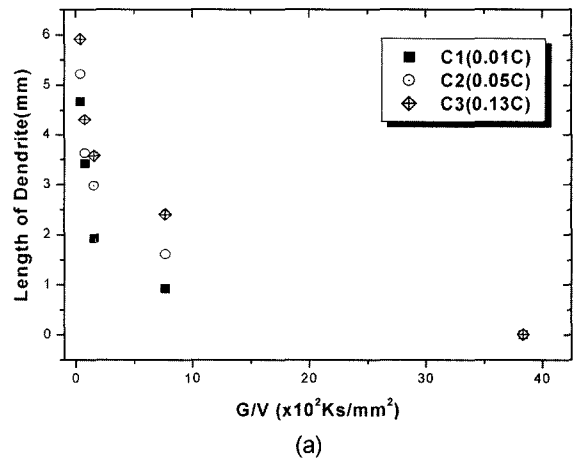


Fig. 5. Dendrite lengths with a) G/V values and b) solidification rate(V).

응고 속도가 증가할수록 수지상 길이가 증가함을 확인하였다. 또한 수지상 길이는 탄소함량이 증가할수록 증가함을 보여주었다. 빠른 응고속도인 $100 \mu\text{m}/\text{sec}$ 에서 수지상 길이의 증가가 완만해 지는 것으로 보아 $100 \mu\text{m}/\text{sec}$ 의 응고속도에서 수지상 끝(tip)은 거의 액상선 온도에 접근함을 알 수 있다. 식 (1)의 조성적 과냉식에서 비교적 느린 응고속도 영역에서 수지상 및 셀 끝의 과냉도를 결정하는 주요항인 GD/V 를 구해보면 응고속도가 $100 \mu\text{m}/\text{sec}$ 에서 0.55°C , $50 \mu\text{m}/\text{sec}$ 에서 1.1°C , $5 \mu\text{m}/\text{sec}$ 에서 11°C , $1 \mu\text{m}/\text{sec}$ 에서 55°C 로 응고속도가 $100 \mu\text{m}/\text{sec}$ 일 때 수지상 끝의 과냉도가 1°C 미만으로 거의 액상선 온도에 근접하였다.

3.3. 응고 조직 형성 거동

본 실험에 사용된 개량 12%Cr-1%Mo 합금강에서 응고조직은 δ -페라이트와 γ -오스테나이트로 구성되며 일방향 응고 후 급냉 처리에 따라 오스테나이트는 마르텐사이트로 상변태된다. 고/액 계면 부위에서는 기지 조직이 페라이트이지만, 고/액 공존 구간이 끝나는 부위에서부터

는 대부분의 기지 조직이 오스테나이트로부터 형성된 마르텐사이트이며 페라이트가 점재하거나 망상으로 존재한다. 이러한 고/액 공존 구간 하부의 완전 고상부의 전형적인 응고 조직과 고/액 계면부에서의 응고 조직을 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서는 고/액 계면에서의 수지상 형상과 일방향 응고 성장 방향에 평행한 횡단면에서 C2, C3 합금에 대하여 $50 \mu\text{m}/\text{sec}$ 의 속도일 때 응고계면의 수지상 조직에서 응고계면에서 15 mm, 30 mm 아래의 응고 조직을 보여주고 있다. 조성 및 일방향 응고된 시편에서 위치에 따른 응고 조직에서 석출상의 형태를 살펴보면 C1 합금의 경우 각각의 속도에서 15 mm 하부의 조직은 거의 대부분이 기지 조직인 페라이트 위에 석출상인 마르텐사이트(응고초기 오스테나이트상)가 작은 방사형과 얇고 긴 침상을 이루고 있었고 30 mm 하부에서는 석출상이 15 mm 하부 보다 조대화 되어 기지 조직인 페라이트의 양이 다소 감소하는 것을 확인하였다. C2 및 C3 합금에서는 고/액 계면에서 30 mm 하부의 마르텐사이트 석출물이 15 mm 하부의 석출물 보다 조대화 및 구상화되었고, 30 mm 하부 조직에서는 조대화된

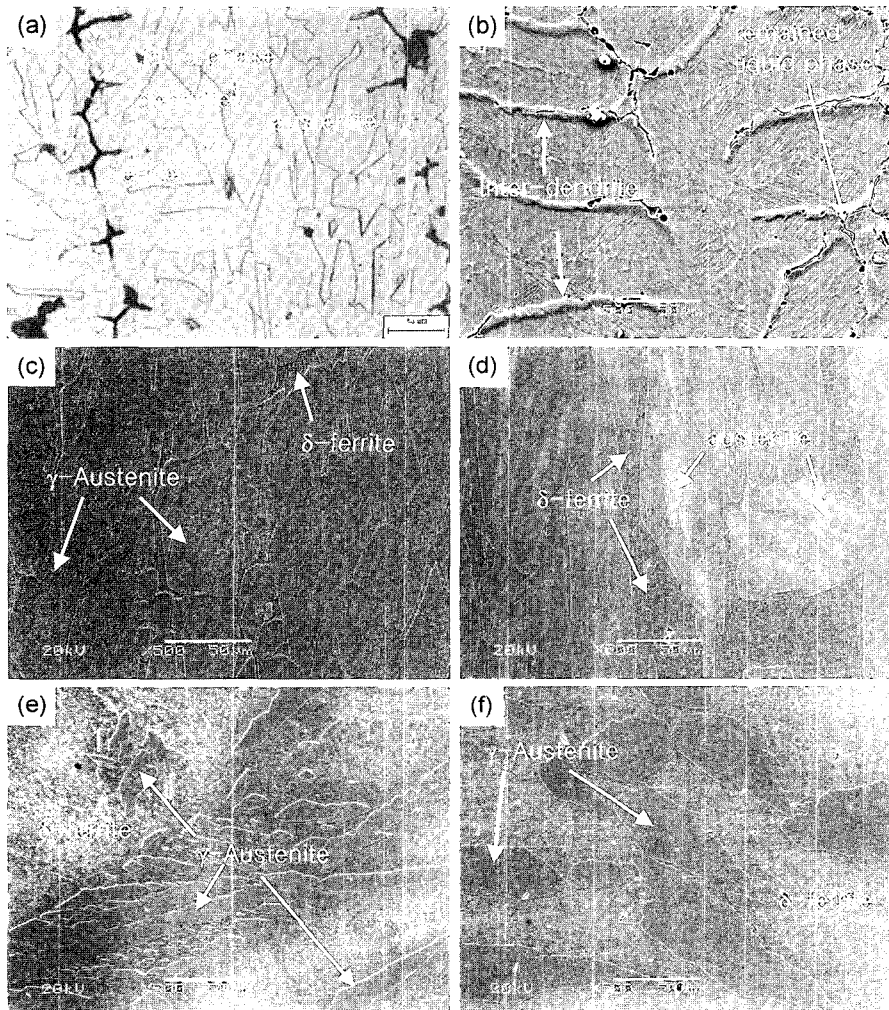


Fig. 6. Micrographs of directionally solidified samples. a) Optical and b) SEM micrographs in the s/l interface region at $V=50 \mu\text{m}/\text{sec}$ in the C3 alloy. Optical micrographs c) 15 mm and d) 30 mm below the s/l interface at $V=50 \mu\text{m}/\text{sec}$ in the C3 alloy. Optical micrographs e) 15 mm and f) 30 mm below the s/l interface at $V=50 \mu\text{m}/\text{sec}$ in the C2 alloy.

석출물 사이에서 새롭게 형성된 미세한 석출상이 형성됨을 보여주었다.

조성 및 응고속도에 따른 응고조직은 Fig. 2에서 비교할 수 있다. C1, C2, C3 합금에서 응고계면에서 응고속도가 느린 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 응고속도에서는 미량의 석출상이, 응고속도가 빠를수록 다량의 석출상 형성을 확인하였다. 또한 응고 속도가 빨라질수록 석출상은 미세하게 되었고 페라이트간의 간격은 좁아지고 망상의 형태로 이루어지는 것을 확인하였다. C3 합금의 경우 응고 속도가 5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 에서 100 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 로 증가할수록 C2 합금에서 관찰하였던 긴 막대 형태의 석출상이 구형의 미세한 형태로 변화하여 형성되어 있음을 확인하였지만, 다른 합금과 마찬가지로 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 조건에서는 석출상을 거의 볼 수 없었다. 이러한 관찰을 통하여 응고 속도가 빨라질수록 탄소 함량이 많을수록 그리고 고/액 계면에서 멀어질수록 석출상은 미세한 작은 방사형에서 긴 침상 형태로 그리고 큰 막대형에서 미세한 결정립 형태를 이루고 분율이 증가함을 관찰하였다. 이에 반하여 페라이트는 간격이 좁아져 전체 형성 면적이 감소하여 망상조직 형태에서 점상의 형태로 변화함을 확인하였다.

C1, C2, C3 합금 모두에서 탄화물 형성 원소가 편석되는 수지상 사이와 페라이트와 석출물 사이의 경계 부근에서 탄화물이 존재할 것이라 예상되었으나 본 합금에서는 탄화물 형성 원소인 Nb의 함량이 0.05 wt.%의 미량이고 탄소함량도 낮아 일방향 응고과정에서 탄화물 형성이 어려운 것으로 판단된다.

3.4. 응고 조건에 따른 페라이트 및 오스테나이트 형성

각 시편에 대하여 계면 침단에서부터 15 mm와 30 mm 하부에서의 페라이트 석출량을 측정하였다. 각각의 조건에 대한 페라이트의 석출량을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수지상 사이에는 응고가 진행되며 합금원소 특히 오스테나이트 형성 원소인 탄소가 편석되며 우선적으로 오스테나이트가 석출되는 것으로 나타났다. 탄소함량 및 응고속도에 따른 응고조직 분석 결과 강력한 오스테나이트 형성 원소인 탄소는 응고조직에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 평면형 계면을 형성하는 느린 응고속도인 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 에서는 빠른 응고 속도에 비해 페라이트 기지에 석출상이 현저히 낮음을 보여주었고 탄소 함량이 적은 C1 합금의 1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 응고속도에서는 석출상이 거의 관찰되지 않았다. 이는 평면형 계면에서는 응고 계면에서 탄소를 액상방향으로 배출하여 일방향 응고 전체 시편중 초기 및 중간 정도의 고상 분율까지(응고 계면의 급냉된 응고 분율은 약 0.5임)는 탄소함량이 적은 것으로 예상된다. 따라서 느린 응고속도의 계면인 평면형 및 셀형 계면에서는 배출된 탄소가 응고계면으로부터 액상 방향으로 편석되어 일방향 응고된 고상부에서 페라이트 분율이 낮은 것으로 판단된다. 응고속도가 빠른 25 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 이상에서는 응고속도에 따라 거의 일정한 페라이트 분율을 보여주고 있는데 이는 수지상 조직을 보

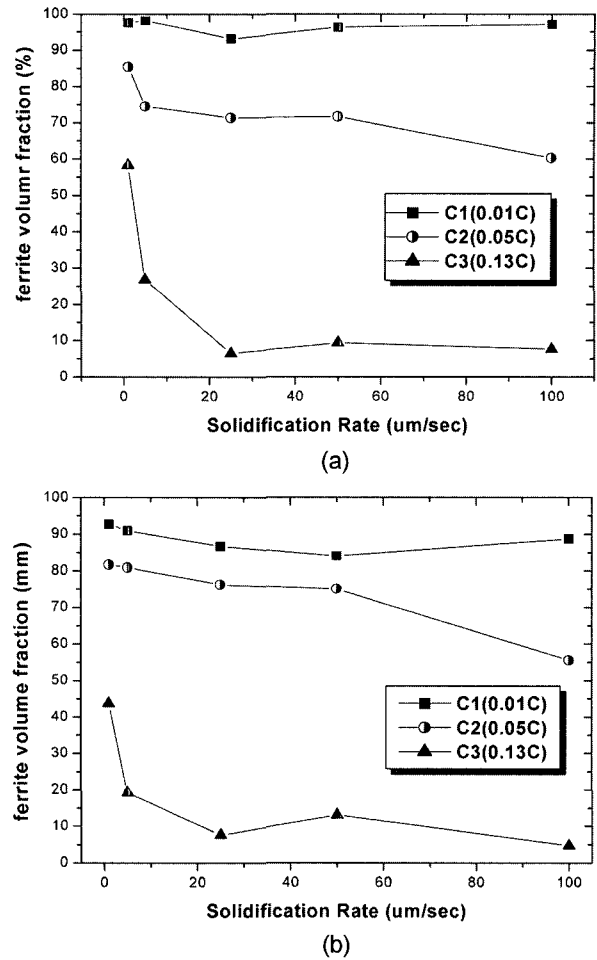


Fig. 7. The ferrite volume fractions with solidification rates in the cross views of directionally solidified samples a) 15 mm and b) 30 mm below the s/l interface.

여 주는 빠른 응고속도에서는 거시편석은 거의 일어나지 않고 수지상 사이에서 일어나는 미세편석만 일어나기 때문인 것으로 예상된다. 탄소함량 0.01wt%으로 낮은 함량을 가지는 C1 합금에서는 응고속도에 따라 페라이트 분율이 다소 감소하나 큰 변화를 보여주지 않았다. 이는 탄소 함량이 적어 응고속도에 따라 편석의 양이 크지 않은 것으로 예상된다. 일방향 응고 시편에서 수지상 끝에서 아래 방향으로 15 mm 및 30 mm에서 페라이트 분율을 비교해 보면 아래 방향으로 갈수록 페라이트 분율이 감소하였다. 응고계면으로부터 아래 부분으로 내려갈수록 응고조직 형성 후 상변태 시간이 증가하기 때문에 오스테나이트의 석출이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

응고속도에 따른 응고조직의 변화를 고찰하기 위해 기존 튜브소재에서 Cr 당량의 변화에 따른 페라이트 분율 자료와 본 연구에서 실시된 일방향 응고조건에 따른 페라이트 분율을 Fig. 8에서 비교하였다. 본 연구에서 사용한 합금과 비교한 합금은 9-12%Cr 합금으로 압출 및 열처리 공정을 거친 소재에서 δ 페라이트 형성량을 측정하는 것이다.¹⁰⁾ 응고조직과 후처리 공정을 거친 미세조직을 비교한 결과 페라이트 분율은 크롬 당량이 증가할

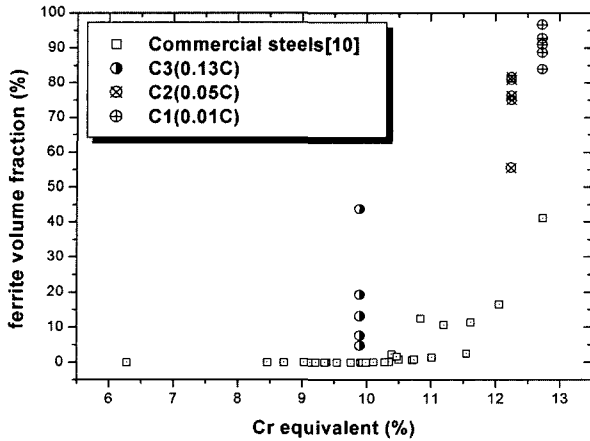


Fig. 8. Comparison of the ferrite volume fractions with Cr equivalent between solidification microstructure in modified 12%Cr-1%Mo alloys and post-processed microstructure, including protrusion and heat-treatment, in 9-12%Cr alloys.¹⁰⁾

수록 δ-페라이트의 형성량이 증가하는 경향을 확인하였으며, 응고조직에서 측정된 δ-페라이트량이 비슷한 크롬 당량을 지닌 기존의 상용 합금에 비해 δ-페라이트 형성량이 높게 나타남을 보여주었다. 크롬 당량과 냉각 속도에 따른 응고조직에서 페라이트 분율을 Table 3에 나타내었다. 응고조직에서 페라이트의 형상 및 분율은 냉각 속도, 편석, 탄소함량에 따라 크게 변하는 것으로 나타났다. 특히 응고시 응고조건에 따른 탄소의 편석은 페라이트 분율을 크게 변화 시키며 냉각 속도에 따라 오스테나이트의 석출 거동이 변하므로 페라이트 형상 및 분율에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 보일러 튜브용 내열소재에서 Cr 당량에 따른 압출 및 열처리 후 페라이트 함량을 예측하는 방법¹⁰⁾과 같이 응고조직 또는

용접부에서 미세조직을 예측하기 위해서는 다양한 응고 조건 및 냉각조건에 따른 응고조직의 변화에 대한 연구가 필요하다.

4. 결 론

개발된 12%Cr-1%Mo 강을 브릿지만 방식의 일방향 응고 실험을 통하여 주요 응고 공정 변수인 응고 속도와 주요 합금 원소인 탄소 함량 따른 응고 거동 및 고/액 계면과 응고 조직 형성 거동에 대한 연구를 수행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 일방향 응고 중 급냉된 시편의 고/액 계면의 형상은 조성적 과냉에 따라 각 합금에서 응고 속도가 1 μm/sec에서 100 μm/sec로 증가함에 따라 페라이트상의 평면(planar), 셀(cellular), 그리고 수지상(dendrite)계면으로 변화하였다. 또한 고상/액상 계면의 셀 및 수지상 사이에서 오스테나이트 석출상이 우선적으로 석출하였으며, 이러한 석출상은 미세 편석에 의해 형성되는 것으로 합금에서 탄소 함량이 증가할수록 오스테나이트 석출량이 많아짐을 확인하였다.

2) 응고 속도와 탄소 함량이 증가할수록 수지상 길이는 증가하였으며, 응고속도가 증가할수록 1차 및 2차 수지상의 간격은 감소하였다. 응고속도에 따른 1차 수지상의 간격은 $G^{-1/2}V^{1/4}$ 에 비례하고 2차 수지상의 간격은 $\log GV$ 에 반비례함을 보여주었다.

3) 응고조직에서 페라이트 및 오스테나이트의 분율은 강력한 오스테나이트 안정화 원소인 탄소의 편석에 따라 크게 변함을 보여주었다. 평면형 계면 및 셀형 계면 응고를 하는 낮은 응고속도 조건에서는 일방향 응고된 시편에서 페라이트 분율이 높았으며 이는 일방향응고시 응

Table 3. The δ-ferrite volume fraction with Cr equivalent and cooling rate(GV) in directionally solidified samples.

Alloy	Cr _{eq} (wt%)	V (μm/sec)	G · V (K/sec)	δ- ferrite volume fraction(%)	
				below 15 mm	below 30 mm
C1	12.73	1	0.038	97.6	92.71
		5	0.192	98.2	90.94
		25	0.958	93.12	86.66
		50	1.916	96.3	84.03
		100	3.832	97.1	88.7
C2	12.25	1	0.038	85.4	81.68
		5	0.192	74.47	80.9
		25	0.958	71.3	76.22
		50	1.916	71.64	75.05
		100	3.832	60.26	55.58
C3	9.9	1	0.038	58.25	43.73
		5	0.192	26.82	19.28
		25	0.958	6.47	7.61
		50	1.916	9.39	13.14
		100	3.832	7.64	4.75

고계면에서 탄소의 배출에 따라 낮은 응고 분율에서는 거시 편석에 따라 탄소함량이 낮아 페라이트 분율이 높기 때문인 것으로 분석된다.

4) 다양한 응고조건(응고속도, 냉각속도, 합금의 조성, 편석 등)에 따라 응고 초기 페라이트 초정으로부터 오스테나이트 석출 거동이 변하고 이에 따른 페라이트 형상 및 분량에 영향을 미치게 된다. 따라서 보일러 튜브용 내열 소재에서 응고조직을 예측하기 위해서는 다양한 응고조건에 따른 응고조직 변화에 대한 자료가 요구된다.

감사의 글

본 연구는 한국 산업 기술 재단의 지역 전략 산업 석·박사 연구 인력 양성 사업(PS-213)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. N. Dupont, C. V. Robino and A. R. Marder, *Welding Research Supplement* October 417-s (1998).
2. Masayuki Yamada, Matsuo Miyazaki, Osamu Watanabe and Mitsuo Kawai, *ASTM STP903*, ASTM 59 (1986).
3. Tsukasa Azuma, Yasuhiko Tanaka, Hotohisa Yamada, Tohru Ishiguro, Yasumi Ikeda, Hajime, Yoshida, Etsuo Murai, Nobuhiko Ozaki and Toshifumi Nakajima, *Japan casting & Forging Co's Technical Report*, No.53, 1 (1997).
4. S. Sawada, T. Ohashi and S. Kawaguchi, *EPRI* 4 (1981).
5. Norio Morisada, Masuo Kadose, Ichiro Yoshioka and Kimihiko Akahori, *10th International Forging Conference* 42.1 (1985).
6. F. C. Hull, *Weld J.*, **52**, 104 (1973).
7. R. C. Thomas, *Weld J.*, **57**, 81 (1978).
8. Kimihiko Akahori, *United State Patent* 4,404,041 Sep.13. (1983).
9. J. M. Vitek, A. Dasgupta and S. S. David, *Met. Trans.* **14A**, 1833 (1983).
10. S. H. Ryu and J. Yu, *Met. Trans. A*, **29A**, 1573 (1998).
11. J. Lee, J. Verhoeven, *J. Crystal Growth*, **86**, 193 (1994).
12. J. Lee, J. Verhoeven, *J. phase Equilibria*, **15**, 136 (1994).
13. R. Trivedi and W. Kurz, *International Materials Reviews*, **39**, 49 (1994).
14. J. Verhoeven: *Fundamentals of physical metallurgy*, ch. 9, John Wiley (1980).
15. W. Kurz and D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 63 (1992).
16. Korea Insititute of Machinery and Materials: *Study on the δ -ferrite Control in the 12%Cr Steel*, Research Report (1998).
17. M. A. Taha, H. Jacobi, M. Imagumbai and K. Schwerdtfeger, *Met. Trans. A*, **13A**, 2131 (1982).
18. M. McLean: *Directionally Solidification Material for High Temperature Service*, ch. 2, The Metals Society (1983).