

Mod. 9Cr-1Mo강에서의 550°C 부근에서 템퍼링시 발생하는 취성에 관한 연구

구지호 · 신종호* · 허성강†
창원대학교 나노신소재공학부
*두산중공업 기술연구원

Study on the Embrittlement of the Mod. 9Cr-1Mo Steel Tempered at 550°C

Jiho Gu, Jong Ho Shin*, Sung Kang Hur†

School of Materials Science and Engineering, Changwon National University,
9 Sarim-dong, Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea

*Doosan Heavy Industry 1, Guigok-dong, Changwon, Gyeongnam, Korea

Abstract The modified 9Cr-1Mo steel (P91 steel) is very popular as a boiler tube material of the USC (Ultra-Supercritical) power plants. The steels were tempered in the temperature range of 400 to 650°C and the mechanical tests, such as impact and hardness tests were performed at the room temperature for the tempered steels. A drop in the impact value (embrittlement) and the hardness increase were simultaneously observed in the range of temperature between 475°C and 600°C, particularly at 550°C. TEM observation shows the hardening was caused by M_2C , resulting in the embrittlement. And the maximum volume fraction of M_3C was also observed at 550°C. Therefore, the embrittlement seems to be caused by both the M_2C and M_3C .

(Received April 21, 2010; Revised April 29, 2010; Accepted May 6, 2010)

Key words: Modified 9Cr-1Mo steel, Embrittlement, 500°C, M_2C

1. 서 론

P91강은 일반강과 달리 austenitizing 후 공냉시켜 마르텐사이트로 변태시킨다. 이러한 방법으로 변태시킨 마르텐사이트는 상당한 인성을 나타냈다. 반면에 이 마르텐사이트를 550°C 부근에서 템퍼링시키면 극심한 취성을 나타냈다.

350~570°C 범위에서 취성을 나타내는 가장 흔한 경우는 템퍼링 취성(Temper embrittlement, TE)으로서, 이 온도범위에서 열처리하거나, 또는 열처리 후 서냉할 때 발생한다. TE는 템퍼링시 구오스테나이트 입계에 불순물 원자들이 편석되므로서 발생되며, 특적으로서는 입계파단양상을 나타낸다고 한다[1, 2].

또 다른 경우는 Cr 또는 Mo에 의한 2차 경화에 의한 취성발생 가능성이다[3-6]. Mo을 0.5% 이상 함유하거나, Cr을 7% 이상 함유한 강에서는 2차 경화가 일어나면서 경도가 증가하는 동시에 인성이

크게 저하되는 것으로 알려져 있다[2].

본 연구에서는 P91강에서 550°C 온도 부근에서 템퍼링시 발생하는 취성(충격에너지의 저하)이 어떠한 기구에 의해 발생하는지를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 P91강의 조성을 표 1에 나타냈다. 충격시편을 위한 열처리는 1050°C에서 30분 동안 austenitizing 한 후 상온까지 공냉하였다. 공냉된 강의 금속조직은 마르텐사이트였고, 구 오스테나이트 결정립의 크기는 ASTM No. 10이었다. 템퍼링은 450~650°C 온도 범위에서 각각 2시간씩 실시하였고, 가장 낮은 충격 에너지 값을 나타내는 550°C에서 최대 100시간 동안 템퍼링을 실시하여 시간에 따른 충격치의 변화를 조사하였다.

충격시험에는 10×5×55 mm의 subsize 시편을 사

†E-mail : skhur@changwon.ac.kr

Table 1. Chemical composition of P91 steel. [wt.%]

Element	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	V	Nb	N	Al	Ni
% Composition	0.09	0.46	0.014	0.007	0.29	10.1	0.91	0.21	0.075	0.043	0.025	0.081

용하였으며, 경도시험은 Vickers micro-hardness tester로 200 g의 하중에서 수행되었고, 잔류오스테나이트는 XSTRESS 3000 X-ray Stress Analyzer (Stresstech group, Finland)로 측정하였으며, 금속 조직시험은 광학, SEM(JSM-5610, JEOL), TEM (JEM 2100F, JEOL)으로 관찰하였다. TEM 시편은 약 100 μm까지는 기계적으로 연마한 후 95% perchloric acid와 5% acetic acid의 혼합용액을 사용하여 25 V 전압, 15°C에서 jet-polishing 하여 준비하였다. 석출물은 thin foil을 이용하여 EDS, 또는 전자회절상으로 분석하였다.

3. 결 과

3.1 템퍼링 온도에 따른 충격 에너지의 변화

그림 1에 템퍼링한 P 91강에 대한 충격 에너지와 경도 변화를 나타냈다. 경도는 템퍼링 온도가 400°C에서 550°C로 증가할수록 점점 증가하여 550°C에서 최고치를 나타내고 600°C에서 급격히 감소하며, 이 온도구간에서 2차 경화현상을 나타냈다. 반면에 충격 에너지는 400°C에서 급격하게 감소하기 시작하여 550°C에서 7.7J로 최저치를 나타내고 600°C부터 다시 증가하기 시작하였다. 그림 2는 템퍼링온도를 550°C로 고정시키고, 템퍼링 시간에 따른 경도의 변화 및 충격치를 나타낸 것이다. 2시간까지는 6J 정도의 매우 낮은 충격치를 나타내다가 4시간이 경과되면 충격치가 약 30J 정도로 급격히 증가되고, 시간

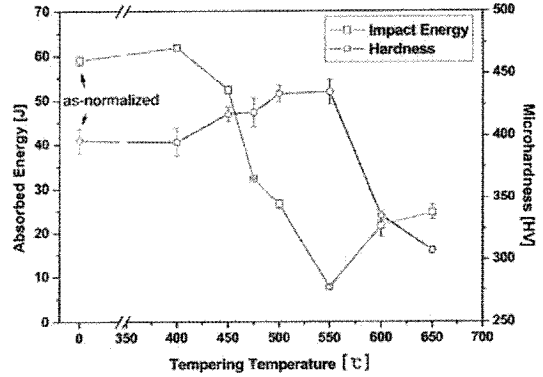


Fig. 1. The effect of tempering temperature on the impact values for the P91 steels.

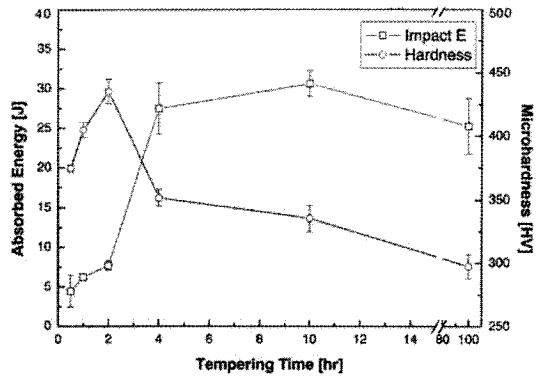
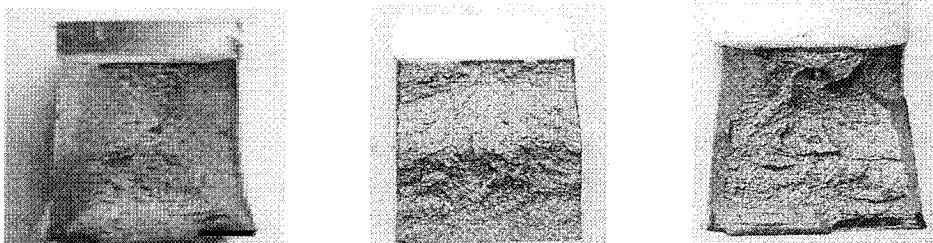


Fig. 2. Influence of tempering times on the impact values for the P91 steel tempered at 550°C.

이 경과함에 따라 서서히 감소하였다. 반면에 경도는 2시간까지는 증가하다가 2시간에서 최고치에 도달 후



a) As-normalized b) Tempered at 550°C c) Tempered at 650°C
Fig. 3. Fracture of the impacted specimen for P91 steels.

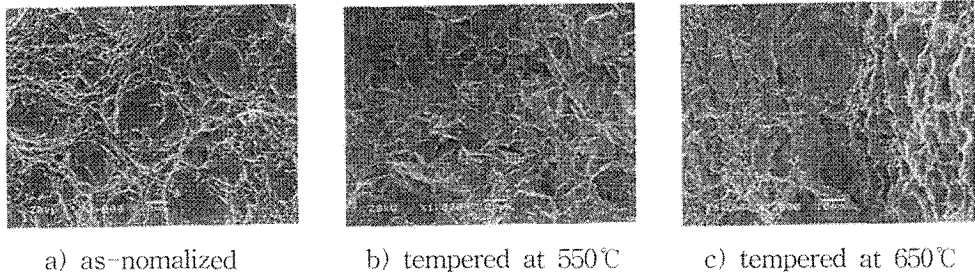


Fig. 4. SEM fractographs of the impact specimens.

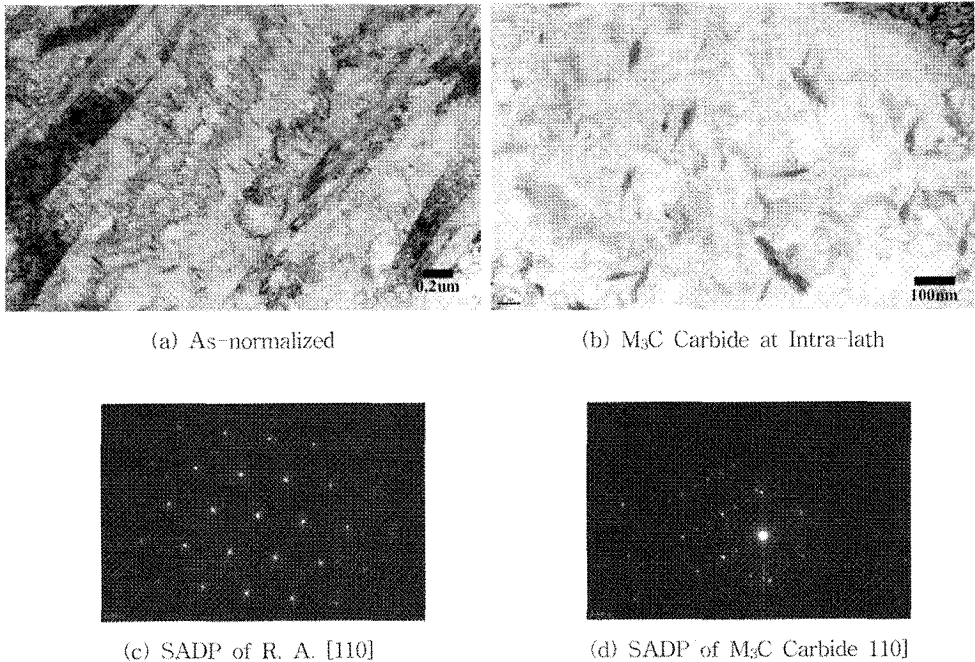


Fig. 5. TEM micrographs & SADP of the As-normalized.

4시간부터 급격히 감소한후 시간이 경과함에 따라 서서히 감소하였다. 이 결과도 앞의 그림 1에 나타난 결과와 같은 경향을 나타냈다. 이러한 결과들은, 550°C 부근에서 나타나는 2차 경화효과가 취성발생에 직접적인 영향을 미친다는 것을 암시한다. 경화구간에서 심한 취성을 나타내는 이러한 경향은 그림 3의 충격시험 파단면의 macro 사진에 나타난 파면양상과도 잘 일치하였다. 그림 4에 충격파괴된 시편파면의 SEM사진을 나타냈다. 그림 4b에 나타난 것처럼, 550°C에서는 취성구간에서의 파괴양상은 전형적인 quasi-cleavage를 나타냈으며, 입계파괴는 전혀 관찰되지 않았다.

3.2 TEM 미세조직

as-normalized 시편은 그림 5a와 같이 전형적인 lath 마르텐사이트 조직으로서, 그림 5b와 같이 공냉하는 동안 auto-tempering에 의해 석출한 것으로 보이는 $M(M = Fe, Cr)_3C$ 탄화물이 lath 내부에서, 그리고 일부 잔류오스테나이트 film들이 inter-lath에서 관찰되었다. 또한 소량의 NbC, VC 탄화물도 관찰되는데 이는 normalizing시 미용해된 탄화물로 추측된다. 이러한 미세조직을 갖는 normalized 시편을 온도를 변화시키며 템퍼링하면, 400°C에서는 그림 6a에 나타난 것처럼, Mo를 주성분으로 하는 needle-shape의 $M(M = Mo, Cr)_2C$ 탄화물이 석출하

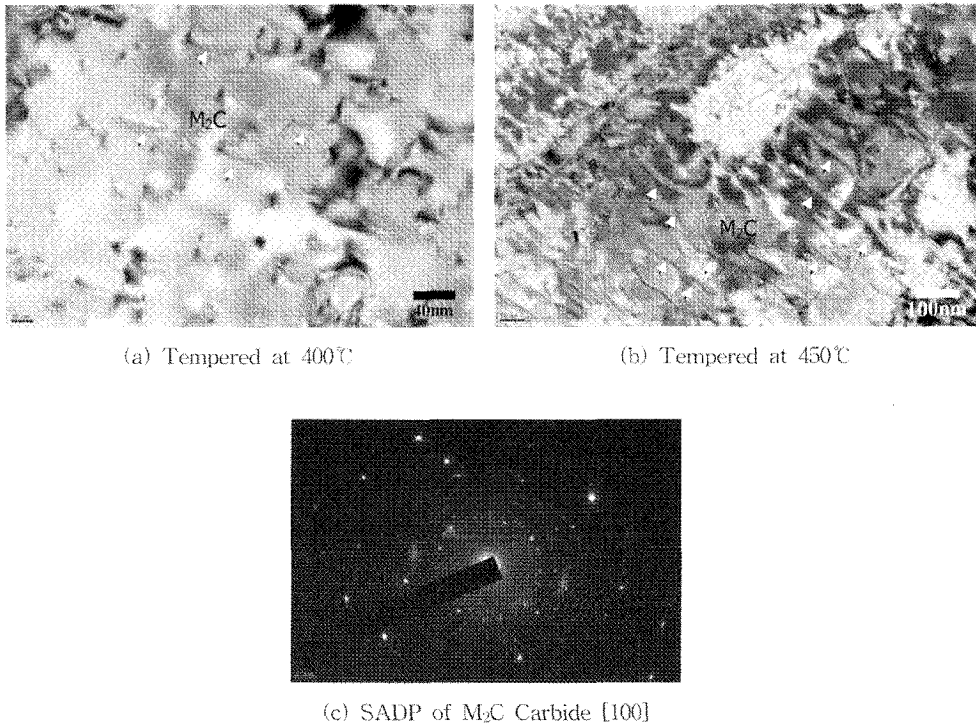


Fig. 6. TEM micrographs of the samples tempered at 400°C and 450°C and SADP of M_2C carbide.

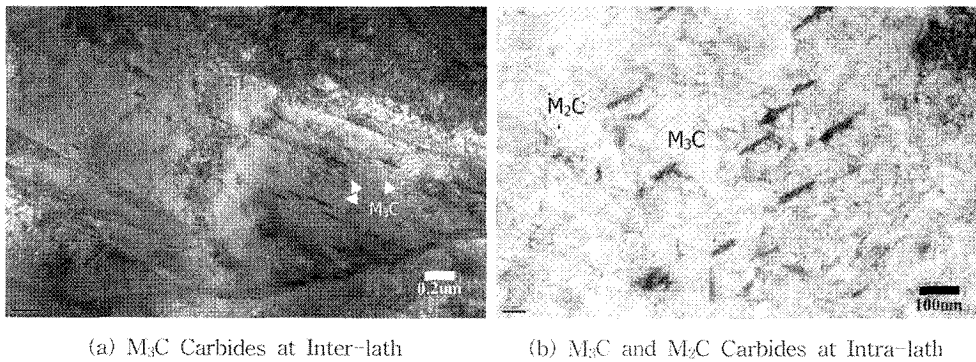


Fig. 7. TEM micrographs of the sample tempered at 550°C.

기 시작하여 약 20 nm의 정도로 성장한다. 템퍼링 온도가 450°C로 증가하면 그림 6b에 나타난 것처럼 M_2C 탄화물은 약 20~100 nm의 크기로 성장하며, 석출량도 400°C 템퍼링 조건에 비해 상당히 많은 것이 확인하였다. 온도를 더 높혀 550°C가 되면, 그림 7에 나타난 것처럼 약 100~200 nm 크기로 성장하였다. 그러나, 온도가 더 증가하여 600°C가 되면 20 nm 정도의 rod type으로 형상이 변화되었다.

이러한 M_2C 탄화물의 형상변화와 더불어 경도는 급격히 감소하는 반면 충격치는 약간의 회복을 나타냈다. 550°C에 온도를 고정시키고 템퍼링 시간을 변화시키면서 템퍼링 했을 때도 템퍼링 시간이 2시간 이상 경과하면 위와 유사한 현상이 관찰되었다. 한편, 템퍼링 온도에 따른 M_3C 탄화물의 변화를 살펴보면 공냉한 경우에는 auto-tempering에 의해 lath 내부에서 윤곽이 불명확한 M_3C 탄화물이 석출됐

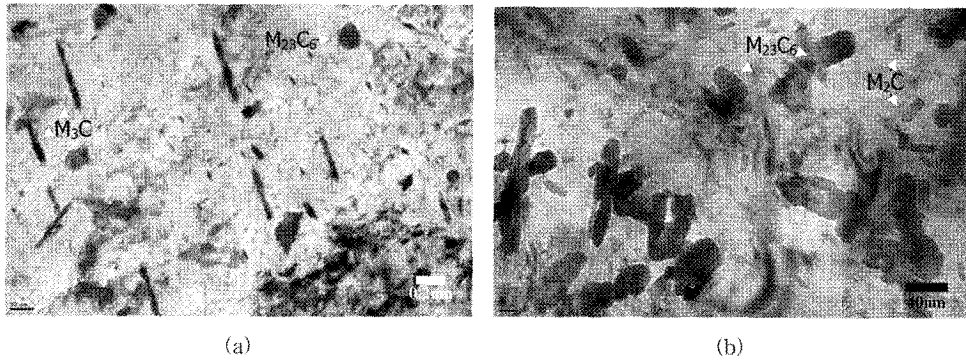


Fig. 8. TEM micrographs of the 600°C tempered condition.

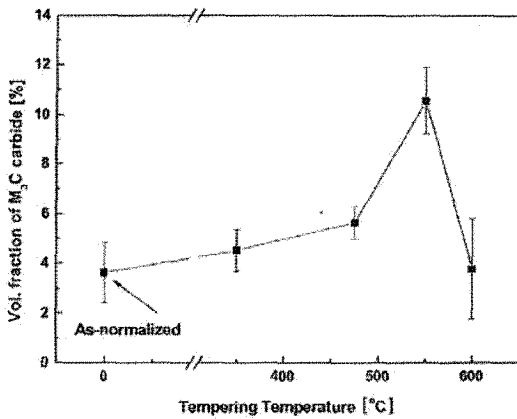


Fig. 9. The volume fraction of M₃C carbides with tempering temperatures.

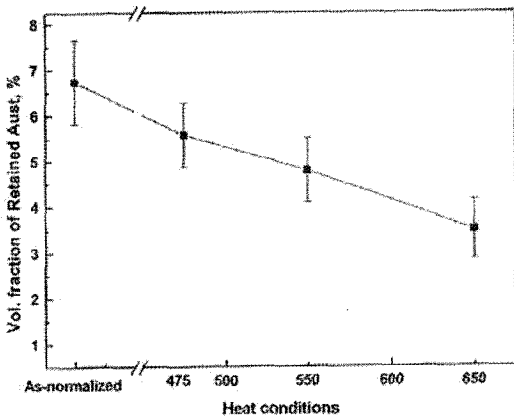


Fig. 10. The volume fraction of the retained austenite.

다. 템퍼링 온도가 550°C로 높아지면 그림 7처럼 M₃C 탄화물이 크기는 비슷하나, 윤곽이 명확한

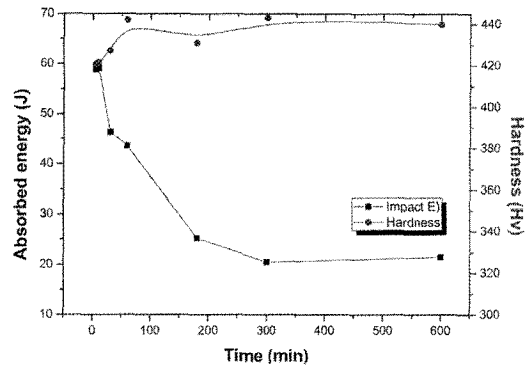


Fig. 11. The effects of the time on the impact values and hardness of the steel tempered at 475°C.

Widmanstaaten structure로 변화됐다. 동시에 inter-lath에서 film 상으로 존재하던 잔류오스테나이트가 M₃C 탄화물로 분해된 것도 관찰됐다, intra-lath에는 as-normalized 시편 및 550°C 이하에서 템퍼링된 시편에서 발견된 M₃C 탄화물과 비슷한 크기를 가지는 약 100 nm 크기의 M₃C 탄화물이 존재하였다. 그림 8에 나타낸 것처럼 600°C 이상에서 템퍼링 경우에는 block 형상의 M₂₃C₆ 탄화물이 석출되기 시작하였다.

그림 9에는 템퍼링온도별 M₃C 부피분율을 나타냈다. 550°C에서 최고치를 나타냈다.

4. 고 찰

4.1 잔류 오스테나이트 및 M₃C 탄화물의 영향 인성의 영향을 미칠 수 중요한 인자의 하나가 잔류오스테나이트이며, 이 잔류오스테나이트는 템퍼링

시 페라이트와 탄화물로 분해되는 것으로 알려져 있다[1]. 그림 9에 나타난 것처럼, as-normalized 시편의 경우, 잔류 오스테나이트의 분율은 6.8%이었고 템퍼링 온도가 증가할수록 점점 감소하는 경향을 나타냈지만, 650°C에서도 3.5%로 완전히 제거되지는 않았다. 따라서 템퍼링온도가 증가하면 잔류오스테나이트가 감소하므로 인성의 감소를 초래할 수 있을 것이다. 그러나, 잔류오스테나이트 분율이 템퍼링온도에 따라 서서히 감소하는 반면에 충격치는 550°C 근처에서 급격히 감소하므로 잔류오스테나이트분율이 550°C에서의 충격감소의 원인이라고는 보기는 어렵다.

한편, M_3C 탄화물의 관찰 결과는 템퍼링 온도가 증가할수록 M_3C 탄화물의 분율이 서서히 증가하다가 550°C에서 10.6%로 급격하게 증가하였다가 600°C에서는 3.8%로 크게 감소하였다(그림 9).

따라서, 550°C에서의 뚜렷한 충격치의 감소는 이들 조대한 M_3C 탄화물과도 관련이 있다고 판단된다. 한편, 550°C에서 M_3C 탄화물 분율이 급격히 증가하는 것은 Cr이 M_3C 로 확산되어 $(Fe,Cr)_3C$ 를 형성 하므로서 조대화되면서 안정화되기 때문으로 추정된다[2].

4.2 TE(Temper embrittlement)에 의한 취화 여부 검토

일반적으로 합금강에서 나타나는 TE는 350 - 570°C 구간에서 발생되며, 전형적인 입계파단을 나타내며, 그 발생원인은 불순물 편석이며, Mo를 첨가하면 TE에 의한 취성이 감소하는 것으로 알려져 있다[7].

한편, 500°C 이상에서 템퍼링한 P91강은 금속조직에서 입계가 관찰되었음에도 불구하고, 충격시험결과 입계 파단현상이 관찰되지 않았다. 이것은 불순물편석 정도가 심하지 않아 입계파단에 까지 이르지 않은 것으로 추정된다. 따라서, 500°C에서 발생하는 입계 불순물 편석에 의한 TE와는 무관한 것으로 판단된다.

4.3 2차 경화에 의한 취화

P91강에서는 2차경화가 나타나는 온도구간에서 취성이 나타났다는 것은 취성이 2차 경화에 의해 나타났을 가능성이 크다는 것을 의미한다. 그림 6에 나타난 것처럼, TEM 및 SADP 결과로부터 2차 경화는 Mo에 의한 것으로 나타났다. 그러나, 템퍼링온도가

600°C로 더 증가하면, M_2C 의 형상이 needle 형상에서 rod로 변화되면서 경도도 현저히 낮아지며 2차 경화효과가 사라졌다. 2차 경화효과가 사라졌음에도 불구하고 600°C에서의 충격치는 아직도 상대적으로 낮은 충격치를 나타내고 있다. 한편 4.1장에서 언급한 것처럼 M_3C 탄화물의 부피분율은 550°C에서 10.6%로 급격하게 증가하였다가 600°C에서는 3.8%로 크게 감소하였다. 최근 연구결과에 의하면 이차경화영역에서의 취성의 발생은 Mo에 의한 경도변화뿐만 아니라 잔류하는 조대한 시멘타이트등에 의해 복합적으로 지배된다고 한다[6, 8].

2.25Cr-1Mo강에서도 Mo에 의한 2차경화에 의한 충격치의 저하가 관찰되었다고 한다[9].

결론적으로, austenitizing 후 공냉한 P91강을 550°C에서 템퍼링 했을 때 나타나는 취성은 주로 M_2C 탄화물의 2차경화효과와 M_3C 탄화물에 의해 복합적으로 나타나는 현상으로 판단된다.

5. 결 론

normalizing 한 후 공냉한 P91강을 400~550°C에서 템퍼링 했을 때 취성현상이 나타났다. 이 취성의 원인을 밝히기 위하여 기계적 특성, 미세조직을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 550°C 부근에서 tempering한 경우 2차 경화현상과 동시에 취성을 나타냈으며, 파단양상은 입내파단을 나타냈다.
2. 550°C에서 tempering한 경우에 M_3C 분율이 최대치를 나타냈다.
3. 550°C 부근에서 tempering시 발생하는 취성의 원인은 M_2C 에 의한 2차경화와 M_3C 의 복합적 효과에 의해 나타난 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2008-2009년도 창원대 연구비 지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. ASM Handbook, Vol. 1, Properties and Selection:

- Irons and Steels (1978) 698.
2. Thermally Induced Embrittlement of Steels, ASM Specialty Handbook: Carbon and Alloy Steels, J. R. David Ed., ASM International (1996) 309.
 3. Kon Bae Lee, Heong Ryeal Yang and Hoon Kwon : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. **33**(9) (1995) 1250.
 4. Kon Bae Lee, Heong Ryeal Yang and Hoon Kwon : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **34**(7) (1996) 805.
 5. R. G. Baker and J. Nutting : J. of the Iron and Steel Intitute, Vol. 192 (1959) 257.
 6. S. Yamasaki and H. K. D. H Bhadeshia : Mater. Sci. and Tech, **19** (2003) 723.
 7. ASM Handbook Vol 11 : Failure Analysis and Prevention (2002) 691.
 8. H. Kwon and C. H. Kim : Metall. Trans. A **14** (1983) 1389.
 9. R. Viswanathan : Damage Mechanism and Life Assessment of High Temperature Components, ASM International (1989) 77.