

# Cr-Mo-V강(T24)의 재현 HAZ의 결정립 성장에 미치는 피크온도의 영향

이경운\* · 이성형\*\* · 나혜성\*\*\* · 강정윤\*\*\*,†

\*두산중공업 기술연구원

\*\*부산대학교 융합학부

\*\*\*부산대학교 재료공학부

## Effect of Peak Temperature on the Grain Growth in Simulated HAZ of Cr-Mo-V Steel(T24)

Kyong-woon Lee\*, Seong-hyeong Lee\*\*, Hye-sung Na\*\*\* and Chung-Yun Kang\*\*\*,†

\*Corporate R&D Institute, Doosan Heavy Industries, Changwon 51711, Korea

\*\*Dept. of Applied Hybrid Materials, Graduate School of Convergence Science,  
Pusan National University, Busan 46241, Korea

\*\*\*Dept. of materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

†Corresponding author : kangcy@pusan.ac.kr

(Received November 1, 2016 ; Revised November 16, 2016 ; Accepted December 15, 2016)

### Abstract

Recently developed ferritic heat resistance steel, T24 was used to evaluate microstructure characteristics of simulated heat affected zone. Also, correlation between the prior austenite grain size and amount of  $M_{23}C_6$  carbide dissolution was discussed. With the increasing of peak temperature, Grain size steadily increased up to 1050°C and then rapidly increased at 1150°C. Of the peak temperature 950~1050°C, amounts of  $M_{23}C_6$  carbide dissolution are low. But Most of  $M_{23}C_6$  carbide that is inhibited grain growth were dissolved above 1050°C and decreased volume fraction of carbide. This indicates that grain growth may be achieved through dissolution of carbide in the base material. As of welding, due to very rapid heating rate,  $M_{23}C_6$  carbide exists above equilibrium solution temperature that is 800°C, even at 1050°C.

So, It was confirmed that close correlation between carbide dissolution in the base material and grain growth. Calculated grain size has a linear relationship with peak temperature, on the other hand, measured grain size discontinuously increased between 950~1050°C and above 1050°C.

Grain size of heat affected zone at 1350°C peak temperature showed maximum 67um and minimum 4um. Also, The number of side showed 3 to 10.

Key Words : Cr-Mo steel, Simulated HAZ, Grain growth, Gleeble

### 1. 서 론

2.25Cr-1Mo-V-Ti강은 화력발전 플랜트의 고온, 고압부에 사용되며 종래의 2.25Cr-1Mo강 대비 탄소(C) 함량을 낮추어 용접성을 향상시켰고 티타늄(Ti), 바나듐(V) 나이오븀(Nb) 첨가 등으로 고온강도 특히 발전소 수명에 직접적인 영향을 미치는 크리프 강도를 향상

시킨 소재이다<sup>1-7)</sup>.

Cr-Mo계 저합금 소재는 용접후열처리 도중 용접균열 발생 위험성이 높으며, 특히 용접열영향부 가운데서도 결정립이 조대한 용접열영향부(CGHAZ, Coarse Grained Heat Affected Zone)에서 균열이 주로 발생하는 것으로 보고되고 있으며, 주로 용접열영향부의 미세조직 및 탄화물 석출 거동과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다<sup>8-11)</sup>.

용접열영향부는 용접 열이력에 의해 노출된 온도에 따라 거시적으로는 결정립이 조대한 조립역(CGHAZ, 최고온도>>AC<sub>3</sub>), 세립역(FGHAZ, Fine Grained Heat Affected Zone, 최고온도>AC<sub>3</sub>), 부분변태역(AC<sub>1</sub><최고온도>AC<sub>3</sub>)으로 구분된다. 용접열영향부 최고온도가 가장 높은 조립역의 경우, 결정립 조대화에 의해 인성 저하뿐만 아니라 용접균열(저온 및 재열균열)에 민감하며, 9Cr강(Cr-Mo저합금 소재 포함)의 경우 부분변태역에서 Type IV 균열이 발생한다고 알려져 있다<sup>12-13</sup>.

이와 같이 모재에 존재하는 석출물은 급열, 급냉의 용접열이력 즉, 용접부 최고온도에 따라 용해 및 재 석출 현상에 의해 용접부 미세조직 및 기계적 물성에 영향을 미치며, 미세조직 변화는 궁극적으로 용접부 건전성을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 용접부 건전성 확보를 위해서는 용접열영향부에서 수반되는 야금학적 현상에 대한 이해가 필수적이다.

강의 용접열영향부에서 최고온도에 따른 오스테나이트 결정립 성장 모델<sup>14,15</sup> 및 저합금강 용접열영향부(CGHAZ)에서의 결정립 성장에 사용되는 식이 개발되어져 있으며<sup>16</sup> 본 연구에서는 오스테나이트 결정립 크기 예측 모델을 참고하여, 2.25Cr-1Mo-V-Ti강의 재현 용접열영향부의 최고온도 변화에 따른 미세조직 및 탄화물 석출 거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

Table 1은 본 연구에 사용된 2.25Cr-1Mo-V-Ti강의 화학성분을 나타낸 것이다. 실제 용접조건에 해당하는 용접 열사이클을 구현하기 위해 용접 해석 시뮬레이션인 Sysweld 프로그램을 이용하였다. 6mm 두께의 튜브 소재에 GTAW(Gas Tungsten Arc Welding) 용접방법으로 입열량 16kJ/cm 조건에서 Fusion line에서 떨어진 위치에 따른 용접열영향부의 열이력을 계산하여 Fig. 1에 나타내었다.

Sysweld 프로그램을 이용하여 얻어진 용접열사이클 결과를 이용하여 AC<sub>3</sub>온도(900℃) 직상인 950℃에서 용접열영향부(CGHAZ) 온도인 1350℃까지 100℃ 간격으로 Gleeble 3500 고온열변형시험기로 각 온도에서 용접열영향부를 재현하여 미세조직을 관찰하였다.

석출물 상태도는 Thermo-Calc을 이용하여 계산하였다.

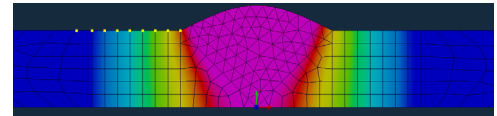


Fig. 1 Schematic illustration of simulated various HAZ thermal cycle and geometry of sample

최고온도 별 재현 용접열영향부의 구 오스테나이트 결정립 크기 관찰을 위하여 연마 후 NaOH 에칭액(NaOH 20g + Picric 2g + Boiled water 100ml)으로 구 오스테나이트 결정립을 현출하였고, 석출물 분포를 관찰하기 위하여 Murakami(10g K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>4</sub>, 10g NaOH, 100ml H<sub>2</sub>O) 에칭액으로 현출하여 광학현미경으로 관찰하였다. 석출물 상분석은 탄소레플리카(Carbon replica)법으로 추출하고 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 이미지 관찰 및 회절패턴을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구 오스테나이트 결정립 크기 변화

T24강은 용접열영향부(CGHAZ)에서 재열균열이 발생하는 것으로 보고<sup>10</sup> 되고 있다. 재열균열 발생 원인을 규명하기 위해서는 용접열영향부의 미세조직 분석이 필수적이다. 특히 용접열영향부는 Fig. 2와 같이 용융경계부로부터 모재에 이르기까지 수 μm 거리에 따라 결정립 크기 및 석출 현상이 각각 다르지만, 너무 좁기 때문에 각 영역의 미세조직을 정확히 파악하기 힘들다. 그래서 최고온도 별 용접열영향부를 재현하여 미세조직을 관찰하고 자세히 분석하였다.

Table 1 Chemical composition of the 2.25Cr-1.0Mo-V steel (wt%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Al	Ti	B	W	N	Fe
0.07	0.27	0.58	0.06	2.51	0.98	0.230	0.005	0.011	0.081	0.0016	0.006	0.0085	Bal.



Fig. 2 cross section of the actual weld(a) and Optical microstructures of HAZ(zone denoted as o in (a))

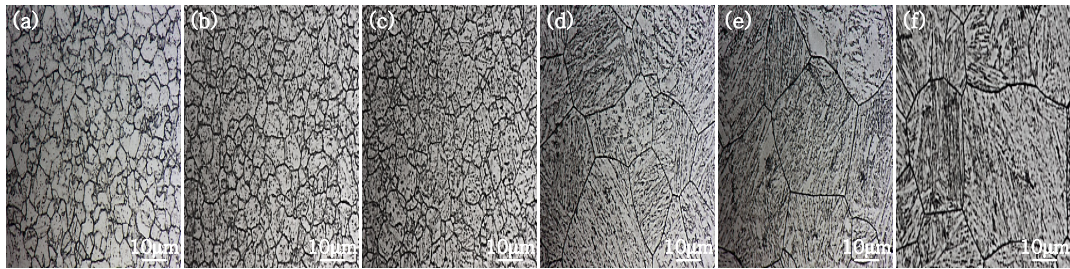


Fig. 3 Change of optical microstructures(NaOH etching, NaOH 20g + Picric 2g + boiled water 100mL) with peak temperature; (a) Base metal (b) 950°C (c) 1050°C (d) 1150°C (e) 1250°C (f) 1350°C

Fig. 3은 최고온도에 따른 용접열영향부의 광학현미경 조직을 나타낸 것이다. 최고온도에 따른 미세조직의 변화를 비교하면, 구오스테나이트 결정립의 크기 변화는 크게 2 영역, 결정립이 미세한 (a)-(c)와 조대한 (d)-(f)로 나누어진다. 이러한 최고온도에 따른 결정립 크기(평균값, 최대, 최소) 변화를 정량적으로 평가하여, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 최고온도에 따른 결정립 크기의 변화에는 크게 2 가지 특징이 있다. 첫째, 평균 결정립 크기는 1050°C와 1150°C 사이에서 급격히 변화하고, 직선의 기울기는 모재 -1050°C 구간과 1150°C-1350°C 구간으로 나누어진다. 각 구간에서 기울기를 계산하여 보면, 각각 0.105µm/100°C와 3.45µm/100°C 이었다.

둘째, 결정립의 최소와 최대의 편차가 크고, 모재 -1050°C

구간보다 1150°C-1350°C 구간에서 훨씬 크지만, 구간 내에서 편차의 크기는 온도의 영향이 거의 없는 것을 볼 수 있다.

강의 HAZ에서 피크온도에 따른 오스테나이트 결정립 성장은 (1)식으로 예측할 수 있는 것으로 보고<sup>14)</sup>되고 있다.

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = K \cdot t \tag{1}$$

여기서 n은 결정립 성장 차수와 관계있는 상수이고, K는 성분과 온도의 함수이며, t는 시간(sec)이다. 또한 D는 평균 결정립 크기이고, D<sub>0</sub>는 초기 결정립의 크기이다. K 값은 저합금강 용접열영향부(CGHAZ)의 오스테나이트 결정립 성장에 사용되는 (2)식<sup>16)</sup>을 사용하여 구하였다.

$$K = 1.72 \times 10^{21} \exp - [352185.31 + 21827.26 X_c + 19950.94 X_{Mn} + 7185.49 X_{Cr} + 7378.06 X_{Ni}] / RT \tag{2}$$

온도와 시간은 글리블(Gleeble) 시험기로 용접열영향부를 재현할 때 사용한 가열곡선으로부터 구한 값을 사용하였다. 초기 결정립 크기 D<sub>0</sub>는 모재의 평균결정립 6.3µm로 하였다. 한편 n 값은 결정립 성장 차수와 관계있는 반응상수로서, 일반적으로 외삽법으로 삽입하여 실제 측정된 결정립 크기 변화와 잘 일치하는 값을 설정한다. 본 연구에서는 n값을 0.15, 0.165, 0.175로 설정하여 계산하였다.

Fig. 5는 최고온도에 따른 상기 (1)식과 (2)식으로

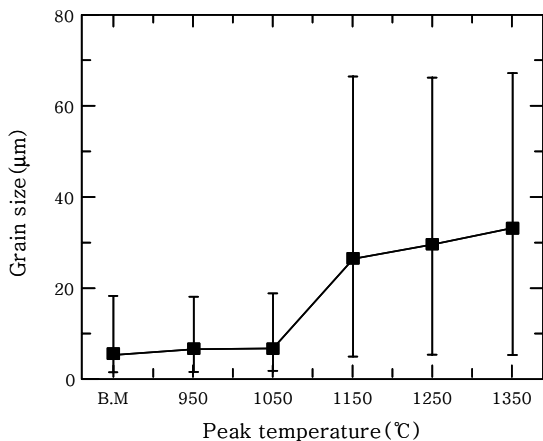


Fig. 4 Change of prior austenite grain size with the peak temperature

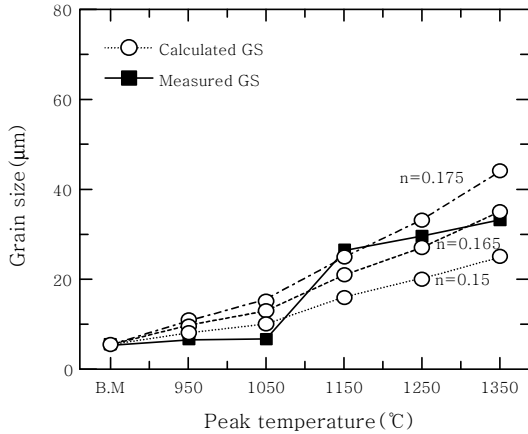


Fig. 5 Change of measured and calculated grain size with the peak temperature

부터 계산한 결정립 크기와 측정된 평균 결정립 크기를 비교한 것이다. 결정립 성장 모델 식인 (1)식으로 계산한 것은 온도의 증가에 따라 선형적으로 변화하는 반면, 측정된 것은 온도구간에 따라 불연속적으로 성장하는 것이 큰 차이이다. 또한 측정된 결정립 성장의 경우, 불연속적인 결정립 성장이 없었다면, n값을 약 0.165로 계산한 곡선으로 예측할 수 있을 것으로 예상된다.

이러한 최고온도에 따라 결정립 성장 현상이 다른 것은 Cr-Mo-V강이 탄화물이 많이 존재하므로, 탄화물의 고용현상과 관계가 있을 것으로 예상된다.

### 3.2 결정립 성장에 미치는 탄화물의 영향

Fig. 6는 모재의 미세조직을 나타낸 것으로, (a)는 SEM 조직이고, (b)는 레프리카의 TEM 조직이며, (c)는 (b)에 화살표로 표시된 흑색 상의 회절패턴을 나타낸 것이다. 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)과 TEM 조직으로부터 결정립계에 따라 석출물이 존재하고, 입내에는 SEM 조직으로 구별하기 힘들지만, 레프리카에서 아주 미세한 석출물이 존재하는 것을 인지할 수 있다. (c)의 회절패턴 해석 결과로부터, 크기가 큰 입계/입내에 존재하는 석출물은  $M_{23}C_6$ 임을 알 수 있다.

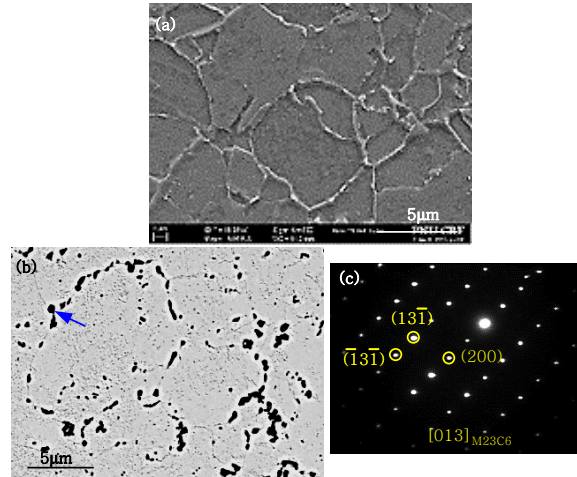


Fig. 6 Microstructure of the base metal. (a) SEM structure (b) TEM structure (Replica) (c) Diffraction pattern

석출물과 결정립계의 성장과 관계에 관한 제너의 이론에 의하면<sup>17-19)</sup>, 석출물의 입자가 클수록, 체적률이 많을수록, 균일하게 분포할수록 입계 이동을 억제한다고 알려져 있다. 그래서 최고온도에 따른 탄화물의 분포를 조사하였다. 가능한 저배율에서도 쉽게 판별할 수 있도록, Cr계 탄화물용 Murakami 에칭액으로 부식하여 분석하였다. Fig. 7은 최고온도에 따른 탄화물의 분포를 나타내는 광학현미경 조직을 나타낸 것이다. 모재 (a) - 1050°C(c) 구간에서는 탄화물이 존재하고, 온도가 높을수록 양이 감소하지만, 1150°C(d) 이상에서는 석출물이 거의 보이지 않는다.

Fig. 8은 950°C와 1050°C의 석출물의 분포와 회절 패턴으로 상을 동정한 것이다. 이 온도에서도 모재와 같은  $M_{23}C_6$ 이 존재하지만, 대부분 입계보다 입내에 분포하는 것이 특징이다.

모재의  $M_{23}C_6$ 이 최고온도의 증가에 따라 감소하거나, 고용하는 이유를 고찰하기 위하여, Thermo-Calc TCF.6 소프트웨어를 이용하여 온도와 탄화물의 상분율과의 관계를 작성하여 보았다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이것으로부터,  $M_{23}C_6$ 는 아주 가열속도가 느린 경우에  $A_1$  변태점인 800°C에서 완전히 고용하고,

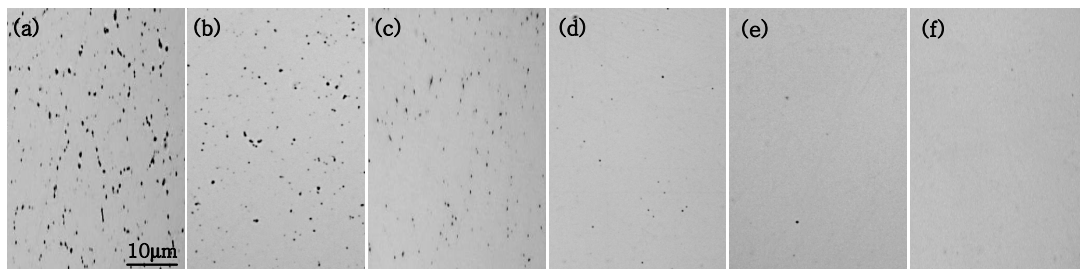


Fig. 7 Change of optical microstructures(murakami etching) with peak temperature, (a) Base metal (b) 950°C (c) 1050°C (d) 1150°C (e) 1250°C (f) 1350°C

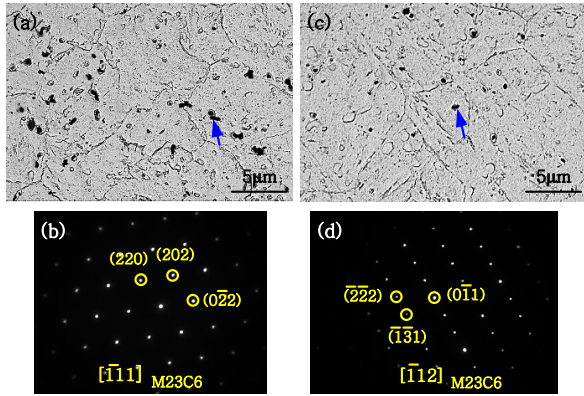


Fig. 8 TEM microstructure and results of diffraction pattern analysis. (a) 950°C (c) 1050°C

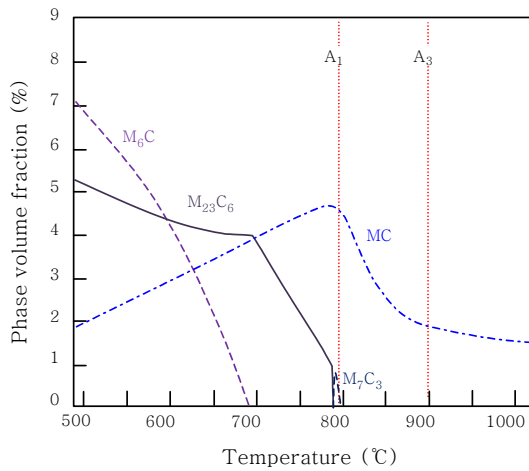


Fig. 9 Phase diagram of the various carbide calculated using Thermo-Calc TCF.6

A<sub>3</sub> 변태점은 약 900°C인 것을 알 수 있다. 한편 용접 시 용접열영향부는 급속히 가열되므로(본 연구의 가열 속도 : 192°C/sec), M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>가 800°C에서 고용되어야 함에도 불구하고, 약 1150°C에 도달하여야 거의 고용하는 것으로 판단된다.

따라서 최고온도 950-1050°C 구간에서는 모재의 결정립계에 존재하던 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>가 잔존하므로, 결정립 성장을 억제하여 성장속도가 느려지지만, 1150°C에서는 성장을 억제하던 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>가 완전 고용함에 따라서 결정립이 급격히 성장한다. 1150°C 이상의 온도에서는 최고온도가 증가함에 따라 입계이동의 구동력이 커지고, 방해하는 석출물이 없기 때문에 정상적으로 성장하는 것으로 생각된다.

또한 Fig. 4에서 성장과정과 결정립크기의 최대/최소 편차가 커지는 이유를 고찰하면, 다음과 같다. 일반적으로 어닐링(Annealing) 시, 온도와 유지시간에 따른 결정립 성장은 변의 수가 6보다 큰 결정립이 6보다 적은 결정립을 잠식하면서 성장한다<sup>20)</sup>. 또한 변의 수가

많을수록 결정립이 크고, 변의 수가 5, 4, 3으로 갈수록 그 크기가 작다. 이때 큰 결정립은 변의 수가 많아지면서 커지고, 작은 결정립은 5각형, 4각형, 3각형으로 변의 수를 줄이면서 크기도 감소한다. 최종적으로는 결정립의 계면에너지를 최소화하기 위하여 모든 결정립이 6각형으로 된다.

Fig. 10은 최고온도에 따른 실제 구오스테나이트 결정립을 모사하여 모식적으로 그린 것이고, Fig. 11은

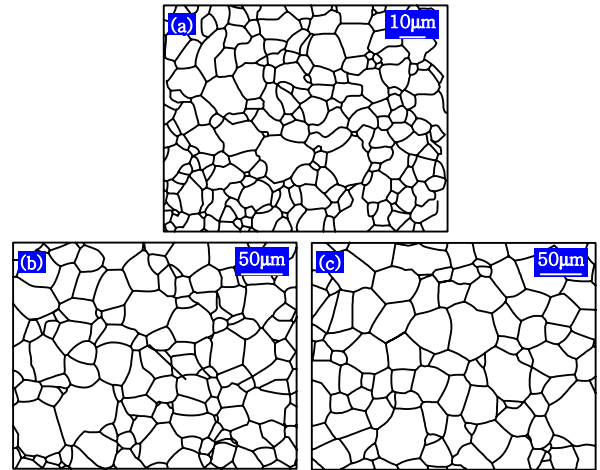


Fig. 10 Schematic diagram showing grain distribution at 1050°C, 1150°C and 1350°C

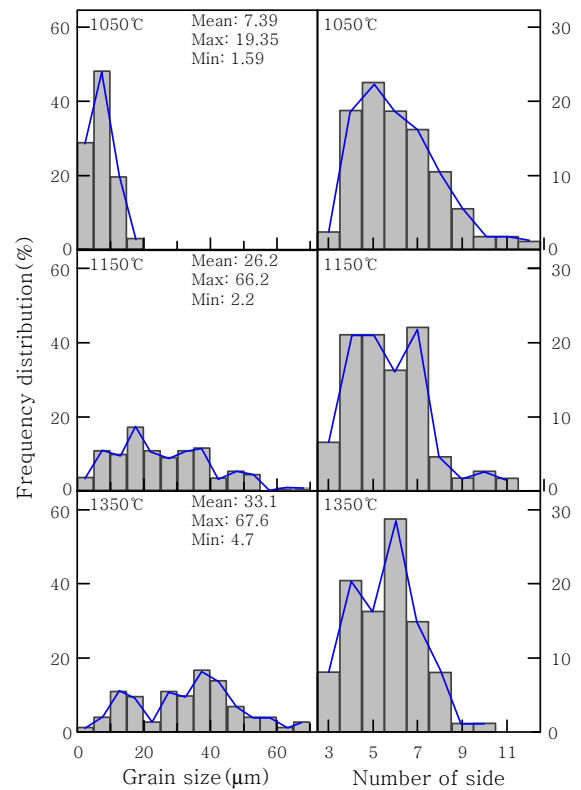


Fig.11 Statistical distribution of grain size and number of side at 1050°C, 1150°C and 1350°C

Fig. 10의 최고온도에 따른 결정립의 크기와 변의 수의 분포(빈도)를 통계처리 한 것이다. 1050°C에서는 20 $\mu\text{m}$  이하의 결정립들이 대부분이고, 결정립의 변의 수는 3-12로 다양하게 분포하고, 1150°C에서는 약 50 $\mu\text{m}$ 까지 성장하고, 변의 수가 8 이상인 결정립이 감소하고 있으며, 1350°C에서는 20 $\mu\text{m}$  이상 큰 결정립의 비율이 많아지고, 8 이상의 변의 수도 줄어들면서, 평형상태의 이상적인 변의 수인 6각형에 가까운 결정립 비율이 많아지는 성장 현상을 보이고 있다. 또한 모든 온도 범위에서 결정립의 최소와 최대 크기의 차이가 크고, 특히 고온인 1350°C에서 결정립 크기가 최소 4 $\mu\text{m}$ 이고, 최대가 67 $\mu\text{m}$ 인 것은 아직도 결정립이 성장하는 단계인 것으로 생각된다.

이러한 결정립 성장 현상은 전술한 일정한 온도에서 시간에 따른 결정립의 성장 거동, 선형적인 증가와 일치하지 않다. 그 이유는 용접열영향부에서 결정립 성장 과정이 굉장히 빠른 가열속도로 가열되기 때문이다. 즉 아주 고온인 1350°C까지 7초만에 가열되므로, 결정립이 성장할 수 있는 충분한 에너지가 주어지지 않아, 아직도 결정립의 성장 중간 단계이기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

실제 용접열사이클로 재현한 Cr-Mo-V(T24)강 용접열영향부에서 최고온도(950-1350°C)에 따른 구오스테나이트 결정립 성장과정을 탄화물 거동과 연계하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최고온도에 따른 재현 용접열영향부의 구오스테나이트 평균 결정립 크기 변화를 측정된 결과, 성장속도( $\mu\text{m}/100^\circ\text{C}$ )는 모재-1050°C 구간에서 약 0.105 $\mu\text{m}/100^\circ\text{C}$ 로 아주 성장속도가 느리지만, 1150-1350°C 구간에서 약 3.45 $\mu\text{m}/100^\circ\text{C}$ 로 성장속도가 증가하였다. 또한 결정립의 최소와 최대 크기의 편차는 모재-1050°C 구간보다 1150°C-1350°C 구간에서 훨씬 크지만, 구간 내에서 편차의 크기는 온도의 영향이 거의 없었다.

2) 저합금강 용접열영향부의 결정립 성장에 대한 예측식을 적용하여 최고온도에 따른 결정립 크기 변화를 계산한 결과와 실제 측정된 것을 비교하면, 계산한 것은 선형적으로 증가하였지만, 실제 측정된 것은 불연속적으로 증가하였다.

3) 모재 입계에 석출한  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 는 평형상태도 상에 고용온도는 800°C이지만, 용접과 같이 아주 빠른 가열속도의 경우, 1050°C에서도 존재하고, 약 1150°C에서 완전 고용하였으며, 온도의 증가에 따라 탄화물의 체적율은 감소하였다.

4) 최고온도의 증가에 따른 결정립 성장과 탄화물 고용과의 상관관계가 아주 큰 것으로 확인되었다. 모재의 입계에 존재하는  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 가 고용되지 않은 1050°C까지는 아주 느린 속도(0.105 $\mu\text{m}/100^\circ\text{C}$ )로 성장하지만, 완전히 고용한 1150°C 이상에서는 3.45 $\mu\text{m}/100^\circ\text{C}$  속도로 빠르게 성장하였다.

5) 용접열영향부는 1350°C까지 7초만에 급가열되어 형성되므로, 결정립 크기가 최소 4 $\mu\text{m}$ , 최고 67 $\mu\text{m}$  혼합되어 있고, 결정립 변의 수도 3 - 10인 다각형으로 분포하는 것이 특징이다.

#### 후 기

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (No. 2012R1A5A1048294).

#### References

1. Klueh, R. L., The microstructure and mechanical properties of a modified 2.25 Cr-1Mo steel, *Metallurgical Transactions A*, 17(6) (1986) 1027-1034
2. J. Amdt, K, The T23/24 Book, pp 6(2000)
3. Dhooge Alfred, New generation 21/4Cr steels T/P 23 and T/P 24 weldability and high temperature properties, *Welding in the World*, 49 (9,10) (2005) 75-93
4. Adamiec, J, "ot cracking of welded joints of the 7CrMoVTiB 10-10 (T/P24) steel, IOP Conference Series, *Materials Science and Engineering*. 22 (1) (2011) IOP Publishing, 2011
5. M. Jarrar, T/P24 (7CRM0VTiB10-10) a Bainitic-Martensitic Steel Grade for Super Heater and Water Wall Applications in Modern Ultra Super Critical Power Plants ASM International, (2013), 549-564
6. Vaillant, J. C., T/P23, 24, 911 and 92, New grades for advanced coal-fired power plants-Properties and experience, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 85 (1) (2008), 38-46
7. Golanski G, Microstructure, properties and welding of T24 steel-critical review, *Kovove Materialy*, 52 (2014), 99-106
8. Nawrocki J.G, The stress-relief cracking susceptibility of a new ferritic steel-part 1, single-pass heat-affected zone simulations, *Welding Journal*, 79-12 (2000) ,355-362
9. Nawrocki, J.G, The mechanism of stress-relief cracking in a ferritic alloy steel, *WELDING JOURNAL*, 82 (2) (2003), 25-S
10. Shibli Ahmed, Coal Power Plant Materials and Life Assessment, Developments and Applications, *Elsevier*, (2014)
11. Hee-Jin Kim, Ways to Improve Reliability against Stress-Relief Cracking in Weld Metal, *Journal of KWJS*, 25 (2) (2007), 105-107 (in Korean)

12. Francis J A, Review type IV cracking in ferritic power plant steels, *Materials Science and Technology*, 22 (12) (2006), 1387-1395
13. Fujibayashi Shimpei, Creep behaviour leading to Type IV cracking for service-exposed 1.25Cr-0.5 Mo steel welds, *Engineering fracture mechanics*, 74 (6) (2007), 932-946
14. Hu Hsun, On the time exponent in isothermal grain growth, *Metallurgical Transactions*, 1.11 (1970), 3181-3184
15. Uhm Sang-Ho, Prediction Model for the Microstructure and Properties in Weld Heat Affected Zone, III. Prediction Model for the Austenite Grain Growth Considering the Influence of Initial Austenite Grain Size in Weld HAZ of Precipitates Free Low Alloyed Steel, *Journal of KWJS*, 24 (4) (2006), 39-49 (in Korean)
16. Uhm Sangho, Prediction model for the austenite grain size in the coarse grained heat affected zone of Fe-C-Mn steels, considering the effect of initial grain size on isothermal growth behavior, *ISIJ international* 44 (7) (2004), 1230-1237
17. Manohar P. A, Five Decades of the Zener Equation, *ISIJ international*, 38 (9) (1998), 913-924
18. Kojima Akihiko, Super high HAZ toughness technology with fine microstructure imparted by fine particles, *Shinnittetsu Giho*, (2004), 2-5
19. Robert E. Reed Hill Physical Metallurgy Principles, *PWS-Ken publishing Co.*, 251
20. Robert E. Reed Hill Physical Metallurgy Principles, *PWS-Ken publishing Co.*, 245