

Cr-Mo-V-Ti 저합금강에서 노멀라이징 열처리조건에 따른 석출물의 거동

김흥기* · 나혜성* · 이상훈** · 강정윤*†

*부산대학교 재료공학부, **재료연구소

Carbide Precipitation Behavior During Normalizing Heat Treatment in Low-alloyed Cr-Mo-V-Ti Steel

Hong-Ki Kim*, Hye-Sung Na*, Sang-Hoon Lee**, Chung-Yun Kang*†

*Department of materials Science and Engineering, Pusan National University

**Korea institute of materials science

Abstract Heat treatment condition for dissolution of the M23C6 carbides in 2.25Cr-1Mo-V-Ti material for thermal power plant tube was investigated using a dilatometer method. 2.25Cr-1Mo-V-Ti material was heat-treated at 900~1,100°C for 0, 10, 30 min to find the proper dissolution condition of M23C6 carbides. The phase identification and volume fraction of the carbide were measured by using OM, SEM, EBSD and TEM analysis. Optimal heat treatment condition of M23C6 carbide dissolution was selected by predicting dissolution temperature of carbide using Bs points appeared at dilatometer curve. Experimental results showed that the conditions of carbide dissolution was 900, 1,000, 1,100°C for 30 min. Eventually, the optimal heat treatment condition for dissolution was 30 min at 1,000°C considering the minimum coarsening of Austenite grain size.

(Received February 24, 2017; Revised March 8, 2017; Accepted March 14, 2017)

Key words : Cr-Mo steel, M23C6, dissolution, heat treatment, Dilatometer

1. 서 론

최근 전 세계 화력발전 설비는 전력산업간의 가격 경쟁심화와 환경규제등의 이유로 발전소 전력효율이 화두가 되고 있다[1]. 발전소 전력 효율이 상승할수록 가격 경쟁 향상과 환경문제에서 CO₂ 절감의 효과를 얻을 수 있기 때문이다[2]. 발전소 전력 효율을 향상시키기 위해선 증기조건 향상이 필수적이며 기존의 소재보다 더 높은 고온, 고압에 견딜 수 있는 소재도 필요하게 된다[3, 4]. 기존 화력 발전소 Water wall tube에 사용되는 저합금강소재(2.25Cr-Mo, SA213 - T22)는 향상된 증기조건에 적용하기에는 고온강도가 낮아 기존 튜브 소재의 두께를 증가하여 고온 강도를 만족시켜야 했다[5]. 그러나 튜브 두께가 두꺼워지면 무게증가에 따른 설계 어려움과 설계 비용증가와 용접시 Pass 수 증가에 따른 제작시간

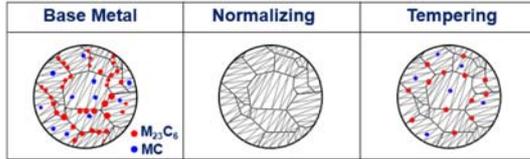
및 용접재료 사용량 증가로 인한 제작비용이 증가하며 발전소 제작 및 가동 중에는 재료 두께간의 온도구배가 심화되어 Tube에 열응력이 증가하게 된다[6]. 따라서 기존의 저합금(SA213-T22) 소재보다는 두께증가가 없고 고온 강도가 우수한 소재가 필요하게 되었고 2.25Cr 계의 T23, T24소재가 후보군으로 거론되었다. 그러나 T23, T24의 경우는 Tube 용접을 수행한 후, 잔류응력을 완화하기 위하여 용접 후 열처리(PWHT: Post Weld Heat Treatment)를 수행하는 과정에서 용접부의 CGHAZ (coarse grain heat affected zone)에서 재열 균열이 발생한다고 보고되어 있다[7].

재열 균열의 발생원인은 오스테나이트 결정립계에 불순물 원소가 편석이 되어 템퍼취성이 발생하거나 오스테나이트 결정립계에 과도한 석출물(M₂₃C₆)에 의해 입계가 입내보다 경하게 되어 결정립의 파괴시점

†Corresponding author. E-mail : kangcy@pusan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. Chemical composition of the 2.25Cr-1.0Mo-V-Ti (T24) steel

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Al	Ti	B	W	N	Fe
T24	0.07	0.27	0.58	0.06	2.51	0.98	0.23	0.005	0.011	0.081	0.0016	0.006	0.0085	Bal.

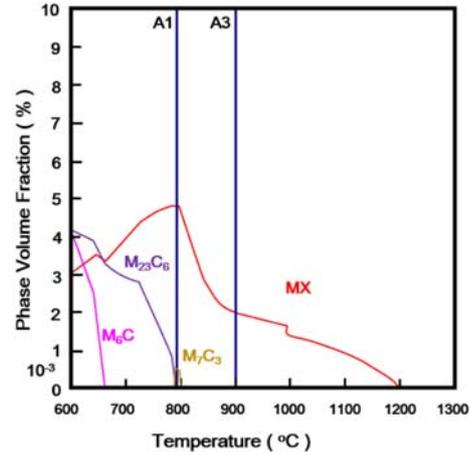
**Fig. 1.** Schematic microstructure of carbide during each process in Cr-Mo-V Steel (T24).

이 되고 결정립에 있는 석출물 부근에 미세공동에 의해 결정립 내부 결함이 발생한다고 보고되고 있다 [8-11]. 기존에 쓰고 있는 T22 소재도 용접부 CGHAZ에 재열균열이 발생한다고 보고되었으나 PWHT 온도를 700°C 이상 열처리시 RA(reduced of Area)의 향상으로 인해 재열 균열이 발생하지 않는다고 보고되어 있다[12-13]. 그러나 T23/24 소재의 경우는 PWHT를 700°C 이상 열처리를 수행하여도 재열 균열이 발생하는데 이는 PWHT를 700°C 이상 열처리 시 RA(20% at 700°C)가 T/P22의 RA(50% at 700°C) 만큼 향상되지 않는다[14]. 이러한 이유로 소재 사용이 제한을 받고 있다. 그러나 최근의 연구에 따르면 Cr-Mo강의 Base Metal에서 오스테나이트 결정립계에 생성된 $M_{23}C_6$ 석출물의 양이 많아서 용접시 용접부 HAZ에서 석출물이 완전 고용되지 않아 재열 균열의 원인이 될 수 있다는 사실이 보고되어 있다[15-16]. 그래서 본 연구는 모재의 $M_{23}C_6$ 석출물을 노멀라이징 처리를 통하여 고용시켜 용접시 HAZ부의 재열 균열 발생을 줄일 수 있는지에 대한 기초연구를 하고자 한다. Fig. 1의 모식도와 같이 모재의 오스테나이트 결정립계에 있는 $M_{23}C_6$ 석출물을 노멀라이징 열처리를 통해 재고용시키고 추후 템퍼링 열처리시 석출물의 양을 기존 모재의 석출물의 양보다 적고 균일하게 분포시켜 용접시 HAZ부에서 완전 고용될수 있는 열처리 조건을 연구 하고자 한다.

3. 실험 방법

3.1 사용재료 및 시험편

본 연구에서 사용된 재료는 종래의 2.25Cr -

**Fig. 2.** Calculation phase diagram of T24 steel using Thermo-Calc TCF6.

1Mo강 대비 탄소(C) 함량을 낮추어 용접성을 향상시키고 바나듐(V), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti) 첨가하여 크리프 강도를 향상시킨 튜브용 2.25Cr-1Mo-0.25V-Ti강으로 화학적 구성은 Table 1과 같다. T24강은 퀴칭 후 템퍼링한강으로서 베이나이트 + $M_{23}C_6$ (Cr-rich) + MX(Mo-rich)조직으로 구성되어 있다[16-17].

사용된 시험편은 딜라도미터 시험편으로 직경 3φ, 길이 10 mm의 봉상시험편이며 T24 seamless tube의 길이 방향으로 시험편을 가공하여 절취하였다.

3.2 노멀라이징 열처리 조건 선정방법

T24소재의 A_3 온도는 960°C이며 T24 제조시의 오스테나이트 온도 1,000°C로 알려져 있다[18].

Fig. 1은 T24의 노멀라이징 온도선정에 있어서 A_1 , A_3 온도 및 석출물의 거동에 대한 정보를 얻기 위해 Thermo-Calc를 이용하여 다원계상태도를 계산하였다. A_1 온도는 796°C, A_3 온도는 901°C이며 A_3 이하에서는 $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C , MC 석출물이 나타나며 A_3 온도 이상에서는 MC 석출물이 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 1의 상태도 정보를 통해서 노멀라이징 온도는 Thermo-Calc에서 계산된 A_3 온

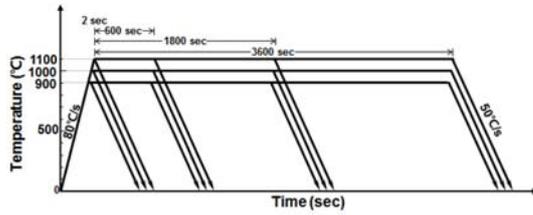


Fig. 3. Dilatometer test conditions of the solution heat treatment with different temperature and holding times.

도 근처인 900°C를 시작으로 100°C의 온도구간을 두고 1,100°C까지인 900, 1,000, 1,100°C를 열처리 온도로 선정하였다. 그리고 열처리 시간은 온도에 따른 시간의 영향을 알아보기 위하여 변수를 0 sec, 600 sec, 1,800 sec로 열처리를 하였다. 승온과 냉각은 dilatometer 장비에서 신뢰성 있게 실험을 할 수 있는 가장 빠른 속도인 승온 80°C/s, 냉각 50°C/s로 각 2회씩 실험을 하였고, 각 실험조건은 Fig. 3에 나타내었다.

3.3 노멀라이징 열처리의 조직학적 특성 분석 방법

이번 연구의 주요논의 사항은 모재의 오스테나이트 결정립계에 있는 $M_{23}C_6$ 석출물이 노멀라이징 열처리 조건에 따라 완전고용 여부와 노멀라이징 온도 및 시간에 따른 오스테나이트 결정립의 크기변화이다. $M_{23}C_6$ 석출물이 완전 고용되지 않을 경우 용접 후 템퍼링 열처리 과정(750°C-1,800 sec)에서 $M_{23}C_6$ 석출물이 더욱 조대화 될 수 있다[19]. 그리고 더욱 조대화된 $M_{23}C_6$ 석출물로 인해 재열 균열의 발생 원인이 될 수 있다. 그리고 $M_{23}C_6$ 석출물이 완전 고용되더라도 오스테나이트 결정립 크기가 조대화되면 기계적 성질에 영향을 줄 수 있기 때문에 적절한 노멀라이징 조건을 찾고자 한다. $M_{23}C_6$ 석출물의 고용여부를 확인하기 위한 방법으로는 Murakami etching(ASM E-407 No.98)을 통한 석출물 유무를 조직학적으로 분석하였고 TEM 래프리카를 이용하여 석출물이 더 존재하는지에 대해 분석하였다. 또한 노멀라이징시 석출물이 고용되면 모재의 탄소의 농도가 높아짐에 따라 M_s , B_s 온도는 낮아진다[20-21]. 그리고 B_s 온도가 낮을수록 B_s 생성시간이 짧아짐에 따라 마르텐사이트 분율이 증가하며 템퍼링시

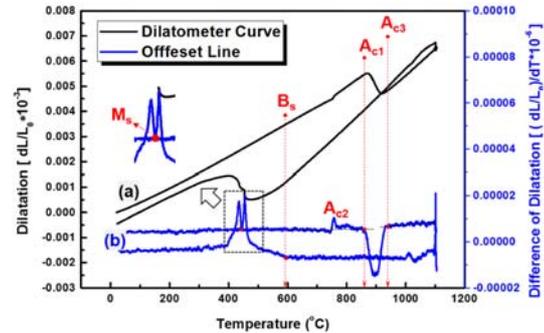


Fig. 4. Analysis method of dilatometer curve with offset calculation (a) dilatometer curve, (b) offset method curve. in the condition of experiment (900°C + 0 sec holding and cooling).

템퍼드베이나이트보다 충격인성이 뛰어난 템퍼드마르텐사이트 조직을 얻을 수 있어 기계적 성질 측면에서 유리하다[22].

딜라토미터에서 M_s , B_s 의 분석방법은 off set method를 이용하였는데, 이는 Fig. 2와 같은 단위 온도당 변화량(L_0-L_1)을 그래프로 변환하여 분석하여서 A_1 , A_3 및 M_s , B_s 상변태 온도 측정에 있어서 오차를 최소화한 분석 방법이다[23]. 오스테나이트 결정립의 크기변화는 Alkaline Sodium Picrate 에칭(ASM E-407 No.85)을 수행 후 Heyn intercept method로 측정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 노멀라이징 열처리에 조건에 따른 딜라토미터 그래프 해석

Fig. 3의 노멀라이징 열처리 조건을 딜라토미터로 실험하였고 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a-c)를 보면, 승온시 최초 선의 변곡점이 약 760°C에 나타나고, 2번째 변곡점은 약 880°C 근처에서 나타남을 알 수 있다. Fig. 5(d-i)에서는 3번째 변곡점이 나타나는 것을 알 수 있었다. 딜라토미터 그래프에서 변곡점이 생기는 이유는 상변태에 의해 체적의 변화에 따른 길이변화가 발생하였기 때문이다.

Fig. 2의 Thermo-Calc로 계산된 다원계 상태도에서 상변태를 살펴보면, A_1 , A_3 는 각각 796°C, 901°C이며 $M_{23}C_6$ 의 재고용온도는 약 780°C 근처임을 알 수 있다. Fig. 5 딜라토미터 실험결과에서는

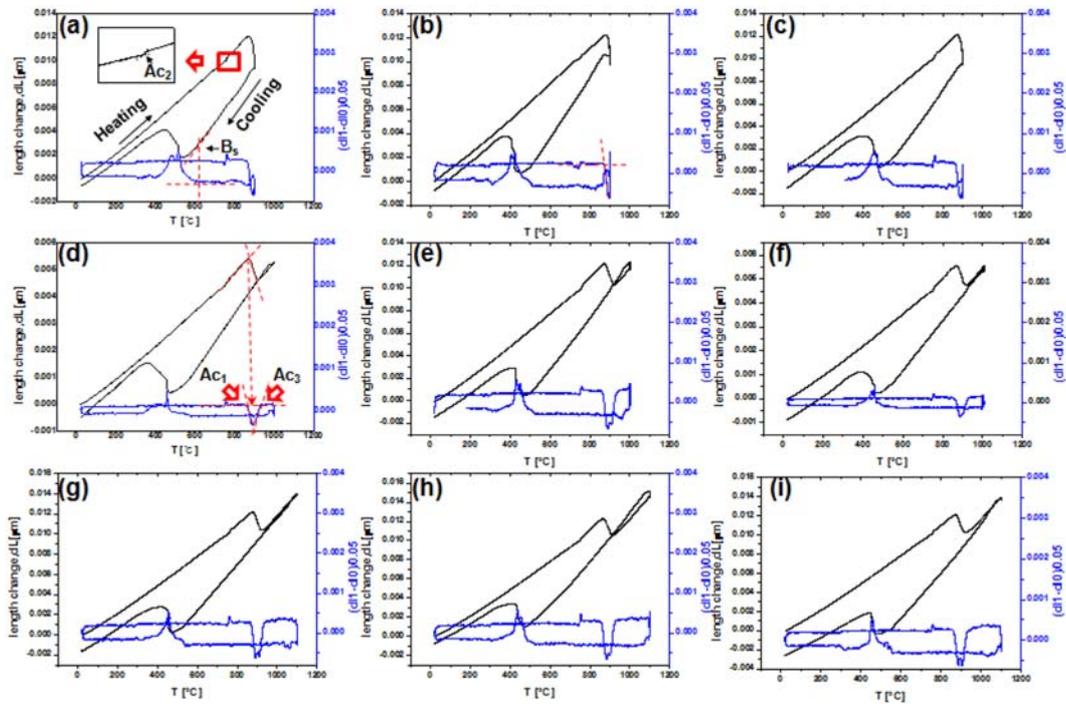


Fig. 5. Dilatation curves obtained for various solution heat treatment temperatures and holding times: (a) 900°C + holding (0 sec) and cooling, (b) 900°C + holding (600 sec) and cooling, (c) 900°C + holding (1,800 sec) and cooling, (d) 1,000°C + holding (0 sec) and cooling, (e) 1,000°C + holding (600 sec) and cooling, (f) 1,000°C + holding (1,800 sec) and cooling, (g) 1,100°C + holding (0 sec) and cooling, (h) 1,100°C + holding (600 sec) and cooling, (i) 1,100°C + holding (1,800 sec) and cooling.

Ac1은 약 880°C 근처이며 A_3 는 약 920°C 근처에서 형성되는 것을 알 수 있었다. 그리고 첫 번째 변곡점의 760°C는 자기변태점(A2)으로 dilatometer 장비인 고주파 Coil 장비 때문에 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 5(a-i) 냉각 시 dilatometer 그래프를 살펴보면, M_s 및 B_s 의 온도로 예상되는 변곡점이 대략 500-600°C에서 나타난다. T24 소재의 CCT 그래프를 참고하면[23], M_s 는 냉각속도가 100°C/sec에서 나타나며 M_s 온도는 500°C 이하이다. 그리고 B_s 는 500-600°C에서 나타나는 것을 보아 변곡점의 온도는 B_s 온도로 판단된다.

Fig. 5(a)에서 나타나는 첫 번째 변곡점은 B_s 로 590°C에서 베이나이트가 생성됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4에서 off set method 결과에는 M_s 와 B_s 가 동시에 나타나는데 본 연구에서는 초기 변곡점이 나타나는 B_s 만 논점에 두고자한다. 이유는 B_s 가 최초 생성된 베이나이트의 분율에 따라서 M_s 온도가

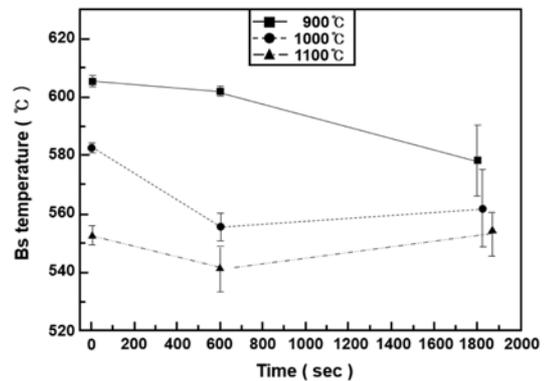


Fig. 6. Bainite start temperature change on various heat treatment temperatures.

바뀔 수 있기 때문에 노멀라이징 효과를 관찰하기 위해서는 초기 변곡점인 B_s 로 관찰하였다.

Fig. 5에서 측정된 B_s 온도를 Fig. 6에 나타내었다. 900°C에서 0초 유지 후 50°C/sec로 냉각한 경우 B_s 의 온도는 약 605°C에서 베이나이트가 생성되기 시작하였다. 그리고 열처리 온도가 900, 1,000,

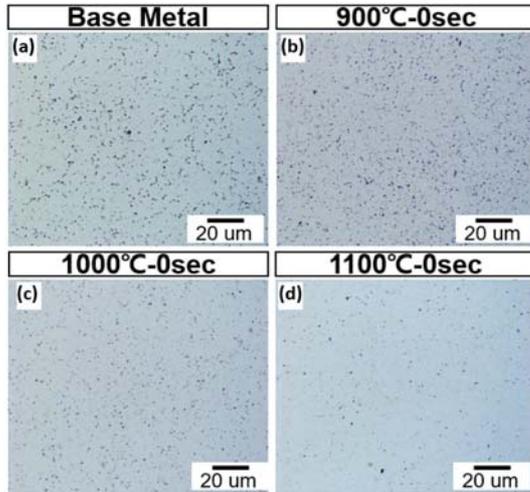


Fig. 7. Microstructure that appeared by murakami etchant obtained for various solution heat treatment temperatures and holding times.

1,100°C로 증가할수록 B_s 의 온도는 최고 605°C에서 약 552°C까지 급격히 낮아짐을 알 수 있었다. 그리고 900°C에서는 노멀라이징 열처리 시간이 0초에서 1,800 sec로 증가할수록 B_s 온도는 낮아짐을 알 수 있었다. 그러나 1,000°C, 1,100°C에서는 노멀라이징 열처리 시간이 0sec에서 600 sec로 증가할때는 B_s 의 온도가 낮아지다가 1,800 sec로 증가할때는 B_s 온도가 약 10°C 증가함을 알 수 있었다. 모든 조건중에서 1,100°C에서 600 sec 동안 노멀라이징 열처리한 조건이 B_s 의 온도가 가장 낮음을 알 수 있었다. 이는 $M_{23}C_6$ 의 석출물이 가장 많이 고용함에 따라 모재의 C의 농도가 높아 B_s 의 온도는 낮아졌을 거라고 판단되지만 B_s 의 온도에 미치는 인자가 오스테나이트 결정립 크기의 영향이 있으므로 추후 4.2에서 논의하고자 한다. 그리고 1,000, 1,100°C에서 600 sec 노멀라이징 열처리한 조건에서는 B_s 의 온도가 10°C 증가하였는데 이러한 이유는 추후 Figure를 통해 설명하고자 한다.

$M_{23}C_6$ 석출물의 고용여부를 조직학적으로 판단하기 위하여 석출물 에칭으로 알려져 있는 Murakami etching(ASM E-407 No.98)을 이용하여 미세조직을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 (a)는 모재를 Murakami etching한 조직사진이다. 석출물로 추정되는 점상들이 분포하는 것을 알 수 있다. (b)는

900°C에서 0 sec 조건으로 모재에 비해 석출물의 차이가 거의 없는 것으로 판단된다. 그리고 (c)는 1,000°C에서 0 sec 조건으로 모재에 비해 석출물의 차이가 많이 줄어들었으며 (d)의 1,100°C에서 0 sec 조건에서는 석출물의 양이 상당히 줄어들었음을 알 수 있다. 이는 Fig. 2의 Thermo-Calc의 결과에서 $M_{23}C_6$ 이 800°C 이상에서 고용되는 것을 알 수 있었는데 900°C 0 sec에서는 고용될 시간이 충분하지 못해 $M_{23}C_6$ 석출물이 잔류하는 것으로 판단된다. 그리고 900°C에서 1,100°C로 온도가 증가함에 따라 시간에 상관없이 $M_{23}C_6$ 석출물의 고용량이 급격히 증가함을 알 수 있었다.

각 열처리 조건마다 석출물의 고용 정도를 정량적으로 판단하기 위해서, Fig. 7의 Murakami etching 미세조직사진을 Image-Pro program을 이용하여 석출물을 정량화하여 Fig. 8에 나타내었다.

(a) 온도 900°C에서 0 sec-1,800 sec까지 노멀라이징 열처리 했을 경우 석출물의 양과 크기는 시간에 따라 줄어들어가고 있음을 알 수 있다. 그리고 (b) 1,000°C, (c) 1,100°C 도 (a) 900°C와 유사하게 시간에 따라 석출물의 양과 크기는 줄어들었음을 알 수 있다. 그리고 900°C에서 1,100°C로 온도가 증가할수록 석출물의 양은 급격히 줄어들었음을 알 수 있었다. Fig. 8의 결과만 살펴보면, 1,100°C-1,800 sec 노멀라이징 열처리 했을 경우, 석출물이 양이 가장 작은 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6의 결과에서 1,100°C-1,800 sec에서 B_s 의 온도가 10°C 증가한 것으로 나타나는데 이러한 경향은 석출물의 양이 가장 작은데에도 불구하고 B_s 가 가장 높다는 점이 이치에 맞지않은 것을 알 수 있다. 이에 대한 원인을 분석하기 위하여 1,100°C-1,800 sec 조건에 대한 미세조직을 분석하였다.

Fig. 9(a)는 광학현미경 조직사진으로 Lath 모양을 가지는 상조직들이 관찰된다. T24의 CCT(continuous cooling transformation) diagram에서 냉각 속도 50°C/sec에서는 마르텐사이트와 베이나이트 조직임을 알 수 있으며, [17, 24] Fig. 5의 딜라토미터 결과에서도 베이나이트 곡선과 마르텐사이트 곡선이 나타나는 것으로 보아 마르텐사이트와 베이나이트 혼합 조직으로 판단된다.

모재에 존재하는 석출물을 SEM을 이용하여 관찰

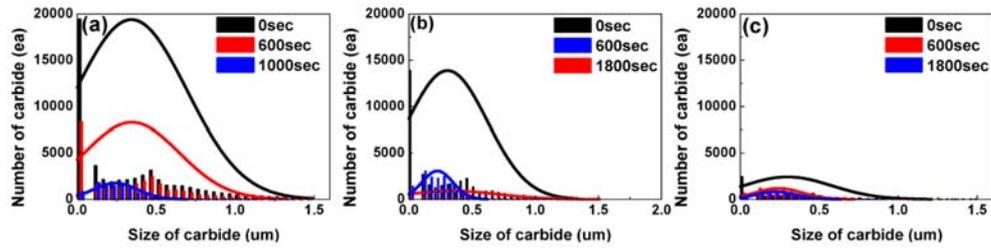


Fig. 8. Histograms for carbide size (> 1.5 um) and count in the T24 steels on various heat treatment temperature and holding time measure by Image-Pro program. (a) 900°C (b) 1,000°C, (c) 1,100°C.

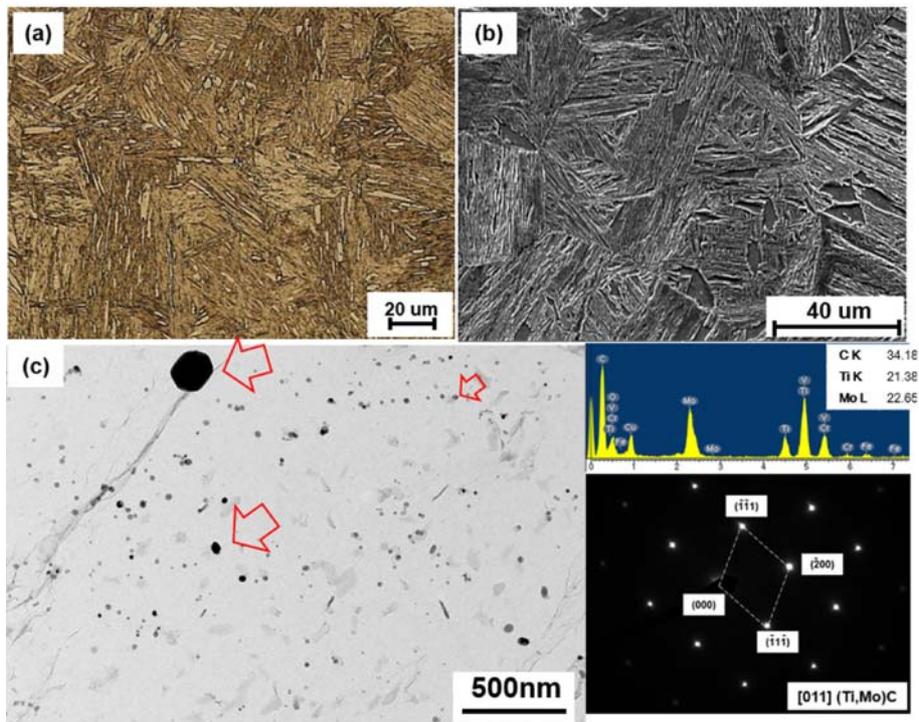


Fig. 9. (a) Optical microscopy image of 1,100°C-1,800 sec condition. (b) SEM image of 1,100°C-1,800 sec. (c) TEM analysis of 1,100°C- 1,800 sec (image, EDX pick, pattern).

하였다. Fig. 9(b) SEM 사진에서 석출물로 보이는 미세한 구상의 형상 조적이 관찰되기는 하나 석출물에 대한 판단이 어려웠다. 보다 정확한 판단을 하기 위하여 래프리카를 이용한 TEM 분석을 실시하였다. (c)는 래프리카 시편을 TEM 관찰하였는데 모재 내에 500 nm 크기의 석출물과 수십 nm보다 작은 석출물이 입내에 존재하는 것을 알 수 있었다.

EDX 분석시에는 Mo, Ti rich 석출물임을 알 수 있었으며 패턴 분석시 [011]면의 FCC 결정구조를 가지는 (Ti, Mo)C로 분석되었다[25].

래프리카를 이용하여 석출물을 분석하는 중 (Ti, Mo)C를 제외한 $M_{23}C_6$ 석출물은 존재하지 않았다. (Ti, Mo)C가 너무 미세하여 OM, SEM으로 분석하기는 쉽지 않았고 1,100°C-1,800 sec 석출물 정량화 작업에서도 이러한 이유로 미세한 (Ti, Mo)C 석출물이 측정되지 못한 것으로 판단된다. (Ti, Mo)C 석출물은 Fig. 2의 Thermo-calc의 결과인 T24의 상태를 살펴보면, MX phase가 노멀라이징 열처리 구간(900-1,100°C)에서 존재하는 것을 알 수 있으며, 온도가 900°C에서 1,100°C로 갈수록 MX 석출물의

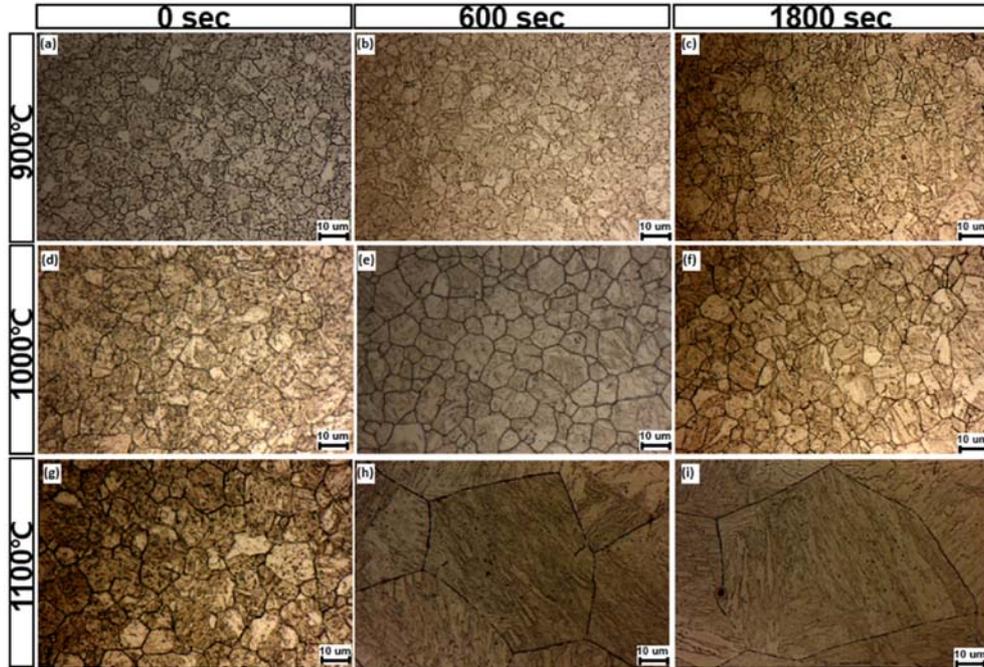


Fig. 10. Optical Micrographs of austenite grain boundaries under different normalizing conditions (a) 900°C + holding (0 sec), (b) 900°C + holding (600 sec), (c) 900°C + holding (1,800 sec), (d) 1,000°C + holding (0 sec), (e) 1,000°C + holding (600 sec), (f) 1,000°C + holding (1,800 sec), (g) 1,100°C + holding (0 sec), (h) 1,100°C + holding (600 sec), (i) 1,100°C + holding (1,800 sec).

양은 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, 각 온도 (900-1,100°C) 조건에 시간 0 sec 초 열처리 할 경우보다 1,800 sec 열처리 할 때 MX 석출물의 양은 줄어들 것으로 판단된다.

(Ti, Mo)C는 입내에 수많이 석출됨에 따라 입내의 모재의 석출물 양이 감소하며 입내의 C 양이 감소함에 따라 B_s 의 온도가 10°C 상승하게된 원인으로 판단된다.

4.2 노멀라이징 열처리에 조건에 따른 오스테나이트 결정립 크기의 변화

Fig. 10은 오스테나이트 결정립의 크기를 알기 위하여 pre-Austenite Alkaline Sodium Picrat 에칭을 하여 광학현미경으로 관측한 조직을 나타내었다. 그리고 오스테나이트 결정립 크기를 선분석법을 이용하여 측정된 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

0 sec 조건에서 900°C-1,100°C로 온도가 증가할수록 오스테나이트 결정립 크기는 평균 8.6 μm에서 14.2 μm로 성장하는 것으로 나타났다. 900°C-0 sec

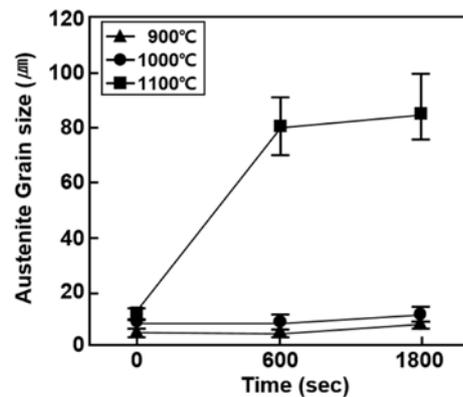


Fig. 11. Prior austenite grain size measurement of T24 steel on the normalizing temperature under various heating time.

에서 오스테나이트 결정립 크기는 평균 8.6 μm로 나타났다으며 0 sec-1,800 sec로 증가할수록 9.3 μm로 오스테나이트 결정립이 소폭 성장한 것으로 나타났다. 1,000°C 조건에서도 0 sec에서 1,800 sec로 증가할수록 오스테나이트 결정립 크기는 크게 증가하지 않았다.

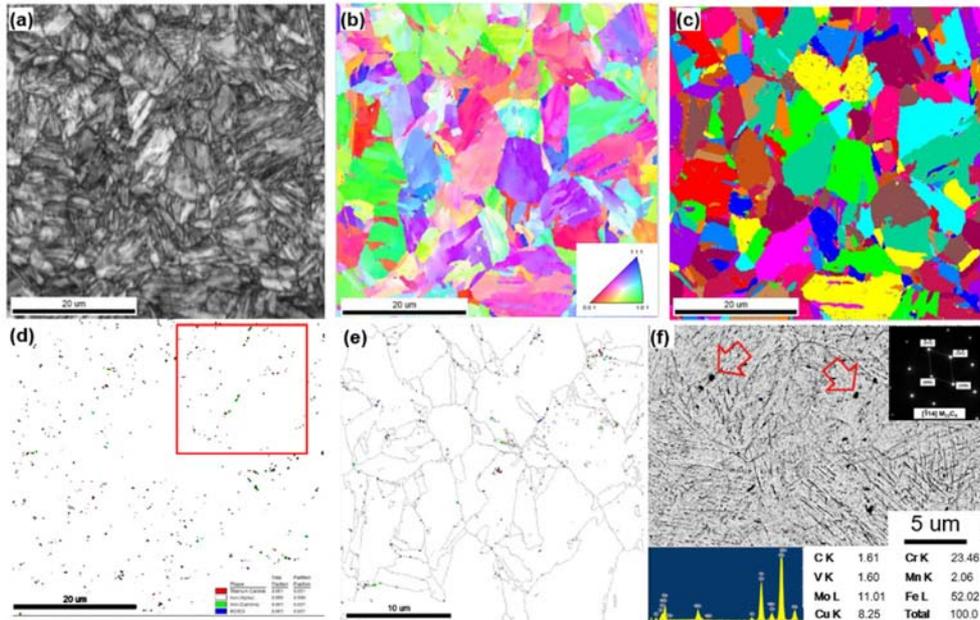


Fig. 12. EBSD t24-1,000°C-600 sec (a) Image quality Map (IQ), (b) Inverse pole figure (IPF), (c) Unique colour grain map, (d) Phase Map, (e) enlarged square in (d), and extraction replicas of precipitated micro structure in the TEM (f).

그러나 1,100°C에서 0 sec에서 1,800 sec로 증가할수록 오스테나이트 결정립 크기는 14.2 um에서 80 um 이상으로 결정립이 크게 증가하였다.

결정립 성장을 방해하는 인자는 고용에 의한 Solute drag effect와 석출물에 의한 Pining effect로 알려져 있다[26]. 그 중 석출물의 Pining effect의 영향이 결정립 성장 방해효과가 더 크다. Fig. 5의 딜라토미터 결과에서 A_3 는 920°C이며, 920°C 이상의 온도구간에서 오스테나이트 결정립성장이 시작된다. 열처리 온도 1,000°C는 $A_3+80^\circ\text{C}$ 이며 1,100°C는 $A_3+180^\circ\text{C}$ 로 결정립 성장이 더욱 커질 것으로 예상된다. Fig. 9의 결과에서 보면, 석출물은 온도가 900-1,100°C로 증가할수록, 시간 0 sec-1,800 sec로 증가할수록 석출물은 감소하는 것을 알 수 있다. 결정립성장은 석출물의 개수가 적어짐에 따라 결정립 성장 방해(Pining effect)가 줄어들기 때문에 결정립이 점차 성장하는 것으로 판단된다. 그러나 1,100°C 600-1,800 sec는 결정립성장이 900°C보다 과도하게 성장하는 경향이 있으며 1,000°C 600-1,800 sec는 결정립성장이 1,100°C에 비해 결정립 성장이 되지 않는 경향이 있는 것으로 보인다. 이에

대한 원인을 분석하기 위해 1,100°C의 조직인 Fig. 9의 결과와 비교하기 위해 1,000°C에 대한 조직 분석을 실시하였다.

Fig. 12는 1,000°C-600 sec 조건을 EBSD로 분석한 결과이다. Fig. 12(a)와 (c) Unique colour grain map을 보면 grain이 Austenite grain boundary 외에 Packet Boundary, 1 um 이하의 미세한 결정립이 많이 관찰된다. 그리고 (b)의 Inverse pole figure를 보면 모든 방향이 균일한 다결정, 등방성조직임을 알 수 있다. 그리고 역시 1 um 이하의 다른 방향을 가지는 결정립들이 관찰된다. 그리고 (d)의 Phase Map을 살펴보면 마르텐사이트와 베이나이트(alpha), 오스테나이트(Gamma), $M_{23}C_6$, TiC 등의 석출물이 소량 존재하는 것을 알 수 있다. 기존의 연구의 결과에서 $M_{23}C_6$ 석출물이 완전 고용되어 C 농도의 증가로 인한 오스테나이트가 생성되거나 $M_{23}C_6$ 석출물이 고용되거나 전부 고용되지 않고 일부 남아 있으며 그 주위에 오스테나이트가 생성된다[16]. (e)에서 $M_{23}C_6$, TiC는 결정립에서 있는 것으로 나타나며 이러한 석출물이 결정립성장을 방해하는 Pining effect 작용한 것으로 사료된다. (f)는 래프리

카를 통해 $M_{23}C_6$ 이 존재하는 것을 EDX 및 패턴으로 재 확인하였고 입내에는 수 nm 사이즈의 석출물(MX)가 존재하는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 유추해볼 때 1,000°C-600 sec에서는 완전고용되지 않은 $M_{23}C_6$ 석출물과 MX가 결정립성장을 방해함에 따라 결정립이 미세함을 확인하였다.

Fig. 9의 결과인 1,100°C-1,800 sec에서는 MX는 확인이 되었으나 잔류 $M_{23}C_6$ 석출물은 찾지 못하였다. 위의 결과를 종합하여 볼 때 MX의 석출물의 경우는 구오스테나이트 결정립계에는 존재하지 않고 입내에 존재하고 있고 $M_{23}C_6$ 석출물은 구오스테나이트 결정립계에 존재하고 있다. 또한 $M_{23}C_6$ 석출물의 석출물이 사라지는 온도에서 급격히 구오스테나이트 결정립 성장이 일어났으며 그 온도에서는 MC 석출물은 존재하였다. 이러한 이유로 구오스테나이트 결정립 성장에 미치는 영향이 MC 석출물 보다는 $M_{23}C_6$ 석출물이 방해효과가 더 큰 것으로 판단된다. 1,000°C의 결정립이 미세하며 1,100°C 조건에서는 결정립이 조대화된 것으로 판단된다.

5. 결 론

1. 달라토미터 실험으로 여러 가지 노멀라이징 열처리 조건에서 B_s 온도를 측정하였다. 그리고 석출물의 크기와 양을 측정하였다. 이를 통해 석출물의 고용정도를 유추할 수 있었다.

2. 노멀라이징 열처리 조건에 따라 오스테나이트 결정립 크기의 변화를 측정하였다. 900°C 조건과 1,000°C 조건에서 석출물 Pining effect에 의한 결정립 성장이 억제되는 것을 알 수 있었고 1,100°C에는 석출물 고용에 의해 결정립이 조대화되는 것을 알 수 있었다.

3. B_s 온도와 오스테나이트 결정립 크기 및 잔류 $M_{23}C_6$ 석출물의 고용을 고려했을 때 최적 노멀라이징 열처리 조건은 1,000°C-1,800 sec 조건이 가장 최적의 조건으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임

(No. 2012R1A5A1048294).

References

1. IEA, World Energy Outlook, **96** (2015) 100.
2. S. -H. Chang, B. -S. Kim and T. -K. Min : "Development of Ultra-Supercritical (USC) Power Plant." Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B, **205** (2012) 210.
3. 공병욱, et al: "특집: 초초임계 화력발전용 터빈 및 보일러 소재." 재료마당 24.2, 18 (2011) 26.
4. 유석현, et al: "초초임계압 화력발전소의 고온화 예수반되는 재료문제 해결방안." 대한기계학회 2003년도 압력기기 기술대회 논문 및 강연집, **5** (2003) 13.
5. Evaluating Materials Technology for Advanced Ultrasupercritical Coal Power Plants, Power (2010) 41.
6. R. Viswanathan and W. T. Bakker : "Materials for Ultra Supercritical Fossil Power Plants", **1-1** (2000) 2-15.
7. Strader, Katherine C : Phase Transformation Behavior and Stress Relief Cracking Susceptibility in Creep Resistant Steels. Diss. The Ohio State University, 2014.
8. Nawrocki, J. G., et al : Welding Journal 79.12, 355 (2000) 362.
9. Hipsley, C. A., John Frederick Knott and B. C. Edwards : Acta Metallurgica 30. 3, 641 (1982) 654.
10. Nawrocki, J. G., et al : Welding Journal, Newyork, 82.2 (2003) 25.
11. MASUYAMA : "T23 and T24-new generation low alloyed steels." Coal Power Plant Materials and Life Assessment, Developments and Applications (2014) 87.
12. J. G. Nawrocki, J. N. DuPont, C. V. Robino and A. R. Marder : Welding Journal, 80, Welding Research Supplement, **18** (2001) 24.
13. Brózda, J. B. : Welding International, 18,10. 761 (2004) 770.
14. A. Dhooge and J. Vekeman : Welding in the World, 49, 75 (2005) 93.
15. Yu, Xinghua, et al : Acta Materialia 61.6 2194 (2013) 2206.
16. K. Lee, S. Lee, H. Na and C. Kang : Materials Characterization 121, 31 (2016) 39.
17. G. Golanski, J. Jasak and J. Slania : Kovove Materialy 52, 99 (2014) 106.
18. B. Hahn : Properties and Fabrication. New Build & Maintenance. RAFAKO Seminar, 2009.
19. Hirata, Hiroyuki, and Kazuhiro Ogawa : Materials at High Temperatures 27.3, 219 (2010) 226.
20. Oliveira, Fernando Lucas Gonçalves, Margar eth

- Spangler Andrade, and André Barros Cota : *Materials Characterization* 58.3, 256 (2007) 261.
21. García de Andrés C, Caballero FG, Capdevila C : *Scr Mater*, 38, 1835 (1998) 1842.
 22. C. D. Lundin and S. Mohammed : Effect of welding conditions on transformation and properties of heat-affected zones in LWR (light - water reactor) vessel steels. No. NUREG / CR-3873, ORNL / Sub--78-7637/1. Nuclear Regulatory Commission (1990).
 23. H. -S. Yang and H. K. D. H. Bhadeshia : "Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature." *Materials Science and Technology* 23.5, 556 (2007) 560.
 24. J. Arndt, K. Haarman, G. Kottmann, J. C. Vaillant, W. Bendick, G. Kubla, A. Arbab and F. Deshayes : *The T23/T24 Book*. New grades for waterwalls and superheaters, Information book from Vallourec & Mannesmann Tubes (1998).
 25. C. -Y. Chen, et al : "Microstructural characterization and strengthening behavior of nanometer sized carbides in Ti-Mo microalloyed steels during continuous cooling process." *Materials Characterization* 114, 18 (2016) 29.
 26. L. M. Fu, et al : *Materials Science and Technology* (2013).