

1.0Cr-1.0Mo-0.25V강 용접부의 M_6C 탄화물에 의한 크립 파단

오영근 · 김병철* · 강계명** · 민태국***

기아자동차(주)
*한국원자력연구소
**서울산업대학교
***정수기능대학

Creep Rupture Due to Molybdenum Rich M_6C Carbide in 1.0Cr-1.0Mo-0.25V Steel Weldment

Young-Kun Oh, Byung-Chul Kim*, Kae-Myung Kang** and Tae-Gug Min***

Kia Motors Corporation

**Korea Atomic Energy Research Institute*

***Seoul National Polytechnic University*

****ChungSoo Polytechnic College*

초 록 1.0Cr-1.0Mo-0.25V강 용접부의 크립 파단 시험시 파단 발생 원인에 관한 연구가 시행되었다. 파괴는 Intercritical Heat Affected Zone에서 발생하였으며 파단면에서 구상의 조대한 M_6C 탄화물이 발견되었다. 모재는 molybdenum 주성분의 M_2C , vanadium 주성분의 M_4C_3 및 chromium 주성분의 $M_{23}C_6$ 와 M_7C_3 탄화물이 존재하였다. 모의 실험 결과 준안정 상태인 M_2C 탄화물은 850°C, 100h에서 안정한 M_6C 탄화물로 변태하였다. M_6C 탄화물은 주변의 molybdenum 농도를 떨어뜨려 강도의 저하를 가져오며 크립 기공의 발생 원인을 제공하였다.

Abstract Failure mechanism was investigated during creep rupture test of 1.0Cr-1.0Mo-0.25V weldment. Failure was occurred at Intercritical Heat Affected Zone and spherical type of coarsened M_6C carbide was observed at ruptured surface. Base metal has molybdenum rich M_2C , vanadium rich M_4C_3 , and chromium rich $M_{23}C_6$ and M_7C_3 carbides. It was found from simulation work that metastable M_2C carbide was transformed into stable M_6C carbide at 850°C, 100h. M_6C carbide deteriorated strength due to molybdenum depletion around M_6C carbide that provided cavitation sites.

1. 서 론

크립 조건하에서 파단은 입계 삼중점에서 형성된 균열이나 적용 응력에 대하여 수직방향으로 입계에 형성된 기공에 의하여 일어난다. 전자의 결함은 w형태, 후자는 r형태라고 한다¹⁾. r형태의 결함은 제한된 연성에 의하여 발생되며 이를 크립 기공이라 불리운다. 크립 기공은 입계 미끄럼에 의해 입계에 형성된 석출물에 응력이 집중되어 형성되며 소성 변형이나 확산의 속도가 기공의 성장을 방해하지 못할 때 성장한다. 크립 기공의 형성 원인으로 주로 황화물²⁾이나 탄화물^{3,4)}로 알려져 있다.

Myers 등은⁵⁾ 기공의 숫자가 입계에 형성된 MnS 입자의 수보다 많아 기공이 MnS에서만 발생되는 것이 아니라고 보고하였다. 즉 크립 기공은 황화물을 포함한 다른 입계 석출물에서 기공의 핵생성 원인을 제공함을 확실히 알 수 있는데 또 다른 기공 발생의 원인은 탄화물로서 주로 $M_{23}C_6$ ⁶⁾와 M_6C ⁷⁾이다. Cane⁸⁾에 의하면 입계 변형이 입자 크기가 증가할수록 커지므로 기공 발생에 따른 모재와 석출물의 분리는 탄화물이 크기가 클 때 일어나며 크립 기공의 발생을 위해서는 충분한 숫자의 탄화물이 필요하다고 하였다.

이와 같이 일반적인 크립 기공의 발생 원인

Table 1. Chemical Compositions of the Rotor Steel(wt-%).

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V
0.335	0.850	0.020	0.021	0.248	0.137	1.070	1.170	0.280

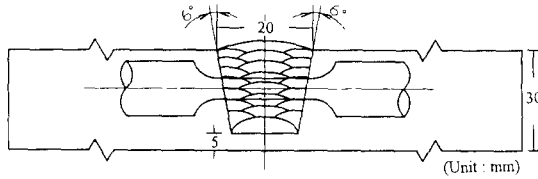


Fig. 1. Schematic drawing of weld cross section and extracted position of creep rupture specimen.

이 되는 탄화물에 관한 연구는 많이 행하여졌지만 용접부에서 발생하는 기공의 원인에 관하여는 다양한 연구가 이루어지지 않았다. 몇몇 연구에 의하면 Cr-Mo-V강 용접부의 경우 크립 파단 시험시 파괴는 Coarse Crained Heat Affected Zone(CGHAZ)^{8,9)} 또는 Inter-Critical Heat Affected Zone(ICHAZ)^{10,11)}에서 발생된다고 보고되고 있다. 그러나 파괴 위치 및 크립 기구에 영향을 미치는 주요 인자에 관하여는 아직도 확실하지가 않다. 따라서 본 연구에서는 용접부의 크립 파단 시험시 발생하는 파괴 원인을 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 1.0Cr-1.0Mo-0.25V강은 고압, 고온에서 20년 가량 시효처리된 로터강으로 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 탄화물은 탄화물 추출 복제법을 이용하여 추출하였고 탄화물 분석은 주사 투과 전자 현미경에 장착된 EDAX를 이용하였으며 X선의 투과성 효율을 위해서 알루미늄을 이용하여 코팅하였다. 한편 A₁부근에서의 온도에 따른 탄화물의 변태를 조사하기 위해서 전기로를 이용하여 모의 실험을 행하였다. 열처리는 750°C부터 900°C까지 50°C 간격으로 행하였으며 각 온도에서 0.5h, 1h, 5h, 10h, 50h 및 100h동안 유지되었다. 석출물은 ASTM E963-83에 따라 전기분해로 추출하였고 X-ray 분말 회절 분석법을 이용하여 확인하였다. 용접은 Tungsten Inert Gas(TIG)가 행하여졌으며 용접조건은 Table 2와 같다. 용접부의 크립 파단 시험은 ASTM E-151에 따라 25mm 게이지 크기의 표

Table 2. Welding Condition of Creep Rupture Specimen Conducted by TIC Welding.

예열온도 : 204°C
비드간 온도 : 204~232°C
후처리 온도 : 676°C
전류 : 250A
전압 : 10.5V
용접속도 : 1.75ipm
용접수 : 22passes/coupon

준 시편을 이용하여 593°C, 132Mpa에서 행하였다. Fig. 1은 다층 용접부의 단면과 크립 파단 시편 채취의 개략도를 보여주는 것으로 게이지는 용융부, 열영향부 및 모재를 포함하였다.

3. 결과 및 고찰

용접부의 크립 파단 시험

용접부의 크립 파단 시험은 593°C, 132Mpa에서 행하여졌으며 파단 시간은 536hr을 나타내었다. 한편 Fig. 2는 파단이 완전히 되기 전 200hr에서 시험을 중단한 용접부 크립 파단 시험편의 단면을 보여주고 있다. 균열이 적용응력의 수직방향으로 열영향부에서 균열이 발견되었으며 최종적으로는 이들을 따라 파괴가 발생하였다. 용접부 모재의 조직은 판상의 상부 베이나이트를 가지고 있는데¹²⁾ 균열 부위의 조직사진은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 베이나이트 판상이 분해되었음을 알 수 있다. 베이나이트 판상의 분해는 A₁온도에서 시작하여 A₃온도 이상에서 완전히 분해되는데 본 실험에 쓰인 시료의 A₁온도는 Differential Thermal Expansion으로 측정된 결과 780°C를 얻었다. 이와 같이 균열 부위에서 분해된 베이나이트가 관찰됨을 미루어 균열부위는 ICHAZ에 해당됨을 알 수 있다. ICHAZ은 A₁과 A₃온도 사이에 해당되는 부위로서 가지 조직의 일부가 오스테나이트로 변태되며 아울러, 탄화물의 변태도 예상된다.

Fig. 4는 완전히 파괴된 크립 파단 시험편의 파단면 근처에서 추출한 탄화물을 보여주고

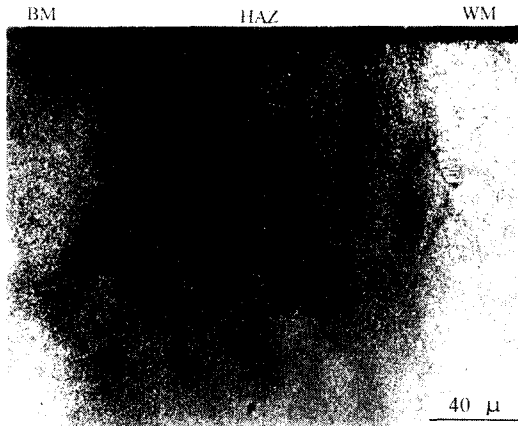


Fig. 2. Cross section of creep rupture specimen showing microcrack at ICHAZ.

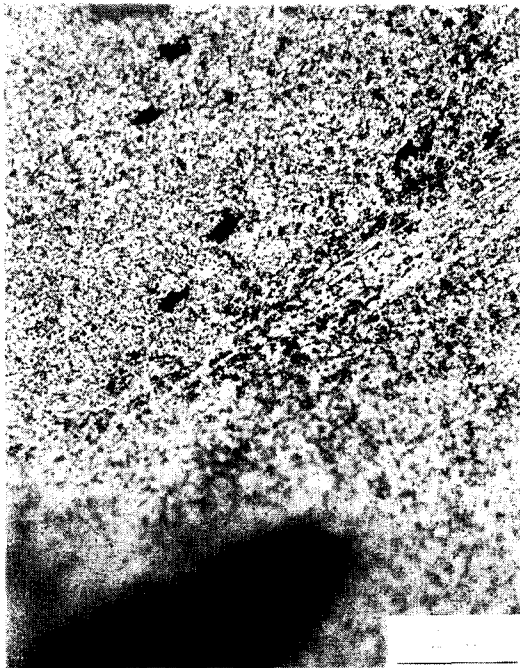


Fig. 3. Microstructure at ruptured area which is corresponding to ICHAZ.

있다. 일부 탄화물은 조대한 형상을 갖는 반면 일부는 미세함을 알 수 있다. 조대한 탄화물은 EDAX로 측정된 결과 molybdenum 주성분의 M₆C이다. Table 3은 M₆C 탄화물의 화학조성을 나타내었다.

한편 크립 강도에 영향을 주는 주요인은 모

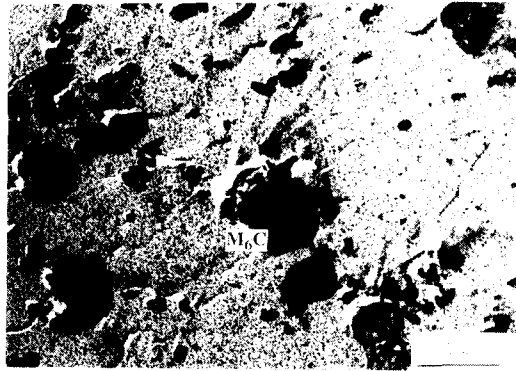


Fig. 4. Carbide morphology near rupture area observed by TEM. Sample was prepared by carbide extraction replica.

Table 3. Chemical Compositions of M₆C Carbide (wt-%).

Elements	M ₆ C
Chromium	5.59
Molybdenum	47.69
Vanadium	1.58
Iron	28.93
Carbon	15.94

재에 존재하는 합금 원소의 양과 탄화물이 형태인데¹⁴⁾ 미세한 탄화물이 균일하게 분포된 경우 최대의 크립 강도를 가지는 반면 조대한 탄화물이 불규칙하게 분포한 경우 크립 강도는 떨어진다고 알려졌다.

한편 파단면에서 Vanadium 주성분의 M₄C₃ 탄화물을 거의 발견할 수가 없었다. M₄C₃는 2차 강화 석출물로서 모재에 균일하게 분포시에 크립 강도를 증가시킨다. Table 4는 소둔 온도와 시간에 따라 변태되는 탄화물의 형성 과정을 나타내는데 M₄C₃가 900°C부터 소멸되었음을 보여주고 있다. William 등¹⁵⁾에 의하면 열처리시 molybdenum은 서서히 M₆C로 확산하여 M₆C가 molybdenum의 주성분 탄화물로 변태한다. 실제로 600°C에서 장기간 유지시 85wt-%의 molybdenum이 M₆C로 용해되어 molybdenum 주성분 탄화물로 형성된다고 한다¹⁶⁾. 이러한 M₆C 탄화물의 소멸은 크립 파단 강도를 떨어뜨려 파단이 발생됨을 알 수 있다.

M₆C 탄화물의 형성

Fig. 5는 탄화물 추출 복제법으로 추출한 로

Table 4. Carbide morphology change with tempering temperature and time. Carbides were extracted by electrolytic method and identified by X-ray powder diffraction analysis.

Tempering Temperature	Tempering Time	
	0.5h	100h
As-Received	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C, M ₂₃ C ₆	
750°C	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C, M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C, M ₂₃ C ₆
800°C	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C, M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C, M ₂₃ C ₆
850°C	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C, M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C, M ₂₃ C ₆
900°C	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₃ , M ₆ C

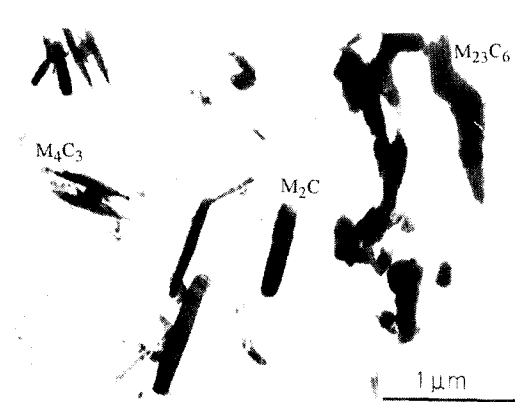
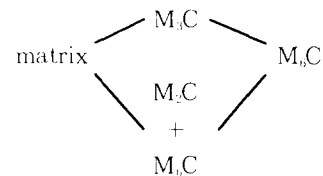


Fig. 5. Carbide morphology of rotor steel identified using carbide extraction replica.

터강의 탄화물을 보여주고 있다. 크게 3가지 형태의 탄화물이 발견되는데 chromium 주성분의 M₂₃C₆, molybdenum 주성분의 M₂₃C₆ 및 vanadium 주성분의 M₄C₃이다. Chromium 주성분의 M₆C는 Table 4에서 보여주듯이 X-ray 분말 회절 분석법으로는 관찰되었으나 탄화물 추출 복제법으로는 관찰하기가 어려웠다. Maguire 등에¹⁰⁾ 의하면 Cr-Mo-V강에 있어서 안정된 chromium 탄화물은 M₂₃C₆이나 500~600°C에서 103,000h 유지시 M₆C 탄화물이 관찰되기도 한다. 열역학 자료에 의하면 M₂₃C₆나 M₆C의 형성 자유 에너지는 비슷하여¹¹⁾ 미량의 화학 조성 변화가 탄화물의 형태를 바꾼다고 한다. M₂₃C₆ 탄화물은 일반적으로 침상형태이며 M₄C₃ 탄화물은 H형태로 존재하였다.

탄화물은 고온에서 유지 온도와 시간에 따라 형태가 변화한다. Baker와 Nutting¹²⁾은 2.25Cr-1Mo강에 있어서 750°C까지 탄화물의 변태 도표를 작성하였고 일반적으로 750°C 이하에서는 이 탄화물 변태 도표는 매우 유용하게 쓰이

고 있다. 그러나 용접부는 750°C 이상의 열이력을 가지므로 이 온도 이상에서의 탄화물 변태 이해가 필요하였고 이를 위해 전기로에서 모의 실험을 통하여 탄화물의 변태를 측정하였으며 열처리 온도는 750°C부터 900°C까지 50°C 간격으로 0.5h, 1.0h, 5hr, 50hr 및 100r 동안 행하여졌다. Table 4는 온도와 시간의 변화에 따른 탄화물의 변태를 요약하였다. 각 온도에서 0.5h부터 100h 사이의 유지시간에는 별다른 변화가 없었다. Table 4에서 두 가지의 중요한 변태가 관찰되었는데 첫째는, M₆C 탄화물이 850°C, 100h에서 나타나기 시작하였으며 둘째는 M₄C₃ 탄화물이 900°C, 0.5h부터 소멸되었다. M₂₃C₆ 탄화물은 준안정 상태로서 850°C 이상에서 장기간 유지시 다음 도표¹³⁾에서 보여 주듯이 안정한 상태의 M₆C 탄화물로 변태됨을 알 수 있다.



M₆C 탄화물에 의한 크립 기공의 생성 및 성장 크립 기공의 핵생성은 탄화물 주위에 발생하는 국부 변형에 의해 발생되고 그 원인은 주로 M₂₃C₆와 M₆C 탄화물이라 보고되었다^{14,15)}.

그러나 본 연구에서는 핵생성이 M₂₃C₆보다는 M₆C 탄화물에서 주로 발생되었고 M₆C는 molybdenum 주성분 탄화물로서 조대한 M₂₃C₆ 탄화물이 석출되면 주변의 molybdenum 농도를 떨어뜨리는 것으로 나타났다. 실제로 모재의 molybdenum 농도가 1.17wt-%인데 반하여 파단 부위에서 M₆C 탄화물 부근의 농도는 0.78wt-%

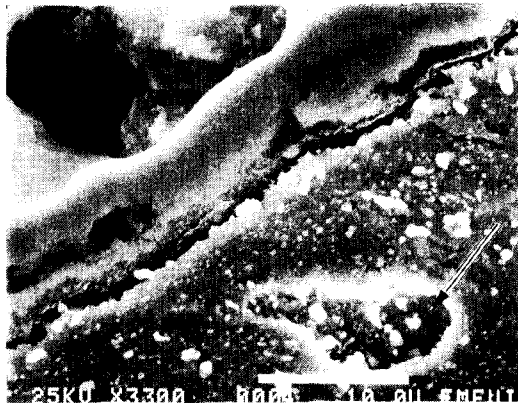


Fig. 6. Cavity formed around M₂₃C₆ carbide. M₂₃C₆ carbides were also observed along the ruptured surface.

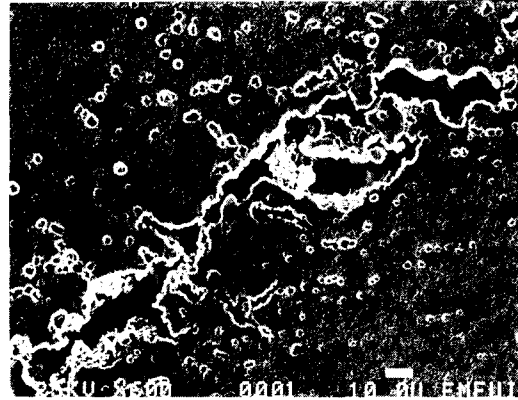


Fig. 7. Cavity formed around the main crack which is called damaged zone or bridging zone.

였다. Molybdenum은 고용 강화 원소인데 M₂₃C₆ 탄화물 부근에서의 농도저하는 크립 강도의 저하를 가져온 것으로 사료된다. Masuyama 등에²⁾ 의하면 M₂₃C₆ 탄화물은 주위에 sulfur가 편석되어 탄화물과 모재의 결합을 떨어뜨려 균열이 발생한다고 보고하였다. Fig. 6은 파단면을 따라 형성된 탄화물을 보여주고 있다. 흰부위는 탄화물로서 주로 M₂₃C₆이며 조대한 형상을 가지고 있다. 화살표는 파단면 근처에 형성된 크립 기공을 보여주고 있다.

크립 기공들은 점차 성장하면서 연결되어 균열을 발생시키는데 대부분의 균열은 균열 전방의 기공들과 합쳐져 주균열을 형성한다. Fig. 7은 주균열 주위에 기공들이 형성되었음을 보여주고 있는데 이 부분을 damaged zone 또는 bridging zone이라 부른다³⁾. 균열 선단의 기공들이 일정한 크기로 성장하면서 주균열과 연계되고 이러한 주균열들이 서로 연결되어 파괴가 발생한다. 파괴는 일반적으로 입계 또는 입내파괴의 형태를 갖는다. 파괴양상은 탄화물의 밀도와 위치에 따라 결정되고 모재에 크립 기공이 많으면 입내파괴가 발생되며, 입계보다도 모재의 기공이 적으면 입계파괴가 발생된다⁴⁾. Fig. 8은 파단면을 보여주고 있는데 크립 파괴의 전형적인 형태인 입내파괴가 아니라 dimple을 나타내는 입내파괴의 형상을 나타내고 있으며 이는 많은 탄화물이 입내에 분포해 있으며 아울러 적용 응력이 높기 때문으로 사료된다.

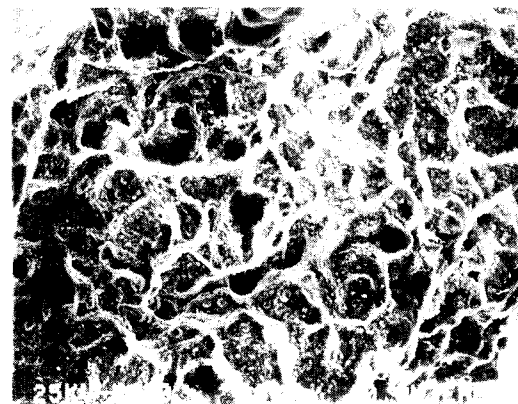


Fig. 8. Fracture surface observed by SEM.

4. 결 론

1.0Cr-1.0Mo-0.25V 로터강의 용접부 크립 파단 시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용접부의 크립 파단 시험시 파괴는 ICHAZ에서 발생되었으며, 파단 발생 원인인 크립 기공은 M₂₃C₆에서 형성되었다.

2) 용접부의 모재는 M₂₃C₆, M₆C, M₂₃C₆ 및 M₂₃C₆의 탄화물을 가지고 있었다. 모의 실험 결과 850°C에서 100h동안 열처리시 M₂₃C₆ 탄화물이 형성되었으며 900°C, 0.5h부터 M₆C 탄화물이 소멸되었다.

참 고 문 헌

1. F. Garofalo: Fundamentals of Creep and

- Creep-Rupture, McMillan, NY, (1965).
2. B. J. Cand and C. J. Middleton: *Met. Sci.*, **15**, p.295, (1981).
 3. I. W. Chen and A. S. Argon: *Acta. Metall.*, **29(6)**, p.1321, (1981).
 4. E. P. George, P. L. Li and D. P. Pope: *Acta. Metall.*, **35(10)**, p.2471, (1987).
 5. M. R. Myers and R. Pilkington: *Mat. Sci. & Eng.*, **95**, p.81, (1987).
 6. B. J. Cane: *Met. Sci.*, **10**, p.29, (1976).
 7. F. Masuyama, N. Nishimura, and Y. Takeda: *High Temp. Tech.*, **8(4)**, p.257, (1990).
 8. I. J. Chilton, A. T. Price and B. Wilshire: *Metals Tech.*, **11**, p.383, (1984).
 9. K. Setoguchi, T. Daikoku, F. Masuyama, H. Haneda, and K. Muraishi: *ASME International Conference on Advances in Life Prediction Methods*, NY, USA, pp. 179~185, (1983).
 10. D. J. Gooch, and S. T. Kimmins: *Proceeding of the Third International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, Swansen, U.K., Apr., pp. 689-703, (1987).
 11. K. Laha, K. Bhanusankararao and S. L. Mannan: *Mat. Sci. and Eng.*, **A129**, p.183, (1990).
 12. G. S. Kim, Y. K. Oh and B. K. Ahn: *J. KWS*, **14(4)**, p.889, (1996).
 13. G. J. P. Buchi, J. H. R. Page, and M. P. Siley: *JISI*, **203**, p.291-298, (1965).
 14. K. R. Williams and B. Wilshire: *Mat. Sci. and Eng.*, **47**, p.151, (1981).
 15. B. A. Senior: *Mat. Sci. & Eng.*, **A103**, p. 263, (1988).
 16. J. Maguire and D. J. Gooch: *Int. Conf. on Life Extension and Assessment*, Hague, June., (1988).
 17. V. Foldyna, A. Jakobova, T. Prnka and J. Sobotka: *Proc. Conf. on the Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys*, Sheffield, Metal Society, London, pp.230-236, (1973).
 18. R. G. Baker and J. Nutting: *J. Iron and Steel*, Jul., p.257, (1959).
 19. B. A. Senior: *Mat. Sci & Eng.*, **A103**, pp. 263-271, (1988).
 20. C. C. Li: *Proc. Conf. on Joining Dissimilar Metals*, Pittsburgh, PA, AWS/EPRI, pp. 107-149, (1982).
 21. M. D. Thouless: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71(6)**, p.408, (1988).
 22. D. P. Pope: *Treatise on Materials Science and Technology*, **25**, p.125, (1992).