

10%Cr 페라이트계 합금에서 라베스상의 석출거동에 관한 연구

金翼水, 姜昌龍*, 裴東樹**
 名古屋大學 工學部 物質制御工學
 釜慶大學校 工科大學 金屬工學科
 **東義大學校 工科大學 材料工學科

Precipitation Behavior of Laves Phase in 10%Cr Ferrite System Alloy

I. S. Kim*, C. Y. Kang and D. S. Bae**
 Dep. of Molecular Design and Engineering, Nagoya University
 *Dep. of Metallurgical Engineering, Pukyong National University
 **Dep. of Material Eng., Donggeui University

ABSTRACT The present study were investigated changes of precipitation behaviour of laves phase in ferrite single phase and ferrite-martensite dual phase and precipitation of laves phase under stress. Hardness changes in ferrite phase appeared two hardness peaks by precipitation of initial fine precipitator and laves phase in 3Mo-0.3Si and 3Mo-0.3Si-C specimens, respectively. Hardness changes in martensite phase of 3Mo-0.3Si-C specimen was lower in the initial stage of aging by carbide precipitation and after this, increased by re-hardening due to precipitation of laves phase. In the ferrite phase, laves phase was mainly precipitated, whereas in the martensite phase, carbide was preferentially formed during the initial stage of aging and with increasing aging time, laves phase and carbide were simultaneously precipitated by precipitation of laves phase at around carbide. In the ferrite-martensite interface, laves phase was mainly precipitated and carbide was mainly formed at boundary of lath martensite than grain boundary. Adding the stress in aging, fine precipitator of initial precipitation of laves phase precipitated in (100) of perpendicular to tensile direction and has grown to only followed<010>direction and also, volume fraction of laves phase increased. Consequently, the stress added was accelerated initial precipitation of laves phase.

Key words : Laves phase, Precipitation behaviour, Re-hardening, Stress added, Simultaneously precipitate, Carbide precipitation, Ferrite system alloy.

1. 서 론

Fe-9~12Cr-Mo페라이트계 내열강은 열전도성이 뛰어나고, 열팽창계수가 작아 화력발

전, 화학플랜트 등 내열구조용 재료로서 폭넓게 사용되고 있을 뿐만 아니라, 내스웰링성 등이 우수하여 고속증식로용 연료피복관재 및 핵융합로 제일벽구조재의 후

보¹⁴⁾로 검토되고 있는 재료이다. 그러나 이 합금은 고온에서 장시간 사용시 라베스상 등의 석출에 기인되는 고온강도와 인성이 낮아지는 문제점을 지니고 있기 때문에 고온강도와 인성을 개선하기 위한 부단한 노력이 경주되고 있다.

이 합금에 대한 지금까지의 연구⁵⁻¹⁹⁾는 가열중 조대화되는 탄화물과 라베스상이 재료의 취성에 미치는 영향⁵⁾, Mo과 Si의 감소가 가열중 재료의 취성억제에 미치는 영향^{15,16,19)}, 장시간 가열재에 노말라이징과 같은 재열처리가 라베스상의 소멸에 미치는 영향¹⁹⁾ 등에 관하여 수행되어 왔고, 최근 宮原²⁰⁾ 등은 라베스상이 석출되기전 시효초기에 판상의 미세석출물이 석출되고, 이러한 석출물이 인성을 급속하게 감소시킨다는 연구결과를 보고한 바 있다. 그러나, 아직 탄소를 갖는 페라이트-마르텐사이트 2상강, 특히 마르텐사이트상에서 라베스상의 석출거동은 라베스상이 탄화물과 중첩되어 석출하기 때문에 미세한 라베스상의 관찰과 동정이 용이하지 못하여 명확하게 규명되지 못하고 있기 때문에 앞으로의 연구는 탄화물과의 식별을 위한 규명이 주과제가 되고 있고, 또한 향후 실용재로 사용을 위해서는 고온에서 장시간 응력이 부하된 상태에서 라베스상의 석출거동을 이해하는 것이 필수적일 뿐만 아니라 이러한 라베스상의 석출이 기계적 성질에 미치는 영향을 관련시켜 조사하는 것은 대단히 중요하다.

따라서 본 연구는 고온강도와 인성이 우수한 내열재료 개발을 위한 기초자료를 얻기 위하여 Fe-10Cr강에 3%의 Mo와 소량의 Si가 첨가된 재료를 만든 후 이 재료의 시효에 따른 라베스상의 석출거동을 페라이트와 마르텐사이트조직으로 구분하여 규명함과 동시에 응력부하가 라베스상의 석출에 미치는 영향을 함께 조사하였다.

2. 실험방법

2. 1 시료 및 열처리

본 실험에 사용된 시료는 고주파 진공용 해로를 사용하여 Table 1과 같은 화학조성을 갖는 시료로 용해하여 소정크기의 잉곳을 얻은 후 1475K에서 28.8ks 균질화처리한 다음 1423K에서 열간단조 및 열간압연에 의해 최종 10mm두께의 판재를 얻은 후 시료로 사용하였다. 한편, 시료의 열처리는 1373K에서 3.6ks 가열후 수냉시켜 용체화처리한 다음 아르곤 분위기로틀 사용하여 873K에서 시간을 달리하는 시효처리를 하였다.

Table 1 Chemical composition of materials (wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	O	N
3Mo-0.3Si	0.0015	0.30	0.016	0.0015	0.0011	10.55	3.05	0.0037	0.001
3Mo-0.3Si-C	0.036	0.30	0.018	0.0011	0.0016	10.60	3.03	0.0015	0.0009

2. 2 라베스상의 석출거동 관찰 및 정량분석

3Mo-0.3Si 및 3Mo-0.3Si-C시료의 시효시간 변화에 따른 미세조직관찰은 투과전자현미경에서, 9.0×10ks 시효처리한 3Mo-0.3Si-C 시료는 FE-TEM (Field Emission-TEM : JEM-2010F)을 사용하여 가속전압 200kV에서 라베스상의 석출거동을 관찰하였다. 또한 탄화물 및 라베스상은 EDS(Energy Dispersion Spectrum)를 사용하여 점분석을 행한 후 Mo, Cr의 농도분포를 측정하여 분석하였다.

한편, 응력하에서의 라베스상 석출거동은 Creep시험기를 이용하여 873K에서 3.6×10ks동안 항복응력의 2/3인 138Mpa의 응력을 가하면서 시효처리한 후 투과전자현미경으로 조사하였다. 또한, 응력부하중 석출된 라베스의 양은 전해추출법을 이용하여

어 측정하였다.

2.3 경도시험

경도측정은 마이크로비커스 경도시험기를 사용하여 200g의 하중으로 8회이상 실시하여 최대 및 최소값을 제외 한 후 나머지값을 평균하여 구하였다.

3. 실험결과

3.1 미세조직

Photo. 1은 3Mo-0.3Si 시료를 873K에서 시효처리 하였을 때 시효시간에 따른 페라이트상내 미세조직변화를 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 3.6ks 시효처리 한

시료는 페라이트 기지내에서 미세한 디스크형상의 석출물이 존재하고 있음을 알 수 있고, 3.6×10ks 시효처리 한 시료에서는 석출물들이 응집, 성장하여 조대화 되어 있으며, 3.6×10²ks 시효처리한 시료에서는 bulk상으로 성장한 라베스상이 석출되어 있음을 알 수 있다. 또한, 3.6×10²ks 시효처리한 시료내 존재하는 라베스상은 TEM 분석결과 Fe:Mo 구조를 갖는 라베스상임을 알 수 있었다.

Photo. 2와 Photo. 3은 각각 페라이트상과 마르텐사이트상에서 석출하는 라베스상의 석출거동 차이점을 알아보기 위하여 3Mo-0.3Si-C 시료를 873K에서 시효처리하였을 때 시효시간 변화에 따른 미세조직변

Photo. 1 Microstructural changes of 3Mo-0.3Si alloy during aging.

a) as solution treated, b) 3.6ks, c) 3.6×10ks, d) 3.6×10²ks

화물 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 기지조직이 페라이트상인 Photo. 2의 경우 미세하고 균일한 디스크 형상의 석출물이 관찰되며, 9.0×10^3 ks 시효처리한 시료에서는 이들 석출물들이 응집, 조대화되어 있으며, 3.6×10^2 ks 시효처리한 시료에서는 $3\text{Mo}-0.3\text{Si}$ 시료와 비슷한 크기의 벌크상으로 성장한 라베스상들이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 기지조직이 마르텐사이트상인 Photo. 3의 경우, 3.6ks 시효처리된 시료에서는 마르텐사이트상내 뿐만 아니라 lath주위에서 미세한 디스크 형상의 석출물과 이 보다는 비교적 입자가 큰 입상형태의 탄화물들이 석출되어 공존하고 있음을 알 수 있고, 또한 시효시간이 증가

하면 이러한 라베스상과 탄화물이 함께 성장하여 조대화되고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터 기지조직이 페라이트상인 경우는 주로 라베스상이 석출하지만, 마르텐사이트상인 경우는 라베스상과 탄화물이 함께 석출되고 있음을 알 수 있다.

3. 2 경도변화

Fig. 1은 $3\text{Mo}-0.3\text{Si}$ 및 $3\text{Mo}-0.3\text{Si}-\text{C}$ 시료를 873K에서 시효처리하였을 때 시효시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것으로, $3\text{Mo}-0.3\text{Si}-\text{C}$ 시료에 대해서는 페라이트상과 마르텐사이트상의 경도값을 구분하여 나타낸 것이다. 두시료 모두 페라이트상의 경우에는 시효시간이 길어짐에 따라 경도

Photo. 2 Microstructural changes of the ferrite phase in the $3\text{Mo}-0.3\text{Si}-\text{C}$ alloy during aging
a) as solution treated b) 3.6ks c) 9.0×10^3 ks d) 3.6×10^2 ks

Photo. 3 Microstructural change of the martensite phase in the 3Mo-0.3Si-C alloy during aging.
 a) as solution treated, b) 3.6ks, c) 9.0×10ks, d) 3.6×10²ks

값이 서서히 증가하면서 2개의 피크를 나타내는데 반하여, 마르텐사이트상의 경우는 어느 정도의 시효시간까지는 경도값의 변화가 거의 없다가 감소하는 완화현상을 나타낸 후 다시 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와같이 페라이트상에서 시효시간이 길어짐에 따라 2개의 peak가 나타나는 이유는, 첫 번째 피크는 시효가 진행됨에 따라 디스크형상의 미세석출물이 석출하는데 따른²⁰⁾ 경도값의 증가에 기인되고, 2번째 피크는 벌크상의 라베스상이 석출하는데 따른 경도값의 증가에 기인되기 때문이다. 이 라베스상은 초기 디스크형상의 미세석출물이 응집·조대화 된 것이다. 한편 마르텐사이트상에서 시효가 진행됨에 따라 경

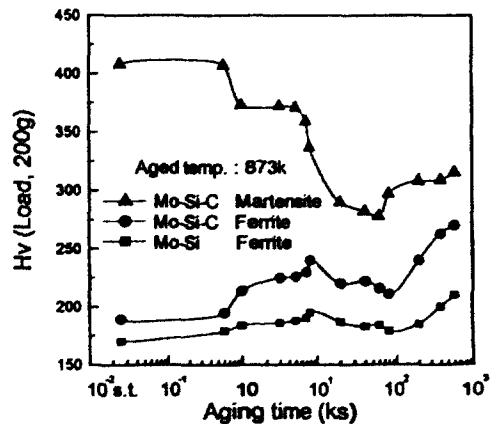


Fig. 1 Change of vickers hardness in the 3Mo-0.3Si and 3Mo-0.3Si-C alloys during aging at 873K

도값의 변화가 없다가 낮아지는 완화현상을 나타낸 후 증가하는 이유는 페라이트상과 마찬가지로 시효초기에는 미세석출물이 석출되는데 기인되어 경도값의 저하가 없지만, 시효시간이 더욱더 진행되면 시효의 초기단계에서 석출된 미세탄화물들이 성장함에 따른 연화가 발생되어 경도값이 낮아지게 되고, 시효시간이 더욱더 길어져 1.44×10^2 ks 이상이 되면, 벌크상의 라베스상이 석출하므로써 경도값이 다시 증가하기 때문이다.

3. 3 라베스상과 탄화물의 석출거동 및 분포

Photo. 4는 3Mo-0.3Si-C시료를 9.0×10 ks

Photo. 4 FE-Transmission electron micrograph of the martensite and ferritic phases in the 3Mo-0.3Si-C alloy aged for 9.0×10 ks

Photo. 5 Mapping Image of Cr and Mo around the ferrite and martensite phases boundary of the 3Mo-0.3Si-C alloy aged for 9.0×10 ks.

- a) FE-tranmission micrograph.
- b) overlapped image of Cr and Mo,
- c) Cr image.
- d) Mo image

시효처리하였을 때 페라이트-마르텐사이트 상의 입계근방에서 석출된 석출물을 전해방사형 부과전자현미경으로 관찰한 것이다. 탄화물과 라베스상은 마르텐사이트 lath와 페라이트-마르텐사이트의 입계에서 증착되어 석출하고 있는 것으로 사료된다. 따라서 이 관계를 보다 명확하게 규명하기 위하여 Photo. 4의 페라이트-마르텐사이트의 경계부분을 EDS분석하여 조사하였고, 그때 얻은 Cr과 Mo의 mapping사진을 Photo. 5에 나타내었다. 이 사진에서 알 수 있는 바와같이 페라이트-마르텐사이트 입계와 마르텐사이트 라스경계에서 존재하고 있는 석출물에 Cr과 Mo의 농도가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 873K에서 9.0×10ks 시효처리한 3Mo-0.3Si-C 시료의 페라이트와 마르텐사이트 상내 존재하는 석출물을 점분석하였을 때 얻은 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 페라이트상내 존재하는 석출물에서는 Cr의 농도가 기지조성보다 그다지 높지 않지만, Mo의 농도는 8배이상 높게 나타나고 있다. 따라서 페라이트기지에

존재하고 있는 석출물은 탄화물은 아니고 주로 라베스상인 것으로 판단된다. 이에 반하여 마르텐사이트상에 존재하는 석출물에서는 Cr과 Mo의 농도가 모두 기지보다 월등히 높게 나타났는데, 이 결과로부터 마르텐사이트 상에서는 탄화물과 라베스상이 증착되어 석출되고 있음을 알 수 있다. 이와같이 마르텐사이트상에서 라베스상과 탄화물이 증착되어 석출되는 이유는 마르텐사이트 상 내에서는 페라이트상 보다는 탄소가 많이 고용되어 있기때문에, 시효가 진행됨에 따라 Cr탄화물이 먼저 석출한 다음, Cr농도가 낮은 탄화물 주위로 Mo이 확산 이동하게 되고, 그 결과 탄화물 주위는 Mo의 농도가 높아지게 된다. 이와같이 Mo의 농도가 높은 영역에서 라베스상이 석출되기 때문에 라베스상과 탄화물이 증착되어 석출된다고 생각된다. 또한 이러한 현상은 탄화물 주변의 초기 석출물이 응집·조대화하여 라베스상으로 성장하는 것 외에, 탄화물조성과 관련하여 생각할 수 있으며 이에 대한 연구는 앞으로 더욱더 수행 될 필요가 있다고 생각된다. 한편, 마르텐사이트상내에서 석출하는 탄

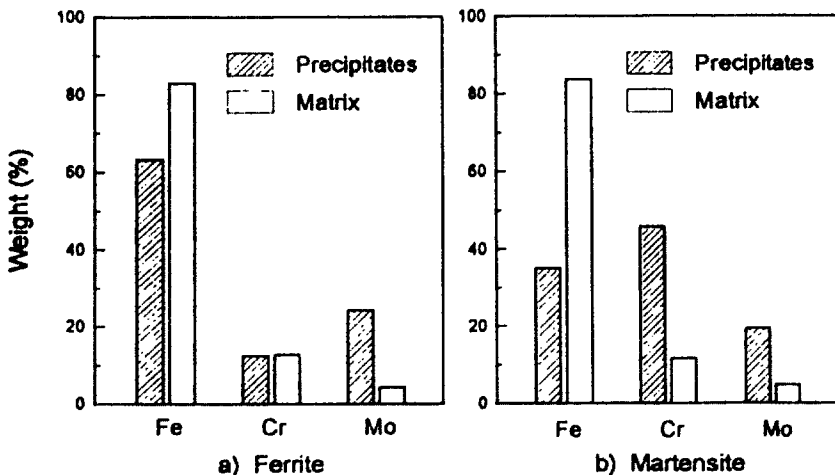


Fig. 2 EDS analysis of 3Mo-0.3Si-C alloy aged for 9.0×10ks.

Photo. 6 Precipitation of the Laves phase of 3Mo-0.3Si alloy aged for 3.6ks at 873K, under stress a) applied on the 2/3 yield stress level, b) no stress.

화물은 라베스상의 석출초기에는 M_6C 형으로 석출되지만, 시효가 진행됨에 따라 $M_{23}C_6$ 또는 복합탄화물로서 Mo을 다량 함유하게 된다는 연구결과도 보고되고 있다¹⁹⁾.

이상의 mapping사진 결과와 EDS분석 결과로부터, 페라이트상에서는 주로 라베스상이 균일하게 석출하여 분포하고 있는데 반하여, 페라이트-마르텐사이트 입계와 마르텐사이트 lath등에서는 시효초기에 탄화물이 우선적으로 석출한 다음, 시효시간의 증가와 더불어 탄화물 주위에서 라베스상이 석출됨에 따라 주로 탄화물과 라베스상이 중첩되어 석출하고 있음을 알 수 있다.

3. 4 라베스상 석출거동에 미치는 응력부하의 영향

Photo. 6은 응력부하가 라베스상의 석출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 3Mo-0.3Si 조성의 시료를 873K 시효처리 하여 라베스상을 석출시킨 다음 creep시험기를 사용하여 이 시료의 873K에서 항복응력 크기의 2/3인 138MPa의 응력을 가하면서 3.6×10 ks 시효처리 하였을 때 얻은 미세조직을 응력을 가하지 않은 시료와 함께 나타낸 것이다. 응력을 가하지 않은 시료(사진 b))에서는 라베

스상(Fe_2Mo)의 석출물이 주로 $\langle 010 \rangle$ 방향과 $\langle 001 \rangle$ 방향을 따라 석출하여 성장하고 있는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 응력을 가한 시료에서는(화살표는 인장방향을 표시) 석출물이 인장방향에 수직인 방향, 즉 $\langle 010 \rangle$ 방향만을 따라서 석출하여 성장하는 것이 관찰되었다. 이 결과로부터 응력을 가하면 라베스상은 인장방향에 수직인 (100)면에서 $\langle 010 \rangle$ 방향으로 석출하고 있는 것으로 확인되었다. 또한, 전해추출법을 이용하여 분석한 결과, 응력을 가한 시료의 경우 라베스상의 석출량이 응력을 가하지 않은 시료에 비하여 약 46wt.%가 많았다. 이와같이 응력을 가한 시료에서 라베스상의 석출량이 많은 이유에 대하여 Gope등²¹⁾은 0.5Cr-0.5Mo-0.25V강에 대한 연구에서 시효시 creep 응력을 가하면 시료내 전위 등의 결함이 발생되고, 이러한 전위 등의 결함이 석출물의 유용한 핵성장소로 작용하기 때문에 석출물의 양이 증가하고, 또한 H-carbide로 불리우는 복합탄화물의 형성도 촉진한다고 보고하고 있다. 본 연구에서도 시효중 응력을 가하면 재료 내 전위, 공공 등과 같은 결함이 도입되고, 이러한 결함이 라베스상의 유용한 핵성장소로 작용하기 때문에 라베스상의 석출이

조장되어 그양이 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Fe-10%Cr페라이트계 합금의 페라이트 단상 및 페라이트-마르텐사이트 2상조직에서 시효처리에 따른 라베스상의 석출거동과 라베스상의 석출에 미치는 응력의 영향 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 3Mo-0.3Si 및 3Mo-0.3Si-C시료의 페라이트상에서 시효에 따른 경도변화는 시효시간이 증가함에 따라 두개의 경도 peak가 존재하는데 이것은 시효초기 디스크형상의 미세석출물과 라베스상 석출에 기인한다. 또한 3Mo-0.3Si-C시료의 마르텐사이트상에서 시효에 따른 경도변화는 시효초기에는 탄화물의 석출 및 응집조대화에 기인되는 연화현상에 의해 경도값은 낮아지지만, 시효시간이 길어지면 라베스상의 석출에 기인되는 재경도가 일어났다.

2) 페라이트상에서는 주로 라베스상이 석출되는데 반하여, 마르텐사이트상의 경우 시효초기에는 탄화물이 우선적으로 석출되지만, 시효시간의 증가와 더불어 탄화물부근에서 라베스상이 석출되는데 기인되어 라베스상과 탄화물이 중첩하여 석출되었다. 또한, 석출물중의 Mo과 Cr의 농도 분석 결과로부터 페라이트-마르텐사이트 입계에는 주로 라베스상이 석출되고, 마르텐사이트 라스 경계에서는 주로 탄화물이 형성되었다.

3) 시효시 응력을 가하면, 라베스상의 초기 석출물인 디스크상의 석출물이 인장방향에 수직인 (100)면에서 <010>방향을 따라서 석출하여 성장하고, 또한 라베스상의 석출량도 많았다. 이로 부터 시효시 가하는 응력은 라베스상의 초기 석출을 촉진하는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) R.L.Kluh and P.J.Maziasz: J. of Nucl. Mater., 155-157 (1988), 602.
- 2) D.S.Gelles, C.Y.Hsu and T.A.Lechtenberg:
- 3) J. of Nucl. Mater., 155-157 (1988), 602. M.Tamuta, H.Hayakawa, A.Yoshitake, A.Hishinuma and T.Kondo: J. of Nucl. Mater., 155-157 (1988), 602. D.S.Gelles, Pro. of Intern. Symp. on Effect of Irradiation Low Activation Ferritic Alloy, Edited by R.L.Kluh, D.S.Gelles, M.Okada and N. H. Packan, Andvor MAUSA, 27-30 June, 1990 (ASTM)
- 5) STP1047), 113. 朝倉健太郎, 河淵靖, 藤田利夫: 鐵と鋼.
- 6) vol. 75(1989), 1209. 松崎明博, 齊藤良行, 渡邊修, 志賀千晃, 中
- 7) 川一郎: 鐵と鋼, 75(1990), 1108. 國光誠司, 遊泳, 槽容則辛, 細井佑三: 熱
- 8) 處理 31(1991), 266. Y.Hosoi, N.Wade, S.Kunimitu and T.Urita: Journal of Nuclear Materials, 141-143 (1986), 461.
- 9) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 乙黒康男: 鐵と鋼, 65(1979), 886.
- 10) 澤容精, 南野繁, 森川博文: 鐵と鋼, 65(1979), 1194.
- 11) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 三宅英徳: 鐵と鋼, 69(1983), 2037.
- 12) 太田定雄, 原優行, 内田博幸: 鐵と鋼, 70(1984), 1425.
- 13) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 乙黒康男: 鐵と鋼, 73(1987), 1765.
- 14) 橋浩史, 加根魯和宏, 服部圭助: 鐵と鋼, 73(1987), 499.
- 15) 朝倉健太郎, 藤田利夫, 渡邊久: 鐵と鋼, 74(1988), 2001.

- 16) 朝倉健太郎, 河淵靖, 渡邊久 : 鐵と鋼, vol. 75(1989), p.1209.
- 17) E. L. Brown, M. E. Buren t t, P. T. Purtscher and G. Krauss: Metallurgical Transaction, vol. 14A(1983), p.791. 細井佑三, 和出昇, 瓜田龍室, 容野漫, 小松肇: 學振123委員會研究報告 25(1985), p.33.
- 18) 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 吉川州參 : 學振123委員會研究報告 25(1985), p.33.
- 19) 宮原一哉, 黃政煥, 下出辛雄 : 鐵と鋼, vol. 81(1995), p.153.
- 20) N. Gope, T. Mukherjee and D. S. Sarama : Metal Trans. A, Phys. Mater. Sci(USA), vol. 23A, No. 8, p.2193.
- 21)