

크리프와 등온열화에 따른 초초임계압 발전설비용 페라이트계 11Cr-3.45W 내열합금강의 미세조직 변화

김 정 석[†]
조선대학교 재료공학과

Microstructural Development of Ferritic 11Cr-3.45W Heat-resistance Steel for Ultra-supercritical Power Plant During Creep and Thermal Aging

Chung-Seok Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract Microstructural development of ferritic 11Cr-3.45W heat-resistance steel for ultra-supercritical power plant during creep and thermal aging was investigated using electron microscopy. The test samples were isothermally aged at 700°C for up to 4000 hours and subjected to creep loading at 700°C for predetermined periods of lifetime to prepare the damaged materials. In this structural material, a various secondary phases are the primary influence on mechanical properties of ferritic heat-resistance steel. The typical precipitates of $M_{23}C_6$, MX and M_2X secondary phases had been analyzed through qualitative and quantitative manner. Coarsening of precipitates and increase of lath width were observed during creep and thermal aging. This phenomenon was remarkable for creep process compared with isothermal aging process.

(Received March 6, 2018; Revised March 16, 2018; Accepted April 2, 2018)

Key words : 11Cr-3.45W, Heat-resistance steel, Ultra-supercritical, Creep, Thermal aging

1. 서 론

발전설비의 고효율화를 위해 고온·고압화의 실현이 필수적이며 사용조건에 따라서 발전설비 소재는 크리프 강도, 고온 내산화성 및 내식성 또는 내수소 침식 등의 우수한 특성을 필요로 하지만 특히 고온에서의 기계적 안정성 즉, 크리프 강도의 개선이 무엇보다 중요하다고 하겠다. 최근에 전 세계적인 이슈인 미세먼지나 이산화탄소 방출량을 줄이기 위하여 고온과 고압 조건에서 운용되는 전통적인 보일러 보다 더욱 높은 온도와 압력의 초초임계(ultra-super critical, USC)압력 보일러들의 사용이 더욱 빈번해 지고 있으며 이들대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다[1-3]. 초초임계압력 보일러를 위해 사용되는 일련의 새로운 페라이트계 탄소강들은 약 600°C를 초과하는 온도에서 높은 강도와 부식저항성이 요구된다[4, 5].

고온·고압하의 열효율 향상을 위해서 초임계압 발전 설비의 보일러와 터빈 등의 기존소재로 널리 사용되는 저 크롬 페라이트계 강보다도 높은 크리프 강도와 열적 안정성이 요구되고 있다. 따라서 고 크롬 페라이트계 강이 USC 발전설비의 보일러와 증기 터빈 등에 널리 사용되고 있으며 크리프 강도 및 고온 안전성 향상을 위해 많은 활발한 연구가 진행되고 있다[6-8]. 이러한 페라이트계 강종들은 텀퍼드 마르텐사이트 래스구조를 나타내며 Nb, V 그리고 N 등을 첨가함으로써 석출강화 효과를 향상시키고 Cr, Mo 그리고 W 등을 첨가함으로써 고용강화 효과를 향상한 강종이라 할 수 있다. 최근 Mo 대신 W를 대치함으로써 크리프 강도를 향상시킨 고 크롬 페라이트 강들이 보고되고 있으며 몇몇 발전 설비에 적용되고 있다. Fujita[9]는 W 첨가로 미세한 Laves (Fe_2W)상이 입계와 래스 경계에 형성되어 입계에서

[†]Corresponding author. E-mail : chs2865@chosun.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

전위의 회복을 저지하며 전위의 싱크로 작용하고 Mo 보다 더 큰 격자불일치를 가지므로 고용강화 효과도 향상시킨다고 보고 하였다. 하지만 많은 연구 중 Mo 및 W 첨가 합금이 장시간 고온 열화 및 크리프 시험에서 기존의 강화기구와는 다르게 초기에 미세한 $Fe_2(Mo,W)$ 상을 형성한 후 급격한 조대화로 인해서 현저히 크리프 강도가 감소한다는 많은 보고가 있다[10-12]. 이렇듯, 고온에서 장시간 사용할 경우 다양하고 복잡한 미세조직의 변화현상으로 인해 크리프 강도 및 파괴인성 등의 기계적 성질이 저하되는 재질열화 현상이 발생하게 된다. 그러므로 발전 설비의 안전성과 안전성 향상을 위한 모니터링을 위해 무엇보다 기초적 이해로서 미세조직에 대한 이해가 선행되어야 할 필요성이 크다. 따라서 본 연구에서는 11Cr-3.45W 강의 등온열화와 크리프 손상에 따른 미세조직(석출물 크기 및 분포, 석출물 구조 분석, 전위구조, 래스)을 통계적이고 정량적으로 분석하여 열화과정에 따른 미세조직의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 11Cr-3.45W 강은 진공 유도 용해 공정을 통하여 제조되어졌고, 다음으로 1,100°C에서 열간 단조 되었다. 단조된 시편들은 1,100°C에서 10시간 동안 노멀라이징 된 후에 700°C에서 템퍼링 되어졌다. 본 연구에 사용된 11Cr-3.5W 강은 초기 템퍼드마르텐사이트 조직을 나타내었으며 원소분석은 주기율표상의 대부분의 원소분석이 가능하고 ppm 수준의 높은 감도와 넓은 정량농도 분석이 가능한 유도결합플라즈마(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)를 이용하였다. 분석결과 원소별 중량비로 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 인공 열화를 가속화시켜 열화에 따른 미세조직의 변화를 평가하기 위해 전기로를 이용하여 700°C에서 최대 4000시간

범위에서 가속 열화 열처리를 행하였다. 크리프 실험은 700°C에서 60 MPa의 일정응력으로 대기 분위기에서 수행하였으며 단계별 크리프 손상재를 제작하기 위해 일정 크리프 시간에서 중단하였다.

미세조직관찰과 석출물의 크기 및 분포를 결정하기 위해 Vilella 시약으로 에칭 후 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 특히, 후방산란전자(Back Scattered Electron, BSE) 이미지를 이용하여 $M_{23}C_6$ 와 Fe_2W 상을 각각 구분하여 분석하였다. 석출물은 약 1000여 개의 석출물에 대해 이미지 분석기를 사용하여 단위면적당 개수와 평균크기를 통계적이고 정량적으로 분석하였다. 입계와 입내에 존재하는 석출물의 조성적 차이를 관찰하기 위해서 오제전자현미경(Auger Electron Spectroscopy, AES)을 이용하여 이미지 및 원소분석을 수행하였다. 합금 내의 석출물은 정전위 양극분해법을 이용하였으며 전해추출용액(100 ml 메탄올 + 10 ml 염산)속에서 3 볼트의 전압을 가해 24시간을 수행하였다. 기지만을 선택적으로 용해시킨 후 남은 잔사추출물을 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석을 통해 석출물의 구조분석을 행하였다. XRD 분석은 Cu $K\alpha$ 를 이용하여 40 kV, 30 mA로 30°~80°까지 분석하였다. 전위구조와 마르텐사이트 래스를 관찰하기 위해 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 분석을 이용하였으며 분석을 위한 박판의 시험편은 지름 3 mm 디스크로 가공 후 25%의 퍼크로틱 전해액으로 -15°C, 60 V에서 전해 연마하여 준비하였다. 석출물의 조성과 구조분석을 위해서 탄소추출 레플리카법을 수행하였다. 석출물의 조성은 에너지분산 분광기(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 템퍼링 후 초기 미세조직을 나타낸 것이

Table 1. Chemical composition of ferritic 11Cr-3.45W heat-resistance steel specimens for ultra-supercritical power plant investigated in this study (wt.%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N (ppm)	Co	Cu	Al	Fe
0.19	0.06	0.13	0.52	11.01	0.09	3.45	0.21	0.06	0.01	332	2.97	0.01	0.004	bal.

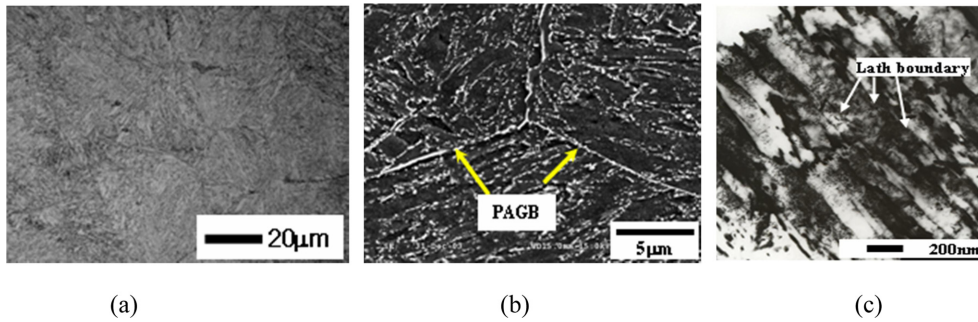


Fig. 1. Micrographs of as-tempered 11Cr-3.45W steel: (a) OM, (b) SEM, (c) TEM image.

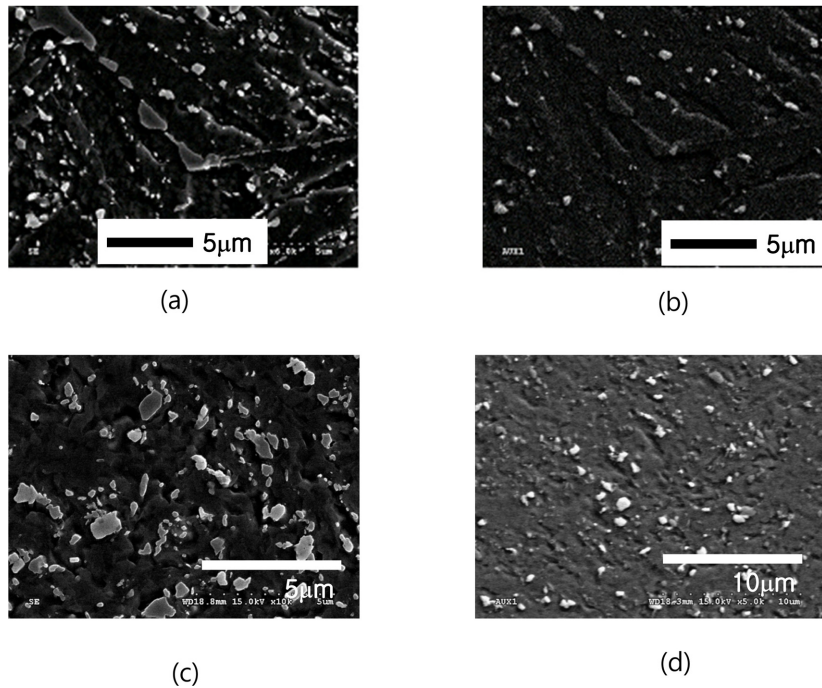


Fig. 2. SEM SE and BSE images showing morphology of precipitates at each degradation mechanism: (a)-(b) isothermal aging and (c)-(d) creep.

다. 템퍼링 후 미세조직은 Fig. 1(a)와 같이 완전 템퍼드 마르텐사이트 조직을 나타내었고 결정립의 평균크기는 약 100 µm이었다. 모상의 오스테나이트 결정립계(Prior Austenite Grain Boundary, PAGB)와 패킷(packet) 경계 외에도 Fig. 1 (c)에서와 같이 마르텐사이트 래스는 약 0.2 µm 폭을 나타내었다. 석출물은 Fig. 1(b)와 1(c)에서와 같이 미세한 입내 석출물과 입계 석출물이 존재하였다. 일반적으로 페라이트계 9-12 wt.% 크롬의 템퍼드 마르텐사이트 강

의 주된 석출물은 입계 석출물인 Cr이 풍부한 $M_{23}C_6$ 와 마르텐사이트 래스 및 입내에 형성되는 미세한 $MX(Nb, V(C, N))$ 로 알려져 있다[6, 13].

Fig. 2는 등온열화 4000시간과 크리프 파단 3286 시간 시험편에 대한 대표적인 후방산란전자 표면이미지를 나타내었다. Fig. 1(b)에 나타난 템퍼링된 시험편의 표면이미지와 비교하여 두 시험편에서 관찰되는 석출물들의 큰 조대화를 관찰할 수 있으며 PAG 경계의 매우 조대한 석출물과 마르텐사이트 래스 경계

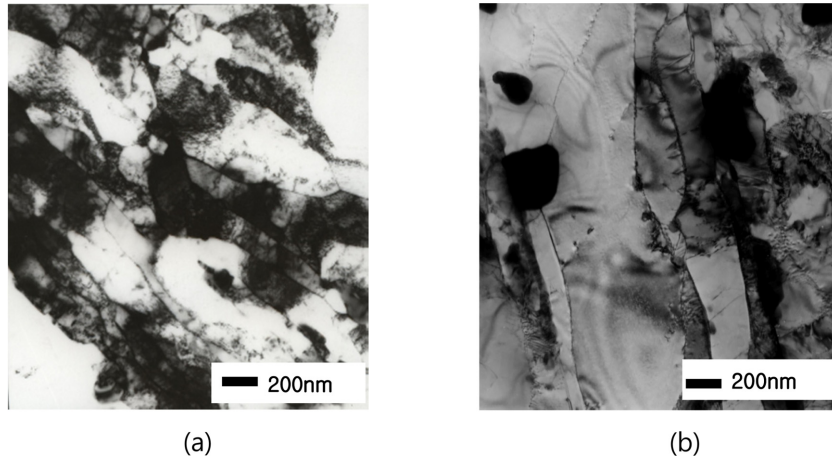


Fig. 3. TEM micrographs showing dislocation substructure and coarsening of precipitates: (a) 4000 h aging and (b) 3286 h creep.

의 석출물이 대표적으로 관찰되었다. 특히, 후방산란 전자이미지는 어두운 회색($M_{23}C_6$)과 밝은 흰색(Fe_2W)으로 확연하게 구별할 수 있다. 후방산란전자는 조성이나 국부적인 시편의 표면상태 등에 크게 영향을 받게 된다[12]. 이렇듯, 후방산란전자는 원자번호의존성이 있으므로 원자번호가 상이한 상들의 구별이 가능하다. 이상의 결과는 주된 석출물인 $M_{23}C_6$ 와 페라이트 기지부 그리고 Fe_2W 간의 원자번호컨트라스트가 상이 하므로 나타난 것으로 생각할 수 있다. 등온열화 및 크리프 시간의 증가에 따라서 마르텐사이트 래스 경계의 미세한 석출물들이 조대화되고 마르텐사이트 래스 내의 전위밀도 감소와 마르텐사이트 래스 폭이 성장하였다. 이를 Fig. 3에서 보여주고 있다. 래스 폭의 증가는 래스 주위에 형성된 전위의 풀림과 이동에 의해서 나타나게 되며 래스 경계에 존재하던 미세한 석출물들의 조대화 조석출물에 의한 래스의 고착효과가 미미해 지므로 나타나는 현상이라 할 수 있다. 이와 같은 래스 폭의 증가에 대해서 Abe[6]는 9CrW 강에서 크리프 손상에 의한 마르텐사이트 래스 폭의 증가가 전위의 회복과 마르텐사이트 래스 경계들의 재결합에 의해 마르텐사이트 래스 경계들이 소멸된다고 보고하였다. 래스 내부의 전위밀도 감소와 래스 폭의 증가현상은 등온열화에서 보다 크리프 손상에서 더욱 현저하게 나타났음을 Fig. 3에서 명확히 관찰할 수 있다. 따라서 전위밀도와 래스 폭에는 밀접한 상관성이 있음을 알 수 있

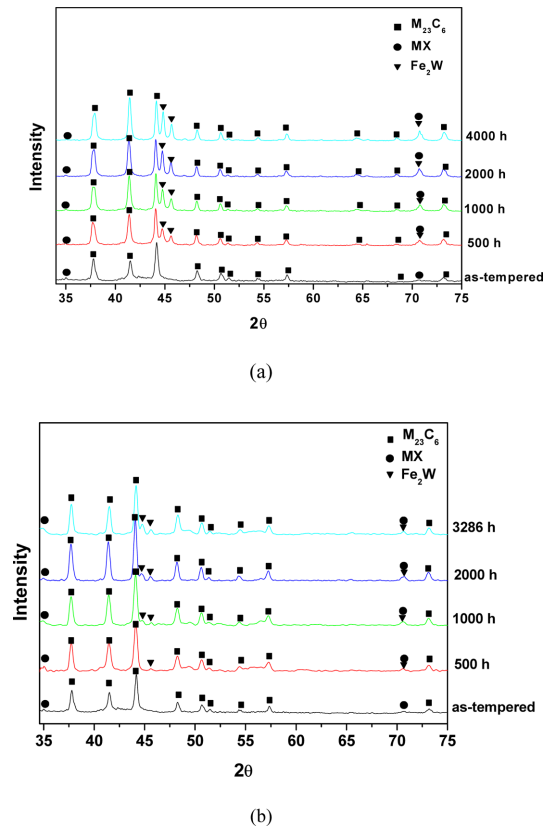


Fig. 4. XRD patterns of electrolytically extracted residues from isothermally aged and crept specimens: (a) isothermally aged specimen, (b) crept specimen.

고 Sawada 등[14]은 전위밀도가 래스 폭의 제곱에 반비례함을 보고하였으며 크리프 손상된 9Cr-1Mo

강에서 래스 폭의 변화로 전위밀도를 정량화하였다.

전해추출법을 이용하면 기지만을 선택적으로 전기 분해하여 석출상 만을 채취할 수가 있다. 이렇게 추출한 석출상을 X선 회절 시험한 결과를 등온열화와 크리프 시간의 증가에 따라서 Fig. 4(a)와 (b)에 나타내었다. 템퍼링 상태에서 관찰된 석출물의 피크는 $M_{23}C_6$ 와 MX 만이 관찰되었고 이후 열화가 진행됨에 따라서 등온열화와 크리프 모두 Fe_2W 회절 피크가 관찰되었다. 또한 열화시간에 따라서 회절 피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 Fe_2W 의 체적 분율의 증가를 암시한다고 할 수 있다.

초기 템퍼링 상태에서는 두 종류의 대표적인 석출물이 관찰되었다. 불규칙하고 길게 신장된 형태의 석출물은 Cr, W, Fe를 포함하는 $M_{23}C_6$ 로 관찰되었고 미세한 구형의 석출물은 Nb, V를 함유한 MC(NbC,

(Nb,V)C, VC)로 분석되었다. 이들 석출물 외에 4000시간 등온열화재와 크리프 손상재에서는 더욱 조대한 피상의 석출물이 관찰되었다. 분석결과 이들은 Fe, W, Cr을 포함하는 $Fe_2W((Fe,Cr)_2W)$ 임을 알 수 있었다. Table 2는 4000시간 열화재와 크리프 파단 후 관찰되어진 다양한 석출물에 대한 평균크기, 형태, 주된 분포위치 그리고 EDS 결과를 요약한 것이다. 존재하는 분포위치로 보아 $M_{23}C_6$ 는 주로 PAGB에 존재하며 MX는 래스 경계에 존재하고 Fe_2W 은 래스 경계에 위치함을 알 수 있다. 또한 석출물의 평균크기는 MX는 열화에 따라서 변화가 미약하였고 $M_{23}C_6$ 는 조대화가 나타났고 Fe_2W 은 가장 큰 조대화 현상을 나타내었다.

Fig. 5는 이상의 미세조직적 관찰결과를 바탕으로 등온열화와 크리프 손상에 따른 미세조직의 변화를

Table 2. Average size, morphology, precipitated region and EDS result of various precipitates

Precipitate type	Morphology	EDS results (wt.%)	Regions	Average size (nm)		
				As-temp.	Aging	Creep
$M_{23}C_6$	Elongated equiaxed	58.7Cr-21.4W-19.9Fe	PAGB, lath	95	232	284
MX	Sphere platelet	93.3Nb-6.7V	Lath, lath interior	55	62	65
		76.2V-23.8Nb				
Fe_2W	Equiaxed (coarsened)	47.9Fe-39.9W-12.2Cr	Lath, PAGB	0	378	504

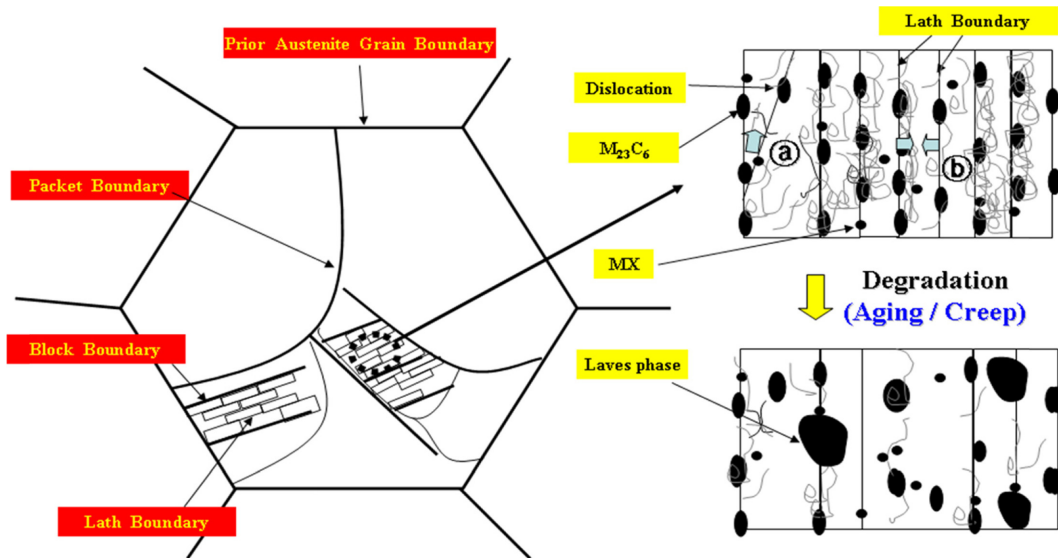


Fig. 5. Schematic diagrams of microstructural evolution during isothermal aging and creep: ① movement of Y-junction, ② recombination of lath boundaries.

도식적으로 요약한 것이다. 템퍼드 마르텐사이트 강은 미세조직적으로 복잡한 구조를 나타내고 있으며 다양한 경계를 이루고 있다. 하지만 이들 경계들은 열화됨에 따라서 큰 변화를 나타내지 않는 것으로 나타나고 미세한 영역인 래스 조직들의 변화가 큰 것으로 관찰되었다. 이렇듯 래스부를 보다 자세하게 관찰하면 템퍼링 직후 상태는 평행하고 폭이 좁은 래스 주위에 높은 전위밀도와 래스 내부도 높은 전위밀도를 나타내고 래스 경계를 따라서 미세한 석출물, $M_{23}C_6$ 와 MX가 존재함을 확인할 수 있다. 하지만 장시간 열화가 진행되었을 경우 석출물의 조대화가 진행되고 새로운 Fe_2W 이 생성되며 급격한 조대화가 나타나고 래스 내부의 전위는 급격하게 회복되며 래스 경계의 이동(㉠)과 인접 래스 경계의 결합(㉡)으로 래스 폭이 넓어지는 현상이 나타나게 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

11Cr-3.45W 강의 등온열화와 크리프 손상에 따른 미세조직(석출물 크기 및 분포, 석출물 구조 분석, 전위구조, 래스 폭)을 통계적이고 정량적으로 평가하고자 한 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 템퍼링 직후 상태의 템퍼드 마르텐사이트 조직은 등온열화 및 크리프 시간의 증가에 따라서 석출물의 조대화 현상을 나타내었다. 이러한 조대화 과정은 초기단계 약 1000시간까지 급격한 조대화를 나타내고 이후 단계에서는 보다 낮은 조대화 속도를 나타내었다.

2. 템퍼링 후 미세한 MX와 $M_{23}C_6$ 석출물 외에 등온열화 및 크리프 시간의 증가에 따라서 PAGB의 $M_{23}C_6$ 석출물의 사이와 마르텐사이트 래스 경계에 Fe_2W 이 석출되었고 $M_{23}C_6$ 보다 빠른 조대화 경향을 나타내었다.

3. 등온열화와 크리프 동안 래스 내부의 전위밀도는 급격하게 감소하였으며 마르텐사이트 래스 폭은

크리프시험 전 $0.2 \mu m$ 에서 등온 열화시 $0.4 \mu m$ 크리프 파단 후 $0.6 \mu m$ 까지 성장하였다. 이러한 래스 폭의 증가는 래스 경계의 이동과 인접한 래스 경계들의 재배열에 의해 나타난 것으로 판단된다.

감사의글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2017R1D1A3B03028681).

References

1. P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter, and A. Czyska-Filemonowicz : *Acta Mater.*, **45** (1997) 4901.
2. F. Abe, T. Horiuch, M. Taneike, and K. Sawada : *Mater. Sci. Eng. A*, **378** (2004) 299.
3. V. Sklenicka, K. Kucharova, M. Svobada, L. Kloc, J. Bursik, and A. Kroupa : *Mater. Character.*, **51** (2003) 35.
4. C. S. Kim : *Strength Mater.*, **48** (2016) 160.
5. C. S. Kim : *Mater. Research Innova.*, **19** (2015) 1016.
6. F. Abe : *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **8** (2004) 305.
7. Peter J. Szabó : *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389** (2004) 710.
8. M. Kimura, K. Yamaguchi, M. Hayakawa, K. Kobayashi, and K. Kanazawa : *Int. J. Fatigue*, **28** (2006) 300.
9. Fujita : *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, **76** (1990) 1053.
10. F. Abe : *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389** (2004) 565.
11. L. Korcakova, J. Hald, and M. Somers : *Mater. Character.*, **47** (2001) 111.
12. A. Orlová, J. Buršik, K. Kuchařová, and V. Sklenička : *Mater. Sci. Eng. A*, **245** (1998) 39.
13. M. Hättestrand, M. Schwind, and H. Andrén : *Mater. Sci. Eng. A*, **250** (1998) 27.
14. K. Sawada, M. Takeda, K. Maruyama, R. Ishii, M. Yamada, Y. Nagae, and R. Komine : *Mater. Sci. Eng. A*, **267** (1999) 19.