

발전플랜트용 9Cr 페라이트 내열강의 고온강도 특성에 미치는 Ni의 영향

Effect of Ni on the High Strength Characteristic of 9Cr Ferritic Heat Resistant Steel Applied to the Power Plants

강창룡 · 宮原一哉

C. Y. Kang and K. Miyahara

Key Words : Laves Phase(라베스상), Heat-Resistant Steel(내열강), Creep-Rupture Time(크립파단시간), Tensile and Creep Strength(인장 및 크리프강도), High Temperature Strength(고온강도)

Abstract : This present study was investigated effect of Ni contents on the high temperature strength characteristic in 9Cr ferritic heat-resistant steel added 1.7%W in place of Mo in order to restraint laves phase formation. Precipitation amount of carbide, number of particle per unit area and particle size of carbide were decreased with increase of Ni content. In the steels, carbides of $M_{23}C_6$ type was mainly precipitated, but laves phases could not precipitated. Tensile and yield strength, creep strength and creep rupture time was decreased, but elongation were increased due to decreasing of particle number per unite area and carbide amount precipitated with increase of Ni content.

1. 서 론

최근의 화력발전용 보일러는 에너지 절약 및 공해문제를 동시에 해결하기 위한 측면에서 그 사용조건을 초, 초고온 고압화 및 대용량화하고 있고¹⁾, 이러한 보일러의 사용조건 변화는 고온에서의 제특성이 우수한 새로운 재료를 요구하고 있다.

현재까지 이부분에 주로 사용되고 있는 재료는 저 합금강, 페라이트계강, 오스테나이트계강 등으로 대별되며²⁾, 이중 페라이트계강은 오스테나이트계강에 비해 열전도성이 뛰어나고 열팽창계수가 적기 때문에 열응력이 발생하는 장소의 구조재로서 적당하고 더불어 내스웰링성이 우수하여 고속 증식로의 연료피복관 및 핵융합로의 제1벽 구조재로서도 기대되고 있다³⁾. 그러나 이 강은 오스테나이트계강에 비해 고온강도가 낮은 문제점을 지니고 있기 때문에 이의 개선을 위한 많은 연구가 수행되어 왔고, 그 결과 고온에서 장시간 사용시 강도가 낮아지는 원인중의 하나가 고온강도 향상을

위해 첨가한 Mo 등의 합금원소가 취약한 라베스(Laves)상등으로 석출되는데 기인되는 것으로 알려져 있다^{4) 6)}. 또한 일부 연구자들은 이러한 문제점의 개선책으로서 고온강도 향상을 위해 첨가한 Mo의 일부 또는 전부를 W으로 대체시켜 고온특성에 관한 연구를 수행한 결과, W의 첨가는 고온에서 장시간 사용하여도 라베스상 등과 같은 취약한 석출물의 생성을 지연시키므로써 조직의 안정성을 높여 고온강도와 인성을 개선한다는 연구결과를 발표하기도 하였다^{7) 10)}.

한편, 이 재료는 고온 내산화성 향상을 위해서는 Cr의 함량을 높이는 것이 바람직 하지만 Cr이 9% 이상이 되면 δ 페라이트가 생성되어 인성이 낮아지기 때문에 δ 페라이트 생성을 억제하는 방법이 강구되어야 하고, 이를 위해서는 Ni 및 Mn 등과 같은 오스테나이트 형성원소가 유효하다는 결과도 제시되고 있지만^{7,11)} 이에 대한 체계적인 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 발전 플랜트용 9Cr페라이트강에서 라베스상의 생성 억제를 위해 Mo량을 낮추는 대신에 1.7%의 W을 첨가시킨 재료를 기본 조성으로 하고, 여기에 δ 페라이트 생성을 억제하기 위하여 Ni의 함량을 달리하여 첨가 한 다음 Ni

접수일 : 1999년 11월 29일
강창룡 : 부경대학교 재료공학부
宮原一哉 : 名古屋大學 工學部

함량변화에 따른 고온에서의 강도특성변화 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 열처리

본 실험에 사용된 시료는 고주파 진공 용해로에서 Table 1과 같이 Ni함량이 서로 다른 세 시료를 용해하여 ingot를 얻은 다음 1523K에서 7.2ks동안 균질화처리 후 열간압연에 의해 약 20mm두께의 판재로 만들어서 각종 시료로 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of specimens (wt.%)

Symbol	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	N	Ni
A Steel	0.02	0.10	0.13	9.03	0.43	1.70	0.16	0.044	0.004	0.01
B Steel	0.12	0.10	0.12	8.94	0.43	1.69	0.16	0.044	0.004	0.80
C Steel	0.12	0.10	0.13	8.96	0.43	1.69	0.15	0.043	0.004	1.63

이때 시료의 열처리는 압연된 판재로부터 각종 시료로 제작하여 1323K에서 3.6ks유지 후 퀴칭 한 다음 1033K의 온도에서 10.8ks 템퍼링처리 하였고, 또한 템퍼링처리된 시료중 일부는 873K 및 923K에서 최대 3600ks까지 시효처리 하였다.

2.2 미세조직 관찰 및 화상분석 시험

퀴칭한 다음 템퍼링처리 후 시효처리 한 시료와 923K에서 117.6MPa의 조건으로 creep시험한 시료의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰하였고, 미세조직의 보다 상세한 관찰을 위해 15~60V, 20~100mA의 조건으로 jet연마에 의해 박판을 만든 후 투과전자현미경(H-800)으로 관찰하였다. 한편 퀴칭처리후 시효처리 한 시료와 creep시험한 시료내 석출된 탄화물의 정량적 분석은 화상분석 시험기(Luzex III)를 사용하여 측정하였다.

2.3 기계적 성질 측정

퀴칭한 다음 템퍼링 처리한 시료와 템퍼링처리 후 시효처리 한 시료의 고온강도 측정을 위한 인장시험은 적외선 image로가 부착된 인장시험기에서 cross head speed를 $2.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 로 정한 다음 시료를 $2.5 \times 10^{-2} \text{K/s}$ 의 승온속도로 가열한 후 1.8ks유지 한 다음 인장시험을 하였다. 또한 퀴칭한 다음 템퍼링 처리한 시료의 creep파단시험은평행부 길이 30mm, 직경 6mm의 환봉시편을 만든 다음 템퍼링 처리한 후 873K의 온도에서 196MPa의 응력과 923K에서 117.6MPa의 응력을 가하는 두가지

조건하에서 실시하였다.

2.4 전해추출 잔사량의 측정 및 X-선 회절시험

퀴칭한 다음 템퍼링처리 후 시효처리 한 시료에 대해서는 정전위전해시험장치를 사용하여 석출물을 추출한 다음 잔사량을 측정하였고, 잔사량의 동정은 X-선 회절시험기에서 Cu-K α 선을 이용하여 1/min.의 속도로 회절시험 하였을 때 얻은 회절선도로부터 동정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

Photo. 1은 Ni함량이 다른 A시료와 C시료를 퀴칭한 다음 1033K에서 10.8ks템퍼링처리 후 873K에서 3600ks 시효처리 하였을 때 얻은 미세조직을 투과전자 현미경에 의해 나타낸 것이다. 두 시료 모두 마르테사이트 라스가 템퍼링 및 시효처리에 의해 완전히 붕괴되어져 있음을 알 수 있고, 이전

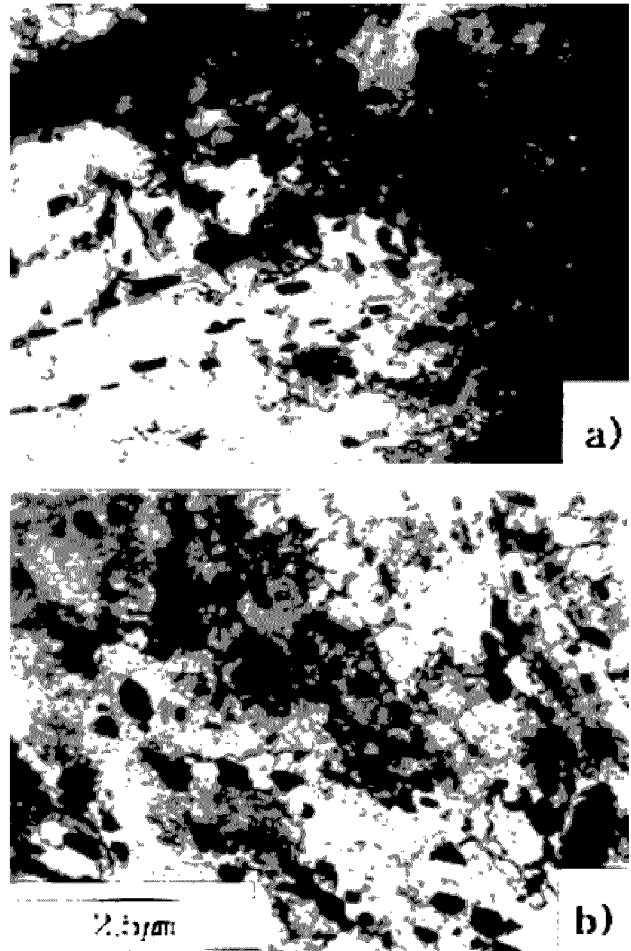


Photo. 1 TEM micrographs of specimens aged at 873K for 3600ks after tempering at 1033K for 10.8ks. a) ASteel b) C Steel

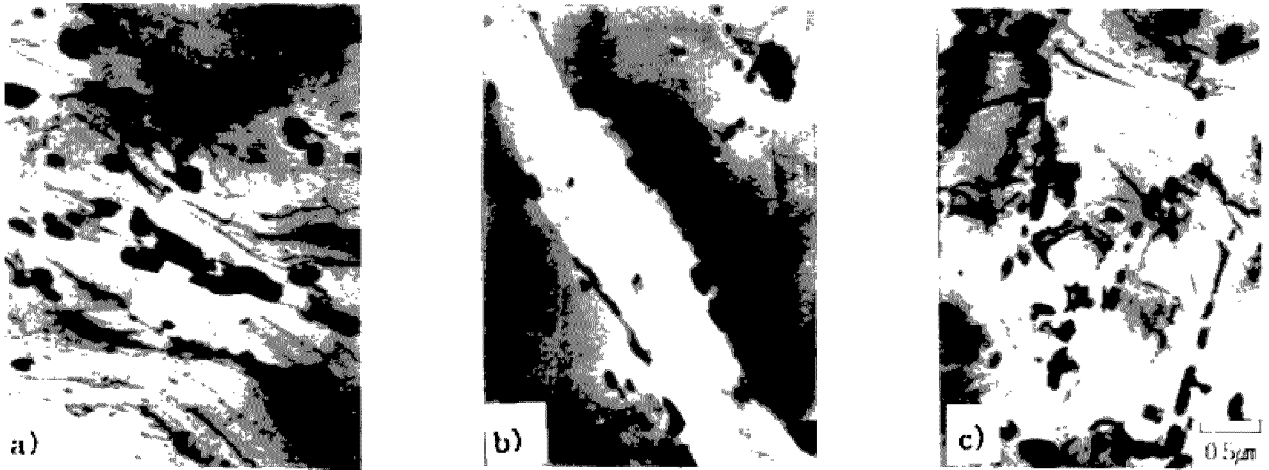


Photo. 2 TEM micrographs of specimens creep-ruptured at 923K under the applied stress of 117.6MPa. a) A steel b) B steel c) C steel

오스테나이트 입계 및 라스경계를 따라 주로 $M_{23}C_6$ 형 탄화물들이 석출되어 있음을 알 수 있다. 또한 Ni이 첨가되지 않은 A시료의 경우가 1.6% 첨가된 C시료에 비해 많은 량의 탄화물이 석출되어 있음을 알 수 있다.

Photo. 2는 creep시험 도중 미세조직의 변화를 조사하기 위하여 세 시료를 923K에서 117.6MPa의 응력을 가하여 creep시험하였을 때의 미세조직을 투과전자 현미경에 의해 나타낸 것이다. 세 시료 모두 마르텐사이트 라스는 완전히 붕괴되어 있지만 Ni함량 변화에 따른 기지조직의 뚜렷한 차이는 인식되지 않는다. 그러나 creep시험한 시료에서도 Ni함량이 많을수록 석출되는 탄화물의 량은 적어지고 있음을 알 수 있다.

이상의 미세조직 관찰결과, Ni함량 증가에 따른 기지조직의 뚜렷한 차이는 없지만 석출되는 탄화물의 양은 적어지고 있으며, 주로 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물이 석출되고 있음을 알 수 있다.

3.2 탄화물의 석출량, 크기 및 분포변화

Photo. 3은 세 시료를 1033K에서 10.8ks 템퍼링 후 923K에서 3600ks 시효처리 하였을 때 얻은 미세조직을 주사전자현미경에 의해 나타낸 것이다. Ni의 첨가량이 증가할수록 석출되는 탄화물의 양이 적어지고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 관계를 보다 정량적으로 조사하기 위하여 Photo. 3의 시료를 화상분석 시험하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, Ni함량이 많을수록 석출되는 탄화물의 단위면적당 입자수가 적어지고 있을 뿐만 아니라, 입자 크기 또한 적어지고 있음을 알 수 있다.

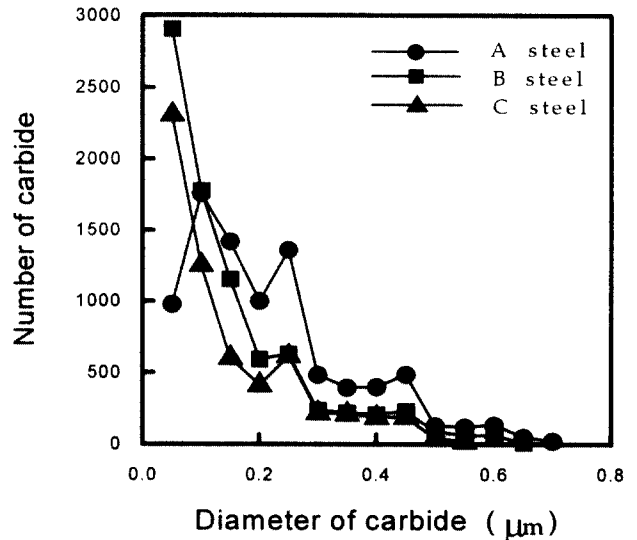


Fig. 1 Effect of Ni contents on the relationship between diameter and number of carbide in specimen aged at 923K for 3600ks

Fig. 2는 Ni함량 변화가 석출물의 면적분율 및 추출잔사량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 1의 시료를 사용하여 Ni함량 변화에 따른 석출물의 면적분율 및 추출잔사량을 조사하여 나타낸 것이다. Ni함량이 증가할수록 석출물의 면적분율과 추출잔사량이 적어지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Ni함량이 증가할수록 석출되는 탄화물의 양이 적을뿐만 아니라 단위면적당 입자수가 적고 또한 입자크기가 작아지는 이유는 Ni은 페라이트내 탄소의 고용도를 증가 시키기 때문에 상대적으로 석출되는 탄화물의 양이 적어지기 때문이다.

Photo. 4는 Ni함량이 다른 세 시료를 템퍼링 후

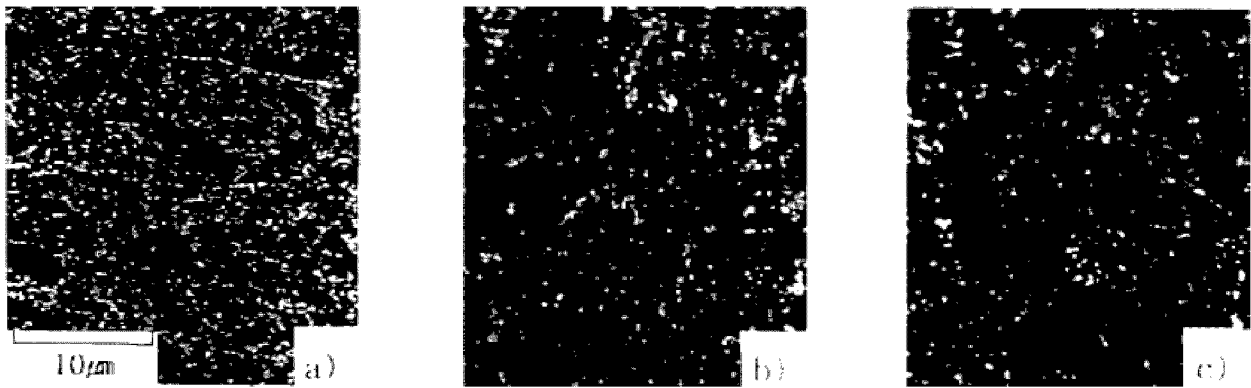


Photo. 3 SEM micrographs of ferritic heat resistant steels aged at 923K for 3600ks after tempering at 1033K for 10.8ks. a) A steel b) B steel c) C steel

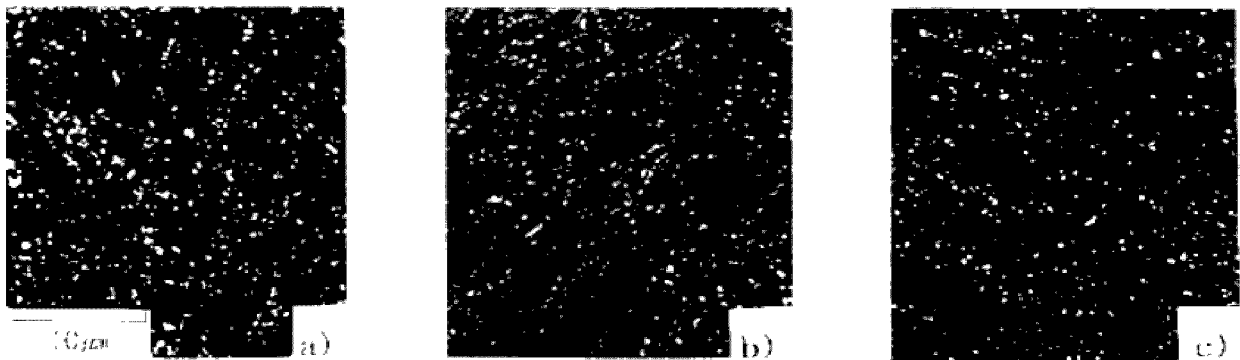


Photo. 4 SEM micrographs of ferritic heat resistant creep-ruptured at 923K under the applied stress of 117.6MPa. a) A steel b) B steel c) C steel

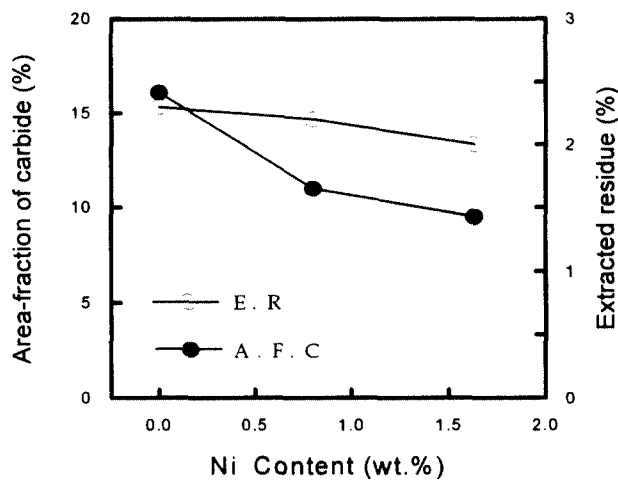


Fig. 2 Effect of Ni contents on the area-fraction and extracted residue of carbide in specimens aged at 923K for 3600ks

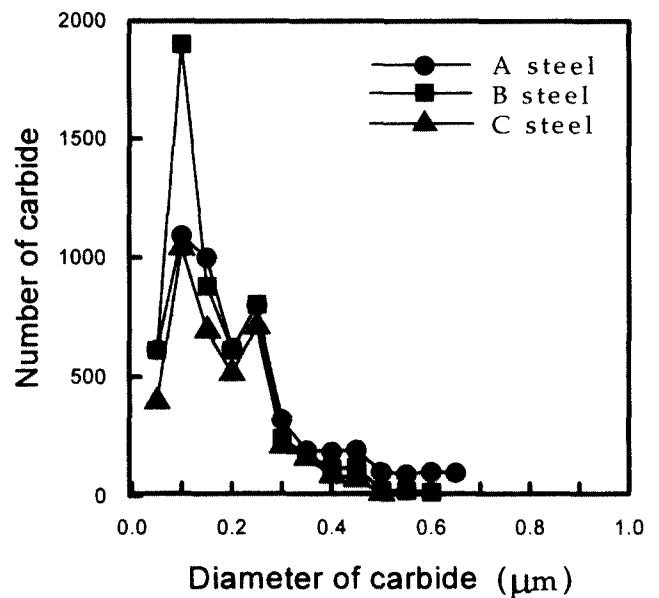


Fig. 3 Effect of Ni content on the relationship between diameter and number of carbide obtained in specimen tested creep rupture at 923K under the applied stress of 117.6MPa

923K에서 117.6MPa의 응력으로 Creep시험하였을 때 과단된 시료의 미세조직을 주사전자 현미경에 의해 나타낸 것이다. Creep시험한 시료에서도 템퍼링 처리후 시효처리한 시료에서와 동일하게 Ni

함량이 증가할수록 탄화물의 석출량이 적어질뿐만 아니라 단위면적당 입자수가 적어지고 있음을 알 수 있다.

이 관계를 보다 상세히 조사하기 위하여 Photo. 4의 시료를 화상분석시험하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 Ni함량이 증가할수록 탄화물 입자의 크기가 적어지고 있을 뿐만 아니라 동일 크기의 입자에서도 단위면적당 입자수가 적어지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Photo. 4의 시료에서 얻은 탄화물의 면적분율 및 전해추출 추출잔사량을 Ni함량 변화에 대해 나타낸 것이다. Ni함량이 증가할수록 탄화물의 면적분율과 추출잔사량이 감소하고 있음을 알 수 있다.

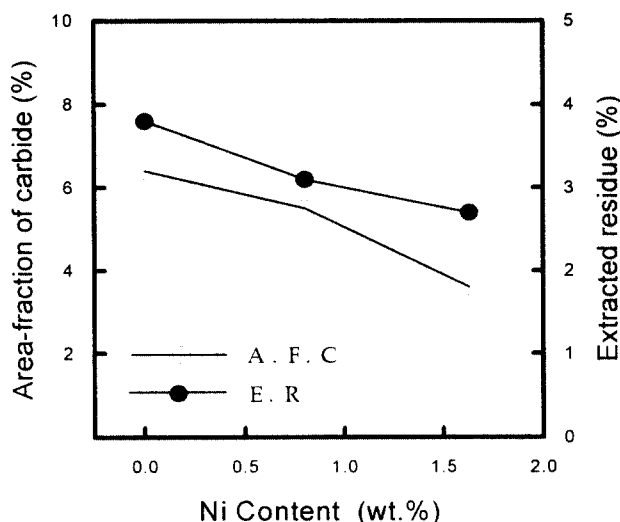


Fig. 4 Effect of Ni content on the area-fraction and extracted residue of carbide in specimens creep-ruptured at 923K under the applied stress of 117.6MPa

이와 같은 이유 역시 Ni함량이 증가하면 페라이트내 고용되는 C량이 증가하는데 기인되어 상대적으로 탄화물 석출이 적어지기 때문이라 생각된다¹²⁾.

이상의 결과로부터 첨가되는 Ni량이 증가할수록 석출되는 탄화물의 양이 적어질 뿐만 아니라 단위면적당 입자수도 적어지고 있음을 알 수 있다. 한편, 본 실험에서 사용된 시료의 경우 추출잔사량을 X선 회절 시험에 의해 분석한 결과 주로 $M_{23}C_6$ 형 탄화물에 소량의 M_2C 형 탄화물이 석출되고 있지만, 라베스상은 석출되지 않았다.

3.3 고온인장 및 Creep파단 특성

Fig. 5는 Ni함량이 다른 세 시료를 퀴칭 후 템

퍼링 처리한 다음 873K에서 인장시험 하였을 때 얻은 인장 및 항복강도와 연신율을 나타낸 것이다.

Ni함량이 증가함에 따라 인장 및 항복강도는 감소하고 연신율은 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 퀴칭 후 템퍼링처리한 다음 923K에서 1800ks 시효처리한 Ni함량이 다른 세 시료를 873K에서 인장시험 하였을 때 얻은 인장 및 항복강도와 연신율을 나타낸 것이다. 템퍼링 처리한 시료와 동일한 경향으로 Ni함량이 증가할수록 인장 및 항복강도는 감소하고 연신율은 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 5와의 비교로부터 퀴칭

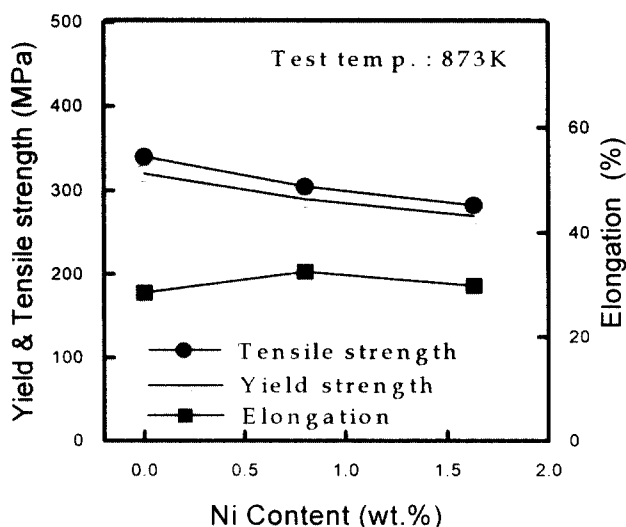


Fig. 5 Effect of Ni content on the tensile properties obtained by tensile testing at 873K of specimens tempered at 1033K for 10.8ks

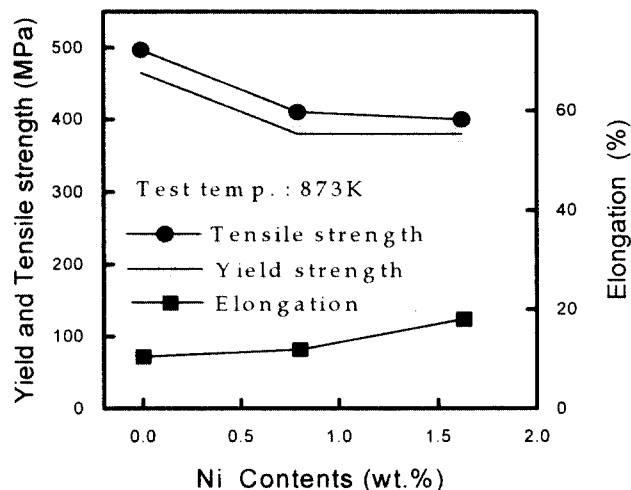


Fig. 6 Effect of Ni content on the tensile properties obtained by tensile testing at 873K of specimens aged at 923K for 1800ks

후 템퍼링 처리한 시료에 비해 퀴칭한 다음 템퍼링 처리후 시효처리한 시료가 인장 및 항복강도가 높고 연신율은 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 Ni함량이 증가하면 강도가 낮아지고 연신율이 증가하는 이유는 Photo. 1과 3 및 Fig. 1 등의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 Ni함량이 증가할수록 석출물의 양이 적을뿐만 아니라 단위면적당 입자수가 적기 때문이다. 또한 퀴칭 후 템퍼링 처리한 시료에 비해 퀴칭한 다음 템퍼링 처리후 시효처리한 시료의 경우가 강도가 높고 연신율이 낮은 이유는 템퍼링 처리 후 시효처리한 시료가 템퍼링 처리만을 한 시료에 비해 석출되는 탄화물의 양이 많을 뿐만 아니라 단위면적당 입자수가 많아 석출강화에 의한 효과가 더 크기 때문이다¹²⁾.

Fig. 7은 Ni함량 변화가 Creep특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 세 시료를 템퍼링 후 873K에서 196MPa의 조건하에서 Creep시험하였을 때 얻은 Creep 곡선을 나타낸 것이다. Ni이 첨가되지 않은 A시료의 경우가 시험시간이 1080ks가 되어도 파단 되지 않는 정상Creep 속도가 가장 늦은 것을 알 수 있다. 이에 반하여 1.7%의 Ni이 첨가된 C시료의 경우는 정상Creep 영역이 좁고, 또한 정상Creep 속도가 가장 빠른 것을 알 수 있다. 한편, 이때 얻어진 각 시료의 최소 Creep 속도는 각각 A 시료가 1.9×10^{-9} /s B시료가 1.1×10^{-8} /s, C시료가 1.5×10^{-7} /s로서 Ni함량이 증가함에 따라 현

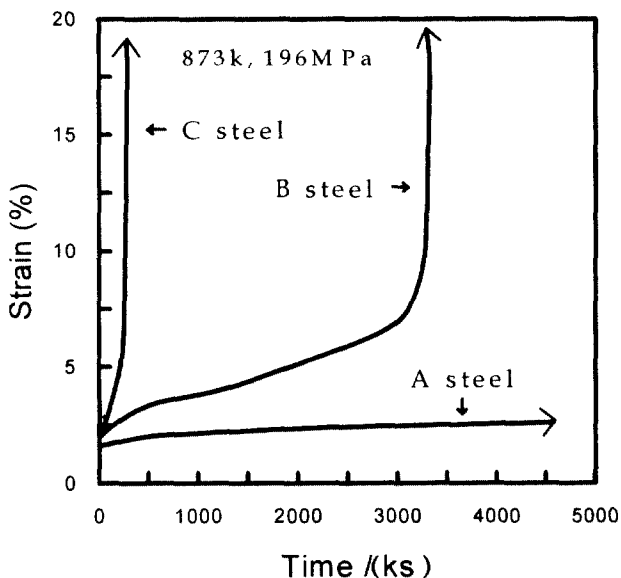


Fig. 7 Effect of Ni content on the tensile properties obtained by tensile testing at 873K of specimens aged at 923K for 1800ks

저하게 Creep파단 시간이 짧아지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Creep파단 시간에 미치는 Ni의 영향을 알아보기 위하여 1033K에서 10.8ks 템퍼링 한 시료를 923K 온도에서는 117.6MPa 및 873K 온도에서는 196MPa의 조건으로 Creep시험하였을 때 얻은 Creep파단 시간을 Ni함량 변화에 대해 나타낸 것이다. Creep 시험온도 및 응력크기에 관계없이 Ni함량이 증가함에 따라 Creep파단 시간이 빠른 속도로 감소하고 있음을 알 수 있다.

이처럼 Ni함량이 증가할수록 정상Creep영역이 좁아지고, Creep파단 시간이 짧아지는 것은 Fig. 1~4 및 Photo. 3, 4 등에서 알 수 있는 바와 같이 Ni함량이 증가하면 석출되는 탄화물의 양이 적을 뿐만 아니라 단위면적당 입자수가 적어지는데 기인되어 석출강화효과가 적기 때문이라 생각된다¹²⁾.

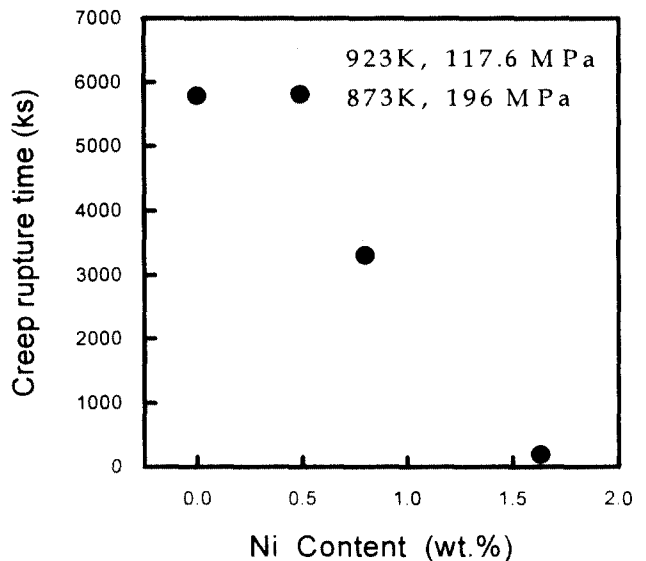


Fig. 8 Effect of Ni content on the creep rupture time of specimens tempered at 1033K for 10.8ks

4. 결론

9Cr 페라이트강에서 라베스상 생성을 억제하기 위해 Mo량을 낮추는 대신에 W를 1.7% 첨가한 강에 Ni의 함량을 달리 첨가한 다음 이 재료의 고온강도 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ni의 첨가량이 증가할수록 탄화물의 석출량이 감소하였고 또한 단위면적당 입자수도 적을뿐만 아니라 입자 크기도 작게 나타났다. 한편, 본 강에서 템퍼링 및 시효처리에 의해 석

출되는 석출물은 주로 $M_{23}C_6$ 형 탄화물에 소량의 M_2C 형 탄화물이 석출되지만, 장시간 시효에서도 라베스상은 석출되지 않았다.

- 2) Ni함량이 증가할수록 석출되는 탄화물의 양이 작아질뿐만 아니라 단위면적당 입자수가 적어지는데 기인되어 강도는 낮아지고 연신율은 높게 나타났다. 또한 템퍼링처리 후 시효처리한 시료가 템퍼링 처리한 시료에 비해 강도는 높고 연신율은 낮게 나타났다.
- 3) Ni함량이 증가함에 따라 석출되는 탄화물의 양이 작아질뿐만 아니라 단위면적당 입자수가 적어지는데 기인되어 인장강도 및 항복강도는 감소하지만 연신율은 증가하였고, Creep 강도 및 Creep 파단 시간은 감소하였다.

11. A. Iseda, Y. Sawaraggi, S. Kato and F. Masuyama: 5th Inter. Conf. Creep of Mat., Lake Buena Vista, usa pp. 389~397, 1992
12. 강창룡, 이종문, 이규현, 이문용, 성장현: “발전 플랜트용 9Cr페라이트 내열강의 미세조직과 강도특성,” Vol. 13, N.1, p. 27, 2000

참고문헌

1. 朝倉建太郎, 藤田制夫: Co添加した9Cr鋼の機械的特性,” 學振 123 研究報告, 26, 1, p. 11, 1987
2. 日刊工業新聞社: “超耐熱合金,” 金屬系新素材, p. 161, 1986
3. 伊勢田敦量, 高部 木義, 山二光: “ボイラ用11Cr-2W-0.4Mo-Cu系鋼のクリーブ破斷強度,” CAMP-ISIT, 6, p. 1642, 1993
4. Y. Hosoi, N. Wade, S. Kunimitsu and T.Urita: J. of Nuclear Materials, 141~143, p. 461, 1986
5. C. Y. Kang, N. Misawa, J. H. Hwang, K. Miyahara: “Precipitation Behaviors of Laves Phase in 10%Cr-Mo Ferritic Alloy,” Proc. 2th Inter. Conf. on Microstructure and Function of Materials, Tokoy, Japan, pp. 37~40, 1996
6. 朝倉建太郎, 田制夫, 渡辺久: “V, Nb添加9%Crフェライト内熱鋼のクリーブ破斷強度,” 鐵と鋼, Vol. 74, p. 2001, 1988
7. 伊勢田敦量, 淇木表淳, 増山不二光: Cu添加12Crフェライト系 内熱鋼の熱間加工性に及ぼすCrとNi影響,” 材料 とプロセス, 6, p. 710, 1993
8. 小田克郎, 藤田利夫: 鐵 と 鋼 Vol. 71, p. 1346, 1985
9. 劉興陽, 藤田利夫: “高強度9Cr内熱鋼の機械的性質に及び微細組織に及ぼすWの影響,” 鐵と鋼 Vol. 73, p. 1034, 1987
10. F. ABE, H. Araki, T. Noda and M. Okada: J. of Nuclear Materials, 155-157, pp. 656~661, 1988