

초초임계압 발전용 소재의 장시간 열처리에 따른 미세조직 변화와 기계적 특성의 상관관계 연구

주성욱* · 유정훈* · 신기삼*,**† · 허성강*,** · 이재현*,** · 석진익*** · 김정태*** · 김병훈***
*창원대학교 재료공학과
**창원대학교 금속재료공학과
***두산중공업

A Study on Correlation of Microstructural Degradation and Mechanical Properties of 9-12%Cr-Steel for Ultra-Super Critical Power Generation

Sungwook Joo*, Junghoon Yoo*, Keesam Shin*,**†, Sung Kang Hur*,**, Je-Hyun Lee*,**, Jin Ik Suk***, Jeong Tae Kim*** and Byung Hoon Kim***

*Dept. of Materials Science and Engineering

**Dept. of Metallurgy and Materials Science, Changwon, 641-773, Korea

***Doosan Heavy Industries & Construction Co., LTD. Changwon, 641-792, Korea

(2004년 10월 13일 받음, 2004년 12월 20일 최종수정본 받음)

Abstract For the good combination of high-temperature strength, toughness and creep property, 9-12% chromium steels are often used for gas turbine compressors, steam turbine rotors, blade and casing. In this study, the correlation of microstructural evolution and mechanical properties was investigated for the specimens heat-treated at 600, 650 and 700°C for 1000, 3000 and 5000 hrs. The microstructure of as-received specimen was tempered martensite with a high dislocation density, small sub-grains and fine secondary phase such as $M_{23}C_6$. Aging for long-time at high temperature caused the growth of martensite lath and the decrease of dislocation density resulting in the decrease in strength. However, the evolution of secondary phases had influence on hardness, yield strength and impact property. In the group A specimen aged at 600°C and 650°C, Laves phase was observed. The Laves phase caused the increase of the hardness and the decrease of the impact property. In addition, the abrupt growth of secondary phases caused decrease of the impact property in both A and B group specimens.

Key words 9-12%Cr-steel, ultra-super critical power generation, laves phase.

1. 서 론

화력발전소에서 고온·고압에 직접 노출되는 블레이드의 1, 2단에 사용되는 소재는 고온 및 상온에서 우수한 물성이 확보되어야 한다.^{1,2)} 종래에 개발된 12%Cr강에서는 증기의 온도가 상승하면 고온 크리프 파단 강도가 급격하게 저하되기 때문에 593°C 이상의 초초임계조건에서는 사용하기가 곤란하다. 593°C 이상의 초초임계 조건에서 우수한 기계적 특성을 유지하기 위해서는 상온에서 뿐만 아니라 고온에서의 기지조직 및 제2상의 제어를 통한 우수한 기계적 특성을 유지할 수 있는 적합한 소재의 개발이 요구 된다.³⁻⁸⁾ 현재 초초임계압 발전소에 적

용하기 위한 소재로 9-12%Cr강에 대한 연구가 다양하게 진행되어 유럽과 일본을 중심으로 산업에 적용되고 있으며, 국내에서도 소재의 국산화를 위하여 많은 연구가 진행되고 있는 중이다.

9-12%Cr강은 전형적인 tempered martensite의 기지조직을 나타내며, 대표적으로 형성되는 제2상으로는 $M_{23}C_6$ type 탄화물과 Laves phase가 있다. 특히 $M_{23}C_6$ type 탄화물은 as-received 상태에서 흔히 관찰되어지는 탄화물로 취성이 크며, 고온의 환경 하에서 grain-boundary와 martensite의 lath 경계에 성장하여 기계적 물성을 저하시키는 요인으로 작용하는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 따라서, 9-12%Cr강에 Boron을 첨가하여 $M_{23}C_6$ type 탄화물의 빠른 조대화를 방지하여 기계적 특성을 향상시키는 방법도 알려져 있다.⁴⁾ 또한, Laves phase[(Fe,Cr)₂(Mo,W)]는 열화

†E-Mail : keesam@changwon.ac.kr

에 따라 형성되는 금속간 화합물로 고온에서의 크리프 파괴시간을 단축시키는 역할을 하는 것으로 통상적으로 보고되고 있으며, 특히 고Cr강에 Mo나 W를 첨가하면 고용경화 효과에 의해 크리프강도 및 기계적 특성은 향상되나, Laves phase가 석출되면서 고용강화 효과가 떨어지는 것으로 나타나고 있다.^{5,6)} 그러나, Boron-doped같은 특별한 조건에서는 Laves phase가 석출경화를 일으켜서 크리프강도의 증가를 일으킬 수도 있으며, 이러한 경우에는 크리프시험 중 첨가원소가 Laves phase의 성장을 억제하여 석출경화효과를 일으킴에 따라 크리프 특성이 향상된다.⁷⁾

본 연구에서는 초초임계 화력발전소의 블레이드에 적용될 9-12%Cr강에서의 장시간 열처리에서 열처리 온도와 시간 및 첨가원소에 따른 미세조직 및 기계적 특성간의 상호연관성의 비교 분석을 통하여 초초임계 발전소재의 열화거동과 기계적 물성과의 연관성, 수명평가 및 연장, 미세조직제어의 데이터 및 소재설계 자료를 마련하고자 하였다.

2. 실험 방법

9-12%Cr강에서의 열화에 따른 미세조직과 기계적 특성과의 연관성을 규명하기 위하여 두산중공업(주)에서 합금설계 및 열처리하여 제조된 "A"와 "B"강종을 사용하였으며, 각 시편의 화학조성은 Table 1과 같다. 각 시편은 1120°C에서 담금질 처리 후 570°C와 650°C에서 뜨임처리 하는 싸이클로 표준열처리 하여 tempered martensite조직을 형성하였다. 표준 열처리 후 시편을 각각 600, 650, 700°C에서 1000, 3000, 5000시간동안 등온 열처리하여 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM) 및 에너지분산분광분석기(EDS)로 미세조직 및 결정구조, 국부영역 성분분석을 행하고, 로크웰 경도시험과 인장시험

및 상온 충격시험을 통하여 미세조직과 기계적 성질과의 상관관계를 연구하였다.

기지조직을 비롯한 일반적인 석출상의 SEM조직관찰은 Vilella's reagent로 에칭하여 관찰하였으며, Laves phase의 분포 및 분율측정은 polishing과정을 거친 후 에칭처리 없이 SEM의 Back Scattered Electron(BSE)을 이용하여 관찰하였다. TEM관찰은 acetic acid 95% + perchloric acid 5%의 용액에서 14°C, 30 V의 조건하에서 twin jet polishing법으로 thin film을 제작하여 관찰하였다. 경도측정은 Rockwell hardness tester로 150 kg의 하중 하에서 C-scale(diamond cone)의 조건하에서 측정하였으며, 인장시험은 Instron사의 model 5585P6436기종으로 ASTM 시험규격 A370-03, E6-04에 의거하여 상온(18~32°C)에서 측정되었다. 또한, 충격시험은 Tinius Olsen사의 model 74로 Charpy 충격시험을 ASTM 시험규격 A370-03, E23-02에 의거하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SEM 미세조직

Fig. 1(a)-(c)는 강종 A에서의 각각의 열처리 조건에서 관찰한 SEM조직사진이며, Fig. 2(a)-(c)는 강종 B에서의 조직사진이다. A, B두 강종 모두 as-received 시편은 prior-austenite grain boundary(PAGB)와 martensite lath가 나타나는 전형적인 tempered martensite 조직이며,²⁾ 고온·장시간으로의 열처리에 따라 초기의 tempered martensite 조직에서 lath의 경계가 불분명해지고 있는 것으로 나타났다. 또한 A강종에서는 600°C와 650°C에서 열처리된 시편에서 기지보다 아주 밝게 관찰되는 제2상이 나타났으며, 700°C에서 열처리한 시편에서 ~1 μm 크기의 제2상이 주로 PAGB에서 나타나는데, EDS분석을 통

Table 1. Chemical composition of specimen(wt%).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	N	B	Fe
A	0.15	0.15	0.45	0.75	10.50	1.00	1.10	0.20	0.08	0.055	tr.	Bal.
B	0.18	0.15	0.30	0.15	9.35	1.55	tr.	0.26	0.06	0.015	0.0035	Bal.

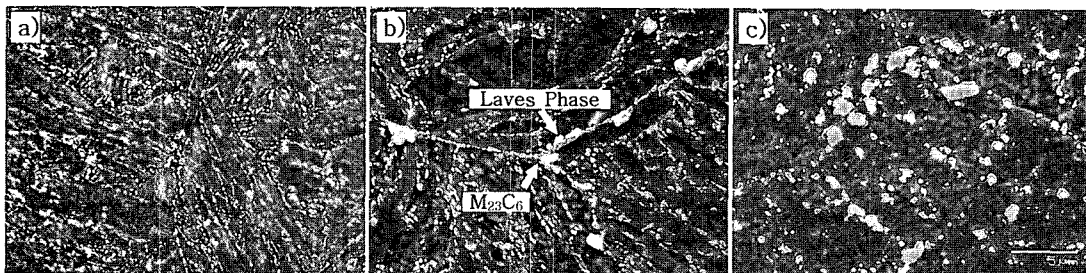


Fig. 1. SEM microstructures of group A of a) as-received, b) heat-treated for 3,000 hrs at 650°C and c) heat-treated for 5,000 hrs at 700°C.

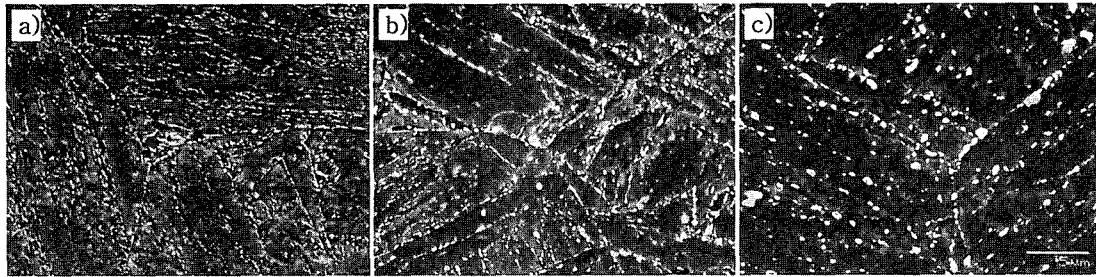


Fig. 2. SEM microstructures of group B of a) as-received, b) heat-treated for 3,000 hrs at 650°C and c) heat-treated for 5,000 hrs at 700°C.

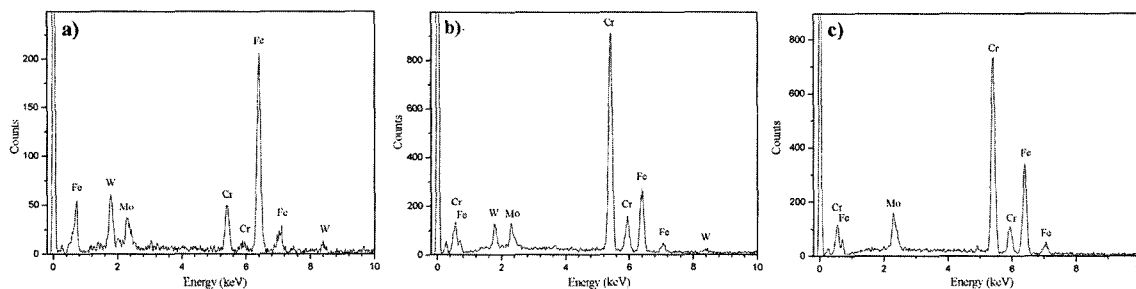


Fig. 3. EDS spectras of a) Laves Phase, b) Cr,Mo,W-rich second phase of group A and c) Mo-rich second phase of group B.

Table 2. Area fraction of Laves phase of group A steels.

temp.	time	600°C	650°C
	1,000 hrs	0.90%	0.92%
	3,000 hrs	2.17%	1.33%
	5,000 hrs	1.71%	1.70%

하여 밝게 관찰되는 제2상은 Fe-W-Mo를 주성분으로 하는 Laves phase이며(Fig. 3(a)),⁹⁾ PAGB에서의 제2상은 Cr-Mo-W-Fe가 주성분인 $M_{23}C_6$ type의 탄화물임을 알 수 있었다(Fig. 3(b)).⁸⁾ B강종에서는 A강종에서 관찰되는 Laves phase는 관찰되지 않았으며, PAGB를 따라서 $\sim 1 \mu m$ 크기의 Cr-Fe-Mo를 주성분으로 하는 $M_{23}C_6$ type의 탄화물이 형성되는 것으로 나타났다(Fig. 3(c)).^{12,13)}

Table 2는 비교적 정밀한 Laves phase 분율을 측정하기 위해 SEM의 Back Scattered Electron(BSE) 영상의 분석을 통해 측정한 결과이다.¹⁰⁾ 650°C에서 열처리한 시편에서는 시간에 따라 점차적으로 증가하여 5000시간 열처리한 시편에서는 약 1.7% 정도까지 증가하였으며, 600°C에서 3000시간 까지는 분율이 급격히 높아지지만 3000시간 이후에는 그 증가의 폭이 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 600°C에서 열처리할 때 3000시간 까지는 Laves phase의 생성이 활발하지만 그 이후의 시간에서는 성장이 감소하는 경향에 의한 것으로 보인다.

3.2 TEM 미세조직

Fig. 4와 5는 각각 TEM으로 관찰한 강종 A와 B의

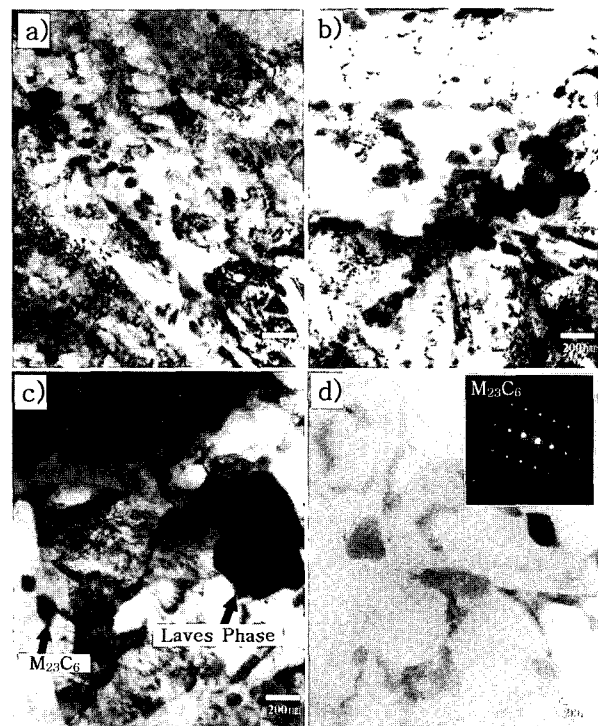


Fig. 4. TEM images and SADP of group A of a) as-received, b) heat-treated for 1000hrs at 600°C, c) heat-treated for 3,000 hrs at 650°C and d) heat-treated for 5,000 hrs at 700°C.

조직으로 두 시료가 거의 유사한 기지조직의 미세구조를 가지고 있으며, as-received 시료에서는 martensite lath가

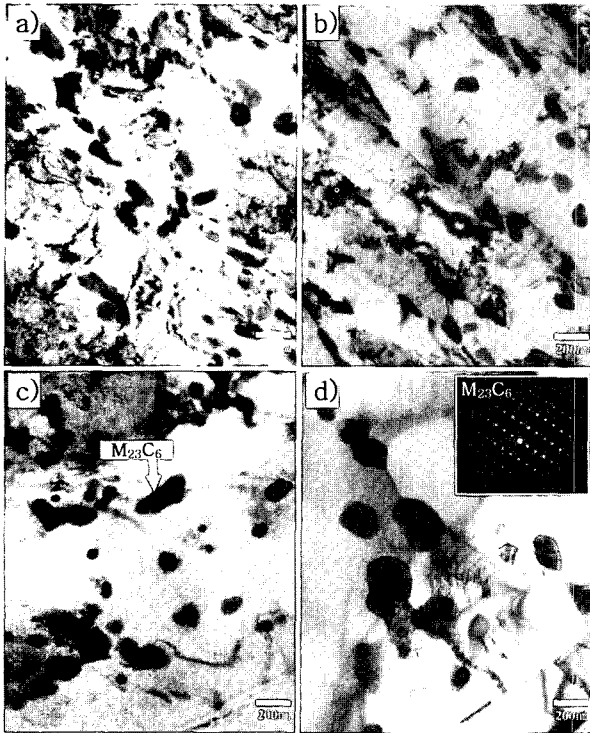


Fig. 5. TEM images and SADP of group B of a) as-received, b) heat-treated for 1,000 hrs at 600°C, c) heat-treated for 3,000 hrs at 650°C and d) heat-treated for 5,000 hrs at 700°C.

뚜렷하게 나타나며, lath 내부는 매우 높은 전위밀도를 가지고 있는 전형적인 tempered martensite 조직으로 열처리 조건이 고온·장시간화 됨에 따라 martensite lath 내부에 전위밀도가 점차 줄어들고, martensite lath의 폭은 넓어지며, martensite가 존재하지 않는 lath-free 영역이 넓어지는 것으로 나타났다.¹⁴⁾ 700°C에서 열처리 시 1000 시간 유지 시편에서부터는 martensite lath가 등방성의 형태를 가진 sub-grain으로 변화되며, 이러한 sub-grain은 열처리 시간이 장시간 지속됨에 따라 존재하는 빈도수가 높아지는 것으로 나타났다.

A강종에서의 제2상의 거동을 살펴보면 as-received시편에서는 50 nm 이하의 제2상들이 주로 PAGB와 lath boundary를 따라서 편석되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이들 석출상은 열처리조건의 고온·장기화됨에 따라서 성장하여 700°C에서 5000시간동안 열처리한 시편에서는 200 nm 정도의 크기를 가진 제2상이 나타나는데, EDS 분석결과 SEM에서 관찰되었던 Cr-Mo-W을 주성분으로 하는 $M_{23}C_6$ type의 탄화물임을 알 수 있었다. 또한, SEM 관찰결과와 마찬가지로 600°C와 650°C의 열처리 온도에서는 Laves phase가 생성되고 시간에 따라서 성장되는 것으로 나타나고 있다. 강종B의 경우(Fig. 5) SEM에서 관찰되었던 Cr-Fe-Mo를 주성분으로 하는 $M_{23}C_6$ type의 탄화물이 주로 관찰되었으며, 이러한 $M_{23}C_6$

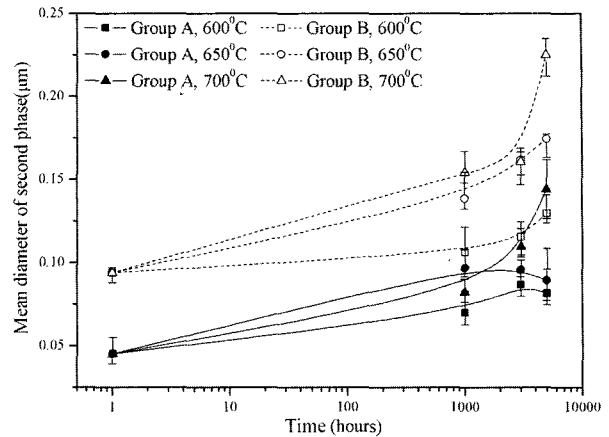


Fig. 6. Mean diameter of second phase.

type 탄화물의 거동은 A강종에서와 유사한 형태로 성장하고 있지만, A강종과 비교하여 제2상의 석출빈도가 높은 것으로 관찰되었으며, 크기 또한 A강종보다 크게 나타나 700°C에서 5000시간동안 열처리한 시편에서는 300 nm 이상의 크기를 가지는 석출물도 관찰되었다. A, B 각각의 강종에서 관찰되었던 $M_{23}C_6$ type 탄화물은 제한시야회절편 분석에서 동일한 결정구조로 나타났으며, 이는 일반적으로 알려진 $M_{23}C_6$ type 탄화물의 결정구조와 잘 일치하고 있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4(d), Fig. 5(d)).^{8,12)}

제2상에 대한 평균지름의 변화는 각각의 시편을 영상 분석기를 이용하여 측정하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다.^{15,16)} As-received 시편에서는 A강종은 45 nm, B강종에서는 94 nm로 B강종에서 제2상의 크기가 크게 나타나고 있으며 열화가 진행되면서 A, B 두 강종 모두에서 600°C와 650°C에서 열처리한 시편에서는 크기 변화가 거의 없거나 약간의 성장이 있는 것으로 나타나는 반면 700°C에서 열처리한 시편에서는 급격하게 성장하고 있는 것으로 나타나고 있다.

3.3 경도

경도시험을 통하여 측정된 각 시편의 경도값을 Fig. 7에 나타내었다. 그래프의 X축은 Tempering Parameter (Larson-Miller Parameter):T.P로 T.P는 장시간 열처리에서 열처리 온도와 시간 두 조건을 모두 고려하여 tempering 정도를 나타내는 수치로 특수한 경우를 제외한 대부분의 철강 재료에서 T.P는 다음의 식 (1)에 의하여 결정할 수 있다.

$$T.P. = (273+T)\{20+\log(t)\} \quad (1)$$

(T: 열처리 온도, t: 열처리 시간)

Fig. 7에서 B강종은 T.P에 따라 경도가 거의 직선적

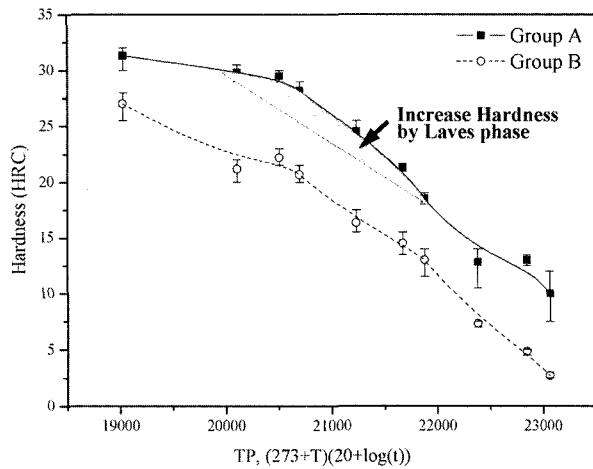


Fig. 7. Rockwell hardness test results.

으로 변화하고 있지만, A강종에서는 T.P.가 20,000~22,000부근에서 경도값의 증가가 나타나고 있다. 경도값의 증가가 나타나는 부분은 600°C와 650°C에서 열처리한 시편으로 SEM관찰 결과에서 Laves phase가 관찰되어지는 시편과 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 A시편에서 증가된 경도는 Laves phase에 기인된 것으로 사료된다.

3.4 인장강도

Fig. 8은 인장시험 결과이다. Y축에 나타난 Strength Ratio는 각 시편의 항복강도와 인장강도 값을 as-received 시편의 항복강도와 인장강도 값으로 각각 나누어 normalizing시킨 값이다. Strength Ratio의 변화를 통하여 열화에 따른 항복강도의 감소율과 인장강도의 감소율을 비교하고자 하였는데 항복강도의 감소율이 인장강도의 감소율에 비해 더 급격한 것으로 나타났다. 이는 인장시험 곡선의 근사식인 식 (2);

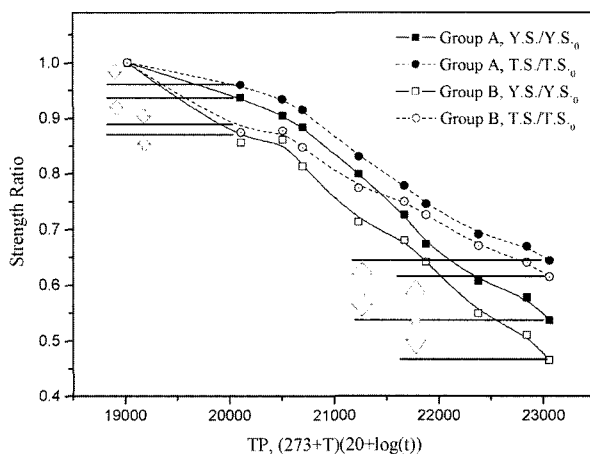


Fig. 8. Tensile test results of group A, B.

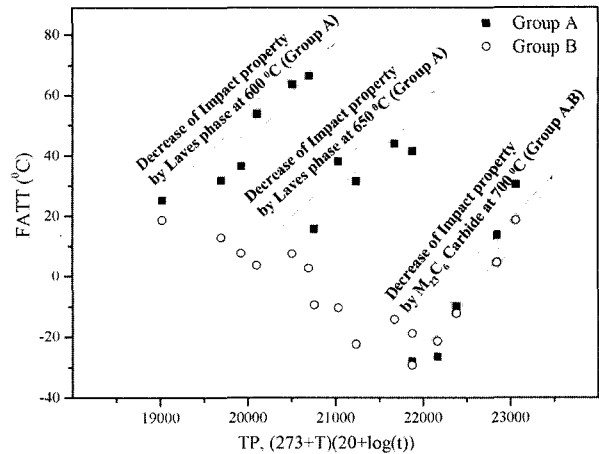


Fig. 9. Impact test results of group A, B.

$$\sigma = K\epsilon^n \quad (2)$$

에서 가공경화지수인 n 의 증가를 간접적으로 나타내고 있다고 할 수 있다. 또한 n 값의 증가는 가공경화의 감소 즉 기지조직 내부의 전위밀도의 감소를 의미하며, 이것은 앞서의 TEM관찰에서 나타난 전위밀도의 감소와 일치한다(Fig. 4, 5).

3.5 충격특성

Fig. 9는 충격시험을 통하여 측정된 연성파괴와 취성 파괴의 천이온도의 T.P.에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 일반적으로 tempered-martensite 조직에서는 열화가 진행됨에 따라 인성이 증가하게 되어 천이온도가 감소되는 현상이 나타난다. 그러나 Fig. 9의 A강종에서 살펴보면 일반적으로 tempered-martensite의 열화에 의한 천이온도 감소현상과는 달리 600°C, 650°C, 그리고 700°C 각각의 열화 온도에 따라 다른 영역으로 천이온도가 증가하는 것으로 나타났다.

A강종에서 나타나는 600°C와 650°C에서 천이온도의 증가는 B강종의 600°C와 650°C에서 측정된 충격시험 결과와 비교하여 볼 때, Laves Phase의 생성 및 성장에 의한 충격특성 저하에 기인된 것으로 판단되어진다. 또한 A, B 두 강종 모두에서 나타나고 있는 700°C에서 열화된 시편의 충격특성 저하는 앞 장에서 거론된 TEM 조직사진 분석을 통해 얻어진 A, B 두 강종의 $M_{23}C_6$ 탄화물의 급격한 성장에 의한 효과로 판단되어진다(Fig. 6).

4. 결 론

본 연구에서는 초초임계 발전소 블레이드에 적용되는 9-12%Cr강에서의 장시간 열처리에 의한 미세조직과 기계적 특성의 변화 및 상호 연관성을 규명하기 위하여

SEM, TEM, EDS를 통한 미세구조의 변화와 경도, 인장시험, 충격시험을 통한 기계적 특성 변화에 관한 분석을 통하여 열화과정의 규명, 수명평가 등을 위한 여러 가지 정량·정성적인 자료를 얻었으며, 미세조직의 거동 및 기계적 물성의 상관관계에서 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- A강종에서는 1.10 wt% 첨가된 W의 영향으로 650°C 이하에서 열화 된 시편에서 Laves phase ($Fe_2(W,Mo)$)가 형성되었으며, 미세하게 분포될 때는 석출경화에 의해서 경도 값의 증가가 나타나지만 조대화 되었을 때는 경도값 증가에 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.
- A, B 각각의 강종에서 나타나는 $M_{23}C_6$ type 탄화물은 같은 결정구조를 가지지만 구성원소가 틀린 것으로 나타났으며, 700°C에서 1000시간 이상 열화 될 때 급격하게 성장하였다. 또한 B강종에서 분량과 성장속도가 더 큰 것으로 나타났다.
- 인장시험결과 열화 조건이 고온·장기화됨에 따라 인장강도의 감소폭에 비해 항복강도의 감소 폭이 커졌으며, 이는 열화에 따른 전위밀도의 감소에 의한 결과로 판단된다.
- A강종의 600°C와 650°C에서 열화 된 시편의 충격 특성 저하는 Laves phase의 형성에 기인된 것이며, 또한 700°C에서 열화 된 A, B강종에서 $M_{23}C_6$ type 탄화물의 급격한 성장으로 충격특성이 저하되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국 산업 기술 재단의 지역 전략 산업 석·박사 연구 인력 양성 사업(PS-213)에 의하여 수행되었습니다. TEM 분석은 부경대 공동실험실습관 및 기초과학지원연구소 부산지원의 TEM을 사용하였으며 이에 감

사 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Kaneko, S. Matsumura, A. Sadakata, K. Fujita, W.-J. Moon, S. Ozaki, N. Nishimura and Y. Tomokiyo, *Materials Science and Engineering A*, **374**, 82 (2004).
2. U. E. Klotz, C. Solenthaler, P. Ernst and P. J. Uggowitzer, M.O. Speidel, *Materials Science and Engineering A*, **272**, 292 (1999).
3. V. Sklenička, K. Kuchačova, M. Svoboda, L. Kloc, J. Burčik and A. Kroupa, *Materials Characterization*, **51**, 35 (2003).
4. F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike and K. Sawada, *Materials Science and Engineering A*, **378**, 299 (2004).
5. Y. Hosoi, N. Wade, S. Kunimitsu and T. Urita, *J Nucl Mater*, **461**, 141 (1986).
6. K. Miyahara, J. H. Hwang and Y. Shimoide, *Scr Metall Mater*, **32**, 1917 (1995).
7. J. Hald, *Steel Res*, **9**, 369 (1996).
8. K. Rodak, A. Hernas and A. Kielbus, *Materials Chemistry and Physics*, **9814**, 1 (2003).
9. M. Yoshinori, T. Kyohei, K. Misaki, M. Masahiko, H. Ryokichi, M. Kazuhiro, A. Tsukasa and I. Toru, *Tetsu-to-Hagane*, **88**(4), 214 (2002).
10. G. Dimmler, P. Weinert, E. Kozeschnik and H. Cerjak, *Materials Characterization*, **51**, 341 (2004).
11. I. Ryuichi, T. Yoichi, F. Kazunari, K. Kazushige and S. Kiyoshi, *Tetsu-to-Hagane*, **89**(6), 699 (2003).
12. K. Yoshikuni, F. D. Brian and M. Malcolm, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **33A**, 2549 (2002).
13. J. Janovec, M. Svoboda and J. Blach, *Materials Science and Engineering A*, **249**, 184 (1998).
14. P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter and A. Czyska-Filemonowicz, *Acta Metallurgica Inc.*, **45**, 4901 (1997).
15. A. Orlova, J. Burčik, K. Kuchačova and V. Sklenička, *Materials Science and Engineering A*, **245**, 39 (1998).
16. M. Hättestrand and H. O. Andrén, *Micron*, **32**, 789 (2001).