

## 가역투자율에 의한 12Cr 페라이트 내열강의 역학적 물성의 열화평가

### Degradation Evaluation of Mechanical Properties for 12Cr Ferrite Heat Resisting Steel by Reversible Permeability

유권상\*<sup>†</sup>, 김민기\*, 남승훈\*, 김정석\*\*

Kwon Sang Ryu\*<sup>†</sup>, Min Gi Kim\*, Seung Hoon Nahm\* and Chung Seok Kim\*\*

초 록 고온, 고압에서 운용되고 있는 설비의 안전성을 평가하기 위해서는 사용시간 동안 열화된 역학물성을 정기적으로 점검하여야 한다. 비파괴적으로 열화된 설비의 역학적 특성을 점검하기 위하여 표면형 프로브(surface type probe)를 사용한 가역투자율 측정방법이 제시된다. 가역투자율 측정방법은 가역투자율이 자기 이력곡선의 미분값임에 근거하고 있다. 가역투자율은 교류 섭동 자기장의 주파수에 동조된 록-인 증폭기로 측정된 탐지코일에 유도된 전압의 제 1 고조파이다. 가역투자율의 침투값은 보자력 영역에서 나타난다. 실험에 사용된 강재는 12Cr 페라이트 내열강으로 700 °C의 등온에서 열처리 시간을 달리한 11개의 시편을 제작하였다. 가역투자율 침투값 사이의 간격(peak interval of reversible permeability: PIRP), 비커스 경도 및 인장강도는 열화가 진행됨에 따라 초기에는 급격하게, 후반에는 완만하게 감소하였다. PIRP가 감소함에 따라 인장강도와 비커스 경도가 선형적으로 감소하였고 이 상관관계를 이용하면 측정된 가역투자율로 12Cr 페라이트 내열강의 열화된 역학적 물성을 비파괴적으로 평가할 수 있다.

주요용어: 12Cr 페라이트 내열강, 표면형 프로브, 교류섭동자기장, 가역투자율 침투값 사이의 간격(PIRP), 열화된 역학적 특성

**Abstract** The integrity of the industrial equipment in use under high temperature and high pressure must be assessed by regularly measuring the degraded mechanical properties during service time. In order to nondestructively monitor the degraded mechanical properties of industrial equipment, a measuring method of the reversible permeability(RP) using surface type probe is presented. The method for measuring the RP is based on that RP is the differential value of hysteresis loop. The RP is exactly the foundation harmonics induced in a detecting coil measured by lock-in amplifier tuned to a frequency of the alternating perturbing magnetic field. The peak of RP is measured around the coercive force. Steel material used in this work was 12Cr ferritic heat resisting steel. The eleven kinds of samples aged during different times under same temperature (700 °C) were prepared. Peak interval of reversible permeability(PIRP), Vickers hardness, and tensile strength measured for the aged samples decreased abruptly for short aging time (below 500 h), but the change became small at a long aging time. Vickers hardness and tensile strength linearly decreased as RIRP decreased, so the degraded mechanical properties of 12Cr ferritic heat resisting steel could be nondestructively evaluated by measuring RIRP.

**Keywords:** 12Cr Ferritic Heat Resisting Steel, Surface Type Probe, Alternating Perturbing Magnetic Field, Peak Interval of Reversible Permeability(PIRP), Degraded Mechanical Properties

## 1. 서 론

최근에 현안문제가 되고 있는 이산화탄소 배출규제를 벗어나는 실효적인 방법은 화력발전소에서 보다 높은 온도와 압력을 사용하는 증기조건으로 효율을 증가시키는 것이다. 유럽, 미국, 일본의 연구기관은 46%의 유효발전효율을 갖는 700°C 급의 advanced ultra super critical(A-USC) 강재를 개발하고 있다[1]. 발전설비의 고효율화를 위해 고온·고압화의 실현이 필수적이며 사용조건에 따라서 발전설비 소재는 크리프 강도, 고온 내산화성 및 내식성 또는 내수소침식 등의 우수한 특성을 필요로 하지만 특히 고온에서의 강도 개선이 무엇보다 중요하다. 고온·고압 하의 열효율 향상을 위해서 기존소재로 널리 쓰이는 저 크롬 페라이트계 강보다도 높은 크리프 강도와 열적 안정성이 요구되는 초초임계압 발전 설비의 보일러와 터빈 등의 개발이 필요하다. 개량형 9Cr-1Mo강의 550~600°C에서의 인장강도는 종래의 9Cr-1Mo강이나 2.25Cr-1Mo강의 약 2배이며, 304 스테인리스강과는 비슷한 값을 가지고 있다[2]. 또한 12Cr강은 개량형 9Cr-1Mo강보다도 고온에서 더 우수한 인장특성을 가지고 있다고 보고되어 있다[3]. 이와 같은 재료의 우수한 고온강도 및 용접성으로 인하여 고 크롬 페라이트계 강이 초초임계압 발전설비의 보일러와 증기 터빈 등에 널리 사용되고 있으며 크리프 강도 및 고온 안전성 향상을 위해 활발한 연구가 진행되고 있다[4-6].

이러한 초초임계압 강이 개발되어도 고온에서 장시간 사용할 경우 다양하고 복잡한 미세조직의 변화로 인해 인장강도 및 경도 등의 기계적 성질이 저하되는 경년열화 현상이 발생하게 된다. 그러므로 발전 설비의 건전성과 안전성을 모니터링하기 위해 무엇보다 미세조직에 대한 이해가 선행되어야 한다. 게다가 발전설비의 손상진단에 관한 기존의 많은 비파괴평가기법 연구들이 보고되고 있다[7-12]. 특히, 강자성체에 있어서 입계, 석출물, 전위 등과 같은 미세조직은 자벽 고착이나 자벽 이동에 중요한 역할을 함으로서 자기적 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 잘 알려져 있다. 이러한 자기적 특성 중 보자력 및 바크하우젠 노이즈는 미소한 미세조직의 변화에도 매우 민감하게 변화하므로 재료의 특성평가 연구에 다양하게 적용되고 있다[13-16].

Shilling과 Soffa는 시효에 따른 미세 석출물의 증가현상으로 보자력이 증가되는 자기적 경화를 보

고하였다[13]. 또한, Yoshino 등은 페라이트만을 포함하고 있는 강에서 보자력은 입계크기의 역수에 비례함을 보고하였다[14]. Park은 자기적 방법 즉, 바크하우젠노이즈, 자기음향방출, 비선형조화파 해석을 통해서 다양한 원자력 구조재료의 비파괴적 평가에 응용하는 것이 가능함을 보고하였다[15]. Jiles는 서로 다른 세 종류의 미세조직(페라이트/펄라이트, 페라이트/베이나이트, 템퍼드 마르텐사이트)을 갖는 고 Cr강의 소성변형을 연구하였다[16]. 특히, Ryu 등은 이미 터빈 로터용 합금의 기계적 물성변화와 1차 고조파에서 구한 보자력을 이용하여 경도와의 상관성을 보고하였고, 자동차용 강판의 인장강도 및 인장강도의 변화를 가역투자율을 측정하여 실험적으로 강도변화와 가역투자율의 경험적인 상관성을 보고한 바 있다[17,18]. 지금까지 많은 연구자들이 저합금강 및 고합금강에 대한 비파괴평가기법에 대한 연구결과를 발표하였지만, 12Cr 페라이트 내열강에 대한 비파괴적 열화 및 잔여수명 평가에 대한 연구는 미진한 상태이므로 이에 대한 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 비파괴적으로 시료의 가역투자율을 측정하고 이를 이용하여 재료의 미세조직변화에 민감한 PIRP를 측정하여 차세대 발전설비인 12Cr 페라이트 내열강의 역학적 물성에 대한 열화 평가법을 제시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

실험에 사용된 강재는 진공유도로 공정을 통하여 제조한 차세대 발전설비 재료인 12Cr 페라이트 내열강으로 화학적 조성은 Table 1에 주어져 있다. 그리고 실제로 열화된 재료의 미세조직과 유사한 미세조직을 갖는 시료를 얻기 위해서 실제 사용온도 610°C보다 높은 700°C에서 인위적으로 등온 열화처리하여 사용하였다. 시험에 사용된 시편은 11가지로 미열화재 시편 1개와 700°C에서 열처리 시간이 각각 25시간, 50시간, 75시간, 100시간, 250시간, 500시간, 1,000시간, 2,000시간, 3,000시간 및 4,000시간인 10개의 시편을 준비하였다. 이 때 소요되는 열화시간은 Larson-Miller parameter에 의하여 결정하였으며, 실제 사용온도와 비교한 열처리 시간은 Table 2와 같다.

Table 1 Chemical composition of 12Cr ferritic heat resisting steel (wt. %)

Alloy Type	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N (ppm)	Co	Cu	Al	Fe
12CrW	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.

Table 2 Determination of aging time at 700°C for equivalent microstructure serviced at 610°C

Aging time at 700°C (h)	25	50	75	100	250	500	1,000	2,000	3,000	4,000
Time served at 610°C (h)	3,790	8,140	12,710	17,470	47,930	102,910	220,943	474,356	740,900	1,018,420
Larson-Miller parameter	20,820	21,113	21,284	21,406	21,793	22,086	22,379	22,672	22,843	22,965

Table 3 Variation in microstructural features of thermal aged 12Cr ferritic heat resisting steel

Aging time at 700 °C (h)	0	25	50	75	100	250	500	1,000	2,000	3,000	4,000	
No. of precipitate, N (count/ $\mu\text{m}^2$ )		6.6	6.5	5.3	4.8	4.1	3.5	3.1	2.1	1.6	1.4	1.4
Size of precipitate, d (nm)		95	96	101	109	118	122	152	191	210	221	222

## 2.2. 경도 및 인장강도 측정

경도측정용 시험편으로는 10 mm × 10 mm × 10 mm 크기의 정육면체 형상의 시료를 사용하였다. 경도측정을 용이하게 하기 위해 시험면을 100 번부터 2,000번까지 SiC 연마지로 순차적으로 연마한 후 0.05  $\mu\text{m}$ 의 알루미나 파우더를 사용하여 경면 제작하였다. 경도시험은 마이크로 비커스 경도시험기(Shimadzu Co., HMV-2)를 사용하였으며 시험하중은 1 kgf로 하였고 하중부하시간은 15초로 하였다. 경도측정은 상온에서 각 시험편에 대해서 10회씩 실시하였으며 압입으로 인한 표면소성변형의 영향을 최소화하기 위해서 경도측정위치는 압입자극 대각선 길이의 10배 이상 떨어지도록 하였다. 인장강도는 게이지 중심부의 폭이 6.35 mm, 표점거리 32 mm인 dog-bone형의 판상 시험편을 가공하여 ASTM E8 규격에 준하여 100 kN 용량의 만능재료 시험기(MTS 810)를 사용하여 인장속도 10<sup>-3</sup> m/s로 측정하였다.

## 2.3. 미세조직 측정

주사 전자 현미경을 사용하여 미세조직의 형상 및 석출물의 분포를 관찰하였다. 각 시편은 SiC 연마지를 사용하여 100번부터 2400번까지 연마하였다. 최종 연마는 다이아몬드 현탁액을 이용하여

0.6  $\mu\text{m}$  까지 미세 연마하여 경면을 만든 후 에칭시약(에탄올 100 ml + 황산 5 ml + 피크릭산 4 g) 용액에 약 120초 정도 담그고 부식시킨 뒤 깨끗이 세척하여 최종 시편을 준비하였다. 석출물의 이차전자(secondary electron), 후방산란전자(back scattered electron) 이미지 및 에너지 분산 분광기(energy dispersive spectroscopy) 분석을 수행하였다. 주사 전자현미경 관찰결과로부터 열화시간에 따른 석출물의 크기 분포를 정량적으로 측정하였다. 석출물은 약 1,000 여 개의 석출물에 대해 이미지 분석기를 사용하여 단위면적당 개수와 평균크기를 통계적이고 정량적으로 분석하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

## 2.4. 가역투자를 측정장치

직류자기장에 교류섭동자기장을 인가해 주면 Fig. 1과 같이 주사화 곡선은 부차화 곡선을 따라 변화하고, 이때 자속밀도와 인가자기장의 미소변화비가 증분투자율 ( $\mu_{\Delta} = \Delta B / \Delta H$ ) 이다. 특히,  $\Delta H$ 가 0으로 접근할 때 즉,  $\mu_{rev} = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \Delta B / \Delta H$ 일 때

가 가역투자율이 된다[18]. 그리고 가역투자율 침투값 간의 간격(peak interval of reversible magnetic permeability, PIRP)을 측정함으로써 강의 열화 및 잔여수명을 비파괴적으로 평가할 수 있다[17]. 가역

투자율 측정용 시험편으로는 폭 10 mm, 두께 10 mm, 길이 20 mm인 직육면체 시험편을 사용하였다. 비파괴적으로 가역투자율을 측정하기 위하여 표면형 프로브를 사용한 측정장치의 개략도가 Fig. 2에 주어져 있다. 페라이트 요크에 탐지코일, 직류 및 교류 자기장 인가용 코일을 권선하였다 [15]. 직류는 I/O acquisition board(National Instrument PCI-MIO-16XE-10, 16-bit resolution)에서 발생한 파형을 전력증폭기(Tecron 7562)로 전력 증폭하여 인가하였고, 교류 자기장은 파형발생기(hp 3325B)로 인가하였다. 탐지코일에 유도되는 교

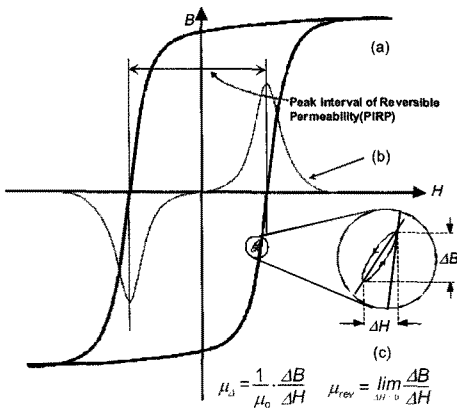


Fig. 1 Hysteresis loop and reversible permeability. (a)  $B-H$  loop, (b) profile of RP, and (c) incremental permeability ( $\mu\Delta$ ). RP is the limiting value of the incremental permeability when the  $\Delta H$  approaches zero

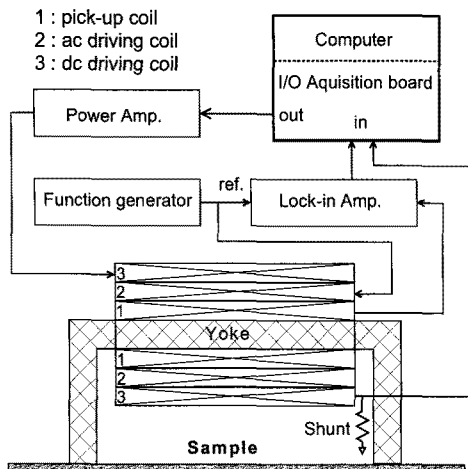


Fig. 2 Block diagram for the measurement of the RP profile at 12Cr ferritic heat resisting steel

류 자화율은 섭동 자기장을 참조신호(reference signal)로 하여 록-인 증폭기를 이용하여 측정하였다. 시편에 인가한 자기장은 주파수가 0.05 Hz이고 최대값이 12.0 kA/m인 삼각파형으로, 그 크기는 1 Ω 션트에 걸리는 전압에 의해 계산되었다. 션트와 록-인 증폭기로 읽은 값은 I/O acquisition board의 입력측을 통하여 측정한 후, 컴퓨터에서 데이터를 처리하게 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 미열화재와 50 시간, 500 시간, 2,000시간 및 4,000 시간에서 열처리한 5개의 시편에서 측정한 가역투자율의 파형이다. 자기이력곡선의 미분값이 가역투자율이므로, 가역투자율의 첨두값은 보자력에서 나타난다. 가역투자율 첨두값 사이의 간격인 PIRP는 열화시간이 길어짐에 따라 점점 좁아짐을 알 수 있다. PIRP가 열화시간이 증가함에 따라 감소하는 것은 자벽의 이동에 대해 비자성 개재물, 전위 및 결정립계 등이 장애물로 작용하기 때문이다[21]. 비자성 개재물은 자벽이 이동할 때 자벽에 고착되어 자벽에너지를 줄이거나 스파이크를 형성함으로써 자벽이동의 방해물이 된다[13,14,20].

경도, 인장강도 및 PIRP를 미열화재에 대해 정규화한 값들을 Fig. 4에 나타내었으며, 열화시간이 증가함에 따라 경도, 인장강도 및 PIRP는 초기엔 큰 감소율을 보이다가 열화시간이 500 시간을 넘으면 감소율이 점차로 작아진다. 경도는 다른 두 값에 비해 분산이 조금 심하였고, 500 시간 이전의 초기 열화시간에서 경도가 PIRP보다 더욱 급격하게 감소하였다.

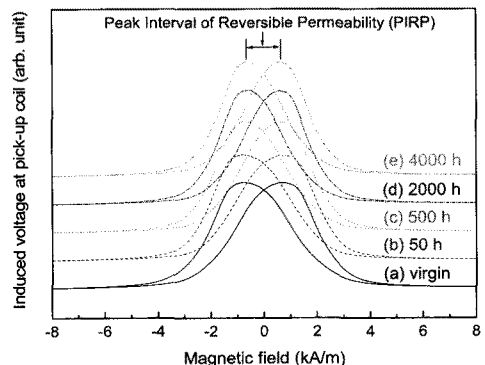


Fig. 3 RP profiles for aging times (a) 0h, (b) 50h, (c) 500h, (d) 2,000h and (e) 4,000h

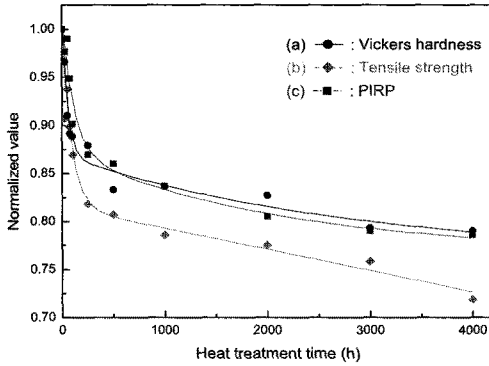


Fig. 4 Normalized Vickers hardness, tensile strength, and PIRP on heat treatment time

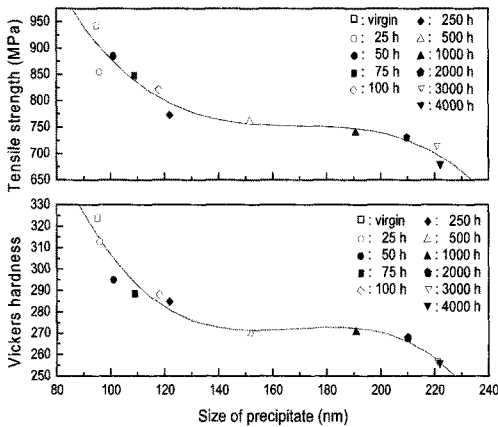


Fig. 5 Relationship between mechanical properties and the size of precipitate. (a) tensile strength and (b) Vickers hardness decrease as the size of precipitate increases

석출물은 전위이동을 방해함으로써 강도에 크게 기여하는 것으로 잘 알려져 있다. Fig. 5는 석출물의 입체크기에 따른 인장강도와 비커스 경도의 변화를 보이고 있다. 석출물의 크기가 커지면 인장강도와 비커스 경도가 감소함을 알 수 있다. 이는 Orowan과 Ashby가 제시한 모델에서 입자루프 기구가 작용하여 석출물의 크기가 증가할수록 강도는 감소한다는 연구결과와 일치한다[21].

Fig. 6은 PIRMP에 대한 인장강도와 비커스 경도의 변화를 보이고 있다. 인장강도는 PIRP의 증가에 따라 선형적으로 증가하며 두 값의 변화는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$YS = A + B \times IIP \quad (1)$$

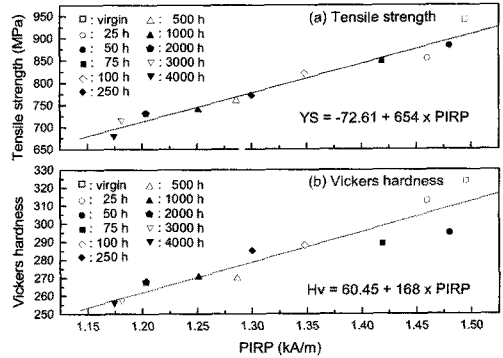


Fig. 6 Relationship between mechanical properties and PIRP. (a) tensile strength and (b) Vickers hardness decrease as PIRP decreases

여기서  $A = -72.61$ 이고,  $B = 654$ 이다. 비커스 경도도 PIRP의 증가에 따라 선형적으로 증가하며 두 값의 관계는 식 (2)와 같이 표현된다.

$$Hv = C + D \times IIP \quad (1)$$

여기서  $A = 60.45$ 이고,  $B = 168$ 이다. 따라서 가역 투자를 측정에 의해 PIRP 값을 얻으면 위 식 (1)과 (2)에 의해 비파괴적으로 기계적 물성인 인장강도와 비커스 경도를 계산할 수 있다.

#### 4. 결론

등온열처리 한 11가지의 시편에 대해 가역투자를 침투값 사이의 간격인 PIRP와 비커스 경도를 비파괴적으로 측정하였으며, 인장강도를 파괴적으로 측정하였다. 열처리 시간이 증가함에 따라 PIRP, 비커스 경도 및 인장강도는 모두 열처리 500시간 이내에서는 급격히 감소하였으나, 500시간 이상에서는 완만한 감소를 보였다. PIRP의 감소는 비자성 개재물에 기인하였고, 인장강도 및 비커스 경도는 석출물 크기의 증가에 기인한 것으로 판단되었다.

PIRP가 감소함에 따라 인장강도와 비커스 경도는 선형적으로 감소하였으며, PIRP에 대한 인장강도와 비커스 경도의 상관관계식을 유도할 수 있고, 이를 이용하여 12Cr 페라이트 내열강의 역학적 물성의 열화를 평가할 수 있었으며, 측정된 PIRP를 이용하여 파괴적으로 측정 가능한 인장강도를 비파괴적으로 유추할 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] T. Hashimoto, Y. Tanaka, M. Hokano, and D. Hirasaki, "Latest technology of highly efficient coal-fired thermal power plants and future prospects," Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Technical Review, Vol. 45, No. 1, pp. 11-14 (2008)
- [2] K. Laha, K. S. Chandravathi, K. B. S. Rao and S. I. Mannan, "Hot tensile properties of simulated heat-affected zone microstructures of 9Cr-1Mo weldment," International Journal of Pressure Vessel & Piping Vol. 62, pp. 303-311 (1995)
- [3] 백운봉, 이해무, 이윤희, 남승훈, "X20CrMoV12 1 강 저주기 피로물성 연구", 2010 대한기계학회 재료 및 파괴부문 춘계학술대회 논문집, pp. 147-148 (2010)
- [4] F. Abe, "Bainitic and martensitic creep-resistant steels," Current Opinion Solid State Materials Science, Vol. 8, pp. 305-311 (2004)
- [5] P. J. Szabó, "Microstructure development of creep resistant ferritic steel during creep," Materials Science Engineering: A, Vol. 387-389, pp. 710-715 (2004)
- [6] M. Kimura, K. Yamaguchi, M. Hayakawa, K. Kobayashi and K. Kanazawa, "Microstructures of creep-fatigued 9-12% Cr ferritic heat-resisting steels," International Journal of Fatigue, Vol. 28, pp. 300-308 (2006)
- [7] C. S. Kim, I. K. Park, K. Y. Jhang, "Nonlinear ultrasonic characterization of thermal degradation in ferritic 2.25Cr-1Mo steel," NDT & E International, Vol. 42, pp. 204-209 (2009)
- [8] S. Luxenburger and W. Arnold, "Laser ultrasonic absorption measurement in fatigue-damaged materials," Ultrasonics, Vol. 40, pp. 797-801 (2002)
- [9] G. Dobmann, M. Kroning, W. Theiner, H. Willems and U. Fiedler, "Nondestructive characterization of materials A growing demand for describing damage and service-life-relevant aging processes in plant components," Nuclear Engineering Design, Vol. 157, pp. 95-112 (1997)
- [10] S. Gupta, A. Ray and E. Keller, "Online fatigue damage monitoring by ultrasonic measurements: A symbolic dynamics approach," International Journal of Fatigue, Vol. 29, pp. 1100-1114 (2007)
- [11] C. S. Kim and S. I. Kwun, "Influence of precipitate and martensite lath on the magnetic properties in creep damaged 11Cr-3.45W Steel," Materials Transactions, Vol. 48, pp. 3028-3030 (2007)
- [12] 김정표, 석창성, 송성진, 김영환, "선형 및 비선형 초음파를 이용한 1Cr-1Mo-0.25V의 열화 평가에 관한 연구", 비파괴검사학회지, Vol. 21, pp. 549-555 (2001)
- [13] J. W. Shilling and W. A. Soffa, "Magnetic precipitation hardening in a semihard permanent magnet alloy," Acta Metallurgica, Vol. 26, pp. 413-427 (1978)
- [14] M. Yoshino, H. Tanabe, T. Sakamoto, N. Suzuki and Y. Yaji, "Nondestructive measurement of grain size in steel plates by using magnetic coercive force," Materials Science Forum, Vol. 210-213, pp. 45-54 (1996)
- [15] 박덕근, "자기적 방법을 이용한 구조재료의 비파괴적 평가", 비파괴검사학회지, Vol. 23, No. 4, pp. 380-387 (2003)
- [16] D. C. Jiles, "The effect of compressive plastic deformation on the magnetic properties of AISI 4130 steels with various microstructures," Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 21, pp. 1196-1204 (1988)
- [17] K. S. Ryu, J. S. Park, S. H. Nahm, K. M. Yu, Y. B. Kim, and D. Son, "Nondestructive evaluation of aged 1Cr-1Mo-0.25V steel by harmonic analysis of induced voltage," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 231, pp. 294-298 (2001)
- [18] 박수영, 유권상, 이재경, 박종서, "냉연강관의 기계적 물성과 자기적 특성의 상관관계", 한국

- 자기학회지, Vol. 16, pp. 211-215 (2006)
- [19] R. Boll, *Soft Magnetic Materials*, pp. 36-37, John Wiley & Sons, New York, USA, (1979)
- [20] 김정석, 유권상, 남승훈, 이승석, 박익근, "가역 투자율을 이용한 초초임계압 페라이트기 강의 고온 등온열화 평가", *한국자기학회지*, Vol. 19, pp. 100-105 (2009)
- [21] S. Takahashi, J. Echigoya and Z. Motoki, "Magnetization curves of plastically deformed Fe metals and alloys," *Journal of Applied Physics*, Vol. 87, pp. 805-813 (2000)
- [22] J. D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, pp. 363-420, John Wiley & Sons, New York, USA, (1975)