한국동력기계공학회지 제16권 제1호 pp.58~64 2012년 2월

X20CrMoV12.1강의 열화평가에 관한 연구
A Study on the Degradation Evaluation of X20CrMoV12.1 Steel

이성호 · 김태형
S. H. Lee, T. H. Kim

(접수일 : 2011년 04월 27일, 수정일 : 2011년 09월 09일, 채택확정 : 2011년 09월 09일)

Key Words : X20CrMoV12.1 Steel (고크롬강), Degradation Evaluation(열화평가), Boiler Tube(보일러관)

Abstract : Power plant boiler is one of the most important utilities providing steam to turbine in thermal power plant. It is composed of thousands of boiler tubes for high efficient heat transfer. Boiler tube material is used in such high temperature and pressure as 540℃, 170kg/㎟. The boiler tube material is needed to resist corrosion damage, creep damage and fatigue damage. 2.25%Cr-1Mo steel is used for conventional boiler tubes. In these days steam temperature and pressure of the power plant became higher for high plant efficiency. So, the material property of boiler tube must be upgraded to meet the plant property. Several boiler tube material was developed to meet such condition. X20CrMoV12.1 steel is also developed in early 1980's and used for superheater and reheater tubes in supercritical boilers. The material has martensitic structure, which is difficult to evaluate the material degradation. Boiler tube material at severe condition was tested to evaluate long term and short term degradation and creep. Through long term and high temperature degradation test, lath structure was decreased and recrystallization has been proceeded by sub-crystal. And in this research the effect of temperature and stress on boiler tube characteristic,for example, deformation by creep was changed rapidly at relatively high temperature and stress because creep was affected easily by temperature and stress

1. 서 론

화력 발전소 보일러튜브의 외부에는 고온의 연소 가스가 흐르고 내부에는 고온·고압의 증기 및 물과 접촉하고 있다. 또한, 연소 가스는 연소실에서 1500℃ 이상이 되고 출구에서는 350℃ 가량에 이르러 다양한 온도분포를 이루며, 내면에 흐르는 물은 220℃의 물에서 540℃ 가량의 증기로 변화됨으로 이러한 다양한 환경에 사용될 수 있어야한다. 따라서, 고온·고압 환경에서 장시간 사용할 수 있어야 하고, 고온의 부식성 연소가스에 대해 충분한 내식성을 갖고 있어야 하며, 잦은 기동·정지 및 부하변동에 기인한 과도한 열응력에 견딜 수 있는 인성을 갖고 있어야 한다.[1,2] 또한 전열관으로써 외부의 열이 내부 유체로 쉽게 전달될 수 있는 양호한 열전도도 등이 요구된다. 이외에도 제작 시에 열간 및 냉간 곡면 가공, 각종 용접 및 열처리 등을 수행하기 때문에 이들 작업이 용이하게 수행될 수 있어야 한다. X20CrMoV12.1 강은 12% Cr을 포함한 페라이트계 보일러튜브 재료로 국내에서는 초임계압 보일러튜브 재료로 사용되고 있다. 그러나 합금조성의 특성으로 인해 열화에 따른 조직의 변화가 심하지 않아 열화상태를 평가하는데 어려움을 겪고 있다. 본 연구에서는 상변태온도측정, 고온장.단시간 열화시험, 응력부가열화시험 및 크리프시험을 실시하여 고온조건에서의 특성변화를 평가하였다.

이성호(교신저자) : 한전전력연구원 수화력발전연구소
E-mail : suhlee@kepco.co.kr, Tel : 042-865-5663
김태형 : 한전 전력연구원 수화력발전연구소

2. 실험방법

2.1 성분 분석 및 상변태 온도 측정

열화조직 평가에 사용한 튜브의 성분을 알아보기 위해 ICP(Inductively Coupled Plasma) 등으로 화학성분을 조사하였다. 또한 마르텐사이트와 오스테나이트 사이의 상변태시 체적 변화가 일어나므로, 이 체적변화를 길이 변화로 감지하는 장치인 Dilatometer

를 이용하여 상변태 온도를 조사하였다. 또한 냉각속도 조건에 따라 이 상변태 온도가 변화하므로 이에 대한 영향을 조사하기 위해 실험은 1100℃까지 10℃/min으로 승온한 후 1100℃에서 10분 유지하고 10℃/min, 2℃/min, 0.5℃/min의 3가지 냉각속도로 냉각하였다.

2.2 고온 열화 실험

고온에서의 열화 특성을 조사하기 위해 열화시편을 튜브에서 높이 10mm로 4등분하여 제작하였다. 제작한 시편을 열처리로에서 610℃, 660℃, 700℃, 750℃에서 각각 6시간 유지한 후 공냉 하였다. 열처리 시편은 미세조직을 관찰하기 위해 #2000번까지 SiO_2 용지로 연마한 후 6, 3, 1㎛ 다이아몬드 현탁액으로 연마하였다. Picric acid 1g, Hydrochloric aicd 5㎖, ethanol 100㎖의 에칭액으로 부식시킨 후, 금속현미경으로 미세조직을 관찰하고, 주사전자현미경으로 석출물의 분포를 조사하였다. 각 온도에서의 상변화를 조사하기 위해 X-선 회절분석기로 상을 조사하였으며, 이때 Cu Kα 선으로 3°/min로 20°~80°까지 분석하였다. 또한, 보일러 튜브의 사용온도와 오스테나이트상 변태가 일어나지 않는 온도 조건인 610, 660, 700, 750℃에서 장시간 열화에 따른 미세조직을 조사하였다. 열화는 6시간에서 2500시간까지 단계별로 진행하였다. 단시간 열화시험과 같이 미세조직 시편을 제작하여 금속현미경과 주사전자현미경으로 미세조직과 석출상의 변화를 조사하였다. 또한 전위구조와 석출물의 형상 및 조성을 분석하기 위해 다이아몬드 휠을 사용하여 0.5mm 두께로 절단하고, 이를 기계적 연마방법으로 0.1mm 두께까지 연마한 후, Jet Polisher로 10% perchloric acid, 90% acetic acid 용액, 30~40V 조건에서 투과전자현미경 시편을 제작하여 관찰하였다.

2.3 응력 부가 열화 및 크리프 실험

보일러 튜브의 사용환경과 유사하고 단기간에 평가가 가능하도록 670℃-4kgf/㎟, 660℃-4kgf/㎟, 660℃-6kgf/㎟, 640℃-6kgf/㎟ 조건에서 크리프 시험기를 사용하여 응력부가 열화시험을 하였다. 각 단계에서 크리프 실험을 중단하여 공냉하였다. 이들 시편에 대한 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고, 크리프시험에 사용한 시험편의 형상은 Fig. 1과 같으며, 시편 크기는 KS 규격에 따라 시험부의 직경은 4.5 mm, 시험 부 길이는 50mm로 하였다.

크리프 시험기는 Instron사에서 제작한 lever식 시험기를 사용하였으며, 크리프 시험은 670℃-4㎏f/㎟, 660℃-4㎏f/㎟, 660℃-6㎏f/㎟, 640℃-6㎏f/㎟의 조건에서 각각 2개의 시료에 대하여 동일한 시험을 수행하였다.

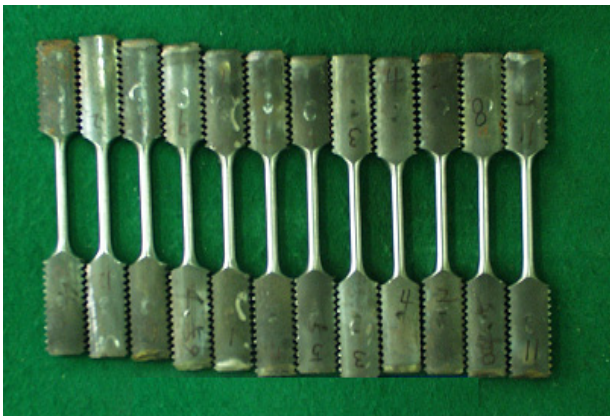

Fig. 1 Shape of creep specimen

3. 시험결과 및 고찰

3.1 X20CrMoV12.1 재료의 성분 및 변태 온도

X20CrMoV12.1 재료의 조성을 분석한 결과 Table 1과 같이 Cr강임을 확인할 수 있었다. 또한 질화물의 생성 유무를 확인하기 위해 N을 분석한 결과 0.00009로 극미량임이 확인되어 석출물이 탄화물임을 예측할 수 있었다.

X20CrMoV12.1의 상변태온도를 알기 위해 길이변화를 Dilatometer로 측정한 결과는 Fig. 2와 Table 2에 나타냈다. 10℃/min으로 승온한 경우 $\alpha \rightarrow \gamma$ 의 변태온도는 934℃에서 종료되었고 냉각 시에는 냉각속도가 2℃/min에서 10℃/min로 증가함에 따라 마르텐사이트 생성온도(Ms)가 340℃에서 318℃로 감소하였다. 냉각속도가 0.5℃/min인 경우 마르텐사이트가 생성되지 않고 오스테나이트-페라이트 변태(A_3)가 775℃에서 시작되었다.[2~6)]

Table 1 Chemical composition of the 20CrMoV12.1

Item		Standard	Analysis
Chemical composition(%)	C	0.17~0.23	0.21
	Si	Max 0.50	0.36
	Mn	Max 0.10	0.48
	Ni	0.30~0.80	0.42
	Cr	10.0~12.5	11.3
	Mo	0.80~1.20	0.96
	V	0.25~0.35	0.33
	P	0.030	0.016
	S	0.030	0.003

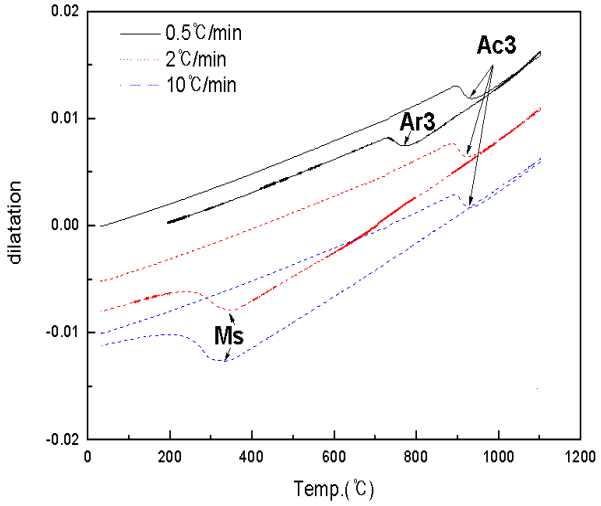

Fig. 2 Dilatometer curve of X20CrMoV12.1

Table 2 Measurement of transformation temperature

Heating rate	Ac3	Cooling rate	Ms	Ar3
10℃/min	934℃	0.5℃/min	-	775℃
-	-	2℃/min	340℃	-
-	-	10℃/min	318℃	-

3.2 고온 단 시간 열화 실험 결과

X20CrMoV12.1 재료의 단시간 열화 시험을 위해 550℃에서 950℃사이의 온도에서 6시간 유지 후 공랭한 광학현미경 조직과 주사전자현미경 조직을 Fig. 3에 나타냈다. 열화시험을 하지 않은 신재의 미세조직은 tempered martensite 조직으로 앞서 Schaeffler-Schneider diagram에서 $\gamma+\alpha'+\delta$ 의 3상 영역에 존재할 것으로 예측되었지만 본 튜브 시료에서는 δ 훼라이는 발견되지 않았다. XRD분석 결과에서도 신재에서는 Fe의 (110), (200)와 탄화물$Cr_{23}C_6$ (420) (422)이 검출되었지만, 온도가 증가할수록 (110)의 2θ 값이 작아지고 950℃에서는 탄화물 $Cr_{23}C_6$ (420) (422)이 사라짐을 확인할 수 있었다. 온도가 증가할수록 (110)의 2θ 값이 작아지는 것은 온도가 증가할수록 면간 거리가 증가함에 따른 것으로 보인다. 경도시험 결과에서도 온도가 증가함에 따라 앞의 미세조직에서 본것과 같이 석출된 탄화물이 조대화되어 경도값이 800℃에서 최소로 감소되었다가 초기 마르텐사이트가 석출되는 850℃이상에서는 경도값이 다시 증가하였다.[8~10)]

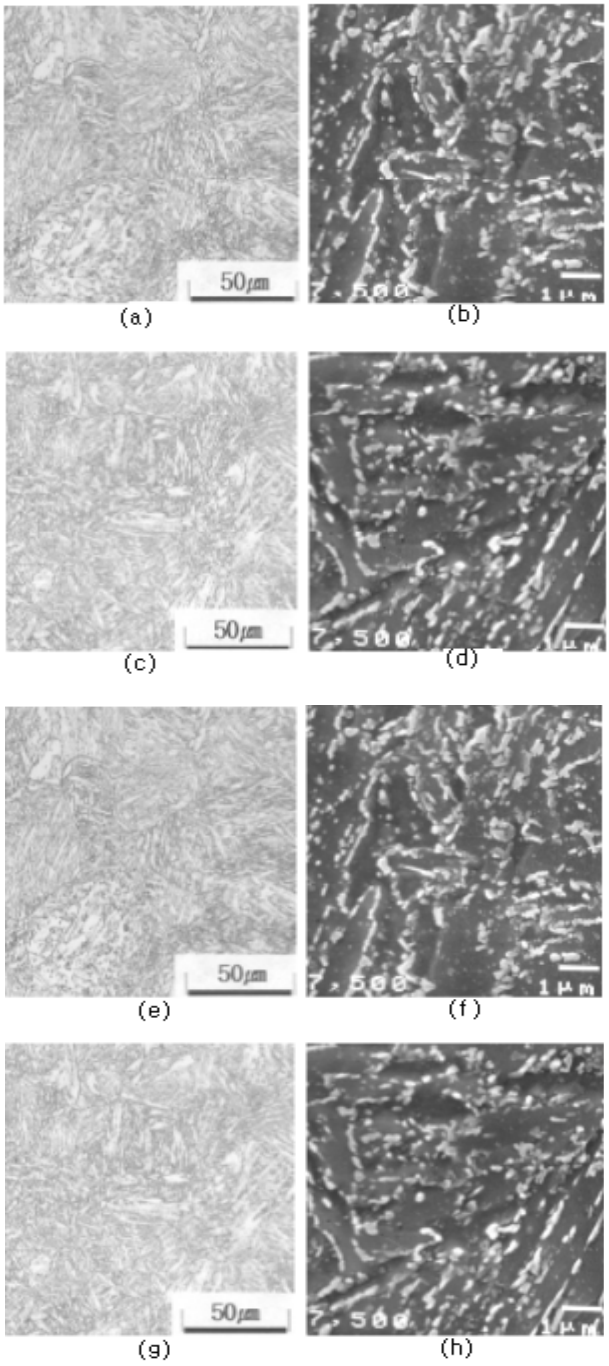

Fig. 3 Microstructure variationof X20CrMoV12.1 (a)(b)New (c)(d)610℃ (e)(f)700℃ (g)(h) 750℃

3.3 고온 장시간 열화 실험 결과

X20CrMoV12.1 재료의 고온 장시간 열화에 따른 미세조직 변화를 조사하기 위해 610℃, 660℃, 700℃, 750℃에서 열화 시켜 미세조직을 평가하였으며, 부근 온도와 상변태가 일어나지 않는 온도 범위에서 열화를 시켰다. 모두 템퍼드 마르텐사이트조직이며 610℃의 경우 2519시간 경과한 조직에서도 초기 조직과 큰 변화가 없었다. 그러나 660℃이상의 경우 시간이

경과함에 따라 martensite의 lath 경계를 따라 석출되는 탄화물의 간격이 증가하고 조대화 되었다. 660℃의 경우 2519시간에서는 0.5㎛이며 700℃, 750℃에서는 3㎛까지 성장하였다.

고온 열화가 진행됨에 따라서 미세 탄화물의 양이 증가한 후 탄화물이 조대화되는 경향을 나타냈다. 이 탄화물 크기의 변화를 조사한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. LMP(Larson-Miller Parameter)에 따른 구오스테나이트 결정립계와 래스 경계에서의 탄화물의 크기 변화를 보여준다. 구 오스테나이트 결정입계에서의 탄화물의 크기는 LMP 얼마 이상에서 현저하게 증가하였으나 래스 경계(SGB)에서는 구 오스테니이트 결정립계(PAGB)에 비해 적은 속도로 증가하였다. 따라서 탄화물 조대화 현상은 구 오스테나이트 입계에서의 탄화물의 조대화가 지배적이며, 구오스테나이트 결정입계에서의 탄화물 크기는 다음과 같이 나타낼 수 있다.[7,10)]

$$A = 0.0007e^{0.0002LMP}$$

여기서 A는 구 오스테나이트 결정립계에서 탄화물 면적(254㎛^{2})을 나타낸다.(PAGB)

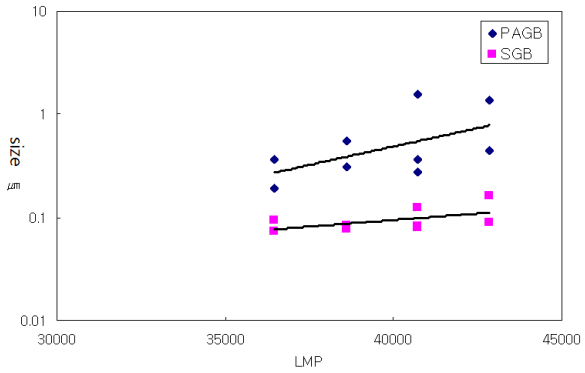

Fig. 4 Carbon size variation of grainboundary by degradation

3.4 응력부가 열화시험

X20CrMoV12.1 재료의 응력 부가 열화에 따른 특성변화를 조사하기 위해 보일러 튜브의 사용환경과 유사한 조건인 670℃-4kgf/mm^2, 660℃-4kgf/mm^2 660℃-6kgf/mm^2, 640℃-6kgf/mm^2 조건에서 크리프 시험기를 사용하여 응력부가 열화시험을 하였다. 각 단계에서 크리프 실험을 중단하고 공냉하여 이들의 미세조직 변화를 관찰하였다. 660℃-6kgf/mm^{2}의 경우 793시간까지 템퍼드 마르텐사이트 조직이 유지되었다. 파단된 1,820시간 시편의 경우 그립부분은 템퍼드 마르텐사트조직을 유지하고 있으나 파단부위의 조직은 열과 응력에 의해서 재결정화가 일어났음을 확인할 수 있었다. 670℃-4kgf/mm^{2}의 경우 1939시간까지는 템퍼드 마르텐사이트 조직이 유지되고 있음을 관찰하였고 파단된 4023시간 시편의 경우는 그립부위와 파단부위가 모두 재결정화가 일어나서 파단되었음을 확인할 수 있었다. 640℃-6kgf/mm^{2}의 경우는 793시간까지는 템퍼드 마르텐사이트 조직이 유지되었으나 4030시간에서는 탄화물의 조대화가 일어나기 시작하고 6646시간에서는 재결정화가 진행되고 있음을 관찰 할 수 있었다.

660℃-4kgf/mm^{2}의 경우는 640℃-6kgf/mm^{2}의 경우와 유사하게 793시간 까지는 템퍼드 마르텐사이트 조직이 유지되다 4553시간, 6653시간에서는 탄화물의 조대화 및 재결정화가 일어나고 있음을 확인하였다. 이상의 조건에서 온도와 하중의 부가 응력이 가혹한 조건인 660℃-6kgf/mm^{2}에서는 시편 전체의 템퍼드 마르텐사이트 조직의 변화없이 응력집중부위의 조직에서만 재결정화가 일어나서 파단 되었으며, 670℃-4kgf/mm^2, 640℃-6kgf/mm^2, 660℃-4kgf/mm^{2}조건에서는 시간이 경과함에 따라 시편의 미세조직이 템퍼드 마르텐사이트상에서 미세 탄화물의 합체 및 입계 탄화물의 조대화가 일어나고 기지조직의 재결정화가 일어나서 파단됨을 확인 할 수 있었다.[1,4,9)]

3.5 크리프시험 결과

일반 금속재료의 크리프성은 변형률 변화의 시간에 대한 기울기의 형상에 따라 3단계로 구분하고 있다. 초기단계에서는 변형률 변화속도가 감소하는 단계로 1단계 크리프라 하고, 초기단계가 지나게 되면 일정한 변형률 변화를 유지하는 정상 크리프변형률의 2단계 크리프, 그리고 공동 들이 연결되어 균열 등에 의해 최종적으로 파단됨에 따라 기울기가 급가속되는 3단계의 크리프변형을 겪게 된다. 이와 같은 크리프 곡선은 응력이나 온도에 따라 기울기가 변화되며, 재료에 따라 다른 특성을 나타낸다.

Fig. 5에 640℃-6㎏f/㎟ 조건에 대하여 9,000여 시간 크리프시험을 수행한 시편의 변형률을 시간에 따라 나타내었다. 이 조건에서는 시편이 파단될 때까지의 1~3단계 크립 과정 전체를 포함하고 있으며, 전체 연신율은 23%이었고 1단계 크리프는 수시간 이내에 끝나는 아주 적은 기간을 보였다.

대부분의 크리프변형 기간을 포함하는 2단계 크리프 과정이 파단 시간의 60% 정도를 차지하고 있으며, 나머지는 3단계 크리프과정으로 이루어져 있다.

수명소모의 80%이상에 이르면 급격한 크리프 변형이 발생하며, 짧은 기간에 걸쳐 파단이 발생하는 경향을 보여주고 있으며 2단계 크리프의 정상상태에 있어서 크리프변형률 속도는 0.0001%/hrs를 나타내었다.

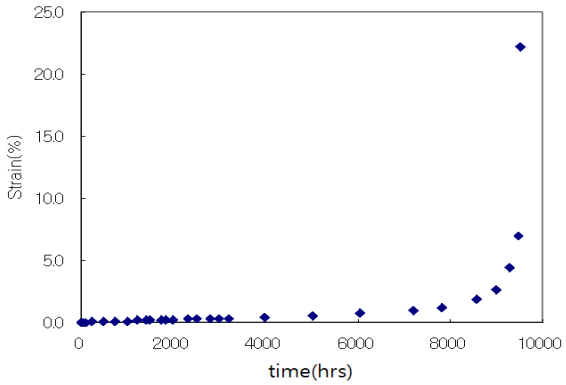

Fig. 5 Creep test result of 640℃-6kgf/㎟

Fig. 6에 670℃-4㎏f/㎟ 조건에서 4,023 시간 시험한 시편에 대한 결과를 나타내었다. 시편은 660℃-6㎏f/㎟ 시료와 유사한 형태의 곡선을 나타내고 있으며 3단계까지의 크리프과정을 나타내고 있다.

2단계 크리프과정이 전체의 약 50% 기간을 차지하고 있으며, 정상상태의 크리프 변형속도는 0.0004%/hrs, 전체 크리프 변형률은 23%를 나타내고 있다.

Fig. 7에 660℃-4㎏f/㎟의 시험조건에서 9,050시간 시험한 재료의 시험 결과를 나타내었다. 크리프 파단 변형률은 21.5%, 정상상태에 있어서 크리프변형률 속도는 0.0001%/hrs로 640℃-6㎏/㎟와 동일한 양을 나타내고 있다.

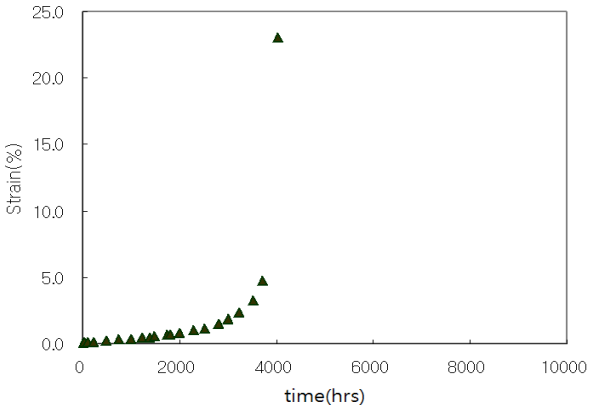

Fig. 6 Creep test result of 670℃-4kgf/㎟

Fig. 8에 660℃-6㎏f/㎟ 시편이 파단될 때까지의 시험 결과를 나타내었다. 시편은 1단계 크리프가 미세하게 발생된 후 일정 변형률 관계의 2단계 크리프가 진행되다가 갑자기 시료가 연신되면서 파단에 이르게 된 형상을 하고 있다. 이와 같은 상태는 고온-고응력으로 인해 재료 자체가 necking이 발생하면서 짧은 기간에 재료를 파단에 이르게 한 것으로 판단된다.

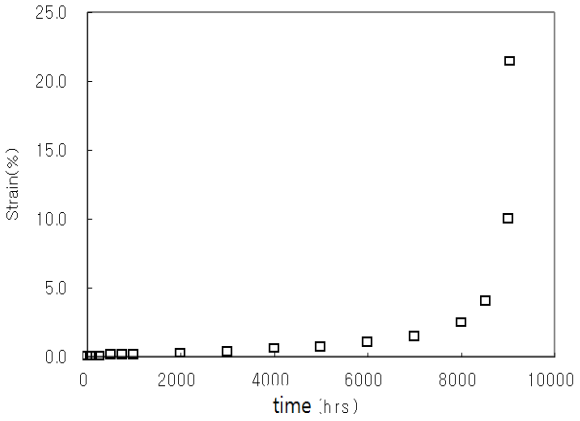

Fig. 7 Creep test result of 660℃-4kgf/㎟

정상적인 상태의 최종 파단 변형률은 약 25.7%에 이르고 있어 다른 시험 결과에 비해 상당한 연신을 보이고 있으며, 2단계 크리프에 있어서 크리프변형률은 0.001%/hrs의 빠른 속도로 변형됨을 보여주고 있다.

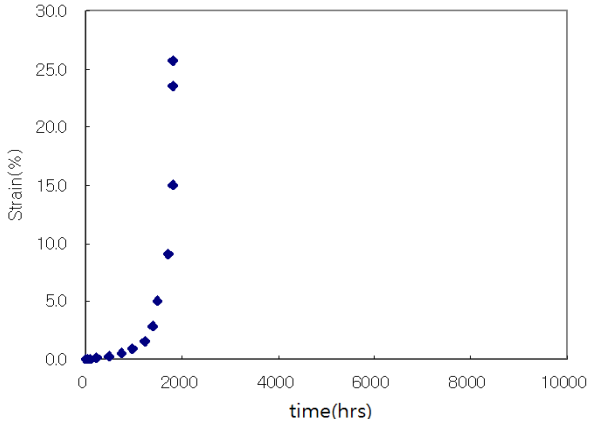

Fig. 8 Creep test result of 660℃-6kgf/㎟

Fig. 9에 전체 시험결과를 하나의 그래프로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 660℃-6㎏f/㎟의 조건에서 실험한 시료의 변형률은 다른 시료에 비해서 월등히 높은 값을 보여주고 있으며, 670℃-4㎏f/㎟, 640℃-6㎏f/㎟, 660℃-4㎏f/㎟의 순서로 변형률 속도가 저하되고 있음을 보여준다.

660℃의 동일 온도조건을 비교해 볼 때 4㎏f/㎟의

10배 이상의 속도로 변형되고 있음을 보여주고 있으며, 고온의 조건인 670℃ - 4㎏f/㎟ 보다도 빠른 속도로 진행되고 있어 응력에 의한 변형의 영향이 지대함을 알 수 있다. 이것은 온도가 상대적으로 더 높은 640℃와 660℃의 조건을 비교해 보아도 알 수 있다. 또한, 동일 응력 조건에서는 4㎏f/㎟의 조건에서 온도가 높은 670℃의 실험 조건이 660℃에 비해 4배 이상 빠른 속도로 변형이 진행되는 것을 보여주고 있다.[10)]

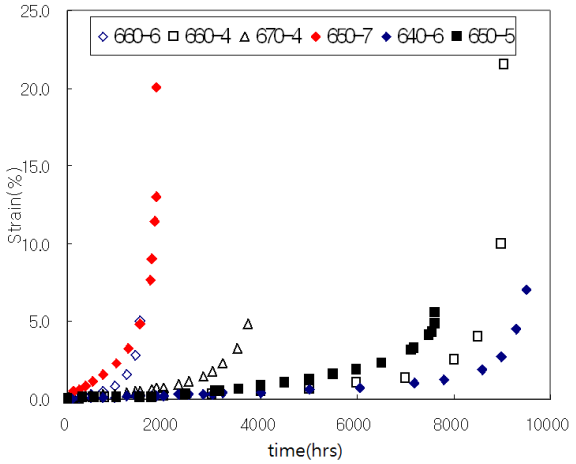

Fig. 9 Strain relation for temperature and stress

이상의 시험 결과를 요약하면 Table 3과 같다.

Table 3 Test result

Test Condition	Rupture life(hrs)	Rupture time(hrs)	Break elongation (%)	Strain rate (/s)
660℃-4 kgf/㎟	10,207	9,050	21.4	0.0001
660℃-6 kgf/㎟	2,836	1,823	25.7	0.001
640℃-6 kgf/㎟	9,246	9,510	25.2	0.0001
670℃-4 kgf/㎟	5,681	4.,023	23	0.0004
650℃-7 kgf/㎟	2,922	1,836	20	0.0017
670℃-5 kgf/㎟	8,792	7,618	24.9	0.0002

4. 결 론

국내 표준화력발전소의 열화재료와 비교하기 위한 실험재료는 크리프시험기의 한계로 인하여 고온 열처리로에서의 고온 열화를 수행하고, 응력에 대한 영향을 고려하기 위해서 크리프시험기에서 응력이 부가된 고온 열화를 수행하였다. 실험 기간의 한정으로 인하여 사용온도와 유사한 610℃, 660℃의 비교적 저온과 700℃, 750℃의 고온에서 열화실험을 하였고, 크리프시험은 실제 응력 범위인 4kgf/㎟~6kgf/㎟을 부가하였다.

1. X20CrMoV12.1 강은 10℃/min으로 승온한 경우 $\alpha \rightarrow \gamma$ 의 변태온도는 934℃에서 종료되었고 냉각 시에는 냉각속도가 2℃/min에서 10℃/min로 증가함에 따라 마르텐사이트 생성온도(Ms)가 340℃에서 318℃로 감소하였다. 냉각속도가 0.5℃/min인 경우 마르텐사이트가 생성되지 않고 오스테나이트-페라이트 변태(A_3)가 775℃에서 시작되었다.

2. 고온에서 장시간 열화시험한 결과 열화에 따라 lath조직이 점차적으로 사라지고, 아결정립이 생성되어 재결정화가 진행되었다. 또한 탄화물은 조대화가 발생되고 있었고, 이러한 현상은 구 오스테나이트 입계에서의 탄화물의 조대화가 지배적이며, 구 오스테나이트 결정입계에서의 탄화물 크기는 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$A = 0.0007e^{0.0002LMP}$$

3. 온도와 하중의 부가 응력이 가혹한 조건에서는 응력집중부위의 조직에서만 재결정화가 일어나서 파단 되었으며, 완만한 조건에서는 시간이 경과함에 따라 시편의 미세조직이 템퍼드 마르텐사이트에서 미세 탄화물의 합체 및 입계 탄화물의 조대화가 일어나고 기지조직의 재결정화가 일어나서 파단됨을 확인 할 수 있었다.

4. 크리프 변형에는 응력과 온도의 영향이 크게 작용하고 있었으며, 상대적으로 고온 - 고 응력인 660℃ - 6㎏f/㎟의 조건에서는 변형률이 빠른 속도로 변화하고 있었다.

5. 크리프변형 시 작용하는 온도와 응력에 대한 경도저하 관계는 다음과 같이 수식화 하였고, 본 과제에서 수행한 온도와 응력 범위에서는 타당성을 갖고 있으나 추가 사용을 위해서는 검증이 필요하다.

$$\left(\frac{Hv}{Ho}\right)_X = \left(\frac{Hv}{Ho}\right)_{670} * \left(H_1 + C_T * \Delta T - C_s * \Delta S\right)$$

참고문헌

1. Ashok K. Khare, “Ferritic steels for

high-temperature applications", 1983, ASM
2. R.C. Thomson and H.K.D.H. Bhadeshia, "Metallurgical Transaction A", vol 23A, April, 1992, pp1171
3. Vassil Bojinnov, John Hald and E.W. Langer, "Scandinavian Journal of Metallurgy", 18, 1989, pp221
4. E. Otero, P.Hierro, C.Merino and F.J. Perez, "Materials at high temperatures", 13, 1995, pp93 Design, 84, 1985, pp109
5. G.R. Speich and W.C. Leslie, "Metallurgical Transaction", vol 3, May, 1972, pp1043
6. E.Cerri, E.Evangelista, S.Spigarelli, P. Bianchi, "Materials Science and Engineering", A245, 1998, pp285
7. J.H. Ahn, E.C. Jeon, Y Choi, Y.H. Lee, D. Kwon, "Current Applied Physics", 2, 2002, pp525
8. I. M. Rehn, W.R. Apllett, Jr., "Controlling steamside oxide exfoliation in utility boiler superheaters and reheaters, materials performance", June 1981, pp27-31
9. 강창룡, 이상명, 조영관, 변삼섭, 정병호, 2011.4, "페라이트상을 갖는 12Cr 내열강의 기계적성질에 미치는 템퍼링처리의 영향", 한국동력기계공학회, V.15, no.2, pp49-54
10. 이상명, 강창룡, 2010.4, "12Cr 마르텐사이트 내열강의 감쇄능에 미치는 미세조직의 영향", 한국동력기계공학회, V.14, no.2, pp78-83