

# 고온재료의 재료특성 변화



● 1934년생.  
● 파괴역학을 전공하였으며, 기계 및 구조물에서의 특히 용접부의 강도평가와 전전성평가에 관심을 가지고 있다.

정 세 희

전북대학교 공과대학 정밀기계공학과



● 1953년생.  
● 경년재질열화의 비파괴적 평가에 관심을 가지고 있다.

김 정 기

전주공업전문대학 기계과

## 1. 머리말

화력발전설비나 석유화학설비와 같은 에너지 변환설비에는 Cr-Mo강, Cr-Mo-V강, 스테인레스강과 같이 고온에서 우수한 기계적성질을 갖는 내열강이 널리 사용되고 있다. 그러나 이들 고온재료는 고온에서 장시간 사용되는 동안에 탄화물이나 금속간 화합물의 입내 및 입계로의 석출 등으로 인하여 미시조직의 변화를 일으켜 당초의 우수한 재질특성이 저하되는 것으로 알려지고 있으며, 이러한 재질열화에 기인하는 구조물의 파손사고도 경험하고 있다.<sup>(1,2)</sup>

더욱이 이들 고온설비의 파괴사고는, 인명은 물론 사회적·경제적으로 큰 손실을 가져오기 때문에, 노후화된 고온설비의 안전성 및 효율적인 운전조건을 확보하기 위한 현 상태진단기술 및 어느 시점까지 건전성을 유지하며 견딜 수 있는가를 평가하기 위한 잔여수명예측 기술의 개발은 아주 중요한 문제로 되고 있다.<sup>(3-6)</sup>

지금까지 이들 고온설비 부재의 재질열화 정도의 평가는 현장실기에서 시료를 채취하여 충격시험이나 크립시험 등의 기계적시험을 행하여 그 결과로 평가하는 방법을 택하여 왔으나, 실제에 있어서는 가동중인 현장실기에서 대량의 시험편 채취가 거의 불가능한 경우가 대부분이었기 때문에 따로 준비한 감시시험편을 이

용하는 것이 일반적인 방법이었다. 그러나 실제로 응력이 작용되지 않는 상태의 감시시험편만으로는 평가의 정확성을 기할 수 없기 때문에 고온부재의 잔여수명평가와 관련된 현상태진단기술의 개발은 현장실기부재의 강도에 영향을 미치지 않는 범위에서 재질열화 정도를 비파괴적인 방법으로 검출 평가할 수 있는 기술의 개발이 요망되고 있다.<sup>(7,8)</sup>

이러한 경년적인 재질변화에 따른 손상을 비파괴적으로 검출하기 위해서는 고온에서 장시간 사용 중에 발생하는 탄화물이나 금속간 화합물의 입내 및 입계로의 석출, 미량 불순물원소의 입계편석 및 석출물의 조대화에 따른 고용원소 결핍층(무석출대)의 형성 등에 대한 금속학적 변화를 충분히 이해하는 것이 중요하다.<sup>(9)</sup>

이 글은 고온재료에서 발생하는 경년열화의 재질변화 특성에 대하여 개략적으로 설명하였다.

## 2. 경년재질열화기구

표 1은 고온재료의 경년 재질열화에 영향을 미치는 제인자를 정리한 것으로 재료자체에 관계하는 내적인자와 재료자체에는 무관하고 외부에서 영향을 미치는 외적인자로 구분할 수 있다. 고온재료는 고온사용 중에 이들 제인자의 영향을 받아 불순물원소의 입계편석 및 합

표 1. 재질열화에 관여하는 제인자

내적인자	물리적인자	결정구조, 탄성계수, 확산계수, 표면에너지, 공공형성에너지, 용점, 자기변태, 적층결합에너지, 상변태
	조직적인자	결정방위, 결정입경, 석출물, 입계의 기하학적 배치, 전위밀도, 입계의 성격·구조, 스계,
외적인자	비반응적환경인자	온도, 응력
	반응적환경인자	분위기 가스, 액체금속, 수용액, 방사선조사, 자장, 전장, 초음파

금원소와 탄소의 화합물인 각종 탄화물의 형성과 조대화 등에 의한 미시조직변화가 일어난다. 그러나 실제 금속재료가 고온에서 사용될 경우 이들 인자가 동시에 작용하게 되어 재료의 열화현상은 더욱 복잡한 양상으로 나타나게 되는 것이 보통이다.

고온기기의 사용중에 발생하는 열화는 응력이 원인으로 되는 기계적인 것과 열적 활성화에 의해 발생하는 조직적 열화로 나눌 수 있다. 조직적 열화로는 탄화물이나 금속간 화합물의 생성, 불순물원소의 입계편석 등에 의한 연화 또는 취화 그리고 탄화물의 조대화 등을

둘 수 있다.

표 2는 실제로 화력발전설비에서 경년열화물소상히 조사한 실례를 기록한 것이다.<sup>(10)</sup> 이 표에서 알 수 있듯이 고온에서 사용된 재료에 나타나는 재질변화는 기본적으로는 탄화물의 조대화로 대표되는 연화와 불순물의 입계편석으로 대표되는 뜨임(燒戻)취화의 두 가지로 대별할 수 있다.

이를 구체적으로 살펴보면 예를 들어 Cr-Mo강, Cr-Mo-V강에 있어서는 구오스테나이트 입계로의 P, Sn, As, Sb 등 불순물원소의 편석에 기인하는 뜨임취화와, 재료의 고온 특성을

표 2. 화력발전설비부재의 경년열화의 조사예(일부 화학플랜트의 예도 포함)

대상부위	열화형태	손상기구	재 료	사용온도
고·중압 터빈로터 및 케이싱	뜨임취화	P(인) 등의 불순물 편석(입계)	Cr Mo V	max 550°C
중·저압 터빈	"	"	Ni Cr Mo V	max 400°C
고·중압 터빈	"	(입계 또는 마르텐 사이트 기지)	12Cr	max 550°C
화학플랜트용반응로 및 튜브, 압력용기	"	" (베이나이트 기지)	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr~1Mo 1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr~ <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Mo	500~580°C
보일러과열기관 (재열기관)	크립강도 열화 (연화)	σ상취화	SUS316HTB	max 620°C
보일러과열기관 및 터빈로터·케이싱	크립기공발생성장 (연화)	탄화물 조대화	Cr Mo V	(~550°C)
발전기 로터 코일웨이	시효취화	S'상석출 γ'상석출	2024T351 Cu Be Co	약90~100°C

향상시키기 위하여 첨가하는 Cr, Mo 등의 합금원소가 탄소와 결합하여 탄화물을 형성하고 조대화되는 과정에서 이루어지는 고용원소 결핍층의 형성은 강의 연화, 크리프저항의 감소를 발생시키는 것으로 알려지고 있다.<sup>(9)</sup>

그리고 스테인레스강의 열화손상기구의 하나는 스테인레스강에 첨가된 Cr(18%), Ni(8%) 및 수 %의 Mo, Ti, Nb 등 합금성분은 고온에서 장기간 사용중에 결정입계에 탄화물이나 금속간 화합물에 의해서 형성된 석출상을 형성한다. 또 하나는 이들 입계석출에 수반된 크리프강도의 저하로 장시간 사용재일수록 크리프강도나 충격치가 저하하고 있음이 재료시험으로 명확해졌다. 이것은 석출물이 모재에 비하여 경하고 취약하기 때문에 입계석출물의 분포량이 증가되어 결정입계의 결합력이 저하하는 것으로 알려지고 있다. SUS316강은  $\sigma$ 상의 석출과 고온 강도의 저하에 관계가 있음이 알려지고 있어서,  $\sigma$ 상의 석출률이 재질열화의 지표로 사용되고 있다.<sup>(11)</sup>

이들 고온재료의 탄화물의 석출거동을 정리하면 그림 1과 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 보는 것과 같이 탄화물의 석출거동은 탄소함량, 재료조직, 부하응력, 사용온도 등에 밀접한 관계가 있다.

그림 2는 CVN 충격시험결과 열화정도에 차이가 있는 Cr-Mo강의 사용재에 대한 X-선 회절시험 결과를 예로 정리한 것이다. 재질열화도가 큰 순서에 따라  $M_{23}C_6$ ,  $M_2C$  등의 탄화물의 강도가 높게 검출되고 있다. 그림에서 사용온도가 높고 사용시간이 가장 긴 1PK1(566°C, 14년,  $\Delta FATT=68^\circ C$ )이  $M_{23}C_6$ ,  $M_2C$  등의 탄화물의 강도가 높게 나타나고 있으며, 그 다음이 감시시험편인 2S1(500°C, 8년,  $\Delta FATT=60^\circ C$ )이고 사용온도도 비교적 낮고 사용시간이 짧은 2P2(300°C, 5년,  $\Delta FATT=7^\circ C$ )가 가장 낮은 강도를 보이고 있다. 이 결과에서 X-선 강도의 세기로 비교한 탄화물의 석출거동은 사용온도에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있어서 사용온도가 높을수록 탄화물의 상변태에 관

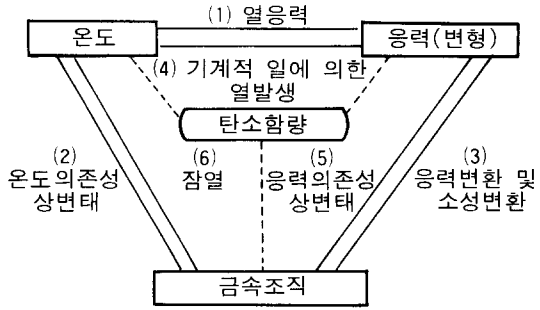


그림 1 온도, 응력, 금속조직 사이의 연관성 및 탄소함량의 영향

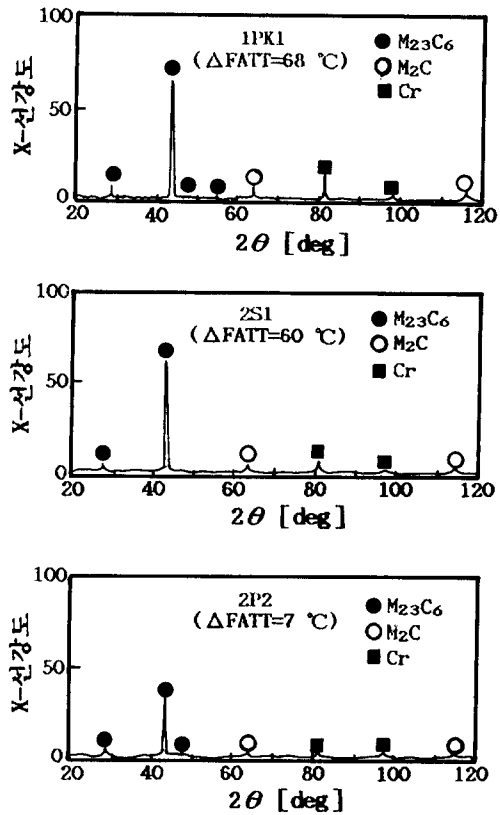


그림 2 재질열화도의 차이에 따른 X-선 회절시험의 예

련된 활성화에너지가 증가하여 탄화물의 석출거동이 활발하게 이루어지는 결과로 생각할 수 있다.

한편, 그림 3은 같은 Cr-Mo강을 나이탈로 부식한 후 SEM을 이용하여 개재물 및 석출물을 분석한 예이다. Cr-k선에 대한 결과를 보

면 재질열화 진행정도의 크기가 감소함에 따라 1PK1( $\Delta FATT = 68^\circ\text{C}$ ), 2PK4( $\Delta FATT = 34^\circ\text{C}$ ), 2P1( $\Delta FATT = 20^\circ\text{C}$ )의 순으로 입계석

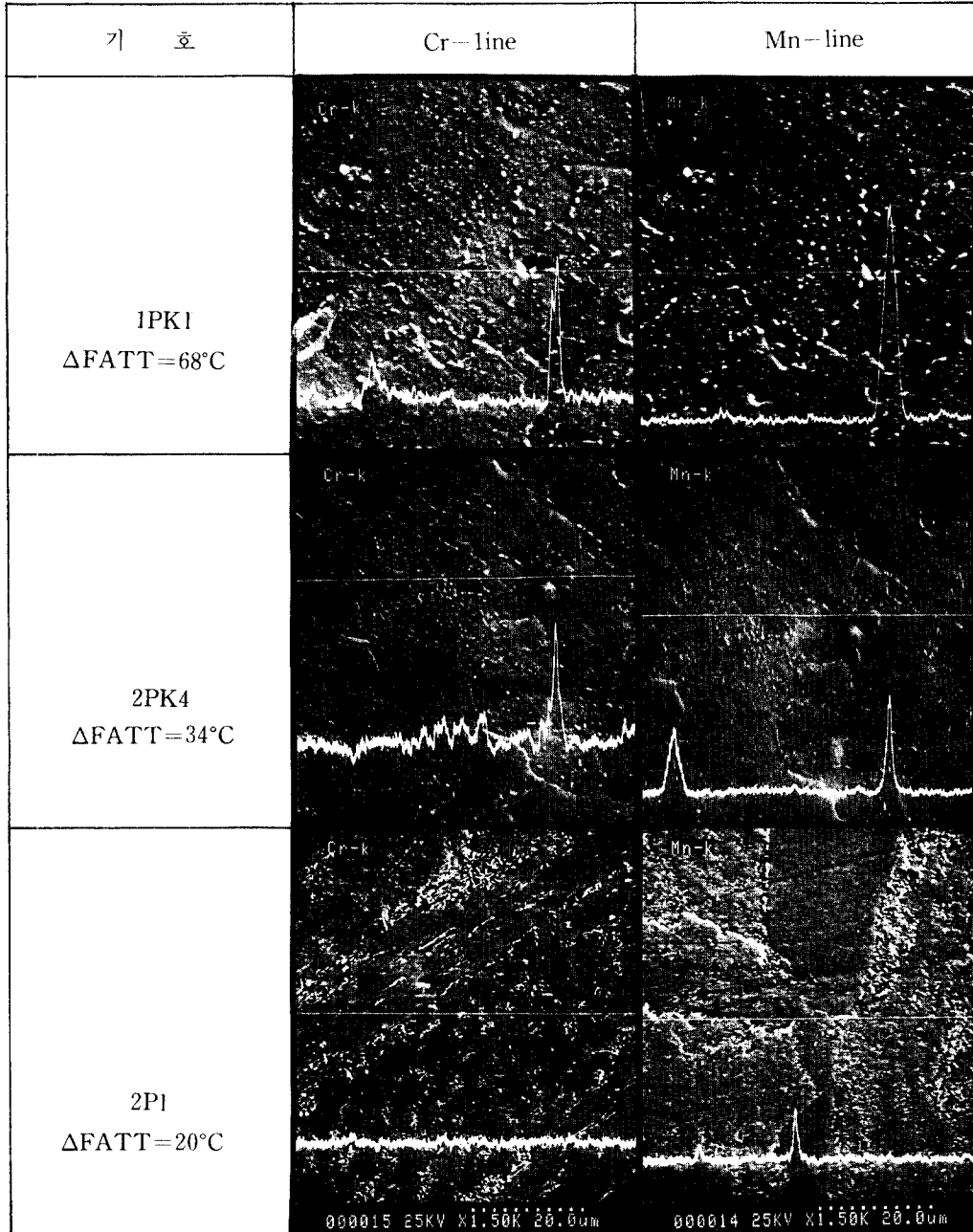


그림 3 전자현미경을 이용한 탄화물 및 개재물 검출 예 (Cr-Mo강)

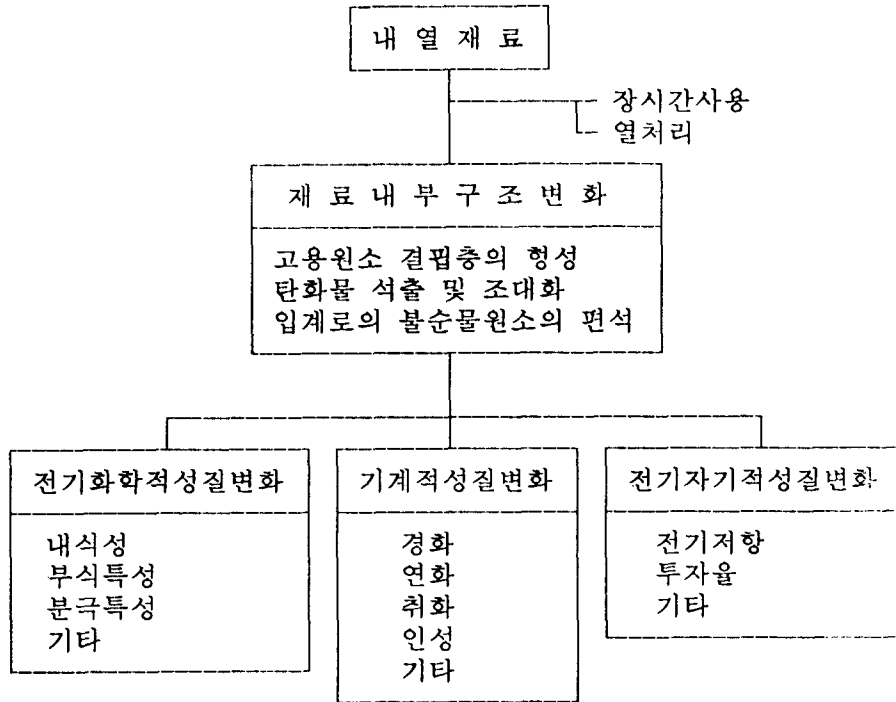


그림 4 고온 사용중의 조직변화에 기인하는 재료특성 변화

출물의 강도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서 입계에 석출되는 탄화물은 Cr이 풍부한 탄화물일 것으로 추정할 수 있으며, 그림 5에서의 X-선 회절시험의 결과에서 알 수 있듯이 열화도가 클수록  $M_{23}C_6$ 의 강도가 높은 것과 잘 일치하고 있다. 한편, Mn-k선에 대한 분석결과도 마찬가지로 경향을 보이고 있어 강중에 혼재하고 있는 MnS(manganese sulfide)개재물도 열화도에 따라 변화하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 사용온도와 사용시간 등의 사용조건에 의존하고 있는 입내와 입계석출물이나 개재물의 크기 및 분포 등의 변화거동이 재료의 특성을 변화시키는 미시기구의 하나임을 알 수 있었다.

또한 이러한 불순물원소 및 탄화물의 석출거동에 따른 고온재료 내부에서 일어나는 미시조직 변화와 그에 기인하는 제성질의 변화를 정리하면 그림 4와 같다.

### 3. 재료특성변화의 진단기술

위에서 재질열화의 재료공학적 특징과 열화 기구에 대하여 기술하였다. 여기서는 이러한 재료공학적인 특징을 이용하여 고온부재의 재질열화 정도를 검출하는 기술을 본인들이 실시한 연구를 중심으로 몇 가지 소개하고자 한다.

#### 3.1 파괴시험에 의한 평가

그림 5는 화력발전설비에서 채취한 과열기재인 Cr-Mo강의 모재를 대신하는 탈취화재와 사용재의 CVN충격시험에서 구한 흡수에너지의 온도의존곡선과 파면관찰에서 얻어진 취성과파면율을 정리한 예이다. 그림에서 사용재의 온도의존곡선과 취성과파면율곡선은 탈취화재의 온도의존곡선과 취성과파면율곡선에 비하여 고온측에 위치하고 있어서 고온에서 장시간 사용하게 되

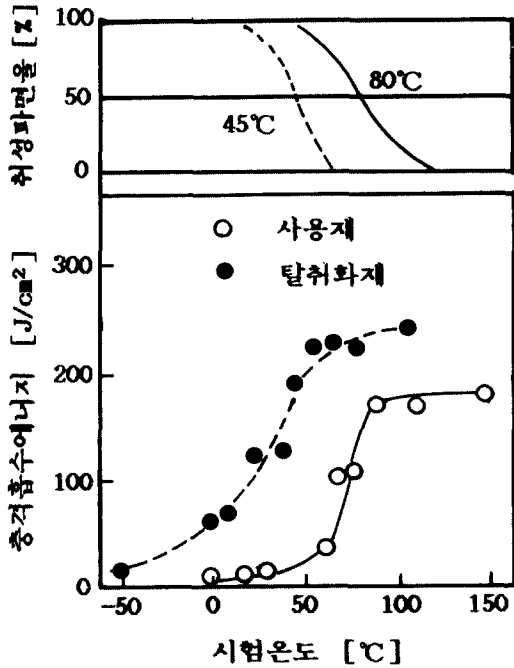


그림 5 충격 흡수에너지와 시험온도와의 관련 및 취성파면율(Cr-Mo강)

면 재질이 열화됨을 알 수 있다. 따라서 재질 열화도는 이들 곡선에서 얻어지는 연·취성전이온도의 상승량으로써 정량적으로 평가할 수 있다.

그러나 현장실기에서 채취되는 시험편의 크기와 수량은 제한되고 있어서, 최근에는 현장에서 가동중인 실기(實機)로부터 부재의 강도에 영향을 주지 않을 정도로 작은 영역에서 시험편 채취가 가능한 장점을 갖는 소형펀치(small punch) 시험법에 의한 경년 재질열화 평가 가능성이 검토되고 있다.<sup>(12)</sup>

그림 6은 Cr-Mo강에 대한 SP 에너지의 온도의존곡선을 정리한 예이다. 그림에서 백점은 열화재, 흑점은 탈취화재를 나타낸다. 여기에서 열화재의 SP 에너지의 온도의존곡선은 탈취화재에 비해 고온측에 위치하고 있어 CVN 충격시험과 같은 방법으로 SP 시험법에서 정의하는 연·취성전이온도(DBTT)<sub>SP</sub>의 고온측으로의 이동량 ( $\Delta$ DBTT)<sub>SP</sub>으로 재질열화도를

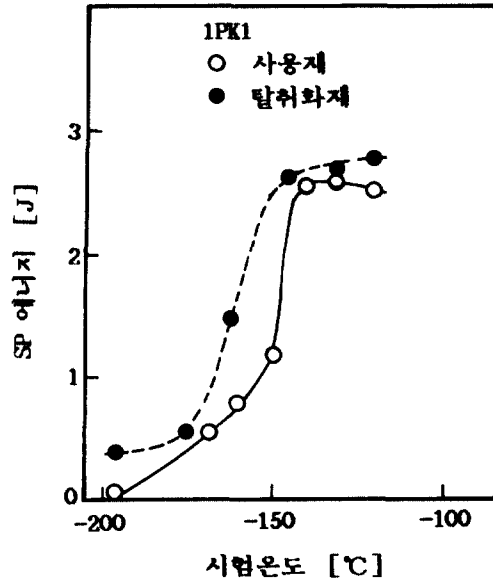


그림 6 SP에너지와 시험온도와의 관계(Cr-Mo강)

평가할 수 있음이 보고되고 있다.<sup>(13)</sup>

### 3.2 비파괴시험에 의한 평가

#### (1) 입계부식법

한편 비파괴적 재질열화도 검출기술은 주로 결정입계에 편석된 탄화물과 불순물의 석출 정도를 상대적으로 평가하는 방법에 주목하고 있다. 이러한 방법중에서 입계부식법은 Cr-Mo, Cr-Mo-V강에 대하여 입계의 부식도와 재질열화도 사이에 일정한 상관관계를 찾을 수가 있고 현장 적용성이 뛰어나(레프리카법 병용), 고온 사용재의 경년 재질열화를 측정할 수 있는 새로운 비파괴기술이 될 수 있음을 제시하고 있다.<sup>(14)</sup>

그림 7은 Cr-Mo강에 대하여 입계부식법을 적용하여 25°C에서 30분 동안 부식시킨 후에 측정된 입계부식폭과 재질열화도 사이의 관계를 정리한 예이다. 재질열화도와 입계부식폭 사이에 양호한 상관관계를 보이고 있어, 입계부식거동의 차이로 열화정도를 평가할 수 있으며, Cr-Mo-V강 및 탄소강에서도 비슷한 거동을 보여 그 유효성이 알려지고 있다. 이러한

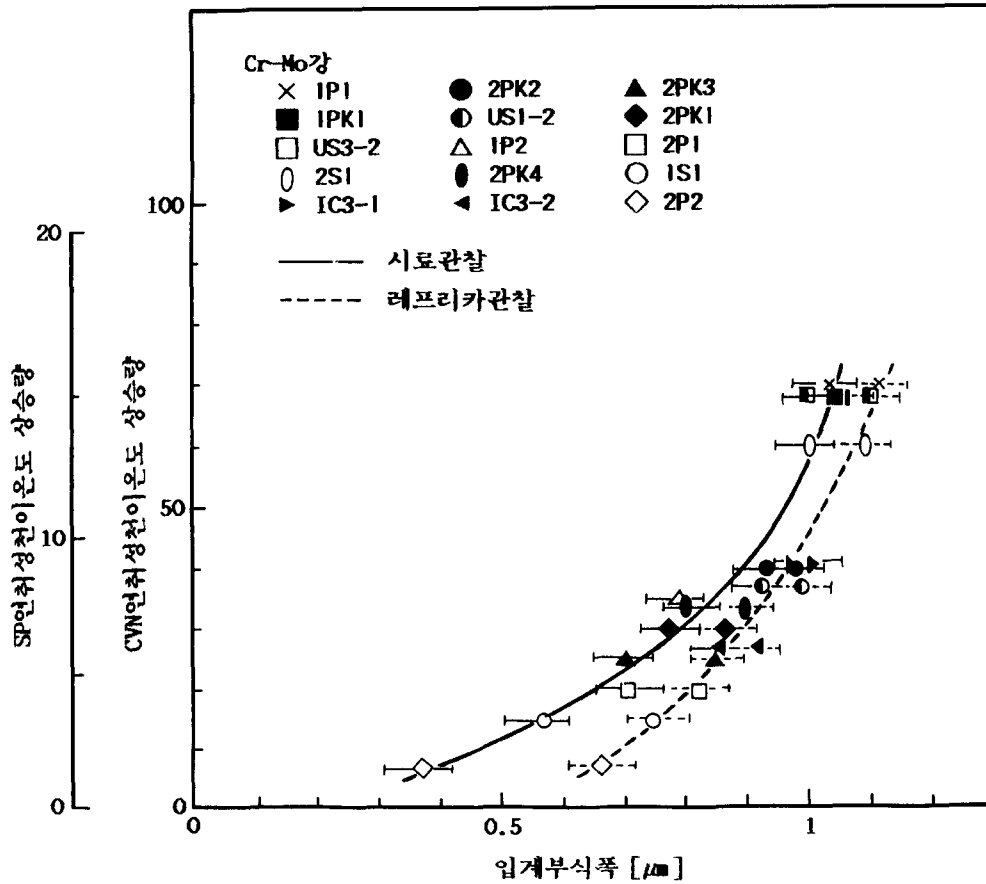


그림 7 입계 부식폭과 SP연취성전이온도 및 CVN 연취성전이온도의 관계

입계의 부식도를 측정하는 방법에는 앞에서의 폭과 더불어 부식깊이를 측정하는 방법이 있다. 또한 일정 부식시간에 나타난 입계를 정량화하기 위한 방법으로 격자절단비에 의한 방법도 있으며 이들도 모두 재질열화도와 좋은 상관관계가 있음이 보고되고 있다.<sup>(15)</sup>

(2) 경도측정법

이외에도 현장에서 간단히 측정할 수 있는 대표적인 방법으로서 경도측정법은 응력이 재질연화의 직접적인 원인이 되는 현상을 응용한 것으로 터빈로터재인 Cr-Mo-V강에 적용시킨 보고가 있다. 그러나 측정데이터를 이용하기 위해서는 평가대상 부재별의 데이터 베이스가 필요하다는 어려움이 있다.

(3) 초음파법

또 조직변화에 따른 물리적성질의 변화에 착안한 초음파 스펙트럼 해석에 의한 Cr-Mo-V강 크립손상의 검출가능성이 보고되고 있으나, 탐촉자의 선정이나 피측정체의 크기 및 형상 그리고 탐촉자의 접촉압력 등이 측정결과에 큰 영향을 미치기 때문에 이에 대한 세심한 연구 및 경험이 필요하게 된다.

(4) 전기저항법

또한 크립손상의 증가와 함께 탄화물의 조대화 및  $\sigma$ 상의 석출에 따른 조직의 전기변화량을 계측하는 방법이 보고되고 있으나, 이 방법도 피측정물에 전류가 통하는 과정에서 온도가 상승할 염려가 있어 온도상승효과 및 접촉단자

의 확실한 접촉 방법의 개선이 문제로 되고 있을 뿐만 아니라 재료에 따라 특성의 손상구역에서만 적용되는 경우가 있어 다른 측정방법과 병행하여 실시하여야만 오판을 방지할 수 있다.

#### (5) 레프리카법

레프리카법은 조직의 변화거동과 크립공동이나 균열을 직접 관찰하기 위한 통상의 레프리카법과 재료내부의 석출물분석을 행하기 위한 추출 레프리카법으로 대별된다. 통상의 레프리카법에 의한 손상파라미터는 A-파라미터법과 면적률법이 있다. A-파라미터법은 영국의 ERA, CEGB 및 미국의 EPRI에서 제안된 방법으로 평가대상재의 광학현미경 또는 SEM조직에 최대주응력 방향으로 직선을 그어 그 직선과 입계와의 교차점에서 점유하고 있는 크립기공 발생입계 즉 손상입계의 비율로 정의한 것이다. 면적률법은 공동이나 특정 석출상의 면적비를 나타낸 것으로 스테인레스강에서의  $\sigma$ 상의 면적률과 크립손상도의 관계가 보고되고 있다.

#### (6) EMAC

또한 EMAC(electro-chemical materials characterization)이라고 명명되어 있는 전기화학적 수법은 재료의 미시적 조직변화 정도를 전기화학적 분극특성 또는 임피던스 계측을 통하여 손상도와의 관계를 정의하는 방법이다. 피측정재료 및 손상의 종류에 따라 검출용액 및 측정방법이 다양하게 개발되고 있다.

그러나 이러한 방법들은 아직 실용단계에 도달하지 못하고 있을 뿐만 아니라 고가의 측정장비를 갖추지 않으면 안 되는 실정이다.

### 4. 맺음말

고온설비에 사용되고 있는 고온재료의 재료특성변화와 이의 평가방법에 대하여 극히 제한된 범위에서 개략적으로 기술하였다. 이러한 고온설비의 재질열화에 대한 대책은 고온재료의 성능한계 가까이에서 사용되는 초임 계압

화력발전설비 등을 비교적 조기에 도입한 선진국 공통의 문제로 되고 있다. 우리나라에서도 최근 발전설비의 보일러 및 터빈을 비롯하여 석유화학 설비의 압력용기 등과 같이 고온·고압하에서 장시간의 운전이력을 갖는 고온기기의 수가 증가하는 상태에 있고, 급속한 경제규모의 확대와 쾌적한 생활환경의 선호추세로 에너지의 수요가 급증하고 있어서 이들 고온설비의 합리적 이용을 도모하기 위하여 고효율화가 요구되므로 이들 설비의 사용조건은 더욱 가혹해지고 있어서 시급히 해결해야 할 과제로 되고 있다.

이를 원활하게 해결하기 위해서는 산·학·연의 공동연구를 통하여 종합적이고 체계적인 연구가 절실하게 요구되며, 상호 습득하고 있는 정보교환도 중요하다.

### 참고문헌

- (1) Burghard, H.C. and McCann, D.R., 1984, "Fractographic Analysis of a Steam Turbine Disk Failure," ASTM STP 827, pp. 346~367.
- (2) 遠藤忠良, 1990, "大型構造物の破壊管理への應用と課題," 日本材料學會誌, 第39卷, 第436號, pp. 89~95.
- (3) 大南正瑛, 遠藤忠良, 吉川洲彦, 北川正樹, 新田明人, 1987, "火力發電プレントの餘壽命推定技術の世界的動向," 日本機械學會誌, 第90卷, 第822號, pp. 38~43.
- (4) 新谷紀雄, 1987, "高溫構造材料の餘壽命豫測技術開發," 鐵と鋼, 第73卷, 第9號, pp. 13~19.
- (5) 大南正瑛, 1983, "高溫機器の餘壽命豫測システムの開發," 鐵と鋼, 第69卷, 第14號, pp. 19~25.
- (6) 新田明人, 1987, "高溫機器の損傷檢出・評價," 日本機械學會, 第544回 講習會教材, pp. 87~94.
- (7) Masuyama, F., Nishimura, N., Yokoyama,



- T., Sada, T. and Maehara, S., 1991, "Application of Nondestructive Life Assessment Techniueq with Quantifying Structural Degradation of Aged Power Boiler," Mitsubishi Heavy Industries Ltd, Technical Review, Vol. 28, No. 3, pp. 168~173.
- (8) 廣子哲雄, 1991, "機器・構造物の壽命診斷の長壽命化技術," 日本機械學會誌, 第94卷, 第866號, pp. 52~58.
- (9) 科學技術振興調整費研究, 1988, "構造材料の信賴性評價技術の開発に關する研究," 成果報告書.
- (10) 高橋秀明, 廣子哲雄, 1986, "火力發電高溫部材の經年劣化と非破壞診斷技術," 火力原子力發電.
- (11) 後藤徹, 1987, "クリープ損傷の非破壞檢出法," 日本機械學會關西支部第140回講習會教材, pp. 53~64.
- (12) JAERI-M. 88-172, 1988, "Recommended Practice For Small Punch(SP) Testing of Metallic Materials(Draft)," JAERI.
- (13) 정세희 외, 1991, "소형펀치시험법에 의한 발전용증기관의 경년재질열화 평가에 관한 연구," 대한기계학회논문집, 제15권, 제5호, pp. 1665~1673.
- (14) 정세희 외, 1987, "粒界腐蝕法による石油化學プレント用高溫機器經年劣化評價法," 日本材料強度學會誌, 第22卷, 第3號, pp. 106~114.
- (15) 정세희 외, 1991, "입계부식법에 의한 플랜트용 고온기기의 경년재질열화평가," 대한기계학회논문집, 제15권, 제3호, pp. 898~906. 