

주 제 : 밸브용 크리이프 강도 강화 합금강(CSEF)에 대하여

최근의 복합화력발전소는 증기온도를 높여 발전 열효율을 개선하고, 전기 수요의 부하 변동에 능동적 대처는 물론 일일 기동 및 정지와 같은 빈번한 열적 부하 변동으로 인하여 발생할 수 있는 고온 금속재료의 피로문제를 극복하기 위하여 1980년대부터 고 강도의 마르텐사이트 강이 개발되어 실제 보일러용 구조재로 사용하고 있다. 대표적인 강재가 이미 ASME 코드에 적용되어 있는 Grade 91, 92, 122, 911, 23, 24 등이 있다. 이들 강재는 석출물들이 제어된 상태로 분포되어 안정화된 페라이트나 베이나이트 또는 마르텐사이트의 미세조직을 갖는 강재를 크리이프 강도 강화 페라이트(Creep Strength Enhanced Ferrite, CSEF) 강이라 하며, 주로 고온고압의 발전소 보일러용 강재로 다음의 표 1로 정리하였다. 표 1의 CSEF 강재의 재질 기준년도는 2017년 기준이며, 2019년도 ASME 에디션에는 Grade 93이 추가되었다. 특이할 점은 비교적 근래에 개발되어 등재된 재질에는 붕소(B)가 강조되어 있는 것이다. 붕소 즉 보론(Boron)ⁱ이 CSEF 강재에 미치는 영향에 대하여는 관련 참고자료를 각주로 표시하였다. 붕소가 증가하면 할수록 용접부의 크리이프 강도는 증가하는 경향이다.

표 1. CSEF 강재 목록

Material	EN classification (ASME B&PV code)		C	Cr	Mo	Ti	V	W	N	Nb	B	Others
Grade 11	10CrMo5-5 (P4)	Min	0.05	1.00	0.45							Mn, P, S, Si,
		Max	0.15	1.50	0.65							
Grade 12	13CrMo4-5 (P4)	Min	0.05	0.80	0.45							Mn, P, S, Si
		Max	0.15	1.25	0.65							
Grade 22	10CrMo9-10 (P5A)	Min	0.05	1.90	0.87							Mn, P, S, Si
		Max	0.15	2.60	1.13							
Grade 23	7CrWMonb9-6 (Code Case 2199)	Min	0.04	1.90	0.05	0.005	0.20	1.45		0.02	0.001	Mn, P, S, Si, Al, Ni
		Max	0.10	2.60	0.30	0.060	0.30	1.75	0.015	0.08	0.006	
Grade 24	7CrMoVTiB10-10 (Code Case 2540)	Min	0.05	2.20	0.90	0.06	0.20				0.0015	Mn, P, S, Si, Al
		Max	0.10	2.60	1.10	0.10	0.30		0.012		0.007	
Grade 911	X11CrMoWVNb9-1-1 (Code Case 2327)	Min	0.09	8.5	0.90		0.18	0.90	0.040	0.060	0.0003	Mn, P, S, Si, Al, Ni, Zr
		Max	0.13	9.5	1.10	0.01	0.25	1.10	0.090	0.100	0.006	
Grade 91	X10CrMoVNb9-1 (P15E)	Min	0.08	8.00	0.85		0.18		0.030	0.06		Mn, P, S, Si, Al, Ni, Zr
		Max	0.12	9.50	1.05	0.01	0.25		0.070	0.10		
Grade 92	X10CrWMoVNb9-2 (Code Case 2179)	Min	0.07	8.50	0.30		0.15	1.50	0.030	0.04	0.001	Mn, P, S, Si, Al, Ni
		Max	0.13	9.50	0.60	0.01	0.25	2.00	0.070	0.09	0.006	
VM12-SHC	X12CrCoWVNb11-2-2 (Code Case 2781)	Min	0.10	11.0	0.20		0.20	1.30	0.030	0.03	0.003	Mn, P, S, Si, Al, Ni, Co
		Max	0.14	12.0	0.40		0.30	1.70	0.070	0.08	0.006	
X20	X20CrMoV11-1	Min	0.17	10.00	0.80		0.25					Mn, P, S, Si, Ni
		Max	0.23	12.50	1.20		0.35					

Note: Values for Al, Co, Cu, Mn, Ni, P, S, Si not included.

CSEF 강은 ASME Section IX, QW/QB-492 정의에 의하면 “특별히 마르텐사이트 또는 베이나이트의 세밀한 조건을 갖는 미세한 조직을 생성하여 크리이프 온도 강도가 향상되게 한 페라이트계의 강으로, 내열성 탄화물, 탄화 질화물 또는 기타의 안정 또는 준 안정된 상(相)이 제어된 석출에 의해, 뜨임(tempering, 템퍼링) 과정에서 안정화된 강을 말한다.” 이 가운데 Grade 92 강은 100,000 시간 동안 600℃에서 최대 130MPa 정도의 크리이프 강도를 갖고, 또한 650℃에서는 최대 65MPa 정도의 크리이프 강도를 갖는 재질이지만, 향후 700℃ 이상의 환경에서의 100MPa 이상의 크리이프 강도를 갖는 Grade 92를 넘어서는 새로운 검증된 신소재가 필요하다. 이는 현재의 지구 온난화 등으로 인한 기후 재앙의 목전에서 탄소중립이라는 절대적 과제 앞에서는 더욱 높은 온도와 고 효율을 갖는 전기 생산이 필수적이기 때문이다.

본고에서는 Grade 11(A182-F11, 13CrMo44), Grade 12(A182-F12) 및 Grade 22(A182-F22, 10CrMo9-10)는 사용온도의 범위가 595℃ 이하이고 고온에서의 크리이프 럽처의 강도가 Grade 91에 비하여 월등히 낮기 때문에 본 논의에서 제외하고 Grade 23, 24, 91, 92, 93 및 최근에 개발되어 고온에서도 높은 크리이프 강도를 갖는 후보물질(MARN, MARB2, MARBN 등)에 대하여 설명한다.

주 제 : 밸브용 크리이프 강도 강화 합금강(CSEF)에 대하여

그림 1은 보일러용 강재의 크리이프 럽처 강도의 발전 추세를 보여준다. 1960-1970년대 보일러의 운전온도가 점차 높아지면서, 18Cr-8Ni로 대표되는 오스테나이트 계열의 스테인레스 강재와 Grade 11/22로 대표되는 고온용 저합금강의 Cr 값을 9-12%Cr 강을 통하여 기존의 40MPa(100,000 크리이프 시험시간 기준)에 머물던 크리이프 강도를 60MPa 수준으로 높이게 되었다. 이어서 1980년대에는 Grade 91로 발전시켜 크리이프 강도를 100MPa 수준으로 높아지게 되었는데, 이를 CSEF 강재의 2세대라고 한다. 이어 1990년대에는 Grade 91에 텅스텐(W)를 넣어 크리이프 강도를 130MPa까지 올렸다. 실제로 이시기에는 초초임계압의 화력발전소는 물론 설계온도가 600℃를 초과하는 고온의 복합화력발전도 건설되는 시기였다.

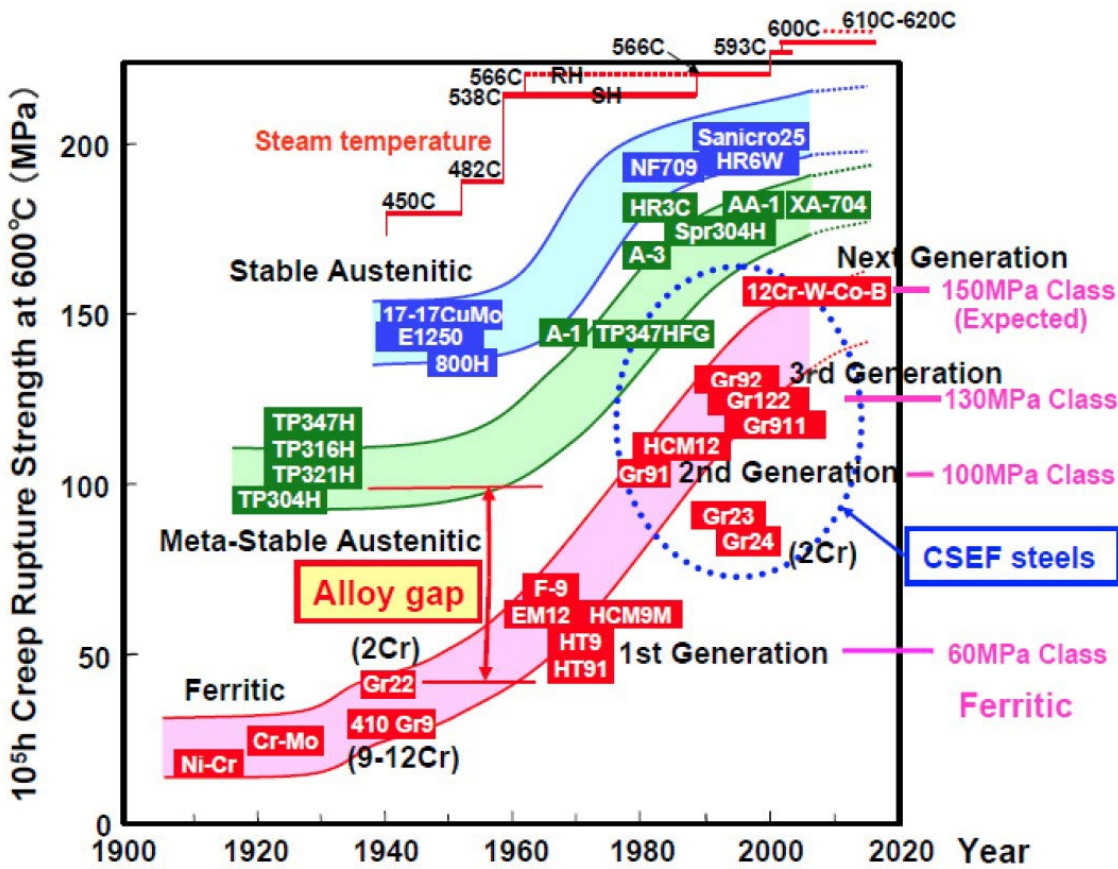


그림 1. 보일러 강재의 크리이프 럽처 강도의 역사적 발전 추세ⁱⁱ

MARN(9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb-0.05N-0.002C)강재는 일본재료과학연구소(NIMS)에서 개발된 극저탄소량을 가진 Grade 92에 이은 차세대의 CSEF 강으로 여기에 보다 높은 수준의 붕소를 함유케 하여 강도를 증대시킨 것이 MARB2 강이다. 이들은 아직 ASME에 등록되어 있지는 않지만, 제철강국인 일본의 CSEF 강에 대한 연구개발의 의지를 보여주고 있다. 일본의 신일철주금(新日鐵住金)회사를 통하여 최.근래에 ASME에 등록되어 Grade 93으로 인정받은 CSEF 강재는 개발명이 SAVE12/SAVE12AD으로, 이중 SAVE12AD가 2015년에 ASME Code Case 2839에 이어 2016년 ASTM과 ASME에 A182-F93으로 등재되었다.

주 제 : 밸브용 크리이프 강도 강화 합금강(CSEF)에 대하여

ASME 에 신재료로 등재하기 위해서는 ASME 코드의 필수 부록인 “ App. IV, ‘Guidelines on the approval of new materials under the ASME Boiler and Pressure Vessel Code’ 에 따라서 재료의 가능한 모든 물리화학적 특성 뿐만 아니라 온도별 크리이프-rupture 시험은 물론 등재하고자 하는 강의 피로와 관련한 데이터까지 총 17 개 항목에 따라 시험을 수행한 후에 ASTM 이나 AWI 또는 ASME 가 인정한 국내의 관련기관을 통하여 미리 신청을 하고, ASME 의 Code Weeks(년간 4 회)을 통하여 등재 신청사항을 공유하면서 진행한다. 따라서 등재에 걸리는 시간은 1~2 년이 아닌 적어도 5 년 이상의 장기간의 시일을 요구 받게 된다.

참고로 SAVE12AD 개발에 있어서 각 합금성분의 선정 이유ⁱⁱⁱ는 다음 표 2 와 같다.

표 2 SAVE12AD(Grade 93)의 합금성분 선정 이유

첨가원소, (질량%)	선정 이유	비 고
Cr : 9Cr	9~12Cr 계열에서 장시간 크리이프 시험 중 가장 안정적인 금속조직	
W : 3W	고용강화 + 미세한 라베스상(Laves phase) 석출 강화 목적	
Co : 3Co	템퍼드 마르텐사이트 조직의 안정화	
V : 0.2V	미세 석출을 강화	
Nb : 0.05Nb	미세 석출을 강화	
Ta : 미량	미세 석출물의 안정화 목적	
Nd : 미량	크리이프 연성과 내고온 피로특성을 개선시킬 목적	
B : 0.01B	용접 HAZ 부의 미립화를 억제하고, 용접부의 크리이프 강도 개선 목적	
N : N < 0.01	붕소 질화물의 생성을 억제시킬 목적	

그림 2 는 600℃의 고온환경하에서 십만시간의 크리이프-rupture 강도를 기존의 CSEF 강재와 함께 현재 개발중인 신재료 현황을 보여준다.

참고로 Grade 91/92 대비 Grade 93 의 ASME 코드를 참조하여 압력강관의 두께를 상대 비교한 것이 그림 3 과 같다.

주 제 : 밸브용 크리이프 강도 강화 합금강(CSEF)에 대하여

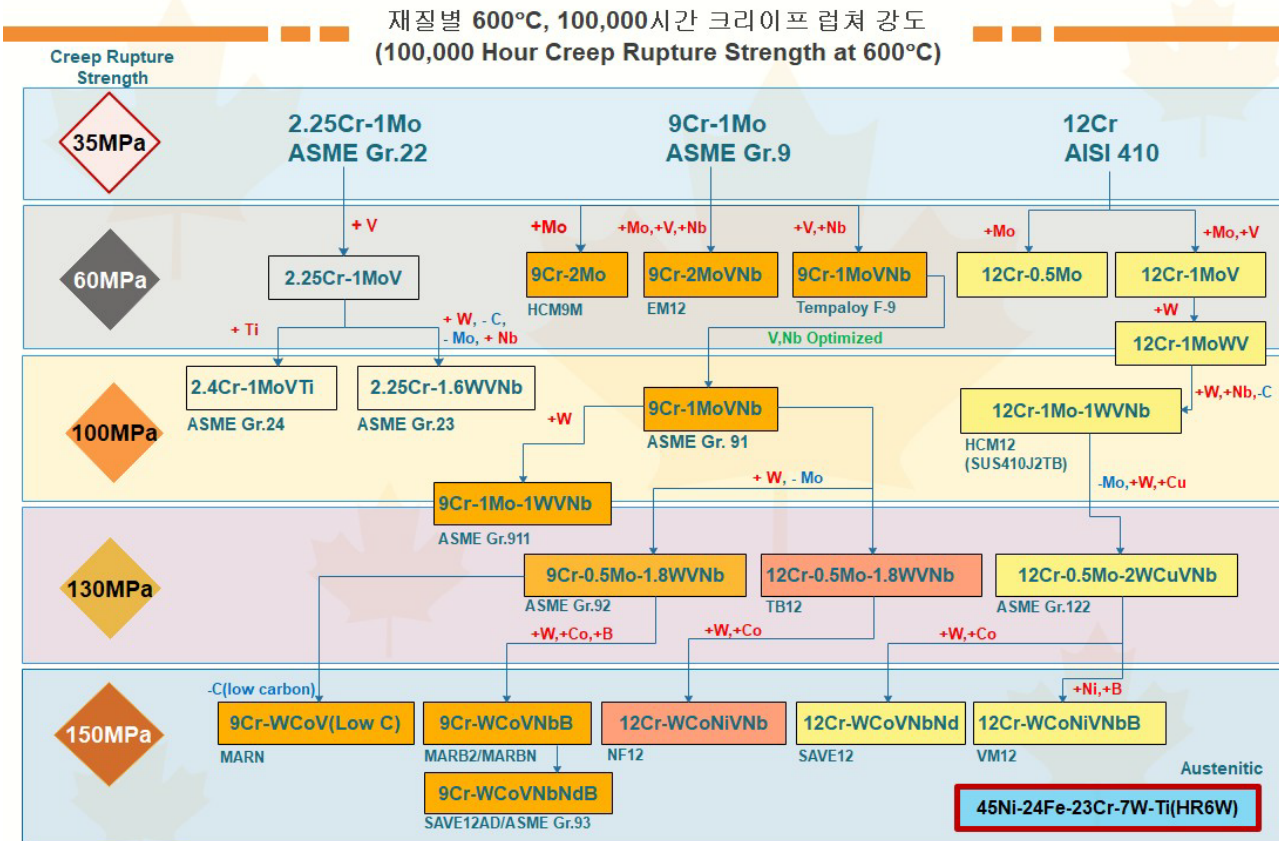


그림 2. 재료(후보재료포함)별 100,000 시간 크리이프 럽체 강도(600°C)^{iv}

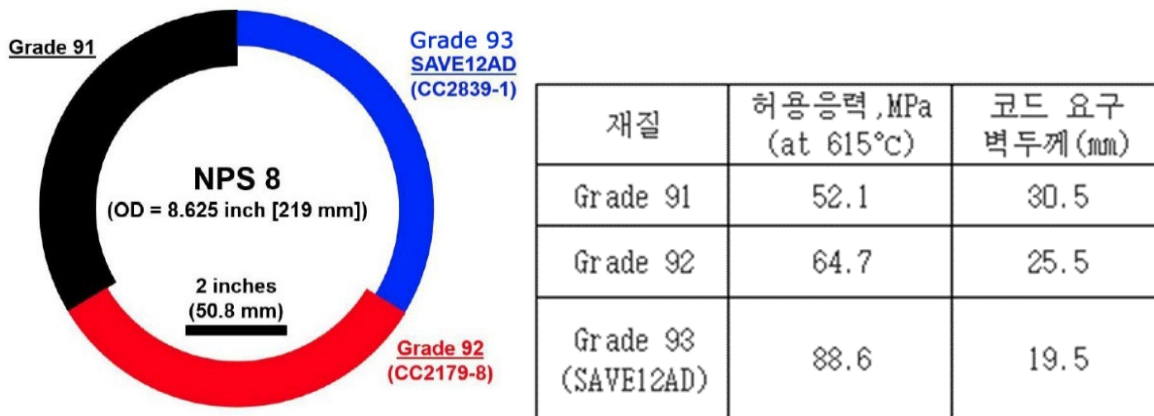


그림 3. 수퍼히터 출구헤더(NPS 8)에서의 요구 파이프 두께 비교

ⁱ Augusto Di Gianfrancesco, Materials for Ultra-Supercritical & Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, Woodhead Publishing Series in Energy: Number 104, Chapter 10.6.3.1 Effect of boron by F. Abe,

주 제 : 밸브용 크리이프 강도 강화 합금강(CSEF)에 대하여

ⁱⁱ Fusimitsu Masuyama & Tomiko Yamaguchi, New Ferritic Steel beyond Grade 92 & its Creep Degradation Assessment by Hardness Method for Grade 91, ETAM2014-1007

ⁱⁱⁱ A. Iseda, etc., Development of 9Cr Ferritic Steel Tube & Pipe SAVE!@AD for Advanced Power Boilers, 일본 화력원자력발전대회논문집, 2016.11

^{iv} Fusimitsu Masuyama, John P. Shingledecker, Recent Status of ASME Code on Creep Strength Enhanced Ferrite Steels, 6th Int. Conference on Creep, Creep-Fatigue Interaction, Procedia Engineering 55(2013)