

압력용기 및 보일러용 Cr-Mo계 후판의 고강도화와 용접성 향상

장웅성 · 윤병현 · 권영자 · 이길제

Improvements in Strength and Weldability of Cr-Mo Steel Plates for Pressure Vessels and Boiler

Woong-Seong Chang, Byoung-Hyun Yoon, Young-Gak Kweon and Gil-Je Lee

1. 서 론

자유세계의 석유수요는 세계적인 경기 상승기조를 배경으로 예상 이상으로 증가 경향에 있으며 앞으로도 계속되리라고 예상된다. 한편 최근 들어 석유제품의 수요 구성이 크게 변화하여 가솔린, 등유, 경유, A중유 등 경질유의 비중이 매우 높아지는 반면 B, C중유 등의 중질유는 감소되고 있어 중질유를 강제적으로 분해하여 수요 균형을 맞추기 위해 경질유를 증산해야 할 필요성이 점차 증대되어 가솔린의 옥탄가 향상을 위한 개질장치나 경질유의 탈황장치는 모두 고온(300~550℃), 고압(7~150kg/cm²)의 수소분위기하에서의 반응이 주체가 되므로 사용하는 압력용기는 이들 환경에 견디지 않으면 안 된다. 게다가 중질유의 탈황이나 분해장치에서는 보다 고압(200kg/cm²)의 수소환경을 형성하고(온도는 400~450℃) 처리능력도 대형화되므로 압력용기용 강재의 강도 확보 여부가 안전 운전 보증이란 측면에서 매우 중대한 관심사이다¹⁾.

이러한 배경 하에 선진국에서는 1980년대 들어 중고온용 강재의 고품질화 및 다양화에 전력을 기울여 왔으며 현재 9%Cr강을 포함한 대부분의 A387 grade 강을 양산 공급하고 있으며 이들에 대한 TMCP, DQ 등 신가공 기술 적용도 시도되고 있다²⁾. 이외에도 강도 수준을 높이고 사용성능을 개선한 A542 grade 강재도 현재 개발을 완료하고 각종 규격화를 도모하고 있다³⁾. 발전설비용 강재로서는 2.25Cr-1Mo, 강의 용접성을 개선하기 위해 낮은 탄소함량과 W가 첨가된 HCM2S가 일본에서 개발되어 1995년 ASME Code Case 2199에 등재되기에 이르렀다⁴⁾.

이에 비해 국내에서는 각종 화학 plant 및 화력발전소 보일러 소재로서 사용되는 Cr-Mo 첨가 중고온용 후판압연재와 관련해서 생산실적이 거의 없는 실정이었

으나 최근 들어 국내 발전설비의 신, 증설 등과 관련한 고객사의 요구가 증대됨에 따라 국산화 개발 요구가 높아지고 있다. 특히, 최근 들어 국가적 관심을 불러일으키고 있는 USC 발전소의 건설은 재료적인 측면에서 기존 재료보다 사용성능이 우수한 신재료의 적용이 불가피하다. 지금까지 적용되어 온 보일러 재료는 허용응력과 내부식/내산화성이 600℃부근에서 현저히 낮아지므로 증기온도가 590℃이상으로 높아지면 고온강도와 내부식/내산화성이 우수한 새로운 재료의 적용이 불가피하다. USC 보일러에서 신재료 사용이 필요한 부분은 주증기관, 재열증기관, 헤더와 같은 후육부 강관, 과열기 및 재열기 튜브와 같은 고온부 전열관, 제품 특성상 용접 전, 후처리를 할 수 없는 수냉벽 전열관, Water Separator 및 Separator Tank와 같은 압력용기 등이 있다.

본 논문은 1998년부터 국내에서 국산화 개발을 진행 중인 Cr-Mo 첨가형 후판압연재인 A387 grade 강종과 관련하여 다양한 품질요구특성과 급속학적 현상을 조망하고 최근 들어 활발히 진행되고 있는 중고온용강의 용접성 향상과 강도 특성 개선을 위한 개발 동향과 추이를 정리하였다.

2. Cr-Mo계 중고온용강의 종류

내열합금이란 일반적으로 탄소강의 한계 사용온도인 320℃(700F)이상의 온도에서 사용할 수 있는 재료를 말한다. 이 한계 사용온도 320℃이상에서 사용할 수 있는 내열재료로는 기본이 되는 0.5% Mo강에서 99.5% Mo-0.5% Ti합금까지 매우 다양하다. Table 1은 보일러 및 압력용기에 사용되는 연강압연강재의 화학성분에 대한 예를 나타낸 것이다⁵⁾. 보일러 및 압력용기는 주로 고온, 고압하에서 사용되기 때문에 고온에서

Table 1 ASTM A387 specifications and chemical compositions of heat-resistant low alloy steels

Steels	ASTM Spec.	Chemical compositions (wt %)													
		C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	Ni	V	Nb	B	N	Al	W
C-½Mo	A204 Grade A	<0.25	0.15/ 0.30	<0.90	≤0.035	≤0.040	0.45/ 0.66	-							
	Grade B	≤0.27	"	"	"	"	"	-							
	Grade C	≤0.28	"	"	"	"	"	-							
½Cr-½Mo	A387 G.2 Cl.1.2	0.05/ 0.21	0.15/ 0.40	0.55/ 0.80	≤0.035	≤0.040	0.45/ 0.60	0.50/ 0.80							
1Cr-½Mo	A387 G12 Cl.1.2	0.05/ 0.17	0.15/ 0.40	0.40/ 0.65	≤0.035	≤0.040	0.45/ 0.60	0.80/ 1.15							
1¼Cr-½Mo	A387 G.11 Cl.1.2	0.05/ 0.17	0.50/ 0.80	0.40/ 0.65	<0.035	≤0.040	0.45/ 0.65	1.00/ 1.50							
2¼-1Mo	A387 G.22 Cl.1.2	0.05/ 0.15	≤0.50	0.30/ 0.60	<0.035	≤0.035	0.90/ 1.10	2.00/ 2.50							
	G.22L Cl.1	< 0.10	"	"	"	"	"	"							
3Cr-1Mo	A387 G.21 Cl.1.2	0.05/ 0.15	<0.50	0.30/ 0.60	<0.035	≤0.035	0.90/ 1.10	2.75/ 3.25							
	G.21L Cl.1	<0.10	"	"	"	"	"	"							
5Cr-½Mo	A387 G.5 Cl.1.2	≤0.15	≤0.50	0.30/ 0.60	≤0.040	<0.030	0.45/ 0.65	4.00/ 6.00							
9Cr-1Mo	A387 G.9 Cl.1.2	<0.15	<1.00	0.30/ 0.60	0.030	≤0.030	0.90/ 1.10	8.0/ 10.0							
	A387 G.91 Cl.2	0.08/ 0.12	0.20/ 0.50	0.30/ 0.60	<0.020	<0.010	0.85/ 1.05	8.0/ 9.50	≤0.40	0.18/ 0.25	0.06/ 0.10	-	0.03/ 0.07	<0.04	-
	A387 G.911 Cl.2	0.09/ 0.13	0.10/ 0.50	0.30/ 0.60	≤0.020	≤0.010	0.90/ 1.10	8.50/ 10.5	<0.40	0.18/ 0.25	0.06/ 0.10	0.0003/ 0.006	0.04/ 0.09	≤0.04	0.90/ 1.10

안정한 재료가 아니면 안 된다. 그 때문에 강재의 화학 조성에 제한이 따르게 된다. 이 중에서 ASTM A387에 규정되어 있는 각종의 Cr-Mo강은 보일러 및 압력용기용강으로 운전온도와 환경 조건에 따라 Mo첨가량은 0.5-1%이지만 Cr 첨가량은 0.5, 1, 1.25, 2.25, 3, 5, 9% 순으로 순차적으로 첨가량이 많아지고 있다. 이들 대부분은 상온에서 인장강도가 500MPa 이상으로 고온용 고장력강으로 분류되어 진다. 국내에서는 KS D3543에 보일러 및 압력용기용 크롬·몰리브덴강이 제정되어 있다.

각 강종은 모두 결정립도 조절을 위하여 어닐링 또는 노멀라이징 + 템퍼링(normalizing + tempering, NT)처리하여 사용하는데 열처리조건에 따라서 어닐링만을 행하는 Class 1과 NT처리를 실시하는 Class 2로 구분한다. 과거에는 Class 1재가 주로 사용되었으나 기계적 성질이 충분하지 않기 때문에 현재에는 주로 NT재가 많이 사용된다. NT재는 강도가 높고 동시에 인성이 우수하다. 판 두께에 따라 노멀라이징할 때 충분히 경화되지 않아 강도와 인성이 불충분한 경우가 있다. 또한 구조물의 대형화, 거대화에 따라 사용강재의 두께가 점점 두꺼워지기 때문에 A387 규격으로는 강도

가 불충분하여 보다 강도가 높은 경우에 해당하는 ASTM A542가 새롭게 제정되었다.

Fig. 1은 고온고압용 보일러 재료의 각 용도에 대하여 적절한 사용온도 범위와 사용 가능한 내열재료를 나타낸 것이다. 이 그림에서 오른쪽, 위로 갈수록 고급재료가 필요하게 되는 것은 사용온도 이외에도 화학적, 물리적 환경이 더욱 엄격해지기 때문이다. 즉, 고온압력용기는 온도, 압력과 함께 그 내용물의 영향이 크므로 적용범위를 단순히 나타내기 어렵다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 보일러 및 압력용기용 재료로서 400°C까지는 탄소강을 사용할 수 있지만, 480°C까지는 0.5Mo강, 그 이상의 경우에는 Cr을 첨가하여야 한다. 1Cr-0.5Mo강 및 1.25Cr-0.5Mo강은 Cr 및 Si함량을 제외하고는 동일한 화학성분을 지니고 유사한 성질을 나타낸다. 0.5Mo강에 Cr을 첨가한 경우 약1%Cr까지는 첨가량에 따라서 creep 강도가 증가한다. 즉, 1.25Cr-0.5Mo강은 0.5Mo강으로서 최대의 creep 강도가 얻어진다. 한편 뜨임취화의 경우 1Cr-0.5Mo강은 거의 취화되지 않는데 비해 1.25Cr-0.5Mo강은 다소 취화된다. 2.25Cr-1Mo강은 고온용 페라이트계 강종에서 creep 강도, 내산화성 및 내수소수에 대해 가장 우

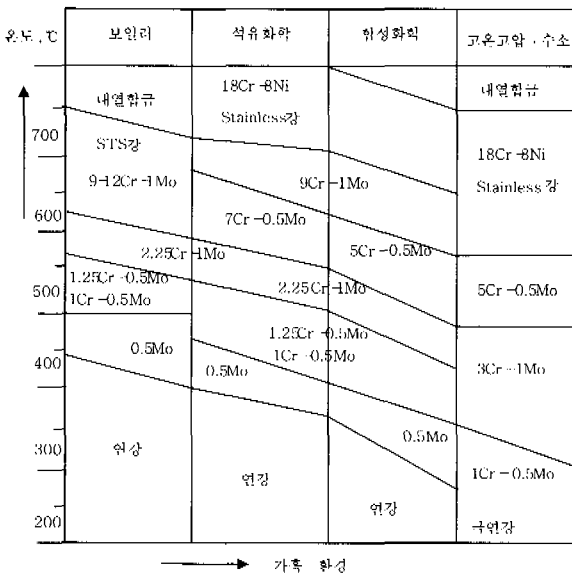


Fig. 1 Variation of available temperature ranges with application fields for various high temperature alloys

수한 특성을 나타낸다. 이로 인해, 기존의 발전소 보일러용 재료로서 다양하게 사용되며 고온·고압하에서 가동되는 석유정제용 압력용기, 특히 중유의 수소첨가에 의한 직접탈유장치에도 널리 사용된다. 그러나, 발전소의 고효율화 및 클린화를 위해 증기온도가 593°C 수준으로 높아지는 USC 발전소의 경우 9~12% Cr을 함유한 고Cr 페라이트계 내열강이 요구된다. 한편, 사용온도가 600°C 이상이 되면 18Cr-8Ni의 오스테나이트계 스테인리스강, 750°C 이상의 경우에는 Ni-Co계의 내열합금이 필요하게 된다.

3. A387 Grade Cr-Mo강의 요구 품질

3.1 수소침식 저항성

고온·고압의 수소환경하에서는 절강재료는 수소를 흡수하여 열화된다는 것이 잘 알려져 있으며 석유정제, 암모니아합성 등의 화학플랜트의 고온고압수소가스에 의한 사고 예, 손상 예도 다수 보고되고 있다. 현재 고온고압 수소환경하에서 이용되는 재료선택에는 Nelson 선도가 유일하게 참고로 이용된다⁶⁾. Nelson 선도는 고온고압플랜트의 사고 예, 사용실적 및 플랜트내의 장입 시험 등에 근거하여 수소분압과 온도의 두 인자로 탄소강, Cr-Mo강의 사용한계를 나타낸 것이다. 사용한계를 나타내는 곡선은 사용시간이 길어짐에 따라 저온도, 저수소압측으로 이동한다.

수소를 취급하는 고온고압용기의 운전조건은 프로세스에 따라 상당한 차이가 있는데 통상의 사용조건은 온

도가 473~873K이며 수소분압은 10~600kg/cm²의 범위에 있다. 저합금강재 장치 기기에 발생하는 수소손상의 양식은 환경조건, 즉, 수소압, 온도, 공존가스 및 냉각조건 등이나 재질에 의해 달라지는데 일반적으로 고온수소취화에는 내부가역수소취화, 수소환경취화 및 수소반응취화 등의 3가지로 분류되고 있다. 이 중에서 수소반응 취화는 고온고압수소 환경하에서 강 중에 확산 침입한 수소가 불안정한 탄화물 또는 고용 탄소와의 반응에 의해 CH₄ 가스를 형성하여 탈탄을 유발하며 CH₄ 가스가 성장하여 합체되어 void를 형성하여 CH₄ 가스에 따른 높은 내부응력에 의해 입계파괴를 발생시키는 현상이다⁷⁾. 즉, 강 표면에는 blister, 강 내부의 금속조직에는 bubble, void 등의 비가역적인 손상을 유발하는 현상이다. 탈탄이 표면층에만 한정되어 내부까지 진전되지 않는 현상을 표면탈탄이라 하며 탈탄이 내부까지 진전된 것을 수소침식이라 한다.

수소침식은 수소취화와는 달리 후열처리에 의해서도 회복되지 않는 비가역적 손상이기 때문에 겉보기 잠복기를 지나 기계적성질이 현저히 저하되는 등 화학공업 장치 재료에 있어서 심각한 문제라 할 수 있다. 수소침식의 진행과 함께 bubble의 직경 및 밀도도 함께 증가하며 응력에 의해서도 촉진된다. 이와 같은 수소침식사고는 주로 재료의 부적절한 선정, 용접시공방법, 용접재료의 선정이나 용접후열처리가 불충분한 경우 발생한다.

3.2 내수소취화특성

수소침식은 고온·고압수소와 강 중 탄소 또는 탄화물과의 반응에 의한 영구손상인데 비해 수소취화는 강 중 고용수소에 의한 가역적 취화현상으로서 압력용기 고온·고압 수소환경과 평형으로 용기벽내에 고용한 수소가 운전 중단시 상온 가까이 냉각될 때 잔류하여 강재의 연성 저하, 균열의 발생·진전 등을 유발시킬 가능성이 있다. 예를 들어 수소화분해반응로의 대표적인 운전조건을 850°F(454°C), 수소분압 2,500psi (176kgf/cm²)이라 가정하면 4~5ppm의 수소가 정격 운전시에 고용된다고 볼 수 있다. 이들 흡장된 수소는 반응로의 정지시 냉각과정에서 어느 정도 강 외부로 빠져나가지만 일반적으로 강재의 수소 확산속도는 300°C 이하가 되면 급격히 저하되므로 반응로 두께가 두꺼운 경우 상당량의 수소가 상온 근방에서 잔류하게 된다. 강재의 수소취화감수성은 잔류수소농도와 밀접한 관계가 있으므로 압력용기의 고온·고압화는 잔류수소농도의 증가를 유발하여 영향을 미치게 된다. 재료측 요인으로서 고강도화가 감수성을 증대시킨다고 알려져 있으므로 고강도 Cr-Mo강 개발시 이점에 관한 평가가 충

분히 검토되어야 한다.

고온고압 수소하에서 조업하는 반응용기는 운전정지 후 그 용기벽에는 고용수소가 나뉘어 잔존한다. 안전성 면에서 잔류수소에 의한 취화상태를 파악하는 것이 필요하다. 이 경우 안전성 평가는 아래의 수소에 의한 균열 전진의 한계응력확대계수 K_{IH} 를 지표로서 논의한다⁸⁾.

$$K_{IH} = \frac{P\sqrt{a}}{\sqrt{B \cdot B_N W}} F_1(a/w)$$

$$F_1(a/w) = 29.6 - 185.5(a/w) + 655.7(a/w)^2 - 1017.0(a/w)^3 + 638.9(a/w)^4$$

2.25Cr-1Mo강의 수소취화감수성은 수소조장균열이 발생하는 한계응력확대계수 K_{IH} 또는 K_{ISCC} 로서 정량적으로 평가한다. 수소농도의 증가와 인장강도의 증가로 수소조장균열 한계응력확대계수가 낮아진다. 0.2% 이상의 V를 첨가한 Cr-Mo강에서는 수소에 의한 연성 저하가 현저히 억제됨이 지적되었다. V첨가강에 있어서 상온 근방에서의 수소확산속도가 낮게 나타나며 이러한 수소확산속도의 저하가 수소취화감수성의 개선과 밀접한 관계가 있다. V 첨가에 따른 탄화물의 미세분산에 의한 수소트랩사이트로서의 탄화물 계면 증가와 이 탄화물 계면으로 분배된 수소량의 비율이 저온일수록 증가하여 수소취성에 관여하는 확산성수소가 감소한다고 생각되어진다. 또한 강탄화물 형성원소로서 Nb, Ti, Zr, W 등의 작용도 함께 검토되고 있으나 이들 합금원소는 수소를 트랩하기에 충분한 다량의 미세탄화물을 형성하지 않으므로 그 수소취성 억제작용은 확인되지 않고 있다.

3.3 뜨임취화(Temper Embrittlement) 특성

강의 고온소려취성은 375~575°C의 온도역에서 유지되거나 혹은 이 온도역을 서냉한 경우 노치인성이 현저히 저하되는 현상으로 알려져 있다. 오래 전부터 이 현상은 저합금 Ni-Cr, Ni-Cr-Mo강 열처리시 문제로써 연구되어 왔으나 최근에는 이러한 뜨임취화온도역에서 장시간 사용되는 저합금 내열강 구조물에 있어서 사용 중에 이 취화의 진행이 문제로 대두된다. 예를 들어 화학공업에 있어서 각종 반응탑 등의 고온고압하에서 조업되는 압력용기에는 일반적으로 Cr-Mo강이 사용되지만 이 종의 압력용기 조업온도는 거의 400~480°C이다. 이는 전술의 뜨임취화가 발생하는 온도역이므로 장시간 조업에 의한 강재의 인성열화가 문제가 되고 압력용기의 안전성의 관점에서 사용강재의 뜨임취화에 대

한 규제가 엄격해 지고 있다. 또 이들 강재에 대한 뜨임취화에 관한 연구보고도 많아지고 있다. 이들 Cr-Mo강 중에서도 2.25Cr-1Mo강 및 3Cr-1Mo강의 뜨임취화감수성이 높다고 알려져 있다. 뜨임취화 현상은 고온 운전시간과 함께 Charpy충격인성, 파괴인성이 경년열화되는 현상이므로 압력용기의 파괴인성과 밀접한 관계가 있다. 각종 Cr-Mo 강의 뜨임취화감수성을 서로 비교한 결과 페라이트+베이나이트 공존조직인 1Cr-0.5Mo, 1.25Cr-0.5Mo강과 비교하여 베이나이트 단상조직으로 사용되는 2.25Cr-1Mo, 3Cr-1Mo강의 취화감수성은 일반적으로 높다.

이 취화는 페라이트와 탄화물 혼합조직을 지니는 합금강을 375~575°C 온도역으로 유지하거나 또는 그 범위에서 서냉하는 경우에만 생긴다. Sb, P, Sn, As 등 불순물원소가 많으면 취화가 현저해지고 다량의 Mn이나 Si은 이를 조상하는 작용을 한다. 또 단순히 미량의 불순물만이 아니고 합금원소 함유량에 의해서도 취화의 정도는 크게 영향을 받는다. 취화의 기구에 관한 통일적 견해는 명확하지 않지만 상기의 불순물원소가 구오스테나이트입계 편석에 의한 입계강도의 저하가 원인이라고 생각되어진다. 오스테나이트 결정립이 클수록 취화감수성은 높고 조직적으로는 마르텐사이트, 베이나이트, 펄라이트 순으로 취화감수성은 저하한다.

뜨임취화의 정도는 통상 충격치의 저하에 의해 나타나지만 많은 경우 취화 후에 있어서도 천이곡선의 upper shelf energy는 변하지 않으므로 충격흡수에너지의 천이온도(예를 들어 40ft-lb에너지 천이온도: v_{Tr40})나 파면천이온도(v_{TrS})의 취화 전후 변화량에 의해 나타낸다. 취화의 정도를 비교 검토하는 데에는 취화온도역에서 Isothermal Aging처리를 행하는 것이 바람직하지만 경우에 따라서는 장시간을 요하므로 단시간에 어느 정도의 취화를 진행시켜 비교하기 위한 수단으로서 Step cooling에 의한 가속취화처리가 적용된다⁹⁾.

고온·고압압력용기용 재료로서 지금까지 사용되어 온 2.25Cr-1Mo강의 뜨임취화감수성은 불순물원소 농도에 민감하며 지금까지 여러 가지의 뜨임취화지수가 제안되어 왔다. Table 2에 지금까지 제안된 각종 뜨임취화지수를 정리하였다. 강 중 화학성분과 관련해서는 Si, Mn 함유량과 각종 불순물원소 함유량이 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 항온취화량은 불순물원소의 입계편석량에 비례한다. 실용강에 있어서는 저Si화 및 P 등 불순물 원소 저감에 의해 뜨임취화를 억제하고 있으나 저Si화에 의해 모재의 상온강도가 저하하고 특히 후물재에서는 크게 떨어진다. 이 강도 저하를 보완하기 위해 Cu, Ni, V 등의 첨가나 normalizing 시 가

Table 2 Temper embrittlement parameters for 2.25Cr-1Mo steels

Symbol	Parameter	Remarks
X bar	$(10P+5Sb+4Sn+As) \times 10^{-2}$ (ppm)	SMAW weld metal
J	$(Si+Mn) \times (P+Sn) \times 10^4$ (wt%)	Base metal
SOCAL	$10Sb+8P+4Sn+As$ (ppm)	" "
Y bar	$(10P+5Sn+As+Sb) \times 10^{-2}$ (ppm)	"
	$(Si+Mn) \times X$ bar	"
K	$(2Si+Mn) \times X$ bar	"
	$P+0.03Si+0.02Mn$	"
PE	$C+Mn+Mo+Cr/3+Si/4+3.5 \times (10P+5Sb+4Sn+As)$ (wt%)	SMAW, SAW weld metal
PW	$1.5Si+Mn+30P+15Sb+12Sn+3As$	SAW weld metal

속냉각 등의 대책이 채택되고 있으나 Cr, V 첨가는 재열균열성의 상승이라는 악영향을 미치고 또 열간가공을 받는 일이 많은 이 강종에서는 normalizing에서의 성능 확보가 바람직하다. Normalizing강의 강도상승에 B 첨가가 유효하다는 것은 이미 알려져 있다. 따라서 2.25Cr-1Mo강에 대해 저Si, 저Mn화에 의해 뜨임취화를 억제하고 B 첨가에 의해 용접성을 해치지 않고 강도를 확보하는 방안이 채택되고 있다¹⁰⁾.

3.4 내크립손상성

일반적으로 고온에서 강재를 장시간 사용하면 재질이 열화되는 것은 잘 알려져 있으나 이는 충격전이온도가 상승하는 소위 인성이 저하하는 저온에서의 문제와 크립파단시험에 있어서 파단연성이 현저히 저하하여 노치 크립강도가 저하하는 고온에서의 문제로 내별된다. 전자는 일종의 뜨임취성이라고 부리는데 비해 후자는 크립취화라고 부르고 있다. 크립취화는 0.5%Mo강에서는 모재에 있어서도 확인되지만 고온반응장치용 재료로서 널리 이용되고 있는 Cr-Mo강에서는 용접열영향부(HAZ), 특히 용융선직하로 가열되는 조립역에 있어서 현저하다고 보고되고 있다. 이는 실제 장치에 있어서 용접부의 균열과 대응하는 것으로 고려되므로 크립취화는 일반적으로 Cr-Mo강 등의 저합금강에 있어서 HAZ 조립역에서의 균열을 문제로 삼는 경우에 대해서만 이용되고 있다.

Cr-Mo강의 크립취화에 영향을 미치는 인자는 다양하지만 Cr 함량이 매우 중요한 영향을 미친다고 알려져 있다. 즉, 크립취화가 1% order의 비교적 낮은 Cr

을 함유한 Cr-Mo강 HAZ에서 발생하기 쉽다는 것이다. 고Cr계의 경우 RA는 80~90%이고 입내파괴되지만 저Cr계의 경우 RA는 약 10%이고 구오스테나이트 입계를 따라서 파괴를 일으킨다. 저Cr의 경우 크립연성의 현저한 저하가 나타나지만 고Cr의 경우에는 크립연성의 저하는 나타나지 않는다. 따라서 Cr-Mo강 HAZ의 크립파단연성의 차이는 Cr함유량에 직접 기인하는 것으로 나타나 500℃를 초과하는 고온크립온도역에서 사용되는 압력용기는 Cr함유량이 높은 Cr-Mo강으로 제작할 수밖에 없다고 하겠다. Cr 함량 증가에 따른 파단연성의 향상은

- 소입성 향상에 의한 미세조직이 상부베이나이트에서 하부베이나이트+마르텐사이트로 변화
- 변태온도저하에 의한 입계탄화물의 미세화
- Mo₂C 탄화물의 석출밀도 감소에 의한 입내 크립 변태저항 감소
- PWHT온도의 상승에 의해 파단연성이 개선되는 점 등에 기인한다고 알려져 있다¹²⁾.

Cr과 달리 Cu나 Sb등 불순물원소에 의해 HAZ에서의 파단연성이 현저히 저하한다. Gooch등은 Cr-Mo-V강의 크립균열전파속도에 미치는 불순물원소의 영향을 조사하여 영향이 큰 각 원소의 효과를 크립취화계수, CEF(Creep Embrittlement Factor)로서 다음식으로 정량화하였다¹¹⁾.

A식 $CEF = P + 2.4As + 3.6Sn + 8.2Sb$

재현 HAZ 불순물원소의 영향 조사

B식 $CEF = P + 2.3As + 3.6Sn + 8.2Sb$ (불순물 각각 0.05% 이하)

C식 $CEF = P + As + 2Sn + 3Sb$ (불순물 각각 약 0.1%)

D식 $X = (10P + As + 4Sn + 5Sb) / 100$ (ppm) (뜨임 취화지수)

뜨임취화지수인 D식에 비해 저용점의 Sb나 Sn의 영향도가 크고 뜨임취성에서 최대인자인 P의 영향도가 비교적 적다. P는 다량 첨가되면 오히려 크립취화를 억제하는 작용을 지니는 것으로 나타난다. 최근 고로 메이커의 불순물 저감기술은 Cr-Mo강의 경우 $P \leq 0.01\%$, $Sn \leq 0.001\%$, $Sb \leq 0.0007\%$, $As < 0.004\%$ 수준에 달한다.

크립취화는 뜨임취성과 같이 구오스테나이트 입계에 존재하는 불순물원소의 편석의 영향을 받는다. 그런데 뜨임취화가 특정 온도역에서 가열 중 혹은 그 온도역을 서냉하는 과정에서 구오스테나이트 입계에 불순물원소가 편석됨으로써 일어나는 입계강도의 저하가 저온인성에 영향을 미치는 현상인데 대하여 크립취화는 마찬가지로 입계편석에 의한 입계강도의 저하가 고온연성 내지는 고온강도에 영향을 미치는 현상이다. 동일한 불순물원소이어도 뜨임취화에 미치는 영향도와 크립취화에 미치는 영향이 상반히 다르다는 사실은 각각의 취화기구가 다르다는 것을 시사한다.

크립취화의 억제를 위해서는 다음과 같은 대책들이 고려될 수 있다.

- (1) 강 성분에 의한 개선
 - REM 첨가에 의한 불순물 억제
 - Ca 동일한 효과: 0.001% 이상 첨가시 효과 포화
 - C의 저감과 Ni 첨가가 크립취화 대책으로 유효
- (2) PWHT의 영향: 고온장시간화에 의한 미세조직 안정화
- (3) 역학적 관점에서 개선점
 - 구조상의 형상 불연속부 회피
 - 맞대기 용접이음부 적용
 - 외표면 보온
 - 최종용접 pass에 의한 HAZ 재가열 미세화 및 불순물 분산효과

3.5 재열균열 특성

특정 재료(QT 강이나 Cr량이 3%이하의 Cr-Mo강)에서는 용접열영향부에서 PWHT 과정에서 입계균열이 생기는 경우가 있다¹²⁾. 용접부의 잔류응력 제거나 경도 저감을 목적으로한 용접후열처리(PWHT)는 용접부의 수소를 방산시켜 지연파괴를 방지하는 효과를 지니고 게다가 2.25~3Cr-1Mo강재 압력용기 등에서는 최종적인 제품재질을 부여하는 역할도 있으므로 최근에는 다양한 의미에서 실시되고 있다. 그러나 PWHT 이전

에는 건전하던 용접부에 PWHT후 균열이 발견된다. 소위 재열균열현상에 대해서는 1~1.25Cr-0.5Mo강에서는 특히 유의할 필요가 있어 원인과 대책에 관한 연구가 많이 행해져 왔다.

재열균열의 특성은 아래와 같다.

- (1) 덧살 끝부분의 HAZ 조립역의 구오스테나이트입계에서 발생한다.
- (2) 400~700℃ 범위에서 발생한다. 600℃ 부근에서 현저하다.
- (3) 마르텐사이트 또는 베이나이트와 같은 켈칭조직의 경우에 발생한다.
- (4) 용접잔류응력이 큰 부분에서 발생한다.

강재 조성과 재열균열감수성은 다음 식의 관계를 지닌다¹¹⁾.

$\Delta G = [Cr] + 3.3[Mo] + 8.1[V] - 2 \Delta G > 0$ 균열발생,
 $\Delta G < 0$ 균열 미발생

$PSR = (\%Cr) + (\%Cu) + 2(\%Mo) + 10(\%V) + 7(\%Nb) + 5(\%Ti) - 2$, $PSR \geq 0$ 균열 발생

PSR의 경우 적용성분범위는

$Cr \leq 1.5\%$, $0 \leq C \leq 0.25\%$, $Mo \leq 2.0\%$, Nb, V, Ti $\leq 0.15\%$ 등이고

기본적으로 Cr, Mo함량에 지배적인 영향을 받고 P, S 등 불순물 원소의 저감이 중요하다. Ca, REM 첨가로 고용 S를 저감시키는 것이 재열균열 방지에 효과적이다.

3.6 오버레이용접부 수소취화 박리특성

고온고압수소환경에서 조업하는 반응용기 내벽은 대개의 경우 H₂S등에 대한 내식성 등을 고려하여 오스테나이트계 스테인리스강이 오버레이 용접된다. 운전정지시 온도가 떨어질 때 2.25Cr-1Mo강 모재와 오버레이 용접금속 경계부 근방에서 박리균열(disbonding)이 발견된다. 균열의 대부분은 경계부의 용접금속측에 형성된 구오스테나이트 입계를 따라서 진전되고 일부 탄화물 석출층을 전파하기도 한다.

발생조건은 스테인리스강 측에서 조대 오스테나이트 결정립 생성과 그 입계에 탄화물 석출에 의한 취화층이 형성되기 때문이며 이외에도 수소의 이상 집적과 응력 작용에 의해 박리가 일어난다고 알려져 있다.

4. Cr-Mo계 신강종 개발 현황

1970년대 후반 세계적인 석유사정의 악화로 에너지 고효율화 추세에 따라 석유정제 플랜트등의 조업 효율화와 석탄액화기술의 개발 등에 상당한 관심을 보이게

되었다. 어떤 경우에도 수소환경하에서의 고온고압조업이 지향되게되어 장치의 대형화도 고려하여 내수소침식성이 우수한 고강도 Cr-Mo강의 개발이 절실히 필요하게 되었다. 지금까지 널리 사용되어온 Mo강, Cr-Mo강 등의 중·고온 압력용기용강에 대해서도 시공 중 예를 들면 용접응력제거소둔(PWITT)시의 균열발생이나 사용중의 용기내벽 스테인리스강 오버레이용접부의 박리 균열, 용기외벽 용접부의 크립취화균열 등의 손상사고가 때때로 발생하고 이들의 원인과 대책에 관한 연구도 활발히 행해졌다. 또 1980년경 중·고온용강에 대해서도 정기 검사시 기밀시험 등을 감안하여 안전성 평가가 중시되고 강재의 사용 중 취화는 큰 문제가 되었다. 그 후, 강 중의 불순물 원소가 균열이나 취화의 중요한 인자임이 밝혀져 불순물 저감을 위한 정련기술이 현저한 진보를 이루어 이러한 문제는 상당히 개선되었다. 1980년 후반 이후에는 용접구조용 고장력강에서 거의 완성된 가공열처리 기술(TMCP)의 응용이나 9Cr-Mo계 보일러강관에서 고온특성 개량효과를 나타내는 W을 2.25Cr계 강판에 활용하는 등 새로운 합금설계에 관한 연구가 행해졌다²⁾. 재열균열이나 수소취성에 관해서도 발생기구 해명에 관한 노력이 확대되고 있다. 일본의 경우, 최근 새로이 개발된 고강도 Cr-Mo강의 기술기준 작성과 JIS규격화에도 노력을 기울여 왔다.

4.1 고강도 Cr-Mo강의 기술기준과 특성

석유정제에 사용되는 고압용기는 0.5Mo강, Cr-Mo강을 사용하여 ASME B&PV Code Sec. VIII에 준하여 설계, 제작되지만 사용재료의 선정에는 설계온도, 내압조건과 함께 수소분압이 중요한 검토인자가 된다. 1980년대 초기 석유공업계에서는 석유정제의 효율화와 용기의 대형화 게다가 세계 원유사정으로 초중질유의 분해나 석탄액화 등에 종래의 석유정제를 초월한 고온고압의 수첨반응조건을 지향하는 추세에 있었다. ASME B&PV Code Sec. VIII에 준거한 설계에서는 종래강의 850°F를 넘는 온도역의 설계허용응력값은 크립파단강도에 지배되므로 크게 저하한다. 따라서 높은 설계허용응력강도, 즉 높은 크립파단강도와 우수한 내수소침식성을 동시에 갖춘 2.25~3Cr-1Mo강의 개발이 요구되게 되었다.

Table 3은 현재까지 ASME규격에서 인정 또는 심의중인 새로운 고압용기용강재의 화학조성규격을 나타낸 것으로 종래의 Cr-Mo강과 비교시 약 7kgf/mm²의 고장력화를 도모한 강재가 개발되었다. 재료개발의 목적은 주로 설계응력강도를 높임으로써 대형화 추세에 있는 고압용기의 두께, 중량을 경감한다는 점에 있지만 내수소환경성의 개량도 전제로 하여 개발되었다. 현재

Table 3 Specifications of chemical compositions and mechanical properties for typical Cr-Mo steels

Spec. Chem. (wt %)	11/4Cr-0.5Mo A387-11-Cl.2	1Cr-0.5Mo A387-12-Cl.2	21/4Cr-1Mo A387-22-Cl.2	Enhanced 21/4Cr-1Mo A542M-B	3Cr-1Mo-1/4 V-Ti-B A542M-C	21/4Cr-1Mo-V Code Case 2098-1
C	0.05/0.17	0.05/0.17	0.05/0.15	0.11/0.15	0.10/0.15	0.11/0.15
Mn	0.40/0.65	0.40/0.65	0.30/0.60	0.30/0.60	0.30/0.60	0.30/0.60
P	0.035 max.	0.035 max.	0.035 max.	0.015 max.	0.025 max.	0.015 max.
S	0.035 max.	0.035 max.	0.035 max.	0.015 max.	0.025 max.	0.010 max.
Si	0.50/0.80	0.15/0.40	0.50 max.	0.50 max.	0.10 max.	0.10 max.
Cr	1.00/1.50	0.80/1.15	2.00/2.50	2.00/2.50	2.75/3.25	2.00/2.50
Mo	0.45/0.65	0.45/0.60	0.90/1.10	0.90/1.10	0.90/1.10	0.90/1.10
Cu	-	-	-	0.25 max.	0.25 max.	0.20 max.
Ni	-	-	-	0.25 max.	0.25 max.	0.25 max.
V	-	-	-	0.02 max.	0.20/0.30	0.25/0.35
Ti	-	-	-	-	0.015/0.035	0.030 max.
B	-	-	-	-	0.001/0.003	0.0020 max.
TS(ksi)	75/100	75/100	75/100	85/110	85/110	85/110
[MPa]	515/690	450/585	515/690	585/758	585/758	585/758
YS(ksi)	45 min.	40 min.	45 min.	55 min.	60 min.	55 min.
[MPa], min	(310)	(275)	(310)	(379)	(414)	(379)
El., %	18 min.	19 min.	18 min.	20 min.	18 min.	20 min.

일본에서는 이미 Enhanced 2.25Cr-1Mo, 및 0.25%V를 첨가한 Advanced 3Cr-1Mo강을 개발 시판 중에 있으며 수소손상문제를 포함한 장기간 고온 운전 중 재료의 경년 열화성 평가는 미국 MPC를 중심으로 진행되고 있다.

4.2 W 첨가 2.25Cr강

기존의 2.25Cr-1Mo강에 비해 용접성을 현저히 개선시키기 위해 탄소 함량을 낮추고 W, B 등을 활용하여 경화성을 보완함으로써 예열 생략 용접이 가능한 새로운 개념의 보일러용 강재로 개발되어 적용 중에 있다⁴⁾. Fig. 3은 이 강재의 설계 사상을 나타낸다. 용접이음부의 최고경도는 Hv 350 이하로 통상의 2.25Cr-1Mo강에 비해 현저히 낮은 수준이며 특히, 경사 Y형 구속 균열시험 결과 예열없이 상온에서 용접시에도 균열의 발생이 일어나지 않아 용접시 예, 후열 생략이 가능한 장점을 지닌다. 크립파단강도 역시 통상재에 비해 1.8배 정도 우수한데 이는 Mo 대신 첨가한 W의 작용과 미량 B의 효과에 기인한 것으로 판단된다. 이 강의 Normalizing+Tempering 후 미세조직은 완전 배이 나이트 조직으로 충분한 인성을 보장한다.

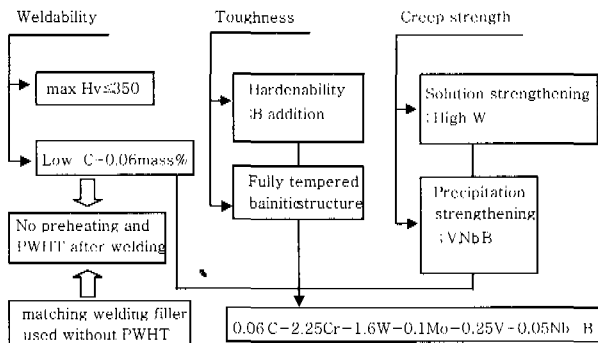


Fig. 3 Development philosophy of 2.25Cr-1.6W-V-Nb steel tube⁴⁾

4.3 고Cr 페라이트계 내열강 개발동향

Table 4는 USC 보일러에 적용할 수 있는 고강도 혹은 산화/부식 저항성이 높은 신재료들을 나타낸다¹³⁾. 이 표에서 저합금강은 수냉벽 관으로 사용 가능하며 9~12Cr 페라이트계 강은 Header, Piping과 같은 후육부 강관이나 일부 과열기/재열기 전열관으로 사용할 수 있다.

일본의 경우, 9Cr강의 개발초기의 목표는 용접성이 나쁘고 크리프 파단강도가 낮아 사용이 제한되고 있는 STBA 26(9Cr-1Mo)강의 크리프 파단강도를 향상시

키는 것과 용접성을 개선하는 것이었다. HCM9M (9Cr-2Mo)은 화력발전기술 기준에 STBA27로 규격화되어 있으며 과열기, 재열기관 및 배관으로서 사용실적이 있다. ONL을 주체로 개발한 9Cr-1Mo-Nb-V강은 미국내에서 규격화된 점도 있고 일본에 있어서도 사용량이 증가하고 있다. 이 강의 출현에 의해 593℃ (110°F)까지의 USC 발전소의 주요 내압부가 페라이트계 강으로 제작되게 되었다. 향후 과제로서는 용접열 영향부의 크리프 파단강도의 저하, 600℃이상에서의 내수증기 산화특성의 개선을 들 수 있다. 특히, 고강도 9Cr계 강에 있어서는 내수증기산화특성의 개선이라는 관점에서 사용온도가 한정된다. 즉, 내수증기산화특성을 향상시키는 Cr양 혹은 Si양의 증가는 상의 안정성, Laves상 억제에 한계가 있으므로 650℃를 넘는 온도에서의 사용은 어렵다고 생각된다. 용접성 개선을 위한 시도로서 C 함량을 낮추고 δ-페라이트를 포함하는 조직의 강으로서 V, Nb 첨가로 크리프 파단강도를 향상시킨 TEMPALLOY F-9, Mo를 2% 첨가하여 강화시킨 HCM9M, 2% Mo에 V, Nb를 첨가한 EM12, NSCR9가 개발되었다. 그러나, 2%의 Mo가 첨가되면 Laves상의 석출과 용접열영향부에서 δ-페라이트 양의 제어가 문제가 되며 한편, Nb를 다량 함유한 경우에는 용해도적보다 과잉 첨가되게 된다. T91은 Mo를 1%로 억제하고 V, Nb 함량을 0.20%, 0.08%로 하여 마르텐사이트 단상조직이 얻어지도록 설계한 고강도강으로서 ASTM 및 ASME에 규격화되었다. 최근 개발된 NF6161은 Mo를 0.5%로 낮추는 대신 W를 1.8% 첨가하고 V, Nb로 석출강화시킨 강으로 이 계통의 강에서는 가장 높은 허용응력을 지닌다. Mo+0.5W 함량이 1.4%이지만 Si를 0.1% 이하로 낮추어 Laves상의 석출을 저감시킨다. 이 강은 600℃, 10만 시간의 직선외삼강도는 16kgf/mm²으로 T91강보다 약 6kgf/mm² 높은 파단강도를 보인다.

12Cr강으로서는 HT9(DIN X20CrMoV12.1)이 유럽에서 널리 사용되고 있지만 C양이 약 0.20%로 높아 용접성에 어려운 점이 있고 고온측에서 크리프 파단강도도 급격히 저하한다는 점에서 높은 허용응력을 지니지 않는다. HCM12, AMAX12Cr은 C양을 0.1% 정도로 저하시켜 용접성을 개선하고 미량 Nb에 의한 석출강화, W에 의한 고용강화로 크리프 파단강도를 향상시킨다. 조직적으로는 tempered 마르텐사이트와 δ-페라이트의 2상조직이 된다. Mo, W를 1% 이상 함유하므로 장시간에서의 Laves상 석출에 의한 인성 저하가 우려되지만 HCM12는 3년의 실기 사용후에도

Table 4 Ferritic materials for USC boiler major components

Category	Steel Grade			Chemical Composition(wt%)									
	ASME	JIS, MITI, DIN	Brand	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	V	Nb	Others
Low Alloy	T23	Ka-STBA24J1	HCM2S	0.06	0.20	0.45	2.25	0.1		1.6	0.25	0.05	0.003B
	T24	7CrMoVTiB10.10	-	0.07	0.30	0.40	2.4	1.0	-		0.25	-	0.08Ti 0.004B
		Tempaloy F-2W	-	0.08	0.70	0.70	2.2	0.5	-	0.5	0.40	-	0.10Ti 0.004B
9Cr	-	STBA26		0.12	0.6	0.45	9.0	1.0	-	-	-	-	-
	-	Ka-STBA27	HCM9M	0.07	0.03	0.45	9.0	2.0	-	-	-	-	-
			Tempaloy F-9	0.06	0.5	0.60	9.0	1.0	-	-	0.25	0.40	0.005B
	T91, P91	Ka-STBA28	-	0.10	0.4	0.45	9.0	1.0	-	-	0.20	0.08	-
			NSCR9	0.08	0.2	0.90	9.0	2.0	-	-	0.15	0.05	-
			EM12	0.10	0.4	0.10	9.0	2.0	-	-	0.30	0.40	-
	T92, P92	Ka-STBA29	NF616	0.07	0.06	0.45	9.0	0.5	-	1.8	0.20	0.05	0.004B 0.06N
T911, P911	X11CrMoWVNb9.1.1	E911	0.11	0.30	0.45	9.0	1.0	0.4	1.0	0.22	0.08	0.004B 0.06N	
12Cr	T122, P122	Ka-SUS410J3TB	HCM12A	0.10	0.10	0.60	11.0	0.4	-	2.0	0.20	0.05	0.003B 0.06N 1.0Cu
		-	Tempaloy F-12M	0.12	0.50	1.00	12.0	0.65	0.50	1.2	0.20	0.10	0.01B 2.0Cu
	-	-	NF12	0.08	0.05	0.5	11.0	0.15	0.5	2.6	0.2	0.07	0.002B 0.05N 2.5Co
			AMAX12Cr	0.07	0.3	0.60	12.0	1.5	-	1.0	0.25	0.05	-
			HT9	0.20	0.3	0.55	12.0	1.0	-	-	0.25	-	-

4kgf/mm² 이상의 충격치를 지니고 있다. HCM12가 실기 보일러의 과열기관 및 재연기관으로서 이미 6년 이상 사용실적을 지니고 있으며 장시간 크리프 파단강도도 안정되어 있어 18-8계 스테인리스강의 대체강으로서 유망하다.

5. 중고온용 Cr-Mo강의 향후 전망

앞에서 자세히 설명한 바와 같이 압력용기 및 보일러용으로 사용되는 Cr-Mo계 A387 Grade 압연강재는 품질요구특성이 다양한 뿐만 아니라, 최근 들어 사용환경이 점차 고온·고압화되는 추세이므로 강재에 요구되는 특성도 점차 엄격해 지고 있다. 이러한 고객의 요구를 만족하고 다양한 사용환경에서 용도 보증을 위해서는 여기에 대응한 소재 제조기술의 지속적인 개발 활동이 필요하다. 이를 위해서는 제강공정에서 불순물원소를 최대한 억제하여 고청정성을 확보하고 후판압연공정에서는 미세조직과 기계적성질의 상관성을 고려한 최적 열처리 기술 개발과 함께 TMCP 또는 DQ 공정을 이

용한 강재 개발이 진행되어야 한다. 또한, 최근 들어 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있는 고강도 Cr-Mo강이나 용접성이 우수한 저합금강의 개발, 고Cr계 내열강 등 신강종에 대한 국산화 개발도 적극적으로 추진해야 할 과제이다. 이러한 고부가가치 저합금강의 국산화와 신뢰성 확보는 국내 중공업계의 경쟁력 향상에 지대한 영향을 미칠 수 있으므로 소재업체와 중공업계가 함께 관심을 공유하며 발전시켜 나아가야 할 과제이다. 마지막으로 다량의 합금원소가 첨가된 저합금강의 구조물 제작시 소재 특성에 맞는 용접공정과 용접재료의 조합과 같은 최적의 소재 가공기술이 동시에 제공됨으로써 구조물의 고품질화가 이루어지도록 노력해야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. T. Ishiguro : Current Trends of the Hydrogeneration Reactor Materials for High Temperature and Pressure Services, Tetsu To Hagane, 73 1(1987) 34-40 (in Japanese)

2. 日本鐵鋼協會, "新しい時代を創造する高性能厚板", 西山記念講座, No. 159, 160(1996), 145 (in Japanese)
3. 日本溶接協會, "高強度Cr-Mo鋼技術基準", 1993 (in Japanese)
4. Y. Sawaragi et al.: Development of a High Strength Low Alloy Steel for Boiler Materials, Proceedings of the 2nd International Conference on Heat Resistant Materials II, ASM, 1995, 287-294
5. ASTM Standard A387/A387M : Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Chromium-Molybdenum, 2000
6. API Pub. 941, 3rd Ed., 1983
7. H. Tsubakino and K. Yamakawa : Hydrogen Attack of Steels, Tetsu To Hagane, 71-9(1985) 1070-1076 (in Japanese)
8. 日本壓力容器研究會議 材料部會 水素脆化專門委員會 : 2% Cr-1Mo鋼の水素脆化割れ限界應力擴大係數KIHの測定とその評價, 1989
9. Y. Ologuro : Hydrogen attack limit of 2.25Cr 1Mo steel, WRC Bulletin 305, 1985
10. M. Nakanishi, S. Watanabe and J. Furusawa : Improvement of Resistance to Temper Embrittlement of 2.25Cr-1Mo Steel Plates, 溶接學會論文集, 2-4(1984) 700-706 (in Japanese)
11. 溶接學會溶接冶金研究委員會 : 溶接冶金現象のモデリング, 溶接學會技術資料 No. 13, 1994, 165
12. C.D. Lundin et al. : Postweld heat treatment cracking in Cr-Mo steels, Welding Research Bulletin, No 349, Dec. 1989
13. S.H. Ryu and J.T. Kim : Overview of the Power Generation and the Material Development for Ultra-Super Critical Thermal Power Plants, 2000-1 압력기기위원회 기술대회, 대한기계학회, 2000



- 장웅성(張雄成)
- 1959년생
- RIST 용접센터
- 칠강 및 비철재료 개발, 용접야금, 용접재료, 마찰교반용접
- e-mail: wschang@rist.re.kr



- 윤병현(朴秉鉉)
- 1964년생
- RIST 용접센터
- 용접야금, 육성용접, 부식
- e-mail: paekam@rist.re.kr



- 권영각(權寧柱)
- 1952년생
- RIST 용접센터
- 파괴역학, 부식파괴
- e-mail: ygkweon@rist.re.kr



- 이길제(李吉帝)
- 1965년생
- POSCO 수요개발실, 산업프로젝트팀
- e-mail: genesis@posco.co.kr