

차세대 초초임계압 화력발전 보일러용 니켈계 초내열합금의 연구 개발 동향

오 준 학 · 최 인 철 · 신 경 수 · 이 동 복* · 김 선 진 · 장 재 일

한양대학교 신소재공학부, *성균관대학교 신소재공학부

The State-of-the-Art of Nickel-Based Superalloy Development for Advanced Ultra-supercritical Fossil Power Plant Boilers

Jun-Hak Oh, In-Chul Choi, Gyeong-Su Shin, Dong Bok Lee*, Seon-Jin Kim, Jae-il Jang

Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University

*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University

1. 서론

에너지 경제연구원에 따르면 우리나라의 전력수요는 향후 20년 간 지속적으로 늘어날 것으로 전망되는데, 이렇다 할 대체연료가 없는 우리나라의 경우 기저 부하용 원자력발전소와 함께 국내 주력기종을 담당할 고효율/대출력/환경친화형 차세대 석탄화력발전 기술 개발이 필요한 실정이다. 이러한 고효율화 및 청정화가 가능한 차세대 석탄 연소 발전 시스템에는 USC(Ultra-SuperCritical), PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion), IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle) 기술 등이 있지만, 주력기종의 요구 특성을 만족시킬 수 있는 발전 방식은 초초임계압(USC) 화력발전소가 가장 유력한 방법으로 대두되고 있다. 초초임계압 석탄화력발전소는 기존의 화력발전소 시스템에서 증기조건을 고온, 고압화시켜 효율을 높이기 때문에 보일러와 터빈의 고온, 고압부에 사용할 수 있는 내열재료의 개발은 초초임계압 발전소 건설의 핵심 요소이다. 최근에는 기존의 초초임계압 발전보다

증기온도와 압력을 더욱 높인 차세대 초초임계압(Advanced Ultra-SuperCritical, A-USC) 화력발전소에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 이 글에서는 차세대 초초임계압 발전에 적용하기 위한 Ni계 초내열합금 후보소재의 개발 및 연구 동향을 간략하게 소개하고자 한다.

2. 증기조건에 따른 보일러 소재의 변천

화력발전의 효율은 증기온도와 압력에 가장 큰 의존성을 나타내므로, 1970년대 에너지 위기 이후부터 전 세계적으로 이러한 증기조건을 높이기 위한 노력이 본격적으로 이루어졌다. 보일러의 고온/고압 배관에 사용되는 재료는 높은 크립 강도, 우수한 내산화/내식성, 그리고 반복적인 열응력에 견딜 수 있는 열피로 강도가 기본적으로 요구되는데, 그 요구성능의 정도는 적용하는 증기온도에 따라 달라진다. 아임계압(subcritical) 발전의 저효율을 극복하기 위해 1960년대에 처음 소개된 초임계압(supercritical, SC, 주증기

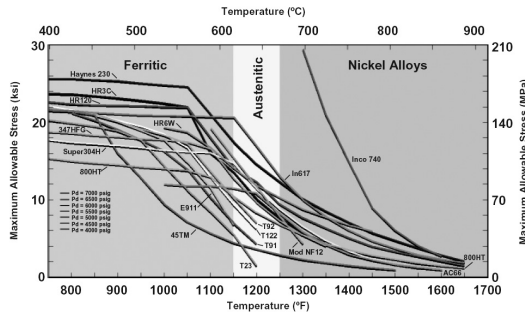


그림 1. 다양한 내열합금의 온도별 최대 허용응력²⁾

온도 538~565°C) 화력발전 보일러에 사용되었던 대표적인 재료로는 페라이트계의 2.25Cr-1Mo 강과 오스테나이트계의 18Cr-10Ni 강 등이 있다. 1980년대부터 초초임계압(USC, 주증기온도 566°C 이상) 화력발전용 보일러 재료의 개발이 본격적으로 이루어져 왔는데, 페라이트계 9Cr 강, 12Cr 강에 Mo, W, V, Nb 등을 첨가해 크립 강도 및 내식성을 개선한 강재들이 실용화되어 왔다. 이러한 강들은 지난 30여 년간 주요 보일러 재료로 사용되어 왔지만, 증기온도 593°C 이상에서는 크립-파단강도와 산화/부식 저항성이 낮아 사용이 제한되고 있다. 따라서 600°C 이상의 증기온도 범위에서 운용되는 보일러 재료로는 18Cr-8Ni 강에 Mo, N, Cu 등의 원소를 첨가하여 크립 강도를 향상시킨 오스테나이트계 스테인리스강의 사용이 적극 검토되었다. 하지만, 오스테나이트계 스테인리스강은 높은 크립-파단강도 및 우수한 산화/부식 저항성을 가지는데 비해 열응력과 열피로 강도가 낮다는 문제점을 가지고 있다¹⁾. 이로 인해 주증기온도를 700°C 이상으로 올린 차세대 초초임계압(A-USC) 화력발전용 보일러 소재로는 Ni계 초내열합금이 주목받아 왔다. 그림 1은 앞서 소개한 다양한 화력발전용 소재의 온도별 최대 허용응력을 보여준다²⁾.

3. 차세대 초초임계압(A-USC) 발전용 후보소재

700°C 이상의 주증기온도와 높은 압력(미국의 경우, 목표증기조건은 760°C/35MPa)이 요구되는 차세대 초초임계압(A-USC) 보일러의 헤더, 파이프, SH/RS 파이프 등에 모두 적용 가능한 유일한 소재로 Ni계 초내열합금의 적극적인 활용이 검토되었다. 이를 위한 후보재로서 미국의 전력연구소(EPRI)를 중심으로 한 산학연 컨소시엄 연구에서 주목한 초내열합금은 Special Metals사의 Inconel 740(50Ni-25Cr-20Co-2Ti-2Nb-Al), VDM의 CCA 617(controlled chemistry version of alloy 617: 55Ni-22Cr-3W-8Mo-11Co-Al), Haynes사의 Haynes 230(57Ni-22Cr-14W-2Mo-La)이다³⁾. 예를 들어, 이중 CCA 617 합금은 alloy 617을 개선한 합금이다. Alloy 617은 기존 Ni계 초내열합금에 Mo과 Co의 고용강화 효과를 통해 고온강도를 향상시킨 재료인데, 시험과정, 제조과정, 온도의 영향에 따라 크립-파단강도가 큰 편차를 보이는 단점이 있다. CCA 617은 이를 개선하기 위해 C, Si, Mn, S, Al, B, Co, Cr, Cu, Ti, Fe의 조성을 엄격하게 조절하여 제작되었고 그 결과 그림 2에 나타난 바와 같이 700°C 아래에서 alloy 617보다 높은 크립 강도를 가지게 되었다^{4,5)}.

하지만 미국 컨소시엄 연구를 통해 A-USC용 발전

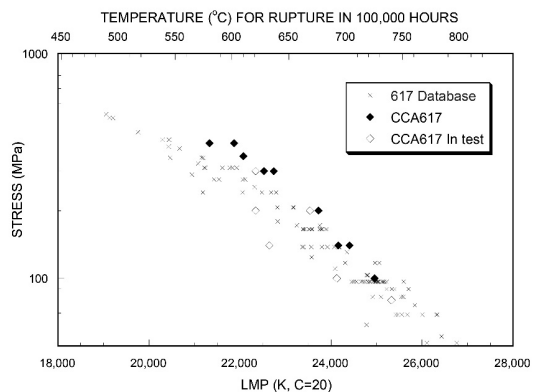
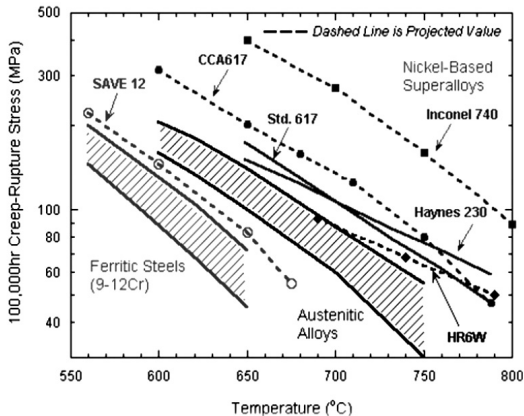


그림 2. CCA 617과 alloy 617의 Larson-Miller Parameter(LMP)-응력 데이터⁵⁾

표 1. Inconel 740의 조성⁶⁾

C	Ni	Cr	Mo	Co	Al	Ti	Nb	Mn	Fe	Si
0.03	Bal	25.0	0.5	20.0	0.9	1.8	2.0	0.3	0.7	0.5

그림 3. 다양한 내열합금의 온도별 10만시간 크립-파단 응력⁶⁾

소재로 CCA 617 및 Haynes 230보다 더욱 적합하다고 평가 받은 초내열합금은 미국의 Special Metals사가 2000년대 들어 개발한 Inconel 740 합금이다⁶⁾. Ni계 초내열합금 가족의 막내 격인 Inconel 740은 Nimonic 263을 기반으로 하여 첨가원소들의 함량을 조절, 750°C, 10만 시간에서 100MPa 이상의 크립 강도를 가지도록 만든 합금으로, 표 1에 상용합금이 가진 합금원소들의 일반적인 조성을 나타내었다. 기본적으로 미세한 크기(20~30nm)의 감마프라임(γ') 석출물에 의한 석출강화 효과로 우수한 고온크립강도를 나타내는 이 합금에서 Cr, Co 등은 감마(γ) 기지에 분배되어 고용강화의 역할을 하고, 특히 Cr은 Cr_2O_3 산화막의 형성을 촉진시켜 고온내식성에 결정적인 역할을 한다. 그리고 Ti, Nb는 γ' 의 Ni_3Al 자리에서 Al을 치환해 들어감에 따라 γ' 석출물을 강화시키는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 재료 내부에 포함된 C는 Nb, Ti과 결합, MC탄화물을 형성하며, 고온 노출 시에는 MC탄화물이 분해되어 M_{23}C_6 탄화물을 형성시키는데, Cr이 주

성분인 이 M_{23}C_6 탄화물은 입계에 형성되어 재료의 크립물성을 향상시킨다.

4. Inconel 740의 특징

전술한 바와 같이, Inconel 740 합금은 A-USC 환경에서 다른 후보소재에 비해 단연 우수한 크립-파단 강도(그림 3), 내산화성, 내식성을 지니고 있어, 차세대 초초임계압 발전소재 중 최적합 소재로 알려져 있다⁶⁾. 본 절에서는 이 재료와 관련된 최근의 연구결과를 간단히 정리하였다.

4.1 미세조직의 안정성

Inconel 740은 다른 석출강화형 초내열합금과 마찬가지로, γ 기지에 다량의 γ' 석출물과 소량의 MC 석출물이 분포하는 미세조직으로 구성되어 있는데, 이때 γ' 의 크기는 다른 초내열합금보다 작은 20-30nm 크기이고 분율은 대략 15-20% 정도이다. 제조시에는 잉곳을 1200°C에서 16시간 정도 균질화 처리하고, 1050°C에서 30분 정도 열간가공한 후 수냉한다. 이어서 γ' 상의 석출을 위해 800°C에서 16시간 동안 열처리(표준 열처리)를 한 후 공냉함으로써 제도가 완성된다. 상용 재료의 결정립 크기는 10-120 μm 이며, 평균적으로 50 μm 의 크기를 가진다⁸⁾.

당 재료의 초기 연구는 주로 시효열처리에 따른 미세조직의 안정성에 집중되었는데, 750°C 이상에서의 시효시, 시효시간에 따라 γ' 상의 크기가 Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW) 이론에 부합하게 증가하며, 모양 또한 구형에서 큐빅형으로 변화되지만 그 정도가 다른 초내열합금에 비하여 크지 않아 미세조직 안정성이 높은 것으로 보고되고 있다⁷⁻¹⁰⁾. 그림 4에는 810°C

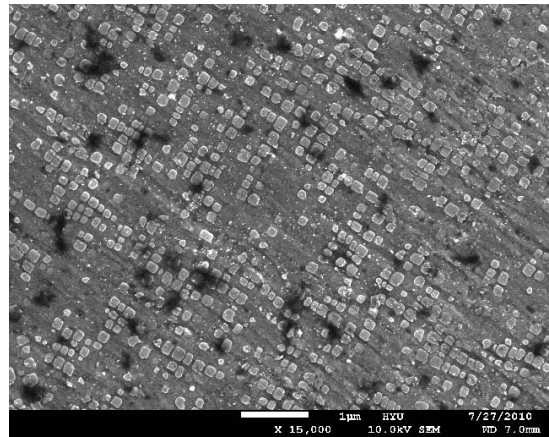
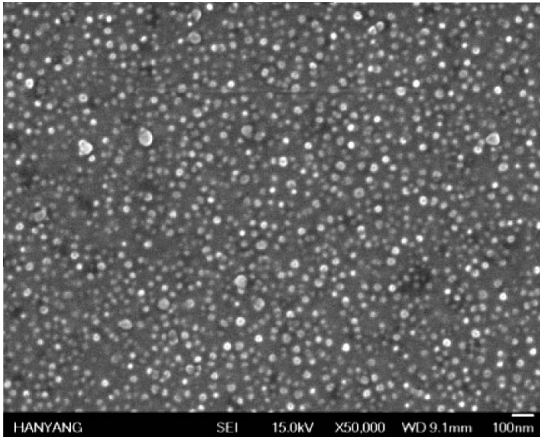


그림 4. Inconel 740에서 γ' 석출물의 SEM 이미지: 810°C에서 시효처리 전(왼쪽)/후(오른쪽)¹¹⁾

에서 1000시간 동안 시효처리 전/후에 대한 SEM 이미지를 나타내었다.

그리고 시효열처리시, γ' 석출물의 조대화뿐만 아니라, $M_{23}C_6$ 탄화물이 입계에서 석출되고, TCP 상의 일종인 판상형 석출물이 입계 또는 쌍정경계(twin boundary)에서 결정립 내부로 성장함을 확인할 수 있는데, Inconel 740의 경우 이 TCP 상은 높은 Ti 함량으로 인해 HCP 구조를 가지는 에타(η) 상으로, γ' 석출물을 소비하여 생성되는 것으로 알려져 있다^{7,12)}. 이

와 같은 η 상 및 탄화물의 입계형성을 그림 5에 예시하였다. 이와 관련하여 다양한 열역학적 조건에 따른 γ' 상, 탄화물, 그리고 η 상 사이의 복잡한 석출 및 성장 거동에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다⁷⁻¹²⁾.

4.2 고온강도 및 크립특성

Inconel 740의 기계적 물성에 대해서는 고온에서 장시간 노출되었을 때의 강도 변화뿐 아니라, 그 열화기구, 그리고 이를 조절하기 위한 당 재료의 근원적인 강

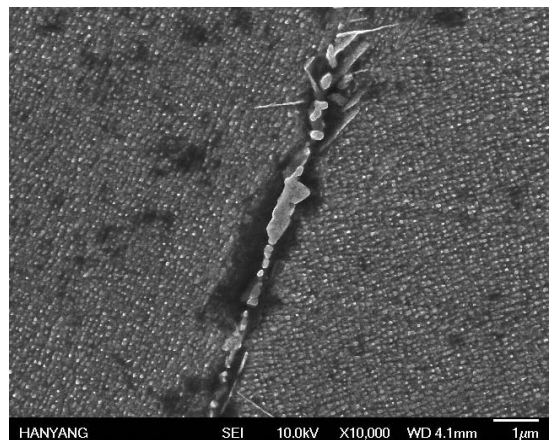
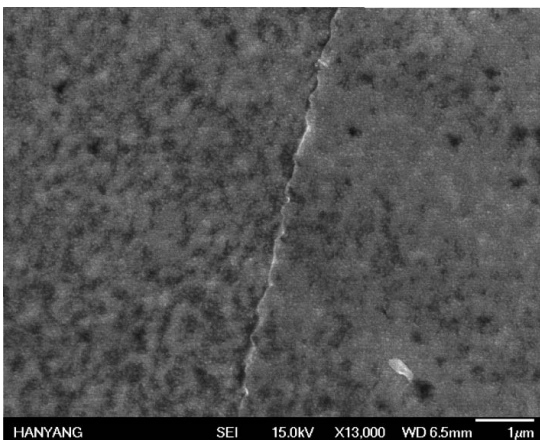


그림 5. Inconel 740에서 결정립계 SEM 이미지: 810°C에서 시효처리 전(왼쪽)/후(오른쪽)¹¹⁾

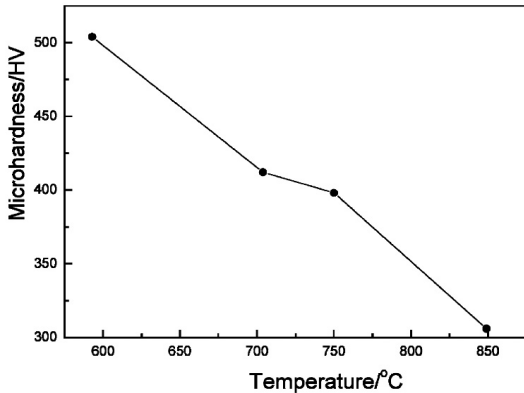


그림 6. Inconel 740 합금의 시효온도에 따른 상온 경도 변화⁸⁾

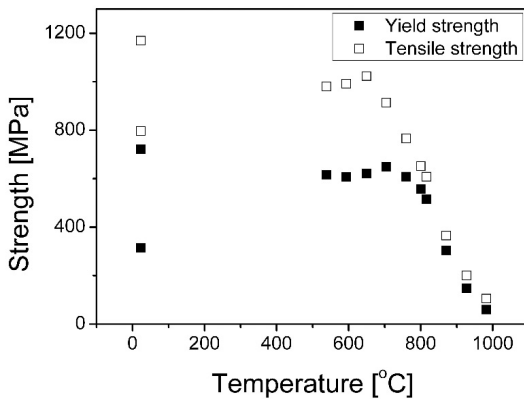


그림 7. Inconel 740 합금이 나타내는 항복강도와 인장강도의 온도의존성¹⁶⁾

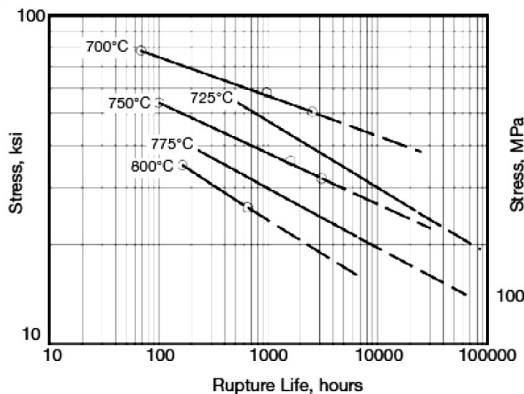


그림 8. 온도에 따른 Inconel 740 합금의 크립-파단 곡선¹⁶⁾

화기구 등에 대한 폭넓은 연구가 진행되고 있다(2,6,8,11,13-15). 그림 6에서 8까지 기계적 물성 시험 결과의 다양한 예를 나타내었는데, 그림 6은 1000시간 시효시 시효온도에 따른 상온 경도 변화를 나타내었고, 그림 7은 강도의 온도 의존성을, 그리고 그림 8에는 크립-파단곡선을 나타내었다. 그림 8에서 점선은 실험데이터의 외삽법으로 얻은 곡선으로 European Thermic AD 700 project에서 연구가 진행 중에 있다¹⁶⁾. 본고의 저자들도 당 재료의 γ' 에 의한 석출강화가 전위절단(cutting)기구에 의해 지배되는지, 아니면 Orowan 기구에 의해 지배되는 지에 대한 연구를 수행한 바 있다¹³⁾.

한편, 시효시 입계와 입내에 생성되는 탄화물은 고온에서의 강도와 크립 특성에 영향을 미치는데, 입계에 불연속적으로 분포한 탄화물은 연성을 해치지 않으면서 입계 균열(grain boundary cracking) 또는 입계 미끄러짐(grain boundary sliding)을 방해하여 크립 특성에 좋은 영향을 줄 수 있으나, η 상은 분명히 강도 측면에서는 악영향을 미치게 된다는 것이 정설이다⁸⁾.

4.3 내산화/내식성

보통 16% 이상의 Cr을 함유한 Ni계 초내열합금은 700°C 이상에서 얇고, 균일하고, 보호적인 산화막을 형성하여 내산화성을 높이는 것으로 알려져 있는데, Inconel 740의 경우 이보다 훨씬 높은 Cr 함량 때문에 탁월한 내산화성, 내탄화성, 그리고 내산화 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다¹⁷⁻¹⁹⁾. 이는 Cr 함량에 따른 부식의 영향을 나타낸 그림 9에서 잘 알 수 있는데, 25%의 Cr을 가진 Inconel 740에서 부식에 대한 최대 저항성을 나타냄을 알 수 있다^{10,20)}. 또한 Ni계 초내열합금의 강화원소인 Ti, Al, Nb 등은 특정 조건 아래에서 산화물을 형성함으로써 열기계적 안정성(thermomechanical stability)을 높여 준다²¹⁾. 그림 10으로부터 Inconel 740 합금이 고온 화석연료발전 시스템에서 필요조건인 coal-ash corrosion 저항성 또한 우수함을 확인할 수 있다¹²⁾.

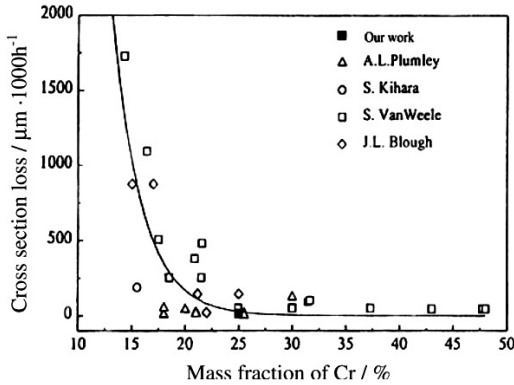


그림 9. Cr 함량이 부식에 미치는 영향¹⁸⁾

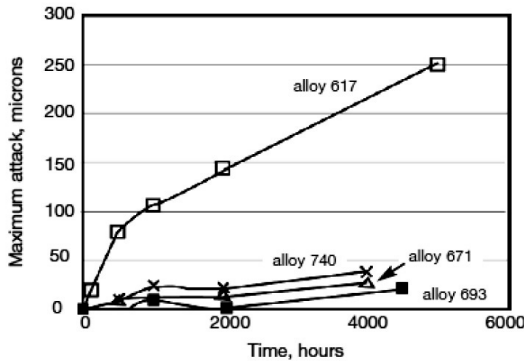


그림 10. 시험시간에 따른 다양한 합금의 부식 거동¹²⁾

5. 맺는 말

화석에너지자원의 고갈과 CO₂ 배출과 관련한 환경 문제, 이 두 마리 토끼를 동시에 잡을 수 있는 고효율/대출력/환경친화형 차세대 초초임계압(A-USC) 발전소 건설의 핵심요소 중 하나는 높은 증기조건에 적용할 수 있는 보일러 재료의 개발이다. 700°C 이상의 높은 주증기온도에서 운영 가능한 보일러 소재로 Ni계 초내열합금의 적극적인 활용이 검토되고 있으며, Inconel 740, CCA 617, Haynes 230 등이 주목받고 있다. 특히 Inconel 740은 A-USC용 보일러의 최적합 소재로 알려져 있는데, 지금까지는 당 재료의 미세조

직 안정성, 기계적 물성 등에 대한 기초연구와 물성 향상을 위한 공정연구가 실험실적으로 진행되어 왔다. 하지만 2000년대 들어 새로 개발된 초내열합금인 Inconel 740 합금은 크립 특성이 우수한 반면, 대형 파이프 제조 시의 가공성과 용접성이 떨어지고, 장시간 크립 데이터가 아직 부재하다는 단점이 있으므로 실용화를 위해서는 이에 대한 보완이 요구된다. 한편, 이러한 세계적 연구 추세에 발맞추기 위해서는 국내에서도 Inconel 740 급의 A-USC 보일러용 Ni계 초내열합금에 대한 개발 노력이 필요하고, 이에 대한 기반기술의 체계적 정립이 시급한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)(인력양성사업; 20101020300460)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Viswanathan, W. Bakker, Journal of Materials Engineering and Performance, 10, 81 (2001)
2. B. Vitalis as cited by R. Viswanathan, R. Purgert, U. Rao, Proceedings to The Seventh Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2002, Forschungszentrum Julich GmbH, p. 1109 (2002)
3. R. Viswanathan, J. F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis, R. purgert, Journal of Materials Engineering and Performance, 14, 281 (2005)
4. J. P. Shingledecker, R. W. Wsindeman, Q. Wu, and V. K. Vasudevan, Proceedings to the Fourth International Conference on Advances in Materials

- Technology for Fossil Power Plant, ASM-International, Materials Park, OH p. 1198 (2005)
5. Q. Wu, V. K. Vasudevan, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman, Proceedings to the Fourth International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plant, ASM-International, Materials Park, OH, p. 748 (2005)
 6. G. Smith, L. Shoemaker, Advanced Materials & Processes, 162, 23 (2004)
 7. N. D. Evans, P. J. Maziasz, R. W. Swindeman, G. D. Smith, Scripta Materialia, 51, 503 (2004)
 8. S. Q. Zhao, X. S. Xie, G. D. Smith, S. J. Patel, Materials Science and Engineering A, 355, 96 (2003)
 9. C. J. Cowen, P. E. Danielson, P. D. Jablonski, Journal of Materials Engineering and Performance, in press
 10. S. Q. Zhao, X. S. Xie, G. D. Smith, S. J. Patel, Materials and Design, 27, 1120 (2006)
 11. J.-H. Oh, I.-C. Choi, Y.-J. Kim, B.-G. Yoo, J.-i. Jang, Materials Science and Engineering A (in press)
 12. S.Q. Zhao, Y. Jiang, J. X. Dong, X. S. Xie, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 19, 425 (2006)
 13. J.-H. Oh, B.-G. Yoo, I.-C. Choi, M. L. Santella, J.-i. Jang, Journal of Materials Research (in press)
 14. J. P. Shingledecker, R. Swindeman, "Strengthening issues for high temperature Ni based alloys for use in USC steam cycles", Nineteenth Annual Conference on Fossil Energy Materials, Knoxville, Tennessee, USA, May 9-11 (2005)
 15. J. P. Shingledecker, I. G. Wright, "Evaluation of the Materials Technology Required for a 760°C Power Steam Boiler", Eighth Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering, Liege, Belgium, September 18-20 (2006)
 16. Available online at: <http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20740.pdf>.
 17. N. Otsuka, H. Fujikawa, Corrosion, 47, 240 (1991)
 18. H. E. McCoy, B. McNabb, Oak Ridge National Laboratory Report No. ORNL/TM-5781 (1977)
 19. J. C. Griess, W. A. Maxwell, Oak Ridge National Laboratory Report No. ORNL-5771 (1981)
 20. S. Q. Zhao, X. S. Xie, G. D. Smith, S. J. Patel, Materials Chemistry and Physics, 90, 275 (2005)
 21. J. P. Shingledecker, I. G. Wright, Proceedings to the Eighth Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2006. Forschungszentrum Jülich GmbH p. 107 (2006)