초초 임계 화력 발전소용 밸브 소재의 산화 거동

이준섭^a, 조동율^{a*}, 윤재홍^a, 주윤곤^a, 송기오^a, 조재영^a, 강진호^a, 이선호^b, 엄기원^b, 이종욱^b

^a창원대학교 나노신소재공학부, ^b두산 중공업(주)

A Study on the Oxidation Behaviors of Power Plant Valve Materials under the Ultra Super Critical Condition

J. S. Lee^a, T. Y. Cho^{a*}, J. H. Yoon^a, Y. G. Joo^a, K. O. Song^a, J. Y. Cho^a,
J. H. Kang^a, S. H. Lee^b, K. W. Uhm^b, J. W. Lee^b

^aSchool of Nano and Advanced Materials Engineering, Changwon National University Sarimdong 9, Changwon, Kyungnam 641-773, Korea

^bDoosan Heavy Industries & Construction Co. Ltd., Guigokdong 555 Changwon, Kyungnam 641-792, Korea

(Received January 9, 2009 ; revised February 24, 2009 ; accepted February 27, 2009)

Abstract

Recently ultra-supercritical steam power plants operate at 1000°F (538°C) and 3500 psi (24.1 MPa). Thermal efficiency of power plant will be increased about 2% if steam temperature increases from 1000°F to 1150°F (621°C). In this study valve materials Incoloy901 (IC901) and Inconel718 (IN718) were nitrided to improve the surface hardness and solid lubrication function of the valve materials. The hardness of both IC901 and IN718 increased about two times by ion nitriding. IC901, IN718 and their nitrided specimens were corroded under ultra super-critical condition (USC) of 621°C. and 3600 psi (24.8 MPa) for 2000 hours. Oxidations of both IC901 and IN718 were very small due to the formation of protective oxide layer on the surface. But the corrosion resistance of both nitrided specimens decreased because of the formation of non-protective nitride layer of Fe₄N, Fe₂N and CrN on the surface layer. The hardness of both nitrided IC901 and IN718 at 20 μm depth from the surface decreased about 30% and 20% respectively by USC 2000 hours.

Keywords : Ultra-super critical power plants, IC901 (Incoloy 901), IN718 (Inconel 718), nIC901 (nitrided Incoloy 901), nIN718 (nitrided Inconel 718)

1. 서 론

화력 발전소는 원유나 중유 등을 연료로 하여 보일러로 증기를 발생시킨 다음, 그 압력으로 터빈과 발전기를 돌려 전기 에너지로 변환한다. 그러나 최근 화력 발전소에서 사용되는 연료의 급등과 친환경적인 면에서의 이산화탄소 배출량 감소를 위하여 화력 발전소의 효율을 향상시킬 필요성이 시급한 시점이다¹⁾. 화력 발전소의 효율을 높이기 위해서는 압력과 온도를 높여야 한다²⁾. 효율을 1% 개선(800

MW, 가동율 80% 기준)하면 석탄이 65,450톤/년 절감되고, 연료비는 26,000,000USD/년 절감되고, 이산화탄소 배출량을 240,000톤/년 감소시킬 수 있다¹⁾. 기존의 석탄 연소 기술보다 고효율화 및 청정화가 가능한 차세대 석탄 연소 발전 시스템에는 USC(Ultra-Super Critical), PFBC(Pressurized Fluidized Bed Combustion), IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle) 기술 등이 있지만, 현재로서는 USC 화력발전소가 가장 유력한 방법으로 대두되고 있다²⁾. 현재의 보령 화력을 비롯한 초임계 발전소는 압력과 온도가 각각 3500 psi와 538°C로 운용되고 있다. 기존의 초임계 발전소 보다 더욱 높은 증

*Corresponding author. E-mail : tycho@changwon.ac.kr

기 압력과 온도의 발전소가 초초임계(USC, 3500 psi, 593°C) 발전소이다. USC의 조건으로 운용되는 발전소는 기존의 초임계 발전소의 평균 발전효율 39.8%보다 약 2.4% 증가된 42.2%의 발전효율을 얻을 수 있다. 이는 석탄을 연료로 하는 1000 MW급 발전기 1기당 연간 14만 7900톤의 연료 절감의 효과를 가져 올 수 있다^{1,13-16}. USC 화력 발전소는 기존의 화력 발전소 시스템에서 증기를 고온, 고압 화시켜 효율을 높인다. 그러나 위험도가 높아지기 때문에 한계 고온, 고압에 견딜 수 있는 우수한 물성의 신소재의 개발이 필요하다⁵⁻¹². 현재 USC 발전소용 재료로 17% Cr강, Incoloy 계열 합금, Iconel 계열 합금 등 여러 가지 재료들의 연구가 다양하게 진행되어지고 있다^{3,4}. 본 연구에서는 USC 화력 발전소용 밸브 소재인 4종의 재료 IC901(Incoloy 901), IN718(Inconel 718), nIC901(nitrided Incoloy 901), nIN718(nitrided Inconel 718)를 USC(3600 psi, 621°C)에서의 부식 산화 거동과 산화 전후에 시료의 무게 변화, 상분석 및 경도에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 및 부식 산화 재료

본 연구에서 사용한 재료는 IC901과 IN718 및 질화 처리한 이들 재료로 그 화학성분은 표 1과 같다. 4종의 재료(IC901, IN718, nIC901, nIN718) 각각에 대하여 5개의 시편을 만들었다. 본 실험실에서 자체 설계 제작한 DC 플라즈마 이온 질화 장비로 100 h 질화하여 IN718 시편 상에는 22-25 μm , IC901 시편 상에는 45-50 μm 두께의 질화층을 만들었다. 시편의 크기는 외경 10 mm, 내경 2 mm, 두께 3 mm, 표면적은 약 57 mm²이고, 4종의 재료 각각 5개 시편의 평균 질량은 IC901 1908.414 mg, IN718 1942.746 mg, nIC901 1921.8 mg, nIN718 1945.02 mg이다. 이 4종의 재료를 그림 1의 초초임계 부식 실험장비에 장입하여 2000 시간 동안 산화 부식 시켰다. USC 용액으로는 증류수(1 l)에 관수처리제(0.002 ml)를 첨가하여 급수 펌프를 이용하여 반응 용기 내에 10 cc/min의 속도로 주입하였다.

Fig. 1. USC corrosion equipment: (1) gauges and controller, (2) automatic pump, (3) feed water, (4) pre-heater, (5) heater, (6) corrosion chamber and (7) pressure controller.

2.2 산화층 및 표면경도의 분석

재료의 내산화성을 관찰하기 위해 4종의 재료(IC901, IN718, nIC901, nIN718) 각각에 대하여 5개 시편의 무게 변화를 측정하였다. 산화층에 형성된 상의 결정성을 관찰하기 위해서 XRD를 이용하였으며, XRD 자료는 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer; XRD, X-Pert APD System, Philips)를 이용하여 Cu K α 선($\alpha=1.54056 \text{ \AA}$)으로 5°/min의 주사속도로 $2\theta=20\sim80^\circ$ 의 범위에서 얻었다. 표면 및 단면의 구조와 질화 및 산화층의 두께를 SEM으로 조사하였고, SEM 단면 조직관찰은 시편을 절단하여 polishing한 후 글리세린기아(10 ml/ HNO₃ + 30 ml/ HCl + 30 ml/ glycerol) 부식액으로 에칭시킨 후 SEM(HITACHI S-2400)을 이용하여 관찰하고 EDS로 그 성분원소의 분포를 조사하였다. 코팅 층의 깊이에 따른 경도 변화를 조사하기 위하여 단면 경도 측정하였고, 표면에서부터의 경도 깊이 분포

Table 1. Chemical composition of the valve materials

Alloy	Fe	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	B	Nb	Cu
IC901	27.4-38.41	Max. 0.10	1.0	0.6	0.030	0.030	11-14	40-45	Max. 1.0	5.0-7.0	2.0-3.0	Max. 0.35	0.010-0.02	-	0.5
IN718	11.16-22.51	0.08	0.35	0.35	-	-	17-21	50-55	1	2.8-3.3	0.65-1.15	0.2-0.8	0.006	4.75-5.5	0.3

는 마이크로 비커스 경도시험기(Matsuzawa Seiki사 Model MXT70)를 사용하여 측정하였으며, 이 때 가하여준 하중은 50 g, 부하시간은 10초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 USC 부식 산화질량 증가

그림 2와 같이 USC 2000시간 실험에서 IC901과 nIC901의 평균 무게 증가는 각각 4.292 mg과

Fig. 2. Weight increments by USC corrosion for 2,000 h.

15.664 mg으로 nIC901의 무게는 IC901 보다 약 265%(11.372 mg) 더 증가하였다. 이는 표 1에서 보듯이 IC901은 고온 재료원소로 사용되는 다량의 Cr (11-12%)과 Ni(40-45%)들이 보호성 산화 피막을 형성하기 때문이다. 반면에 nIC901은 그림 3과 같이 거친 비보호 질화물 층($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$, Fe_4N , CrN 등)을 형성하기 때문이다. IN718과 nIN718 재료의 평균 무게 증가는 각각 0.662 mg과 4.616 mg으로 nIN718의 무게는 IN718보다 약 600%(3.954 mg) 더 증가하였다. 이는 표 1에서 보듯이 IN718은 고온 재료원소로 사용되는 다량의 Cr(17-21%)과 Ni(50-55%)이 보호성 산화 피막을 형성하기 때문이다. 반면에 nIN718은 그림 4와 같이 거친 비보호 질화물 층($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$, Fe_4N , CrN 등)을 형성하기 때문이다. 또한 질화하지 않은 IN718과 IC901의 평균 무게 증가는 각각 0.662 mg과 4.292 mg으로 IC901의 무게가 IN718보다 약 550%(3.63 mg) 더 증가하였다. 이는 IN718이 고온 내식원소인 Cr과 Ni의 함량이 IC901보다 각각 6%, 10% 더 함유하고 있기 때문이다.

질화된 nIN718과 nIC901의 평균 무게 증가는 각각 4.616 mg과 15.664 mg으로 nIC901의 무게가 nIN718보다 약 240% (11.048 mg) 더 증가하였다. 이는 IC901이 질화성이 강한 Fe를 16% 더 많이 함유 하고 있기 때문이다. IC901은 IN718보다 그리고 nIC901은 nIN718 보다 더 빠른 산화 속도를 보

Fig. 3. XRD peaks showing (a) IC901, (b) USC IC901, (c) nIC901, (d) USC nIC901.

Fig. 4. XRD peaks showing (a) IN718, (b) USC IN718, (c) nIN718, (d) USC nIN718.

였으며, 이는 IN718이 IC901보다 그리고 nIN718은 nIC901보다 내산화성이 더 좋은 것으로 나타났다.

3.2 XRD와 SEM 분석 결과

그림 3과 4는 4종의 재료(IC901, IN718, nIC901, nIN718)를 USC 2000시간 실험 전후의 XRD 분석 결과이다. IC901을 질화처리 하기 전에는 FeNi 결정상만 보였으나 질화처리 후에는 CrN, FeNi, Fe_{2.3}N, Fe₄N 질화물 결정상이 나타났다. IC901은 USC 전에 FeNi 결정상이 검출되었고, USC 후에는 Fe₃O₄와 FeNi 결정상 피크가 나타났다. nIC901은 USC 전에 CrN, FeNi, Fe_{2.3}N, Fe₄N 질화물 결정상이 검출되었으나 USC 후에는 Fe₃O₄ 결정상 피크가 나타났다. 상태도에 의하면 질화물이 USC 고온(621°C)에서 분해되었기 때문이다^{1,17,18}. IN718은 질화처리 하기 전에는 FeNi 결정상만 보였으나 질화처리 후에는 CrN, FeNi, Fe_{2.3}N, Fe₄N 질화물 결정상이 나타났다. IN718은 USC 전에 FeNi 결정상이 검출되었고, USC 후에는 Fe₃O₄, FeNi, Cr₃Ni₃ 결정상 피크가 나타났다. nIN718은 USC 전에 CrN, FeNi, Fe_{2.3}N, Fe₄N 질화물 결정상이 검출되었으나 USC 후에는 Fe₃O₄, FeNi 결정상 피크가 나타났다. 상태도에 의하면 고온에서 질화물이 분해되었기 때문이다^{1,17,18}. 그림 5와 6은 4종의 재료(IC901, IN718, nIC901, nIN718)를 USC 2000시간 실험 전후의 표

면을 SEM으로 분석한 사진이다. IC901은 그림 5에서와 같이 질화처리로 인하여 표면이 매우 거칠어졌다. 이는 질소 가스가 IC901의 주성분인 Ni, Fe, Cr과 표면에서 반응하여 다양한 질소화합물(Fe₂N, Fe₄N)을 형성하고 또한 이들 질화물은 분해되어 질소 가스를 만들고 다시 이 질소 가스는 안쪽으로 침투하고 일부는 밖으로 방출하기 때문에 거칠은 표면이 형성된다^{17,18}. IC901은 USC 후 표면에 그림 3과 같이 산화층이 형성되었고, nIC901은 USC 후 보다 거칠은 산화물이 형성되었다. 이는 USC 전 표면에 형성되어 있던 질화층이 USC 고온에 의하여 질화물이 분해되어 질소 기체가 표면으로 방출하면서 비보호 다공성막을 형성하였기 때문이다^{17,18}. IN718은 그림 6에서와 같이 질화처리로 인하여 표면이 매우 거칠어졌다. 이는 질소 가스가 IN718의 주성분인 Ni, Fe, Cr과 표면에서 확산하여 다양한 질소화합물(Fe₂N, Fe₄N)을 형성하고 또한 이들 질화물은 분해되어 질소 가스를 만들고 이 질소 가스는 안쪽으로 침투하고 일부는 밖으로 방출되기 때문에 거칠은 표면을 형성한다^{17,18}. IN718은 USC 후 표면에 그림 4과 같이 산화층이 형성되었고, nIN718은 USC 후 보다 거칠은 산화물이 형성되었다. 이는 USC 전 표면에 형성되어 있던 질화층이 USC 고온에 의하여 질화물이 분해되어 질소 기체가 표면으로 방출하면서 비보호 다공성막

Fig. 5. SEM micrographs showing (a) IC901, (b) USC IC901, (c) nIC901, (d) USC nIC901.

Fig. 6. SEM micrographs showing (a) IN718, (b) USC IN718, (c) nIN718, (d) USC nIN718.

을 형성하였기 때문이다^{17,18)}. 그림 2와 5와 6에서 볼 수 있듯이 IC901이 IN718보다 산화가 더 많이 일어났다. 이는 질화물을 쉽게 형성하는 Fe 함량이 약 16% 더 많기 때문이다.

3.3 Cross-section and EDS 분석 결과

그림 7과 8은 4종의 재료(IC901, IN718, nIC901, nIN718)를 USC 2000시간 실험 후의 EDS 깊이 분

포의 분석 결과이다. IC901은 질화로 인하여 단면이 거칠어졌다. 그림 5와 7에서 보듯이 IC901은 USC 2000시간 후에 약 10-20 μm 의 산화층이 형성되었고, nIC901은 USC 결과 산화층이 약 3배 정도 더 두꺼워졌다. 이는 USC 고온에서 질화물이 분해하여 일부는 내부로 침투하여 질화물을 만들고 일부는 밖으로 나가서 다공성 보호막을 형성하기 때문이다^{17,18)}. 그림 8에서 볼 수 있듯이 IN718은 질

Fig. 7. Cross-section and EDS depth profiles (a) IC901, (b) USC IC901, (c) nIC901, (d) USC nIC901.

Fig. 8. Cross-section and EDS depth profiles (a) IN718, (b) USC IN718, (c) nIN718, (d) USC nIN718.

화 결과로 인하여 약 $12\mu\text{m}$ 의 질화층이 형성되었다. IN718은 USC 결과 산화는 미소하였으나, nIN718은 USC 후에 질화되었던 층은 심한 산화물이 형성되었고 분해된 질소가 내부로 확산하여 질화물을 형성하였다. 또한 질화물의 분해로 인하여 산화물(산소함량이 큰 Fe_2O_3)이 형성되었고 내부로 갈수록 산소함량이 적은 산화물(FeO)이 형성되었다.

3.4 질화 깊이에 대한 경도 분석

그림 9는 nIC901과 nIN718 재료의 USC 2000시간 실험 전후의 경도 깊이 분포이다. 그림 9에서 nIC901의 경도는 모재의 경도 364.3 Hv 에서 약 850 Hv (깊이 $20\mu\text{m}$ 에서)로 약 2배 이상 증가하였고, nIN718의 경도는 모재의 경도 410.4 Hv 에서 약 800 Hv (깊이 $20\mu\text{m}$ 에서)로 약 2배 증가하였다. USC

Fig. 9. Depth profiles hardness nIC901, USC nIC901, nIN718, USC nIN718.

2000시간 후 깊이 20 μm 에서 nIC901은 경도가 약 850 Hv에서 약 600 Hv로 약 30% 감소하였고, nIN718은 약 800 Hv에서 약 650 Hv로 약 20% 감소하였다. USC 2000시간 후 nIC901은 질화층의 깊이가 약간 증가한 것으로 나타났으며, 이는 USC 과정 중 고온으로 분해된 질소가 시편 내부로 확산하였기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

USC 화력 발전소용 밸브 재료 IC901, nIC901, IN718과 nIN718의 초초임계(621°C와 3600 psi)에서 2000시간 산화를 하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. DC 플라즈마 질화를 100시간하여 IC901과 IN718의 질화층 두께를 각각 45-50 μm 와 20-25 μm 얻었다. IN718 소재 보다는 IC901 소재가 더 깊은 질화층을 형성하였다. 이는 IC901이 IN718보다 질화성이 강한 Fe를 16% 더 많이 함유하고 있기 때문이다.

2. nIC901은 IC901보다 산화로 인한 무게 증가가 약 265% 더 컸다. 이는 IC901은 고온 재료원소인 Cr(11-12%)과 Ni(40-45%)의 산화물이 보호성 산화 피막을 형성하기 때문이며, 반면에 nIC901은 거친 다공성의 비보호 질화물 층(Fe_2N , Fe_4N , CrN)을 형성하기 때문이다.

3. nIN718은 IN718보다 산화로 인한 무게 증가가 약 600% 더 컸다. 이는 IN718은 고온 재료원소인 Cr(17-21%)과 Ni(50-55%)이 보호성 산화 피막을 형성하기 때문이며, 반면에 nIN718은 거친 다공성 비보호 질화물 층(Fe_2N , Fe_4N , CrN)을 형성하기 때문이다.

4. IC901은 IN718 보다 산화로 인한 무게 증가가

약 550% 더 컸다. 이는 IN718이 고온 내식성 원소인 Cr과 Ni의 함량이 IC901 보다 각각 6%와 10% 더 함유하고 있기 때문이다. 또한 nIC901은 nIN718 보다 산화로 인한 무게 증가가 약 240% 더 컸다. 이는 IC901이 질화성이 강한 Fe를 더 많이 함유(16%) 하고 있기 때문이다.

5. USC 2000시간동안 부식산화시켰을 때 모든 시편의 표면에 Fe_3O_4 산화층이 나타났다. IC901은 IN718보다 그리고 nIC901은 nIN718 보다 더 빠른 산화 속도를 보였으며, 이는 IN718이 IC901보다 그리고 nIN718은 nIC901보다 내산화성이 더 좋은 것으로 사료된다. 이는 IN718이 고온 내식원소인 Cr과 Ni의 함량이 IC901보다 각각 6%, 10% 더 함유하고 있기 때문이다.

6. IC901과 IN718은 이온질화로 20 μm 깊이에서 경도가 각각 약 2배 증가하였다. USC 2000시간 후 20 μm 깊이에서 경도가 각각 약 30%와 20% 감소하였다. nIC901은 USC 2000시간 동안 질화물의 일부가 분해되었기 때문이다.

후 기

This work was supported by the Korea Research Foundation Grant (KRF-2006-005-J02701).

참고문헌

1. K. H. Ryu, T. K. Song, J. H. Lee, G. S. Kim, S. H. Lee, and K. W. Urm, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 16 (2006) 5.
2. Ministry of Commerce, Industry and Energy, Research on Developing Heat-resisting Alloys for for Fossil Fuel Power Plants (2001) 12.
3. J. J. Egan, U. S. Patent, 1837256 (1931) 8.
4. A. S. Korhonen and E. H. Sirvio, Thin Solid Films, 96 (1982) 103.
5. K. Kaneko, S. Matsumura, A. Sadakata, K. Fujita, W. J. Moon, S. Ozaki, N. Nishimura, and Y. Tomokiyo, Materials Science and Engineering A, 374 (2004) 42.
6. K. Miyahara, J. H. Hwang, and Y. Shimoide, Scr. Metall. Mater., 461 (1986) 141.
7. U. E. Klotz, C. Solenthaler, P. Ernst, P. J. Uggowitzer, and M. O. Speidel, Materials Science and Engineering A, 272 (1999) 292.
8. J. Hald, Steel Res., 9 (1996) 369.
9. K. Rodak, A. Hernas, and A. Kielbus, Mater. Chem. Pys., 9814 (2003) 1.
10. Y. Hosoi, N. Wade, S. Kunimitsu, and T. Urita, J. Nucl. Mater., 461 (1986) 141.

11. V. Sklencka, K. Kuchacova, M. Svoboda, L. Kloc, J. Burcik, and A. Kroupa, *Materials Characterization*, 51 (2003) 35.
12. F. Abe, T. Horiuchi, M. Taneike, and K. Sawada, *Materials Science and Engineering A*, 378 (2004) 299.
13. D. J. Cooch, *Met. Sci.*, 16 (1982) 79.
14. B. Edenhofer, *Heat Treatment of Metals*, 1 (1974) 59.
15. D. S. Gells, *J. Nucl. Mater.*, 122 (1984) 207.
16. H. E. Evans, *Mechanism of Creep Fracture* (Elsevier Applied Science, 1984).
17. K. O. Song, T. Y. Cho, J. H. Yoon, C. G. Lee, K. S. Shin, S. H. Lee, K. W. Uhm, J. W. Lee, and I. S. Kim, *Metals and Materials International*, 6 (2008) 2.
18. T. B. Massalski, H. Baker, and W. W. Scot, *Am. Soc. for Metals*, 1 (1986) 600.