

## 재활성화 분극시험에 의한 Cr-Mo-V강의 시효열화 손상 평가

권일현\*, 나성훈\*\*, 송기욱\*\*\*, 유효선\*

### An Evaluation of Aging Degradation Damage for Cr-Mo-V Steel by Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test

Il-Hyun Kwon, Sung-Hun Na, Gee-Wook Song, and Hyo-Sun Yu

**Key Words** : Electrochemical Potentiokinetic Reactivation(EPR) Test(전기화학적 재활성화 분극 시험), Small punch(SP) test(소형편치시험), Degradation Damage(열화손상), Aging heat treatment(시효열처리) Reactivation Current Density( $I_R$ , 재활성화전류밀도), Reactivation Rate( $I_R/I_{crit}$ , 재활성화율)

#### Abstract

Cr-Mo-V steel is widely used as a material for the turbine structural component in fossil power plants. It is well known that this material shows the various material degradation phenomenons such as temper embrittlement, carbide coarsening, and softening etc. owing to the severe operation conditions as high temperature and high pressure. These deteriorative factors cause the change of mechanical properties as reduction of fracture toughness. Therefor it is necessary to evaluate the extent of degradation damage for Cr-Mo-V steel in life assessment of turbine structural components. In this paper, the electrochemical potentiokinetic reactivation(EPR) test in 50wt%-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution is performed to develop the newly technique for degradation damage evaluation of Cr-Mo-V steel. The results obtained from the EPR test are compared with those in small punch(SP) tests recommended by semi-nondestructive testing method using miniaturized specimen. The evaluation parameters used in EPR test are the reactivation current density( $I_R$ ) and charge( $Q_{RC}$ ), reactivation rate( $I_R/I_{crit}$ ,  $Q_R/Q_{crit}$ ). The results suggest that  $I_R/I_{crit}$  in these parameters shows a good correlation with SP test results.

#### 1. 서론

화력발전 및 석유화학 설비와 같은 에너지 변환 설비의 고온 배관 및 열교환기 그리고 터빈 부재 등은 고온, 고압에서 사용되는 구조물이기 때문에

Cr-Mo강이나 Cr-Mo-V강과 같은 고온에서 우수한 기계적 성질을 갖는 내열강이 널리 사용된다. 그러나 이들 내열 구조부재들은 사용시 고온에서 장시간 노출됨에 따라 재료의 미세조직 변화에 의하여 강도나 인성이 저하하는 열화손상(degradation damage)을 나타내고, 그 결과 고온 설비부재의 파손 사고를 초래하여 부재의 안전 및 경제적인 측면에서 큰 문제로 지적되고 있다<sup>(1,2)</sup>. 이러한 열화 현상으로는 크게 뜨임취화, 탄화물 유기취화,  $\sigma$  상취화

\* 전북대학교 기계공학부, 자동차신기술연구소

\*\* 전북대학교 정밀기계공학과 대학원

\*\*\* 한국전력연구원(KEPRI)

그리고 크리프(creep) 변형, 열 피로 및 부식 등이 있다. 이중 뜨임취화(temper embrittlement)와 탄화물 유기취화(carbide induced embrittlement)현상은 내열 부재를 400~560℃ 부근의 온도에서 장시간 사용할 경우 결정입계에 P, Sb, Sn 등과 같은 불순물 원소의 편석과 탄화물의 석출(precipitation)로 인해 입계의 결합강도가 저하하는 열화현상이다<sup>(3,4)</sup>. 따라서, 화력 및 석유화학 설비의 안전성 및 신뢰성 있는 운전조건을 확보하기 위해서는 고온부재의 경년 재질열화도 및 수명 평가는 매우 중요하며, 그의 비파괴적인 평가기술의 개발은 국내, 외적으로 큰 관심 분야로 되고 있다.

현재 경년열화된 설비부재의 현상태 진단기술을 위한 비파괴적인 시험방법에는 조직검사법, 경도법, 입계부식법, 초음파법, 전기저항법, 래프리카법 그리고 전기화학분극법 등이 있는데 이중 경년열화에 따른 조직의 전기화학적 성질의 변화를 이용한 전기화학 분극시험법은 손상원인이 되는 특성의 불순물, 탄화물 혹은 무석출대 등만을 각각 선별적, 우선적으로 용해하여 그의 용해반응량을 정량계측하는 것에 의해 손상을 검출, 평가하는 방법으로 일본을 중심으로 많은 연구 결과가 발표되고 있다<sup>(5,6)</sup>. 국내에서도 몇몇 산학연 기관에서 꾸준한 관심과 연구가 진행되고 있는 실정이다<sup>(7)</sup>.

본 연구에서는 전기화학시험에 의한 고온 설비부재중 터빈부재의 비파괴적인 재질열화 평가와 현상태 진단기술 개발의 최종적인 연구목표를 위해 전기화학적 양극분극시험<sup>(8)</sup>에 이어 2차 시험으로 실시된 전기화학적 재활성화(electrochemical potentiokinetic reactivation : EPR) 분극시험결과에 대해 논하기로 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 재료와 시험편

본 연구에 사용된 시험재료는 화력발전설비의 터빈케이싱 재료로 널리 사용되는 Cr-Mo-V강의 신재와 인공시효 열처리재로 하였다. 이때 시효열처리재는 부재의 실제 사용온도(500~550℃)보다 높고 뜨임처리 온도보다 낮은 온도인 630℃에서 등온노화 열처리를 행하여 준비하였다. 이때, 모의 열화시간( $t_2$ )은 철의 자기확산에 필요한 활성화 에너지에 근거하여 결정하였다.

Table 1과 2에 각각 실험재료의 화학성분과 63

0℃에서의 시효열처리 시간과 실기온도 538℃에서의 모의 열화시간을 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of Cr-Mo-V. (wt%)

C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0.15	0.15~0.3	0.4~0.6	0.7~1.2	0.7~1.2	0.25~0.35

Table 2 Accelerated aging times at 630℃ and simulated times at in-service at 530℃.

Simulated time at in-service at 530℃ (hrs.)	Aging time at 630℃ (hrs.)
5,500	100
27,000	500
55,000	1,000
110,000	2,000
160,000	3,000

준비된 재료의 재질열화도 평가는 현재 준비과파괴 시험으로 알려진 소형펀치시험(small punch test)을 수행하여 조사되었다. 이때 SP실험용 시험편의 크기는 규격크기인 10×10×0.5mm로 제작하였다. 그리고 전기화학 분극실험용 시험편은 12×12×3~4mm의 크기로 하였으며, 표면은 alumina powder(0.3 μm)를 이용하여 buffer 연마함으로써 표면을 경면상태로 유지 하였다. 분극시험전 시험편은 탈기 건조시킨 후 틈부식을 막기위해 시험편 주위를 절연성 도료로 피복하였고, 만능투영기를 이용하여 시료면적을 정밀 측정하고 분극실험에 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 SP 실험방법

SP 시험법은 극소형시험편을 이용하여 원자로 내벽의 조사(irradiation)에 의한 기계적 성질의 저하를 평가하기 위해 개발된 시험법으로, 현재 핵 융합로의 조사취화에 따른 재료강도 평가이외에도, 신소재 및 발전설비의 재료평가에도 사용되고 있는 시험법이다<sup>(9,10)</sup>. Fig. 1에 SP시험장치의 개략도를 도시하였다. SP시험에 적용된 부하속도는 0.2mm/min.이며, 시험온도 변화는 -196℃~20℃의 범위로 하였다. SP 시험은 만능시험기(용량 10ton)를 사용하였으며, 펀치선단에 HRC 62~67의 경도를 갖는 φ2.4mm의 강구를 놓고 이를 통하여 시험편 상부에 하중을 가하

었다. 각 시험재의 열화손상(degradation damage)은 SP-에너지 온도곡선으로부터 신재에 대한 인공시효

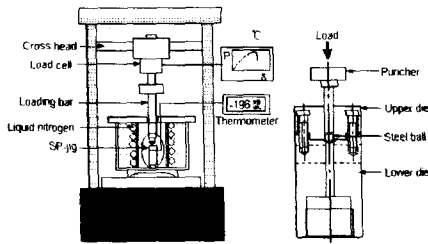


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for SP testing.

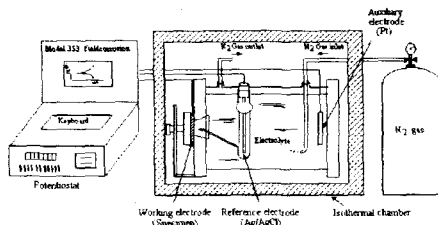


Fig. 2 Schematic diagram of apparatus for electrochemical polarization testing.

재의 연성-취성전이온도(DBTT<sub>SP</sub>) 상승량인 ΔDBTT<sub>SP</sub>로 평가하였다.

### 2.2.2 전기화학 재활성화분극 실험방법

분극시험시 사용된 기준전극은 포화 Ag/AgCl 전극이며, 보조전극으로는 백금(Pt)전극을 사용하였다. Fig. 2에 전기화학 분극시험장치의 개략도를 나타내었다. 부식액은 내열재료의 열화거동을 평가하기에 유효하다고 보고되고 있는 50wt%-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 수용액을 사용하였다<sup>(7)</sup>. 실험시 용액의 온도는 시험결과에 큰 영향을 주기 때문에 30°C±2°C로 유지하였으며, 전해액의 pH는 7.3으로 조절하였다. 그리고 부식액은 용존산소의 영향을 제거하기 위해 순도 99%의 질소가스를 이용하여 10분 동안 탈기하였다.

전기화학분극시험은 다년간의 실험적 경험과 상당한 주의를 필요로 하는 시험평가 분야로서 실험적 기술수준만 준비된다면 좋은 실험결과를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 재활성화(electrochemical potentiokinetic reactivation : EPR) 시험을 도입하였는데 시험조건으로는 먼저 시험편 표면에 부동태 피막을 형성시킨 후 부동태 전위에서 약 5분 동안 유지한 다음, 음(cathodic)의 방향으로 자연부식전위

(corrosion potential : E<sub>corr</sub>)의 -50mV까지 0.5mV/sec.의 분극속도로 실험하여 시험재 표면의 전기화학적으로 용해 반응량을 실시간으로 계측하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 SP시험에 의한 재질열화 평가

Fig. 3은 준비된 Cr-Mo-V강의 신재와 시효재를 대상으로 SP 저온시험을 행하여 얻은 열화 손상도(ΔDBTT<sub>SP</sub>)를 시효시간에 대해 정리한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 1,000hrs.까지는 시효 열처리 시간의 증가와 함께 재질열화도가 증가하고 있다. 그러나 2,000hrs.와 3,000hrs. 시효재의 경우는 1,000hrs. 시효재에 비해 재질열화도가 감소하는 경향을 보이고 있어 1000hrs. 이후에는 기계적 성질이 오히려 회복되고 있음을 알 수 있다. 이같은 결과는 파면관찰에서도 확인할 수가 있다.

Fig. 4는 몇몇 시험편의 거시적인 균열생성 및 전파거동을 조사하기 위해 SP 시험 종료 후 얻은 -196°C에서의 대표적인 SEM 사진이다. 파면사진에서 알 수 있듯이 신재의 경우는 다소의 소성변형을 한 후 균열이 반구 정점에서 방사형으로 전파되어 파괴에 도달하는 전형적인 취성파괴거동을 보이고 있다. 반면에 1,000hrs. 시효재는 신재에 비해 감소된 소성변형을 겪었음에도 불구하고 반구 정점부인 표면에서 균열이 개시되어 반경방향과 두께방향으로 전파. 최종적으로 파괴에 도달하였음을 알 수 있다. 이에 대해 3,000hrs. 시효 열처리재의 경우는 거

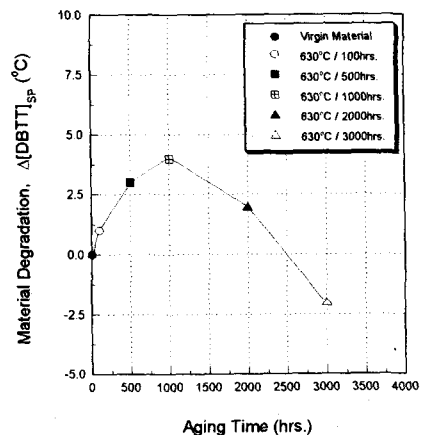


Fig. 3 Variation of ΔDBTT<sub>SP</sub> according to aging time.

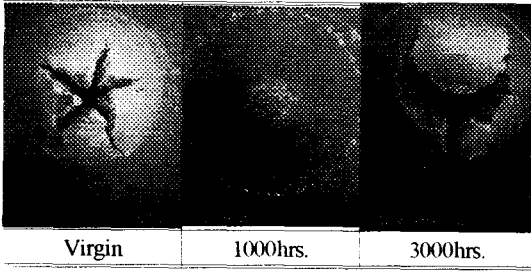


Fig. 4 SEM macro-fractographs for virgin and several aged materials at  $-196^{\circ}\text{C}$ .

시적인 균열성장이 원주방향과 반경방향으로 생성되었고, 소성 유동량이 다른 시험재에 비해 상대적으로 커 열화의 회복을 확인할 수 있다. 따라서 이 같은 거시적인 균열거동으로부터도 1,000hrs. 시효재의 열화 손상거동을 관찰할 수 있다.

### 3.2 재활성화 분극시험법에 의한 재질열화 평가

전기화학 재활성화 분극실험에 의한 재질열화 평가인자로는 재활성화 전하량(reactivation charge :  $Q_{RC}$ ), 재활성화 전류밀도(reactivation current density :  $I_R$ ), 임계 부동태 전류밀도( $I_{C_{crit}}$ ), 양극분극시 자연부식전위에서 부동태 완료 전위까지의 전하량( $Q_{C_{crit}}$ ) 등을 이용하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 각 시험재를 대상으로 EPR 실험을 행하여 얻은 대표적인 분극곡선이다. 모든 시험재에 있어 음의 방향으로 cathodic 분극시 뚜렷한 재활성화 개시전위(flade potential :  $E_{FP}$ )와 재활성화 분극거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 주목 할만한 사실은 다른 시험재에 비해 1,000hrs. 시효 열처리재

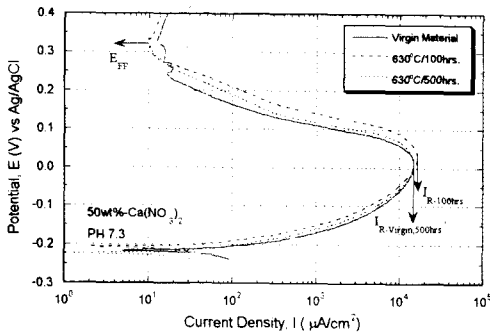


Fig. 5 Aging time dependence of reactivative polarization curves for virgin and several aged materials in 50wt%- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution.

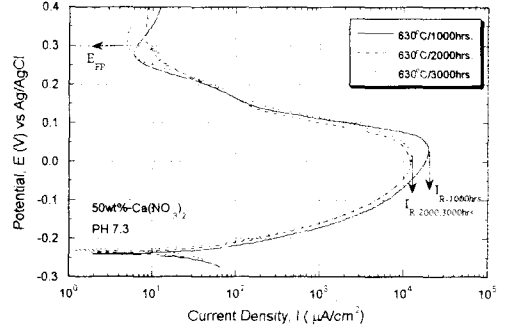


Fig. 6 Aging time dependence of reactivative polarization curves for several aged materials in 50wt%- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution.

의 경우가  $19.92\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 가장 높은 재활성화 전류밀도( $I_R$ )를 보인 반면 3,000hrs. 열화재의 경우는 오히려 재활성화 전류밀도( $I_R$ )가 감소하고 있다는 것이다. 이 결과는 SP 과과시험에서 얻은 재질열화도( $\Delta\text{DBTT}_{SP}$ ) 및 파면관찰 결과와 좋은 일치를 보이고 있어, 재활성화 분극시험법에 의한 재질열화도 평가가 가능함을 확인할 수가 있다.

Fig. 7과 Fig. 8은 재활성화율 특성 값인  $I_R/I_{C_{crit}}$ 과  $Q_R/Q_{C_{crit}}$ 를 시효시간에 따라 정리한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 1,000hrs. 시효 열처리재까지는  $I_R/I_{C_{crit}}$ 와  $Q_R/Q_{C_{crit}}$ 의 특성치가 증가하다가 2,000hrs.와 3,000hrs.의 시효 열처리재에서는 오히려 감소하고 있다. 이 또한 1,000hrs. 시효 열처리재에서 재질 열

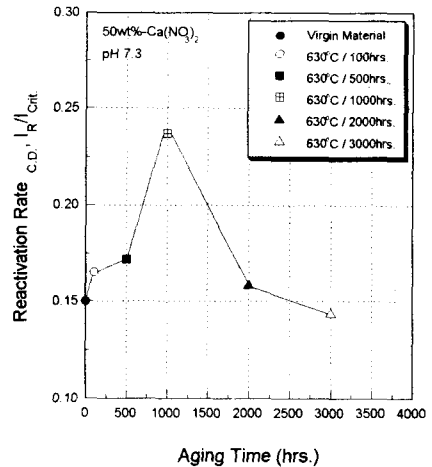


Fig. 7 Variation of  $I_R/I_{C_{crit}}$  according to aging time for virgin and aged materials.

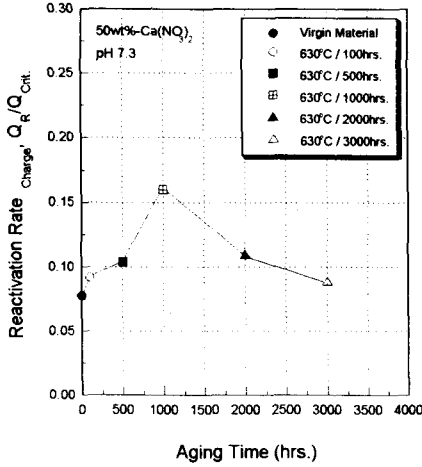


Fig. 8 Variation of  $Q_R/Q_{Crit}$  according to aging time for virgin and aged materials.

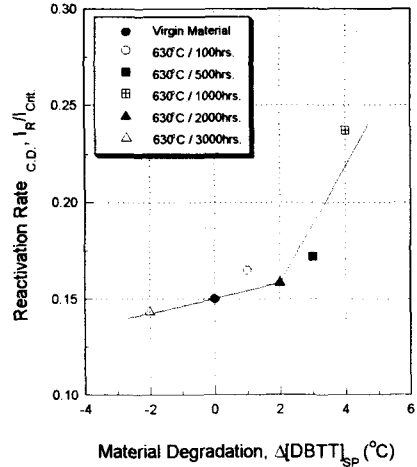


Fig. 9 A relationship between  $I_R/I_{Crit}$  and  $\Delta DBTT_{SP}$  for virgin and aged materials.

화가 가장 크게 나타났음을 보이고 있다. 그리고 이상과 같은 시험결과는 제 1차시험으로 실시된 양극 분극시험결과<sup>(8)</sup>들과 일치하는 결과로서 본 연구에서 실시한 전기화학 분극시험결과들의 신뢰성을 확인할 수 있다. 그러나 1,000hrs. 시효재의 경우가 가장 큰 전기화학적 용해반응량과 열화거동을 보이는 것에 대한 자세한 고찰은 본 시험재가 터빈 케이싱 부재의 강화 열처리 전의 재료에서 얻은 것임을 고려할 때 향후 NT (Normalizing + Tempering) 처리재 그리고 다양한 경년이력을 갖는 Cr-Mo-V강 터빈부재를 대상으로 충분한 데이터 베이스(D/B)가 확보되었을 때 보다 정확한 해석이 가능할 것으로 기대된다. 그러나 본 연구결과들은 NT 처리재에 대한 시효시간 1,000hrs. 이후의 시험결과와 해석과 재질열화도의 비교에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 현재 본 대학에서는 이에 대한 연구가 진행 중에 있다.

Fig. 9는 재활성화율 특성 값인  $I_R/I_{Crit}$ 와 SP 시험에서 얻은 재질 열화도 ( $\Delta DBTT_{SP}$ )의 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 재활성화 특성 값은 파괴시험에 의해 얻은 재질열화 손상도와 좋은 상관관계를 나타내고 있어 전기화학적 재활성화 (EPR) 분극시험법은 터빈부재의 Cr-Mo-V강에 대한 비파괴적 재질 열화도 평가방법으로 적용 가능함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구는 화력발전설비의 터빈 케이싱강인 저합금 Cr-Mo-V강의 비파괴적인 재질열화 평가 및 진단 기술의 정립을 위한 기초자료를 얻기 위한 것이다. 이를 위해 Cr-Mo-V강 신재와 인공시효 열처리재를 대상으로 SP 시험에 의한 재질 열화도 평가 및 전기화학적 시험에 의해 재활성화(EPR) 분극특성을 조사하였으며, 이들의 시험결과는 다음과 같다.

1. 538°C에서 55,000hrs.에 해당되는 1,000hrs. 시효재의 경우가 가장 높은 열화손상도를 보였으며, 2,000hrs와 3,000hrs. 시효재의 경우는 오히려 기계적 성질이 회복되었다. 이 같은 결과는 -196°C의 파면 관찰 결과와 잘 일치하였다.

2. EPR시험 결과, 모든 시험재는 뚜렷한 재활성화 개시전위(EPR)와 재활성화 분극거동을 보였으며, 1,000hrs. 시효 열처리재의 재활성화 전류밀도( $I_R$ )는 약  $19.92\text{mA}/\text{cm}^2$ 로서 다른 시험재에 비해 높은 전기화학적 반응 값을 보였다.

3. 전기화학 재활성화율 특성 값인  $I_R/I_{Crit}$ 은 SP 시험에서 얻은 재질 열화도 ( $\Delta DBTT_{SP}$ )와 좋은 상관관계를 보여 신뢰성 있는 재질열화 평가인자임을 알았다.

4. 향후 Cr-Mo-V강의 NT처리재에 대해 EPR 분극 시험을 행하여 데이터 베이스(D/B)를 보강한다면, 양극분극시험과 함께 최종적으로 화력발전소 터빈 설비 부재에 대한 현상태 진단과 수명 평가를 위한 Master 곡선을 정립할 수 있을 것으로 확신한다

### 참고문헌

(1) K. Akiyama, T. shiota, H. Ikawa, K. Kawamoto, T. Goto and H. Karato, 1987, "Life Assessment of Turbine components by Integrated Techniques", Proc. of APC, Chicago, pp. 98~105.

(2) R. Viswanathan and S. M. Gehl, 1992, "Life-Assessment Technology for Power-Plant Components", JOM Feb., pp. 34~42.

(3) J.C. Murza, C.J. McMahon, Jr., 1980, "The Effects of Composition and Microstructure on Temper Embrittlement in 2.25Cr-1Mo Steel", Trans. ASME, J. Eng. Mater. Technol. 102, pp. 369~375.

(4) D. Firrao, R. Robert, and G. M. La Vecchia, 1989, "Tempering Temperature and Blunt Notch Fracture Toughness of Ni-Cr-Mo Steels", Proceeding of the 7th ICF, Houston, Texas, Vol. 4, pp. 2433~2445.

(5) Matsushita and Saito, 1991, "Non-Destructive Evaluation of Material Degradation for Austenitic Stainless Steel by means of Electrochemical Method", Japanese Jour. of Material, Vol. 39, No. 446, pp.566~573.

(6) 盧 友紹, 庄子哲雄, 高橋秀明, 齊藤喜久, 1987, "小型パンチ (SP) 試験法ならびに電氣化學的再活性化法(EPR)によるオ-ステナイト系ステンレス鋼の材質經年劣化診斷技術", 材料, 第30卷, 第402號, pp.296~302.

(7) 유효선, 1998, "전기화학적 분극시험방법에 의한 고온부재의 비파괴적 뜨임취화 평가 기술 개발에 관한 연구", 한국과학재단 연구보고서

(8) 권일현, 나성훈, 송기욱, 하정수, 유효선, 2000, "전기화학분극시험법에 의한 Cr-Mo-V강의 재질열화 평가", 대한기계학회 재료 및 파괴

부분 학술대회 논문집

(9) T. Misawa, T. Adachi, A. Saito and Y. Hamaguchi., 1987, "Small Punch Tests for Evaluating Ductile-Brittle Transition Behavior of Irradiated Ferritic Steels", Journal of Nuclear Materials, Vol.150, pp.194~202.

(10) 權一賢, 劉世程, Maribel L. SAUCEDO, 橋田俊之, 高橋秀明, 1997, "小型パンチ 試験法を用いたオ-ステナイト系ステンレス鋼JN1の銲接部及び熱處理材の極低溫破壞特性", 日本機械學會論文集(A編), 63卷, 605號, pp.1~7.