

〈論 文〉

전기화학적 방법에 의한 내열강의 열화도 측정

제2보: 열화도 측정치에 미치는 측정조건들의 영향과 기계적성질 변화에 대해서

정희돈* · 권영각* · 장래웅**

(1992년 7월 8일 접수)

Degradation Degree Evaluation of Heat Resisting Steel by Electrochemical Technique

Part 2: Effect of Testing Conditions on Evaluation Value of Degradation Degree
and Changes of Mechanical Properties

H.D.Jeong, Y.G.Kweon and R.W. Chang

Key Words : Material Degradation(경년열화), Non-destructive Method(비파괴적방법) Boiler Tube Steels(보일러 열교환기) Electrochemical Potentiokinetic Reactivation(전기화학 재활성화법), Field Test(현장측정), Scan Rate(분극속도), Surface Roughness(표면거칠기), pH, Small Punch Test(소형 펀치실험), Ductile-Brittle Transition Temperature(연성-취성 전이온도)

Abstract

The material deterioration of service-exposed boiler tube steels in fossil power plant was evaluated by using the electrochemical technique, namely, modified electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR). It was focused that the passivation of Mo_6C carbide which governs the mechanical properties of Mo alloyed steels did not occur even in the passivity region of steel in sodium molybdate solution and the reactivation peak current (I_p) observed as the result of non-passivation indicating the precipitation of Mo_6C carbides. To obtain the optimal test conditions for the field test by using the specially designed electrochemical cell, the effects of scan rate, the surface roughness and the pH of electrolyte on I_p value were also investigated. Furthermore, the change of mechanical properties occurred during the long time exposure at high temperature was evaluated quantitatively by small punch (SP) tests and micro hardness test taking account of the metallurgical changes. It is known that reactivation peak current (I_p) has a good relationship with Larson-Miller Parameter (LMP) which represents the information about material deterioration occurred at high temperature environment. In addition it was possible to estimate the ductile-brittle transition temperature (DBTT) by means of the SP test. The SP test could be, therefore, suggested as a reliable test method for evaluating the material degradation of boiler tube steels. From the good correlation between the SP DBTT and I_p values shown in this study, it was known that the change of mechanical properties could be evaluated non-destructively by measuring only I_p values.

*정희원, 산업과학기술연구소 용접연구센터

**산업과학기술연구소

1. 서 론

최근에 들어 설계수명을 초과했거나 또는 그것에 임박한 경년 화력발전소의 안정적 운영을 위하여 보수 필요성과 시기 및 잔존수명의 결정이 관심의 대상이 되고 있다.^(1~3)

이러한 결정을 내리는데 있어서 선결되어야 할 항목은 사용중에 있는 설비부재의 현상태를 정량적으로 진단할 수 있는 평가방법들의 확립을 들 수 있다. 현재 고온 설비부재의 현상태진단을 위하여 많은 연구들이 행하여지고 있고,^(4~6) 그러한 연구에서 얻어진 평가방법들의 일부는 현장에서 응용된 예도 보고되고 있다. 그러나 이러한 연구들은 대부분이 산업체와 연관되어 이루어지기 때문에 실질적인 데이터의 입수가 불가능하며, 실험방법에 있어서의 노하우(know-how) 또한 보고되어지는 내용만을 가지고 현장에 적용한다는 것은 극히 어려운 실정이다. 이러한 이유때문에 현상태진단 방법의 확립을 위해서는 기존의 방법들에 대해서 나름대로의 개선 내지는 새로운 평가방법들을 개발하여 나아갈 필요가 있다.

이러한 관점에서 저자들은 전기화학적 수법을 이용하여, 화력발전소에서 운용중인 고온 설비부재의 현상태 진단에 유용하게 사용되어질 비파괴적 측정방법을 검토하고, 그 결과를 보고한 바 있다.⁽⁷⁾ 이 보고(이하 전보라 표기함)에서는, 고온부재내에 경년열화의 결과로서 생기는 특정 탄화물(Mo-rich 탄화물; Mo₆C)의 생성 및 조대화가 부재의 기계적성질을 지배한다는 점에 착안하여, 비파괴적 수법에 의한 탄화물의 검출기구를 이해하고

한편으로 현장 적용이 충분히 가능하다는 것을 보였었다. 또한 원활한 현장적용을 위해서는 측정상 해결하여야 할 문제들이 남아있음을 설명했었다.

한편, 상기의 비파괴적 수법에 의한 결과는 결국, 부재의 기계적성질 변화를 예측하는데에 쓰여지는 것으로서, 측정결과를 이용하기 위해서는 측정값에 해당되는 부재의 잔존강도를 알아야 할 필요가 있다. 본보는 전보에 이은 제2보로서, 측정현장의 환경이 실험실과는 달리 매우 열악한 점을 감안하여, 전보에서 얻은 연구결과를 현장에서 적용하고자 할 때 측정값에 관여하리라 예상되는 각종 측정인자들 즉, 분극속도(scan rate), 전해액의 pH 그리고 표면거칠기 등의 영향에 대해서 정량적으로 검토한 것이다. 또한 고온중 장시간 사용에 의한 기계적성질의 변화를 소형시험편법(SP; small punch test)^(8~9)에 의해 평가하고 전기화학적 측정값과는 상관관계를 살펴 보았다.

2. 시험재 및 실험방법

2.1 시험재

본 연구에 사용된 시험재는 화력발전소 보일러의 열교환기 튜브(tube)재로 사용되는 2.1/4Cr-1Mo 합금강(STPA24)으로서 화학적성분은 전보에서 밝힌 바와 같다. 전보에서는 Mo₆C의 비파괴적 검출기구의 해명만을 위해, 미사용재에 대해서 인공 열처리를 행하고 이때 생성된 탄화물을 대상으로 각종실험을 실시했었다. 그러나 본 연구에서는 화력발전소의 보일러 튜브로서 실제 사용경력이 있는 시험재를 준비했다. Table 1에는 본 연구에 제공된 시험재의 이력에 대해서 표시되어 있다. Table

Table 1 Service exposed conditions of boiler tube materials used in present study

Symbol	Operation Temperature	Operation Time(hour)	Component
N	—	—	As received
RH-1	540	132,000	Fossil Power Plant Reheater tube
RH-2	565	178,680	"
RH-3	600	75,000	"
SH-1	571	196,600	Fossil Power Plant Superheater tube

중의 N 으로 표시되어 있는 재료는 미사용재이며, RH-1, RH-2, RH-3 그리고 SH-1은 각각 보일러의 재열기(PH; peheater tube)와 과열기(SH; superheater tube)재로서 사용한 재료이다. Table에 표시되어 있는 이들 재료의 사용온도는 튜브 내벽과 외벽의 온도의 평균치로부터 구한 것이다. 다만 RH-3는 사용온도를 알 수 없었기 때문에 설계온도를 표시했으며, 실제 사용온도는 이보다 낮은 것으로 생각된다.

2.2 전기화학적 재활성화 실험(EPR실험)

전보에서와 마찬가지로 먼저 Mo_6C 탄화물의 비파괴적 검출을 위하여 전기화학 재활성화법(electrochemical potentiokinetic reactivation; EPR) 실험을 실시했다. 전보에서는 검출기구의 해명에 주안을 두었기 때문에 표준 전기화학셀(Cell)을 이용하여 실험에 임했으나, 본보에서는 향후 현장 적용을 위하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 자가(自家)제작한 현장측정용셀을 이용했다. 전해액은 전보와 동일하게 0.001 mol/l의 소듐 몰리브데이트(sodium molybdate; 1l의 순수+0.245g sodium molybdate)용액을 사용했다.

전기화학 셀은 전보에서 검토된 것과는 약간의 차이가 있다. 즉, 전보에서는 참조전극(reference electrode; RE)이 직접 전해액에 닿는 형상을 하고 있으나, 측정 도중 참조전극 안의 포화KCl용액이 전해액쪽으로 확산되어 나오면서 전해액을 오염시킬 염려가 있기 때문에, Fig. 1과 같이 참조전극과 전해액 사이를 물리적으로 단락시키기 위해서 백금선을 사용한 염교(salt bridge)를 설치 했다. 또한

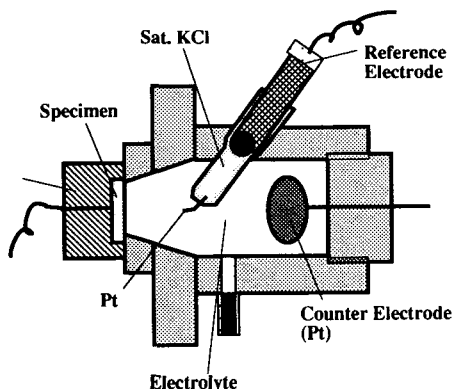


Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical cell designed for field test

대극(counter electrode; CE)의 재료로서는 데이터의 신뢰성을 높이기 위해 흑연봉 대신에 고순도의 백금선을 사용했다.

본격적인 EPR실험에 앞서, 현장측정용 전기화학 셀의 유효성을 검토하기 위해서 통상의 전위-전류밀도곡선(E-i curve)을 얻기 위한 분극(polarization) 실험을 실시했다. 이 실험에서는 자연전위(ecorr)에 가까운 음극(약-170 mV vs Ag/AgCl)에서 양극쪽(+900 mV vs Ag/AgCl까지)으로 0.5 mV/sec의 속도로 분극시켰다.

EPR실험은 전보와 마찬가지로 부동태 전위영역인 300 mV(vs Ag/AgCl)에서 약 5분간 유지시켜 시료표면에 전반적으로 부동태가 형성되도록 한 다음, 자연전위 쪽으로 분극시켰다. 이때의 분극속도는 측정값에 미치는 분극속도의 영향을 알아보기 위해서 0.2 mV/sec에서 5 mV/sec의 범위 안에서 여러 종류의 속도를 채용했다. 한편, 전해액의 pH의 영향을 조사하기 위해, 완충액(buffer)과 탄산가스를 사용하여 pH=5.8~4.5사이에서 여러 종류의 pH값을 갖도록 조정하고 각각의 pH하에서 EPR실험을 행했다.

그리고 시료의 표면은, 측정값에 미치는 표면거칠기의 영향을 조사하기 위해서, 샌드페이퍼(sand paper)와 다이아몬드 페스트(diamond paste)를 이용하여 각각 1 μ m, 5 μ m 그리고 10 μ m의 표면 거칠기를 갖도록 가공했다. 여기서 각각의 거칠기는 편의상 샌드페이퍼와 다이아몬드 페스트의 입자 크기로 정의했다.

샌드페이퍼는 #1500, #2400 그리고 #4000(각각의 입자 크기는 15 μ m, 10 μ m 그리고 5 μ m이다)의 것을 사용하였으며, 다이아몬드 페스트의 입자는 1 μ m이다. 연마가 끝난 시료는 순수로 잘 건조한 다음, 알콜과 아세톤을 사용하여 탈지를 행했다. EPR실험용 시험편의 형상은 전보와 동일하다.

2.3 조직검사 및 탄화물 추출

각 시험편은 1 μ m의 입자크기를 갖는 다이아몬드 페스트로 최종 마무리된 후 2% 나이탈(Nital)액으로 부식시킨 다음, 200배의 조직 관찰을 실시했다. 또한, 전보와 같은 절차를 통하여 탄화물을 추출하고 각종 탄화물들의 변화양상을 알아보기 위해서 XRD(X-ray diffraction) 시험으로 이행했다.

그리고 Cr-Mo합금강의 경우 Mo_6C 의 생성 및

조대화는 재료의 연화를 초래하게 되는데, 실기 사용재들의 연화정도를 정량적으로 평가하기 위해서 미소 경도시험도 실시했다. 이 때의 압흔하중은 500g 그리고 시간은 15초로 했다.

2.4 소형시험편을 이용한 파괴강도평가

본래, 화력발전소의 튜브재는 대부분이 8 mm를 넘지 않는 두께로 되어 있기 때문에 일반적인 파괴 시험에 의해 그의 강도를 평가한다는 것은 거의 불가능하다. 이 때문에 본 연구에서는 SP(small punch)라고 불리워 지는 소형시험편에 의한 강도 평가시험을 시도하였다.

SP시험은 Fig. 2와 같은 지그(Jig)를 이용하여 실시했다. 먼저 상부 및 하부지그 사이에 파이프상의 시료로부터 채취된 10×10×0.5 mm크기의 시험편을 고정시킨 다음, 펀처(puncher)와 직경 2.4 mm의 볼(ball)을 이용하여 시험편에 하중을 가하였다. 실험은 최대하중 5톤의 인스트론형 인장 시험기를 이용하여 실시되었으며, 크로스헤드 의 이송 속도는 0.3 mm/min로 했다. 이때 시험편에 가해지는 하중과 변위(displacement)를 동시에 X-Y 레코더에 연속적으로 기록했다. 여기서 하중은 시험기에 부착되어 있는 로드셀(load cell)에서 나오는 전기적 신호를 변환하여 계측하였다. 또한 변위는 하중이 가해짐에 따라 생기는 시험편의 처짐량을 의미하며, 시편에 하중이 가해지는 순간부터의 시험기의 크로스헤드(cross head) 위치변화로부터

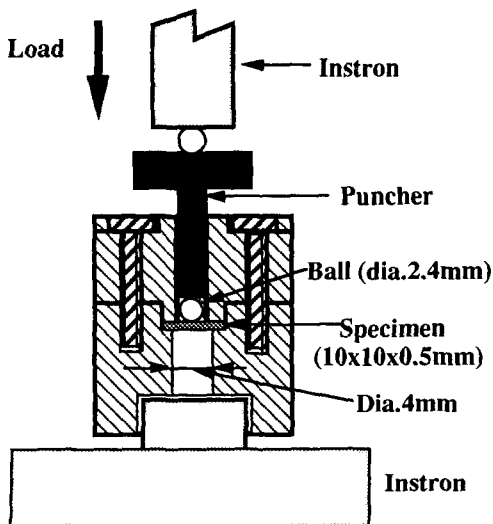


Fig. 2 Jig assembly for small punch(SP) Tests

구했다. 실험은 상온과 액체질소를 이용한 저온의 범위 안에서 실시 되었으며, 실험후에는 시험편의 파단 모양을 관찰하기 위해 전자 현미경을 이용하여 파면 관찰을 행했다.

3. 실험결과

3.1 아금학적 변화

(1) 조직관찰결과

Fig. 3은 각 시료의 조직검사결과를 나타낸 것으로 그림에는 라슨밀러(larson-miller parameter : LMP) 값도 동시에 표시되어 있다. 여기서 LMP는 서로 다른 사용 온도와 사용 시간을 갖는 재료들을 하나의 파라메타로 정리하기 위한 것으로서 다음의 식과 같이 표시된다.^{(10,11)즉,}

$$\text{Larson-Miller Parameter (LMP)} = (T + 273)(20 + \log t) \quad (1)$$

여기서 T 는 $^{\circ}\text{C}$ 로 표시되는 사용 온도이며, t 는 시간(hour)으로 표시되는 운전시간이다. 특히, RH-3재에 대해서는 정확한 사용온도를 알 수 없어서 설계 온도를 그대로 사용하기로 했다. RH-3재의 LMP 값과 실제 사용온도의 추정은 실험결과 부분에서 다시 논하기로 한다.

조직 사진을 살펴보면, 초기상태에서는 페라이트와 퍼어라이트 조직이 혼재하고 있는 양상을 보이고 있으나, LMP값이 증가함에 따라 퍼어라이트 조직에 점차 소멸되어 가고 열처리 정도가 높은 재료에서는 페라이트 조직만으로 되어 있음을 알 수 있으며, 특히 입계와 입내에 수많은 탄화물들이 형성되어 있음을 알 수 있다.

(2) XRD 분석과 경도측정 결과

일반적으로 Cr-Mo 합금강의 초기상태에서는 전보에서 설명한 바와 같이 주로 Fe_3C , Cr_7C_3 그리고 Cr_{23}C_6 의 탄화물이 존재하게 된다. 그러나 전보에서도 알 수 있듯이 열처리의 정도가 증가하여 감에 따라(LMP값이 증가함에 따라) 어느 정도까지는 Cr_{23}C_6 탄화물의 양이 증가하다가, 최종적으로는 Mo_6C 탄화물이 지배적으로 존재하고 있다. Fig. 4는 RH-3와 SH-1재의 구체적인 결과로서 두 결과를 비교하여 보면, SH-1의 쪽에서 현저한 Mo_6C 탄화물의 분포가 관찰되고 있다. Cr-Mo합금강에서 Mo_6C 탄화물의 생성 및 조대화가 재질에 미치는 가장 중요한 영향들 중에 하나는 연화를 들

수 있다. Fig. 5는 실기 사용재들을 중심으로하여 측정된 미소 경도와 LMP와의 관계를 나타낸 것이다. 그림중에는 경향의 신뢰성을 살펴보기 위해, 본 연구에서 사용된 동일한 재료에 대해서 640°C에

서 소정시간동안 인공열처리한 재료⁽⁶⁾들의 결과도 함께 표시되어 있다. 미사용재의 미소경도가 약 160Hv인 것에 반해 열처리의 정도, 즉 LMP가 증가함에 따라 경도의 전반적인 저하가 관찰되고 있

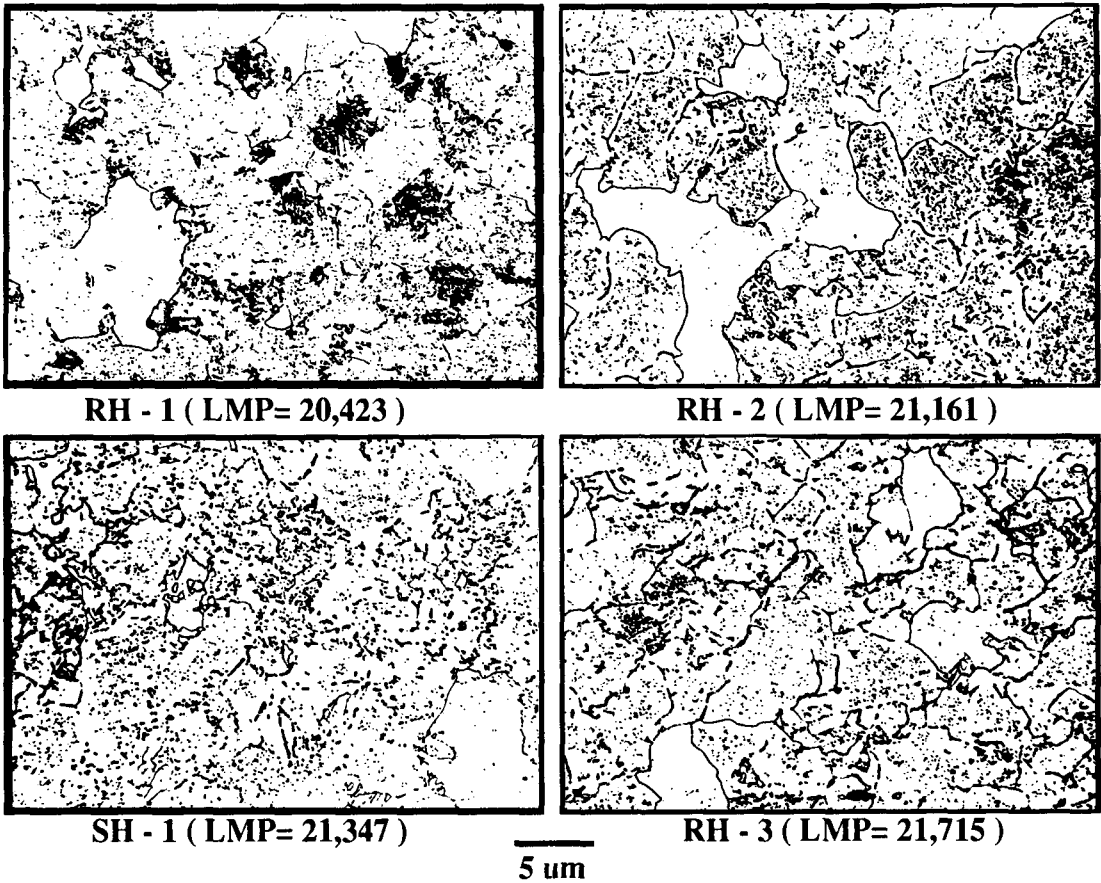


Fig. 3 Microstructure changes of service exposed 2.1/4 Cr-Mo boiler tube steels

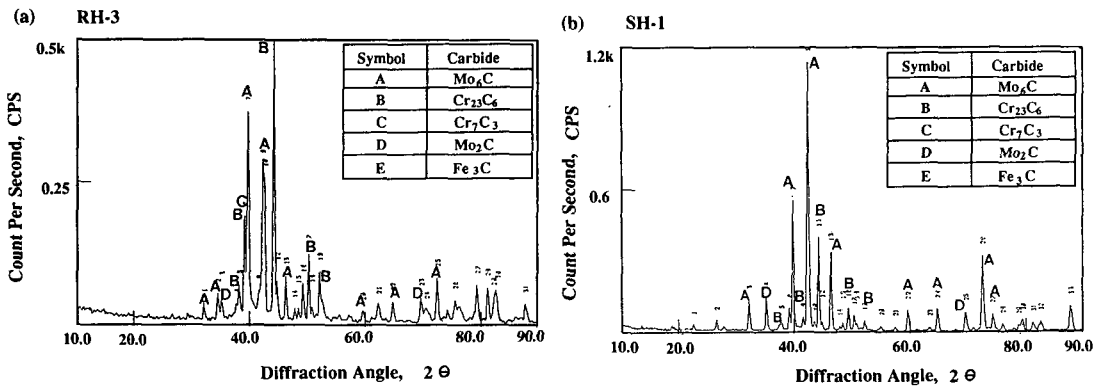


Fig. 4 X-ray diffraction results of RH-3(a) and ASTM standard cell(b)

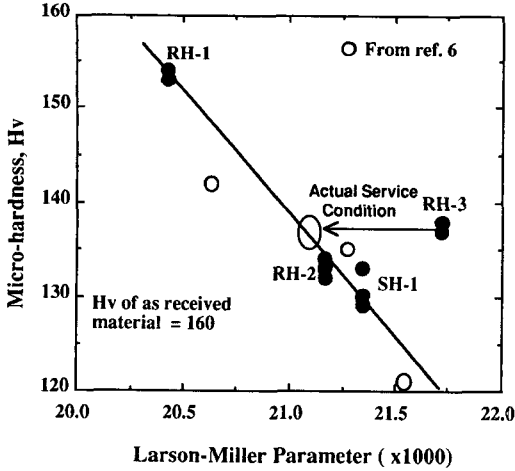


Fig. 5 Micro hardness variation with the function of the material degradation degree

음을 알 수 있다. 특히, RH-3의 경도가 137 Hv 정도이고 SH-1의 경도가 약 129Hv를 나타내고 있어서 SH-1쪽의 열화도가 더 심한것을 알 수 있으며, 이와 같은 사실은 Mo_6C 탄화물의 생성량을 비교한 Fig. 4에서도 잘 입증되고 있다. 이로부터 RH-3의 실질적인 LMP값을 추정하는 것이 가능하다. RH-3재의 LMP의 계산에 있어서는 실제 사용 온도를 알 수 없었기 때문에 설계 사용온도를 그대로 적용하였고, 그 결과 SH-1보다 높은 LMP값을 나타내게 되었었다. 그러나 경도 및 XRD결과로부터 알 수 있듯이 RH-3재는 SH-1재 보다 낮은 열처리 이력을 가지고 있는 것이 틀림 없으며, Fig. 5에서, 각 측정치들의 중심을 통하도록 그은 굵은 실선을 LMP와 경도변화의 관계를 나타내는 실질적인 마스터곡선(master curve)으로 보면, 화살표로 추정한 바와 같이 RH-3재의 실제의 LMP는 약 21,100 부근 일 것으로 생각된다. 여기서 LMP는 식(1)과 같이 표시되고, 또한 정확한 사용 시간을 알고 있기 때문에 실제 사용온도는 바로 계산 될 수 있다. 이 사용온도의 추정의 타당성은 다음 절의 EPR실험결과와 SP실험결과 살펴본 후에 논하기로 한다. Fig.5에서 나타난 LMP의 범위 ($LMP=20,500\sim 21,500$)안에서는 미소경도의 변화가 직선적으로 일어나고 있으므로 부터, 향후 데이터의 확보에 의해 정량적인 관계식의 정립이 가능할 것으로 여겨진다. 이 사실은 미소경도 측정이 또 하나의 비파괴적 열화도 측정 수법으로 매우 유용함을 말하여주고 있다.

3.2 EPR실험결과

(1) Ip값과 경년열화도와와의 관계

전보의 연구는 전기화학적 방법을 이용하여 비파괴적으로 특정 탄화물(Mo_6C)을 검출하는 기구 및 원리에 대해서 알아 보았다. 특정 전해액(0.001 mol/l sodium molybdate)중에서 몰리브덴(Mo)이 주성분인 탄화물이, 모재가 부동태 현상을 나타내는 전위 영역하에서도 부동태화하지 않고 연속적으로 용해되며 이때 나타나는 전류치 (I_p 라 정의 했음)가 탄화물의 양을 대변하는 것으로 부터 경년열화도의 척도로 사용할 수 있음을 설명했었다.⁽⁷⁾

이하에서는 새롭게 제작된 현장측정용 전기화학셀을 이용하여 실기사용재에 대해서 전기화학적 측정값에 미치는 측정 인자들의 영향, 즉, pH의 영향, 표면거칠기의 영향 그리고 분극속도(scan pate)의 영향들을 세밀히 검토한다.

새롭게 제작된 셀의 타당성을 조사하기 위해서, 0.5 mV/sec의 분극속도로 양극 분극(anodic polarization) 실험을 행한 결과를 Fig. 6에 나타낸다.

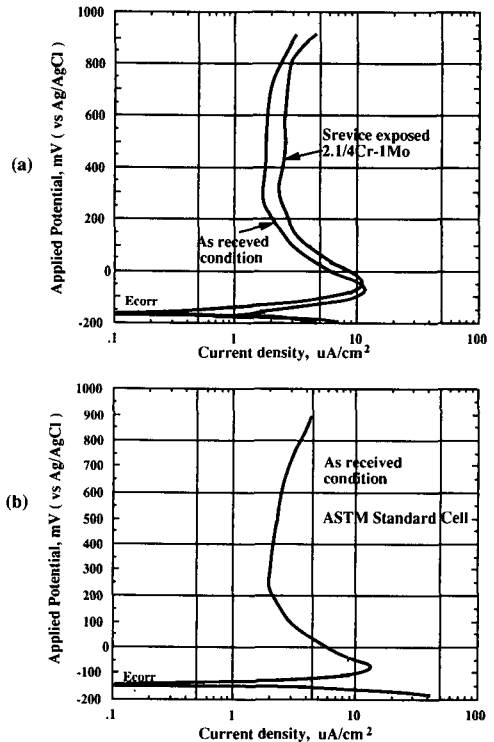


Fig. 6 Comparison of the polarization curves obtained by using the specially designed cell for the field test (a) and ASTM standard cell (b)

Fig. 6(b)는 전보에서 ASTM Standard Cell⁽¹²⁾을 이용하여 얻은 결과로서 두 결과를 비교하여 보면 Anode peak 전류값, 자연 전위(ecorr) 그리고 부동태의 거동이 서로 비슷하게 나타나 있어서 자작 셀의 사용에는 문제가 없는 것으로 생각된다. 한편, 전보와 동일한 측정조건(1 μm, pH=5.4 그리고 0.5 mV/sec)하에서 얻어진 전류 밀도로서 정리된 Ip값을 LMP에 관해서 정리 한 것이 Fig. 7인데, Ip-LMP 사이에는 직선관계가 얻어지고 있다. 이 결과는 Ip값의 측정결과만을 이용하여 재료의 열처리 경력을 검토하는데에 사용할 수 있다. 즉 운전 시간만 알고 실제 사용온도를 알고져 할 때 측정된 Ip값에 해당되는 LMP에서 바로 온도를 계산해 낼 수 있기 때문이다. 그림에 보이는 경향선과 RH 3 값 사이에는 일부러 차이를 두었는데 이는 앞절에서 설명한 바와 같이 RH-3재의 LMP계산에 있어서 실제 사용온도를 알 수 없었기 때문이다.

(2) 분극속도(scan rate)의 영향

현장에서의 측정시간을 어느 정도까지 단축시키는 것이 가능한가에 대한 검토의 일환으로서 Scan Rate의 영향을 알아 보았다.

Fig. 8은 실험결과와의 일례로서 RH-2재에 대해서 얻어진 EPR분극 곡선이다. 그림에서의 A, B 그리고 C의 결과에서 알 수 있듯이 전위가 50mV부근에서 Mo₆C 탄화물의 용해현상을 나타내는 전류의 상승이 관찰되고 있으며, 전류의 상승 개시점(약 170 mV 부근)과 최대 전류치의 차이로 정의 되는 Ip 값이 분극속도에 따라 변화하고 있음을 알 수

있다. 또한, Fig. 9는 Fig. 8의 결과와 함께 각종 실기 사용재들에 대해서 얻어진 결과들을 정리한 것이다. 이 때의 측정 조건으로서는 표면 마무리는 1 μm, pH는 5.4에서 5.49의 범위가 되도록 했다. 그림을 보면, 열화도가 감소할 수록 빠른속도에서는 Ip값을 얻기 힘든것을 알 수 있으며 상대적으로 열화도가 큰 RH-3와 SH-1의 경우 5 mV/sec에서는 Ip값이 관찰되지 않고 있으나 2 mV/sec까지는 허용할 수 있음을 알 수 있다. 한편, RH-1의 경우 0/5mV/sec가 최대 허용속도 임을 알 수 있다. 이와 같이 분극속도가 증가함에 따라 Ip 값이 감소하는 것은 시험편 표면에서 일어나는 전기화학적 반응에 소요되는 시간이 충분치 못했기 때문으로 생각된다.⁽¹³⁾

이상에서 알 수 있듯이 Ip값을 얻기 위한 최대 허용 분극속도는 시료의 열화도에 깊이 관여하고 있다. 이와 같은 사실은 향후 현장에서 어느 정도

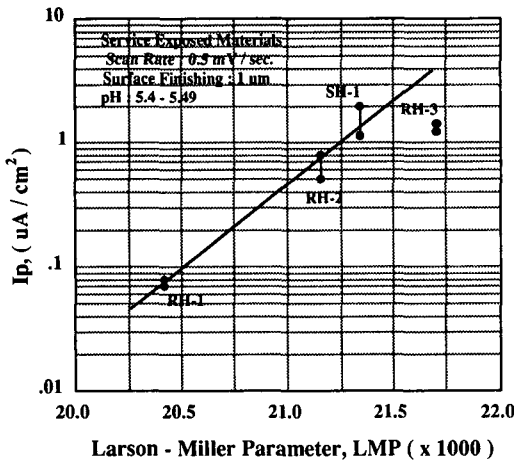


Fig. 7 Relationship between the Ip and Larson-Miller Parameter (LMP)

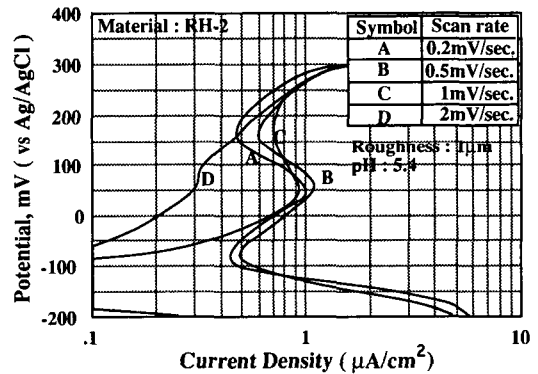


Fig. 8 Effect of scan rate on the EPR curve behaviour

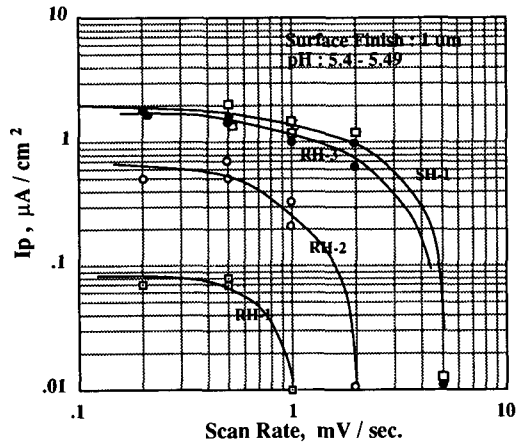


Fig. 9 Effect of scan rate on the Ip values

의 열화도를 기준으로 하여 위해도를 평가할 것인가에 따라 분극속도를 빠르게 할 수도 있다는 것을 의미하게 된다.

(3) 표면거칠기의 영향

Fig. 10는 재료의 표면거칠기의 영향을 조사한 결과의 일례로서 1 μm , 5 μm 그리고 10 μm 의 표면 마무리를 행한 RH-3에 대해, 분극속도 1 mV/sec와 pH=5.4의 조건 하에서 얻은 실험결과를 나타낸다. 그림을 보면 표면이 거칠어질 수록 I_p 값은 감소하고 있음을 알 수 있다.

전류밀도(전류/cm²)는 외견상 전해액과 접촉되는 면적을 기준으로 하여 결정되지만 표면의 거칠기가 증가함에 따라 상대적으로 전해액과의 실제적인 접촉표면은 증가하게 된다. 한편 외견상의 단위 면적당 차지하는 Mo₆C 탄화물량의 표면거칠기에 따른 변화는 생각할 수 없다. 여기서 I_p 값의 크기는 단위면적당 Mo₆C 탄화물의 양을 대변하고 있는 점을 감안하고, 표면거칠기의 증가는 철 모재의 부동태 면적의 상대적 증가를 의미하고 있다는 것을 고려하면 Fig. 10의 결과를 예측할 수 있다.

이와 같은 고찰은 예민화된 스테인레스강의 EPR시험에서 표면거칠기가 증가함에 따라 재활성화 전류가 감소한다는 Majidi 등의 결과⁽¹⁴⁾와도 일치하고 있다. Fig. 11는 RH 3와 SH 1에 대해서 얻어진 전류밀도값(I_p)과 표면거칠기의 관계를 함께 나타낸 것이다. 여기서 분극속도가 0.5 mV/sec인 SH 1재의 경우, 1 mV/sec의 RH3재와는 달리 5 μm 의 거칠기에서도 1 μm 때와 거의 같은 값을 나타내고 있고 이로부터 I_p 값은 표면거칠기와 분극속도에 의해 복합적으로 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

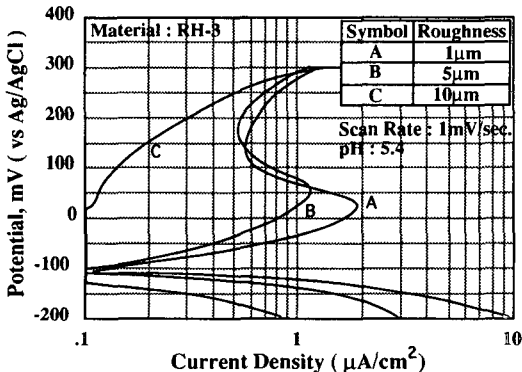


Fig. 10 Effect of surface roughness on the EPR curve behaviour

(4) pH의 영향

부식 환경에 있어서 시료의 부식발생 및 부동태 피막의 형성여부는 전위-pH의 관계에서 설명될 수 있다. Fig. 12는 수중에서 철(iron)과 몰리브덴

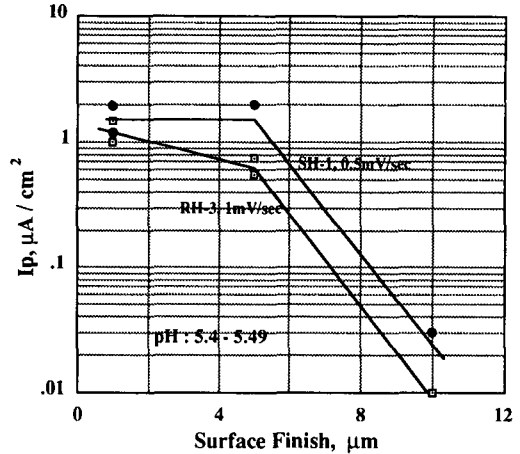
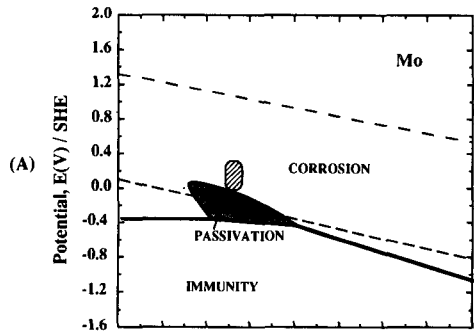
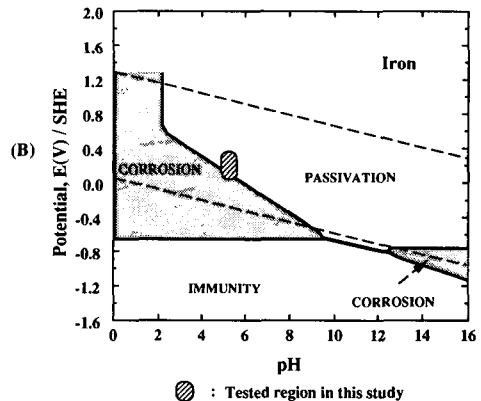


Fig. 11 Effect of surface roughness on the I_p values



(a) And Iron



(b) In pure water at 25°C (from ref.15)

Fig. 12 Theoretical conditions of corrosion, immunity and passivation of molybdenum

(Molybdenum)의 전위-pH의 관계⁽¹⁵⁾를 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 몰리브덴의 경우, 부동태를 형성하는 전위는 약 -0.4에서 0 V(vs SHE) 사이이며, pH=3-8로서 매우 적은 범위를 알 수 있다. 그와 반면 철의 경우, 매우 넓은 영역에서 부동태를 형성하고 있다. 그림 중에 사선으로 표시한 부분이 본 연구에서 택한 전해액의 pH범위로서, 몰리브덴의 부식 영역인 데에 반해 철의 부동태 영역에 포함되어 있다.

Fig. 13은 Ip에 미치는 pH의 영향을 나타내는 것으로서 pH=5부근에서 가장 높은 값을 보이며 이값보다 작은 값에서는 급격히 저하하고 있다. pH가 감소하여감에 따라 Fig. 12에서 알 수 있듯이 몰리브덴의 부동태가 형성되는 조건에 가까워지게 되고, 반대로 철 소재는 부식을 나타내는 환경이 되어 본 연구에서 이용한 Mo₆C탄화물의 검출기구와는 정반대의 현상을 나타내게 되어 Ip값은 나타나기 어렵게 된다. 이러한 한계 pH로는 결과에서 알 수 있듯이 약 5로 나타나 있다. 한편, pH가 증가함에 따라 Ip값은 서서히 증가하고 있는데 본래 부식현상의 평형론만을 논하는 전위-pH선도만으로는 그 이유의 설명이 불가능하며, 별도의 심도깊은 전기화학적 고찰이 필요하다고 여겨진다.

그림을 통해서 알 수 있듯이, 최적의 전해액 조건으로는 pH가 5에 가까운 것이 요망된다.

3.3 경년열화와 기계적성질의 변화

(1) 하중-변위 곡선과 파면관찰 결과

Fig. 14는 미사용재에 대해서 여러 종류의 시험

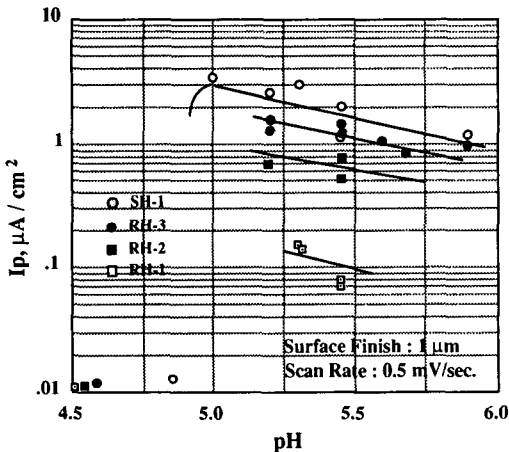


Fig. 13 Effect of pH on the Ip values

온도하에서 얻어진 SP 하중-변위곡선을 나타낸다. 그림에는 후술하는 SP 에너지의 정의도 함께 표시되어 있다. -196°C와 -184°C에서의 결과와 같이 매우 낮은 온도에서는 작은 변위에서 파괴가 일어나고 있고, 최대 하중 또한 낮은 값을 나타내고 있으며, 소성변형이 거의 관찰되고 있지 않다. 그와 반면 -130°C와 같이 상대적으로 높은 온도 영역에서는 큰 소성변형과 함께 하중과 변위가 함께 증가하고 있다. 또한 시험온도에 따라 하중과 변위는 복잡하게 변화하고 있는데, 이는 온도에 따라 재료가 나타내는 가공경화능력의 변화 즉, 전위 거동의 변화에 기인 한다고 할 수 있다. 이와 같이 온도에 따라 SP시험의 하중-변위곡선이 다르게 나타나 후술하는 SP 에너지가 온도 의존성을 가진다는 것은, SP시험이 표준 충격시험을 대신할 수 있다는 것을 시사하고 있다. 상기와 같은 경향은 다른 실기 사용재들에서도 동일하게 나타나고 있다. 시험 후의 거시적인 파괴양상을 Fig. 15에 나타낸다.

사진에 나타난 바와 같이, 시험재의 사용 이력에 관계없이 높은 시험온도에서는 Fig. 15(a)에서 알 수 있듯이 원형상의 균열이 생성되어 있어 연성 파괴의 모양을 잘 나타내어 주고 있다. 그러나, 시험 온도가 저하함에 따라 균열은 직선적으로 발전하고 있으며, 특히 Fig. 15(b)에서 알 수 있듯이 원형상의 변형은 거의 관찰되지 않는 상황에서 취성적인 파괴가 일어나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 16의 (a)에서 (c)까지는 전자현미경에 의한 파면관찰결과를 나타낸 것이다. 특히 Fig. 16(c)는 파면상에서 관찰 되는 연성 및 취성 파면의 도식적

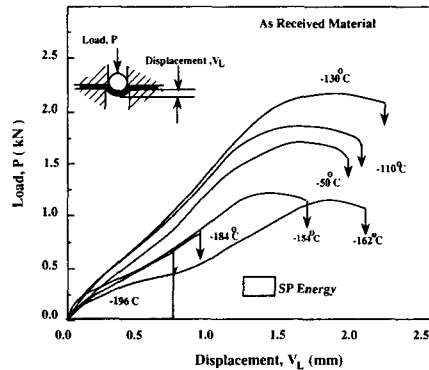


Fig. 14 Load versus displacement curves obtained from small punch test about as received materials in various test temperature

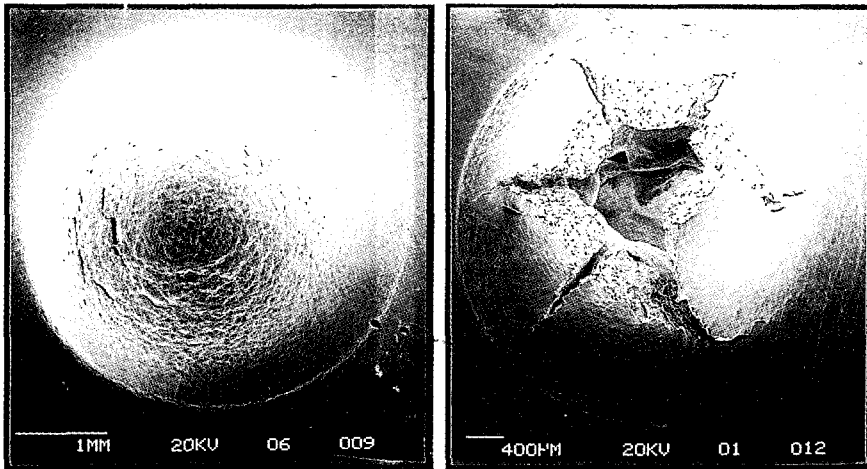
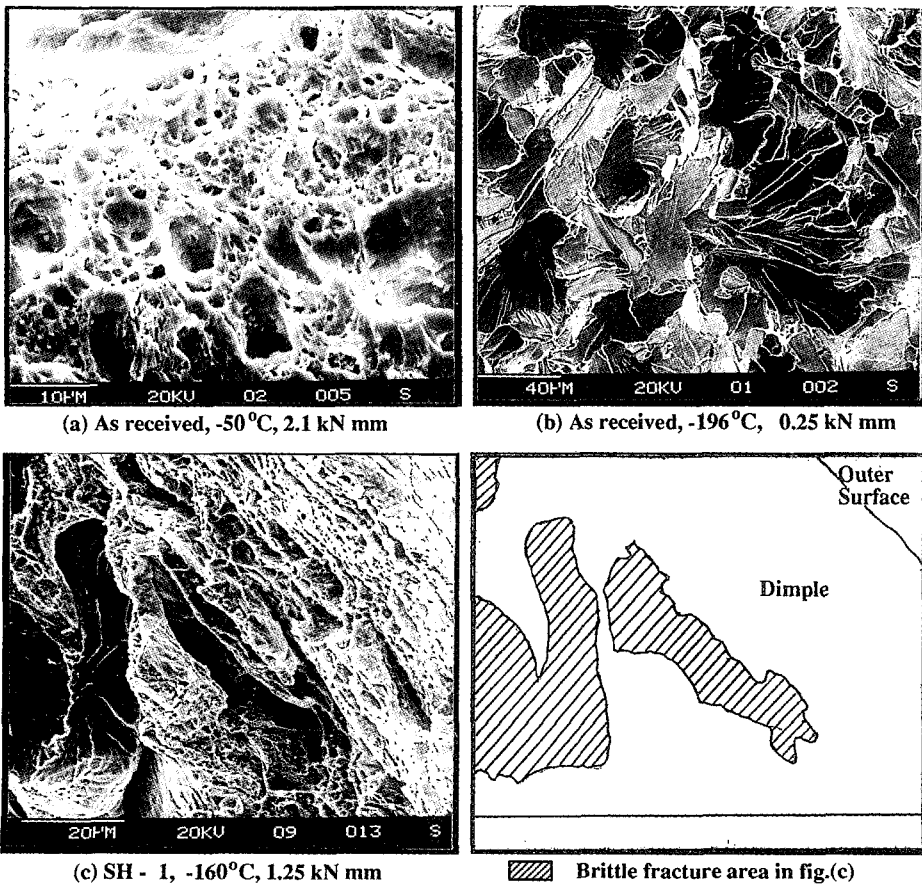


Fig. 15 Macro appearance of the service exposed materials after small punch test



(a) As received, -50°C , 2.1 kN mm

(b) As received, -196°C , 0.25 kN mm

(c) SH - 1, -160°C , 1.25 kN mm

▨ Brittle fracture area in fig.(c)

Fig. 16 SEM observation after small punch test

분포를 함께 표시했다. 시험 온도가 높을 수록 파면은 Fig. 16(a)와 같은 전형적인 연성 파괴를 보이고 있으며, 낮은 온도에서 Fig. 16(b)의 벽계파면(Cleavage)을 나타내고 있어서 하중-변위곡선의 모양과 거시적 파괴 양상과 잘 일치하고 있다. 또한 천이 온도 영역에서 얻어진 파면 (c)의 경우 연성파면내에 취성파면이 혼재하고 있어서 후술의 SP 에너지의 천이영역이 표준 충격시험에서 말하는 천이 온도와 같은 의미를 가짐을 확인하여 주고 있다.

(2) SP DBTT와 I_p 값과의 관계

Fig. 14에 도시되어 있는 바와 같이 SP시험에서 얻어지는 하중-변위 곡선하의 면적은 재료의 파괴인성을 평가하는 하나의 공학량으로서 SP에너지라고 정의된다.^(7,8) Fig. 17은 미사용재의 SP에너지를

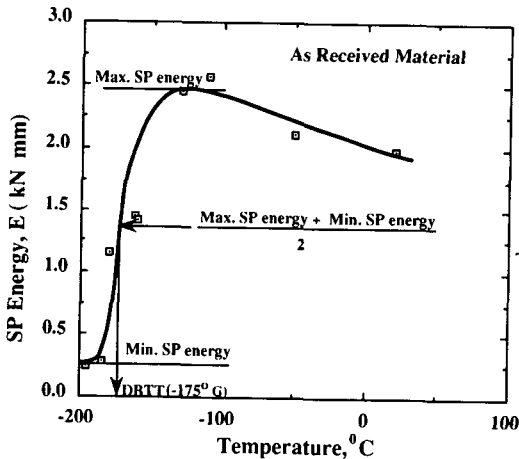


Fig. 17 Variation of small punch energies with the function of test temperature(As received condition)

Table 2 Small Punch(SP) Ductile-Brittle Transition Temperature(DBTT) and delta DBTT

Material	SP DBTT	Δ SP DBTT
N	-175	0
RH-1	-175	0
RH-2	-170	5
RH-3	-159	16
SH-1	-155	20
	(°C)	(°C)

시험온도의 함수로 정리한 것으로서 각 측정점은 동일시험온도(온도편차 $\pm 2^\circ\text{C}$)에서 2개 이상의 시편에 대해서 얻은 결과의 평균치를 나타낸 것이다. 그림을 보면, 표준 충격온도(CVN ; charpy impact test) 결과와 비슷한 변화 양상으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 다만, 일반적인 충격시험 결과와 비교하여 볼때, SP쪽이 천이온도 영역에서 급격한 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 -130°C 를 정점으로 그 이상 그리고 그 이하의 온도에서는 SP 에너지가 저하하고 있는데, 온도가 증가함에 따라 재료의 가공경화 능력이 저하하기 때문으로 여겨진다. 여기서 Fig. 17중에 표시 한대로 상부(upper shelf 또는 Max. SP energy) 에너지와 하부(lower shelf 또는 Min. SP energy) 에너지 합이 1/2에 상당하는 시험온도를 천이온도(DBTT ; ductile-brittle transition temperature)로 정의한다.^(7,8)

Table 2는 미사용재와 실기 사용재의 DBTT와, 미사용재의 DBTT를 기준으로 한 실기 사용재들의 DBTT 상승분을 함께 나타낸 것이다. 이 결과로 부터 열화도의 증가와 함께 천이온도가 상승하고 있음을 알 수 있고 이는 Mo_6C 탄화물의 증가와 함께 재료의 연화에 의한 결과이며, 전술의 경도측정결과에서도 증명된다.

한편, 다카하시 등⁽¹⁶⁾은 각종 고온용 철강재료의 SP시험과 표준 충격시험(CVN)을 통하여, 두 시험에서 얻어진 DBTT사이에는 다음과 같은 관계가 있음을 설명했다. 즉,

$$\text{SP DBTT (K)} = 0.35\text{CVN DBTT (K)} \quad (2)$$

이로부터 실기 사용재들의 표준 충격천이온도 및 그 변화를 예측할 수 있다. 즉, Table 2에서 미사용재의 SP DBTT는 -175°C 이므로 미사용재의 CVN DBTT는 $(-175 + 273) = 0.35(\text{CVN DBTT} + 273)$ 에 의해 약 7°C 의 값을 갖게 된다. 이러한 계산에 의해 RH-3재의 CVN DBTT는 52.7°C 의 표준 충격에너지(CVN Energy)의 상승이 예측된다.

Fig. 18은 전철의 Fig. 7의 전기화학적 측정값(I_p)의 평균값들과, 동일한 시료의 SP 시험을 통해서 얻어진 SP DBTT의 변화량(SP delta DBTT)과의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림을 통하여, Mo_6C 탄화물의 생성량을 대변하여 주고 있는 I_p 가 증가함에 따라 SP DBTT의 값도 상승하고

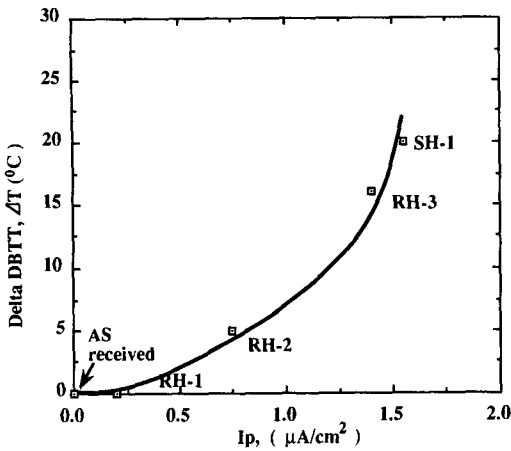


Fig. 18 Relationship between the I_p values and delta DBTT

있음을 알 수 있다. 즉, Mo_6C 탄화물의 증가는 재료의 기계적성질의 약화를 초래하고 향후 I_p 의 측정에 의해서 기계적성질의 변화를 비파괴적으로 충분히 예측할 수 있음을 말해 주고 있다. 다시말해 Fig. 18의 결과에 많은 실험데이터를 추가시켜 보다 정량적인 관계식을 수립한 다음, 현장에서 측정 한 I_p 값에 해당되는 SP DBTT의 변화량을 관계식에 대입 함으로서 기계적성질의 변화를 비파괴적으로 예측할 수 있을 것이다. 한편, 이러한 I_p -SP DBTT의 관계는 전절에서 논해 온 바와 같이, I_p 의 측정조건이 달라짐에 따라 약간씩의 차이를 보일것에 예측되며, 앞으로 측정조건에 의해서 두 값들의 정량적 관계식을 수립하기 위해서는 수많은 실험 연구가 이루어져야 할 것이다. 한편, 본 연구에서 사용된 시험재료들의 사용 환경이 고온인 점을 감안하면, 이러한 EPR시험결과들은 향후 크리프(creep) 시험을 위시한 고온파괴 시험결과들과도 관계 맺어져야 할 것이다. 그러나 Fig. 18의 데이터는 화력발전소 보일러의 전기 검사후 실시되는 수압시험에 앞서, 열화의 진전에 따른 수압압력의 재검토에 유용한 자료가 될 것이다.

3.4 RH-3재의 사용온도 예측

네 종류의 실기 사용재중에 RH-1, RH-2 그리고 SH-1의 재료는 논리적 계산에 의해서 실제 사용온도를 알 수 있었으나, 현재 운용중인 보일러에서 채취한 RH-3재의 경우, 설계온도 밖에 모르기 때문에, 설비 관리의 측면에서 실제 사용온도를 안다는 것은 매우 중요하다. 지금 까지 설명하여 온

경도 시험 결과와 전기 화학 실험 결과의 LMP에 관한 경향, 그리고 탄화물 분포 양상과 SP 시험결과를 종합적으로 판단하여 보면, 다음과 같이 사용온도의 유추가 가능하다. 즉, 그림4의 탄화물 분포로부터 RH-3재는 SH-1재 보다 열화도가 낮다는 것을 알 수 있고, 그림 18의 결과로부터도 이와 같은 사실을 입증 할 수 있다. 전절의 그림5에서 언급한대로 미소경도 결과로부터 $LMP=21,100$ 이 예상되며, Fig. 7의 EPR시험 결과로부터는 약 21,250 정도가 예상된다. 여기서 사용 시간이 약 75,000 시간이므로,

$$21,100 \sim 21,250 = (T + 273) (20 + \log(75000)) \quad (3)$$

의 계산에 의해서 평균 사용온도(Metal온도)는 약 $575 \sim 581^{\circ}C$ 부근으로 생각된다. 앞으로 Fig. 5와 같은 미소경도 결과와 Fig. 7과 같은 EPR결과들에 대해 보다 정량적인 관계를 수립시켜 나아가면, 신뢰성의 향상과 함께 상기와 같은 LMP의 오차는 더욱 줄어들 것으로 여겨진다.

한편, 통상 설계시에는 사용 가능 온도의 최고치를 설계온도로 상정하지만, 일반적으로 그 이하의 온도에서 운전되는 것을 감안하면, 본 연구를 통하여 얻어진 $575 \sim 581^{\circ}C$ 값은 타당성을 가지며, RH-3재의 보일러는 설계온도만을 기준으로 할 때 95% 이상의 운전 효율을 나타낸다고 할 수 있다.

4. 결 론

전기화학적 방법(EPR) 시험을 통하여 화력발전소 보일러 부재의 열화도를 비파괴적으로 평가하고, 고온중 장시간 사용된 화력 발전소 보일러 부재의 기계적 성질의 변화를 알기 위해서 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 의 소형 시험편을 이용한 파괴 실험을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 즉,

(1) 전기화학적 측정값 I_p 를 Larson-Miller Parameter의 함수로 표시한 결과 두 값 사이에는 직선관계가 있음을 알았고, 이로부터 I_p 만의 측정으로 열처리이력 즉, 경년 열화를 예측하는 것이 가능하다는 것을 알았다.

(2) EPR법의 원활한 현장적용을 위해서, I_p 값에 미치는 분극속도, 표면거칠기 그리고 전해액의 영향에 대해서 조사한 결과, 각각의 조건이 변화함에 따라 I_p 값도 변화하고 있었고, I_p 값을 얻기 위

한 각 측정조건들의 한계 값들을 알 수 있었다.

(3) 실기 사용재의 열처리 조건 즉, 열화도가 극심해 짐에 따라, 열화도의 척도인 SP DBTT의 상승이 관찰되어 SP시험에 의한 고온 부재의 기계적 성질 변화에 관한 평가가 가능함을 알았다.

(4) 미사용재의 SP DBTT를 기준으로한 실기 사용재들의 ST DBTT의 상승과 전기화학적 측정치 I_p 와의 관계를 살펴 본 결과 비파괴적 수법에 의한 기계적성질의 변화정도의 예측이 가능함을 보였다.

(5) 실제 사용온도를 알 수 없었던 RH-3재는, 탄화물의 거동, EPR시험, 경도시험 그리고 SP시험 결과들을 종합적으로 검토한 결과 약 575~581°C의 사용온도를 가지고 있음을 추정할 수 있었다.

마지막으로, I_p 값과 고온특성을 비롯한 각종 기계적 성질과의 관계를 나타내는 마스터 커브(master curve)의 신뢰성을 높이고 하나의 수식으로 표시하기 위해서는 가능한 많은 실기 사용재를 입수하여 데이터의 축적을 행하여야 할 것이다.

후 기

본 연구에 도움말씀을 주신 전북대학교 공과대학 정세희 교수님과 실기 사용재의 일부의 공급과 조언을 해준 일본 동북대학 공학부 쇼지데쓰오교수와 와타나베 박사에게 감사드립니다.

참고문헌

- (1) 쇼지데쓰오, 1991, "기기/구조물의 수명진단과 장수명화기술," 일본기계학회지, 제94권, 제866호, pp. 52~58.
- (2) 니따 아키히토, 1988, "경년 화력발전소의 서수명평가," 압력기술 제26권, 제6호, pp. 8~15.
- (3) Liaw, P.K., 1992, "Predicting the Life of High-Temperature Structural components in Power Plant," Journal of Metals, Feb., pp. 43~48.
- (4) 정희돈, 1991, "고온부재의 경년열화와 그 측정법," 대한기계학회지, 제31권, 제3호, pp. 241~260.
- (5) Viswanathan, R. and Gehl, S.H., 1992, "Life-

Assessment Technology for Power Plant Components," Journal of Metals, Feb., pp. 34~42.

- (6) Watanabe, Y. and Shoji, T., 1991 "The Evaluating of In-service Materials Degradation of Low-alloy Steels by Electrochemical Method," Metallurgical Transaction, Vol. 22A, Sept., pp. 2097~2105.
- (7) 정희돈, 권영각, 1992, "전기화학적 방법에 의한 내열강의 열화도측정-제1보; 측정 메카니즘과 현장 응용성에 대해서," 대한기계학회논문집, 제16권, 제3호, pp. 598~607.
- (8) 정희돈, 정세희, 1988, "SP시험법에 의한 재료의 파괴강도 평가," 대한기계학회지, 제28권, 제4호, pp. 387~396.
- (9) JAERI-memo 62-193, 1987, "소형 펀치(SP) 시험법," 일본원자력발전소
- (10) 우에하라, 1978, "고온 장기사용 과열관의 크리이프강도와 내용수명예측," 화력원자력발전, 제29권, 제2호, pp. 175~185.
- (11) Larson, F.R. and Miller, J., 1952, "A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses," July, pp. 765~775.
- (12) ASTM Standard G5-78, 1978, "Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurement."
- (13) Mansfeld, F., 1988, "Don't Be Afraid of Electrochemical Techniques-But Use Them with Care!," Corrosion Science, Vol. 44, No. 12, pp. 856~868.
- (14) Majidi, A. and Streicher, M.A., 1984, "Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI304 and 304L Stainless Steel.," Corrosion-NACE, Vol.40, No. 8, Aug., pp. 393~407.
- (15) Pourbaix, M., 1966, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution," Pergamon Press.
- (16) Takahashi, H. et al., 1990, "DBTT Estimation of Ferritic Low Alloy Steels in Service Plant by Means of Small Punch Test," Proceedings of the KSME/JSME Joint Conference "Fracture and Strength '90," July 6-7, Seoul, pp. 340~345.