

고온설비부재의 재질열화도 평가를 위한 전기화학적 양극분극거동에 관한 연구

유효선 · 김연직 · 정세희

전북대학교 기계공학부

A Study on Electrochemical Anodic Polarization Behavior for Material Degradation Evaluation of High Temperature Structural Components

H.S.Yu, Y.J.Kim and S.H. Chung

School of Mechanical Engineering, ChonbukNational University, Chonju 561-756

(1997년 4월 28일 받음, 1997년 6월 4일 최종수정본 받음.)

초 록 노후화된 고온설비의 안전성 및 효율적인 운전조건을 확보하고, 고온부재의 취성파괴 방지를 위해서는 재질열화의 정량적 평가는 매우 중요하다. 그러나 현장설기에서 기계적 성질의 평가를 위한 대량의 시험편 채취는 거의 불가능하다. 따라서, 설기 부재의 강도에 영향을 미치지 않는 범위에서 플랜트 구조물의 재질열화 평가를 비파괴적으로 검출 평가할 수 있는 새로운 시험방법들의 개발이 요구된다. 본 연구에서는 화력설비 부재의 다양한 탄소강을 대상으로 재질열화도 평가를 위한 전기화학적 양극분극시험법의 적용 가능성을 조사하였다. 또한 양극분극시험에 의한 재질열화평가 유효성을 조사하기 위해 전기화학적 시험결과를 입체부식시험결과와 비교·검토해 보았다.

Abstract It is very important to assess quantitatively the extent of material degradation of heat resisting components used over a long period of time to secure the reliable and efficient service condition and to prevent brittle failure in service. However, it would not be appropriate to sample a large test piece from in-service components. Therefore, it is absolutely need to develop a couple of new approaches to the non-destructive estimation technique which may be applicable to assessing the material degradation of the components as not to influence their essential strength have been proposed. This study is to investigate the usefulness of electrochemical anodic polarization test as a method for material degradation evaluation of the high temperature structural components, that is, screen tube, convection tube, slope section tube, left hand side water wall tube and right hand side water wall tube. And the electrochemical test results are compared with non-destructive grain boundary etching test results in order to establish a reliable material degradation evaluation.

1. 서 론

화력발전 설비나 석유화학 설비 등의 내열 구조부재들은 가동시간의 증가에 따른 재료의 미세조직 변화에 의해 우수한 재질특성이 저하하는 재질열화(material degradation) 현상을 나타낸다¹⁾. 이러한 재질열화 현상은 부재의 사용온도 및 사용시간, 부식환경 그리고 불규칙적인 부하변동 등에 의해 지배되는 것으로, 크게 응력이 원인이 되어 일어나는 기계적인 열화와 열적 활성화에 의해 일어나는 재질열화도 대별된다²⁾.

최근에는 이러한 재질열화에 의한 파손사례는 설계수명 임박과 경제성 향상을 위한 가혹한 운전조건 등으로 인해 발전설비의 보일러 및 터빈을 비롯한 석유화학 설비 등에서 흔히 목격되고 문제시되고 있으며, 그에 따른 사회적, 경제적인 손실은 물론 인명피해도 초래하고 있다^{3,4)}. 그러므로 이에 대한 대응책으로 고온부재의 재질열화 평가 및 잔여수명 예측은 노후화된 고온설비의 안전성 및 효율적인 운전조건을 확보하기 위해 파괴역학, 금속학, 부식화학 그리고 신

뢰성공학 등 광범위한 분야에 걸쳐 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.

고온설비 부재의 재질열화 정도는 현장설기에서 재료를 채취하여 충격시험이나 크리프시험 등의 기계적 시험을 행하여 평가하는 것이 가장 정확하나 가동중인 현장설기에서 인성평가를 위한 대량의 시험편 채취가 거의 불가능한 경우가 대부분이고 시간적인 제약 때문에, 고온기기의 잔여수명 평가와 관련된 재질열화 평가법에는 비파괴적인 검출 및 평가 기술의 개발이 강력히 요구되고 있다^{5~7)}.

본 연구에서는 이러한 연구배경하에서 최근 매우 짧은 시간에 금속재료의 미세조직 변화에 따른 부식 감수성을 평가할 수 있는 전기화학적 시험방법(electrochemical test method)을 이용하여 화력설비 부재의 다양한 탄소강을 대상으로 재질열화도에 따른 전기화학적 양극분극거동을 고찰함으로써 전기화학적 분극시험에 의한 탄소강의 고온부재에 대한 재질 열화의 평가가능성을 조사해 보고자 한다. 또한 이러한 전기화학적 시험결과를 각 tube재의 입체부식 시험결과와 비교검토해 보고자 한다.

Table 1. Chemical composition(wt.%)

Steel	Spec. No.	Symbol	C	Mn	P	S	Si	Mo
Carbon steel	SA178 C	A, B, C, D, F	0.35	0.8	0.050	0.060		

Table 2. Service conditions

Symbol	Location of specimen	Service year (yrs.)	Service temperature (°C)
A	screen tube	26	390
B	convection tube	26	230
C	slope section tube	11	250
D	left hand side water wall tube	26	280
F	right hand side water wall tube	11	300

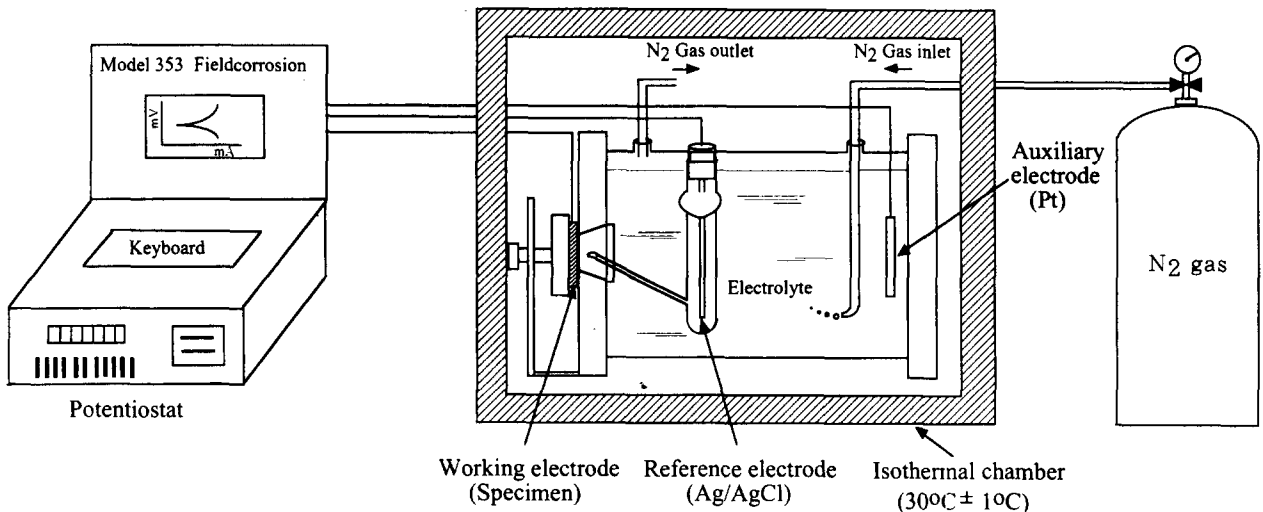


Fig. 1. Schematic illustration of electrochemical test equipment for anodic polarization test.

2. 시험편과 실험방법

2.1 시험편

본 실험에 사용된 tube는 화력발전설비 부재로 사용된 탄소강의 screen tube, convection tube, slope section tube, left hand side water wall tube 그리고 right hand side water wall tube들이다. 이들 tube재의 화학적 조성과 사용이력을 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 전기화학시험편은 tube의 외측표면에서 12mm×12mm×3.0mm 크기의 평판형 시험편으로 가공하였으며, 재질열화 정도를 평가하기 위해 사용된 SP시험편은 10mm×10mm×0.5mm의 크기를 갖는 표준 SP시험편으로 가공하였다⁶⁾. 준비된 시험편은 뒷면에 리드선을 연결한 다음 시험 부식면을 제외한 나머지 부분은 에폭시 수지로 피복하여 분극제측용 시험편을 제작하였다. 전기화학 시험편의 표면상태는 수지연마지(emery paper)를 이용하여 #100~#2000까지 연마한 후, alumina powder(5 μ m, 0.3 μ m)를 이용하여 buffer연마를

함으로써 표면을 경면상태로 유지하였다. 분극시험전 시험편은 탈기건조한 후 틈부식을 막기 위해 시험편 주위를 절연성 도료로 피복하고, 만능투영기에 의해 시료면적을 정확히 측정하여 분극시험결과 분석에 이용하였다. SP시험편의 표면상태는 연마지(emery paper)를 이용하여 #100~#1500까지 습식 연마처리하였다. 그리고 각 경년열화된 시험편의 열화도를 평가하기 위해 사용된 신재는 650°C에서 3.5시간 유지한 후 공냉시키는 탈취화 열처리를 한 재료로 대체하였다.

2.2 실험방법

1. SP-저온시험

SP-저온시험은 용량 10ton의 만능시험기를 사용하여 편지선단에 HRC62~67의 경도를 갖는 ϕ 2.4mm의 강구를 놓고 이를 통하여 시험편의 상부에 0.2mm/min의 일정한 부하속도로 하중을 가하였다. 시험온도는 액체질소를 사용하여 -196°C~-50°C의 범위로 하였으며, 온도 제어범위는 \pm 2°C로 하였다.

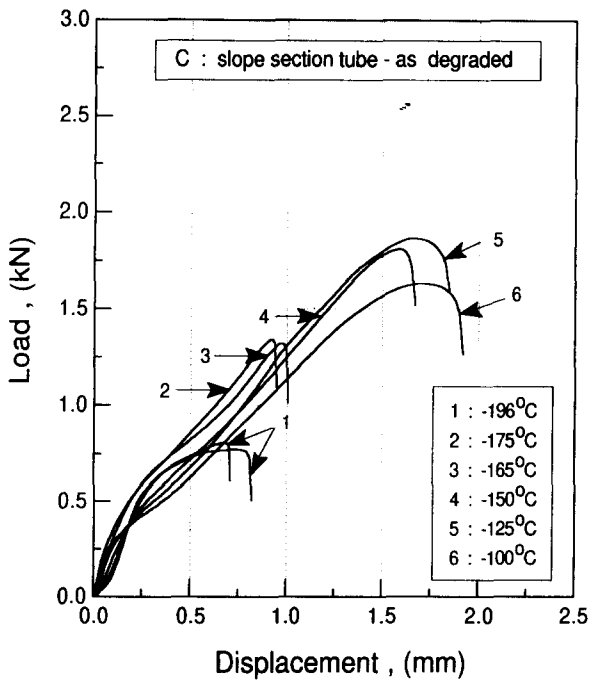


Fig. 2. Load-displacement curves for slope section tube in various temperatures

2. 전기화학적 양극분극시험

분극시험은 EG&G사의 model 353인 Field Corr. Potentiostat의 분극실험 장치를 사용하였으며, Fig. 1에 분극시험장치의 개략도 및 시험편의 크기를 나타내었다. 이때 시험에 사용된 대극(counter electrode)은 백금(Pt)전극을 사용하였으며, 기준전극(reference electrode)으로는 포화 Ag/AgCl수용액을 사용하였다. 이때 백금전극의 표면적을 넓게 하기 위하여 백금망을 사용하였으며, 기준전극의 내부용액이 cell안에 흘러들어가는 것을 방지하기 위해 그림과 같이 전해액과 기준전극사이에 염다리(salt bridge)를 사용하였다. 염다리의 끝은 전류와 용액의 저항에 의한 전압강하(IR drop)를 고려하여 최대한으로 시료전극에 가깝게 위치시켰다. 사용된 전해액은 50% Ca(NO₃)₂ · 4H₂O의 수용액을 사용하였으며, 용액의 pH는 buffer solution을 이용하여 약 pH3.5으로 조정하였다. 이때 전해액의 온도는 30°C로 하였다. 또한 시험용액의 용존산소의 영향을 제거하기 위해 실험전 질소가스를 500ml/min.의 조건으로 약 15min.동안 불어 넣어 탈기시켰다. 분극시험은 0.5mV/sec.의 scan rate로 양극분극곡선을 측정하였으며, 시험시 세심한 주의를 기울였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SP-저온시험에 의한 열화도 평가

Fig. 2는 여러 시험재 중 탄소강의 slope section부를 대상으로 SP저온실험을 행하여 얻은 전형적인 하중-변위곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 시험재의 파괴거동은 시험온도에 크게 의존함을 관찰할 수 있다. 특히 -195°C에서는 전형적인 취성파괴거동을 보이고 있음을 관찰할 수 있

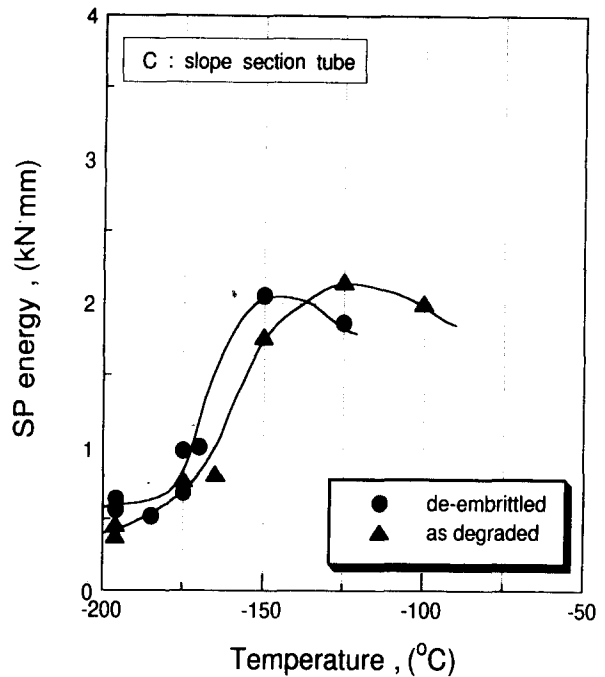


Fig. 3. Transition behavior of SP energy according to the various temperature for slope section tube.

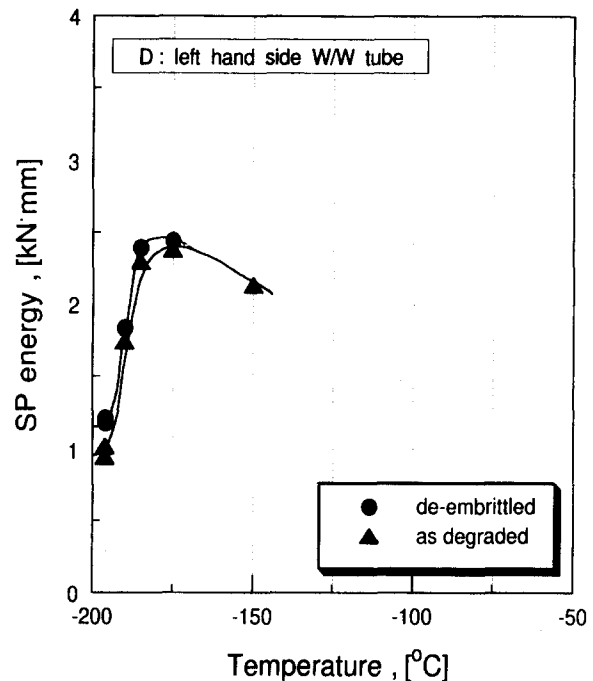


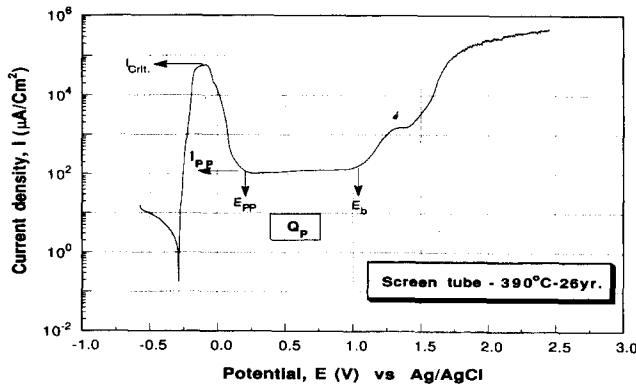
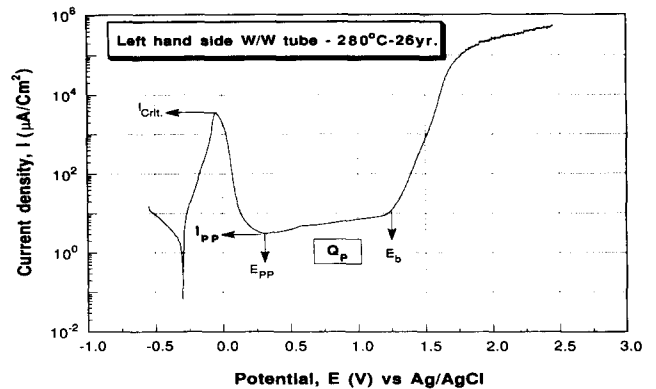
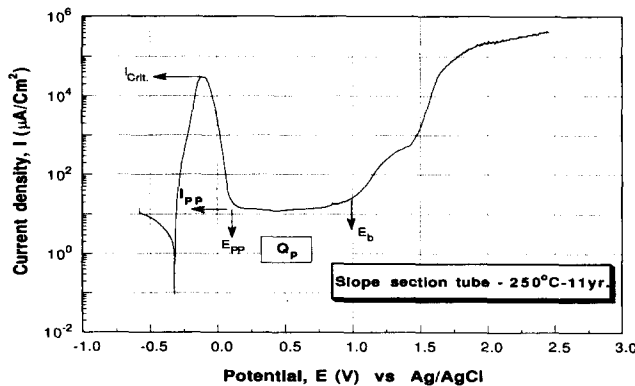
Fig. 4. Transition behavior of SP energy according to the various temperature for left hand side W/W tube.

다.

이러한 하중-변위거동으로부터 계산된 SP-에너지를 시험온도에 따라 나타내면 그 결과는 Fig. 3과 같다. 열화정도를 평가를 위해 시험에 사용된 탈취화재의 SP-에너지 온도곡선도 함께 도시하였다. 그림에서 보는 것과 같이 열화재의 천이곡선은 탈취화재의 천이곡선 보다 고온측에 위

Table 3. Results of Δ DBTT in SP test

Symbol	A	B	C	D	E
$[\Delta\text{DBTT}]_{\text{SP}}(^{\circ}\text{C})$	30	6	8	1	15

Fig. 5. The anodic polarization curve for screen section tube in 50%-Ca(NO₃)₂ · 4H₂O solution.Fig. 7. The anodic polarization curve for left hand side W/W tube in 50%-Ca(NO₃)₂ · 4H₂O solutionFig. 6. The anodic polarization curve for slope section tube in 50%-Ca(NO₃)₂ · 4H₂O solution

치하여 사용재의 열화를 예견할 수 있다. 이때 탈취화재의 연성-취성전이온도(ductile-brittle transition temperature; DBTT)는 -169°C 이고 열화재의 DBTT는 -161°C 임을 알 수 있어, 사용재의 열화도 즉, ΔDBTT 는 약 8°C 임을 알 수 있다. 여기서 $[\text{DBTT}]_{\text{SP}}$ 는 SP-에너지의 온도 의존곡선에서 상부 peak점의 에너지(upper shelf value)와 하부 peak점의 에너지(lower shelf value)의 평균 값에 해당하는 온도로서 나타난다. Fig. 4는 left hand side water wall tube의 탈취화재와 열화재의 연성-취성전이온도곡선들이다. 이 경우 ΔDBTT 는 약 1°C 임을 알 수 있어 열화정도가 매우 작음을 예견할 수 있다. Table 3에 탄소강 tube재의 연성-취성전이온도와 ΔDBTT 의 결과를 나타내었다.

3.2 전기화학적 양극분극시험에 의한 열화도 평가

전위구동법인 양극분극 시험방법은 일반적으로 오스테나이트 스테인레스강재를 대상으로 특정 부식환경하에서 금속재료의 활성화(active)거동과 부동태(passive)거동을 결정하는데 널리 사용되어온 시험방법이다. 본 연구에서는

이러한 양극시험법을 화력설비의 사용이력이 다른 탄소강 부재에 적용하였다.

Fig. 5~Fig. 7은 30°C 로 유지된 50%Ca(NO₃)₂ · 4H₂O의 수용액중에서 사용이력이 다른 screen tube, slope section tube 그리고 left hand side(w/w) tube에 대한 양극분극곡선 거동을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 세 강종 모두 자연부식전위(E_{corr})로부터 양극분극시 뚜렷한 활성화(active) 거동과 함께 부동태(passive) 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 먼저 각 tube재의 임계부동태화 전류밀도(limiting passivity current density: I_{crit})를 보면, screen tube의 경우는 약 $6.0 \times 10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, slope section tube의 경우는 약 $3.2 \times 10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 그리고 left hand side w/w tube의 경우는 약 $6 \times 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 전류밀도를 보이고 있어, $\Delta[\text{DBTT}]_{\text{SP}}$ 가 약 30°C 로서 가장 높은 재질열화거동을 보인 screen tube재의 경우가 가장 높은 I_{crit} 거동을 보이고 있다. 반면, $\Delta[\text{DBTT}]_{\text{SP}}$ 가 가장 낮은 left hand side w/w tube는 낮은 I_{crit} 거동을 보이고 있다. 또한 screen tube재의 경우가 자연부식전위(E_{corr})에서 부동태완료 전위(E_{PP})까지 정의되는 활성화구간의 양극분극거동이 크고, 완만한 거동을 보이고 있어 부동태화 되기까지 큰 전류량을 필요함을 알 수 있다. 종래, 시험재의 부식성이 큰 재료일수록 용액내에서 시료표면에 부동태 막이 형성하기까지는 큰 전류량이 필요하다는 시험결과와 비교해 볼 때 세 tube중에서 screen tube가 시료의 표면상태가 부식감수성이 높다는 것을 예견할 수 있다.

다음은 각 그림에서 tube재의 1차 부동태완료 전류밀도(primary passivity current density: I_{PP})를 살펴보면, screen tube의 경우는 약 $103 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, slope section tube의 경우는 약 $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 그리고 left hand side w/w tube의 경우는 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 전류밀도를 보이고 있어, 390°C 에서 약 26yrs. 동안 사용된 screen tube재가 가장 높은

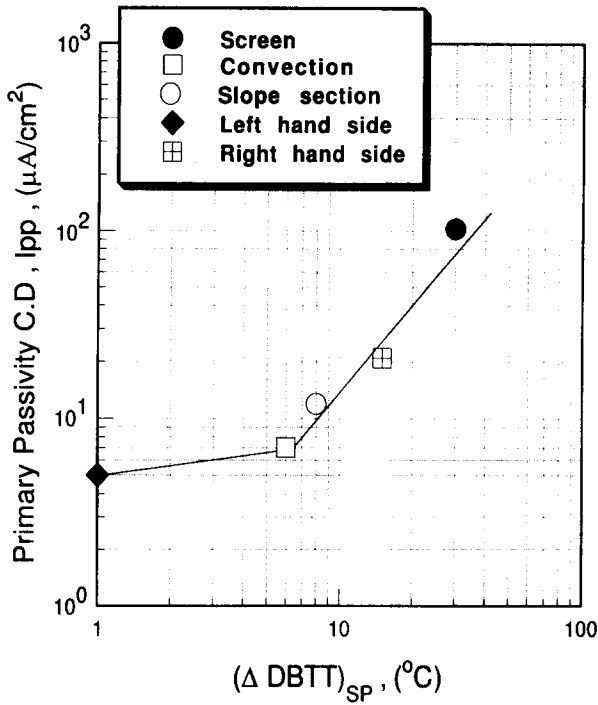


Fig. 8. The relationship of $[\Delta DBTT]_{SP}$ and primary passivity current density (I_{pp}) for various tubes.

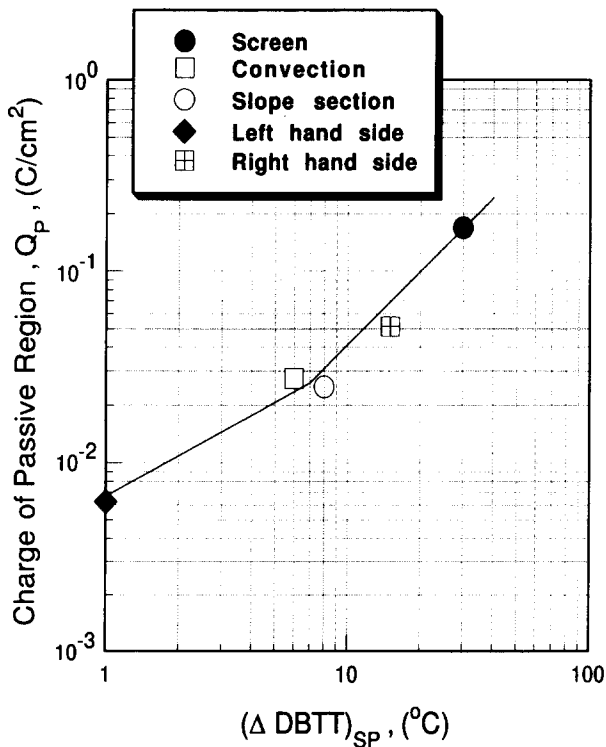


Fig. 9. The relationship of $[\Delta DBTT]_{SP}$ and charge of region (Q_p) for various tubes.

I_{pp} 를 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서, 부동태화 전류밀도의 거동으로부터도 열화정도가 가장 높은 screen tube재가 불안정한 부동태 피막을 형성하였음을 알 수 있다. 이

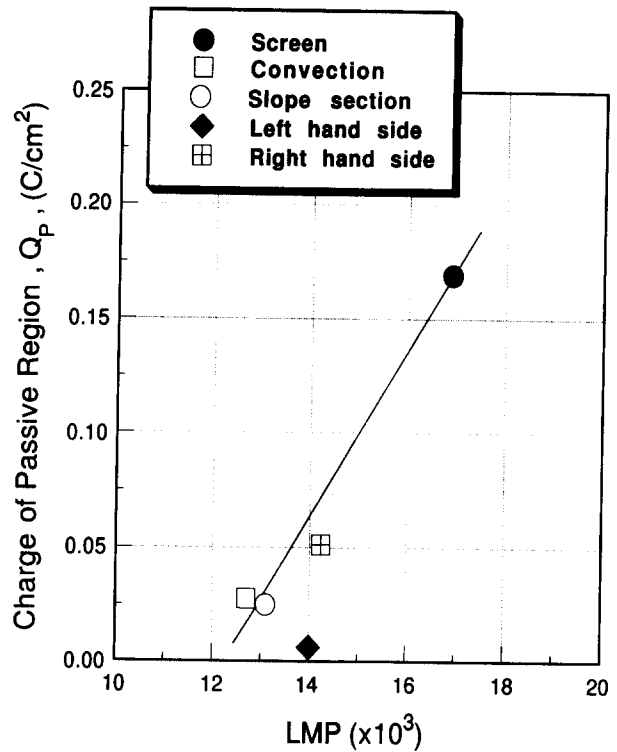


Fig. 10. The relationship of Larson-miller parameter(LMP) and charge of passive region (Q_p) for various tubes.

같은 각 tube재의 부동태완료 전류밀도를 재질열화인 $\Delta [DBTT]_{SP}$ 에 따라 나타내보면 그 결과는 Fig. 8과 같다. 그림에서 보는바와 같이 $\Delta [DBTT]_{SP}$ 가 증가함에 따라 I_{pp} 값은 크게 증가함을 보이고 있다. 또한, 그림상에 화살표로 표시된 바와 같이 각 시험재의 부동태 피막이 형성되는 1차 부동태완료 전위(E_{pp})에서 국부적으로 부동태 피막이 깨지기 시작하여 큰 전류량이 발생하는 위치 즉, 종래 공식 전위(pitting potential : E_b)로 정의되는 위치까지의 곡선 아래면적으로 계산된 전하량(Q_p)을 구해 각 시험재의 재질열화도와 관련시켜보면 그 결과는 Fig. 9와 같다. 그림에서 보는바와 같이 재질열화도 $\Delta [DBTT]_{SP}$ 가 증가할수록 부동태 영역에서의 전하량은 크게 증가하고 있음을 뚜렷히 관찰할 수가 있다. 이같은 결과는 시험재의 내부조직 변화 즉, 재질열화가 증가함에 따라 입계로의 불순물의 석출과 입계부근에서의 탄화물의 형성 및 조대화 등에 기인하여 나타나는 불안정한 부동태피막의 형성으로 부식전류량 및 전하량이 크게 증가하는 것으로 사료된다. 따라서 앞서 살펴본 1차부동태 전류밀도 I_{pp} 와 Q_p 는 실기 tube재의 재질열화정도를 평가할 수 있는 전기화학적 양극분극시험의 평가인자로서 그 적용가능성이 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 고온 환경에 처해 있는 내열부재의 실험실적인 재질손상 정도를 나타내는 Larson-Miller 파라미터인 LMP값에 대해 전기화학적 양극분극 시험결과치인 전하량(Q_p)를 나타낸 결과이다. 이때 LMP의 값은 $LMP = T \times (20 + \log t)$ 의 식에 의해 산출하였다⁹⁾. 여기서 T: 부재의 사용온도(K), t: 부재의 사용시간(hr.)이다. 그림에서 보

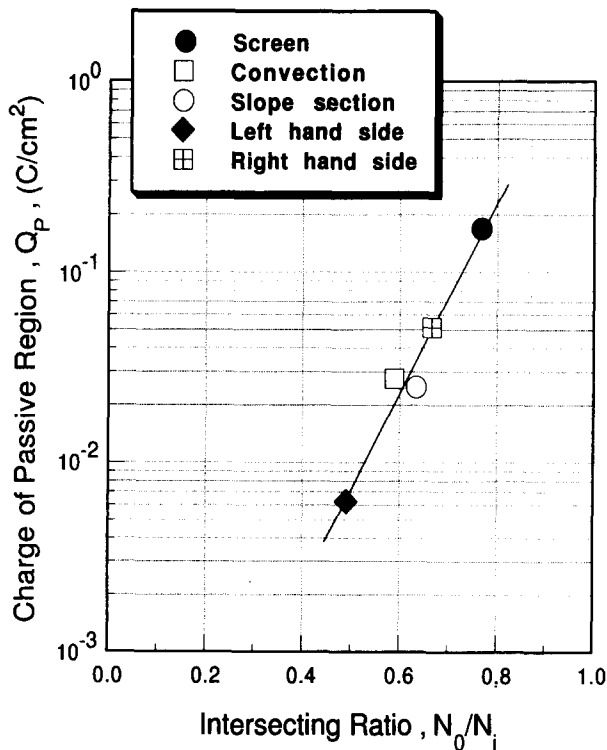


Fig. 11. The relationship of intersecting ratio(N_0/N_i) and charge of passive region (Q_p) for various tubes.

는 바와 같이 left hand side w/w tube의 경우를 제외하고는 양극분극거동 중 부동태영역에서의 Q_p 와 LMP값 사이에는 거의 비례적 관계를 보이고 있음을 알 수 있다.

다음은 이같은 전기화학적 전하량을 종래 보고된 피크린 산 용액내에서 실시한 입체부식 시험결과인 격자절단비(intersecting point ratio : N_i/N_0)의 측정결과⁹⁾와 비교·검토해 보면 그 결과는 Fig. 11과 같다. 여기서 N_0 와 N_i 는 각각 30분 그리고 5분 부식시켰을 때 얻은 입체와 격자의 교차된 수이다 그림에서 보는바와 같이 각 시험재의 N_i/N_0 가 증가할 수록 전하량 Q_p 는 거의 직선적으로 증가함을 관찰할 수 있어, 전기화학적 분극시험결과 중 부동태영역에서의 부식전하량(Q_p)의 재질열화 평가를 위한 적용가능성을 확인할 수 있다.

4. 결 론

고온설비의 다른 이력을 갖는 탄소강 부재를 대상으로 pH3.5인 50%Ca(NO₃)₂·H₂O의 수용액중에서 재질열화에 따른 전기화학적 양극분극거동을 고찰함으로써 얻은 결과는 다음과 같다. 1) 먼저 입체부동태화 전류밀도(I_{crit})를 살펴볼때, $\Delta[DBTT]_{sp}$ 가 약 30°C로서 가장 높은 재질열화거동을 보인 screen tube재의 경우가 약 $6.0 \times 10^4 \mu A/cm^2$ 를 보여 가장 높은 I_{crit} 거동을 보였다. 2) 그리고 tube재

의 1차 부동태완료 전류밀도(primary passivity current density : I_{pp})거동은 $\Delta[DBTT]_{sp}$ 가 증가할수록 크게 증가하였으며, 여러 tube재중 screen tube재가 약 $103 \mu A/cm^2$ 로서 가장 높은 I_{pp} 를 보였다. 3) 부동태 완료 전위(E_{pp})에서 공식전위(pitting potential ; E_b)까지 계산된 전하량(Q_p)은 재질열화도 $\Delta[DBTT]_{sp}$ 가 증가할수록 크게 증가하였다. 4) 따라서 1차부동태 전류밀도 I_{pp} 와 Q_p 는 실기 tube재의 재질열화정도를 평가할 수 있는 전기화학적 양극 분극시험의 평가인자로서 그 적용가능성이 있음을 알 수 있었다. 5) 또한, 각 시험재의 격자절단비 N_i/N_0 가 증가할수록 전하량 Q_p 는 거의 직선적으로 증가함을 관찰할 수 있어 부동태영역에서의 부식전하량(Q_p)의 유효성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 전북대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어진 결과이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 遠藤忠良, “大型構造物の破壊管理への應用と課題”, 日本材料學會誌, 第 39卷, 第 436號, 1990, pp. 89~95.
2. R. Viswanathan and S.M. Gehl, “Life-Assessment Technology for Power-Plant Components”, JOM Feb., 1992, pp. 34~42.
3. 新谷紀雄, “高温構造材料の餘壽命豫測技術開發”, 鐵と鋼, 第 73卷, 第 9號, 1987, pp. 13~19.
4. G.A. Webster and R.A. Ainsworth, “High Temperature Component Life Assessment”, CHAPMAN & HALL, 1993, pp. 1~319.
5. H. Takahashi and T. Shoji, “In-service degradation of fracture properties of high temperature structure components and related NDE in fossil electrical power plants”, 火力原子力發展, Vol. 37, No. 8, 1986, pp. 858~867.
6. 後藤徹, “クリープ損傷の非破壊検出法”, 日本機械學會關西支部 第 140回 講習會教材, 1987, pp. 53~64.
7. ASM, “Non-Destructive Evaluation and Quality Control”, Metal Handbook, Vol. 17, 9th. Ed. Metals Park, Ohio, pp. 42~47.
8. JAERI-memo(62-193), “小型パンチ(SP)”, 日本原子力研究所, 1987, pp. 1~135.
9. 유효선, 정세희, “입체부식법에 의한 고온부재의 경년 열화도 평가에 관한 연구”, 한국재료학회, 제 6권, 제 3호, 1996, 253~263.