

전기화학적 분극법에 의한 1.0Cr-0.5Mo강의 경년열화 평가에 관한 연구

나의균* · 김 훈** · 이종기***

(1997년 7월 10일 접수)

A Study on the Evaluation for Material Degradation of 1.0Cr-0.5Mo Steel by a Electrochemical Polarization Method

Eui Gyun Na, Hoon Kim and Jong Gi Lee

Key Words : Degradation(열화), Superheater Tube(과열관), Electrochemical Polarization(전기화학적 분극), SP-DBTT, Microhardness Value(미소경도치), Softening(연화), Carbides(탄화물), Brittle Fracture(취성파괴), Ductile Fracture(연성파괴), Electrolyte(전해액), Picric Acid(피크린 산)

Abstract

The contents of this paper include a non-destructive technique for evaluating the degradation of the boiler superheater tube in a fossil power plant through an electrochemical polarization test. Correlation between I_p of polarization parameter and SP-DBTT for the superheater tubes in long-term use was obtained. 1.0Cr-0.5Mo steel was degraded by softening, and the degree of degradation was dependent upon carbides with Cr and Mo elements. Since brittle fracture at low temperature and ductile fracture mode at high temperature were shown, similarity between standard Charpy and small punch tests could be found. In addition, SP-DBTT showing the degree of degradation was higher, as the time-in use of the materials got longer. Electrolyte including picric acid of 1.3 g in distilled water of 100ml at 25°C temperature and sodium tridecylbenzene sulfonate with 1g could be applied to evaluate the degradation of 1.0Cr-0.5Mo steel by means of the electrochemical polarization test. I_p and I_{pa} values measured through the electrochemical test are the appropriate parameters for representing the degradation of the superheater tube(1.0Cr-0.5Mo steel) for the fossil power plant. It is possible to evaluate the degradation of materials with different time histories electrochemically, by I_p value only, at field test.

1. 서 론

고온에서 기계적 성질이 우수한 Cr-Mo강, Cr

-Mo-V강 및 스테인리스강 등 내열강은 원자력, 화력발전 및 석유화학 설비와 같은 에너지변환 설비부재로 많이 사용되고 있다. 이들 재료는 고온에서 장시간 사용되는 중에 경년적인 재질열화에 의해 원래의 재료특성이 변하게 되며, 그 결과 재질 열화에 기인하는 파손사고가 많이 발생하고 있다.⁽¹⁻³⁾ 경년적인 열화에 의해 노후화된 고온설비에 있어

*회원, 군산대학교 기계공학부

**회원, 여수수산대학교 자동차공학과

***회원, 전북산업대학교 기계공학과

서 돌발적인 파손사고가 발생할 경우,⁽⁴⁾ 인명사고는 물론 사회적, 경제적으로 엄청난 손실을 가져오기 때문에 경년열화된 고온설비의 안전성을 확보하기 위해서는 재질열화의 평가기술 및 잔여수명의 정량적 평가가 절실히 필요하다고 할 수 있다.

국내의 경우, 석유화학설비, 화력발전소 등 고온 설비부재로 Cr-Mo계의 강이 많이 사용되고 있으며, 일부 발전설비의 보일러 및 석유화학설비의 압력용기 등은 경년열화에 의해 설계수명에 거의 도달한 경우가 있다. 이들 노후화된 고온 설비부재에 있어서 안정적인 운전조건을 확보하기 위해서는 사용재료에 대한 고온 설비부재의 현 상태진단 및 잔존 수명평가에 관한 연구의 필요성이 증가하고 있다. 특히 잔존수명의 예측을 위해서는 고온중에서 가장 핵심적인 파손의 원인으로 되고 있는 크리프 강도의 평가와⁽⁵⁾ 고온중 장시간의 운전에 의해 생기는 경년적인 변화의 정량적인 평가 및 재질열화 평가기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 국내의 화력발전소의 보일러 및 석유화학 설비부재로 많이 사용되고 있는 1.0Cr-0.5Mo강을 대상으로 하여 비파괴법의 일종인 전기화학적 분극법에⁽⁶⁾ 의해 재질의 열화를 검출할 수 있는 방법을 찾아내는 것을 목적으로 한다.

Cr-Mo계의 강종은 1.0Cr-0.5Mo, 2.25Cr-1Mo 및 9Cr-2Mo로 크게 분류할 수 있다. 이 중에서 전기화학적 분극법에 의한 재질열화평가에 관한 연구는 2.25Cr-1Mo강을 대상으로 하여 일부 보고된 바 있다.^(7,8) 그런데 발전설비 등의 부재에 관한 경년열화의 평가는 많은 경우, 산업체와 관련하여 이루어지기 때문에 자료의 확보가 어렵고, 그 결과 이와 관련된 연구결과를 찾아보는 것은 대단히 힘들다. 전기화학적 분극법에 의한 경년적인 열화를 평가할 경우, 강종이 달라짐에 따라 화학적 조성이 달라지기 때문에 이에 따른 적절한 전해액의 선정 및 재질열화의 평가법이 요구된다.

이와같은 배경하에, 본 연구에서는 국내의 화력발전소에서 장시간 운전이력을 겪은 보일러용 과열관의 사용재의 일종인 1.0Cr-0.5Mo강을 대상으로 하여 전기화학적 분극법에 의해 재질열화를 평가하는 기술을 다루고자 한다. 또한 준 비파괴시험의 일종인 소형펀치(SP : small punch)시험을 실시하여 얻은 결과를 전기화학적 분극시험에서 구한 분극인자들과 상호 관련시켜, 현재 사용중인 설기의 열화도를 비파괴적으로 진단하는 방법을 제안하고자 한다.

2. 실험절차

2.1 시험재

공시재는 화력발전소 보일러의 과열관재인 1.0Cr-0.5Mo(SA213)이다. Table 1은 강재의 화학적 조성 및 기계적 성질을 보인 것이다.

아울러 본 연구에서는 화력발전소 보일러의 과열관(superheater tube : S/H)으로서 실제 사용경력이 있는 시험재를 준비하였으며, 시험재의 이력을 Table 2에 나타내었다. 표에서 P-1로 표시된 것은 미 사용재를 의미한다.

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties.

(a) Chemical compositions (Wt%)

C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo
0.15	0.45	0.025	0.025	0.25	1.0	0.55

(b) Mechanical properties

Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
275	415	20

Table 2 History of the boiler superheater(S/H) tube materials used in this study.

Material	Component	Operation temperature(°C)	Operation time (hr)	
P-1	1.0Cr-0.5Mo	Parent	.	
U-1		S/H tube	26,897	
U-2		S/H tube	520	120,000
U-3		S/H tube	520	165,786

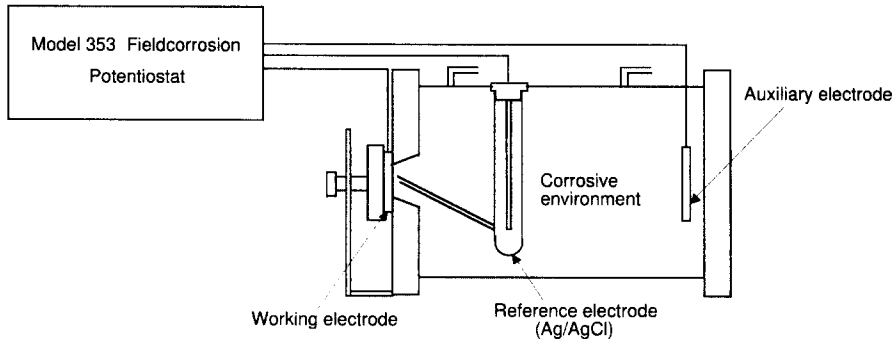


Fig. 1 Schematic diagram for electrochemical polarization measurement.

2.2 조직검사 및 미소경도 측정

고온에서 장시간 사용에 따른 강재의 야금학적 변화를 알아보기 위하여 조직검사를 실시하였다. 조직검사를 실시할 때 부식액은 25°C의 2% nital용액을 사용하였으며, 과열관의 외측표면을 대상으로 부식을 실시하였다.

또한, 시험재의 사용조건에 따른 기계적 성질의 변화를 알아보기 위하여 미 사용재 및 사용재에 대해 미소경도를 측정하였다. 경도의 측정은 시험재의 표면을 임경 0.3 μm의 산화 알루미늄에 의해 연마를 실시한 다음, 미소-비커스(micro-vickers) 경도계를 사용하여 행하였다. 경도를 측정할 때 하중은 200 g, 시간은 30초로 하였고, 각 시료에 대해 15점을 측정하였으며, 그들 값의 평균치를 구하여 실험자료로 이용하였다.

2.3 전기화학적 분극실험

전기화학적 분극계측에 이용된 계측장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서의 장치는 크게 potentiostat(Model 353 Field-corrosion)와 부식 cell로 되어 있으며, 부식 cell에는 시료전극(시험편), 기준전극 및 보조전극으로 구성되어 있다. 시료전극과 기준전극사이의 간격은 실험결과에 많은 영향을 미치기 때문에 각 시험재마다 설치할 때 신중을 기하였으며,⁽⁹⁾ 모든 조건에서 두 전극사이의 간격은 1 mm정도 유지하도록 하였다. 시험편의 형상은 Fig. 2의 모식도에서 보였으며, 전해액과 접촉하는 각 시료의 면적은 1 cm²으로 하였다. 또한, 시험면의 이면에는 리드선(lead wire)을 접속하였고 시험면 이외의 부분은 예폭시 수지로 피복하여 시료전극(분극계측용 시험편)으로 하였다.

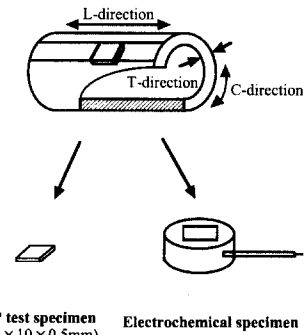


Fig. 2 Extraction of the specimens from superheater tube.

시험편은 0.3 μm의 diamond paste까지 습식연마한 후 극간부식을 피하기 위하여 시험편 주변부를 절연성 도료로 피복하여 전기화학적 계측에 제공되었다. 이어 만능투영기에 의해 10배로 투영하여 시료면적을 계측하였고, 분극측정에서 얻어진 전류치를 그 면적값으로 나누어 전류밀도를 산출하였다.

전기화학적 분극실험에 사용된 전해액은 25°C의 증류수 100 ml에 1.3 g의 피크린산을 용해시키고, 여기에 계면활성제인 sodium tridecylbenzene sulfonate를 1g을 첨가하여 제조하였다. 이어 제조된 전해액에 약 5분간 질소가스를 통과시켜 용액 내의 가스를 탈기시켰으며, 5분정도 용액의 평형상태를 유지한 다음, 자연전위로부터 전위구동(potentiodynamic) 실험법에 의해 +2,900 mV까지 0.5 mV/sec의 전위 속인속도로 소인시켰다.

이러한 시험의 과정에서 전위의 변화에 따라 시료표면에 형성되어 있는 부동태 피막의 거동을 전류치의 변화로부터 규명하기 위하여 전위와 전류밀도의 변화를 연속적으로 computer에 자료를 입력

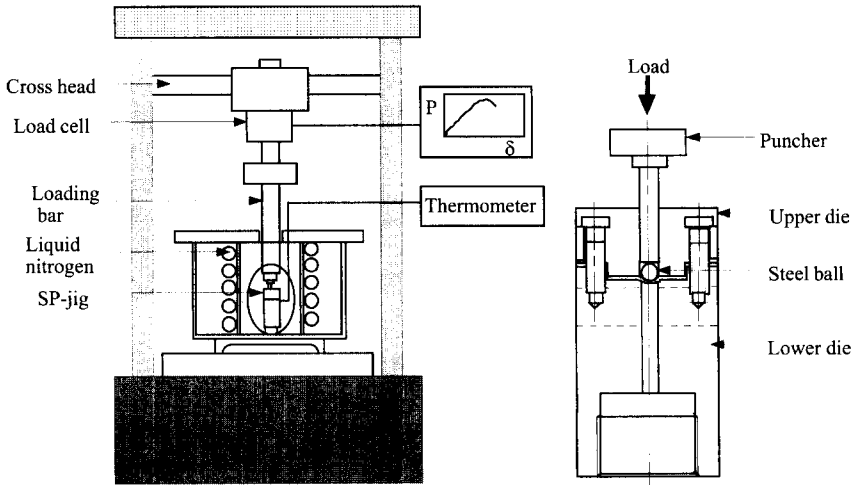


Fig. 3 Schematic illustration of equipment for SP test.

시켰다. 또한 실험을 진행하는 동안 전해액의 pH는 2.0 ± 0.1 로 일정한 상태로 유지하였고, 온도는 항온조에 의해 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다.

2.4 소형펀치시험에 의한 경년열화 평가⁽¹⁰⁾

2.4.1 시험재 및 시험편 가공

소형펀치(Small punch : SP)에 사용된 시험재의 조건은 전기화학 분극실험에서 사용된 재료와 동일하다. 시험편의 가공은 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 관의 외경부분에서 10 mm×10 mm×0.5 mm 크기의 소형 시험편을 채취하였다. 관의 외경부분을 재질열화의 대상으로 선택한 이유는 전기화학적 기법과 같은 비파괴법에 의해 사용중인 관재의 경년적인 열화를 현장에서 평가하는 경우, 관의 내부에서는 기술적으로 사실상 불가능하기 때문이다. 또한 시험편의 두께가 0.5 mm로서 대단히 얇기 때문에 가공시에는 가공경화의 현상이 일어나지 않도록 하기 위하여 세심한 주의를 기울였다.

2.4.2 SP 저온실험

SP 시험은 Fig. 3과 같은 장치를 구성하여 실시하였다. 먼저 상부 및 하부지그 사이에 10 mm×10 mm×0.5 mm 크기의 시험편을 고정시킨 다음, 펀처(puncher)와 직경 2.4 mm의 볼(ball)을 이용하여 시험편의 중앙에 하중을 가하였다. 실험은 최대하중 5톤의 인스트론형 인장시험기를 이용하여 실시하였으며, 크로스헤드의 이송속도는 0.3 mm/min로 했다. 이때 시험편에 가해지는 하중과 변위에 대한 자료를 동시에 자료축적계(data acquisi-

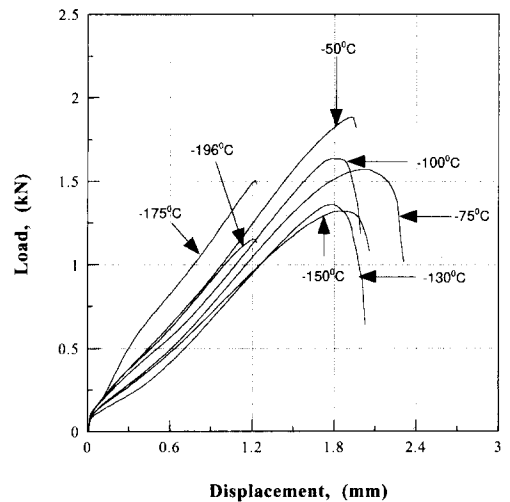


Fig. 4 Relations of load and displacement for the superheater tube(120,000 hr).

tion system : DAS)에 연속적으로 저장하였다. 여기서 하중은 시험기에 부착되어 있는 로드 셀(load cell)에서 나오는 전기적 신호를 변환하여 계측하여 얻어내었다. 또한 변위는 하중이 가해짐에 따라 생기는 시험편의 처짐량을 의미하며, 시험편에 가해지는 순간부터의 시험기의 크로스드 위치변화로부터 구했다.

실험온도는 $-196^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 의 범위에서 실시하였으며, 실험결과와 신뢰성을 높이기 위하여 각각의 실험온도에서 3개정도의 시험편이 SP 실험에 제공되었다. 실험온도의 조절은 액체질소를 chamber에

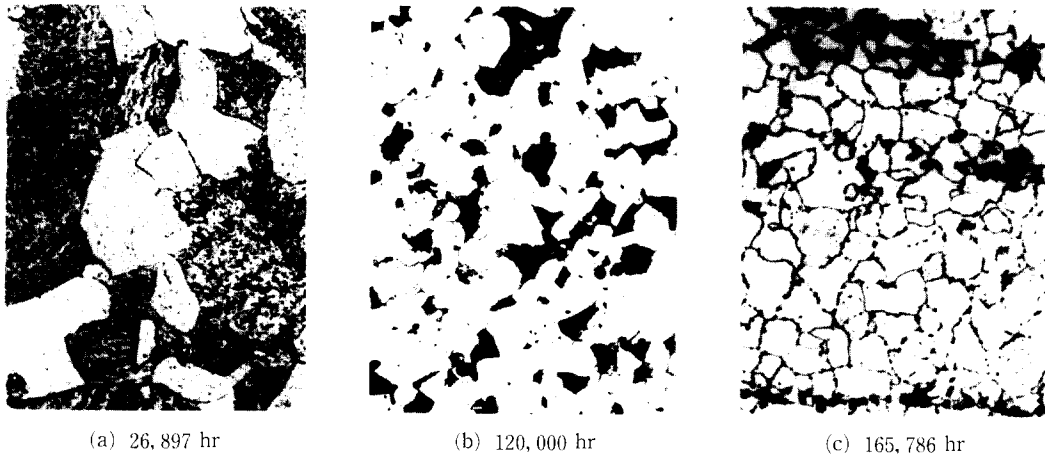


Fig. 5 Microstructures photoes of the used material.

주입하는 것에 이루어졌으며, SP 지그내에 위치한 시험편의 온도가 충분히 시험온도에 도달할 수 있도록 시험온도에서 약 3분정도 유지한 후 SP 실험을 실시하였다. 실험 후에는 주사전자현미경을 이용하여 시험편의 파괴기구 및 파단모양을 관찰하였다.

Fig. 4는 사용재(120,000hr)에 대한 SP 실험의 하중-변위곡선의 한 예를 보인 것이다. 온도가 낮을수록 최대하중에서 급작스런 파괴가 이루어지는 반면, 실험온도가 높아질수록 변위가 보다 증가하는 양상을 보이면서 최종 파괴에 이르고 있음을 볼 수 있다. 정해진 실험온도에서 하중과 변위곡선하의 변적을 구하여 SP 에너지로 정의하였고, 각 조건에 대한 SP 에너지를 구하여 SP 실험의 데이터로 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

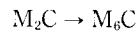
3.1 야금학적 변화

Fig. 5는 본 연구에 사용된 1.0Cr-0.5Mo강재의 실기 사용재들의 조직사진을 보인 것이다. 26,897 시간동안의 사용재의 경우에는 ferrite와 pearlite의 혼재된 조직이지만, 사용시간이 120,000시간으로 비교적 길어짐에 따라 보다 많은 열처리를 받는 효과가 있으며, 이에 따라 pearlite가 분해되어 소멸되어가고 있음을 볼 수 있다. 사용시간이 16만 시간 이상으로 대단히 긴 경우에는 탄화물이 결정경계에 현저하게 집중되어 있음을 조직사진을 통하여 확인할 수 있다. 그러나 본 연구에서 사용된 실기

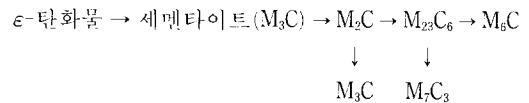
사용재에서는 어떠한 경우에도 Creep void는 관찰되지 않았다.

크립-저합금으로 많이 사용되고 있는 1.0Cr-0.5Mo강은 고온에서 시간이 경과함에 따라 다음과 같은 과정에 의해 다양한 형태의 탄화물이 생성되는 것으로 알려져 있다.^(11,12)

• 페라이트조직



• 베이나이트조직



이와같이 저합금 페리틱 합금이 고온에서 사용중에 발생하는 탄화물의 형태는 매우 다양하다고 할 수 있다. 여기서 M_6C 는 주로 Fe와 Mo으로 구성되어 있으며, M_7C_3 와 $M_{23}C_6$ 는 주로 Cr과 Fe로 되어 있다. 또한 M_7C_3 형태의 탄화물은 Cr_7C_3 의 육방정계 구조로서 Cr이 풍부한 침전물이며, M_3C 는 일반적으로 Fe_3C 의 형태이지만, Cr-Mo강에서는 $(Fe, Cr, Mn, Mo)_3C$ 로 표현된다.

3.2 X선 회절(X-ray diffractometer : XRD)분석 및 경도측정결과

앞에서도 언급하였듯이, 1.0Cr-0.5Mo합금강이 초기상태에서부터 사용시간이 길어짐에 따라 다양한 종류의 탄화물이 형성되고 있음을 지적하였다. 이와같은 탄화물의 존재를 규명하기 위하여 X선 회절실험에 의한 분석을 실시하였다. X선 실험을 실시할 때 실험조건은 아래와 같다.

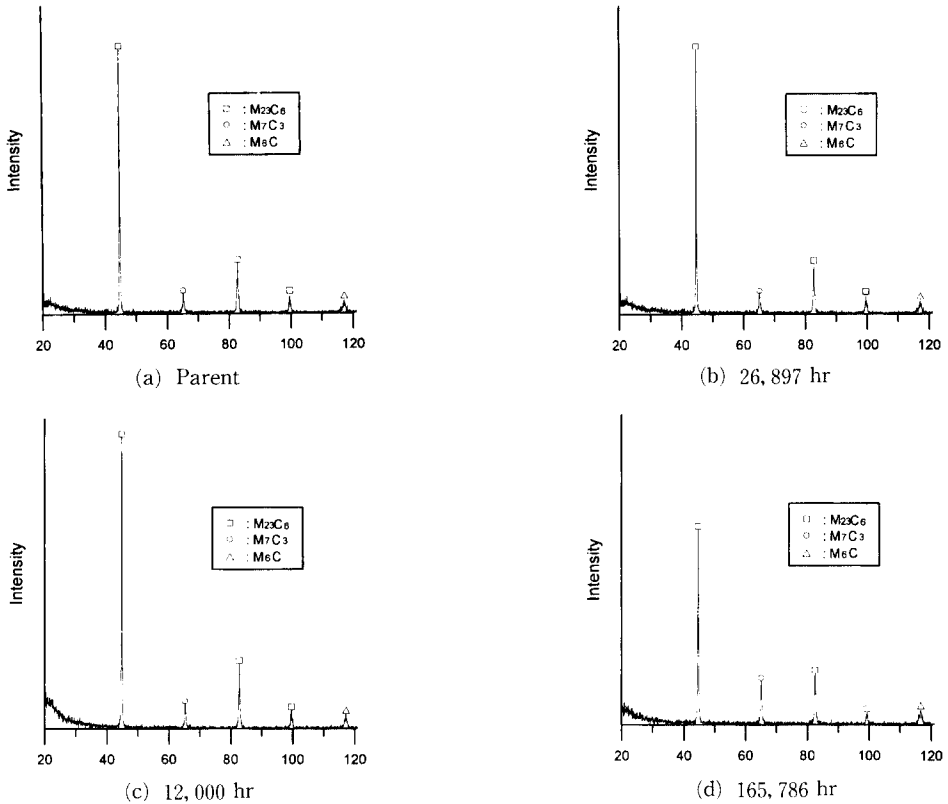


Fig. 6 Test results of X-ray diffractometer for the parent, including the used materials.

- Start 2θ : 20.000 • Stop 2θ : 120.000
- Step size : 0.050 • Scan speed : 4.000
- KV : 35 • MA : 20

Fig. 6은 각종 시험재 대한 XRD 시험결과를 보인 것이다. 본 실험법에 의한 탄화물의 계측은 정량적으로 이루어질 수 없기 때문에 정성적 계측에 의한 탄화물의 종류를 규명하였다. 즉 상기에서 언급한 바와 같은 기존의 연구결과로부터 탄화물의 종류를 예측하고 난 다음, 각 원소성분에 대한 XRD 시험을 실시하였다. 이어 각 사용재에 대한 XRD 결과를 실시하고 난 후, 각 원소성분에 대한 결과를 대비시켜 시험재의 탄화물을 밝히는 수순을 밟았다.

그림에서 확인할 수 있듯이, M₆C, M₇C₃ 및 M₂₃C₆형태의 탄화물이 시험편의 조건에 관계없이 검출되었다. 그런데 종축의 Intensity는 탄화물의 양을 의미하는 사실로부터 알 수 있는 것은 탄화물의 생성이 사용시간에 따라 증가하고 있다는 점이다. 기존의 연구에 의하면,⁽⁸⁾ 2.25Cr-1Mo강에서

재료 내부에서의 미세적 변화과정에서 현저하게 조대화하는 탄화물은 Mo₆C(M₆C)이고, 이 탄화물은 면심입방격자를 지닌 Mo가 많은 탄화물이기 때문에 조대화 과정에서 고용강화 원소인 Mo를 흡수하게 되며, Mo₆C의 증가는 전위이동의 장벽 역할을 하는 미세 분산 탄화물 Mo₂C의 감소를 초래하게 되고, 그 결과 벽개파괴를 발생시키는 기점으로 작용하여 부재의 취성파괴를 유발시키는 주 원인이 된다고 하였다. 그러나 1.0Cr-0.5Mo강에서는 사용시간에 관계없이 Mo를 함유하는 탄화물이 검출되었으며, 160,000시간정도 장시간 사용된 실기 사용재의 경우에는 M₇C₃를 포함하는 탄화물이 보다는 많이 생성되었음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 1.0Cr-0.5Mo강에서는 재질열화의 원인이 Mo를 포함하는 탄화물 이외에 다른 탄화물(예를들어 Cr을 포함한 탄화물)들도 열화의 원인으로 작용하게 되고, 탄화물의 양이 많고 적음에 따라 열화의 정도가 각각 다르게 나타나는 것으로 사료된다.

Table 3은 미소경도실험에서 측정된 결과와 각

Table 3 Results of hardness and LMP values.

Materials	Hardness, Hv	Δ Hv	LMP
P-1	16.22	.	.
U-1	12.5	-3.72	14.193
U-2	5.4	-10.82	17.380
U-3	3.02	-13.22	17.484

시료에 대하여 Larson-miller parameter(LMP) 및 연화량(Δ Hv), 경도저하량(실기 사용재의 경도치에서 신재의 경도치의 차)등을 정리하여 보인 것이다. 표에서 알 수 있는 것처럼, 미사용재의 경도가 16.22Hv인데 반해, 사용시간이 길어짐에 따라 경도가 전반적으로 저하하고 있어서 1.0Cr-0.5Mo강은 연화에 의해 재질의 열화가 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. 이와같은 결과는 정 등⁽⁸⁾의 연구결과, 즉 "2.25Cr-1Mo합금강에서 Mo_6C 탄화물 생성 및 조대화가 재질에 미치는 가장 중요한 영향들 중의 하나는 연화(softening)을 들 수 있다"와 일치하고 있다.

한편, LMP는 서로 다른 사용온도와 사용시간을 갖는 재료들을 하나의 파라미터로 정리하기 위한 것으로서 다음 식에 의해 구해진다.⁽¹³⁾

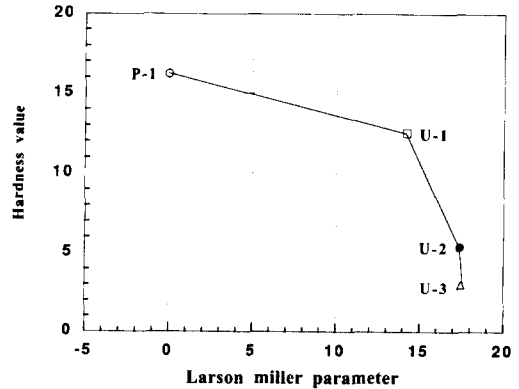
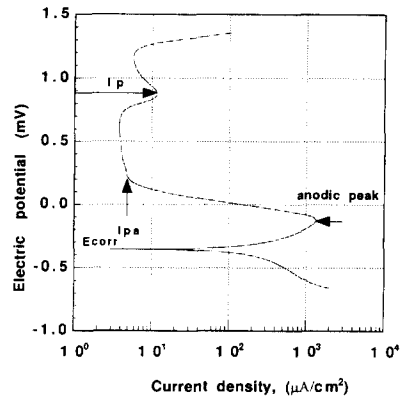
$$LMP = (T + 273) \times (C + \log t) \times 10^{-3}$$

여기서, T는 $^{\circ}C$ 로 표시되는 사용온도, t는 시간(hour)으로 표시되는 운전시간, 그리고 C는 상수로서 일반적으로 Cr-Mo계 강에서는 20이다.

Fig. 7은 미 사용재 및 실기 사용재들에 대하여 얻어진 LMP값과 경도치와의 관계를 나타낸 것이다. LMP값이 증가(즉, 사용온도가 높고 사용시간이 길어짐)함에 따라 미소경도의 값은 거의 오복한 형태를 이루면서 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 미소경도의 측정치들이 실기 사용재들의 기계적 성질의 변화를 의미하는 것으로 볼 수 있기 때문에 실기 사용재들에 대해 단순히 미소경도의 측정만으로도 재질열화의 측정이 가능하다는 점을 시사해 주고 있다.

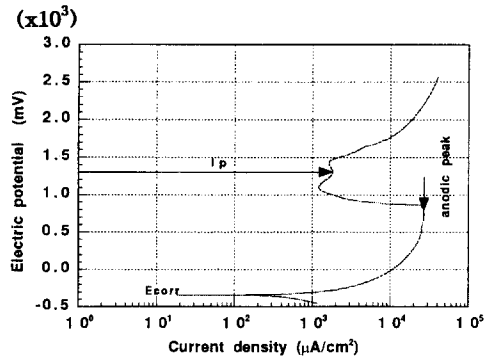
3.3 분극실험 결과

1.0Cr-0.5Mo강의 미 사용재에 대한 양극(anode) 분극거동을 살펴보기 위해 자연전위(E_{corr})부근에서 양극쪽으로 0.5 mV/sec의 속도로 분극시켜 얻어진 전위-전류밀도곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 그

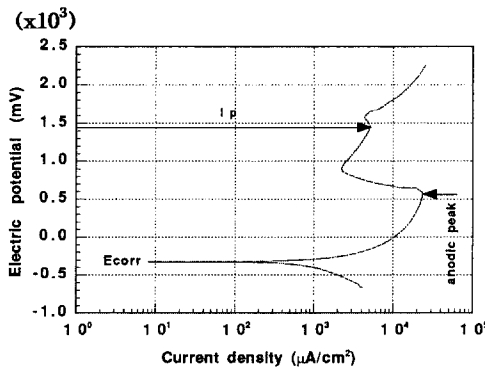
**Fig. 7** Relations of microhardness and LMP values for the parent, including the used materials.**Fig. 8** Anodic polarization behaviour of the parent.

림에서 -118 mV (vs Ag/AgCl)에서 자연전위까 존재함을 알 수 있고, 이어 139.9 mV에서 일차적인 높은 전류밀도치(이하 anode peak)를 보인다. 그 이상으로 전위를 증가시키에 따라 전류치는 부동태 영역이 시작되는 전위(491.3 mV) 부근까지 서서히 감소하다가(5.7 mV) 부동태 영역에 이르게 된다. 이후 전해액 내에서 전위값을 보다 높힘에 따라 전위값이 $1,112.06$ mV 부근에서 부동태 전류로부터 이차적으로 증가하는 전류밀도가 나타나며(13 A/cm²), 여기에 해당하는 전류밀도를 I_p 값으로 정의하였고, 후술한 것처럼 전기화학적 분극실험의 인자로 택하였다.

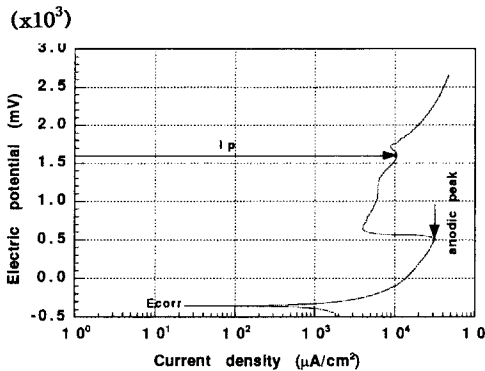
Fig. 9는 미 사용재와 동일한 시험조건하에서 1.0Cr-0.5Mo강의 실기 사용재들의 양극분극곡선을 보인 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼, 처음에는 미 사용재와 비슷한 양상으로 전류치가 감소하지만 약 $790 \sim 1,560$ mV (vs Ag/AgCl) 부근에



(a) 26,897 hr



(b) 12,000 hr



(c) 165,786 hr

Fig. 9 Anodic polarization behaviours of the used materials.

Table 4 Electrochemical parameters obtained in this study.

Symbols		E_{corr} (mV)	I_p ($\mu A/cm^2$)	I_{pa} ($\mu A/cm^2$)	$I_{p,nose}$ ($\mu A/cm^2$)	ΔI_p ($\mu A/cm^2$)
1.0Cr-0.5Mo	P-1	-118	13	5.2	1,200	.
	U-1	-110	1,950	1,100	25,000	1,937
	U-2	-122	5,000	2,050	21,000	4,987
	U-3	-129	10,000	6,000	30,000	9,987

서 높은 전류치를 보이다가 다시 감소하고 있으며, 부동태의 형성은 미 사용재와는 달리 일시적으로 극히 좁은 범위에서 이루어지다가 곧바로 전위의 증가와 함께 전류밀도가 증가하고 있으며, 전류밀도와 전위와의 관계 그래프가 모두 높은 전류밀도 방향으로 이동하여 위치하고 있음을 볼 수 있다. 이와같은 양상은 미 사용재 및 사용재의 양극분극 거동에 상당한 차이가 있다는 것을 의미한다. 다시 말해, 미 사용재의 경우에는 부동태의 형성이 충분히 형성되고 난 다음, 전위의 증가와 함께 이차적인 전류밀도가 큰 값을 보였으나, 사용재의 경우에는 그래프의 위치가 전반적으로 오른쪽으로 치우쳐 있는 상태에서 anode peak가 나타났으며, 부동태의 형성도 극히 좁은 범위에서 형성되었다는 점이다. 이것은 자연전위에서 양극쪽으로 분극시켜 anode peak에 상당하는 전위에 도달했을 때 전류밀도가 다르다는 것을 의미하고, 시료표면에 부동태의 존재여부에 따라 시료대극에 흐르는 전류값이 달라지기 때문이다. 또한 부동태가 형성되었다 하더라도 부동태의 형태에 따라서도 anode peak가 달라 질 수 있다고 생각된다.

실기사용재에서 나타난 1,590~1,680 mV부근에서 나타나는 이차적인 높은 전류는 시료표면에 부동태화하지 않은 부위들이 존재하고 있음을 시사하는 것이고, 이러한 부위들을 통하여 전위를 높힘에 따라 전류가 시료 대극에 계속적으로 흐르고 있었음을 의미한다. 다시말해, 미 사용재와 같이 부동태가 안정된 상태로 형성되는 경우에는 외부로부터 전위값을 높히더라도 부동태의 피막이 전류의 흐름을 방해하여 전류치의 변화가 그렇게 크지 않지만, 실기 사용재의 경우에는 부동태의 피막이 극히 좁은 범위에서 불안정하게 형성되기 때문에 시험편의 표면을 흐르는 전류치가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 이와같은 결과는 정 등⁽⁸⁾의 연구결과 2.5 Cr-1Mo강의 실기 사용재 쪽이 미 사용재에 비해 2배 이상의 전류치를 보이고 있다는 사실로부터 실

기 사용재의 쪽이 불안정한 부동태를 형성하고 있음"과 유사성을 보이고 있다.

이상의 결과와 탄화물의 분석결과로부터 25°C의 증류수 100 ml에 1.3 g의 피크린산을 용해시키고, 여기에 계면활성제인 sodium tridecylbenzene sulfonate를 1 g을 첨가한 전해액에서 1.0Cr-0.5Mo 강 미 사용재 및 실기 사용재의 양극분극거동은 현저히 다르게 나타났는 점에서 전기화학적 분극법에 의한 1.0Cr-0.5Mo강재의 열화도를 평가하는데 적절한 용액이라고 생각한다. 또한, 실기 사용재의 경우가 미 사용재에 비해 전반적으로 전류밀도가 높은 값을 보였으며, 실기 사용재는 부동태의 영역이 극히 제한적으로 형성되다가 곧바로 높은 전류치가 관찰되었다.

Table 4는 본 전기화학적 분극실험에서 얻어낼 수 있는 여러가지 분극인자들을 요약하여 나타내었다. 표에서 E_{corr} 은 부식전위를 의미하고, I_p 는 이차적인 전류치이며, I_{pa} 는 부동태 영역이 시작되는 전류치이고, $I_p(nose)$ 는 anode peak에서 나타나는 일차적인 전류치이다. 또한 ΔI_p 는 실기 사용재들의 I_p 값으로부터 미 사용재의 I_p 값을 뺀 값이다.

본 연구에서는 양극분극거동으로 부터 얻은 여러가지 전기화학적 인자들 중에서 I_p 값을 실험인자로써 선택하기로 한다. 그 이유는 첫째, 다른 인자들에 비해 열화의 정도(후술한 SP-DBTT)가 심해짐에 따라 일관되게 I_p 값이 증가하고 있다는 점과, 둘째, I_p 값은 형성된 부동태 피막을 뚫고 선택적으로 장시간동안에 형성된 탄화물을 용해시키는데 필

요한 전류치로서 취급할 수 있기 때문이다.⁽⁷⁾

표에서 볼 수 있는 것처럼, 미 사용재에 비해 실기 사용재들의 I_p 값들이 높은 수치를 보이고 있음을 알 수 있고, I_{pa} 의 값도 사용시간에 따라 대체로 높은 값을 보여주고 있다는 점에서 다른 전기화학적 인자들에 비해 아주 특징적이다. 즉 파괴실험에 의해 각종 열처리재의 기계적 성질을 정량적으로 평가하고 그 값들과 I_p 및 I_{pa} 값들과의 관계를 수립해 나간다면, 이들 전기화학적 인자들로부터 고온부재의 열화도를 비파괴적으로 평가할 수 있다고 여겨진다.

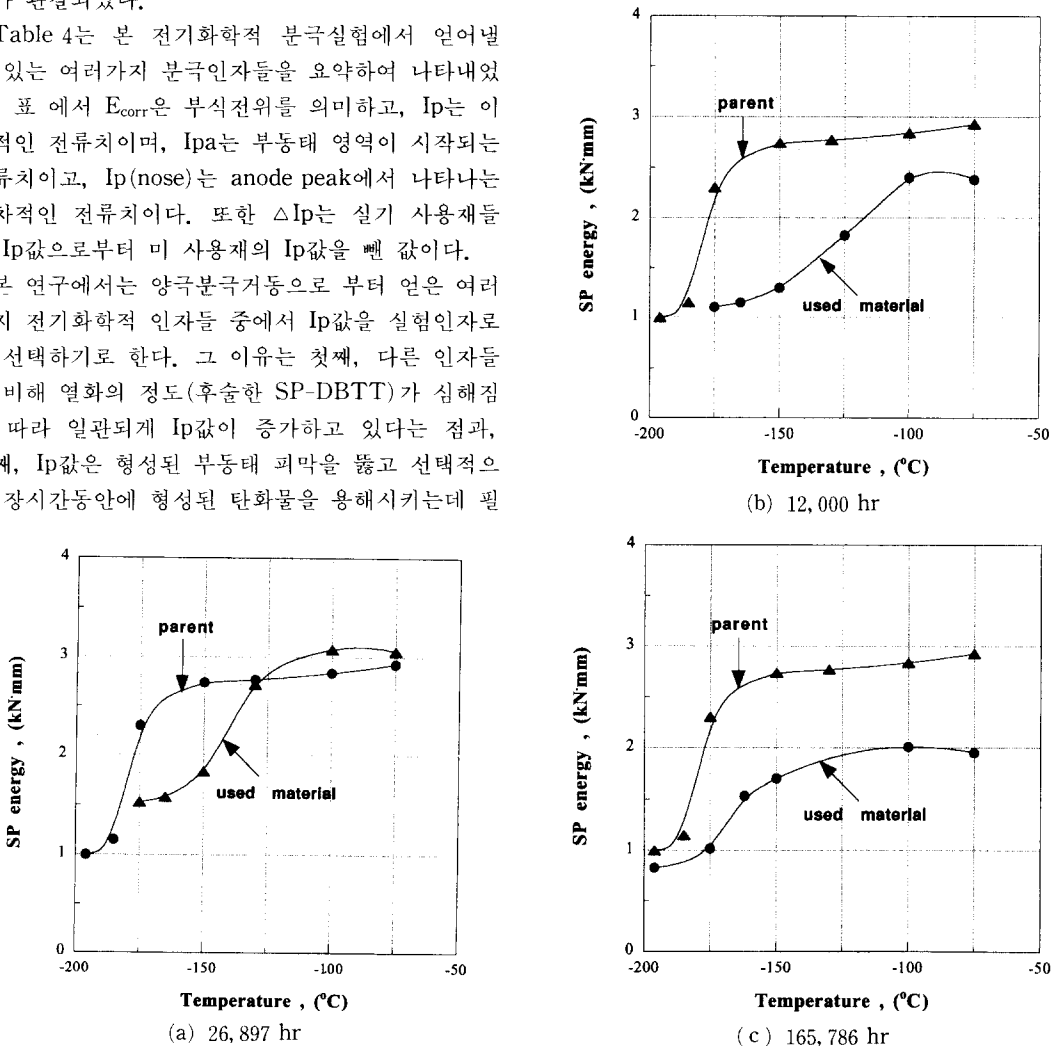
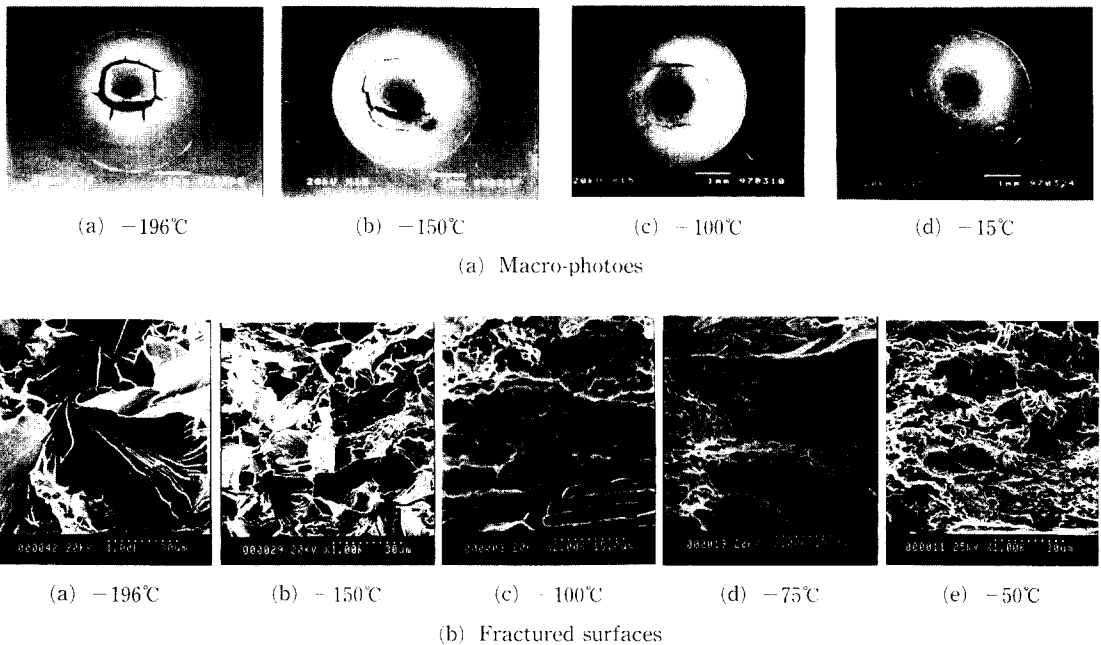


Fig. 10 Relationship between SP energy and temperature for the parent with used materials.

Table 5 Results of SP test for the various materials used in this study.

Symbols		Material conditions	Used time, (hrs)	(SP DBTT), °C	(Δ DBTT) sp, °C
1.0 Cr-0.5 Mo	P-1	Parent	.	-153.5	.
	U-1	As-degraded	26,897	-144.5	9.0
	U-2	As-degraded	120,000	-130.3	23.2
	U 3	As-degraded	165,786	-128.7	24.8

**Fig. 11** Macro-photos and fractured surfaces by SEM for the SP specimens(120,000 hr).

3.4 공시재의 SP 연성-취성전이 거동

Fig. 10은 1.0Cr-0.5Mo강의 미 사용재와 실기 사용재에 대한 SP에너지의 온도 의존곡선을 정리한 것이다. 여기에서 실기 사용재의 경우, SP에너지의 온도 의존곡선은 미 사용재에 비해 고온 측에 위치하고 있고 사용시간이 길어짐에 따라 이동량의 폭이 커지고 있다는 사실로부터 사용재의 재질열화는 사용시간에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다.

이들 곡선에서 SP에너지의 상봉역과 하봉역의 평균에너지에 해당하는 온도를 SP-연, 나성전이온도(SP-DBTT)로 정의하고, 각 시험재들에 대한 파괴특성치인 (SP-DBTT)와 SP-연, 취성전이온도의 고온측으로의 이동량(Δ DBTT)sp를 구하여 Table 5에 정리하였다.

Fig. 11은 120,000시간동안 사용한 실기재를 대

상으로 SP실험을 실시한 후, 시험편의 외관을 촬영한 Macro사진과 파단면을 보다 미세적으로 조사하기 위하여 SEM을 이용한 파면 관찰의 예를 나타내고 있다. 실험온도가 -196°C와 같이 극저온인 경우에는 균열이 시험편의 반구 정점에서 발생하여 반경방향으로 전파하는 취성적 파괴를 보이는 반면, 실험온도가 -150°C, -100°C 및 -50°C와 같이 실험온도가 높아짐에 따라 균열은 반구 정점에서 멀리 떨어진 소성 유동부, 즉 시험편의 두께가 현저히 감소하고 있는 위치에서 발생하여 원주 방향으로 성장하는 연성적 파괴를 보이고 있음을 알 수 있다. SEM관찰을 살펴보면, SP에너지의 온도 의존곡선의 하봉역(lower shelf region)에 해당하는 온도 영역(예를 들어 -196°C)에서는 취성적인 벽개(cleavage)파면을 보이다가, 시험 온도

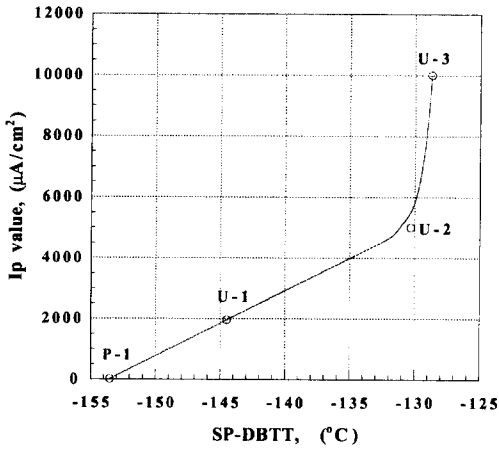


Fig. 12 Correlation between SP-DBTT and I_p of polarization characteristic values for the parent, including the used materials.

가 높아짐에 따라 파괴의 양상은 dimple파면의 체적량이 많아지고 있음을 확인 할 수 있으며, 소성 변형이 보다 많이 이루어지고 있음을 알 수 있고, 이와같은 파단면의 양상은 실험온도가 높아짐에 따라 변형에 소요되는 SP에너지가 보다 증가되고 있다는 사실을 뒷받침해 주고 있다. 이상의 파면관찰에서 볼 수 있었던, SP시험의 온도 의존곡선은 종래의 CVN충격시험의 온도 의존곡선과 같이 연성-취성전이거동이 뚜렷하게 나타나고 있다는 점에서 두 실험법사이의 유사성을 찾을 수 있다. 또한, 현장 실기의 각종 고온부재의 외표면을 대상으로 재질의 열화를 평가할 때, 얇은 벽의 관재와 같은 부재에서 CVN시험편을 채취하는 것이 거의 불가능하거나 채취하더라도 관재의 강도를 현저히 떨어뜨릴 우려가 있기 때문에 CVN시험법은 바람직하지 못하다고 할 수 있으며, 본 연구에서 행한 SP 시험법이 보다 유효한 방법이라고 생각한다.

3.5 전기화학적 분극 및 SP-DBTT와의 관계

전기화학적 분극실험에서 언급하였듯이, 고온에서 장시간 사용함에 따라 실기 사용재들의 I_p 또는 I_{pa} 값들이 보다 높은 수치를 보였고, SP저온실험에서 실기사용재들의 연-취성전이온도(SP-DBTT)는 사용시간이 길어짐에 따라 높아지고 있음을 알 수 있었다. 이와같은 결과로부터 전기화학적 분극 실험결과와 소형편치(SP) 실험결과 사이에 상관관계가 성립될 것이라는 예측도 가능하다.

Fig. 12는 이와같은 상관관계를 알아보기 위하여

미 사용재와 실기 사용재들의 SP-DBTT와 전기화학적 분극 특성치인 I_p 값들과의 관계를 보인 것이다. 2.25Cr-1Mo강재의 결과와 본 연구 결과와 다른 점은 2.25Cr-1Mo강인 경우, 대체로 오목한 형태의 곡선을 이루면서 I_p 가 증가함에 따라 SP-DBTT의 값도 상승하고 있다고 보고하였다.⁽⁸⁾ 그러나 본 연구의 대상재인 1.0Cr-0.5Mo강재에서는 어느정도의 SP-DBTT 온도까지는 거의 직선적인 관계를 보이면서 I_p 값이 높아지다가, -130.3°C 이상의 SP-DBTT 온도에서 곡선적인 관계를 보이고 있음을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 전기화학적 분극법에 의한 분극특성이 재료의 화학적 조성 및 전해액의 종류에 따라 다르게 나타난다는 것을 의미한다. 하지만, 그림에서 볼 수 있는 것처럼, M_6C 탄화물의 생성량을 대변하여 주고 있는 I_p 가 증가함에 따라 SP-DBTT의 값도 상승하고 있어서 양 계측치에는 각 시험재마다 좋은 상관관계가 성립하고 있음을 확인할 수 있다. 이와같은 결과는 1.0Cr-0.5Mo강재에 있어서도 정도의 차이는 있지만 2.25Cr-1Mo강재에서와 마찬가지로 M_6C 의 석출 내지는 조대화가 본 재료의 취화의 원인이 되는 것으로 풀이할 수 있고, 향후 I_p 값의 측정에 의해서 보일러 관의 기계적 성질의 변화를 비파괴적으로 충분히 예측할 수 있음을 말해주고 있다. 다시 말해, 그림과 같은 결과에 많은 실험 자료를 추가시켜 보다 정량적인 관계식을 수립한 다음, 현장에서 측정된 I_p 값에 해당되는 SP-DBTT의 변화량을 관계식에 대입함으로써 기계적 성질을 비파괴적으로 진단할 수 있을 것이다.

한편, 이러한 전기화학적 분극특성치인 I_p 와 SP-DBTT의 관계는 측정조건이나 전해액의 종류에 크게 의존하기 때문에 앞으로 측정조건 차이 또는 전해액에 의한 두 값들의 정량적 관계식을 수립하기 위해서는 많은 실험적 연구가 이루어져야 한다고 생각한다. 특히 재료의 화학적 조성에 따른 적절한 전해액의 선정여부는 전기화학적 실험결과에 큰 영향을 미친다는 점에서 가장 신중하게 결정되어야 할 사항이라고 사료되며, 가능한 한, 미 사용재와 사용재 또는 사용재들 사이의 전기화학적 분극인자들의 값이 큰 차이를 보이는 전해액과 실험조건을 결정하는 것이 바람직하다고 생각한다.

4. 결 론

국내의 화력발전소의 보일러 과열관을 대상으로 전기화학적 분극시험을 통하여 부재의 열화도를 비파괴적으로 평가하는 기법을 다루었다. 이를 위해 고온기기에서 사용이력이 서로 다른 실기사용재를 채취하여 SP 시험에 의해 얻어진 SP-DBTT와 전기화학적 분극시험에서 얻어진 결과(I_p)와의 상관관계 그래프를 얻어내었다. 또한 시험재들의 야금학적 관찰과 미소경도측정에 의해 기계적 성질을 구하여 상호 비교, 고찰하였으며, SEM 관찰에 의한 미시적 파괴기구도 조사하였다.

이상의 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 실기 사용재의 사용시간이 길어짐에 따라 퍼얼라이트조직의 소멸과 탄화물의 분포가 관찰되었으며, 사용재의 미소경도치는 LMP 값이 증가함에 따라 감소하고 있어서 1.0Cr-0.5Mo강재는 연화에 의해 열화되었다. 또한, 실기 사용재의 열화의 정도는 장시간 사용함에 따라 Cr과 Mo을 함유하는 탄화물의 생성량에 의존성이 있었다.

(2) SP시험결과 저온측에서는 취성적인 파괴를 보인 반면 고온측으로 시험온도가 높아짐에 따라 연성적인 파괴를 보이고 있어서 일반적인 표준 Charpy시험과의 유사성을 찾을 수 있었다. 또한, 실기 사용재의 사용시간이 길어짐에 따라 SP시험에서 재질열화의 척도인 SP-DBTT가 상승하였으며, SP시험에 의해 화력발전소의 과열관재와 같은 얇은 부재의 기계적 성질의 변화를 용이하게 평가할 수 있었다.

(3) 전기화학적 분극시험에 의해 1.0Cr-0.5Mo강재의 열화도를 평가하는데에는 25°C의 증류수 100 ml에 1.3 g의 피크린산과 계면활성제인 sodium tridecylbenzene sulfonate를 1 g을 첨가한 전해액에서 가능하였다. 또한, 분극인자인 측정치 I_p 와 I_{pa} 값이 재질의 열화도를 진단하는데 적절한 인자였으며, 이들 값들은 사용시간이 길어질수록 전류밀도와 전위극선사이의 그래프상에서 고 전류밀도 쪽으로 이동하였다.

(4) 각 시험재의 전기화학적 특성치인 I_p 값은 SP-DBTT가 상승함에 따라 불복한 형태를 보이면서 높아지는 상관관계를 보였으며, 이로부터 I_p 값의 측정만으로 사용조건이 다른 고온기기 부재의

경년열화를 전기화학적으로 예측하는 것이 가능하다는 것을 밝혔다.

후 기

본 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제(자유공모) 연구비에 의하여 연구되었으며, 관계자 여러분께 감사로 드립니다.

참고문헌

- (1) 遠藤忠良, 1990, “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, pp. 89~95.
- (2) Burgard, H. C. and McCann, D. R., 1984, “Fractographic Analysis of a Steam Turbine Failure,” *ASTM STP 827*, pp. 346~367.
- (3) ASME : *Failure Prevention and Analysis*, Metal Handbook, Vol. 15, 9th, pp. 525~570.
- (4) 한국전력 기술연구원, 1990, 보일러 튜브 시험 보고서.
- (5) ASME, 1952, *Boiler and Pressure Vessel Code*, Code Case Interpretation, (Code Case N-47).
- (6) ASTM, G5, 1982, Polarization Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurement.
- (7) 정희돈, 권영각, 장래웅, 1993, “전기화학적 방법에 의한 내열강의 열화도 측정,” 대한기계학회논문집, 제17권, 제2호, pp. 300~312.
- (8) 정희돈, 1996, “2.25Cr-1Mo강의 열화와 기계적 성질변화에 관한 연구,” 대한기계학회논문집(A), 제20권, 제5호, pp. 1372~1381.
- (9) Baboian, R., 1985, “Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering,” pp. 57~65.
- (10) 김정기, 1992, “고온 기기부재의 경년재질열화 평가에 관한 연구,” 박사학위논문, 전북대학교, pp. 42~51.
- (11) Woodhead, J. H. and Quarrell, A. G., 1965, “Role of Carbides in Low-alloy Creep Resisting Steels,” *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203, pp. 605~620.
- (12) Abdel-Lafit, A. M., Corbett, J. M. and Taplin, D. M. R., 1982, “Analysis of Carbides Formed

- During Accelerated Ageing of 2.25Cr-1Mo Steel," *Metal Science* 16, 90~96.
- (13) Larson, F. R. and Miller, J., 1952, "A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses," *ASME*, pp. 765~775.