

전기화학적 양극분극시험에 의한 고온 설비부재의 열화손상 평가

유효선* · 송문상** · 송기욱*** · 류대영****
(1998년 12월 19일 접수)

Degradation Damage Evaluation of High Temperature Structural Components by Electrochemical Anodic Polarization Test

Hyo-Sun Yu, Moon-Sang Song, Gee-Wook Song, and Dae-Yeong Lyu

Key Words: Electrochemical Anodic Polarization Test(전기화학적 양극분극시험), Potentiostatic Test(정전위시험), Material Degradation Damage(재질열화손상), Small Punch Test(소형펀치시험), Ductile-Brittle Transition Temperature(연성-취성전이온도, DBTT), Δ DBTT_{SP}(열화손상도)

Abstract

The structural steels of power plant show the decrease of mechanical properties due to degradation such as temper embrittlement, creep damage and softening during long-term operation at high temperature. The typical causes of material degradation damage are the creation and coarsening of carbides($M_{23}C_6$, M_6C) and the segregation of impurities(P, Sb and Sn) to grain boundary. It is also well known that material degradation induces the cleavage fracture and increases the ductile-brittle transition temperature of steels. So, it is very important to evaluate degradation damage 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 necessary 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 with not to influence their essential strength. The purpose of this study is to propose and establish a new electrochemical technique for non-destructive evaluation of material degradation damage for Cr-Mo steels which is widely used in the high temperature structural components. And the electrochemical anodic polarization test results are compared with those of semi-nondestructive SP test.

1. 서 론

화력발전 및 석유화학 플랜트와 같은 에너지 변환

설비에는 고온에서 우수한 기계적 성질을 갖는 Cr-Mo 강, Cr-Mo-V 강 그리고 스테인리스강과 같은 내열강이 널리 사용되고 있다. 그러나 이들 내열 구조강들은 사용시 고온·고압에 장시간 노출되기 때문에 재료의 미세조직의 변화에 의하여 강도나 인성이 저하하는 재질열화(material degradation) 현상을 나타내고, 그 결과 고온 설비부재의 수명감소 및 파손사고를 초래한다.^(1~3)

일반적으로 고온 부재에 대한 열화 현상의 지배인자로서는 설비부재의 사용온도 및 운전시간, 고온 부식환경 그리고 불규칙적인 부하변동 등이 있으며, 여

* 회원, 전북대학교 기계공학부, 자동차신기술연구소

E-mail : yuhs@moak.chonbuk.ac.kr

TEL : (0652)270-2346 FAX : (0652)270-2388

** 전북대학교 대학원 정밀기계공학과

*** 회원, 한국전력연구원(KEPRI)

**** 전주공업대학 정밀기계과

기에는 뜨임취화(temper embrittlement), 고온피로, 크리프(creep) 손상 그리고 연화(softening) 등이 있다.^(1,4) 이중 취화나 연화와 같은 재질형 열화거동은 균열발생이전의 현상으로 Cr-Mo 강계 및 Cr-Mo-V 강계 저합금강을 350°C~550°C 부근의 온도에서 장시간 사용할 경우 나타나는 결정입계에 불순물 원소(P, Sb, Sn 등)의 편석(segregation)과 페라이트내 탄화물의 석출(precipitation) 등이 주요원인이다.⁽⁵⁻⁷⁾ 구조부재가 재질열화의 거동을 보이게 되면 입계강도의 저하와 함께 CVN-충격치의 감소 및 재료의 연성-취성전이온도(ductile-brittle transition temperature; DBTT)가 현저히 상승하게 되어 재료의 인성저하를 동반하게 된다. 따라서 이에 대한 대응책으로 노후화된 고온설비의 안전성 및 효율적인 운전조건을 확보하기 위해 현상태의 열화손상도(degradation damage degree) 진단기술의 개발은 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.^(8,9)

한편, 이들 고온설비 부재의 재질열화 손상의 정량적인 평가는 현장실기에서 시료를 채취하여 충격시험과 같은 파괴시험을 행하고 그 결과로 열화손상도를 평가하는 방법이 가장 정확하나, 실제에 있어 가동중인 현장실기에서 대량의 시험편 채취가 거의 불가능한 경우가 대부분이다. 따라서 고온부재의 잔여수명 평가와 관련된 현상태의 열화진단 기술의 개발은 현장 실기부재의 강도에 영향을 미치지 않는 범위에서 비파괴적인 방법으로 평가할 수 있는 새로운 기술의 개발이 강력히 요구된다.⁽¹⁰⁻¹²⁾

최근에는 내부 구조변화에 기인하여 현저히 변화하는 재료의 전기화학적 성질(electrochemical property)의 변화를 이용한 비파괴 평가방법이 제안되고 있으며, 이 방법은 기본적으로 단일의 시험방법으로 다양한 손상의 제측평가가 가능한 장점을 가지고 있다.⁽¹³⁻¹⁵⁾ 이러한 전기화학적 성질을 이용한 손상평가의 기본원리는 손상원인이 되는 특성의 불순물, 탄화물 혹은 무석출대 등만을 각각 선별적, 우선적으로 용해하여 그의

용해반응량을 정량 제측하는 것에 의해 손상을 검출, 평가하는 것이다.

본 연구에서는 화력발전설비의 고온부재로 널리 사용되고 있는 저합금 Cr-Mo강계의 실기부재를 대상으로 전기화학적 양극분극시험(electrochemical anodic polarization test)을 수행하였으며, 그의 시험결과를 준비파괴시험인 소형편치(small punch; SP)시험⁽¹⁶⁾으로부터 얻은 재료의 인성저하 결과와 비교·검토함으로써, 최종적으로 고감도 및 data의 재현성을 고려한 비파괴적인 열화도 평가기술의 제안을 연구목적으로 하였다.

2. 시험편과 실험방법

2.1 시험편

본 연구에서 사용된 재료는 국내 화력발전 설비의 실기부재에서 채취한 과열기관의 내열 재료인 다양한 경련이력을 갖는 Cr-Mo 강계이다. Table 1에 몇몇 실험재료의 화학적 성분을 나타내었다. 또한 Table 2에 실기 tube재의 시험편 채취 위치와 실기 사용온도를 나타내었다.

그리고 파괴시험에 있어 열화손상도 평가에 사용된 시험편의 크기는 SP시험편의 규격인 10mm×10mm×0.5mm로 하고,⁽¹⁶⁾ 전기화학 시험편의 채취는 tube의 외측표면을 기준으로 해서 12mm×12mm×3mm의 크기로 제작하였다. 준비된 시험편은 뒷면에 리드선을 연결한 다음, 시험 부식면을 제외한 나머지 부분을 에폭시 수지로 피복하여 분극계측용 시험편을 제작하였다. 전기화학 시험편에 있어 매우 중요한 시험편 표면상태는 조직상태를 관찰할 수 있도록 수지연마지(emery paper)를 이용하여 #100~#1500까지 연마한 후, alumina powder (5 μ m, 0.3 μ m)를 이용하여 buffer 연마를 함으로써 표면을 경면상태로 유지하였다. 분극 시험전의 시험편은 탈기 건조시킨 후, 틸부식을 막기 위해 시험편 주위를 절연성 도로로 피복하고, 만능투

Table 1 Chemical compositions of used specimens (wt.%)

Steels	Symbol	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
2.25Cr-1Mo	A	0.15	0.5	0.4	0.03	0.03	—	2.11	0.96	—
1.25Cr-1Mo	B, D	0.2	0.43	0.71	0.02	0.013	0.09	1.33	1.02	0.10
2.25Cr-1Mo	K, L, T	0.15	0.41	0.66	0.02	0.03	—	2.2	0.92	—
2.25Cr-0.5Mo	P, N	0.15	0.45	0.55	0.031	0.03	—	2.2	0.46	—
2.25Cr-0.5Mo	E	0.15	0.35	0.5	0.045	0.045	—	2.11	0.44	—

Table 2 Specimen locations and service temperatures

Symbol	Specimen location	Service temperature(°C)
A	1ry superheater tube	440
B	1ry superheater tube	430
D	1ry superheater tube	450
E	2ry superheater tube	520
K	1ry superheater tube	400
L	1ry superheater tube	460
N	2ry superheater tube	530
P	2ry superheater tube	537
T	2ry superheater tube	535

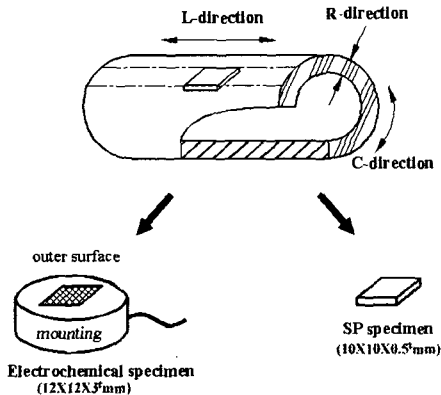


Fig. 1 Preparation of specimens for SP and electrochemical tests

영기($\times 10$)에 의해 시료면적을 측정하여 분극시험 결과의 분석에 이용하였다. 그리고 실기부재의 열화손상도를 평가하기 위해 대비재료로 사용된 신재는 사용재를 650°C에서 3.5시간 유지한 후 공냉시키는 탈취화 열처리⁽¹⁰⁾를 한 재료로 대체하였다. Fig. 1에 tube로부터 시험편의 채취방법과 시험편의 크기를 나타내었다.

2.2 실험방법

SP-저온 시험 : 시험온도는 액체 질소를 사용하여 -196°C~상온의 범위로 하였으며, 온도의 제어범위는 $\pm 2^\circ\text{C}$ 로 하였다. 그리고 시험편 상부에 HRC 62~67의 경도를 갖는 $\phi 2.4\text{mm}$ 의 강구를 놓고 이를 통해 부하 속도 0.2mm/min로 하중을 가하였다. 시험재의 열화손상도는 신재와 사용재에 대한 각각의 연성-취

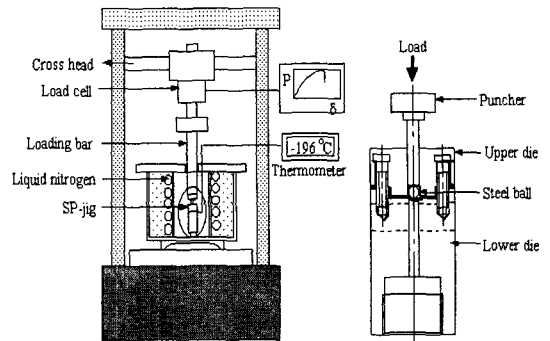
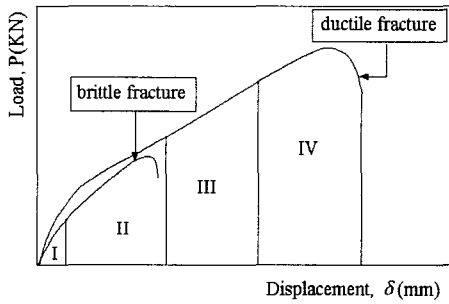


Fig. 2 Schematic diagram of SP test equipment

성천이온도(DBTT)를 측정한 후, 그 차를 이용하여 얻은 $\Delta \text{DBTT}_{\text{SP}}$ 에 의해 평가하였다. 이때, 시험재의 DBTT는 SP-에너지 온도의존곡선에서 상부점의 SP-에너지와 하부점의 SP-에너지의 평균값에 해당하는 온도로 정의한다.⁽¹⁶⁾ Fig. 2에 SP시험장치의 개략도를, Fig. 3에 SP시험에서 얻을 수 있는 하중-변위거동, 4단계의 파괴거동 그리고 열화손상도인 $\Delta \text{DBTT}_{\text{SP}}$ 의 평가방법 등을 나타내었다.

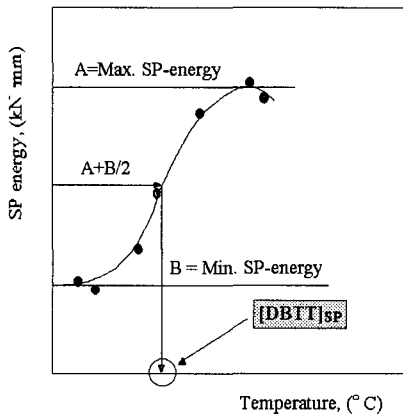
전기화학적 분극시험 : 전기화학 분극 시험장치의 구성은 정전위기(potentiostat), 전해 cell, 전극(electrode) 등으로 구성되어 있다. 이때 전극의 구성은 기준전극(reference electrode), 보조전극(auxiliary electrode), 그리고 시험편 전극(working electrode)으로 구성된다. 사용된 기준전극은 포화 Ag/AgCl 전극이며, 보조전극으로는 백금(Pt)전극을 사용하였다. 이때 백금전극의 표면적을 넓게 하기 위하여 백금망을 사용하였다. Fig. 4에 본 연구에서 사용된 전기화학 시험장치의 개략도를 나타내었다.

본 연구에서는 다양한 분극시험방법 중 양극분극(anodic polarization)시험을 행하였으며, 시험환경은 여러 종류의 산용액 중에서 50wt%-Ca(NO₃)₂ 부식용액을 사용하여 분극거동을 조사하였다. 또한 시험용액의 pH는 buffer solution을 이용하여 pH7.3으로 조절하였으며, 용존산소의 영향을 제거하기 위해 질소가스를 10분동안 불어 넣어 탈기하였다. 시험재의 분극조건은 준비된 시험편을 분극 전해액에 침적한 후, 약 5분 정도 유지한 다음 회로를 연결하여 자연 부식전위(corrosion potential; E_{cor})를 기준하여 -200mV에서부터 0.5mV/sec. 속도로 기준전극에 대해 약 2500mV까지 양극분극하였다.



I : Elastic bending region
 II : Plastic bending region
 III : Plastic membrane stretching region
 IV : Plastic instability region

(a) Typical load-displacement curve



- SP-Energy (E_{SP}) = The area under P- δ curve
- DBTT = Temperature of $0.5(E_{SP-max} + E_{SP-min})$
- $\Delta DBTT = (DBTT)_{Used\ material} - (DBTT)_{New\ material}$

(a) Typical SP-energy ductile-brittle transition curve

Fig. 3 The load-displacement curves and the definition of ductile brittle transition temperature($DBTT_{SP}$) and $\Delta DBTT_{SP}$ in SP test

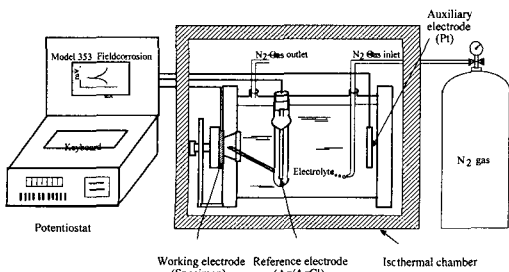


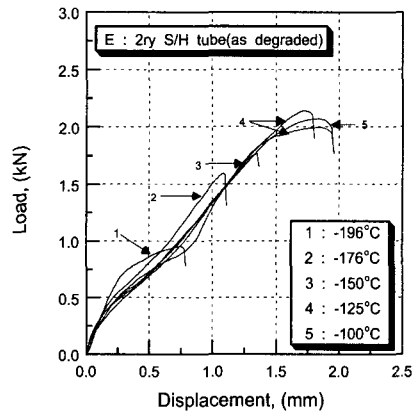
Fig. 4 Schematic diagram of electrochemical test equipment

3. 실험결과 및 고찰

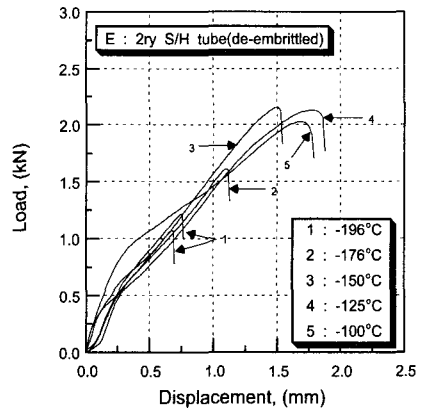
3.1 SP-저온시험에 의한 열화손상도 평가

3.1.1 온도변화에 따른 하중-변위거동

Fig. 5는 여러 종류의 시험재 중 520°C에서 사용된 E재인 2ry S/H tube의 실기재와 탈취화재를 대상으로 -196°C ~ -100°C의 범위에서 SP-저온시험으로부터 얻은 하중-변위선도들이다. 두 그림에서 알 수 있듯이 시험재의 파괴거동은 모두 시험온도에 크게 의존함을 알 수 있다. 즉, 시험온도가 저온으로 갈수록 낮은 하중-변위 거동을 보이고 있다. 여러 시험온도 중



(a) As degraded material



(b) De-embrittled material

Fig. 5 The load-displacement curves as a function of temperature

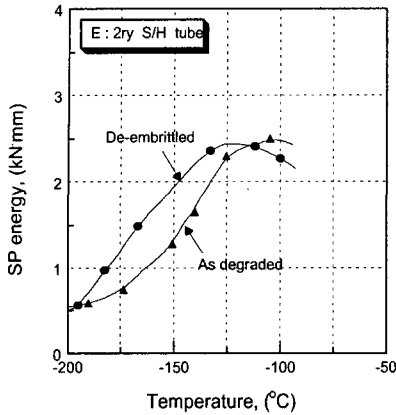
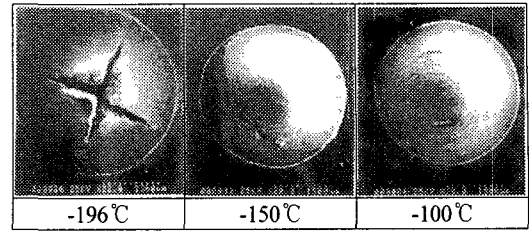


Fig. 6 SP ductile-brittle transition behaviors according to the various test temperatures for 2ry S/H tube (symbol E)

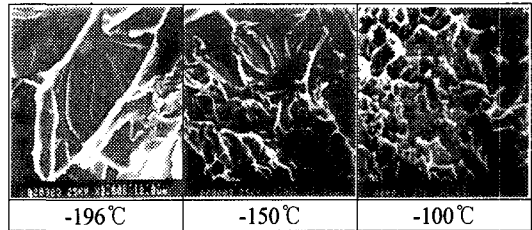
-125°C와 -100°C에서의 하중-변위곡선은 Fig. 3에 나타난 4영역의 SP 시험재의 유동특성을 모두 보이는 전형적인 연성파괴거동을 보이는데, 이 경우는 최대 하중의 근처에서 미소균열이 발생하여 성장해감에 따라 하중의 감소와 함께 파괴가 일어나게 된다. 반면, -196°C의 저온에서는 4영역 중 탄성굽힘영역과 소성굽힘영역의 재료변형 특성을 보이는데 이 경우는 최대 하중에 도달한 후, 하중이 급감하고 있어 미소균열이 성장하는 즉시 시험편 두께를 관통하는 전형적인 취성파괴거동을 보인다. 이상과 같은 하중-변위곡선의 거동으로부터 실기재와 탈취화재에 대한 SP 에너지의 온도의존성을 확인할 수 있다.

3.1.2 실기 tube재의 열화손상도 평가

앞 절에서 살펴본 E재의 실기재와 탈취화재의 하중-변위거동으로부터 계산된 SP-에너지를 시험온도에 따라 나타내면 그 결과는 Fig. 6과 같다. 두 시험재의 천이거동을 보면, 실기재의 천이곡선은 탈취화재의 천이곡선보다 고온 측에 위치하고 있다. 이때, 탈취화재의 SP 연성-취성천이온도인 DBTT_{SP}는 -167°C이고, 실기재의 DBTT_{SP}는 -146°C임을 알 수 있어 사용재의 열화손상도 즉, ΔDBTT_{SP}는 21°C로서 2ry S/H tube의 큰 열화거동을 알 수 있다. 각 온도에 따른 재료의 유동 특성의 변화와 파괴거동을 관찰하기 위해 2ry S/H tube의 실기 열화재에 대한 거시적, 미시적 파면 거동을 SEM에 의해 관찰하였다.



(a) Macro-fractography



(b) Micro-fractography

Fig. 7 SEM macro- and micro- fractographies according to test temperature in degraded 2ry S/H tube (symbol E)

먼저 Fig. 7(a)의 거시적 파괴거동을 살펴보면 -196°C에서는 반구정점에서 균열이 발생하여 반경방향으로 균열이 전파해 나가는 전형적인 취성파괴거동을 보이고, -100°C에서는 반구정점으로부터 멀리 떨어진 부분에서 원주방향으로 균열이 생성되었고, 많은 소성유동량이 보여 전형적인 연성파괴거동을 보이고 있다. 그리고 연성-취성천이온도영역 근처인 -150°C에서는 적은 소성유동량과 더불어, 반원주 방향으로의 균열이 생성되어 있어, 연성과 취성의 중간정도인 파괴거동을 보이고 있다. 또한, Fig. 7(b)의 미시적 파면사진을 살펴보면, 낮은 파괴에너지를 보인 -196°C에서는 취성파괴의 전형적인 벽개파면(cleavage fractography)이 나타났으며, 반면 높은 파괴에너지를 보인 -100°C에서는 전형적인 딴플(dimple) 파면인 연성파면(ductile fractography)을 보이고 있다. 한편, -150°C에서는 벽개파면과 딴플파면이 혼재된 의벽개파면(quasi-cleavage fractography)을 보여, 연성-취성 천이온도 부근에서 파괴거동의 천이를 관찰할 수 있다.

Fig. 8은 440°C에서 사용된 A재인 1ry S/H tube의 경우 실기재와 탈취화재에 대한 SP에너지의 온도의존곡선으로 탈취화재의 DBTT_{SP}는 -178°C, 사용재의 DBTT_{SP}는 -161°C로서 열화손상도 ΔDBTT_{SP}는 약 17°C를 보여주고 있다.

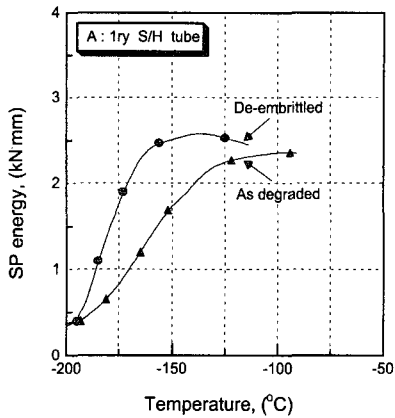


Fig. 8 SP ductile-brittle transition behaviors according to the various test temperatures for 1ry S/H tube (symbol A)

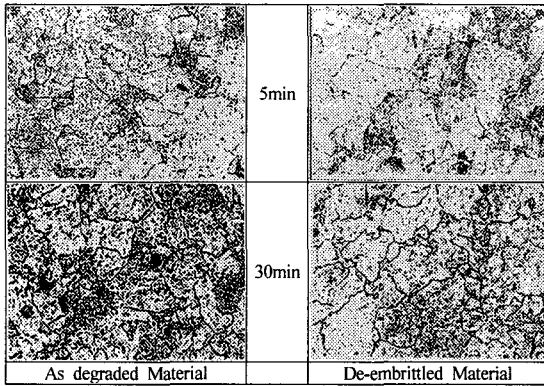


Fig. 9 Microstructures of degraded and de-embrittled materials etched by picric acid for 1ry S/H tube (symbol A, × 400)

실기재와 탈취화재의 SP-에너지 거동을 비교해 보면, 천이온도 부근에서는 탈취화재의 경우가 사용재의 경우 보다 모두 높은 SP-에너지의 거동을 관찰할 수 있다. 이 같은 결과는 고온에서 가동중인 발전소 내열 부재의 입계취화 현상의 소실에 의한 결과 즉, 입계로 편석(segregation)된 불순물 원소와 응집 조대화된 탄화물(coarsened carbide)이 탈취화열처리에 의해 확산 및 재분배함으로써 나타난 결과라고 생각된다. 이 같은 거동은 다양한 시험재 중 한 예로 나타낸 Fig. 9의 A재의 피크린산(picric acid)에 의한 5분, 30분 부식된 조직관찰사진으로부터 확인할 수가 있다.

Table 3 Results of degradation damage degree by SP test

Symbol	Material conditions	[DBTT] _{SP} (°C)	[ΔDBTT] _{SP} (°C)
A	de-embrittled	-178	17
	as degraded	-161	
B	de-embrittled	-169	3
	as degraded	-166	
D	de-embrittled	-169	10
	as degraded	-159	
E	de-embrittled	-167	21
	as degraded	-146	
K	de-embrittled	-179	14
	as degraded	-165	
L	de-embrittled	-166	5
	as degraded	-161	
N	de-embrittled	-170	4
	as degraded	-166	
P	de-embrittled	-176	27
	as degraded	-149	
T	de-embrittled	-174	23
	as degraded	-151	

SP-저온시험에 의해 얻은 각종 tube의 탈취화재와 실기 열화재의 DBTT_{SP}와 열화손상도인 ΔDBTT_{SP}의 결과들을 Table 3에 나타내었다.

3.2 전기화학적 분극시험에 의한 열화손상도 평가

3.2.1 양극분극 특성과 열화 손상도와의 관계

Fig. 10과 Fig. 11은 발전소 고온 설기부재에서 채취한 다양한 종류의 1ry S/H와 2ry S/H tube재를 대상으로 30°C, 50wt%-Ca(NO₃)₂ 전해액 중에서 얻은 전형적인 양극분극곡선들을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 시험재 모두 자연부식전위(E_{Corr})로부터 양극분극시 뚜렷한 활성화 거동과 부동태 거동을 보이고 있다.

일반적으로 특정 부식환경내에서 양극분극시험에 의한 분극거동은 금속재료의 활성화 거동과 부동태 거동을 평가하는데 널리 사용된다. 이중 부동태 거동은 특정 전위영역에서 갑자기 용해속도가 저하하는 현상으로 종래 이러한 부동태영역에서 산화피막의 형성에 관련된 인자 즉, 부동태화 전류밀도(I_{pp})는 시험재의 미세조직의 변화에 따른 부식특성 및 내식성 평

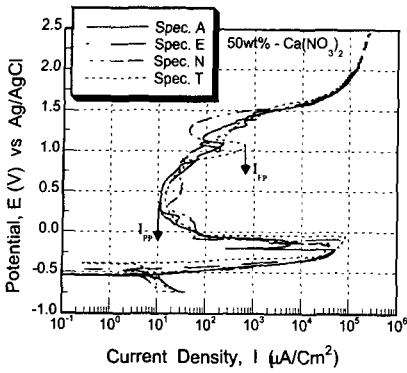


Fig. 10 Anodic polarization curves for service A, E, N, and T materials in 50%-Ca(NO₃)₂ solution

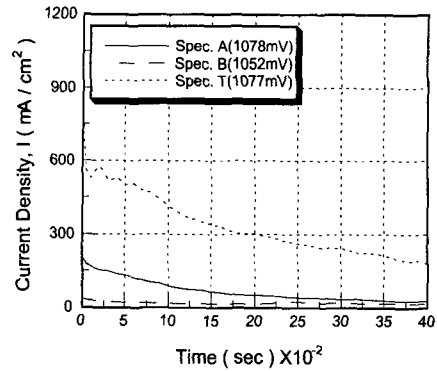


Fig. 12 Variation of current density as a function of time at applied potential in electrochemical potentiostatic test

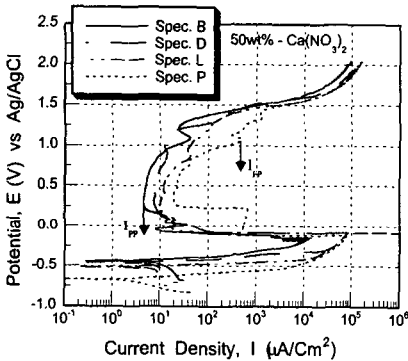


Fig. 11 Anodic polarization curves for service B, D, L, and P materials in 50%-Ca(NO₃)₂ solution

가에 사용되고 있다. 따라서, 먼저 각 시험재의 양극 분극곡선상의 부동태화 전류밀도인 I_{PP} 를 관찰해 볼 때, 열화손상도가 27°C인 P재의 경우에 약 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로서 높은 I_{PP} 특성값을 보이고 있으나, 그 외의 시험재의 경우는 $6\mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 16\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로서 큰 차이를 보이고 있지 않다. 그러므로 부동태화 전류밀도인 I_{PP} 로서 열화손상도를 평가한다는 것은 다소 어려움이 있다.

다음은 부동태 영역에서 전위 증가에 따른 전류밀도의 변화중, 첫 번째 peak점에서의 전류밀도인 I_{FP} 를 관찰해 보았다. 그 결과, 열화손상도 ΔDBTT_{SP} 가 2.3°C인 2ry S/H tube T재의 경우, 부동태피막이 형성된 후 부동태 전류밀도(I_{PP})는 약 $14\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 임에 반해 부동태피막 형성후 제 1차 peak에서의 전류밀도(I_{FP})는 상당히 높은 약 $653\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 을 보이고 있다. 이에 반해 열화손상도 ΔDBTT_{SP} 가 4°C인 시험재 N의 경우는 I_{PP}

값이 T시험재보다 약간 높은 $16\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 임에도 불구하고 제 1차 peak의 전류밀도 I_{FP} 는 $107\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다.

한편 내열부재의 경년적 재료손상은 특정 석출물의 조대화, 불순물의 입계편석 혹은 고용강화원소의 감소 등 장시간 사용중의 미시적인 재료내부의 구조변화에 기인한 것이기 때문에 비파괴적 열화손상 계측 방법은 최대한으로 이 내부구조변화에 따른 재료의 물리적 성질의 변화를 계측하는 것에 의해 손상의 정도를 평가해야만 한다. 또한 여기서 재료평가지 주의 를 요하는 것은 계측량과 손상의 대응관계의 물리적 의미 부여가 명확히 이루어져야 한다는 것이다.

이러한 점에서 I_{FP} 의 변화특성을 고찰해 보면, 먼저 열화정도가 적은 B재, N재의 경우는 시험재 표면에 안정된 산화피막의 형성으로 인해 전위상승에 의한 전류의 변화가 작은 것으로 사료된다. 그러나 열화정도가 큰 T재, P재의 경우는 시험재 표면에 산화피막이 형성된다 할지라도 형성된 피막의 상태는 미세조직의 불균일 특히 입계부의 탄화물과 불순물로 인해 매우 불안정 상태일 것이다. 그러므로 불안정한 부동태 피막의 형성으로 인해 전위의 상승도중 특정 전위 영역에서 탄화물과 불순물의 용해에 기인하여 높은 전류밀도를 보인 것으로 생각된다.

이 같은 사실을 입증하기 위해 몇몇 시험재에 대해 I_{FP} 를 보인 특정전위 영역에서 정전위시험 (potentiostatic test)을 행하였다. 먼저 각 시험재를 부식용액 중에 침적한 후 5분동안 유지한 후 A재는 1078mV, B재는 1052mV 그리고 T재는 1077mV에서 4000sec.동안 변화되는 전류밀도량을 조사해본 결과,

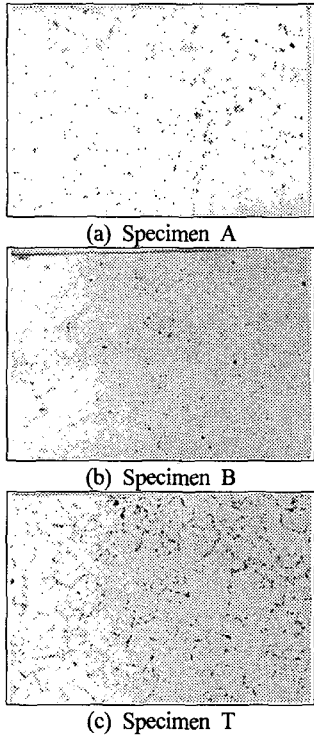


Fig. 13 Appearance of surface after electrochemical potentiostatic test at I_{FP} potential for specimen A, B, and T ($\times 400$)

Fig. 12와 같은 결과를 얻었다. 그림에 보인 바와 같이 $\Delta DBTT_{SP}$ 가 각각 17°C, 23°C로서 높은 열화손상도를 보인 A와 T시험재는 시험 시작시에서는 높은 전류량을 보이다가 점차 감소하는 전류밀도거동을 보였다. 반면, $\Delta DBTT_{SP}$ 가 3°C로서 낮은 열화손상도를 보인 B재의 경우는 시험초반부에서부터 후반부까지 거의 같은 낮은 전류밀도거동을 보이고 있다. 전반적으로 열화손상도가 증가함에 따라 높은 전류밀도를 보였다.

Fig. 13은 정전위시험후 시험재의 부식면을 관찰한 사진이다. 시험재 모두 부식된 부위는 거의 입계주위를 알 수 있고, 세 시험재중 T재의 경우가 입계부의 부식정도가 상당히 큼을 관찰할 수가 있다. 이같은 결과는 본 연구의 실험조건 및 해석결과의 신뢰성을 뒷받침하는 결과로 사료되며, 앞서 고찰한 I_{FP} 는 열화손상도에 따른 전기화학적 용해반응량을 확인할 수 있다.

이상과 같은 양극분극곡선에서 얻은 제 1차 peak의 전류밀도 I_{FP} 의 결과를 열화손상도 $\Delta DBTT_{SP}$ 와 관련시켜 그 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 그림을 보면

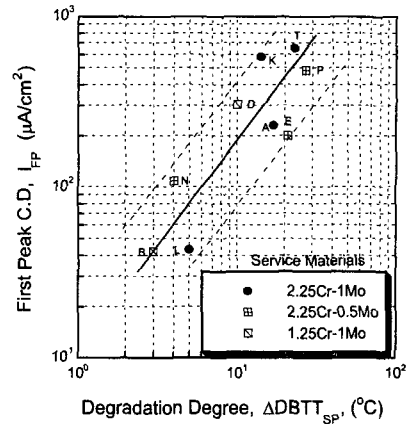


Fig. 14 A relationship between degradation damage degree ($\Delta DBTT_{SP}$) and I_{FP} for service materials

열화손상도 증가에 따른 I_{FP} 의 값은 어느 정도의 상관성을 갖고는 있으나, 다소 넓은 data 분포를 보이고 있음을 관찰할 수가 있다. 따라서 실기부재에 있어 I_{FP} 의 특성인자로서만 열화손상도를 평가한다는 것은 어려움이 있고, 새로운 인자의 도입이 필요하다고 사료된다.

3.2.2 입계부의 특성인자에 의한 양극분극 I_{N-FP} 특성치의 산출

앞의 실험결과에서 I_{FP} 의 특성인자로서만 열화손상도의 평가가 어려운 이유는 실기부재에 있어서는 다양한 입자(grain) 크기를 갖고며, 그로 인해 단위면적당 입계면적(grain boundary area)의 총합은 크게 변화된다. 따라서 I_{FP} 의 특성치는 열화손상도에 따른 전기화학적 변화량과 함께 신재의 입계부의 특성에 기인한 전기화학적 변화량이 모두 포함되어 그 평가의 어려움이 있는 것으로 사료된다. 그러므로 실기재료를 대상으로 전기화학적 분극특성에 의해 열화손상도를 평가할 때는 각기 다른 입경에 기인한 단위 면적당 입체크기의 총합차이에 따른 전기화학적 특성치를 보정해 주어야 할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 단위면적 당 입체크기의 총합을 대변할 수 있는 파라미터로서 단위 면적당 입자의 수를 들 수 있는데 본 연구에서는 실기 적용의 편의성을 위해 그의 값과 밀접한 관계가 있는 단위길이 당 입자의 수(N)를 포함한 수치, 2^N 을 이용하여 다음과 같은 방법에 의해 전기화학적 특성치를 보정하였다. 이때 N은 100 μ m당 평균입자수이다.

$$Normalized I_{N-FP} = I_{FP} / 2^N \quad \text{식(1)}$$

따라서, 이같은 방법에 의해 구한 I_{N-FP} 와 $\Delta DBTT_{SP}$ 와의 관계를 Fig. 15에 나타내었다. 그림에서 $\Delta DBTT_{SP}$ 와 실기부재인 Cr-Mo 강계의 I_{N-FP} 는 log 좌표 상에서 뚜렷한 선형적 관계가 존재함을 알 수 있다. 여기에서 열화손상도 $\Delta DBTT_{SP}$ 가 3°C인 1ry S/H tube B재의 경우 I_{N-FP} 는 2.62 $\mu A/cm^2$ 임에 반해, 열화손상도 $\Delta DBTT_{SP}$ 가 17°C인 1ry S/H tube A재의 경우는 I_{N-FP} 는 20.92 $\mu A/cm^2$, 그리고 $\Delta DBTT_{SP}$ 가 27°C인

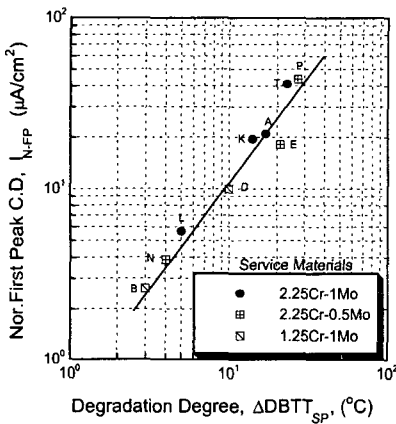


Fig. 15 A relationship between degradation damage degree ($\Delta DBTT_{SP}$) and I_{N-FP} for service materials

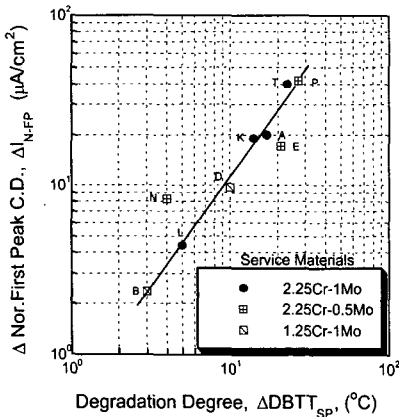


Fig. 16 A relationship between degradation damage degree ($\Delta DBTT_{SP}$) and ΔI_{N-FP} for service materials

2ry S/H tube P재의 경우는 I_{N-FP} 가 43.67 $\mu A/cm^2$ 임을 알 수 있다. 특히, 주목할만한 사실은 열화손상도에 따른 I_{N-FP} 의 전기화학적 용해 반응량 특성이 2 $\mu A/cm^2$ 에서 50 $\mu A/cm^2$ 의 넓은 범위에서 변화되고 있어, 열화손상도 평가에 그 신뢰성과 용이성이 높을 것으로 사료된다.

Fig. 16은 $\Delta DBTT_{SP}$ 에 따른 I_{FP} 와 I_{PP} 의 차이 ΔI_{FP} 의 결과에 대한 입계면적의 특성을 고려하여 얻은 ΔI_{N-FP} 의 결과 그림이다. 그림에서 두 인자 사이에는 매우 뚜렷한 상관관계를 관찰할 수가 있다. 여기서, ΔI_{N-FP} 는 I_{N-FP} 의 결과에 매우 큰 영향을 받는 전기화학적 용해반응량이므로 결국, 양극분극 곡선거동에 의한 열화손상도 평가는 I_{N-FP} 의 결과가 매우 중요한 평가 파라미터임을 알 수 있다.

따라서, 이상과 같은 양극분극 실험결과를 통해 실기부재의 경우는 입계부의 특성을 고려하여 얻은 I_{N-FP} 와 ΔI_{N-FP} 의 평가인자가 열화손상도와 밀접한 관계가 있음을 알았고, 특히 두 인자 중에서도 I_{N-FP} 에 의해 열화손상도를 비파괴적으로 평가 가능함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 에너지변환 고온 설비부재의 Cr-Mo 강계를 대상으로 내부 구조변화에 기인한 전기화학적 성질의 변화를 이용하여 열화손상도를 비파괴적으로 평가하기 위한 실험실적 단계의 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 30°C로 유지된 50wt%-Ca(NO₃)₂ 전해액 중에서 각 실기부재에 대한 양극분극 거동은 뚜렷한 활성화 거동(active behavior)과 부동태 거동(passive behavior)을 보였고, 부동태화 전류밀도인 I_{PP} 는 미미한 차이를 보여 I_{PP} 특성치로서 열화손상도를 평가한다는 것은 어려움이 있었다.

(2) 부동태 피막형성 후 제 1차 peak 점에서의 전류밀도 I_{FP} 는 열화손상거동에 따른 전기화학적 용해반응량을 정전위시험결과 확인할 수 있었다. 그리고 열화손상도 $\Delta DBTT_{SP}$ 와 I_{FP} 의 거동은 어느 정도의 상관성을 갖고는 있으나, 다소 넓은 data 분포를 보였는데 이는 실기부재의 단위 면적당 다양한 입계면적에 기인한 결과로 판단된다.

(3) 실기부재는 단위길이 당 입자의 수(N)를 포함한 수치, 2N을 이용하여 얻은 *Normalized*

$I_{N-FP} = I_{FP}/2^N$ 의 값은 대수좌표 상에서 열화손상도 $\Delta DBTT_{sp}$ 와 뚜렷한 선형적 관계가 존재하였다.

(4) 최종적으로 전기화학적 분극기법에 의한 다양한 경년이력을 갖는 실기 Cr-Mo 강계의 열화손상도 평가는 양극분극 실험을 통해 입계부의 특성을 고려하여 얻은 I_{N-FP} 과 ΔI_{N-FP} 의 특성에 의해 비파괴적으로 평가가능 함을 제안하였으며, 앞으로 실기부재에 대한 적용이 기대된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(과제번호: 971-1004-025-1)지원으로 수행되었으며, 이에 사의를 표합니다.

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) Burghard, m H.C and Mccann, D.R, 1984, “Fractographic Analysis of a Steam Turbine Disk Failure,” *ASTM STP* 827, pp. 346~367.
- (3) 유효선, 박종진, 정세희, 1996, “고온부재의재질 열화에 따른 응력부식균열 평가에 관한 연구,” 대한기계학회논문집, Vol. 20, No. 4, pp. 1123~1132.
- (4) Viswanathan, R. and Gehl, S. M, 1992, “Life-Assessment Technology for Power- Plant Components,” *JOM Feb.*, pp. 34~42.
- (5) 青木滿, 角屋好邦, 1994, “火力·原子力およびプラント機器·構造部材の經年劣化と壽命豫測,” REALIZE INC., pp. 49~96.
- (6) Murza, J.C and McMahan, C.J, 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.
- (7) Firrao, D., Robert, R. and La Vecchia, G. M., 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.
- (8) 新谷紀雄, 1987, “高溫構造材料の餘壽命豫測技術開發,” 鐵と鋼, 第 73卷, 第 9號, pp. 3~19.
- (9) Webster, G.A. and Ainsworth, R.A., 1993, “High Temperature Component Life Assessment,” CHAPMAN & HALL, pp. 1~319.
- (10) Watanabe, Y. and Shoji, T., 1991, “Newly Developed Electrochemical Evaluation Method of Temper Embrittlement of Cr-Mo-V Steel and 2.25Cr-1Mo Steel,” *JSME*, Vol. 57, No. 537, pp. 1233~1239.
- (11) 後藤徹, 1987, “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, pp. 53~64.
- (12) ASM, 1996, “Non-Destructive Evaluation and Quality Control,” *Metal Handbook*, Vol. 17, 9th. Ed. Metals Park, Ohio, pp. 42~47.
- (13) 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.
- (14) 정희돈, 1992, “전기화학적 방법에 의한 내열강의 열화도 측정,” 대한기계학회논문집, 제16권, 제3호, pp. 598~607.
- (15) 유효선, 1999, “Cr-Mo강 시효재의 취화손상 평가를 위한 전기화학적 분극시험에 관한 연구,” 한국비파괴검사학회지, 제19권, 제6호, pp. 411~419.
- (16) JAERI-memo(62-193), 1987, “小型パンチ(SP) 試験法(案),” 日本原子力研究所, pp. 1~135.