

전기화학적 분극특성을 이용한 2.25Cr-1Mo 강의 열화도 평가

The Evaluation of 2.25Cr-1Mo Steels Degradation by the Electrochemical Polarization Method

김지수*, 현양기*, 이재도*, 오세규**

Abstract

Most parts of facilities in domestic petroleum plants and power plants are needed to be abandoned, repaired or replaced, because in Korea they were built in the 1960s and, they have been used under severe conditions and exposed corrosive environments.

2.25Cr-1Mo steels have excellent high-temperature mechanical properties. Therefore, the material have been widely used as heat exchanger tubes, boiler headers and its tubes in such industries.¹⁾ But, those microstructural evolutions in high temperature such as precipitation and carbide coarsening give a reason to degrade the material.^{2, 3)}

Especially, in case of this material, carbides induced embrittlement(CIE) is the primary reason for degrading mechanical properties at over 500°C. In this paper, we introduce a electrochemical polarization method⁴⁾ for detecting CIE quantitatively.

Key Words : Degradation, Carbide Induced Embrittlement(CIE), Electrochemical Polarization Method, ΔI_p , $\Delta FATT(\Delta DBTT)$, LMPs, ΔHv

1. 서론

발전설비나 화학 플랜트의 설비는 가혹한 환경에서 장시간 운용되는 동안 연화, 탄화물 유기취화(carbide-induced embrittlement), 뜨임취화(temper embrittlement) 등과 같은 재질열화가 생긴다. 한편, 우리나라 산업설비의 대부분은 고유의 설계수명에 가깝거나 초과하여 사용되고 있어 재질 열화에 의한 파괴 위험성이 크다.

따라서, 사용중인 노후화된 고온설비의 안전성과 효율적인 운전 및 취성파괴 방지를 위하여 재료의 열화도를 정량적으로 평가하는 것은 매우 중요하다^{5~7)}.

이러한 재질열화 현상 중 뜨임취화(temper embrittlement)⁸⁾현상은 350°C~550°C의 온도범위에서 조직의 결정입계에 불순물 원소(P, Sn, Sb 등)의 편석(segregation)과 탄화물의 석출(precipitation)에 의하여 발생하는 가역적 취화현상이며, 탄화물 유기취화(carbide-induced embrittlement) 현상은 뜨임취화(temper embrittlement)현상과는 다르게 500°C 이상의 온도에서 조직변화에 의하여 나타나는 비가역적 취화 현상으로 고온에 장시간 노출되는 boiler/heater tube 및 고온 배관 등에 나타난다^{9, 10)}.

그리고, 재질열화는 미세 조직 변화에 의해 일어나며, 재료의 전기화학적 거동은 미세조직 변화에 아주 민감하다는 점에 착안하여 전기화학적 계측량의 물리적 내용을 명확히 하면서, 동일한 방법으로 다양한 손상형태에 적용할 수 있는 새로운 기술로서 전기화학적 방법을 적용한 재료의 열화도 평가 부분이 관심을 끌고 있다⁷⁾.

본 연구에서는 산업설비의 내열재료 및 구조재료로 널리 사용되고 있는 2.25Cr-1Mo 강을 대상으로 고온 시효(Aging)에 따른 재질형 열화 상태와 열화 정도에 관한 필요한 정보를 전기화학적 분극 특성을 이용하여 계측하고 정량적으로 평가하여 비교·검토하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험 재료

실험재료로는 2.25Cr-1Mo annealed steel의 미사용 강관, 시효열처리 강관 및 실제 사용 강관을 실험에 사용하였으며, 각 시험 대상강관의 화학조성은 Table 1과 같으며 이들 각 재료의 사용이력 및 시효열처리 조건들은 Table 2에 표시하였다.

* 한국기계연구원

** 정희원, 부경대학교 기계·자동차 공학부 교수

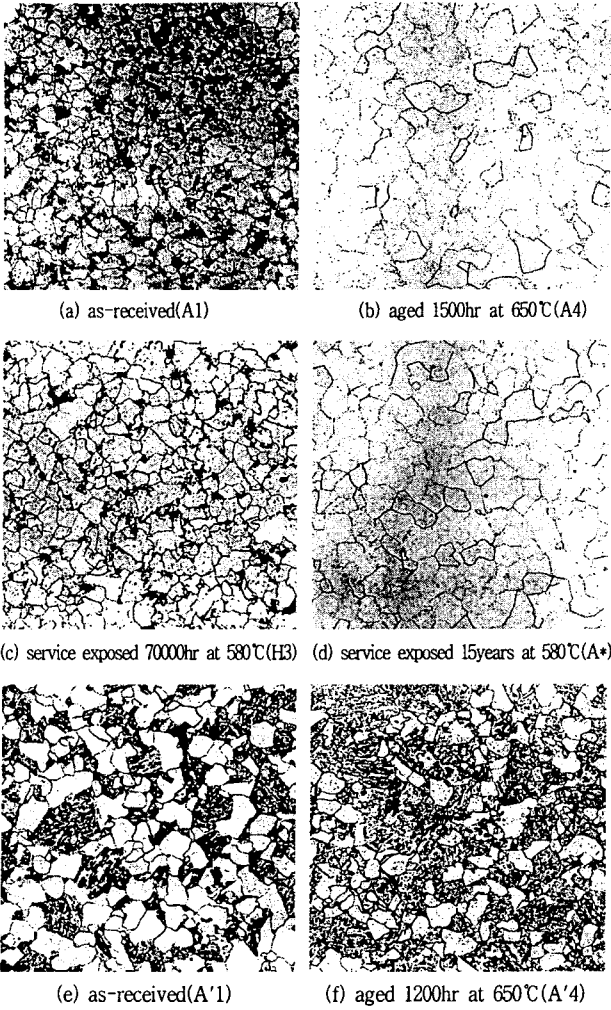
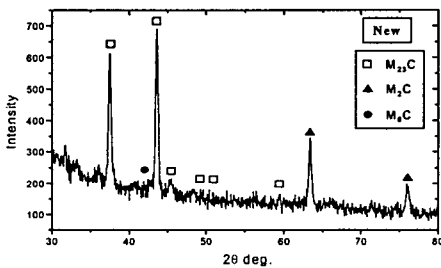
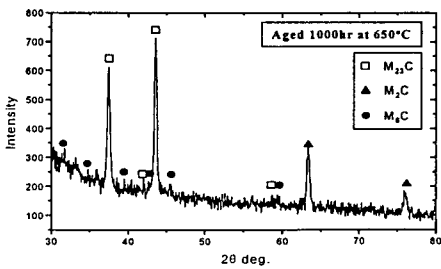


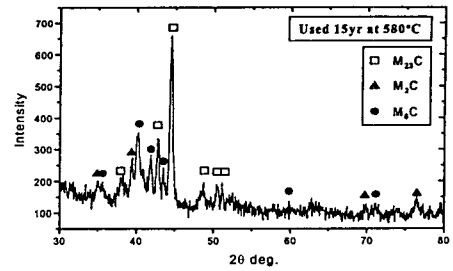
Fig. 1 Microstructures of 2.25Cr-1Mo Steels in various conditions.



(a) New Material



(b) Aged 1000hr at 650°C

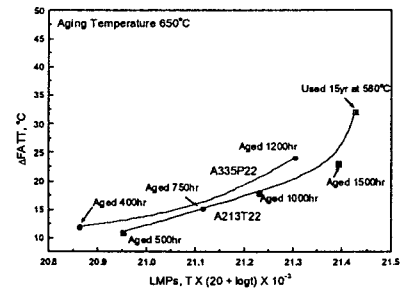


(c) Service Exposed 15years at 580°C

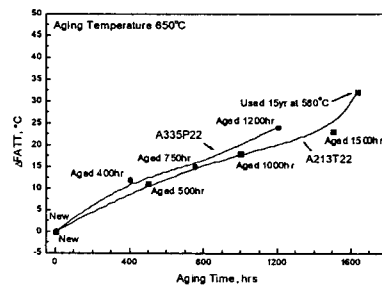
Fig. 2 XRD analysis of electrolytic extraction carbide in 2.25Cr-1Mo steels.

3.2 충격시험

재료는 고온에서 장시간 사용함에 따라 탄화물의 성장과 조대화가 일어나 연성-취성 천이온도가 고온측으로 이동하고, 인성이 저하되는 것으로 알려져 있으므로 2.25Cr-1Mo 강의 각 재료에 대하여 충격시험을 실시하고 연성-취성 천이온도를 구하였다. 연성-취성 천이 특성을 나타내고 있는 2.25Cr-1Mo 강의 Δ FATT 실측 결과를 시효정도를 나타내는 Larson-Miller Parameter(LMPs)와 시효시간과 함께 Fig. 2에 나타내었다.



(a) Δ FATT vs. LMPs



(a) Δ FATT vs. aging time

Fig. 3 Relationship between LMPs, aging time and Δ FATT on 2.25Cr-1Mo steels.

충격시험편의 파면은 Fig. 3과 같이 미사용재에서는 연성파단특성을 보이지만 인공시효재와 실사용재에서는 벽개파괴(Cleavage fracture)의 파면이었다. 파괴양상이 입계가 아닌 입내 벽개 파괴이므로 연성-취성 천이온도의 이동은 결정입계에서의 불순물(P, Sn, Sb 등)의 편석에 의한 입계파괴를 특징으로 하는 뜨임취화가 아닌 탄화물 조대화에 의한 원인, 즉, 탄화물 유기취화에 의한 것으로 볼 수 있다. 강재의 연성-취성 천이 거동은 입계탄화물의 크기에 큰 영향을 받고, 조대한 입계탄화물이 벽개파괴 경향을 촉진한다고 알려져 있다^{4, 11)}.

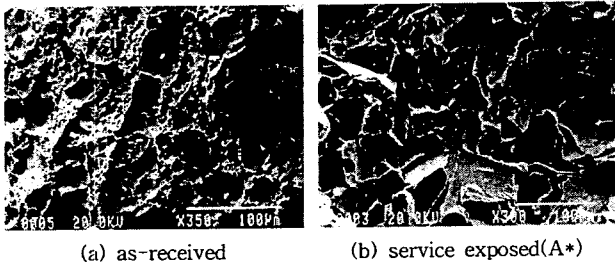


Fig. 4 Fractography of impact tested 2.25Cr-1Mo steels.

3.3 저온인장시험

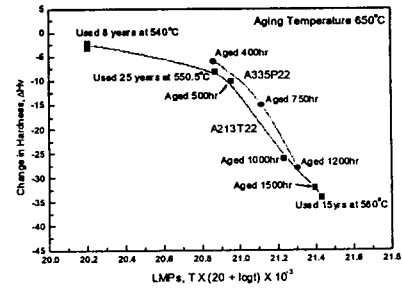
Fig. 5는 취성파괴의 양상을 관찰하기 위하여 A*재(580°C, 15년사용)를 저온인장시험을 한 것으로 고온 장시간 사용에 따라 입계에 조대한 탄화물이 관찰되었으며, 인장응력 방향에 수직으로 입내 벽개파괴가 일어나 있고 입계 탄화물에서 시작한 균열이 결정입내로 전파된 벽개균열이 다수 관찰되었다.



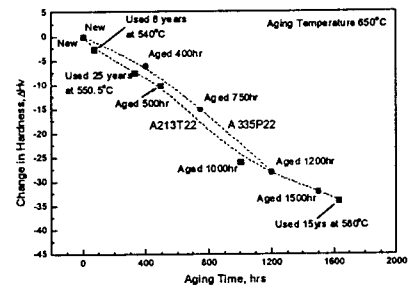
Fig. 5 Microstructure of service exposed 2.25Cr-1Mo steel(A*) after tensile test at -196°C.

3.4 경도시험

Fig. 6은 미사용재와 인공시효재 및 실사용재의 경도값을 측정하여 미사용재에 대한 경도값의 변화량을 LMPs와 시효시간에 대하여 나타낸 것으로 시효의 정도에 따른 미세조직의 변화와 함께 경도값이 감소함을 알 수 있다.



(a) ΔH_v vs. LMPs



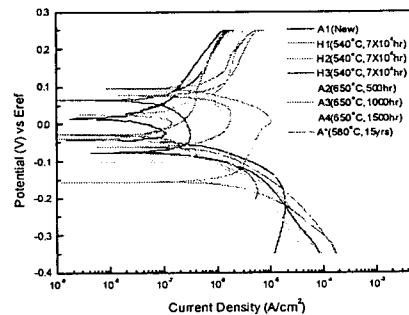
(b) ΔH_v vs. aging time

Fig. 3 Relationship between LMPs, aging time and ΔH_v on 2.25Cr-1Mo steels

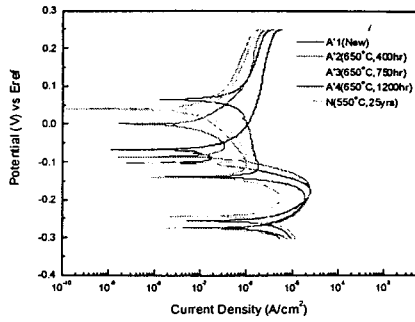
3.5 분극시험

분극시험 초기 부동태 전위인 250mV에서의 유지시간 중 전류밀도는 $1\mu A/cm^2$ 이며, cathodic scan이 시작되면 전류밀도는 일단 저하되고 전위 100~50mV에서 최초의 전류밀도 peak로 향한다. 최초 전류밀도 peak(I_p)는 약 0mV에서 나타난다. 약 -100mV까지 전류밀도는 저하되며 두 번째의 peak로 향한다. 여기서, 첫 번째 전류밀도 peak값과 부동태 전류밀도값의 차이를 ΔI_p 로 정의한다.

분극시험에서 얻은 분극곡선의 결과는 Fig. 7과 같이 신재의 경우 $0.1\mu A/cm^2$ 이하에서 peak가 나타나며 인공시효재 및 실사용재에서는 ΔI_p 가 고온 장시간 측으로 갈수록 큰 값을 나타내었다.



(a) ASTM A213T22 & Used Materials

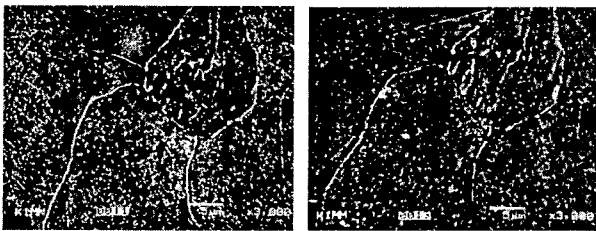


(b) ASTM A335P22 & Used Material

Fig. 7 Polarization curves for 2.25Cr-1Mo steels in 0.005mol/l Sodium Molybdate(Na₂MoO₄)

여기서, ΔI_p 값과 시효조직의 상세한 관계를 규명하기 위해 분극전 시험편 표면의 동일한 위치 관찰을 위해 3% nital 용액으로 부식한 후의 SEM상을 650°C에서 1,500 시간 인공 시효한 재료를 상술한 순서와 같이 분극시키고 첫 번째 peak인 약 30mV에서 30분 유지시킨 뒤 SEM으로 관찰하여 용해 위치를 확인하여 보았다.

Fig. 8의 (a)는 분극전 시험편의 표면상태이고, Fig. 8의 (b)는 동일 시험편, 동일 위치의 정전위 전해후의 SEM상으로 두 그림을 비교하여 보면 시험편 표면의 흰 점 부위가 용해흔적과 일치되는 것을 알 수 있으며, EPMA 분석 결과 Fig. 9와 같이 Mo-rich의 M₆C형 탄화물이 다량 포함되어 있다.



(a) before test (b) after test

Fig. 8 SEM images of service exposed 2.25Cr-1Mo steel before/after electrochemical polarization test

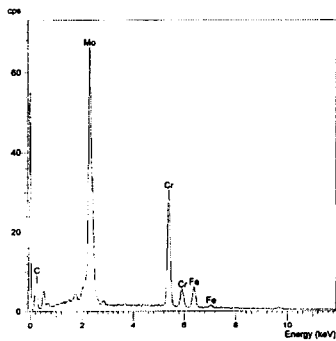


Fig. 9 X-ray analysis(EPMA) of Mo-rich carbides on service exposed 2.25Cr-1Mo steel

이상의 결과로부터 분극과정에서 귀측 peak전위는 M₆C형 탄화물의 선택적 용해에 의한 것으로 ΔI_p 값은 M₆C형 탄화물의 석출량을 반영하는 값이라는 것을 알 수 있으며, 탄화물 석출은 온도와 시간에 지배되고 M₆C형 탄화물은 최종 안정상으로 고온에서 장시간 사용 중에 계속 증가되므로 ΔI_p 에 의하여 재료의 열화정도가 잘 표현됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 ΔI_p 와 $\Delta FATT$ 의 상관관계를, Fig 11은 ΔI_p 와 ΔHv 의 상관관계를 나타내었으며, Fig12는 LMPs값을 횡축으로 하여 각 시험편의 ΔI_p 값을 나타내었다. 실사용재에 대해서는 조업온도가 알려져 있는 재료를 포함하면 동일선상으로 정리되므로 ΔI_p 값은 재료의 시효정도를 잘 표현한다고 볼 수 있다. 이와 같이 분극시험에 ΔI_p 값을 측정함으로써 실제 사용중인 재료의 LMPs값을 구하는 것이 가능하며, 실제의 조업시간을 알 수 있다면, 조업온도를 ΔI_p 측정으로 추정할 수 있다.

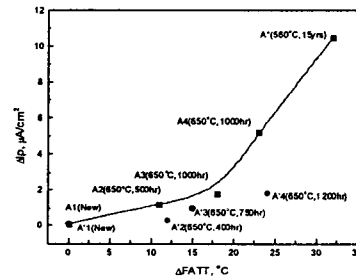


Fig. 10 Relationship between ΔI_p and $\Delta FATT$ on 2.25Cr-1Mo steels.

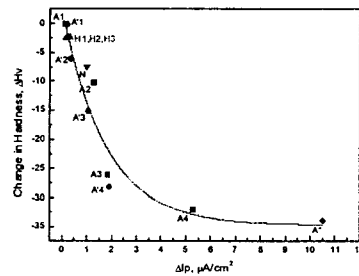


Fig. 11 Relationship between ΔI_p and ΔHv on 2.25Cr-1Mo steels.

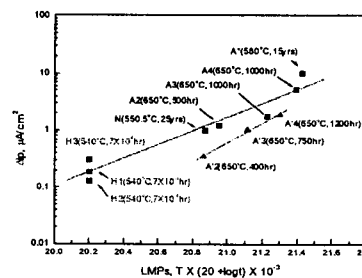


Fig. 12 Relationship between ΔI_p and LMPs on 2.25Cr-1Mo steels.

그리고, 각 시험편의 입계와 입내에 분포되어 있는 탄화물 관찰을 위하여 8% 염산 Ethanol 속에서 20 mA/cm²의 정전류 전하로 전해 Etching하고 GF/C Filter로 감압 여과하여 추출된 탄화물을 X-선 회절법으로 분석을 하였다.

Table 1 Chemical Compositions of test materials. (wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Remarks
A	0.12	0.36	0.49	0.008	0.015	2.04	0.90	ASTM A213 T22
A'	0.13	0.30	0.44	0.016	0.003	2.14	0.94	ASTM A335 P22
A*	0.12	0.38	0.52	0.010	0.015	2.20	0.98	JIS STBA 24
H1	0.12	0.38	0.52	0.010	0.015	2.05	0.92	ASTM A213 T22 (7t)
H2	0.12	0.38	0.52	0.010	0.015	2.03	0.92	ASTM A213 T22 (7tC)
H3	0.12	0.38	0.52	0.010	0.015	2.07	0.91	ASTM A213 T22 (10t)
N	0.12	0.28	0.43	0.015	0.015	2.53	0.97	ASTM A200 T22

* A*, H1, H2, H3, N 재료는 석유화학 Plant의 Heater Tube로부터 장시간 사용후에 발관된 Tube의 화학조성이며, A, A' 재료는 As Annealed 상태의 새 재료이며, 인공시효전의 Tube들의 화학조성이다.

Table 2 Conditions of artificial aging and thermal histories of service exposed materials.

Material No.	Aging Temp.(°C)	Aging Time(hr)	LMPs	Remarks
A	1	-	-	new tube
A	2	650	500	artificial aging
A	3	650	1000	artificial aging
A	4	650	1500	artificial aging
A'	1	-	-	new tube
A'	2	650	400	artificial aging
A'	3	650	750	artificial aging
A'	4	650	1200	artificial aging
A*		580 avr.	131400	service exposed
H	1	540 avr.	70000	service exposed
H	2	540 avr.	70000	service exposed
H	3	540 avr.	70000	service exposed
N		524-577	219000	20.196-21.539 service exposed

* LMPs는 Larson Miller Aging Parameter를 표시한 것으로 시험편들의 Thermal history를 표현하기 위한 것으로 LMPs = T(C+ logts) × 10³로 계산된 값이다. T: Aging Temperatur(K), ts: Aging Time (hr), C: 20

2.2 충격시험

충격시험에 사용된 시험편은 미사용재, 인공시효재, 실사용재를 대상으로 10mm×10mm의 charpy 충격시험편을 제작, -60~40°C의 온도범위에서 충격시험을 실시하여 연성-취성 전이온도를 구하였으며, 충격시험편의 파면을 SEM으로 관찰하였다.

2.3 저온인장시험

취성파괴의 미시적 양상의 관찰을 목적으로 실제 사용 강관의 시험편에서 2mm×3mm×5mm의 평행부를

갖는 평판형 인장시험편을 제작, 시험평행부 측면을 1 μm diamond paste로 정밀 연삭한 후 액체질소(-196°C) 중에서 인장 파괴시켜 파단부 인접 측면을 5% nital로 부식한 후 광학현미경으로 관찰하였다.

2.4 경도시험

경도시험은 micro vicker's hardness tester를 이용하여 각 시험편을 대상으로 15회 이상 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 값을 평균하여 경도값을 측정하였다.

2.5 분극시험

분극시험편은 미사용재, 인공시효재 및 실사용재를 면적이 약 1cm²이 되도록 가공하여 시험편 뒷면에 lead선을 연결한 다음 시험편을 제외한 나머지 부분은 Epoxy 수지로 피복하여 분극계측용 시험편을 제작하였다. 전기화학적 분극시험의 시험편 표면 상태는 1 μm diamond paste까지 습식연마하고 탈지 건조후 틈새 부식을 피하기 위하여 시험편 주변부를 절연성 도료로 피복하여 분극시험에 사용하였다.

분극시험 장치의 구성은 정전위기(potentiostat), 전해 cell, 전극(electrode), data analysis system 등이며, 기준전극은 포화 KCl 전극을, 보조전극은 탄소(carbon)전극봉을 사용하였다.

분극시험시 전해액은 0.005mol/l 농도의 Sodium Molybdate(Na₂MoO₄) 수용액을 사용하였으며, 용존산소에 의한 전류밀도의 변화 방지를 위하여 질소를 약 20분 정도 취입하여 용존산소를 제거한 후, 탄산(CO₂)가스로 pH 5.4±0.1로 유지하였다. 시료전극은 전해액에 침적시켜 부동태전위인 250mV (vs. SCE : 포화 KCl 전극기준전위)에 5분간 유지한 후 0.5 mV/sec의 속도로 cathodic scan하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시효 열처리에 따른 미세조직 및 탄화물의 변화

실험대상 재료의 미사용 상태(as received)의 조직은 페라이트와 펄라이트로 Fig. 1에서 보는바와 같이 시효시간에 따라 펄라이트의 분해와 탄화물의 응집 조대화가 관찰되며, 실제 사용 강관에서도 동일한 경향의 조직 변화가 관찰되었다.

Fig. 2는 각 시험편에서 추출된 탄화물의 X-선 회절 결과를 보인 것으로 미사용재의 경우 대부분 M₂₃C₆형의 탄화물 회절 peak를 나타내었으며, 실사용재 및 인공시효재의 경우 M₆C형 탄화물의 회절 peak값이 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서 내열재료로 널리 쓰이고 있는 Cr-Mo강을 대상으로 미세조직의 변화에 의한 전기화학적 거동의 변화를 이용하여 비파괴적으로 탄화물 유기 취화의 정도를 평가하기 위한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) XRD 분석결과 고온 장시간 사용함에 따라 증가하는 Mo-rich M_6C 형 탄화물이 I_p 전위에서 선택적으로 우선 용해되므로서 ΔI_p 값은 미세조직상에있는 M_6C 형 탄화물의 양을 표시한다고 볼 수 있다.

2) 탄화물 성장 조대화는 연성-취성 천이에도 영향을 미치므로 ΔI_p 와 탄화물 조대화에 의한 천이온도 상승량 $\Delta FATT$ 와의 관계를 나타내면 탄화물 유기취화에 의한 열화도를 추정할 수 있다.

3) 고용체 중의 Mo함유량과 미세조직중 M_2C 형 탄화물의 양은 M_6C 형 탄화물의 석출과 조대화가 진행됨에 따라 감소하게 되며 creep강도 또한 저하되므로 ΔI_p 는 연화(softening)과정에 이르는 단계를 나타내는 대표적인 지표로도 볼 수 있으며, 미사용재와 시효재료간의 ΔI_p 와 경도변화량 ΔHv 사이에는 좋은 상관성을 나타내게 되므로 ΔI_p 측정으로 연화의 정도도 평가할 수 있다.

4) 모든 인공시효 혹은 실제조업에 사용된 재료들의 시편에 대한 ΔI_p 값은 본 연구에서 조사된 온도범위 540~650°C에서의 Larson-Miller parameter와 특이한 상관관계를 지을 수 있으므로, ΔI_p 를 측정함으로써 조업조건 중 가동시간만 주어진다면 조업온도를 판단할 수 있다. 그리고, creep 수명평가에 필수적인 조업온도에 대한 정보를 얻음으로서 stress-rupture data와 연관시켜 잔존수명을 평가하는데 사용될 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- 1) Y.Watanabe , T.Shoji Metallurgical Transaction Vol. 22A Sep. 1991, p.2097-2102
- 2) N.S. Cheruvu : Metall. Trans. A, 1989, vol. 20A, pp. 87-97
- 3) V.A. Biss and T. Wada : Metall. Trans. A, 1985, vol. 16A, pp. 109-114
- 4) T. Shoji and H. Takahashi : in Life Extension and Assessment of Fossil Power Plants, R.B.

Dooley and R. Viswanathan, eds., EPRI CS 5208, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1987, pp. 745-759

5) 火力・原子力および化学プラント機器・構造部材の経年劣化と寿命豫測: Realize Inc.

6) Plantの損傷事例と経年劣化・寿命豫測法 : 綜合技術center 1984

7) Y.Watanabe , T.Shoji FFS and Decision for Petrochemical Equipment : ASME 1995, P.397-405

8) N.S. Cheruvu and B.B. Seth : Metall. Trans. A, 1989, vol. 20A, pp. 2345-54

9) K.W. Andrews, H. Hughes, and D. J. Dyson : J. Iron Steel Inst., 1972, vol. 210, pp. 337-350

10) A.M. Abdel-Latif, J.M. Corbett, and D.M. Talpin : Met. Sci., 1982, vol. 16, pp. 90-96

11) J.F. Knott : Fundamentals of Fracture Mechanics, Butterworth's, London, 1979, pp.195-197