대한기계학회 2001년도 추계학술대회논문집 A pp. 210~215 KSME 01F035

전기비저항, 바크하우젠노이즈 및 탄화물 분석법을 이용한 2.25Cr-1Mo 강의 열화도 평가

변재원*· 표승우**· 권숙인**·

(Evaluation of degradation in aged 2.25CrMo steel by electrical resistivity, magnetic Barkhausen noise and carbide analysis)

Jai Won Byeon, S. W. Pyo, S. I. Kwun

Key Words: electrical resistivity(전기비저항), Barkhausen noise(바크하우젠노이즈), carbide analysis(탄화물분석), degradation(열화), nondestructive evaluation(비파괴평가)

Abstract

The ferritic 2.25CrMo steel has been used for high temperature structure applications such as turbine rotors, boilers and pressure vessels in fossil plant and petroleum chemical facilities. However, this steel is known to result in aging degradation due to temper embrittlement, carbide induced brittleness and softening of matrix after long time exposure to high temperature. This research investigated the microstructural and mechanical changes after artificial degradation treatment and evaluated the degree of degradation by several nondestructive methods. The decrease of electrical resistivity and increase of magnetic Barkhausen noise(RMS voltage) with increasing aging time were observed. The change of electrical resistivity and Barkhausen noise showed a good correlation with the ductile-brittle transition temperature.

1. 서 론

2.25Cr-1Mo 강, 1Cr-1Mo1-V강과 같은 CrMo 계 합금강들은 고온 강도, 내산화성, 내수소취성 등이 우수하기 때문에 발전 설비, 석유 화학 설비 등과 같은 고온용 구조 재료로 광범위하게 사용되어 왔다. 이 강종들은 화력발전용 증기 터빈 로터, 보일러 튜브, 실린더, 노즐챔버, 등의 부품 소재로 약 300℃~540℃에서 사용된다[1]. 저합금강을 고온에서 장시간 사용할 경우 템퍼취성, 탄화물유기취화, 기지의 연화 등으로 인해 파괴인성 등의 기계적 성질이 저하되는 경년열화(aging degradation) 현상이 발생하는 것으로 알려져 있다[1~3]. 이러한 경년열화는 설비의 수명을 단축시키고 갑작스런 파손으로 인한 대형사고를 초래할 수 있으므로, 정기적으로 사용중검사를 실시하여 안전성을 진단하고, 현재의 설비를 계속 사용할 것인가? 또는 교체하여야할 것인가? 그대로 사용한다면 취약부위는 어디이며 언제 보수하여야 하는가? 또 교체한다면 시기는 언제인가? 등에 대한 예측이 필요하다. 즉, 구조물의 안전성 확보를 위해 열화도 평가의 필요성이 크다[4~6].

재질 열화도의 평가는 대상 구조물에서 시험편을 채취하여 충격시험, 인장시험, 파괴인성 시험 등과 같은 파괴적인 방법으로 평가하는 것이 가장 정확하다. 그러나 실제적으로 가동중인 구조물에 손상을 입히지 않고 시험편을 채취한다는 것은 사실상 불가능하고, 시간적 제약과 경제적으로 많은 어려움이 있다. 따라서 구조물을 파손시키지 않고 손상 정도를 in-situ 모니터링 할 수 있는 정량적 비파괴평가 기법의 확립이 필요하다. 이를 위해 전기저항법[5,7,8], 바크하우젠노이즈법[9], 전기화학적방법[10], 초음파법[5,6] 등의 평가법

* 고려대학교 공학기술연구소
** 고려대학교 금속공학과

에 대한 연구가 진행되고 있다.

특히 전기비저항법은 미세조직 적으로 볼 때 재료 내의 원자 단위의 결함에 민감하며, 바크하우젠노이즈는 탄화물의 변화에 민감하다는 장점이 있기 때문에 열화도 평가를 위한 방법으로 그 연구가 진행되고 있다. 그러나 많은 연구 결과들이 미세조직적 규명없이 열화에 따른 비파괴평가 파라미터의 변화에 대한 경험적 상관관계를 찾는데 초점이 맞추어져 있었다. 이로 인해 정량화된 비파괴평가에의 한계성이 있으며 또한 비파괴평가 결과에 대한 파괴적 분석 방법으로의 검증이 이루어지지 않음으로 인해 비파괴평가 결과에 대한 신뢰성 부족이 지적되고 있다.

따라서 본 연구에서는 이상의 문제점 해결에 접근하기 위해 인공열화된 2.25Cr-1Mo 강에 대해 파괴적 방법으로서의 미세조직(탄화물 형상, 고용강화 원소, 편석유무) 및 기계적성질(인장강도, 연성-취성 천이온도) 분석, 그리고 비파괴적 방법으로서 전기비저항법, 바크하우젠노이즈법을 적용하여 이들의 결과를 비교 고찰하였으며 열화도 평가법의로서의 유용성을 실험적으로 검증하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 인공 열화 시편 제작 및 미세조직 관찰

본 연구에 사용된 2.25Cr-1Mo 강은 포항제철에서 제조되었으며, 900℃에서 1시간 노말라이징 처리 후 720℃에서 1시간 템퍼링 처리된 두께 15mm의 후판을 공급받아 사용하였다. 2.25Cr-1Mo 강의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 실기 열화재를 사용 시간별로 입수하는 것은 현실적으로 매우 어렵기 때문에 현장에서 장시간 사용되어 열화된 재료와 유사한 미세조직을 갖는 인공 열화 시편을 가속화시켜 제작하여 열화도를 평가하였다.

이를 위해 630℃에서 290~4800 시간 범위에서 가속 열화 열처리를 행하였다(Table 2). 탄화물은 FESEM(field emission scanning electron microscope)과 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였으며 영상분석기(image analyser)를 사용하여 탄화물의 크기, 단위면적당 개수, 입계탄화물의 면적분율 등을 정량화하였다.

기지내 고용강화 원소를 분석하기 위해 전해추출법을 이용하여 기지만을 선택적으로 용해시킨 후 탄화물을 분리해내었으며, 분리된 용액에 대해 성분(ICP) 분석을 행하였다. 전해 추출을 위해 가로, 세로, 두께가 55 x 10 x 1mm인 시편을 90%메탄올 + 10%염산 용액 속에서 3볼트의 전압 을 가해주었다.

Table 1. Chemical composition of the 2.25CrMo steel(ASTM A387-22-CL2).

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni
bal.	0.138	0.142	0.46	0.014	0.004	0.007	2.27	0.97	0.17

Table 2. Artificial aging heat treatment conditions of 2.25CrMo steel

Artificial aging time at 630℃ Hours(Days)	Simulated service time at 538℃ Hours(Years)
290(12)	15,000(1.7)
340(15)	20,000(2.3)
460(19)	25,000(2.9)
550(23)	30,000(3.5)
730(30)	40,000(4.6)
920(38)	50,000(5.8)
1,200(49)	65,000(7.5)
1,500(61)	80,000(9.3)
1,800(76)	100,000(11.6)
2,200(91)	120,000(13.9)
2,700(111)	145,000(16.8)
3,100(129)	170,000(19.7)
3,700(152)	200,000(23.1)
4,200(175)	230,000(26.6)
4,800(199)	260,000(30.1)

2.2 전기비저항 및 바크하우젠노이즈 측정

4단자 전위차법(four point probe method)법으로 측정하였다. 이때 컴퓨터로 인터페이스되는 전류원(Keithley 203)을 이용하여 일정한 전류를 시험편에 공급하였으며 전압은 나노볼트미터(Keithley 203)를 사용하여 측정하였다. 시험편과 측정장비 사이의 연결은 전기노이즈를 최소화하

기 위해 절연된 전지비저항 측정용 케이블(Kethley)을 사용하였다. 전류는 측정 오차를 줄일 수 있도록 가능한 큰 값을 사용하고자 하였으며 ±1A를 걸어주었다. 전압 리드선의 간격 측정시의 오차는 전기비저항 값에 큰 영향을 미치기 때문에 단자 간격을 항상 일정하게 유지할 수 있는 전용 지그를 사용하였다. 또한 전기비저항 값이 시편과 접촉하는 측정 단자의 압력에도 영향을 받기 때문에 일정한 하중을 가해 시편에 접촉시켜 주었다. 시편은 가로, 세로, 두께가 각각 10x60x2mm 인 박판형으로 하였으며 상온에서 측정하였다.

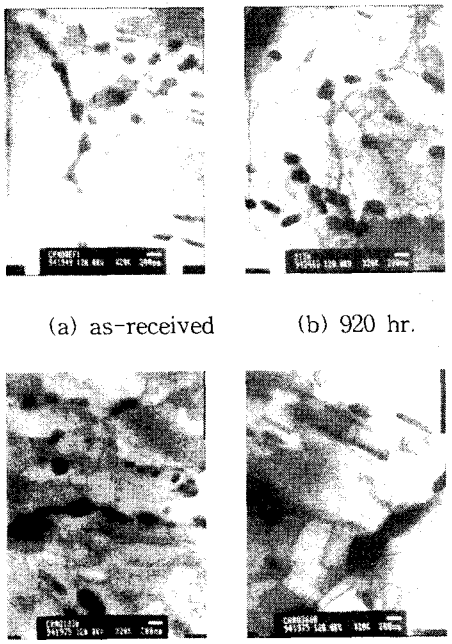
바크하우젠노이즈는 Stress Scan 장비를 사용하여 측정하였다. 각 열화 시간별로 외부 인가자기장에 따른 바크하우젠노이즈 시그널을 오실로스코프로 받은 후 RMS(root mean square)값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

3.1.1 탄화물의 형상 분석

Fig. 1은 열화 시간에 따른 탄화물의 변화를 보여주는 투과전자현미경 사진이며, 형태별로 볼 때 구형(globular), 막대형(rod), 침상(acicular)의 세 가지 형태의 탄화물을 관찰 할 수 있었다. 구형이나 막대형보다 미세한 다수의 침상 탄화물이 기지에 고르게 분포하고 있었다. 침상 탄화물은 크기가 막대형(평균등가크기 : 0.13㎛)이나 구형 탄화물(평균등가크기 : 0.11㎛)에 비해 훨씬 작기 때문에 동일한 배율(2만 배)에서 각 형상의 탄화물을 동시에 관찰하기는 어려웠다. 침상의 탄화물(평균등가크기 : 0.03㎛)을 분석하기 위해서 10만 배로 관찰을 하였으며, 그 형상은 막대형과 유사하였다. 또한 입계에 존재하는 탄화물은 주로 타원 형태가 많았다. 열화 시간이 증가함에 따라 탄화물이 조대화되며 점차 구상화가 진행되고 있다. 미세한 침상의 탄화물은 점차 수가 줄어들어 약 1000 시간 이후에는 거의 관찰할 수 없었다. 또한 입계 탄화물도 조대화가 되며 점차 합체가 되어가고 있다. 탄화물의 변화 경향을 보기 위해 탄화물의 평균등가크기, 입계탄화물의 면적을 정량화하여 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.



(a) as-received (b) 920 hr.

(c) 1800 hr. (d) 3700 hr.

Fig. 1 TEM micrographs showing the morphology of carbides with aging time

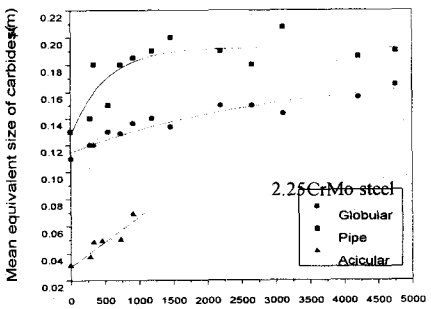


Fig. 2. Change of mean equivalent size with aging time

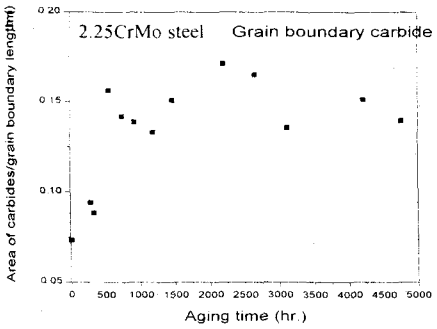
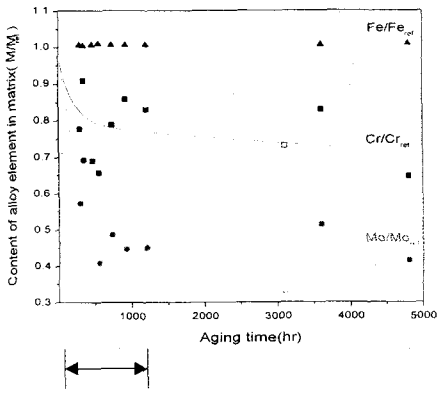


Fig. 3. Change of area of grain boundary carbides per unit grain boundary length

3.1.2 기지의 고용강화 원소 분석

열화 시간에 따른 기지내의 고용강화 원소의 함량 변화를 살펴보기 위해, 기지만을 선택적으로 용해시켜 기지에 존재하는 Cr과 Mo의 양을 분석하였다. Mo의 총함량은 약 0.97%이며, 이중 0.65%(전체 Mo 함량의 67%)가 기지 내에 고용되어 있으며 나머지 0.32%는 탄화물을 형성하고 있었다. 열화 시간이 증가함에 따라 기지 내에 고용되어 있던 Mo의 함량은 0.27%까지 감소하는 경향을 보였다. Cr의 총함량은 2.27%이며, 이중 1.37%(전체 Cr 함량의 60%)가 기지내에 고용되어 있으며 나머지 0.9%는 탄화물을 형성하고 있다. 열화 시간이 증에 따라 기지내에 고용되어 있던 Cr의 함량은 0.89%까지 감소하는 경향을 보였다. Fig .4는 열화에 따른 고용강화 원소의 상대적 변화 경향을 보기 위해 각 시편에서의 고용강화 원소의 함량을 as-received 시편에서의 함량으로 규격화하여(normalize) 나타낸 것이다. 열화 시간이 증가함에 따라 기지내의 Mo의 양은 급격히 감소한 후 약 1000 시간 이후에는 포화되는 경향을 보인다. 또한 Cr 양도 열화 초반부에 감소되는 경향을 보였으나, 그 양은 Mo의 감소량에 비해 상대적으로 적었다. 기지로부터 빠져나온 Mo는 Mo를 많이 함유한 탄화물인 M_6C 탄화물을 형성한다. 또한 M_6C 탄화물은 연성-취성 천이온도를 증가시키는 직접적인 원인으로 알려져 있다. 따라서 기지내의 Mo의 고갈은 M_6C 탄화물의 증가를 초래하며 이로 인한 취화(연성-취성 천이온도의 증가)가 유발된다고 할 수 있다.



Depletion of solid solution element in matrix

Open circle : result of Biss etc
1Cr0.5Mo steel
serviced for 20 yrs at 524 °C

Fig. 4 Change of electrical resistivity with aging time

3.2 기계적 성질

Fig. 5는 열화 시간에 따른 인장강도의 변화 경향을 보여주고 있다. 경도는 920 시간까지는 비교적 급격하게 감소하다 그 이후에는 완만하게 감소하는 경향을 보이고 있다. 920 시간까지의 급격한 강도 저하는 침상 M_2C 탄화물의 소멸, 기지에 고용된 Mo의 고갈에 의한 것으로 생각된다. 그리고 후반부의 완만한 감소는 주로 구상 탄화물의 조대화 때문인 것으로 생각된다.

샤르피 충격시험을 통해 DBTT 값을 구하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. As-received 시편의 DBTT 값은 -47℃ 이었으며 920 시간까지는 급격히 천이온도가 증가하다 이후에는 더 이상 증가하지 않은 경향을 나타내었다. 또한 4800 시간 동안 열화된 시편의 하부에너지(-196℃ 파단 시편)에 해당되는 시편의 충격 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 입내벽개파괴의 경향을 보여주고 있었다. 이는 입계가 취약화되지 않았음을 의미하며 또한 간접적으로 입계 편석에 의한 템퍼 취성은 나타나고 있지 않음을 의미하는 것이다.

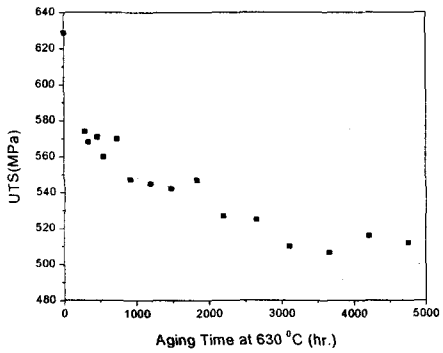


Fig. 5. Change of UTS with aging time

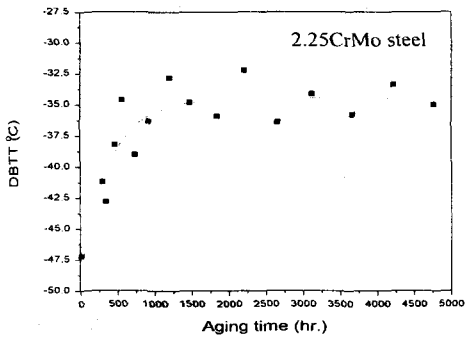


Fig. 6. Change of DBTT with aging time

3.3. 전기비저항 및 바크하우젠노이즈의 변화

Fig. 7은 열화 시간에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 비손상재의 전기비저항은 27.5 $\mu\Omega$cm 이었으며, 열화 시간이 증가함에 따라 약 1000시간까지 급격히 감소 후 이후에는 포화되는 경향을 보인다. 전기비저항은 전도전자의 산란에 의한 것으로 격자진동(phonon scattering), 불순물, 격자변형 등에 의한 영향을 받는다. 특히 미세조직적으로 볼 때 고용강화 원소, 침입형원자 등이 전기비저항에 가장 크게 영향을 미친다. 이상에서 언급한 2.25Cr-1Mo 강의 열화에 따른 주요 미세조직의 변화는 탄화물의 조대화와 기지의 고용강화 원소의 고갈이다. 용질 원자에 의한 전도전자의 산란효과가 석출물에 이한 산란효과 보다 훨씬 크기 때문에 전기비저항은 고용원소의 농도에 큰 영향을 받는다고 할 수 있다.

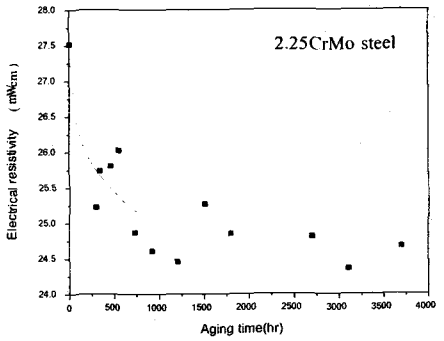


Fig. 7. Change of electrical resistivity with aging time

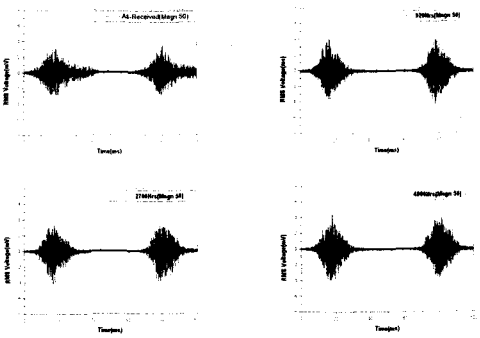


Fig 8. Magnetic Barkhausen noise signal with aging time

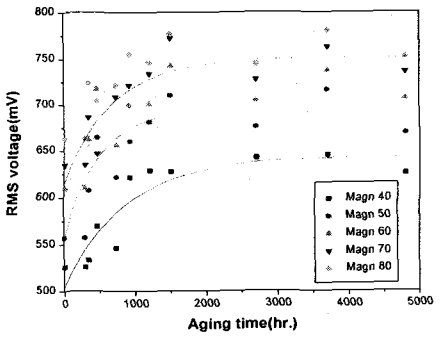


Fig 9. Change of Barkhausen noise(RMS voltage) with aging time

Fig. 8은 대표적인 바크하우젠노이즈 시그널을 보여주고 있다. 이로부터 바크하우젠노이즈 값(RMS voltage)을 구하였으며 이를 Fig. 9에 나타내었다. 노이즈 값은 열화 시간이 증가함에 따라 급격히 증가 후 포화되는 경향을 보인다. 이는 열화 초반부에 침상 탄화물의 소멸로 인해 자구의 이동을 방해하는 효과가 줄어듦으로써 나타나는 현상으로 생각된다.

4. 결론

1. 열화 시간의 증가에 따라 탄화물이 조대화되며 구상화되고 있음을 확인하였으며, 미세한 침상의 탄화물은 약 1000 시간 이후에는 거의 소멸되었다.

2. 열화재의 충격 파면 관찰 결과 입내 벽개파괴의 양상을 띠었으며 이로부터 입계편석에 의한 템퍼취성은 나타나고 있지 않음을 알 수 있다. 또한 열화 시간이 증가함에 따라 인장강도는 지속적으로 감소하였으나 연성-취성천이온도는 증가후 포화되는 경향을 보였다.

3. 전기비저항은 열화 초반부에는 급격히 감소 후 포화되는 경향을 보였으며 연성-취성천이온도와 좋은 상관관계를 나타내었다. 또한 이는 기지의 고용강화 원소의 고갈에 의한 것으로 생각된다.

4. 바크하우젠노이즈 값은 열화 초반부에 급격히 증가 후 포화되는 경향을 보였다.

후기

본 연구는 1999년도 한국과학재단의 특정기초연구비 지원(과제번호:1999-2-301-009-3)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

(1) N. S. Cheruvu, 1989, " Degradation of Mechanical Properties of Cr-Mo-V and 2.25Cr-1Mo Steel Components After Long-Term Service at Elevated Temperatures" Metall. Trans., 20A, pp. 87-97

(2) Z. Qu and K. H. Kuo, 1981, "Embrittlement of 2.25CrMoV Steel Bolts After Long Exposure at 540℃", Metall. Trans., 12A, pp. 1333-1337

(3) U. Stigh, 1987, " Influence of Damage on Ultrasonic Velocity and Strength-Analysis and Experiments", Engineering Fracture Mechanics, Vol. 28, No. 1, pp. 1-12

(4) P. Kalyanasundaram, M. Paul, B. Raj and W. Arnold, 1996, "Characterization of Creep and Fatigue Damage Using Laser Generated Ultrasound", Proceeding of 14th WCNDT, pp. 2243-2246

(5) 변재원, 2001, "고온 열화 손상된 니켈기 초내열합금과 2.25CrMo 강의 미세조직 및 기계적 성질에 대한 비파괴평가", 고려대학교 박사학위논문

(6) 변재원, 권숙인, 박은수, 박익근, 2001, "인공열화 열처리된 2.25CrMo 강의 미세조직 변화에 대한 초음파 비파괴평가", 한국열처리공학회지, Vol. 14, No. 2, pp. 110-117

(7) 남 승훈, 유 광민, 김 엄기, 1998, "전기비저항을 이용한 1Cr-1Mo-0.25V강의 인성열화도 평가", 한국비파괴검사학회, Vol. 18, No. 1, pp. 10-16

(8) 석 창성, 김 동중, 배 봉국, 2000 "전기비저항법을 이용한 재료열화 평가", 대한기계학회논문집 A권, 제 24권, 제 12호, pp. 2995-3002

(9) R. Ranjan and P. B. Thompson, 1987, "A study on the effect of dislocation on the magnetic NDE methods", Journal of Applied physics, Vol. 61, No. 8, pp. 3196-3198

(10) 유 효선, 송 문상, 송 기욱, 류 대영, 2000, "전기화학적 양극분극시험에 의한 고온 설비부재의 열화손상 평가", 대한기계학회논문집 A권, 제 24권, 제 6호, pp. 1398-1407