

## 12%Cr강 인성열화도의 전기화학적 평가법에 대한 연구(II)

김창희\*·서현욱\*\*·윤기봉\*\*\*·박기성\*\*\*\*·김승태\*\*\*\*

### A Study on Electrochemical Evaluation Method of Toughness Degradation for 12%Cr Steel (II)

Changhui Kim., Hyunuk Seo., Kee-Bong Yoon.,  
Ki-sung Park. and Seoung-Tae Kim.

**Key Words:** 12%Cr Steel(12크롬강), Turbine Blade(터빈블레이드), Material Degradation(재질 열화), Electrochemical Polarization(전기화학분극)

#### Abstract

Fossil power plants operated in high temperature condition are composed of components such as turbine, boiler, and piping system. Among these components, turbine blades made with 12%Cr steel operate at a temperature above 500°C. Due to the long term service, turbine blades experience material degradation manifested by change in mechanical and microstructural properties. The need to make life assessment and to evaluate material degradation of turbine blade is strongly required but in reality, there is a lack of knowledge in defining failure mechanism and fundamental data for this component. Therefore, in making life assessment of turbine blade, evaluation of material degradation must be a priority. For this purpose, evaluation of toughness degradation is very important.

The major cause of toughness degradation in 12Cr turbine blade is reported to be critical corrosion pitting induced by segregation of impurity elements(P etc.), coarsening of carbide, and corrosion, but the of materials for in-service application.

In this study, the purpose of research is focused on evaluating toughness degradation with respect to operation time for 12%Cr steel turbine blade under high temperature steam environment and quantitatively detecting the degradation properties which is the cause of toughness degradation by means of non-destructive method, electrochemical polarization.

#### 1. 서론

화력발전설비의 고온·고응력 부위인 고압(HP)·중압(IP) 터빈의 주요 부재인 터빈 블레이드의 입구측은 그 운전환경이 매우 가혹하여 심각한 재질열화 환경에 노출되어 있다.

터빈 블레이드의 주종을 이루는 12%Cr강의 주된 재질열화 현상은 불순물 원소 특히 인(P) 등

의 입계편석, Cr탄화물의 석출 및 성장에 의한 취화(Embrittlement)에 기인한다. 이러한 미세조직의 변화는 재료의 기계적 성질 뿐 아니라 전기·화학적 성질, 전기·자기적 성질도 함께 변화시키므로<sup>(2)</sup> 이에 기초해 선행연구에서는 파괴시험인 충격시험(CVN), 준비파괴 시험인 전기화학적 분극시험(ECP)을 수행하여 재질 취화도 특성 분석을 실시, 상호관계를 통한 열화 평가방법을 제시하였다.

본 연구에서는 추가된 모의 열화 시험편에 대한 전기화학 분극시험과 충격시험을 통하여 선행 연구에서 제시한 재질열화의 평가방법을 보완하고 그 타당성을 입증하고자 하였다.

중양대학교 대학원 기계공학부

\*\* 효성중공업(주)

\*\*\* 중양대학교 기계공학부

\*\*\*\* 한전기공(주)

## 2. 시험재 및 실험절차

### 2.1 시험재 및 모의열화재 제작

#### 2.2.1 시험재

본 연구에서는 선행연구에서와 같은 12%Cr강인 AISI 410 강을 사용하였으며 그 화학적 조성 및 기계적 성질을 Table 1에 나타내었다.

공시재 역시 선행연구 시험재에서와 같이 열간 압연(hot-rolling) 제조 후, 풀림(annealing) 열처리된 판재로서 그 미세조직은 Fig.1과 같다.

미세조직 사진에서 알 수 있듯이 본 재료는 일반 12%Cr강에서 볼 수 있는  $M_{23}C_6$  탄화물이 불규칙적으로 널리 분포된 페라이트 구조를 이루고 있다. 실기 블레이드재는 열처리를 거쳐 템퍼링된 마르텐사이트(tempered martensite)재로 제작하여 사용하므로 Fig3와 같이 열처리를 행하여 실기 블레이드와 동일한 미세조직과 경도를 갖도록 하였다. 열처리를 통해 블레이드 신재로 설정한 시험재의 미세조직 사진은 Fig2에 나타나 있다.

Table.1 Chemical Composition and Mechanical Properties

Chemical Composition (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti
0.14	0.39	0.47	0.021	0.004	0.28	11.67	0.09	0.003

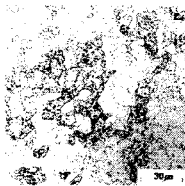


Fig.1 Microstructure of Hot-rolled annealed materials (AISI410 Steel)

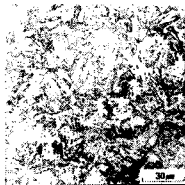


Fig.2 Microstructure of AISI 410 Steel after Quenching and Tempering Heat Treatment

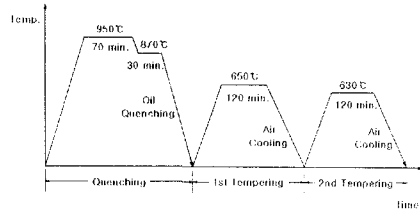


Fig.3 Heat-treatment Cycle to make Tempered Martensite structure for AISI 410 Steel

#### 2.2.2 모의열화재 제작

선행 연구결과를 보완하기 위하여 단계별 모의열화재를 추가로 제작하였다. 본 연구에서는 선행연구에서와 같이 가속열처리 후 등온노화법을 택하여 모의열화재를 제작하였다. 선행연구에서와 같은 온도인 700°C로 가속열처리한 추가단계 열화재와, 블레이드 온도조건(538°C)에 더 가까운 630°C로 가속열처리한 열화재를 추가하였다.

등온노화법의 온도조건은 공시재의 항온변태곡선<sup>(3,4)</sup>을 참조하였으며 시간조건은 Abdel-Latif가 제안한 방법<sup>(5,6)</sup>에 의거하여 산정하였다. 이와 같은 방법에 의해 추가제작된 단계별 모의열화재는 Table 2에 나타낸 바와 같다.

Table.2 Estimated simulation time to the isothermal aging heat treatment

Material	Previous Research	Aging time (hr)	Simulated time at 538°C(hr)
Quenching & Isothermal Aging at 700°C		0	0
		3	2.491
		11	9.143
		30	25.072
		73	60.674
		83	68.490
		107	88.934
		136	112.905
		153	127.018
		173	143.622
Quenching & Isothermal Aging at 630°C		289	239.924
		88	5.402
		202	12.319
		425	26.008
		904	55.278
		1,833	112.036

## 2.2 충격 시험

도의 열화를 통해 제작된 단계별 열화재에 대해 연성-천성 천이거동의 변화를 측정함으로써 인성적 하량을 평가하기 위해 충격시험을 실시하였다.

시험편의 채취는 압연방향을 기준으로 하여 행하였으며, 추가된 각 열화단계 시험편에 대해 14~16개의 시험편을 채취하여 실험을 실시하였다. 시험편의 크기는 기존 시험편 크기인  $55 \times 10 \times 10$ (mm)으로 하였으며, 저온실험의 경우에는 알콜과 이소펜탄, 냉매인 액체질소를, 고온실험의 경우에는 고온조(high temperature tub)를 이용하여 온도를 조절하였다. 시험편은 약 15분간 침적시켜 충분한 온도를 유지시킨 후 대기중의 노출시간이 5초 이내가 되도록 실험을 수행하였다.

실험에는 TiniusOlsen사의 Model-84 Universal Impact Tester for Metal를 사용하였으며, 이 시험기는 U-type으로서 해머 중량은 27.29kgf, 유효충격반경은 900.1mm, 시험기용량은 41.6kgf-m이다.

## 2.3 전기화학적 분극시험

12%Cr강의 탄화물 유기취화를 유발하게 되는 원인이 되는 특징의 석출물, 편석역, 혹은 부식출태등만을 각각 선택적, 우선적으로 용해시켜 그 용해 반응량을 정량 계측함으로써 손상을 검출·평가하는 방법으로 전기화학적 분극법<sup>(2)</sup>을 이용하였다. 추가로 제작된 단계별 열화재의  $M_{23}C_6$  탄화물의 조대화를 정량적으로 평가함으로써 제철의 열화특성 평가방법을 보완하고자 하였다.

측정에 이용된 장치의 개략도를 Fig.4에 나타내었다. 계측장치는 정전위기(potentiostat)를 포함한 Portable 컴퓨터와 전해셀, 전극 등으로 구성되었으며, 시험편과 전극 사이에 흐르는 전위의 변화를 측정하기 위한 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 기준전극의 내부용액이 전해액으로 흘러들어가는 것을 방지하기 위해 salt bridge를 사용하였으며, 보조전극으로는 탄소전극을 사용하였다.

전해액으로는 5% 아세트산(acetic acid) 수용액이며 1차 증류수에 질량비 5%의 아세트산을 첨가하여 사용하였다. 아세트산 수용액은 다소 부식성은 약하지만 스테인레스 강외의 고온 및 저온 부재에 사용시 손상을 거의 입히지 않는다는 장점이 있다. 시험편은  $12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 5\text{mm}(t)$ 의 크기

로 채취하였으며, 뒷면에 리드선을 연결하고 시험표면을 제외한 나머지 부분을 에폭시수지로 피복하여 제작하였다. 이때 절삭, 납땜 등에 의한 열영향 혹은 소성변형의 영향이 없는 표면을 시험면으로 사용하였고, 600grit까지 습식 연마한 후에 다이아몬드 연마제(diamond paste)를 이용해  $1\mu\text{m}$ 까지 경면 연마하였다. 실험시 발생할 우려가 있는 틈부식(crevise corrosion)을 방지하기 위해 시험면적 이외의 부분은 내약품성의 절연성 도료로 피복을 하였으며, 시험 면적은  $0.4 \sim 1.0\text{cm}^2$ 을 원칙으로 하였다. 분극 시험시 시험용액에 시험편을 완전히 침적시킨 후 용액의 안정을 위해 5분 정도 유지한 다음  $1\text{mV}/\text{sec}$ 의 전위소인속도(Scan rate)로  $-600\text{mV}$ 에서  $1700\text{mV}$ 까지 양극분극(anode polarization)을 실시하면서 전류밀도의 변화추이를 측정하였다. 온도는  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 하였으며, 이를 유지하기 위해 가열테이프(heating tape)를 이용하였다.

분극 곡선에서 부동태 피막 형성을 나타내는 전위영역을 지나 재활성화되는 영역의 전류밀도 피크치인  $I_p$ 와 부동태 전류밀도인  $I_{PASS}$ 를 선정하고, 전류밀도 피크치에서 부동태 전류밀도값을 뺀  $\Delta I_p(I_p - I_{PASS})$ 를 측정하여  $\Delta I_p$ 를 열화 평가를 위한 파라미터로 이용하였다.

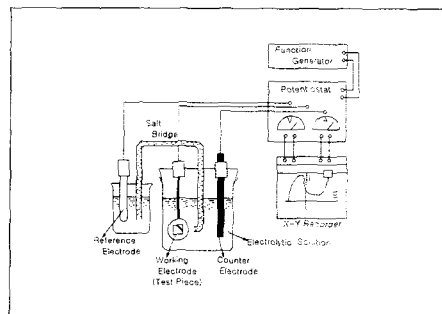


Fig.4 Curve Measurement System

## 3장 실험결과 및 고찰

### 3.1 충격시험 결과

Fig.5은 추가된 각각의 열화단계에 따라 얻어진 Charpy 충격곡선 선도이다.

충격곡선 선도는 Sigmoidal 4-parameter 모델을

기준으로 작성<sup>(7)</sup>하였으며, 연성-취성 파면양상 천이온도(FATT)는 상부에너지(upper shelf energy)값과 하부에너지(lower shelf energy)값의 평균에 해당하는 값의 온도로 정의하였다. 재료의 인성 열화도는 파면양상 천이온도의 고온측으로의 상승량( $\Delta$ FATT)으로 정의하였고 이를 Table 3에 보였다.

선행연구에서 측정했던 FATT 및  $\Delta$ FATT와 함께 열화단계에 따른 충격특성 변화를 살펴보면 열화시간이 길어질수록  $\Delta$ FATT가 증가함을 확인할 수 있다.(Fig.6) 즉, 열화시간이 증가할수록 충격특성이 감소한다는 선행연구를 뒷받침하고 있다. 열화시간 107hr에서의 급격한 FATT 증가는  $\Delta$ FATT의 전반적인 추이를 따르지 않는 것으로 보아, 조대화된 탄화물의 분포가 매우 불규칙적인 열화시간대로 예측해 볼 수 있다.

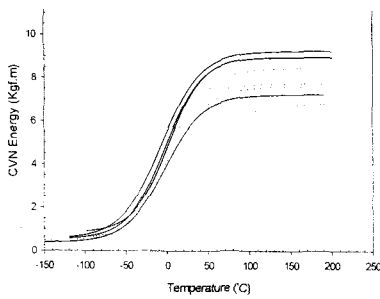


Fig.5 Result of Charpy Impact Test

Table 3 Result of the CVN Impact Test

Material condition	FATT (°C)	$\Delta$ FATT (°C)
Quenching Tempering.QTV	0	0
Isothermal aging material for 11hr at 700°C.QT1-136	-2.86	3.64
Isothermal aging material for 11hr at 700°C.QT1-173	0.97	7.47
Isothermal aging material for 73hr at 700°C.QT1-203	2	8.5
Isothermal aging material for 107hr at 700°C.QT1-289	3.52	10.02

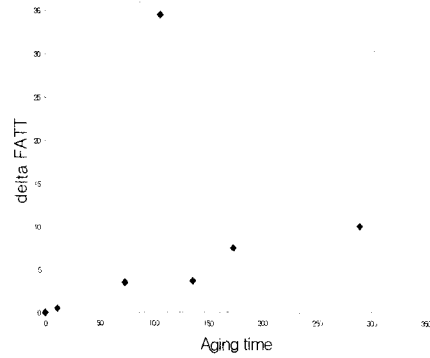


Fig.6 Aging Time vs  $\Delta$ FATT

### 3.2 분극시험 결과

12%Cr강의 추가 열화제에 대해 측정된 분극곡선을 Fig.7에 나타내었다. 그림을 보면 약 -467mV 영역에서 자연전위가 존재함을 알 수 있고, 대략 -346mV 영역에서 1차 피크가 발생함을 알 수 있다. 그 이상으로 전위를 증가시키에 따라 전류밀도는 감소하다가 부동태 영역에 이르게 되고 약 1200mV 영역에서 2차 피크가 나타남을 알 수 있다. 이 2차 피크에 해당하는 전류밀도 값을  $I_p$ 값으로 정하고 전기화학적 분극시험의 인자중 하나로 택하였다. 또 다른 인자인  $\Delta I_p$ 는  $I_p$ 값과 부동태 영역의 전류밀도 값의 차로 정하였다.

부동태화 이후에 나타나는 2차 피크의 전류밀도 값인  $I_p$ 는 시료내의 특정 탄화물의 양과 직접적인 상관관계를 갖는 것으로 연구·보고<sup>(1,2,8)</sup>되어지고 있다.

Fig.8은 신재와 동일한 조건하에서 수행된 단계별로 제작된 열화제에 대한 각각의 분극곡선을 나타낸 것이다. 열화정도에 관계없이 분극곡선은 비슷한 양상을 띄고 나타났으나, 부동태화 전류밀도 및 1차·2차 피크의 전류밀도 값은 다르게 나타남을 알 수 있다.

특히 2차 피크를 지난 곡선이 재부동태화 되는 영역에서 열화 단계별로 전류밀도 차이가 가장 많이 나타남을 주목하고, 재부동태 최저 전류밀도( $P_2$ )와 2차피크 전류밀도값과의 비의 변화를 도식화해 보았다.(Fig.9) 그 결과  $\Delta I_p/P_2$ 의 변화와는 달리 열화가 증가할수록  $\Delta I_p/P_2$ 의 변화는 감소하며 열화단계별 차이가 뚜렷함을 알 수 있다.

이는  $\Delta I_p$ 의 변화가 탄화물의 용해량에 의해

일어나는 변화라면,  $\Delta I_p/P_2$ 의 변화는 재부동태막을 형성할 때 탄화물로 석출되지 않고 남아서 피막형성에 관여하는 Cr의 양에 따른 변화가 아닌가 사료된다. 따라서  $\Delta I_p$ 와 더불어  $\Delta I_p/P_2$ 도 열화정도를 평가할 수 있는 분극 인자로의 가능성을 제시하였다.

Fig.8과 Fig.9는 열화시간에 따른  $\Delta I_p$ 와  $\Delta I_p/P_2$ 를 그래프로 나타낸 것이며, 이 선도를 살펴보면 열화시간의 증가에 따라  $\Delta I_p$ 값은 증가하며  $\Delta I_p/P_2$ 값은 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 점으로 미루어 볼 때 5wt.% 아세트산 수용액은 터빈 블레이드 재료인 12%Cr 강의 Cr 탄화물의 선택적 용해를 통해 조대화에 의한 재질열화를 평가하는데 적합한 수용액이라 할 수 있으며, 12%Cr강 내의 Cr량의 변화를 측정을 통한 방법으로의 사용 가능성도 보여 준다.

본 연구에서는 보다 많은 단계적 열화재에 대해 분극측정을 실시, 재질열화가 진행될수록  $\Delta I_p$ 값이 증가함을 확인하였으며, 데이터 해석을 통해  $\Delta I_p/P_2$ 라는 새로운 파라미터의 가능성을 제시하였다.

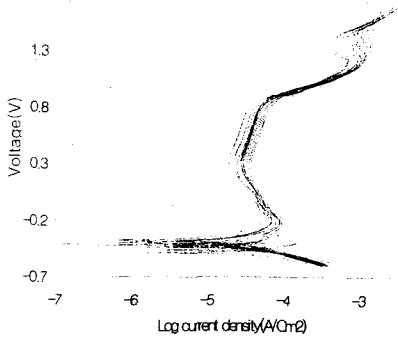


Fig.7 Polarization curves

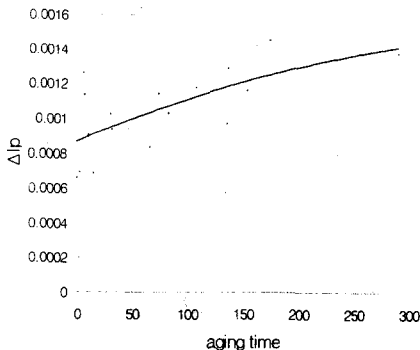


Fig.8 Variation of parameter  $\Delta I_p$

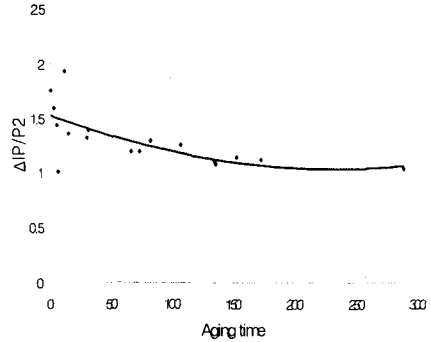


Fig.9 Variation of parameter  $\Delta I_p/P_2$

### 3.3 분극특성에 의한 인성열화도의 예측

이상의 실험결과들을 종합해 보면 고온에서 장시간 사용하여 재질열화가 심화된 재료일수록 탄화물의 형성 및 조대화가 많이 이루어져 있음을 알 수 있고, 이에 따라 경도값이 저하되며 FATT가 상승하여 인성저하가 유발되는 등 기계적 성질이 저하됨을 알 수 있다. 또한 분극시험에 의해 측정된  $\Delta I_p$ 값은 열화에 따라 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 전기화학적 분극특성과 인성저하 및 경도저하 사이에는 상관관계가 성립함을 알 수 있다. 따라서 이를 이용하여 탄화물의 석출 및 성장으로 인해 유발되는 재질열화에 따른 인성저하량을 추정할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 현장에서의 추가적인 데이터를 축적하여 이를 정량화 함으로써 실기 부재에 대한 전기화학적 분극법을 이용한 비파괴적 인성저하 평가를 통한 수명진단도 가능할 것으로 생각된다.

## 4. 결론

화력발전소의 터빈블레이드 재료를 대상으로 전기화학적 분극법을 통하여 재질 열화에 의한 인성저하량을 평가할 수 있는 기법을 보완하고 그 타당성을 입증하고자 하였다. 이를 위해 실험실적 모의 열화재를 추가적으로 제작하고 이에 대해 충격시험에 의한 인성저하량의 측정 및 전기화학적 분극시험을 추가적으로 행하였고 얻어진 결과들의 상관관계로 선행연구의 결과를 보완하였다.

이상을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있

었다.

가. 열화 정도에 따라 미세조직은 변화하고 Cr-rich형 탄화물인  $M_{23}C_6$ 가 생성·성장하며, 그에 따라 경도값이 저하된다. 이러한 사실을 바탕으로, 전기화학적 분극법을 통해 탄화물의 양 및 크기를 규명하여 재질의 열화정도를 평가함이 타당한 것으로 사료되었다.

나. Charpy 충격시험을 추가로 수행한 결과 열화 시간의 증가에 따라 재질열화 평가의 척도인  $\Delta FATT$ 가 계속해서 증가함을 볼 수 있었으며, 열화 정도에 따라 인성이 저하됨을 확인할 수 있었다.

다. 12%Cr 강의 탄화물 조대화에 의한 열화를 전기화학적 분극법으로 평가하기 위해 5wt.% 아세트산 수용액을 전해액으로 사용함이 타당함을 확인하였다. 또한 이를 이용하여 개측한 분극곡선의  $\Delta I_p$  파라미터는 열화정도를 평가하는데 적절한 인자임을 확인할 수 있었으며,  $\Delta I_p$ 와 더불어  $\Delta I_p/P_2$ 라는 새로운 인자를 제시하였다.

라. 전기화학적 특성치인  $\Delta I_p$  파라미터는 열화 정도에 따른 경도값이나  $\Delta FATT$ 의 변화와 상관관계를 가짐을 보였으며, 이로부터  $\Delta I_p$ 의 측정만으로 터빈 블레이드의 경년적 재질열화를 비파괴적으로 예측하는 것이 가능함을 제시하였다.

## 후기

본 연구는 한전기공(주)의 기술개발원에서 연구비를 지원하여 수행되어진 연구입니다. 연구비 및 연구에 많은 지원과 도움을 아끼지 않으신 김승태 박사님, 박기성 박사님, 전채홍 박사님, 그리고 그 외 도움을 주신 많은 분들께 감사드립니다.

## 참고문헌

- (1) "Non-Destructive Evaluation of Materials Degradation During Service Operation by means of Electro-Chemical Method", T. Shoji, H. Takahashi, 1986, Rep. Res. Inst. Strength & Fracture of Materials, Tohoku Univ., Vol.19, pp. 23~40

- (2) "耐熱部材の經年的材料損傷とその電氣化學的非破壞計測·評價手法の開發に開發する研究", Watanabe Yutaka, 平成 3年, Tohoku Univ. 박사학위논문
- (3) "스테인레스강 연감", 1992, 세화출판사
- (4) "Structure and Properties of Engineering Alloys", 2nd Ed., by Smith, McGraw-Hill
- (5) "Effect of Microstructural Degradation on Creep Life Prediction of 2-1/4Cr-1Mo steel", Abdel-Latif. A.M, Corbett. S.M., Sidey. D. and Taplin D.M.R., 1981, Fifth Canadian Conference on Fracture, pp. 1613~1620
- (6) Metal Science Vol.16 Abdel-Latif. A.M, Corbett. S.M., Taplin D. M.R., 1982, pp. 90~96
- (7) "Curve Fitting Impact Test Data : A Statistical Procedure", W. Oldfield, 1975, ASTM Standardization News, pp. 24~29
- (8) "Nondestructive, Evaluation of Material Degradation for Austenitic Stainless Steel by Means of Electro-Chemical Method" Takashi Matusita, Tetsuo Shoji, Yoshihisa Saito, 1990, JSME, Vol. 39, No.446, pp. 1596~1601