

## 초음파에 의한 열분해관의 침탄열화도 진단

김창곤\*, 김상태\*\*, 조정식\*\*\*

\* 영남대학교 대학원

\*\* 영남대학교 기계공학과

\*\*\* 한국기계연구원

초 록 비파괴검사법으로 잘 알려진 초음파법은 실제 현장적용에서 재료열화 손상을 평가하는데 주로 사용되고 있다. 그런데, 이 방법은 단지 튜브에 발생하는 균열의 크기와 두께 손실을 측정하는데 국한되어 사용되었다. 따라서 본 연구는 침탄열화된 재료의 손상평가에 초음파기술의 적용성을 조사하고, 초음파 특징과 침탄열화도 사이의 상호관계를 규명하는데 있다. 본 시편은 석유화학공장의 열분해관으로 널리 사용되는 재료인 HK-40 (25Cr-20Ni-0.4C) 주조관을 선택하여 침탄처리후 최소화된 시편크기 40×20×6.3mm로 제작하였다. 침탄처리는 1200℃에서 고체침탄법을 적용하였다. 마이크로 비커스 경도시험에서 경도치는 탄화 석출물에 의해 표면에서 크게 증가하였다. 초음파 시험에서 종파속도는 침탄 깊이의 증가에 따라 증가하였으며, 비침탄제와 336 시간 침탄된 시편의 평균속도는 5MHz에서 각각 5,755 m/s, 5,840 m/s 값을 나타내고 있다. 이러한 연구결과를 바탕으로, 초음파 속도변화 특성을 이용한 침탄열화도 평가에 매우 유용한 방법으로 활용할 수 있을 것이다.

### 1. 서론

고온 고압하에서 사용되는 석유화학 플랜트, 발전 설비 등 거대설비 장치들의 내열구조부재는 가동시간의 증가에 따른 재료의 미세조직 변화에 의해 우수한 재질특성이 저하하는 경년열화 현상이 나타난다. 이러한 재질열화 현상은 부재의 사용온도, 사용시간, 부식환경 그리고 불규칙적인 부하변동 등에 의해 지배되는 것으로, 크게 응력이 원인이 되어 일어나는 기계적인 열화와 열적 활성화에 의해 일어나는 재질열화로 대별된다. 이 중, 기계적인 열화손상에는 크리프손상이나 피로손상의 누적에 의한 공동의 생성과 결합 등이 있으며, 재질열화 손상으로는 탄화물이나 금속간 화합물의 생성과 조대화 그리고

불순물 원소의 입계편석 등에 의한 연화 또는 취화 등을 들 수 있다.

고온설비부재의 경년열화 손상평가에 주로 이용되고 있는 경도법, 레프리카법, 전기저항법 등은 측정범위가 매우 제한적이고, 시험결과 도출에 많은 시간과 비용이 요구되며, 측정변수의 해석이 어려워 시험결과에 대한 신뢰성이 낮아 현장 적용의 어려움이 수반되고 있다. 따라서 비파괴평가 기법으로 간편한 측정, 높은 측정감도, 측정결과 도출의 신속성 및 신뢰성 향상의 점에서 무한한 잠재력을 가지고 있는 초음파를 이용한 재질열화평가법이 강력히 요구되고 있다.

현재 초음파 평가기법을 도입한 경년열화평가는 고온 고압 상태에서 발생하는 크리프 결합결출<sup>1,2)</sup>에

만 주로 한정되어 있고, 이와 같은 설비부재 강관에서 침탄에 의한 재질열화의 정량적 평가에 관한 연구보고는 극히 찾아보기 힘든 실정이다.

실제 열분해관내에서는 크래킹 반응시 내부 혼합 가스의 온도가 890℃까지 이르는 흡열반응이므로 강관의 내부 표면온도는 최고 1050℃까지 이르게 되고, 이때 높은 탄소 활동도와 비평형반응 특징으로 강관 내면에는 심한 침탄이 일어나게 되어 강관의 사용수명을 좌우하는 중요한 열화요인으로 작용<sup>3, 4)</sup>한다. 이에 본 연구에서는 이들 환경적 인자에 의해 발생하는 침탄을 비파괴적 방법으로 측정<sup>5, 8)</sup>하기 위하여 시간별로 고체침탄시킨 시편으로 나누어 초음파속도측정, 조직관찰, 탄소증가량분석법 등의 측정 방법을 이용하였으며, 결론적으로 침탄정도에 따른 초음파속도변화 성질을 이용한 열분해관의 재질열화 평가의 적용성 여부 및 평가기술의 타당성에 대해 연구하고자 한다.

## 2. 시편과 실험 방법

### 2.1. 시편 제작

본 연구를 위하여 선정된 재료는 고온 내열합금인 HK-40으로써, 원심주조로 제작된 Kubota Steel Co의 상업용 소재로 화학적 조성은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical composition of HK-40(wt%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Nb	W	Mo	Fe
0.4	Max 1.5	Max 1.5	25	20	-	-	-	Max 0.5	bal.

초음파속도측정, 탄소증가량 분석, Hv측정, 조직관찰용 시편들을 구분하여 준비하였으며, 형상은 직육면체로 40×25×6.3mm의 크기로 가공하였으며, 침탄처리후 표면에 남아있는 산화물의 제거를 위하여 표면조도를 20s 정도로 하였다. 각각의 시편에 대해 고체침탄법으로 침탄처리를 하였으며, 가공된 시편을 용량 100ml의 알루미늄 도자기내에 입상 고체침탄제(BaCO<sub>3</sub>: 흑연 = 3:7)와 함께 충전시켜 전기로속에서 실험온도까지 가열하였다. 시편의 한면만을 침탄시키기 위하여 유효이형제(boron nitride)를

바르고 알루미늄 분말에 시편을 묻었다. 고체침탄시 산소분압을 고려하였으며, 실험온도는 침탄열역학 데이터에서 침탄이 활발하게 일어나는 1200℃의 온도로 설정하였다. 시편은 침탄유지 시간을 다르게 하였으며, 가열시간에 따른 침탄제의 감소방지와 침탄 포텐셜변화를 줄이기 위하여 매 45시간마다 침탄제를 보충하였다. 이때 침탄깊이  $\zeta$ 와 시간  $t$ 를 결정하기 위해서, 아래의 식을 참고<sup>9)</sup>하였다.

$$\zeta^2 = 2kt = 2 \frac{\epsilon D_c C_c}{\nu_{eff} C_M} t$$

- 단,  $D_c$  : 탄소의 확산계수,  $C_c$  : 탄소의 용해도
- $\epsilon$  : 석출에 의한 탄소확산 저해요인
- $\nu_{eff}$  : 탄화물내 탄소와 금속간의 유효화학량론(effective stoichiometry)
- $C_M$  : 탄화물 형성에 참여하는 금속의 농도

### 2.2. 침탄 깊이 측정

#### 2.2.1. 거시적 및 미시적 컬러 에칭법

거시적 및 미시적 조직관찰은 시편의 단면을 연마지와 알루미늄 가루를 이용하여 순차적으로 1μm까지 연마한 후 Modified Murakami 시약 (100mg K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 100mg KOH, 100ml 물)으로 40℃에서 2~3분 동안 부식시켰다. 알코올로 표면을 깨끗이 씻어 건조기로 건조시키면 침탄부와 비침탄부와외관상 색상변화로 경계층을 구별할 수 있는데, 내면 침탄층은 짙은 황색색으로 부식되어 상대적으로 부식되지 않은 비침탄층과의 경계가 분명하게 나타나게 된다. 광학현미경을 이용하여 이들 경계층을 확대하여 보면 옅은 초록색을 나타내는 탄화물 석출이 없는 PFZ(precipitates free zone)을 볼 수 있는데, 이 영역을 기준으로 침탄층 두께를 설정하였다.

#### 2.2.2. 탄소증가량 분석법

침탄정도를 정량화하기 위하여 거시적으로 측정된 침탄깊이와 거의 일치하는 영역인, 즉 내부구조변화가 일어나는 부분을 중심으로 탄소농도를 분석하였다. 먼저 침탄시간별로 인공침탄시킨 시편을

Modified Murakami 시약으로 부식시켜 색깔변화를 알아본 후, 튜브 내면쪽에 깊이 4mm정도 홈 드릴링으로 얻은 0.5g의 스크랩을 이용하여 습식분석법으로 탄소성분 변화량(C%-X)을 조사하였다.

2.2.3. 경도 측정

침탄시간에 따른 미소경도값을 측정하기 위하여 마이크로 비커스경도기를 이용하였으며, 시편의 중앙을 반으로 절단하여 침탄깊이에 따라 경도값을 측정하였다. 압입위치 즉 기지상과 탄화물의 영향에 따라 크게 변동하지 않는 측정값을 얻기 위하여 표면을 1 $\mu$ m까지 연마한 후, Glyceregia 부식액(30ml HCl, 30ml Glycerol, 10ml HNO<sub>3</sub>)을 사용하여 미세조직을 보면서 측정하였으며, 높은 하중 적용시 발생하는 불규칙한 압입 흔적 때문에 적용하중을 0.3 Kgf로 설정하여 시편측면 중앙부에서 두께 방향 0.3mm간격으로 엇갈린 위치에서 비침탄부까지 연속하여 측정하였다.

2.3. 초음파 속도 측정

속도측정시 신호는 진동자로부터 송신되어 시편을 왕복한 탄성파를 수침용 탐촉자가 수신, 초음파 변환분석기(모델 : UTA-4)를 이용하여 신호제어와 디지털 신호로 변환하여 이를 오실로스코프(Gould Data Sys 720)상에 나타내도록 하였다. 특히, 본 실험에 사용된 수침용 탐촉자(Panametrics A 310 R-N-SU 5/0.25 & V316-N 20/0.125)는 고분해, 고감도용으로 두께측정에 사용될 수 있는 탐촉자이다. 장치개략도는 Fig. 1에 소개하였으며, 초음파장비의 설치조건은 반복측정시 에코 진폭의 편차와 감도 그리고 데이터의 재현성 등을 고려하여 에너지 = 3 $\mu$ J, 임피던스 = 500 $\times$ 10<sup>6</sup> kgm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, 출력전압 = 100mV로 선정하여 실험을 행하였다.

종파속도 측정은 수침법으로 펄스반사법을 적용하였으며, 나타나는 신호는 오실로스코프상에서 에코위상비교법으로 처리하였다.

횡파속도는 5 MHz 횡파용 탐촉자(MSW-QC5)를 이용하였으며, 탐촉거리를 0.5 skip에서 실행하였다. 웨지 입사각은 45°로 실제 굴절각은 42.5°이었다. 직접접촉법으로 펄스투과법을 적용하였다. 신호처리

는 종파속도 측정때와 같이 오실로스코프상에서 100 ns까지 분해하여 에코위상비교법을 적용하였다.

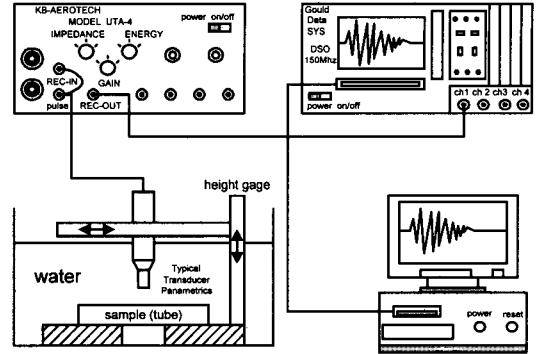


Fig. 1 Schematic diagram for ultrasonic measuring system

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 경도측정에 의한 재질 열화도 평가

Fig. 2는 비침탄 시편과 침탄시간을 달리한 시편들을 침탄면에서 두께방향으로 마이크로 경도값을 측정한 결과이다.

침탄이 진행되면서 침탄부에서의 경도값이 점차적으로 높아짐을 보이고 있으며, 침탄표면부에서는 상대적으로 침탄부보다 경도값이 약 Hv 20~40 정도 낮아짐을 보이고 있다. 이는 950~1050 $^{\circ}$ C의 온도에서 표면에 크롬산화물(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 보호피막이 형성되기 때문이다. Grabke<sup>10)</sup>은 Fe-Cr-Ni 주강품들의 침탄에 대한 온도의존성을 열역학적으로 설명하고, 이때 생성되는 각종 탄화물, 산화물의 형성과정을 규명하고 있다. 또한 고온에서 발생하는 크롬산화물은 내침탄 효과를 가져오며, 이에 표면 경도값 감소를 나타낸다고 결론짓고 있다. 실제 온도가 1200 $^{\circ}$ C로 상승하게 되면 표면 크롬산화물층과 내부 침탄층은 탄화물 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>형태로 변태된다. M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>탄화물에 의해 표면에서 0.5~1mm 침탄깊이 영역에서 경도값이 최고 Hv 405까지 급격히 증가하였다. Fig. 3은 온도 1200 $^{\circ}$ C에서 180시간 동안 침탄시킨 시편의 미세조직을 나타낸 것으로 침탄이 진행되면서 조직내부에는 금속탄화물인 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>이 공존하고 있음을 알 수 있다. 최외부층은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 변태된 탄화물층

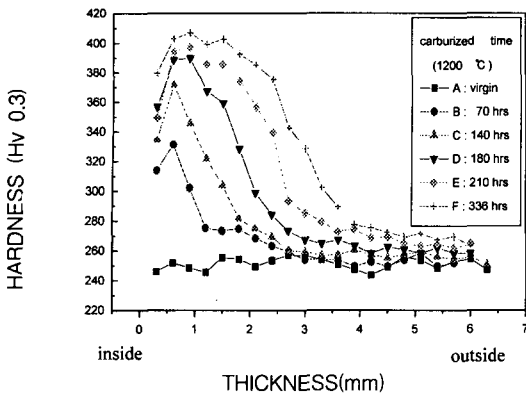


Fig. 2 Microhardness profiles after different carburization condition

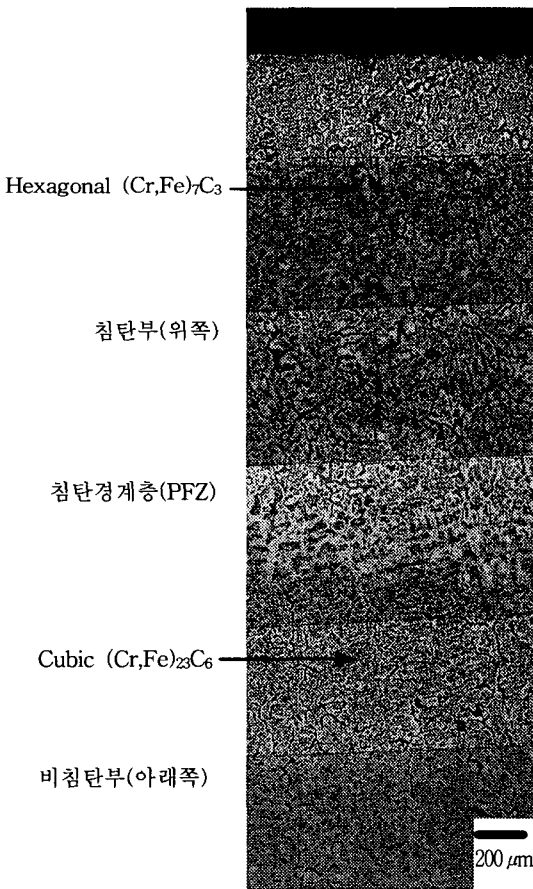


Fig. 3 Optical Micrographs carburized(1200°C/180 hours) specimen. Eched in Murakami's etchant

$M_7C_3$ 이 생기고 그 바로 밑은 크롬탄화물이 형성될 때 Cr이 결핍된 지역으로 탄화물 석출이 없는 PFZ이 생긴다. 이 PFZ에서는 침탄부와 비침탄부의 경계층으로써 경도값이 급격히 떨어지는 현상을 나타내고 있다.

거시적 컬러 예칭법과 탄소증가량 분석법을 이용하여 실제 침탄깊이와 침탄이 진행됨에 따른 탄소함량을 조사하였으며, Table 2에 실험 결과를 나타내었다. 탄소량은 침탄시간이 증가할수록 비례하여 증가하며, 침탄시간이 336 시간일 때 최대 탄소량 2.49 wt%을 나타내었으며, 침탄시간 180 시간 이상일 때 탄소증가량 기울기가 약간 감소하였다.

Table 2 The measurement of carburized depth and carbon composition in accordance with carburization time

Specimen	virgin (A)	70 hours (B)	140 hours (C)	180 hours (D)	210 hours (E)	336 hours (F)
Carburization Depth (mm)	-	0.5	1.1	1.95	2.4	2.7
Carbon Contents (wt%)	0.4	0.78	1.25	1.56	1.86	2.49

### 3.2. 초음파 거동 평가

초음파는 탄화물 결정입계의 밀면조직에 의해 산란되어 에너지 손실을 가져오게 된다. 또한 재료물성치와 밀도 변화에 따른 초음파 속도변화가 있게 된다.

이러한 초음파 속도변화는 저면반사에코 사이의 간격을 측정함으로써 확인할 수 있는데, Fig. 4, Fig. 5는 비침탄 시편과 침탄시간 336시간 유지한 시편에 대해 오실로스코프상에 나타난 초음파 저면에코의 다중반사 파형을 Dasascii 코드로 전환한 실험을 나타내고 있다. RF(radio frequency) 모드의 시간 영역상에서 계측한 결과, 비침탄 시편에 비해 336 시간 유지한 시편의 경우가 큰 진폭높이 저하 및  $B_1$ ,  $B_2$  진폭간 시간축 길이가 짧아짐을 관찰할 수 있다. 이는 조직내부에서 탄소원자가 결정입계를 따라 확산하면서 탄화물을 생성할 때, 재료의 미소한 밀도 변화와 탄성계수의 변화에 의해 속도 변화가 일어난 것으로 해석된다.

Table 3는 각각의 시편에 대해 Archimedes 원리

를 이용하여 측정된 밀도값으로 침탄시간이 증가할수록 밀도값이 미소하게 낮아짐을 보이고 있다. 이는 고온에서 재료는 FCC결정구조를 유지하며, 침입형원자인 탄소에 의해 생긴 질량 증가보다 부피 팽창이 더 크기 때문에 나타난 결과라 예측할 수 있다.

Table 3 The measurement of density after different carburization time

Specimen	Virgin (A)	70 hours (B)	140 hours (C)	180 hours (D)	210 hours (E)	336 hours (F)
Density (g/ml)	7.780	7.750	7.737	7.726	7.711	7.713

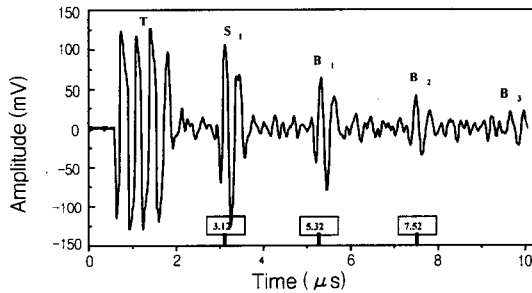


Fig. 4 Pulse echo response for the uncarburized material at 5 MHz

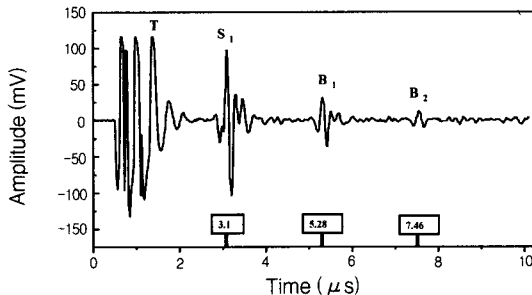
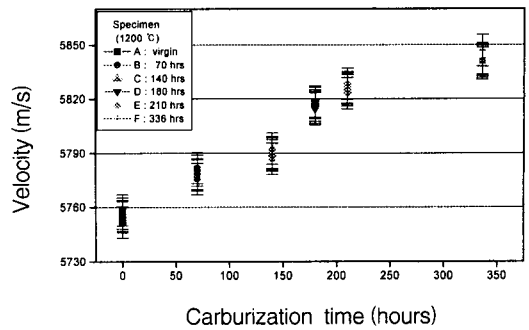
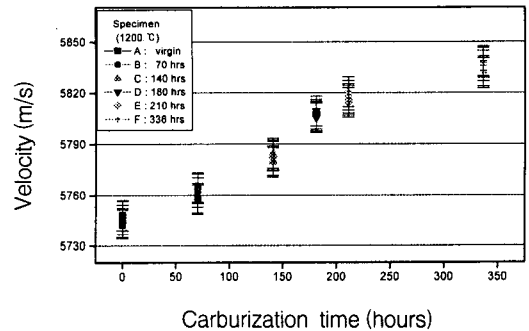


Fig. 5 Pulse echo response for the carburized material(336 hours) at 5 MHz

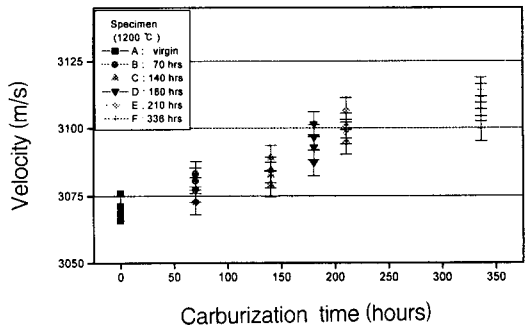
Fig. 6 (a)는 5 MHz의 수침용 탐촉자를 이용하여 각각의 시편에 대해 5회씩 종파속도를 측정된 데이터이다. Fig. 4, Fig. 5에서 보는 바와 같이 B<sub>1</sub>과 B<sub>2</sub> 진폭의 최대 높이값에서 100 ns까지 분해하여 에코 위상비교법<sup>12)</sup>을 적용하여 속도를 측정된 것으로 침탄열화에 따른 속도증가 양상을 뚜렷이 볼 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 The relationship between different carburization time and ultrasonic wave velocity at 5 MHz  
(a) longitudinal wave velocity at 5MHz  
(b) longitudinal wave velocity at 20MHz  
(c) shear wave velocity at 5MHz

Fig. 6 (b)는 20 MHz 수침용 탐촉자를 이용하여 종파속도를 측정된 것으로 5 MHz 수침용 탐촉자를 이용한 종파속도값과 비교시, 약 10 m/s 정도 낮은 값이 나타났으며, 경향은 비슷하게 증가하였다. 이는 탐촉자 특성 또는 주파수의존성에 의한 결과라고 예측된다.

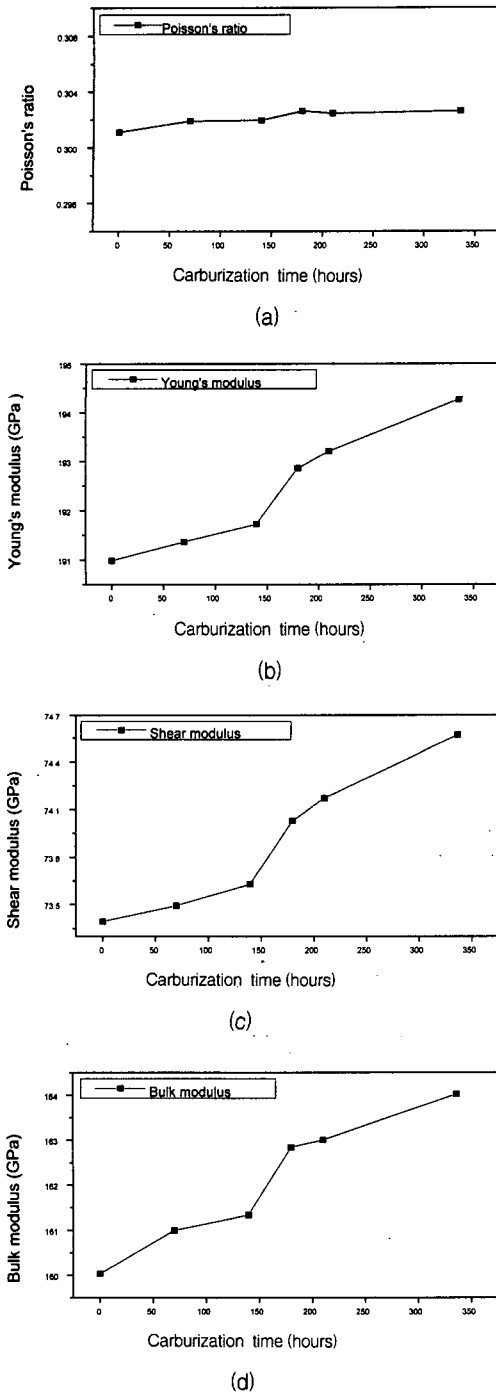


Fig. 7 Physical property versus different carburization time in HK-40 alloy  
 (a) Poisson's ratio (b) Young's modulus  
 (c) Shear modulus (d) Bulk modulus

Fig. 6 (c)는 5 MHz 횡파용 탐촉자(MSW-QC5)를 이용하여 횡파속도를 측정된 것으로 종파속도 측정때보다 파의 산란현상이 심하게 나타났다. 도표에 나타난 값들은 각각의 시편에 대해 4회씩 속도를 측정된 것으로, B<sub>1</sub>과 B<sub>2</sub> 진폭의 최대값에서 100 ns까지 분해하여, 측정횟수에 따른 편차가 작은 값을 취하여 도표화한 것으로, 침탄열화에 따른 횡파속도의 증가를 뚜렷이 볼 수 있다.

Fig. 7 (a)는 5 MHz 탐촉자를 이용하여 종파속도와 횡파속도를 측정된 후, 각 시편에 대한 포아송비를 구한 그래프이다. 실제 포아송비 값은 상온에서 0.301 정도이며 본 실험방법으로 구한 값과 비교할 때 거의 일치하게 나타났다.

Fig. 7 (b), (c), (d)는 측정된 밀도값, 종파속도, 포아송비 값으로 종탄성계수, 횡탄성계수, 체적탄성계수를 구한 그래프로 침탄시간이 증가할수록 모두 일정한 비율로 증가하였다. 인장시험기에서 스트레인 게이지를 이용한 HK-40 합금의 종탄성계수 측정값은 186 GPa로 나타내었으며, 본 실험인 초음파를 이용한 종탄성계수 측정에서는 비침탄 시편에서 190.9 GPa의 값을 구할 수 있었다.

#### 4. 결론

고체침탄 처리한 HK-40 원심주조관을 대상으로 하여 초음파 속도측정, 탄소증가량분석법, 거시적 컬러 에칭법, 미소경도측정 등의 실험을 통하여 재료의 정량적인 침탄도 평가에 있어 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 비침탄 시편과 침탄시간을 점차적으로 증가한 시편으로 구분했을 때, 침탄시간이 증가함에 따라 종파속도는 뚜렷이 증가하는 양상을 보이고 있어 침탄측정기술 기법으로 적용 가능하다.
- (2) 초음파법에 의한 비파괴적 침탄측정은 평가능력이 파괴시험 결과에 근접하며, 시편의 위치 의존성이 낮으며 주기적인 측정도 가능한 한편 여러 튜브에 대한 경향과 비교결과를 정량화할 수 있기 때문에 모니터링 기술로의 활용성이 높다.
- (3) 미세조직상에서 나타난 PFZ을 기준으로 한 침탄깊이와 총침탄 두께 간에는 2:1의 일정비율 경향이 적용되며 실제 침탄범위를 추정할 수 있다.

## 후 기

본 논문은 한국과학재단 성균관대학교 산업설비 안전성평가 연구센터의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서, 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다.

## 참고 문헌

- 1) Kyungshik Cho, Hongkeun Chang and Jihong Park, Proceedings of Int. Workshop on NDT & SAFETY '96, pp. 241-247, (1996)
- 2) Raymond R. Dalton, Materials Evaluation, pp. 264-268, (1974)
- 3) Sadao Ohta and Mitsuru Saori, A.I.Ch.E. Symposium, pp. 1-46, (1977)
- 4) 이재도, HP-50 주조강관의 침탄처리가 미세조직 및 고온 기계적 성질에 미치는 영향(석사학위논문), 한국과학기술원, (1987)
- 5) 한국기계연구원, Pyrolysis Tube (HK/HP)의 침탄측정기술 연구(UCF 320-1042 C), (1987)
- 6) R. H. Krikke, J. Hoving and K. Smit, Corrosion, paper No. 10, (1976)
- 7) 한국기계연구원, Hydrocarbon 열분해관의 침탄도 평가기술 개발(UCN 334-1592 C), (1991)
- 8) T. Shinohara, I. Kohchi, K. Shibata, J. Sugitani and K. Tsuchida, Werkstoffe und Korrosion 37, pp. 410-418, (1986)
- 9) A. Schnaas and H. J. Grabke, Werkstoff und Korrosion 29, pp. 635-644, (1978)
- 10) H. J. Grabke, Gravenhorst and Steinkusch, Werkstoff und Korrosion 20, pp. 291, (1976)
- 11) Cullen, Orville E, SAE Trans, Vol. 69, pp. 250-255, (1961)
- 12) R. C. Williamson, The Journal of the Acoustical Society of America, pp. 1251-1257, (1968)
- 13) 横山邦彦 외 3人, 日本非破壊検査協會 秋季講演概要集, pp. 281-284, (1994)

## Diagnosis of Carburized Degradation in Cracking Tube by Ultrasonic Wave

C. G. Kim\*, S. T. Kim\*\* and K. S. Cho\*\*\*

\* Graduate School, Yeungnam University, Kyongsan 712-749

\*\* Department of Mechanics Engineering, Yeungnam University, Kyongsan 712-749

\*\*\* Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010

**Abstract** The ultrasonic method, which is well known as non-destructive test method, is widely used to evaluate the material damage caused by degradation practically. However, this method is just used for measuring the crack size and the thickness loss of tube. The purpose of this study is to investigate the applicability of the ultrasonic technique for the evaluation of carburized material and to suggest the correlations between the ultrasonic characteristics and carburized degradation. The miniaturized specimens ( $40 \times 20 \times 6.3$  mm) are adopted from the HK-40 (25Cr-20Ni-0.4C) centrifugal cast tube after carburization treatment. Carburization was carried at 1200 °C by the pack method. The results of ultrasonic test present that the longitudinal wave velocity increased with the increase of carburized depth. The correlation between the longitudinal wave velocity and carburization was changed with the density and Young's modulus. Therefore, the average velocity in the materials carburized for 336 hours and the unused one were 5,840 m/s and 5,755 m/s at 5 MHz, respectively. With the obtained results from this study, it can be recognized that the technique using the ultrasonic velocity property is very useful method to evaluate the degree of carburized material non-destructively.