[논 문] - 비파괴검사학회지
Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing
Vol. 24, No. 1 (2004. 2)

HK-40강의 열화도에 따른 자화율의 변화

Magnetic Susceptibility depending on the Thermal Degradation of HK-40 Steel

김정민*, 손대락**, 박종서*, 남승훈*†, 김동균***, 한상인****, 최송천****, 류대현*****

Jeong Min Kim*, Derac Son**, Jong Seo Park*, Seung Hoon Nahm*†, Dong Gyun Kim*, Sang In Han***, Song Chun Choi**** and Dae Hyun Ryu****

초 록 현장에서 사용된 열화도가 각기 다른 여러 종류의 가열로 튜브 사용재를 확보하는 것이 실상 어려운 일이다. 따라서 가열로 튜브 사용재의 미세조직을 모사하기 위하여 HK-40강을 등온 열처리하였다. 1050 ℃에서 등온 열처리하여 열처리시간이 다른 5개의 시험편을 준비하였다. 열화시간에 따른 HK-40강의 열화도를 비파괴적으로 평가하는 방법을 제안하기 위하여 자기적 성질 중 자화율의 변화를 연구하였다. 자화율은 상온에서 열화도가 커짐에 따라 증가하였다. 자기적 방법으로 측정한 자화율의 변화를 인장특성, 경도의 변화와 비교하여 보았다. HK-40강의 미세조직 관찰 및 EDS 분석을 통하여 미세조직의 변화가 인장 특성과 경도, 자화율에 영향을 주는지 살펴보았다. 실험결과를 토대로 자화율을 이용하여 HK-40강의 열화도를 비파괴적인 평가할 수 있는 방법을 제안하였다.

주요용어: HK-40강, 자화율, 인장특성, 경도, 재질열화

Abstract Since the used materials of furnace heater tube with different kinds of thermal degradation were not commonly available, the HK-40 steel specimens were heat-treated isothermally at elevated temperature to simulate the microstructure at the service temperature. HK-40 steel specimens with five different aging time were prepared by isothermal heat treatment at 1050 ℃. The characteristics of the magnetic susceptability have been investigated for the degradation evaluation of HK-40 steel. The magnetic susceptibility at room temperature increases as the extent of degradation of the materials increases. The variation of magnetic susceptibility was compared with the variation of tensile properties and Vickers hardness. To investigate the effect of the microsturctural change on the characteristics of tensile properties, hardness and magnetic susceptibility, the microstructures were examined by a scanning electron microscope(SEM) and the chemical compositions were analyzed by a energy spectrometer of SEM. As a result, the magnetic susceptibility method can be suggested as one of the nondestructive evaluation methods for the degradation of the HK-40 steel.

Keywords: HK-40 steel, magnetic susceptibility, tensile properties, hardness, material degradation

(접수일: 2003. 8. 13, 심사완료일: 2003. 10. 16) * 한국표준과학연구원 환경안전계측센터, ** 한남대학교 물리학과, *** 경북대학교 기계공학과, **** 한국가스안전공사 시설연구팀, ***** 한세대학교 IT학부, † Corresponding author: Center for Environment and Safety Measurement, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600 (E-mail: shnahm@kriss.re.kr)

1. 서 론

고온에서 설비가 장시간 사용되면 재질이 열화(material degradation)가 되는 현상이 일어나며 재료의 물성이나 인성이 저하된다. 이러한 물리적, 기계적 특성 변화는 파괴적, 비파괴적 방법에 의해 측정이 가능하다. 비파괴적 방법은 대상 기기의 평가부위가 한정된다는 단점이 있기는 하지만, 파괴적 방법에 비하면 효율적이고 경제적이며 정기적인 모니터링하는 방법으로 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

재료의 물성이나 인성의 저하를 평가하는 여러 가지 비파괴적 방법들[1-9]이 있지만 장시간 사용에 따른 열화정도를 판별할 수 있는 정량적인 비파괴 평가법은 아직까지 큰 성과를 얻지 못하고 있다. 고온에서 사용되는 설비들은 그 특성상 재료의 미시적인 변화에서부터 거시적 결함에 이르기까지 많은 요인들에 의하여 열화정도를 판별할 수 있기 때문에 사용조건이나 환경에 따라 각기 별도의 평가방법이 응용되어야 한다.

비파괴적 검출방법 중에서 경도법[7]은 다른 방법에 비해 측정방법이 간편하여 그 동안 많은 관심이 집중되어 왔다. 그러나 경도법은 초기의 열화손상정도를 판별하는 데는 유용하지만 장시간 열화된 소재의 손상정도를 판별하는 데는 한계가 있다. 따라서 장시간 사용된 소재의 열화정도를 정량적으로 판별할 수 있는 새로운 비파괴 평가기법의 개발이 요구되고 있다. 자기특성을 이용한 측정법[2,3]은 대상 소재의 종류가 제한적이긴 하지만 장시간 사용된 소재의 열화정도를 판별하는 데 우수하다고 보고되고 있다.

석유화학플랜트에서 고온반응관의 경우 사용온도가 800~1000 ℃, 크랙킹 튜브의 경우 900~1100 ℃로 매우 높은 온도 조건하에서 사용되고 있다. 이러한 사용조건에 견디기 위한 재료로서 ACI(Alloy Casting Institute) 규격인 HK-40 원심주조강관이 널리 사용되고 있다. 그런데 이러한 고온 반응관은 강도를 근거로 한 설계수명에 비하여 대부분 설계수명의 2/5 ~2/3에서 손상이 발생되고 있다.

고온 반응관은 고온에서 응력을 받고 또 부식성 분위기에서 사용되므로 탄화물의 석출, 조대화 등의 조직 변화, 크리프, 고온피로 등의 응력 변형에 의한 재질의 열화 등과 같은 다양한 경년 열화를 받게 된다. 사용 중인 고온 반응관의 열화도 평가 방법으로 여러 가지 연구가 시도되어 왔으나 각 방법마다 특성이 있으며 현장적용상의 문제점을 갖고 있는 실정이다. 또한 실제 채취된 시험편이라 하더라도 반드시 전체를 대표할 수 없고 시험편을 채취한 위치나 부위에 따라 결과가 크게 다를 수 있다[10]. 이것은 같은 반응관이라도 그 위치에 따라 손상 받는 정도가 다르기 때문이다. 현장에서 열화정도가 다른 재료를 종류별로 얻기 어려우므로 인위적으로 열화도가 다른 시험편을 만들어야 하며 이 경우 가장 손상이 심한 부위의 사용조건에 맞춰 인위적으로 열화처리하는 것이 좋다.

본 연구에서는 열화정도가 다른 시험편을 준비하여, 열화시간에 따른 HK-40강의 열화도를 자기적 방법으로 측정하여 이 재료의 열화도를 평가할 수 있는 방법을 제안하고자 한다. 특히 자기특성 중의 하나인 자화율을 측정하여, 자화율과 인장시험 및 경도시험한 결과를 비교하였다.

2. 실 험

2.1. 시험편 준비

본 연구에 사용된 소재는 석유화학 플랜트의 가열로 히터 튜브에 많이 쓰이는 HK-40강으로 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다. 또한 물리적 특성과 기계적 특성은 Table 2에 나타내었다.

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

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
0.35/0.45	1.75 max	1.5 max	19/22	23/27	0.5 max

Table 2 Physical and mechanical properties of HK-40 steel

Temperature (℃)	Density (g/cm^3)	T.S. (MPa)	0.2% Y.S. (MPa)	Elongation (%)
R.T.	7.75	425	240	10
900	-	142	90	20
1000	-	80	57	46

Table 3 Determination of the aging time at 1050 ℃ corresponding to the equivalent micro-structure served at 935 ℃

Time served at 935 ℃(h)	50,000	100,000	150,000	200,000
Aging time at 1050 ℃(h)	356	671	980	1268

실제 현장에서 사용된 재료의 미세조직과 유사한 미세조직을 갖는 시험편을 인위적으로 얻기 위해서 사용온도인 935 ℃보다 높은 1050 ℃에서 등온 열화처리하였다. 실험에 사용된 시험편은 5가지로 열처리 전의 시험편 1개와 1050 ℃에서 열처리 시간이 각각 356 시간, 671 시간, 980 시간, 1268 시간인 4개의 시험편이다. 본 연구에서 수행되었던 열처리 시간과 사용시간과의 상관관계는 Table 3과 같다. 그리고 이 때 소요되는 열화시간은 Larson-Miller parameter[11]를 이용하여 계산하였고 그 식은 다음과 같다.

$$LMP = T(C + \log t) \quad (1)$$

T : 열처리 온도 (K), t : 열처리 시간 (h), C : 보정인자(20)

2.2. 기계적 특성 측정

본 연구에서는 기계적 특성을 측정하기 위해서 인장시험과 경도시험을 수행하였다. 인장시험용 시험편으로는 6.4 mm (직경) × 25.4 mm (게이지 길이)의 원형 시험편을 사용하였다. 항복강도와 인장강도의 측정은 ASTM E8기준[12]에 의해서 측정하였다. 인장시험은 상온에서 MTS(model 810)로 시험하였다.

경도측정용 시험편으로 10 mm × 10 mm × 10 mm 크기의 정육면체의 시험편을 준비하였다. 시험편의 표면은 100번부터 1200번까지 사포로 순차적으로 연마한 후 0.6 과 0.1 μm 의 다이아몬드 페이스트를 사용하여 순차적으로 경면 제작하였다. 경도시험은 마이크로 비커스 경도시험기(Future Tech., HMV-2000)를 사용하였으며, 시험하중은 500 gf로 하였다. 경도측정은 상온에서 각 시험편에 대해 20회씩 측정하였다.

2.3. 자화율 측정

자화율을 측정하기 위해서 VSM[13]을 이용하여 측정하였으며 그 개략도는 Fig. 1과 같다.

VSM(vibrating sample magnetometer)이란 측정하고자 하는 시험편을 균일한 자기장 속에서 자기장에 수직하게 진동시켜서 이때 자기선속의 변화(magnetic flux change)로 유도되는 기전력 V 로부터 자기 모멘트(magnetic moment) m 을 측정하는 장치이다. 여기서 탐지코일(search coil)에 유도되는 기전력 V 는 시험편의 자기모멘트 m 에 비례한다. 본 실험에 쓰인 VSM은 NIST사의 Ni 구를 이용하여 교정하였다. 탐지코일에 유도되는 기전력을 측정 가능하게 증폭하여 주는 록-인 증폭기(lock-in amplifier)를 사용하였으며 측정장치의 제어는 개인용 컴퓨터로 하였고 데이터는 ASCII 파일로 저장하였다.

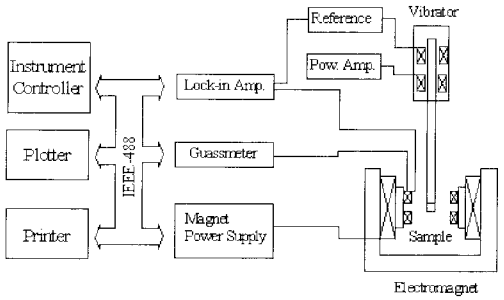


Fig. 1 Schematic diagram of the constructed VSM system

VSM을 측정하기 위한 시험편은 기계적인 스트레스를 최소화하기 위해 와이어 컷 방전 가공을 하였고 시험편의 크기는 5 mm × 5 mm × 1 mm 이다.

자화율은 VSM으로 측정한 자기모멘트로부터 결정하였고, 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad M = m/v \quad (2)$$

여기서 H는 인가자기장(applied magnetic field strength, A/m), M는 자화(magnetization, A/m), m은 자기모멘트(magnetic moment, emu), v는 시험편의 체적(volume, cm^3) 이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열화시간에 따른 기계적 특성의 변화

Fig. 2는 열화 시간에 따른 인장강도와 항복강도의 변화를 나타낸 것이다. ■는 인장강도를, ●는 항복강도를 나타낸다. 인장강도는 열화 시간이 증가함에 따라 급격히 감소하였고 이후 점차 포화되었다. 인장강도의 경우, 미열화재의 인장강도와 비교하여 356 시간, 671 시간 열화된 시험편의 인장강도 값은 각각 12.1 %, 14.5 % 감소하였다. 그러나 671 시간 이후에는 변화량이 작았다. 항복강도의 경우는 초기

엔 급격히 증가하였지만 671 시간 이후부터는 변화량이 작아 뚜렷한 경향이 없는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 열화 시간에 따른 비커스 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, 열화가 진행됨에 따라 경도값이 급격히 증가하였으나 점차 포화되어 항복강도의 변화경향과 유사하게 나타났다. 열화 시간에 따른 인장특성 및 경도의 변화는 인장결정립계의 탄화물의 조대화와 같은 미세조직의 변화에 기인한 것으로 추정된다. 따라서 열화시간의 증가에 따른 비커스경도 및 항복강도의 증가와 인장강도의 감소의 원인을 규명하기 위해서는 미세조직과 탄화물에 대한 면밀한 분석이 요구된다.

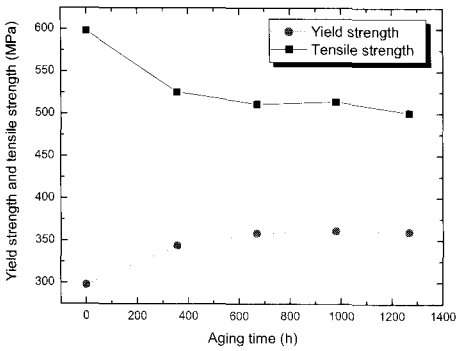


Fig. 2 Tensile properties depending on the aging time

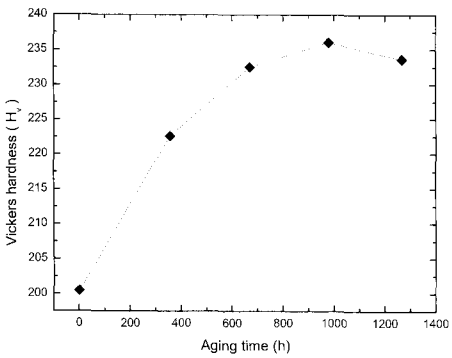
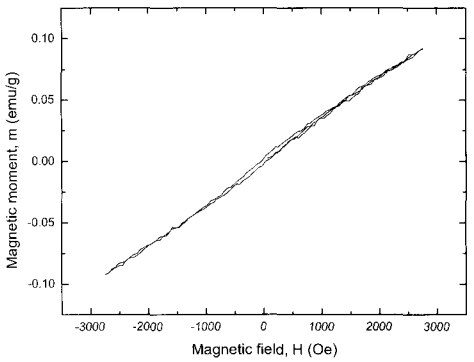


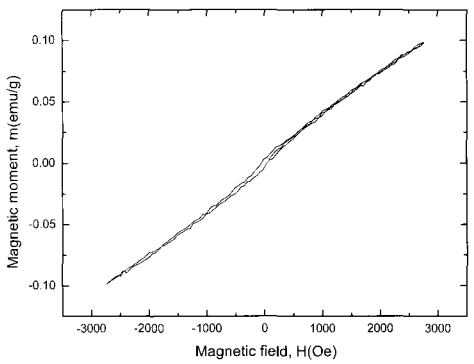
Fig. 3 Vickers hardness depending on aging time

3.2. 열화시간에 따른 자화율의 변화

HK-40강을 VSM으로 측정하여 *m-H* 곡선을 그려보면 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 (a) 열처리 전의 *m-H* 곡선 기울기가 거의 선형적이며 $H=0$근처에서 약간의 굴절이 나타났지만 (b) 열처리 후의 *m-H* 곡선에서는 $H=0$ 근처에서 비선형적인 부분 즉, 굴절이 열처리 전에 비해 크게 나타났다. 이는 HK-40강이 열처리 전에는 상자성(paramagnetic)의 상(phase)을 나타내는데 열처리 후에 상자성 상 뿐만 아니라 강자성(ferromagnetic) 상도 미세하게 나타낸다는 것을 의미한다. 열처리 시간에 따라서 강자성 상 부분은 변화가 거의 없었으나 상자성 상부분에 변화가 나타났다. 따라서 자화율은 상자성에 의한 효과만을 보여주는 선형적인 부분의 기울기로부터 구하였다.



(a)



(b)

Fig. 4 *m-H* curve of HK-40 steel; (a) before the aging, (b) after the aging

Fig. 5는 열화 시간에 따른 자화율의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 자화율은 열화시간이 증가함에 따라 계속적으로 증가함을 알 수 있었다. Fig. 6는 항복강도와 경도, 자화율을 무차원화시켜 비교한 것이다. Fig. 6에서 비선형 곡선 맞춤법으로 구한 곡선을 보면 항복강도나 경도는 일정시간이 지나면 포화되어 뚜렷한 변화경향을 보이지 않는

반면 자화율은 계속 증가함을 알 수 있다. 또한 자화율의 변화를 비선형 곡선 맞춤법으로 구한 곡선에서 오차를 계산하여 보니 최대 0.91 %이내에 있어 흐트러짐이 작음을 알 수 있다. 이것은 자화율이 시험편 전체 특성의 평균을 보기 때문에 흐트러짐이 작아 재현성이 좋은 것으로 추정된다.

따라서 자화율의 측정을 이용한다면 HK-40강의 열화도를 비교적 쉽고 정확하게 평가할 수 있을 것으로 생각되며, HK40강의 열화도를 평가할 수 있는 중요한 물리적 변수 중의 하나라는 것을 알 수 있다.

3.4. 열화시간에 따른 미세조직의 변화

HK-40강의 재료물성 및 자기적 특성의 변화 원인을 규명하기 위하여 미세조직을 관찰하였다. 열화시간에 따른 미세조직의 변화를 살펴보기 위하여 glyceregia을 사용하여 미열화재와 각기 다른 시간 동안 가속 열화된 인공 열화재의 표면을 부식시킨 후 scanning electron microscope (SEM)으로 관찰하였다. Fig. 7은 각 열화 시험편의 미세조직을 나타낸 것이다. 미세조직 관찰결과, 결정립의 크기에는 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 열화재의 결정립계에서 매우 큰 석출물이 발견되고 있다. 이것은 열화시간의 증가에 따라 기지 내에 solid element의

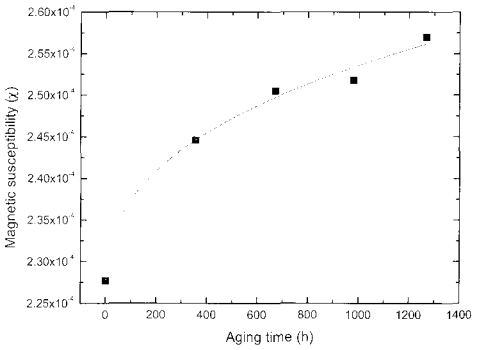


Fig. 5 Magnetic susceptibility depending on the aging time

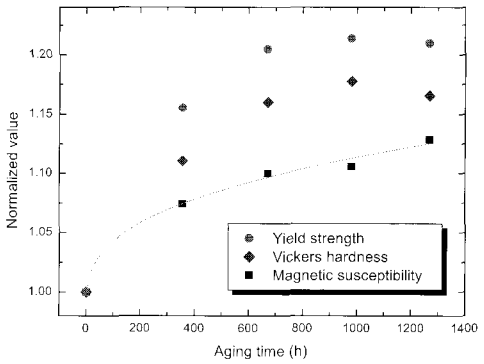
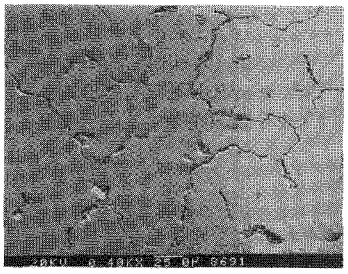
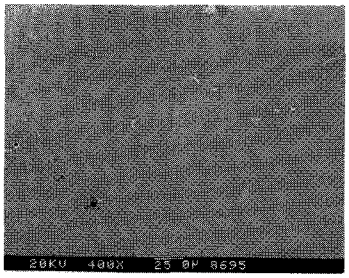


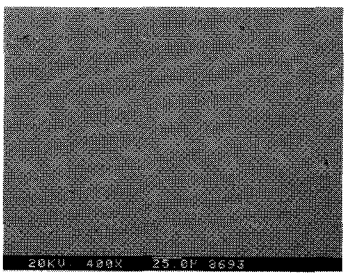
Fig. 6 Normalized values of yield strength, Vickers hardness and magnetic susceptibility with aging time



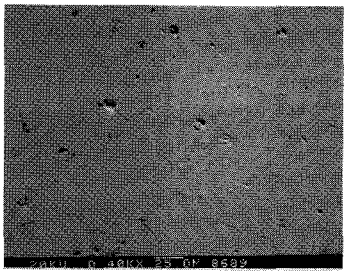
(a) 0 h



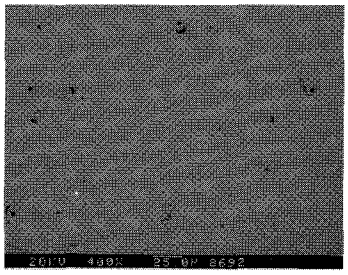
(b) 356 h



(c) 671 h



(d) 980 h



(e) 1268 h

Fig. 7 Microstructures of HK-40 steel

분해와 탄화물의 석출 등과 같은 미세조직의 변화가 일어나고 있음을 나타낸다. 따라서 미세조직 관찰결과, 시효시간의 증가에 따른 결정립 크기의 변화는 없으므로 결정립 크기가 영향을 미친 것 같지는 않다. 그러나 탄화물의 조대화는 강도 특성의 저하에 영향을 미친 것으로 추정된다.

탄화물의 변화 및 합금성분의 입계편석 등의 영향을 조사하기 위하여 결정립계에 석출한 탄화물의 화학성분을 energy disperse spectrometer(EDS)를 이용하여 분석하였다. 그 성분들을 Table 4에 나타내었다. Table 4로부터 기지에 비해 Cr이 풍부한 M23C6 탄화물이 결정립계에 석출된 것으로 추정된다. 또한 Table 4에서 알 수 있듯이 결정립계에 석출한 탄화물에서도 P, S, Si 등의 합금성분이 관찰되지 않은 것으로 미루어 불순원소의 입계편석에 의한 강도 및 인성저하는 발생되지 않은 것으로 추정된다.

열화 시간이 증가함에 따라 기지 원소 중 탄화물을 형성하기 쉬운 원소들이 결정립계에서 석출되어 안정한 탄화물뿐만 아니라 준안정한 탄화물을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 탄화물 가운데 준안정한 탄화물은 사용시간이 길어짐에 따라 안정한 탄화물로 변태한다. 그리고 입계 주위에서의 탄화물의 증가는 공유결합의 탄화물로 이루어진 결정립계와 금속결합으로 이루어진 결정립과의 이종 결합으로 인한 결정립과 결정립계와의 결합력을 감소시키는 원인이 되므로 사용시간이 증가함에 따라 재료의 기계적 성질 및 물리적 성질이 저하된다고 사료된다. 이러한 탄화물의 열적 안전성 변화에 따른 성분변화에 의한 강도저하를 규명하기 위해서는 탄화물 추출 레프리카, XRD, TEM 등을 사용하여 탄화물의 종류를 판별해야 하며 향후 이에 대한 연구가 필요하다.

열화시간이 증가함에 따라 결정립의 조대화가 발생하면 결정립 사이의 결합력을 약화시키는 원인이 된다. 따라서 열화시간의 증가에 따라 전반적으로 나타나는 기계적 성질 및 물리적 성질의 저하는 열화시간의 증가에 따른 결정립계에서의 탄화물의 석출과 같은 미세조직의 변화에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 Table 4에서 기지부분에 대하여 열화시간에 대한 성분 변화에 관해서 그래프를 그린 것이다. Fig. 8에서 보듯이 다른 성분들에 비해서 Cr의 성분이 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이는 Cr 성분이 기지에서 결정립계로 빠져나가 탄화물로 석출된다고 추정할 수 있다. 그리고 Cr 이 비자성을 나타내는 성분이기 때문에 Cr 이 감소하는 것은 자기적 특성인 자화율의 증가에 기여하는 것으로 추정된다.

Table 4 Chemical composition of HK-40 steel

(wt, %)

		Si	Mo	Cr	Mn	Fe	Ni
0 h	Matrix	1.56	0.00	24.14	0.41	54.31	19.58
	G. B.	0.20	0.40	83.48	1.12	13.63	1.15
356 h	Matrix	2.03	0.29	23.65	1.22	53.23	19.59
	G. B.	0.29	0.16	76.23	1.35	18.42	3.55
671 h	Matrix	1.78	0.28	22.82	1.14	54.75	19.22
	G. B.	0.46	0.74	76.64	1.65	17.02	3.49
980 h	Matrix	1.98	0.06	22.53	1.07	54.52	19.84
	G. B.	0.51	0.50	76.11	1.20	17.88	3.81
1268 h	Matrix	2.52	0.20	22.21	1.02	54.49	19.56
	G. B.	0.83	0.37	86.31	1.12	9.22	2.14

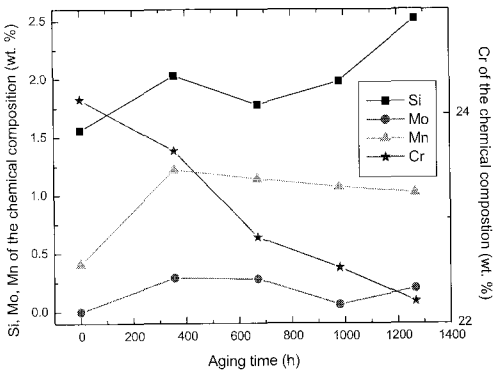


Fig. 8 Variation of the chemical composition depending on the aging time

4. 결 론

본 연구에서는 가열로 히터 튜브의 수명을 평가하기 위하여 열화시간을 달리하여 열화정도가 다른 시험편을 준비하여 열화시간에 따른 HK-40강의 열화도를 자기적 방법으로 측정하였다. 자기적 방법으로 측정한 자화율을 인장 특성 중 항복강도, 그리고 경도특성의 변화와 비교해 본 결과 항복강도나 경도는 일정시간이 지나면 포화되어 뚜렷한 변화가 없는 반면 자화율은 계속적으로 증가하였다. 또한 자화율의 변화는 non-linear curve fitting 한

곡선에서의 흐트러짐이 작았는데 이는 자화율이 시험편의 전체 특성의 평균을 보기 때문이라고 생각된다. 미세조직 관찰 결과 열화 시간이 증가함에 따라 결정립계에서 많은 Cr을 함유한 탄화물이 관찰되었다. 이것으로부터 인장 특성과 경도값, 그리고 자화율이 변하는 것은 미세조직의 변화에 의해서 생기는 것으로 추정된다. 특히 Cr 성분이 비자성을 나타내기 때문에 기지에서 Cr이 감소하는 것은 자기적 특성인 자화율의 증가에 기여하는 것으로 추정된다. 이로 볼 때 장시간 열화된 HK-40강의 열화도를 평가하는 데 자화율을 이용하는 열화도 측정방법이 매우 유용한 방법이라고 생각된다.

참고문헌

[1] 남승훈, 유광민, 류제천, "전기비저항을 이용한 금속합금 열화도 평가기술", 비파괴검사학회지, Vol. 21, No. 5, pp. 532-541 (2001)

[2] 유권상, 김용일, 남승훈, 유광민, 조육, 손대락, "가역 투자율 측정에 의한 1Cr-1Mo-0.25V 강의 열화도 평가", 비파괴검사학회지, Vol. 20, No. 5, pp. 445-450 (2000)

[3] 유권상, 남승훈, 김용일, 유광민, 손대락, "보자력을 이용한 1Cr-1Mo-0.25V강 인공시효재의 열화도 평가", 비파괴검사학회지, Vol. 19, No. 4, pp. 288-293 (1999)

[4] 이종민, 남영현, 안봉영, 남승훈, 이승석, 이억섭, "Barkhausen noise를 이용한 1Cr-1Mo-0.25V강의 열화도 평가", 대한기계학회논문집 A권, Vol. 26, No. 7, pp. 1262-1269 (2002)

[5] 정현조, 남승훈, 장경영, 남영현, "비선형 음향효과에 의한 고온 재료의 파괴인성 열화도 평가", 비파괴검사학회지, Vol. 20, No.5, pp. 424-430 (2000)

[6] 이종민, 남영현, 남승훈, 이승석, 이억섭, "Spherical indentation testing에 의한 1Cr-1Mo-0.25V 강의 기계적 물성 평가", 대한기계학회 2001년도 추계학술대회논문집 A, pp. 266-271 (2001)

[7] 김정기, 남승훈, 김엄기, "미소 비커스경도에 의한 Cr-Mo-V강의 경년열화 평가", 열처리공학회지, Vol. 11, No.1, pp. 54-61 (1998)

[8] 김정기, 윤재영, 송기욱, 이주진, 정세희, "입계부식법에 의한 플랜트용 고온기기의 경년재질열화 평가에 관한 연구", 대한기계학회논문집, Vol. 15, No. 3, pp. 898-906 (1991)

[9] 권일현, 이송인, 하정수, 유효선, "Cr-Mo-V강의 전기화학적 분극특성과 재질열화 평가", 비파괴검사학회지, Vol. 22, No. 3, pp. 267-274 (2002)

[10] 笠原晃明, "HK-40製 改質爐の 殘存壽命推定法, 鐵と鋼, 日本鐵鋼協會, No. 7, pp. 253-262 (1979)

[11] F. R. Larson and I. Miller, Trans. ASME, Vol. 74, p. 165 (1947)

[12] "Standard Test Methods for Tensile Testing of Metallic Materials," ASTM E 8M-00 (2000)

[13] S. Foner, Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer, Review of scientific Instrument, Vol.30 No.7 pp. 548-557 (1959)