

## 등온열처리에 따른 2.25Cr-1Mo강의 초음파 특성 변화

남영현\* · 백운봉\* · 박종서\* · 남승훈\*\*

\* 한국표준과학연구원 재료측정표준센터

### Change in Ultrasonic Characteristics with Isothermal Heat Treatment of 2.25Cr-1Mo Steel

Young-Hyun Nam\*, Un-Bong Baek\*, Jong-Seo Park\* and Seung-Hoon Nahm\*\*

\* Center for Material Measurement, Korea Research Institute of Standards and Science

(Received August 2, 2012 ; Revised September 8, 2012 ; Accepted September 10, 2012)

**Key Words:** Hydrogen(수소), Isothermal Heat Treatment(등온열처리), Pressure Vessel(압력용기), Ultrasonic(초음파), 2.25Cr-1Mo Steel(2.25Cr-1Mo 강)

**초록:** 본 논문은 등온열처리 온도 및 시간에 따른 2.25Cr-1Mo강의 초음파 특성 변화를 조사하였다. Charpy 충격시험과 경도시험이 3종류의 열처리조건을 가지는 각 시편들에 대하여 실시되었다. 종파를 이용한 펄스-에코법이 초음파의 감쇠와 속도 측정에 사용되었다. 연취성천이온도(FATT)는 등온열처리 시간이 길어짐에 따라 증가하였는데, 이는 인성이 감소되고 있음을 의미한다. 등온열처리 시간과 온도의 증가와 함께 종파의 속도 및 초음파의 감쇠계수는 증가하였다.

**Abstract:** The ultrasonic characteristics of 2.25Cr-1Mo steel were investigated in relation to the isothermal heat treatment temperature and time. Charpy impact tests and hardness tests were conducted on individual specimens with three different heat treatment conditions. A pulse-echo method with longitudinal waves was used to measure the attenuation and velocity of ultrasonic waves. The FATT (fracture appearance transition temperature) increased with an increase in the isothermal heat treatment time, which implies that the toughness decreased. As the isothermal heat treatment time and temperature increased, the longitudinal wave velocity and ultrasonic attenuation coefficient were raised.

### 1. 서론

석유정제공장은 수소화 분해(hydrocracking), 수소 탈황(hydrodesulphurizing) 및 촉매 개질(catalytic reforming)과 같은 수소화공정(hydrogenation) 장치를 많이 운전하고 있다. 수소화공정용 장치의 재료로서는 고온강도가 높고, 수소에 의한 취성과 피 저항성이 높은 2.25Cr-1Mo강이 널리 사용되고 있으며, 이 강은 기계적, 야금학적 성질의 안정성은 뜨임취화에 가장 민감한 온도영역(400~450℃)과 높은 수소압력분위기(12~21 MPa)에서 실험과 다양한 경험을 통하여 입증되었다.<sup>(1)</sup>

세계 석유에너지 시장은 중질유의 수소화 분

해, 석유액화 공정, 수소 탈황 등의 고온·고압수소 환경 하에서 사용되는 압력용기의 사용조건을 화학 반응의 효율화에 의한 경제성 향상이나, 저급의 원유 정제를 고려해 고온·고압화를 가속시키고 있다. 한편 저급인 중질유의 수소화 분해, 촉매 분해(catalytic cracking) 및 수소 탈황 등을 위한 압력용기의 운전조건은 2.25Cr-1Mo강의 사용 한계조건을 상회하여 설계되고 있으므로 고온인장강도, 크리프취성, 뜨임취성에 대한 저항성이 보다 높은 강이 요구되고 있다.

2.25Cr-1Mo강은 고온강도가 높고, 고인성과 수소에 대한 취성과 피 저항성이 우수하기 때문에 고온·고수소압 분위기에서 운전되는 수소화공정용 반응기에 널리 사용되고 있으며, 이들 고압반응기는 ASME Boiler and Pressure Vessel Code에 따라 설계, 제작 및 검사가 수행되고 있다. 여기

† Corresponding Author, shnahm@kriss.re.kr

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

에 수록된 규격은 상온 및 설계온도에서의 인장강도, 크리프, 피로강도 및 허용응력을 보증하는데 필요한 강도, 최저운전 온도에서의 인성, 용접성 등을 포함하고 있다. 더욱이 설비의 안전한 운전을 위해 고객들은 제작조건에 필요한 code상의 최소 요구조건 이외에도 수소취성, 수소유기 파괴, 수소침식, 뜨임취성 및 크리프취성과 같은 환경유기 열화과정에 대한 저항성을 부가적으로 요구하고 있다.<sup>(2,3)</sup> 일반적으로 2.25~3%Cr-1Mo강의 경우 450 °C를 전후로 하여 고온 인장강도 지배로부터 크리프 파단강도 지배로 천이하므로, 450 °C 이상의 고온에서는 설계 허용 응력값을 크게 저하시켜 압력용기의 두께를 급격히 증가시키는 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 석유화학설비의 반응기가 운전되는 온도인 454 °C를 중심으로 430 °C, 480 °C, 510 °C에서 0~10000 시간동안 등온열처리(isothermal heat treatment)를 실시한 2.25Cr-1Mo강을 사용하여, 강의 경도 및 연취성전이온도(fracture appearance transition temperature: FATT)를 구하였다. 또한 등온열처리 시간 및 온도에 따른 초음파의 특성(속도, 감쇠계수) 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비

본 연구에 사용된 재료는 석유화학설비의 반응기로 널리 사용되고 있는 2.25Cr-1Mo강으로서 화학적 성분 및 기계적 성질은 Table 1과 같다. 2.25Cr-1Mo 단조강은 ingot를 mandrel forging하여 920 °C에서 8시간 유지한 후 공냉(normalizing) 처리하고, 920 °C 및 700 °C에서 9시간 유지한 후 각각 담금질 및 뜨임을 실시하였다. 또한 압력용기를 제작하는 동안 예상되는 최대 용접후열처리(PWHT)를 고려하여 상사 조건의 용접후열처리를 690 °C에서 27시간 실시하였다.

각 시편들의 등온열처리 시간은 실제 반응기가 운전되는 최고 온도인 454 °C를 고려하여 430 °C, 480 °C, 510 °C에서 1100시간, 3000시간, 6000시간, 10000시간을 실시하였다.

### 2.2 충격시험

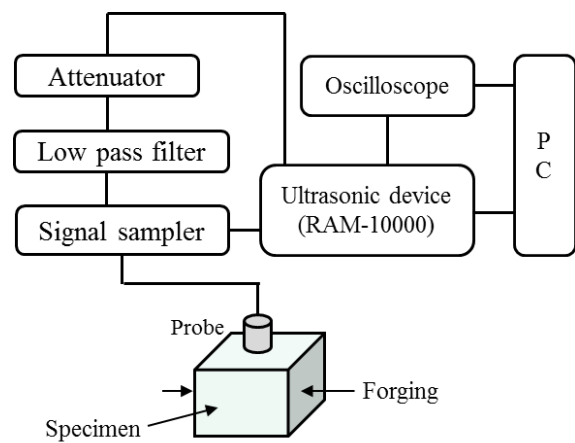
등온열처리 온도 및 조건에 따른 연취성전이온도를 구하기 위하여 시험온도 변화에 따라

**Table 1** Chemical composition and tensile properties of the test material

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
0.135	0.22	0.49	0.007	0.003	0.19	2.24	0.98	0.03

Tensile Strength (MPa)	0.2% Yield Strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction Area(%)	Hardness (HB)
531	386	32	79	157



**Fig. 1** Experimental set-up for ultrasonic method

Charpy V-notch 충격시험을 ASTM A370에 의해 실시하였으며, 충격시편의 크기는 10×10×55 mm이다.<sup>(4)</sup>

### 2.3 금속조직 시험

단조강의 청정도는 JIS G0555에 따라 단조링의 양단에서 조사하였으며, 청정도는 0.013~0.067 %로 매우 청정하였고 비금속개재물은 구상화된 상태로 관찰되었다. 2.25Cr-1Mo강은 고온과 높은 수소압력 분위기하에서 사용되므로, 사용 중의 재료열화는 석출물의 안정성에 현저하게 의존하는 것으로 알려져 있다. 따라서 금속조직 시험은 430 °C, 480 °C, 510 °C에서 장시간 유지한 후, 현미경을 이용한 미세조직을 관찰을 통하여 조사되었다.

### 2.4 초음파시험

Fig. 1은 본 연구에서 이용한 초음파 측정시스템을 보여주고 있다. 이 시스템은 고출력으로 저잡음의 데이터 수집이 가능한 RAM-1000(RITEC

사)을 기초로 구성되어 있으며, 수신된 신호는 디지털 오실로스코프로 관찰하였다. 송신신호의 파형은 톤버스트(tone burst)를 이용하였으며, 수신에는 15 MHz의 광대역 센서(0.25 inch)를 사용하였다. 또한 초음파 장비의 RF burst 출력은 실험 조건에 송신출력을 제공하기 위하여 감쇠기(attenuator)가 연결되어 있으며, Low/High pass filter를 이용하여 원하는 주파수 대역을 선택하였다. Signal sampler는 반사신호를 원하는 채널로 수신하도록 하는 기능을 가지고 있다.

초음파시험에 사용한 시편은 한 면의 길이가 30 mm인 정육면체이고, 미소한 시편의 두께 차이가 초음파의 속도에 큰 영향을 미치므로, 연삭가공을 통해 시편 표면의 평균 거칠기를 4 μm이하로 하였다. 초음파의 속도 및 감쇠계수 측정은 시편 전체의 평균치를 구할 목적으로 20회씩 측정 후, 그 평균치를 대표값으로 하였다. 초음파의 입사방향은 Fig. 1과 같이 압력용기의 단조 방향에 대해서 수직방향(longitudinal direction)으로 하였다.

### 3. 실험 결과

Table 2와 3은 각종 시험을 통하여 구한 경도, 연취성천이온도, 초음파의 속도 및 감쇠계수를 정리한 것이다.

Fig. 2는 각 시편들의 금속조직 사진을 보여주고 있다. 시편의 평균 결정립의 크기는 등온열처리 온도 및 유지시간에 관계없이 약 79 μm이었고, 미세조직은 베이나이트(bainite) 조직이었다. 결정립 내에 미세하게 석출한 탄화물은 기존 연구자들의 보고와 같이 미량의 M<sub>2</sub>C와 대부분의 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>6</sub>C, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>계 등이었다.<sup>(5-8)</sup> 여러 가지 조건으로 등온열처리 및 초기 제조상태의 탄화물 거동을 조사하기 위해 실시한 탄화물 중량비는 초기 제조 상태와 거의 동일한 1.63~1.80 %이었다. 추출한 탄화물을 X-선 회절분석기를 이용하여 700 °C 및 690 °C에서 각각 뜨임 및 용접후열처리한 경우와 430~510 °C에서 최장 10000시간까지 등온열처리를 실시한 경우를 비교한 결과, 석출상의 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 결과로부터 2.25Cr-1Mo강의 탄화물은 반응기가 운전되는 최고온도 450 °C에서는 새로운 상이 거의 석출되지 않고, 690~700 °C에서 뜨임 및 용접후열

**Table 2** The variations of hardness and FATT with heat treatment conditions

Heat treatment temperature / hour	Hardness (HB)	FATT (°C)
430 °C	1100	84.5
	3000	85.3
	6000	85.7
	10000	84.7
480 °C	1100	84.3
	3000	84.3
	6000	84.7
	10000	85.0
510 °C	1100	84.0
	3000	83.3
	6000	85.3
	10000	86.3

**Table 3** The variations of ultrasonic characteristics with heat treatment conditions

Heat treatment temperature / hour	Longitudinal wave velocity(m/s)	Attenuation coefficient (dB/mm)
430 °C	1100	5850
	3000	5860
	6000	5875
	10000	5899
480 °C	1100	5880
	3000	5895
	6000	5905
	10000	5912
510 °C	1100	5891
	3000	5898
	6000	5908
	10000	5924

처리를 실시하는 동안에 거의 석출되는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 등온열처리 시간과 온도에 따른 경도의 변화를 나타낸 것이다. 등온열처리를 실시하지 않은 시편(as-received)의 경도값은 84(HB)이었으나, 등온열처리 조건(시간, 온도)에 따라 83.3~86.3 사이의 좁은 범위에서 변하고 있었다.



(a) 510°C, 1100 h



(b) 510°C, 3000 h



(c) 510°C, 6000 h



(d) 510°C, 10000 h

Fig. 2 Photomicrographs of the specimen

일반적으로 재료의 경도는 등온열처리가 진행되고(담금질→뜨임→용접후열처리), 등온열처리 시간이 길어짐에 따라 재료 내에 존재하는 내부응력(열응력, 변태응력), 전위, 기공 등이 제거되고, 석출된 탄화물들이 안정한 상태로 회복되며, 전

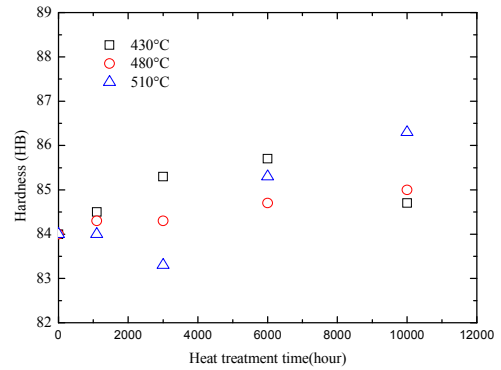


Fig. 3 Variation of hardness with heat treatment time

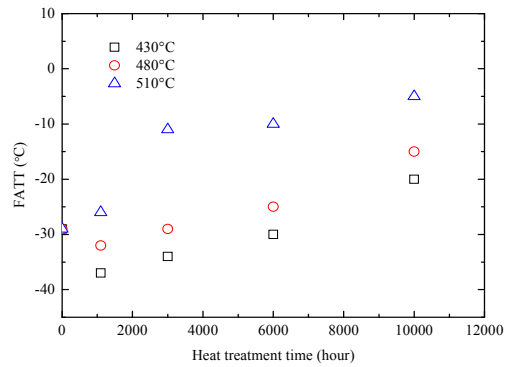


Fig. 4 FATT change with heat treatment time

위가 입계로 이동하여 소멸되므로 경도는 저하된다고 알려져 있다.<sup>(9)</sup> 그러나 본 연구에 사용된 2.25Cr-1Mo강의 경우, 등온열처리 조건에 따라 경도값에는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4는 등온열처리 시간과 온도에 따른 연취성천이온도의 변화를 나타낸 것이다. As-received의 연취성천이온도는 -29 °C이었으나, 등온열처리 시간이 길어짐에 따라 높아지고 있었다. 연취성천이온도가 높아진다는 것은 재료의 인성이 저하되고 있음을 의미하며, 이는 등온열처리 시간이 길어짐에 따라 금속조직의 원소 중 탄화물을 형성하기 쉬운 원소들이 결정립계에 석출되어 안정한 탄화물뿐만 아니라 준안정 탄화물을 형성하기 때문이다. 따라서 연취성천이온도가 높아지는 주된 원인은 안정한 탄화물인  $M_7C_3$ ,  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  등의 증가 때문이라고 생각된다. 또한 석출 초기에 결정립사이에 존재하는 잔류응력이 소멸되고, 결정립 각자가 고유한 계면정질을 가지게 되므로 결정립사이의 결합력은 약화되는 경향이 있다.

등온열처리 온도에 대해 연취성천이온도를

비교하면 510 °C인 경우가 제일 높고, 480 °C는 중간, 430 °C인 경우가 제일 낮게 나타나고 있었다.

Fig. 5는 등온열처리 시간과 온도에 따른 종파의 속도 변화를 나타낸 것이다. As-received의 종파의 속도는 5885 m/s이었으나, 열처리 시간이 길어짐에 따라 빨라지고 있었다. 이는 등온열처리 시간이 짧은 시편의 경우가 긴 시편에 비해 결정립에 탄화물, 점 결함, 평면결함, 전위 등이 많이 존재하므로, 시편 내를 전파하는 종파가 강한 산란 및 빔(bean) 분산의 영향을 강하게 받으므로 나타나는 현상으로 보고되고 있다.<sup>(10-14)</sup>

각 시편들의 종파의 음속은 등온열처리 온도가 430 °C인 경우는 5850~5899 m/s, 480°C와 510 °C인 경우는 각각 5890~5902 m/s, 5895~5924 m/s로 거의 유사한 측정 결과를 얻었다.

Fig. 6은 등온열처리 시간과 온도에 따른 초음파 감쇠계수의 변화를 나타낸 것이다. As-received의 감쇠계수는 0.11 dB/mm, 등온열처리 온도가 430 °C, 480 °C, 510 °C인 시편들의 초음파 감쇠

계수는 각각 0.07~0.1 dB/mm, 0.13~0.16 dB/mm, 0.1~0.15 dB/mm이었다.

본 연구에 사용한 2.25Cr-1Mo강의 경우, 등온열처리 과정에서 금속조직의 전위밀도 변화는 미비하고, 결정립의 평균 크기는 모든 시편에서 79 μm로 동일하였다. 또한 미세조직은 베이나이트 조직이므로 초음파의 감쇠의 주된 원인은 탄화물의 조대화 및 결정립계로 석출된 탄화물에 의한 산란이 지배적이라고 할 수 있다.

실험에 사용한 초음파 탐촉자의 중심주파수가 15 MHz이므로, 시편 내를 전파하는 종파의 파장은 약 390 μm이다. 기존 연구에 의하면 피산란체인 탄화물의 평균 직경은 수 0.001~0.1 μm이므로 초음파의 파장이 피산란체의 직경보다 충분히 큰 Rayleigh scattering( $\lambda > > d$ ) 영역에 있다고 생각할 수 있다.<sup>(7)</sup>

각 시편들의 감쇠계수는 480 °C, 510 °C, 430 °C 순으로 높게 나타난다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 2.25Cr-1Mo강을 대상으로 등온열처리 시간이 초음파 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 등온열처리 시간 및 온도가 변하여도 정도 값에는 큰 차이를 보이지 않았다.
- (2) 연취성천이온도는 등온열처리 시간이 길어짐에 따라 비례하였고, 이는 재료의 인성이 저하되고 있음을 의미한다. 또한 등온열처리 온도가 높을수록 연취성천이온도는 높게 나타났다.
- (3) 초음파의 속도 및 감쇠계수는 등온열처리 시간이 길어지고, 온도가 높을수록 빠르게 나타났다.
- (4) 초음파의 감쇠계수는 등온열처리 시간에 비례 하였다.

#### 후 기

본 연구는 기초기술연구회 국가현안대응기술개발사업(NAP; 수소의 전환/저장/이용을 위한 안전 측정 기술 개발[11601009])의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- (1) Hasegawa, Y. and Kawamura, S., 1996, "Present Status of The Maintenance Works for The Long Run

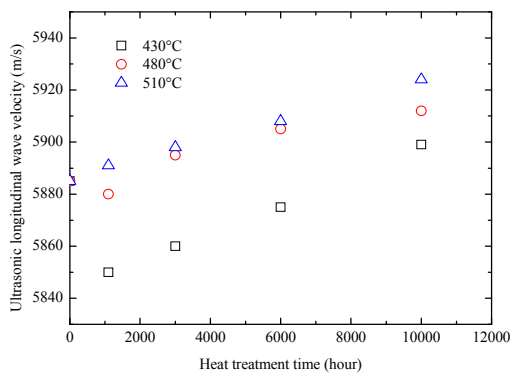


Fig. 5 Relationship between ultrasonic longitudinal wave velocity and heat treatment time

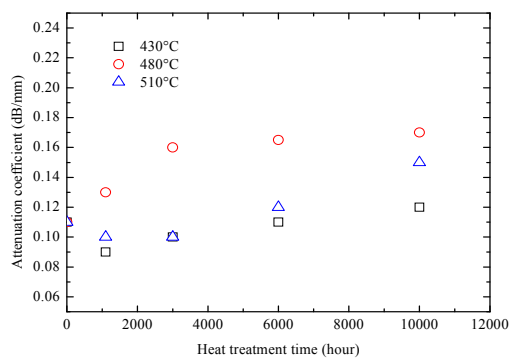


Fig. 6 Relationship between attenuation coefficient and heat treatment time

- Operation of Petroleum Refineries and Petrochemical Plants,” *Japan welding Society*, Vol. 65, pp. 162~164.
- (2) Hasegawa, Y., 1987, “Hydrogen Attacked Failures and Its Detecting Methods,” *Japan welding Society*, Vol. 56, pp. 393~400.
- (3) Hasegawa, Y., 1987, “Nondestructive Testing Methods for Detecting Temper Embrittlement of Low Alloy Cr-Mo Steels,” *Japan welding Society*, Vol. 56, pp. 401~410.
- (4) Standard method for determining average grain size E1112-88, 1992, Annual book of ASTM Standards, Philadelphia, pp. 294~319.
- (5) Kim, C. S., Park, I.-K. and Jhang, K.-Y., 2009, “Nonlinear Ultrasonic Characterization of Thermal Degradation in Ferritic 2.25Cr-1Mo Steel,” *NDT&E International*, Vol. 42, pp. 204~209.
- (6) Park, I.-K., Park, U.-S., Kim, C.-S., Kim, H.-M., Kwun, S.-I. and Byeon, J.-W., 2001, “A Study on the High Frequency Ultrasonic Attenuation Characterization in Artificially Aging Degraded 2.25Cr-1Mo Steel,” *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 21, pp. 439~445.
- (7) Kim, C. S., Byeon, J. W. and Park, I.-K., 2008, “Microstructural Characterization for Structural Health Monitoring of Heat-Resisting Rotor Steels,” *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 28, pp. 177~183.
- (8) Byeon, J. W. and Kwun, S. I., 2002, “Evaluation of Microstructure and Ductile-Brittle Transition Temperature in Thermally Aged 2.25Cr-1Mo Steel by Electrical Resistivity Measurement,” *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 22, pp. 284~291.
- (9) Nam, Y. H., Ahn, B. and Lee, S. S., 2003, “Evaluation on Material Properties of 3Cr-1Mo-0.25V Steel by Electromagnetic Methods,” *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 27, pp. 255~261.
- (10) Nam, Y. H., 2000, “Evaluation of Fracture Appearance Transition Temperature to Pressure Vessel by Ultrasonics,” *Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 20, pp. 373~380.
- (11) Nam, Y. H., Kim, Y.-I. and Nahm, S. H., 2006, “Evaluation of Fracture Appearance Transition Temperature to Forged 3Cr-1Mo-0.25V Steel using Ultrasonic Characteristics,” *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 3577~3581.
- (12) Nam, Y. H., Seong, U. H., 1999, “Prediction of Fracture Appearance Transition Temperature(FATT) to Steel by Ultrasonic and Barkhausen Noise Method,” *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 23, pp. 1215~1222.
- (13) Jeong, H., Nahm, S.-H., Jhang, K.-Y. and Nam, Y.-H., 2002, “Evaluation of Fracture Toughness Degradation of CrMoV Rotor Steels Based on Ultrasonic Nonlinearity Measurements,” *KSMIE International Journal*, Vol. 16, pp. 147~154.
- (14) Lee, J. M., Nam, Y. H., Ahn, B., Nahm, S. H., Lee, S. S. and Lee, O. S., 2002, “Evaluation of 1Cr-1Mo-0.25V Steel Degradation Using Magnetic Barkhausen Noise,” *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 26, pp. 1262~1269.