

## 석유화학 Plant에서 장시간 사용된 튜브형태 탄소강의 열화현상

백 남 익

선문대학교 공과대학 재료금속공학부

### Degradation of Carbon Steel Tube after Long Time Exposure at Petrochemical Plant

Nam Ik Baik

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sun Moon University, Asan 336-840

**Abstract** There have been little reports on the degradation of medium-carbon steel tubes served at high temperature for a long period. The purpose of this research was to provide the information of the proper replacement span of the tubes with the new ones. We investigated the medium-carbon steel tubes which were used at petrochemical plant for about 50,000 hrs to examine their mechanical properties and microstructures. Experimental results showed that the tubes satisfied the specification of ASTM despite such a long period of service, but mechanical properties, especially Charpy impact values, were reduced. It concludes that the tubes on service at the plants needs a periodical inspection.

(Received October 12, 1999)

**Keywords:** Degradation, Proper replacement span of the tube, Medium-carbon steel, Charpy impact value, Periodical inspection

## 1. 서 론

일반적으로 장기간 사용하게 되는 강 구조물들은 피로 파괴 또는 부식 등에 의해 수명을 다하게 된다. 이 중 에서 대표적인 강구조물인 철교는 손상원인으로 내부결 함이나 용접균열 등에 의해 기인하고 있으나 정확한 손 상정도를 파악하는 것은 용이하지 않다고 보고되고 있 다[1-3]. 또 강철 튜브 재료는 많은 산업분야, 즉 화학 공장이나 석유화학 정제시설에서 설치 응용되고 있는데, 경우에 따라서는 간헐적으로 약 500°C까지 사용되기도 한다. 이러한 중탄소강 소재의 용기 및 튜브재료는 사용기간이 경과함에 따라 서서히 손상을 받게 되는데 가끔 예측하지 못하는 순간에 파단사고를 일으키기도 한다. 그러나 이러한 재료들에 대해 구체적인 평가 및 검사기준이 마련되어 있지 않으므로, 이들 재료에 대한 대비책이 없어 일어난 사고에 대해 소극적인 대처에 급급한 실정에 있다. 따라서 이를 해결하기 위해서는 현재 사용되고 있는 환경에서 각 재료에 대한 재료의 손상 정도를 미리 예견하고, 최적의 시간이 경과한 후 재료를 새 것으로 교체해 주는 제도를 도입하는 것이 필요하다고 본다.

본 연구에서는 석유화학 공장에서 임의의 환경에서 장 시간 사용한 특정 탄소강 소재에 대한 열화 정도를 추 정하기 위한 조사 연구로서 재료의 조직을 광학 및 주사전자현미경으로 관찰하고, 기계적 시험을 실시하여 이 들 재료에 대해 열화 정도를 측정하여 이 재료들에 대 한 손상 정보를 파악하여 적절한 교체시기에 대한 정보 를 얻고자 한 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료준비

본 연구에서 채택한 시료는 석유화학 공장에서 장시간 튜브재로 사용된 ASTM 규격[4,5]의 A106 소재와 A53 소재이며, 이들 사용 재료와 특성을 비교하기 위하 여 현장에서 전혀 사용된 적이 없는 같은 조성을 지닌 재료를 실험 소재로 선정하였다. 실험에 사용된 A106 소재와 A53 소재의 화학조성은 다음 Table 1과 같았다.

### 2.2. 기계적 시험 및 조직관찰

현장에서 50,000시간 사용한 소재와 미사용재의 경도 값의 차이를 비교하기 위하여 Rockwell 경도기를 사용

**Table 1.** Chemical compositions of A53 and A106 alloys

	C	Mn	P	S	Fe
A53(GrB)	0.3	1.2	0.05	0.06	bal.
A106	0.3	0.8	0.02	0.015	bal.

하여 경도를 측정하였으며, 경도값은 B 스케일로 나타내었다. 또 두 재료의 인장특성을 파악하기 위하여 최대 하중 10 ton인 MTS 제품의 만능인장시험기를 사용하였으며, cross head speed는 2 mm/sec로 실시하였다.

또한 사용재와 미사용 재료의 조직을 비교 관찰하기 위하여 광학현미경을 사용하였으며[6], 광학현미경에서 큰 결함으로 보이는 부위의 성분을 자세히 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였으며, 결함부위의 성분을 확인하기 위해서는 주사전자현미경의 EDS를 이용하였다.

또 사용재 시료와 미사용재 시료의 연성취성 천이온도를 상호 비교하기 위하여 Charpy 충격시험을 실시하였다. 충격시험은 subsize 규격으로 가공 제작하였으며 시험온도는 -70°C에서 5°C에 걸쳐 10°C에서 20°C 간격으로 실시하였다. 영하의 충격시험 온도를 맞추기 위하여 드라이아이스와 알코올을 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. A53 재료의 기계적 특성시험

본 연구에 사용된 튜브재료인 A53은 C이 0.3% 포함된 중탄소강이다. 이 재료는 ASTM에서 규정한 기계적 강도값이 인장강도가 415 MPa, 항복강도값은 240 MPa이고 연신률은 25.4%이었다[7].

본 연구에서 실시한 인장시험 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 A53 재료의 사용재 및 미사용재의 기계적 강도는 ASTM에서 규정한 값보다 훨씬 높은 값을 나타냈다. 그러나 미사용 재료에 비해 사용재의 강도는 약간 낮게 나타났고, 경도값을 측정한

**Table 2.** Mechanical properties of A53 tube materials

	Tensile strength (MPa)	Proof strength (MPa)	Elongation	Hardness (HRB)
unused material	468	367	33.6	85
used material	440	303	31	76
ASTM standard (Gr B)	415	240	25.4	-

결과 미사용재의 경도는 Rockwell B 값으로 85, 사용재는 76으로 사용한 재료의 경도가 약간 낮게 나타났다.

그리고 재료가 지니고 있는 충격 인성을 조사하기 위하여, 본 연구에서 실시한 충격시험 결과를 Table 3에 정리하였고, 참고로 ASTM 기준치를 동시에 표기하였다 [8]. 취성연성천이 온도를 측정하기 용이하도록 하기 위하여 충격시험 결과를 Fig. 1의 그래프로 나타내었다.

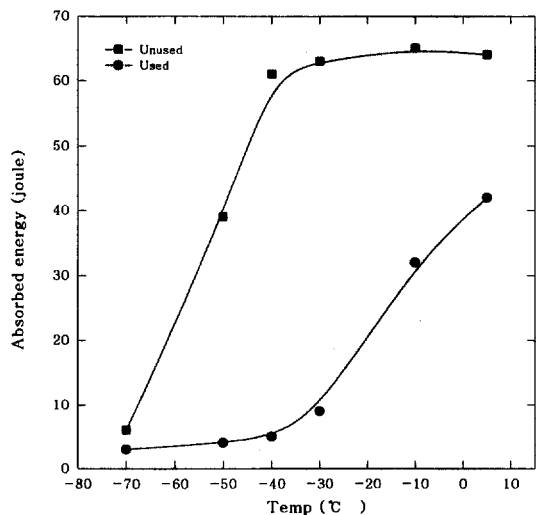
Fig. 1을 보면 미사용 재료의 경우 연성취성 천이온도가 -50° 정도로 나타났으나, 사용재료의 경우 천이온도가 -20°C로 나타났다. 이와 같이 사용재료의 천이온도가 높아진 것은, A53 재료가 화학 공장의 스팀 파이프 재료로 사용됨에 따라 항상 고온 분위기에서 노출됨과 동시에 응력을 받고 있고 있으므로, 크립에 의한 미세 균열이 발생할 가능성에 상존해 있었다고 보여지며, 이로 인해 재료의 내부에 미세 결함이나 취약부가 형성되었기 때문인 것으로 사료되었다.

#### 3.2. A53 및 A106 재료의 미세조직 관찰

미사용재 튜브 재료와 사용재 튜브 재료의 미세조직

**Table 3.** Charpy absorbed energies of A53 Gr B material at various temperatures (Joule)

Test temp. (°C)	-70	-50	-40	-30	-10	5
unused	6	39	61	63	65	64
used	3	4	5	9	32	42



**Fig. 1.** Charpy absorbed energies of A 53 GrB, used and new materials at various temperatures.

차이를 조사하기 위하여 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 금속조직을 조사하였다. Photo. 1은 A106 재료, Photo. 2는 A53 재료에 대한 광학현미경 조직사진이다. 두 재료의 미세조직 사진을 비교 관찰해 보면, 두 소재 모두 미사용재 재료조직에서보다 사용재 재료조직에서 비금속개재물로 보이는 결함이 더 많이 발견되는 것을 알 수 있었다. 그래서 이러한 결함이 무엇으로 이루어진 것인지를 확인하기 위하여 주사전자현미경으로 보다 고배율로 조직을 관찰하고 주사전자현미경의 EDS(energy dispersive spectrometer)를 사용하여 결함으로 보이는 부위에 대해 성분분석을 실시하였다. Photo. 3(a), (b)는 A106 재료의 주사전자현미경 사진이고 Photo. 4(a), (b)는 A53재료의 주사전자현미경 사진이다. 이들 사진에서 사용재 재료조직의 비교적 큰 결함으로 보이는 부위에 대해 주사전자현미경의 EDS를 사용하여 미소 성분분석을 실시하여 그 결과를 Table 4에 각각 나타내었다.

Table 4를 보면 A106 튜브 재료에서의 결함은 위치에 따라 Al, S, Ca 등의 성분이 검출되었고, A53 튜브 재료에서의 결함은 위치에 따라 Al, S, Ca 외에

**Photo. 2.** Optical micrographs of A 53 materials (a) used specimen and (b) new specimen.

**Photo. 1.** Optical micrographs of A 106 materials (a) used specimen and (b) new specimen.

**Photo. 3.** SEM of A 106 material; (a) used specimen and (b) new specimen.

**Photo. 4.** SEM of A 53 material; (a) used specimen and (b) new specimen.

**Photo. 5.** Optical micrographs of A 106 materials; (a) used specimen and (b) new specimen.

**Table 4.** EDS analyses at some large defects

Chemical composition	Al	S	Ca	Fe	Mn
A106	20.3	6.7	1.4	71.7	-
	7.5	24.7	32.0	35.8	-
	2.3	10.0	10.5	77.3	-
A53	11.1	18.3	8.6	42.6	19.4
	13.0	-	-	87.0	-

Mn이 다량으로 검출되었다. EDS 분석결과를 살펴 보면, 시료 A106의 결함부위는 알루미늄과 CaS 형태의 화합물로 추정할 수 있었으며, A53 시료에서는 위치에 따라 알루미늄과 CaS 외에 MnS 형태의 화합물이 동시에 검출되기도 하였다. 이들 불순물들은 소재가 장기간 사용됨에 따라 확산에 의해 인접 비금속계재물 부위로 이동 편석된 것으로 해석되었다.

Photo. 5와 Photo. 6은 A106 재료와 A53 재료를 2.5% nital 부식액으로 부식시킨 광학현미경 사진인데, 두 소재 모두 사용재는 사용하지 않은 소재에 비해 입자가 상당히 성장해 있었음을 알 수 있었다. 입자 성장은 일반적으로 고온에서 장시간 가열하면 진행되는

**Photo. 6.** Optical micrographs of A 53 materials; (a) used specimen and (b) new specimen.

데, 본 연구에서는 사용재가 고온에서 장시간 사용되었고 동시에 고압을 받고 있었기 때문에, 사진에서 관찰되듯이 사용하지 않은 재료의 조직에 비해 상당히 입자 성장이 일어났으며, 상 형태에 있어 예각을 한 필라이트 조직이 많이 생성되었다. 따라서 이와 같은 조직상의 특성에 의하여 기계적 강도의 저하는 일어나지 않았으나 충격치의 저하가 수반되었다고 추정되었다.

#### 4. 결 론

두 종류의 탄소강 튜브재료에 대해 여러 가지 기계적 시험을 실시하고 미세조직관찰을 실시하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 사용 전후의 재료인성을 비교하기 위하여 A53 Gr B 재료의 충격시험 결과를 살펴보면, 사용재료의 충격치는 미사용 재료에 비해 현저하게 저하하였으며, 연성취성 천이온도도 미사용재가  $-50^{\circ}\text{C}$ 인 것에 비해 사용재는  $-20^{\circ}\text{C}$ 로  $30^{\circ}$  정도가 상승하였다. 이와 같이 사용재료의 천이온도가 높게 나타난 것은 사용재가 크기에 의해 생성된 미세 결함이 생성된 것에 기인하였다.
2. A53 시료의 미사용재와 사용재 튜브의 금속조직을 관찰한 결과, 사용재 시료에서 비금속개재물로 보이는 결함이 더 크게 나타났으며, 이러한 결함은 주사전자현미경의 EDS 분석결과 Al, Ca, S, Mn 등인 것으로 확인되었는데, 이들 결함은 알루미늄, CaS 그리고 MnS

화합물 형태로 판단되었다.

3. 두 종류의 중탄소강 튜브재는 50,000시간 정도의 장시간 사용에 의해서 결정립의 성장이 관찰되었으며, 동시에 재료내부에 결함이 형성되었으며, 이 결함에 의해 기계적 특성, 특히 충격치가 현저히 감소하였다. 따라서 조업 중 정기 점검이 요망되었다.

#### 참고문헌

1. J. E. Fisher. Assessing damage and reliability of steel bridges, Proceedings of the structural reliability in bridge engineering design, inspection, assessment, rehabilitation and management, Oct. 2, 1996.
2. C. E. Demers and J. W. Fisher, Survey of localized cracking in steel bridges 1981 to 1988, ATLSS Report No. 89-01, July 1989.
3. J. W. Fisher, Fatigue and fracture in steel bridges, case studies, John Wiley and Sons, 1984.
4. ASTM A53-88a Standard Specification for Pipe, Steel, and Hot-Dipped, Zinc-Coated Welded and Seamless.
5. ASTM A106-88a Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service.
7. ASTM A 370-88a Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.
6. 한국공업규격 KS D 0204, 강의 비금속개재물의 현미경 시험방법.
8. ASTM E 23-88 Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.