

전기비저항법을 이용한 고압반응기 열화도 현장평가

Degradation Evaluation of High Pressure Reactor Vessel in Field Using Electrical Resistivity Method

박종서^{*†}, 백운봉*, 남승훈*, 한상인**

Jong Seo Park^{*†}, Un Bong Baek*, Seung Hoon Nahm* and Sang In Han**

초 록 석유화학 및 정유설비는 고온이나 고압에서 폭발 위험성을 지닌 유체를 사용하기 때문에 방재기술에 관한 관심이 높다. 이를 설비 중에서도 고압반응기는 특히 고온/고압 하에서 사용되므로 안전성이 요구된다. 본 연구에서는 석유화학 플랜트의 고압반응기 소재로 많이 사용되고 있는 2.25Cr-1Mo강을 대상으로 하였으며, 3가지 온도조건에서 열화시간을 달리하여 총 8 종류의 인공열화 시험편을 준비하였다. 열화는 고압반응기의 사용온도인 391°C보다 약간 높은 온도에서 등온 열처리하였다. 미열화재를 포함하여 인공열화재에 대해 비커스경도값과 전기비저항값을 측정하였으며, Larson-Miller parameter와의 상관관계로부터 master curve를 작성하였다. 그리고 현장의 고압반응기에서 비커스경도와 전기비저항을 측정하여 실험실에서 작성한 master curve와 비교하였다. 전기비저항법을 이용한 고압반응기의 현장에서의 열화평가 가능성을 검토하였으며, 현장에서 측정한 전기비저항은 비슷한 열화수준에서의 인공열화재의 전기비저항값과 비슷하였다.

주요용어: 전기비저항, 열화, 고압반응기, 2.25Cr-1Mo강

Abstract Because explosive fluid is used at high temperature or under high pressure in petrochemistry and refined oil equipment, the interest about safety of equipments is intensive. Specially, the safety of high pressure reactor vessel is required among them. The material selected in this study is 2.25Cr-1Mo steel that is widely used for high pressure reactor vessel material of petrochemical plant. Eight kinds of artificially aged specimens were prepared by differing from aging periods under three different temperatures. The material was iso-thermally heat treated at higher temperatures than 391°C that is the operating temperature of high pressure reactor vessel. Vickers hardness properties and electrical resistivity properties about artificially aged material as well as un-aged material were measured, and master curves were made out from the correlation with Larson-Miller parameter. And electrical resistivity properties as well as Vickers hardness properties measured at high pressure reactor vessel of the field were compared with master curves made out in a laboratory. Degradation evaluation possibility in the field of high pressure reactor vessel by using electrical resistivity method was examined. Electrical resistivity property measured in the field is similar with that of artificially aged material in similar aging level.

Keywords electrical resistivity, degradation, high pressure reactor vessel, 2.25Cr-1Mo steel

(접수일: 2005. 6. 9, 심사완료일: 2005. 8. 5) * 한국표준과학연구원 강도평가그룹, ** 한국가스안전공사 시설연구실

† Corresponding author: Strength Evaluation Group, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600 (E-mail: parkjs@kriss.re.kr)

1. 서 론

석유화학 및 정유설비는 고기능, 고성능화, 대용량화의 요구에 따라 복합화, 대형화되고 있는 추세이다. 이들은 고온이나 고압의 휘발성이나 폭발 위험성을 지닌 유체를 제조, 저장 및 수송의 수단으로 사용되고 있기 때문에 안전성 확보를 위한 상태진단기술 및 방재기술에 대한 관심이 범국가적으로 고조되어 왔다. 따라서 대형 설비인 석유화학설비 및 가스설비 등의 안전성과 경제성을 고려하고 대형참사를 미연에 방지하며 노후설비의 효율적 운영을 위해 방재기술 개발 및 응용에 대한 연구가 필요한 실정이다.

'석유화학설비 방재기술 수요조사 및 분석' 보고서[1]를 보면 현재 설비의 안전 및 수명 관리나 관련 연구를 수행함에 있어 대상으로 하고 있는 설비의 우선순위에 대한 질문에 대한 답변으로 다양한 종류의 설비 중에서 반응기가 차지하는 비율이 가장 높게 나왔다(Fig. 1 참조). 이것은 고온·고압에서 운전되는 반응기의 경우, 운전조건이 열악한 상태로 가동되며 비교적 재질열화가 발생할 확률이 높은 설비에 해당하여 유지, 보수 측이나 안전관리 측면에서 중요한 부분을 차지한다는 것을 의미한다. 또한 안전관리 및 관련 연구가 필요하다고 생각되는 설비 중 중요하다고 생각되는 설비의 우선순위

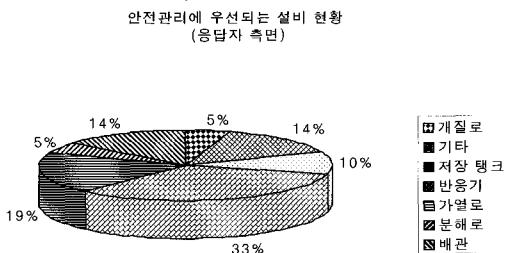


Fig. 1 The present status of equipments that need safety management

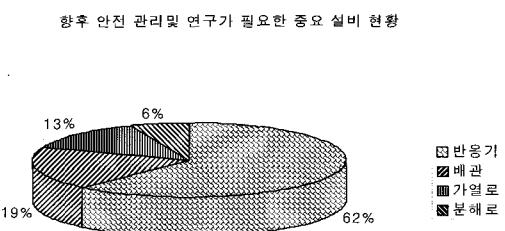


Fig. 2 The present status of equipments that need the study on safety management

를 묻는 질문에 대해 62% 이상이 반응기에 대해 안전관리나 연구의 필요성을 느끼고 있었다(Fig. 2 참조). 이는 반응기가 공정상 중요한 부분을 차지하는 설비임을 시사하는 것이다.

재료의 물성이나 인성의 저하를 평가하는 여러 가지 비파괴적 방법들이 있지만 장시간 사용에 따른 열화정도를 판별할 수 있는 정량적인 비파괴평가법은 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 적용되고 있다. 현재 구조물의 손상평가에 대한 비파괴적 검출방법으로는 금속조직법[2], 경도법[3], 입계부식법[4], 전기저항법[5], 자기특성 측정법[6], 초음파법[7] 등이 있다.

국내에서 주로 사용되던 금속조직법, 입계부식법, 경도법 등과 같은 기존의 일부 평가기술은 정성적 판단에 의존한다거나 측정 정밀도가 떨어진다는 단점이 있기 때문에 이를 보완할 수 있는 비파괴적 평가방법이 필요하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 측정방법이 간편하며 정밀도 높은 정량적 측정결과를 얻을 수 있는 몇몇 평가기술이 그 동안 많은 관심을 받아 왔다. 그 중에서 전기비저항법은 초기의 열화손상정도를 판별하는 데는 유용하지만 장시간 열화된 소재의 손상정도를 판별하는 데는 한계가 있으며, 자기특성 측정법은 장시간 사용된 소재의 열화정도를 판별하는데 우수하다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 고압반응기 소재로 많이 사용되고 있는 2.25Cr-1Mo강에 대해 열화정도가 다른 시험편을 준비하여 열화시간에 따른 2.25Cr-1Mo 강의 열화변화를 측정하였으며 고압반응기 실기의 열화도의 평가에 대한 전기비저항법과 경도법의 현장 적용성에 대해 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시험소재의 인공 열화

본 연구에 사용된 시료는 전기로에서 산화정련을 하고, ASEA-SKF 2차 정련로에서 환원 정련한 용강을 진공유적 탈 가스법으로 제조한 220톤 주괴를 내경 2,300 mm × 외경 3,120 mm × 길이 4,250 mm × 두께 400 mm의 단판으로 단조한 후 채취하였다.

열화 측정용으로는 폭 10 mm × 길이 25 mm × 두께 1 mm 인 시험편을 사용하였다. SA336F22소재의 ASME규격 및 연구 시험편의 화학 성분은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical compositions of the test material (wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
ASME Spec.	0.15 Max	Max	0.30/ 0.60	0.15 Max	0.15 Max	2.00/ 2.50	0.90/ 1.10	-
Product analysis	0.135	0.22	0.49	0.007	0.003	2.24	0.98	0.02

단관의 열처리는 단조상태에서 ASME Sec. II SA336F22A 조건에 따라 수행하였으며 템퍼취성 변화를 조사하기 위해 430°C ~ 515°C에서 등온열처리를 실시하였으며 열처리 조건은 Table 2와 같다.

Table 2 Heat treatment conditions of test material

Specimen	Heat treatment temperature (°C)	Heat treatment time (h)	Larson-Miller parameter value
Un-used	-	0	5920
1H1	430°C	12,000	16,928
1H2		20,000	17,084
1S2		3,000	17,725
1S3	482°C	10,000	18,120
1S4		30,000	18,480
1T3	515°C	10,000	18,912
1T4		22,000	19,182

열화정도를 정량화하여 비교하기 위해 Larson-Miller parameter(LMP)를 사용하였고, Larson-Miller parameter는 다음 식에 의해서 구하였다.

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

여기서 T는 열처리 온도(K), t는 열처리 시간(h), C는 보정인자(20)이다.

Table 4 Chemical compositions of reactor vessel material(wt. %)

Spec	Elem.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	As	Sb	Sn	V
Tmark \	Min			0.3				2	0.9		REF	REF	REF	REF
	Max	0.15	0.3	0.6	0.025	0.025	0.2	2.5	1.1	.2				
Product		0.15	0.08	0.55	0.005	0.004		2.45	1.06					

Heat treatment: 1724°F 8h W.Q. & 1238°F 16h A.C.
 Melting process: electric furnace
 Weight (kgf) : 118,800.0 as forged

하는 것이 좋겠지만 고압반응기 내부로의 접근이 여의치 않아 접근의 용이성을 고려하여 고압반응기의 보호재를 벗겨낸 후 고압반응기 바깥쪽 표면에서 실시하였다. 고압반응기의 외벽과 내벽에서의 온도 차이가 존재하므로 외벽의 정보로부터 수행한 수명평가가 정확한 수명이라고 기술할 수는 없다. 하지만 현실적으로 내부의 정보를 얻기 어려우므로 외부에서 얻을 수 있는 정보만으로 수명평가를 실시하였다.

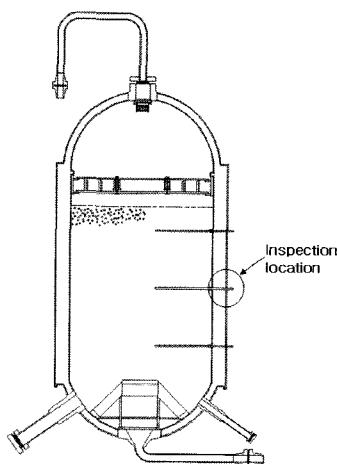


Fig. 3 Schematic diagram of reactor

3.2. 경도측정법

경도를 알면 재료의 다른 성질, 예를 들면 강도, 내마모성, 변형저항 등을 알 수 있기 때문에 경도값 자체를 알기 위해서 뿐만 아니라 그 밖의 다른 성질을 추측하기 위해서 경도시험을 한다. 또한 경도와 다른 성질과의 상관관계는 이론적인 것이 아니고 경험적인 것이며, 경도값은 측정조건에 따라 상당히 변하기 때문에 시험조건을 일정하게 해 주어야 한다.

레플리카를 채취한 부위에서 'Krautkramer Microdur II' 이동식 경도 시험기를 사용하여 경도시험을 수행하였다. 각 부위에서 적어도 20회 측정하였으며, 그 평균값을 구하였다. 경도측정값은 Table 5와 같다.

현장에서 고압반응기의 사용온도인 391 °C와 측정시점까지의 사용시간 85,680 h을 이용하여 Larson-Miller parameter 값을 계산하면 약 16,555

Table 5 Vickers hardness properties of reactor vessel

Component	Measured values (Hv, 5 kgf)			Average value (Hv, 5 kgf)	Remarks
Reactor vessel	172	172	184	180	surface condition: 1 μm
	187	172	177		
	182	179	188		
	173	189	180		
	185	172	172		
	177	182	186		
	184	179			

가 나온다. 또한 현장에서 측정한 경도값을 Larson-Miller parameter 값에 따른 인공열화재의 경도값과 함께 나타내면 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 사용재를 제외한 인공열화재의 경도값은 Larson-Miller parameter와 다음과 같은 상관관계가 나타났다.

$$H_v = A + B \times LMP \quad (2)$$

여기서 $A = 194.2948$, $B = -1.1316 \times 10^{-3}$ 이다.

현장에서 측정한 반응기의 경도값은 미열화재와 인공열화재의 경도값의 중간정도의 값으로 나타났다. Fig. 4에서 사용시간으로부터 계산한 Larson-Miller parameter 값에서의 인공열화재 데이터의 regression line이 만나는 점의 비커스 경도값은 대략 175.5 정도이다. 사용시간으로부터 추정한 경도값과 현장에서 측정한 경도값의 차이는 4.5 HV였다. 전반적으로 볼 때 열화정도에 따른 인공열화재의 비커스경도값의 변화가 4 정도이므로 regression line을 사용하여 사용시간으로부터 추정한 경도값과 현장에서 측정한 경도값의 차이는 큰 편이라고 할 수 있다. 실제 고압반응기에서 얻은 비커스 경도값에 해당하는 Larson-Miller parameter 값은 사용시간으로부터 얻은 Larson-Miller parameter 값보다 훨씬 적은 12,632정도이므로 사용시간으로부터 추정되는 열화 손상보다 상당히 건전한 상태로 추정된다. 실질적으로는 고압반응기의 외부와 내부에서의 열화의 정도의 차이는 있겠지만 현실적으로 내부 정보를 얻기 어려우므로 외부 정보만으로 평가를 실시하였다. 현장에서 측정한 고압반응기 외부 벽의 경도값으로 판단컨대 실기의 고압반응기는 열화가 별로 진행되지 않은 상태라고 판단된다.

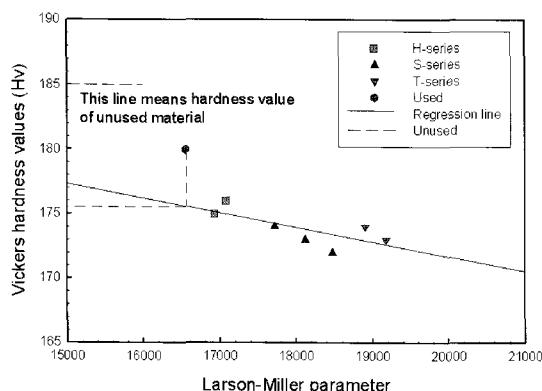


Fig. 4 The relationship between Vickers hardness and Larson-Miller parameter

3.3. 전기비저항법

전기비저항 측정에는 직류전류를 이용한 4탐침법(Four-Point Probe)으로 전기저항을 측정할 수 있는 Burster사의 RESISTOMAT Type 2304를 사용하였다. 4탐침법은 전류와 전압단자로서 같은 간격을 가지는 4개의 압착식 탐침을 사용하여 그 탐침들을 한번에 내려서 압착하여 전기비저항을 측정하는 것이다. 현장에서는 probe 간격이 10 mm인 것을 사용하였다.

전기비저항은 다음과 같은 간단한 식에 의하여 결정된다.

$$\rho \text{ (비저항)} = R_s \text{ (면저항)} \times \text{시험편 두께} \quad (3)$$

$$R_s = K_a \cdot R_a$$

여기서 K_a 는 기하학적 보정인자이고, R_a 는 두 전압 probe 사이에서 측정된 저항을 나타낸다. 따라서 이 식에서 시험편의 형상에 따른 기하학적 보정인자를 결정하고 시험편 저항값 및 시험편의 두께를 측정하여 전기비저항을 결정할 수 있다.

다음은 현장에서 측정한 전기저항값을 정리한 것이다.

Probe 간격이 10 mm 일 때 현장에서 측정한 고압반응기 실기의 전기저항값의 평균은 $4.4267 \mu\Omega$ 이었다.

현장에서의 고압반응기를 무한평면이라고 가정한다면(probe의 간격에 비해 측정대상이 매우 크기 때문에), 전기비저항을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\rho = 2\pi dR \quad (4)$$

여기서 d 는 probe의 간격(단위: cm)이고, R 은 측정한 저항값(단위: Ω)이다.

따라서 식(4)를 이용하여 얻은 전기비저항값은 $27.8350 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 이었다. 이것을 정리하면 Table 6과 같다.

Table 6 Electrical characteristics of reactor vessel

Component	Resistance ($\mu\Omega$)	Resistivity ($\mu\Omega\text{cm}$)
Reactor vessel	4.4267	27.835

현장 측정의 유효성을 검증하기 위하여 200 mm \times 100 mm \times 10 mm (가로 \times 세로 \times 두께)의 미열화재 전기특성 측정용 기준 시편(reference specimen)을 제작하였다. 미열화재 시편은 특정한 형태의 모양이 아니므로, 식 (3)에 넣어 기하학적 보정인자를 고려해 전기비저항을 계산하였으며, 미열화재의 전기적 특성은 Table 7과 같다.

Table 7 Electrical characteristics of unused 2.25Cr-1Mo steel

probe spacing (mm)	Resistance ($\text{m}\Omega$)	Resistivity ($\text{m}\Omega\text{cm}$)
5	9.82	27.721
10	7.09	27.680

미열화재에서 probe 간격이 5 mm, 10 mm 인 것을 사용하여 측정해 본 결과, 차이가 크게 나지 않았다. 따라서 현장에서 probe 간격이 10 mm 인 탐침을 사용하여 전기저항을 측정해도 미열화재나 인공열화재의 전기저항값과 비교가 가능하다고 판단된다. 그리고 인공열화재의 전기적 특성은 이전의 보고[8]에 나와 있는 일부 데이터를 사용하였으며, 정리하면 Table 8과 같다.

Table 8 Electrical resistivity properties of test material

Specimen	Heat treatment temperature (°C)	Heat treatment time (h)	Electrical resistivity value ($\text{m}\Omega\text{cm}$)
Un-used	-	0	27.68000
1H1	430 °C	12,000	27.81081
1H2		20,000	27.53779
1S2	482 °C	3,000	27.02074
1S3		10,000	27.27838
1S4		30,000	27.02841
1T3	515 °C	10,000	27.13121
1T4		22,000	26.58374

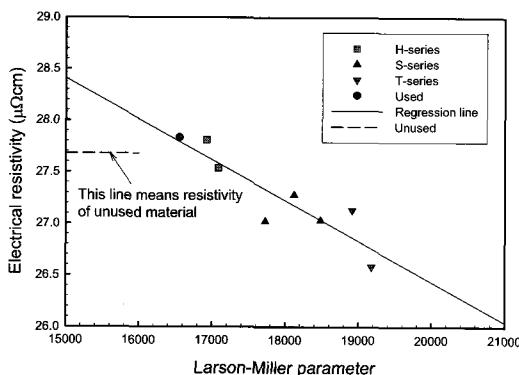


Fig. 5 The relationship between electrical resistivity and Larson-Miller parameter

현장에서 측정한 고압반응기의 전기비저항값은 미열화재의 전기비저항값과 비슷하였다. 현장에서 측정한 고압반응기 소재의 전기비저항값을 인공열화재의 전기비저항값과 함께 나타내면 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 regression line은 인공열화재의 전기비저항값과 Larson-Miller parameter와의 상관관계를 나타내며 다음 식과 같다.

$$\rho = A + B \times LMP \quad (5)$$

여기서 $A = 34.3195$, $B = -3.9425 \times 10^{-4}$ 이다.

현장에서 고압반응기의 전기비저항을 측정함으로써 사용재의 열화시간, 즉 사용시간을 추정해 보았다. 고압반응기에서 측정한 전기비저항값들을 regression line에 맞추어 LMP값을 알아내고 그 LMP값을 식(1)에 넣어 사용시간을 계산해 본 결과, 실기 고압반응기의 경우 추정되는 사용시간이 약 58,967시간이 나왔다. 이는 실제 사용시간인 약 85,680 시간 보다 조금 작으며, 실제 사용시간의 68.8 % 수준이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 현장에서 측정한 고압반응기의 전기비저항값은 인공열화재의 regression line과 거의 일치하고 있다. 거의 측정오차 범위 내에 들어가는 정도의 오차에 불과하다. 또한 현장의 고압반응기에서 측정한 전기비저항 값이 미열화재의 전기비저항 값보다 크게 나타난 것은 측정 오차 등을 고려할 때 열화가 크게 진행되지 않았음을 뜻한다.

경도법으로 열화도를 평가했을 때와 마찬가지로 고압반응기는 실제 사용시간동안 손상 받았다고 추정되는 열화 손상량보다 적은 손상을 받은 것으로

나타났다. 따라서 현장에서 측정한 전기비저항값으로 판단컨대 실기의 고압반응기는 열화가 별로 진행되지 않은 상태라고 판단된다. 그리고 전기비저항법으로 추정한 예상수명의 오차가 기준값의 두 배 이내에 들어가는, 즉 정확도가 'factor of two' 이내에 들어가므로 현 수준에서 사용되고 있는 정량적 열화평가법 중에서는 우수한 평가법 중의 하나라고 판단된다. 그러나 아직까지 많은 데이터를 확보하지 못하여 전기비저항 데이터의 흐트러짐이 조금 크기는 하지만 좀더 많은 데이터를 확보하여 그 편차를 줄인다면 전기비저항으로부터 열화시간을 추정하는 것은 가능하다고 사료된다.

4. 결 론

현장에서 사용되고 있는 설비의 열화정도를 평가하기 위해서는 대상설비 소재에 대한 다양한 종류의 기계적/물리적 물성이 필요하다. 단순히 미열화재의 물성뿐만 아니라 열화정도에 따른 사용재의 물성도 필요하다. 그러나 현재 2.25Cr-1Mo강에 대한 기계적/물리적 물성 데이터가 많이 확보되어 있지 않아서 정확하고도 정량적인 평가를 내리기가 쉬운 것은 아니다. 앞으로 많은 데이터가 보완된다면 좀 더 나은 결과를 도출할 수 있을 것으로 추정된다. 또한 고압반응기의 외부 벽과 내부 벽의 온도 차이 등으로 인해 외부의 정보만으로 추정한 수명이 정확한 고압반응기의 수명이라고 기술하기는 어렵다. 그러나 접근성 등을 고려할 때 현실적으로는 외부 정보만으로 수명평가를 수행할 수밖에 없으므로 향후 보완이 필요하다. 이번 현장평가에서 사용한 경도법과 전기비저항법은 각각 장·단점을 가지고 있으며 서로 보완적인 역할을 할 수 있다. 현장평가 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 경도법으로 열화정도를 추정해 보면, 실기 고압반응기 외벽에서의 경도값은 미열화재보다는 낮고 인공 열화재보다는 높게 나타났다. 실제 고압반응기 외벽에서 얻은 비커스 경도값에 해당하는 Larson-Miller parameter값은 사용시간으로부터 얻은 Larson-Miller parameter값보다 훨씬 적으므로 사용시간으로부터 추정되는 열화 손상보다 상당히 건전한 상태로 추정된다. 현장에서 측정한 고압반응기 외벽에서의 경도값으로 판단컨대 실기의 고압반응기는 열화가 별로 진행되지 않은 상태라고 판단되지만 정확한 수명평가를

위해서는 향후 내부정보와의 상관관계에 대한 연구가 필요하다.

- 2) 실기 고압반응기 외벽에서 측정한 전기비저항값은 미열화재의 전기비저항값과 비슷하였다. 또한 현장에서 측정한 고압반응기의 전기비저항값은 인공열화재의 regression line과 거의 일치하고 있으며, 측정오차 범위 내에 들어가는 정도이다. 인공열화재의 regression line으로부터 LMP를 구하고 그로부터 사용재의 열화시간, 즉 사용시간을 추정해 본 결과, 실제 사용시간과 차이가 31.2 % 였다. 경도법으로 열화도를 평가했을 때 와 마찬가지로 고압반응기는 실제 사용시간동안 받았다고 추정되는 열화 손상보다 적은 손상을 받은 것으로 나타났다. 따라서 현장에서 측정한 전기비저항값으로 판단컨대 실기의 고압반응기는 열화가 별로 진행되지 않은 초기단계로 판단되지만 정확한 수명평가를 위해서는 향후 경도법과 마찬가지로 내부정보와의 상관관계에 대한 연구가 필요하다. 그리고 전기비저항법으로 추정한 예상수명의 정확도가 'factor of two' 이내에 들어가므로 현 수준에서 사용되고 있는 정량적 열화평가법 중에서 우수한 평가법 중의 하나라고 판단된다.

참고문헌

- [1] 한국가스안전공사, "석유화학설비 방재기술 수요조사 및 분석", (1998)
- [2] 박종서, 이해무, 백운봉, "고온설비 수명평가를 위한 표면복제 절차의 표준화", 대한기계학회논문집 A권, 24권, 9호, pp. 2381-2386, (2000)
- [3] 김정기, 남승훈, 김엄기, "미소 비커스경도에 의한 Cr-Mo-V강의 경년열화 평가", 한국열처리공학회지, 11권, 1호, pp. 54-61, (1998)
- [4] 김정기, 윤재영, 송기옥, 이주진, 정세희, "입계 부식법에 의한 플랜트용 고온기기의 경년재질열화 평가에 관한 연구", 대한기계학회논문집, 15권, 3호, pp. 898-906, (1991)
- [5] 남승훈, 유광민, 류제천, "전기비저항을 이용한 금속합금 열화도 평가기술", 비파괴검사학회지, 21권, 5호, pp. 532-541, (2001)
- [6] 유권상, 김용일, 남승훈, 유광민, 조육, 손대락, "가역 투자를 측정에 의한 1Cr-1Mo-0.25V 강의 열화도 평가", 비파괴검사학회지, 20권, 5호, pp. 445-450, (2000)
- [7] 정현조, 남승훈, 장경영, 남영현, "비선형 음향효과에 의한 고온 재료의 파괴인성 열화도 평가", 비파괴검사학회지, 20권, 5호, pp. 424-430, (2000)
- [8] S. H. Nahm, J. M. Kim, J. S. Park, K. M. Yu, D. K. Kim, A. Kim and D. J. Kim, "Degradation Evaluation of 2.25Cr-1Mo Steel Using Electrical Resistivity," Key Engineering Materials, Vols. 270-273, pp. 1212-1217, (2004)