Carbon Rich 분위기에서의 KHR45강의 침탄특성 평가 연구

임재균^{*,**†} · 양기모^{**} · 임영언^{*}
*충남대학교 재료공학과, **엑셀랩(주)

Carburization Characteristics of MERT Type KHR-45A Steel in Carbon Rich Environment

Jae Kyun Lim^{*,**†}, Gimo Yang^{**} and Young Eon Ihm^{*}

^{*}Dept. of Material Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{**}Excelab, Inc., Daejeon 305-500, Korea

(2013년 4월 15일 접수: 2013년 5월 8일 최종수정: 2013년 5월 8일 채택)

Abstract In this study, an HP-mod. type(KHR-45A), which is used as a heater tube material in the pyrolysis process, was evaluated for its carburizing properties. It was confirmed from the microstructural observation of the tubes that the volume fraction of carbide increased and that the coarsening of Cr-carbide generated as a degree of carburization increased. The depth of the hardened layer, which is similar to the thickness of the carburized region of each specimen, due to carburization is confirmed by measurement of the micro-Vickers hardness of the cross section tube, which thickness is similar to that of the carburized region of each specimen. Two types of chromium carbides were identified from the EBSD (electron back-scattered diffraction) image and the EDS (energy-dispersive spectroscopy) analysis: Cr-rich $M_{23}C_6$ in the outer region and Cr-rich M_7C_3 in the inner region of tubes. The EDS analysis revealed a correlation between the ferromagnetic behavior of the tubes and the chromium depletion in the matrix. The chromium depletion in the austenite matrix is the main cause of the magnetization of the carburized tube. The method used currently for the measurement of the carburization of the tubes is confirmed; carburizing evaluation is useful for magnetic flux density measurement. The volume fraction of the carbide increased as the measuring point moved into the carburized side; this was determined from the calculation of the volume fraction in the cross-section image of the tubes. These results are similar to the trends of carburization measurement when those trends were evaluated by measurement of the magnetic flux density.

Key words KHR-45A, MERT, carburization, magnetic flux, EBSD, volume fraction.

1. 서 론

석유화학설비에서 필수적인 석유 원료의 열분해 공정
에 사용되는 Heater tube 소재의 경우, 일반적으로 1000
°C에 가까운 가혹한 환경에서 운용된다. 이러한 고온 환
경에서 사용되는 튜브 소재는 초기에 초합금(superalloy)
을 사용하였으나 1960년대 초반 이후, 비용 감소를 위
해 오스테나이트계 HK형 주조 강재(25Cr-20Ni)로 대체
되었다. 대체된 HK형 강재의 경우, 고온의 사용 환경에
서 파손을 일으키는 주요 열화기구의 하나인 크리프 거

동에서 초합금과 유사한 특성을 가진다. 이후, Cr 및 Ni
함량의 증가(HP형 강재), 주조법의 개선, 희소 금속(Nb,
Ti 등)의 첨가 등을 통하여 크리프 저항성을 향상시킴으
로써 히터 튜브(heater tube)용 강재가 지속적으로 개발
(HP mod.형 강재)되어 왔으며, 더 가혹한 환경에서의 운
용성을 높여 왔다.^{1,2,3)} 아울러, 열분해 가열로 설비에 사
용되는 소재들은 고온의 사용 환경에서 열분해 시 튜브
내부에서 발생하는 가스상과의 반응에 의해 프로세스와
작동조건에 따라 침탄환경을 제공하고, 튜브의 내 표면
에서 외 표면 쪽(튜브 두께 방향)으로 침탄을 일으키므

[†]Corresponding author

E-Mail : jklim@excelab.com (J. K. Lim, Chungnam Nat'l Univ)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로 운용 조건에 따라, 주로 크리프-파단강도와 고온 내 침탄 특성을 기준으로 선택하게 된다.^{4,5,7-9)} 이러한 침탄은 금속학적 열화 및 취성을 야기함으로써 튜브의 사용 수명에 커다란 영향을 주기 때문에 지속적인 연구가 진행되어 왔다. 석유화학 설비의 열분해 가열로 공정에서 생산되는 에틸렌(C_2H_4)은 열 분해로에서 에탄(C_2H_6)의 열 분해를 통해 생성된다. 이는 다음과 같은 식 1의 반응 경로를 통하여 일어난다.⁶⁾

분해로에서 작업 스트림은 스팀과 에탄을 혼합하여 외부적으로 950-1150 °C의 온도로 가열된 반응튜브의 코일을 통과하면, 가스온도는 빠르게 상승하고 짧은 체류시간과 높은 속도로 코일을 통해 전달된다. 반응관의 온도는 대략 850 °C이다. 에틸렌의 생산과정은 아래의 반응과정을 따라 자유탄소를 생성하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

탄소가 부착 코크로 튜브 벽의 내부 표면에 쌓이게 되면, 코크는 탄화수소의 공급을 멈추게 되고, 코일을 통해 에어와 스팀을 통과시켜 제거된다. 이러한 과정을 디코킹이라 하는데, 빈번한 디코킹은 튜브의 열 손상을 가속시키는 문제를 발생시키지만, 디코킹을 하지 않는 경우 튜브의 침탄이 가속화된다. 이렇게 발생한 코크층은 고온에서 튜브 내면에 발생한 산화 피막층(Cr_2O_3) 내부에서 튜브 내벽 두께를 따라 확산을 통해 침탄을 일으키게 된다. 비록 이 산화 피막층이 탄소 확산을 일부 방해하는 장벽으로 작용하나, 1000 °C 이상의 온도에서 산화물 층은 불안정하여 탄소의 확산을 허용한다. 처음에는 코일의 내부 벽에 쌓인 탄소가 내부 표면에 흡수되지만, 점차 오스테나이트 기지로 탄소가 확산되어 M_7C_3 그리고 $M_{23}C_6$ 탄화물로 석출된다. 이러한 탄화물 석출은 기지에 Cr의 농도를 감소시켜 인장강도 및 크리프 저항성을 저하시킨다. 이러한 MC carbide의 석출이 HP형 강재의 제 특성에 영향을 미침에도 불구하고, 침탄 정도에 따른 HP형 강재의 미세구조 변화 및 침탄 특성평가는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 석유화학 설비의 열분해 가열로의 Heater tube로 사용되고 있는 HP mod. type steel의 일종인 KHR-45A강에 대하여 침탄정도가 다른 튜브시편을 확보하여 침탄 정도에 따른 금속학적 미세구조 변화 및 탄화물의 화학적 조성 변화, 체적 분률 등을 비교·분석하였다. 이와 함께 튜브의 침탄 정도를 비파괴적으로 측정할 수 있는 침탄측정기를 이용한 분석도 함께 실시하

였다. 이를 토대로 튜브 두께의 침탄 정도에 따른 금속학적, 기계학적 변화 추이에 대한 객관적인 자료를 확보하고, 소재의 침탄에 따른 건전성 평가 및 교체 주기 설정 등의 설비 운용에 적용할 수 있는 비교 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

침탄특성 평가에 사용된 소재는 MERT Type HP강이며, MERT는 Mixing element radiation tube의 약자로 튜브 내부의 유체의 mixing 능력을 향상시키기 위해 Kuboda에서 개발되었다. 적용소재는 KHR45A 튜브이며, 내부에 Fig. 1과 같이 나선형으로 용접 비드(Weldment bid)를 형성시켜 제작한다. 샘플의 침탄정도는 튜브로부터 제거되기 전에 비파괴적인 자속밀도를 측정하여 결정하였다. 자속 밀도 측정기(침탄 측정기)는 일본 Kuboda사에서 제작한 KCD 100X를 사용하였다. 샘플의 사용시간은 대략 30,000 시간이었다. KHR45A의 화학조성 및 발취샘플의 화학조성과 침탄정도는 각각 Table 1과 2에 나타내었으며, 발취한 시편의 형상을 Fig. 2에 나타내었다.

$$\text{침탄도} : \frac{B_0 - B_d}{B_0} \times 100(\%)$$

B_0 : magnetic flux density of absence of iron piece

B_d : magnetic flux density of the distance d from the iron piece

튜브에 침탄 정도에 따른 거시적인 조직 및 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 각각 Marble's reagent(10 g $CuSO_4$ + 50 ml HCl + 50 ml H_2O)과 Glyceregia(15 ml HCl + 5 ml HNO_3 + 15 ml glycerin)을 사용하였다. 위의 광학만으

Fig. 1. Photographs of HP-MERT Tube.

Table 1. Chemical composition of KHR-45A steel. (wt, %)

C	Si	Mn	Cr	Ni
0.4-0.6	≤ 2.0	≤ 2.0	30-35	40-46
Nb	P	S	Other	
0.5-1.8	≤ 0.03	≤ 0.03	Ti, Al	

Table 2. The carburizing degree of KHR-45A steel.

Carburizing degree (KCD 100×)	Operation time
0%	about 30,000 Hr
20-30%	
40-50%	
80-90%	

Carburizing degree: $(B_0 - B_d)/B_0 \times 100$

B_0 : magnetic flux density of absence of iron piece

B_d : magnetic flux density of the distance d from the iron piece

Fig. 2. Photograph of individual samples.

로 구별이 어려운 탄화물상들을 식별하기 위해 아울러 BSE(Back-scattered electron) 관찰을 행하였으며, JEOL (Japan)사의 JXA 8800R이 이용되었다. EBSD(Electron Back-scattered Diffraction) 이미지를 통하여 침탄정도에 따라 각 시료에 존재하는 상(phase)들을 식별하고, 크롬 탄화물의 분포 및 침탄깊이를 확인하였다. 미세조직 관찰을 위해 1 μm 다이아몬드 연마제로 연마 후, 0.05 μm 콜로이드 실리카로 1 시간동안 최종 연마함으로써 EBSD 이미지를 관찰하였다. 이때, 전압은 20 kV이었고, 작동거리는 15 mm로 하였다.

침탄정도에 따른 크롬 탄화물의 부피분율 측정은 ASTM E562 Standard 방법에 의하였다. 마이크로 비커스 경도 측정은 침탄된 부위와 비 침탄 부위의 기계적 강도를 비교하는 데 이용하였다. 경도 측정시 하중은 500 gf이었으며, 가압시간은 20초로 실험을 하였다.

Fig. 3. Cross-section images of samples with the degree of carburization.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 각 시료들의 침탄정도를 확인하기 위해 마크로 에칭 한 조직사진이다. 내부에서 외부로 진행하면서 두 개의 다른 영역이 뚜렷이 구분된다. 침탄정도가 증가함에 따라 천이층의 두께가 커짐이 관찰된다.

미세조직 관찰로부터 신재(비 침탄처리 된 시료)의 경우 오스테나이트 기지(matrix)에 분포하는 공정 탄화물(eutectic carbide)은 수지상(interdendritic) 조직을 가졌으며, 침탄이 진행됨에 따라 공정 탄화물은 분해되고, 조대화가 일어났다(Fig. 4 참조).

SEM에 의한 BSE(Back scattered electron) 이미지와 EDS 분석으로부터 존재하는 탄화물 상들의 성분분석과 미세조직 변화를 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a), (b)에서 검은색의 탄화물은 크롬 탄화물이었으며(영역 ②), 회색의 탄화물은 니오븀 탄화물로 확인되었고(영역 ①), 영역 ③은 침탄지역의 기지(matrix), 영역 ④는 비 침탄지역의 기지(matrix)로 각각 확인되었다. 침탄된 영역의 탄화물의 크기가 비 침탄영역의 탄화물보다 조대하였으며, 침탄지역의 크롬함량이 비 침탄지역의 크롬함량보다 현저하게 감소함을 확인하였다. 이것은 오스테나이트 기지가 상자성에서 왜 강자성체가 되는 지를 설

Fig. 4. Optical micrographs of samples with carburization degree(red arrow : carbide).

Table 3. Chemical composition by EDS measurement.

	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Nb	Si	Mn
①	10.89	2.55	17.07	4.18	9.40	55.91	-	-
②	-	-	71.94	20.11	7.95	-	-	-
③	-	-	5.00	21.41	72.25	-	0.26	1.08
④	-	-	20.66	21.43	56.36	-	0.17	1.38

명하여 준다. Table 3에 EDS 측정결과를 나타내었다.

BSE 이미지만으로 본 시료 내에 존재 가능한 크롬 탄화물들에 대한 식별이 불가능하므로 EBSD 관찰을 수행하였다. Fig. 6은 EBSD 결과로서, Cr-rich $M_{23}C_6$ 와 M_7C_3 탄화물 사이에 분명한 차이가 관찰된다. 튜브의 외각 부분(비 침탄지역)은 $M_{23}C_6$ 탄화물이 관찰되며, 내부(침탄 지역)로 이동함에 따라 M_7C_3 탄화물이 관찰된다. 즉, 외각부위에서 내부의 침탄영역으로 이동함에 따라 탄화물은 $M_{23}C_6$ 탄화물로부터 M_7C_3 탄화물로의 전이하며, 천

Fig. 6. EBSD image of Cr-carbide(red: austenite, green: Cr_7C_3 , yellow: $Cr_{23}C_6$).

이영역의 위치는 침탄정도에 따라 다름을 확인하였다.

BSE에 의한 튜브의 단면 이미지를 통해 크롬 탄화물의 부피분율(volume fraction)을 계산한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 튜브의 단면에서 외부로부터 내부로 이동 할

Fig. 5. The result of BSE image and EDS spectrum at individual region.

Fig. 7. The change of volume fraction of chromium carbide as a function of the tube thickness. The depth is measured from the external wall.

Fig. 8. The hardness change of samples with carburizing degree. The depth is measured from the external wall.

수록 크롬 탄화물의 부피분율은 증가하였고, 침탄측정값이 큰 시편일수록 크롬 탄화물의 부피분율이 더 빠르게 증가함을 확인하였다. 이는 크롬탄화물의 부피 분율 증가로 인해 오스테나이트 기지의 크롬 결핍을 야기하여 침탄 영역이 자화가 되는 현상과 부합한다. 더불어 크롬 탄화물의 부피분율 곡선 증가속도와 자속밀도 측정

치(침탄 측정기)는 대략적인 선형성을 나타내었다.

Fig. 8에 마이크로 비커스 경도 측정을 통하여 침탄지역과 비 침탄지역의 경도 값을 비교한 것이다. 튜브의 단면에서 외부로부터 내부로 이동 할수록 경도 값이 증가하였으며, 침탄깊이가 클수록 경도 값의 증가가 내부에서 외부로 천이되는 것을 확인할 수 있었다.

경도 측정을 통해 확인된 침탄 경화층의 깊이도 각 시편의 침탄 영역과 유사함을 확인하였다. Fig. 8에서 (b)가 (c)보다 경화층의 폭이 넓게 보이는 것은 (c)의 내표면이 침탄에 의해 떨어져 나가 두께가 감소하였기 때문이다.

4. 결 론

MERT type KHR-45A강의 침탄정도에 따른 미세구조 변화와 침탄특성에 대한 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 침탄이 진행됨에 따라 크롬 탄화물의 조대화가 관찰되었으며, 조대화 된 영역이 튜브의 내부에서 외부로 이동되는 것을 확인할 수 있었다.

2) 전체적인 크롬 함량은 일정한 반면, 기지의 크롬 함량은 외부로부터 내부로 이동함에 따라 현저히 감소하였다. 침탄된 튜브의 자화는 오스테나이트 기지의 크롬의 결핍에 의한 것으로 확인되었다.

3) BSE 이미지 관찰 결과, 내부(침탄된 지역)의 탄화물의 크기가 외부(비 침탄지역의 탄화물)보다 조대함을 관찰하였다.

4) EBSD 측정결과로부터 침탄정도가 클수록 Cr-rich $M_{23}C_6$ 탄화물에서 Cr-rich M_7C_3 탄화물로 변화됨을 확인할 수 있었다.

5) 튜브의 내부로 들어갈수록 크롬 탄화물의 부피분율은 증가하였고, 침탄량이 증가함에 따라 크롬 탄화물의 증가 속도가 상대적으로 더 컸다. 크롬 탄화물의 부피분율 증가 속도와 자속밀도 측정치(침탄 측정기)는 대략적인 선형성을 나타내었다.

6) 튜브의 단면에서 외부로부터 내부로 이동 할수록 경도 값이 증가하였으며, 침탄깊이가 클수록 경도 값의 증가가 내부에서 외부로 천이되는 것을 확인할 수 있었다. 경도 측정을 통해 확인된 침탄 경화층의 깊이도 각 시편의 침탄 영역과 유사함을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. LH Almeida, AF Ribeiro, IL May, *Materials Characterization* **49**, 219-229 (2003).
2. Shinoda TL, Zaghoul MB, Kondo Y, Tanaka R. *Trans Iron Steel Inst. Jpn.* **18**, 139-148 (1998).
3. Borges RMT, de Almeida LH. *Acta Microsc Suppl A*, **8**, 251-252 (1999).
4. Y. V. Nawancy, *Engineering Failure Analysis* **16**, 2171-2178 (2009).
5. I. C. Silva, J. M. A. Rebello, A. C. Bruno, P. J. Jacques, B. Nystend and J. Dillee, *Scripta Materialia* **59**, 1010-1013 (2008).
6. UL-HAMAD, H. M. TAWANCY, S. S AL-JAROUND, A. I. MOHAMMED, N. M. ABBAS. *Material Science-Poland*, Vol. 24, No.2/1, (2006).
7. Stevens KJ, Tack AJ, Thomas CW, Stewart D. *J Phys D* **34**, 814-822 (2001).
8. H. J. Grabke *Materials at High Temperature* **17**, 483 (2000).
9. K. J. Stevens, A. Parbhu, J. Soltis, D. Stewart, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, 164 (2003).