

## 〈技術解説〉

## 破損事例와 그 原因調査

—環境霧圍氣속에서 操業한 裝置를 中心으로—

孟 琬 在\* · 申 明 徹\*\* · 金 鐵 中\*\*

## 抄 錄

環境霧圍氣속에서 操業시킨 裝置 및 化學裝置 몇개에 대한 破損原因調査事例을 紹介하였다. 染色用 tank 의 stainless steel tube 와 bar 의 경우 用水處理不良과 加工 및 熔接에 의한 內部應力이 破損의 原因이었으며 裝置의 構造上에도 問題點이 있었다. Exchanger tube 의 破損은 crude 속의 sulfur 와 熱疲勞가 原因이었으며 boiler tube 의 경우는 用水處理不良으로 인한 溶存酸素와 높은 濃度の 鹽化物이 原因이었다. Naptha 分解爐 U-bend tube 의 破損은 過熱이 原因이었다.

## 1. 緒 言

著者들이 所屬하고 있는 韓國科學技術研究所 材料試驗室에서는 各種 構造物이나 機械部品の 破損原因을 調査한 바 있으며 이와같은 調査結果의 實例를 數年前 金屬學會誌에 一部 發表한 바 있다.<sup>1)</sup> 本 論文에서는 그 以後에 取扱한 化學媒體나 물과 같은 環境속에서 使用된 裝置나 化學工業用 裝置에 대하여 破損原因을 調査한 結果를 몇개 간추려서 報告코져 한다.

우리는 가끔 壓力容器나 化學裝置와 같은 各種 構造物이나 機械類가 破損되어 많은 人命被害를 가져왔다는 報道에 接할 때가 있다. 그러나 人命被害를 가져올 程度의 破損事故는 全體事故의 極히 一部分에 지나지 않으며 實際로는 數많은 破損事故가 발생하고 있는 것이다. 美國人 Heinrich 에 의하면 50萬件의 事故에 대한 統計的인 調査結果 類似한 330件의 事故中 300件이 無傷害, 29件이 작은 傷害, 1件이 死亡 또는 重傷으로 나타났다. 이 事實은 Heinrich 의 法則이라 해서 安全管理의 하나의 指針이 되어 있거니와 大型事故이외에도 얼마나 많은 小型 破損事故가 可能한가를 나타내고 있다.

工業發展과 構造物이나 機械類의 破損事故와는 不可分の 關係에 있는 것 같다. 工業이 發展할 수록 構造物의 操業 條件은 더욱 苛酷해지기 때문에 技術이 發達되고 있음에도 破損事故의 可能性은 常存하고 있는 것이다. 우리나라도 外國에서 많은 構造物이나 機械類가 導入되어 있고 또 앞으로는 國產化率도 더욱 높아

질 것이다. 따라서 破損事故는 어느때 어떻게 찾아올지 모르므로 이에 대한 知識이나 關心도 커져야 할 것이다

破損事故는 設計나 使用材料, 製造 및 設置, 또는 運轉(使用條件)등의 어느것이 不合理 했을 때 일어나게 된다. 따라서 事故原因의 調査는 서로 責任轉嫁를 하는 식으로 제대로 檢討가 안될 수 있으며 또한 外部에 의 發表를 꺼리는 傾向도 強하다. 그러나 事故의 原因을 明白히 調査하고 많은 data 를 發表해서 서로 參考하도록 하는 것은 앞으로의 事故防止를 위해 매우 意義있는 일이라고 생각한다. 事故가 發生하면 데로는 人命被害를 가져오게 되며 經濟的인 損害도 크다. 特히 破損된 構造物 그 自體의 費用이나 補修費用 보다도 補修期間中 操業中斷에서 오는 經濟的인 被害가 더욱 크다.

本 論文에서는 著者들이 이 分野에서 調査한 結果中 特히 물이나 化學媒體속에서 使用된 構造物과 化學裝置에서 發生한 破損에 대하여 原因調査한 結果를 報告코져 한다. 즉 染色用 加熱 tank 속에 들어 있는 tube 와 棒材에서 일어난 破損, 精油工場의 exchanger tube 에서 일어난 破損, Boiler 管의 腐蝕破損 및 Naptha 分解爐의 return bend 에서 發生한 龜裂等에 對한 原因調査 結果를 報告키로 한다. 本 論文이 破損事故를 豫防하는데 또는 앞으로 或時 發生할지도 모르는 破損事故의 原因을 調査하여 그 對策을 樹立하는데 조금이라도 參考가 된다면 多幸이겠다.

## 2. 染色用水 加熱 tank 의 tube 및 棒材의 破損

이 裝置는 地下水를 ion 交換樹脂에 通過시켜 陽 ion

\* 韓國科學技術研究所 材料試驗室長

\*\* 韓國科學技術研究所 材料試驗室

을 除去한 후 저장 tank 에 저장한 후 加熱 tank 에 보내도록 되어있으며 이 물은 別途로 boiler 에서 加熱시킨 4~8 kg/cm<sup>2</sup> 壓力의 水蒸氣에 의해 加熱하도록 되어있다. 즉 水蒸氣는 加熱 tank 의 물속에 잠겨있는 stainless steel tube 를 통해 분출되며 tank 의 물의 溫度를 90~100°C 로 올리게 된다. 加熱 tank 물 속에는 이 tank 를 支持시킨 stainless steel 棒이 있는데 이 棒과 수증기를 분출하는 stainless steel tube 에서 1~2 個月의 使用後 黑色 皮膜이 두텁게 形成되었고, 龜裂이 發生했으며 3~4 個月 後에는 完全히 破損되어 代置해야 했다. 水蒸氣管에는 수증기의 분출을 위한 직경 약 3mm 크기의 drill 孔이 있으며 또 수증기관은 熔接에 의해 連結된 部分이 있는데 이 drill 孔과 熔接部에서 심한 龜裂이 나타난 것이다. 그림 1은 腐蝕皮膜을 除去한 後에 觀察한 drill 孔에 形成된 龜裂을 表示하며 그림 2는 熔接部位에 形成된 龜裂을 나타내는 사진이다. 그림 3은 支持棒에 形成된 龜裂인데 棒軸에 수직 方向으로 龜裂이 進展되어 있으며 그 밖에 腐蝕孔도 發見되고 있다.

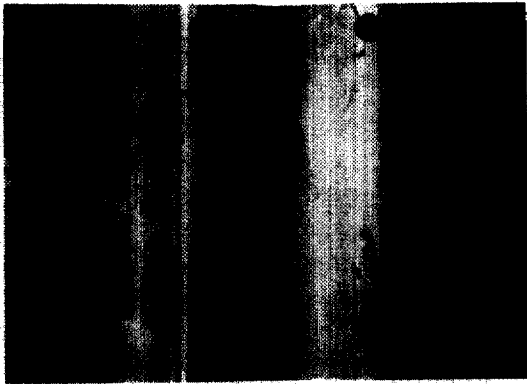


그림 1. 水蒸氣管 drill 구멍에 形成된 龜裂



그림 2. 水蒸氣管 熔接部位에 形成된 龜裂

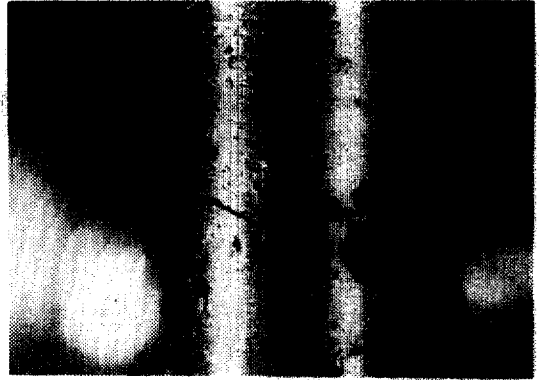


그림 3. 支持棒에 形成된 龜裂과 腐蝕孔

stainless steel tube 와 棒의 成分分析 結果는 AISI 304 에 大略 해당됐으나 棒材에서 規格보다 炭素含量이 多少 높았고 硬度도 모두 規格값보다 若干 높았다. 用水分析 結果는 pH6.6~7.2 로 나타났고 鹽素 ion 의 濃度가 71~72ppm 으로 높은 값을 나타내고 있었다. 腐蝕皮膜은 diffractometer 로 分析한 結果 主形成物이  $HZnMn_{2-x}O_4$  ( $x=0.4$ ) 로 判明됐으며 emission 方法으로 定性分析한 結果도 主成分이 Zn 와 Mn 으로 나타났다. 用水分析 結果도 Zn=0.075~0.093ppm, Mn=1.18ppm 으로 Mn 이 比較的 많이 檢出되어 皮膜層의 Mn 은 地下水에 연유된다는 것을 알 수 있었다.

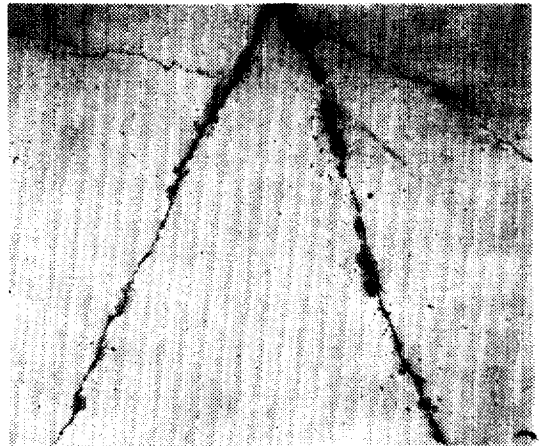


그림 4. 水蒸氣管에 形成된 龜裂의 傳播樣相, 연마상태 (x50)

그림 4는 水蒸氣管에 形成된 龜裂의 진과양상을 나타내는데 典型的인 應力腐蝕龜裂임을 알 수 있다. 이 사진은 연마한 狀態에서 觀察한 것이며 腐蝕(etching)시킨 狀態에서 支持棒에 대해서 觀察한 것이 그림 5이다. 즉 龜裂이 結晶粒을 관통하면서 메로는 粒界를 따라서 進展하고 있음을 볼 수 있다. austenite stainless

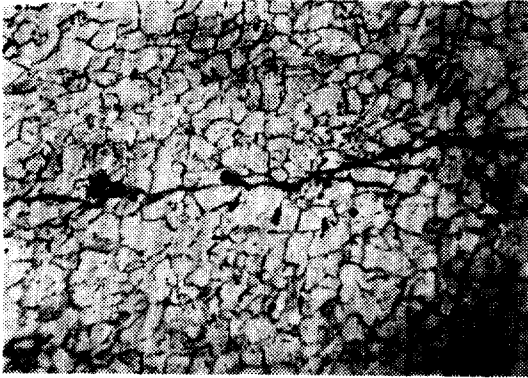


그림 5. 支持棒에 形成된 龜裂의 顯微鏡寫眞 (x260)

steel 은 鹽化物이 存在하는 물 속에서 應力腐蝕을 잘 일으킨다는 것은 잘 알려진 事實이다.

Rideout<sup>2)</sup>에 의하면 pH 4~7, 溫度 90°C 인 물 속에 鹽素 ion 이 10ppm 存在하면 粒界龜裂과 粒內龜裂이 같이 생기는 것을 觀察한 바 있는데 本 裝置의 龜裂은 그들의 結果와 一致하고 있다.

따라서 本 染色用 加熱 tank 의 tube 와 支持棒에서 일어난 應力腐蝕의 原因은 다음과 같이 說明할 수 있다. 用水中에 含有된 鹽化物의 濃度가 너무 높아 이것이 腐蝕雰圍氣로 強하게 作用했으며, tube 에 drill 구멍을 뚫을 때 생긴 內部應力과 tank 熔接時 생긴 殘留應力이 應力腐蝕을 일으킨 應力源으로 作用한 것이라고 해석된다. 支持棒의 경우는 tank 內의 물을 加熱할 때 熱膨脹을 하게 되는데 兩端이 固定되어 있으므로 應力이 解放될 수가 없으며 이 應力이 腐蝕雰圍氣속에 들어있는 支持棒에 作用하게 되어 應力腐蝕을 일으킨 것이라고 해석된다. 特히 支持棒의 경우 成分上으로도 炭素가 規格値보다 높았는데 이것이 腐蝕孔(pitting)의 形成을 도왔을 것이다. 한편 全般的으로 腐蝕皮膜이 심하게 形成되었는데 龜裂이 一次形成되면 그 龜裂部分에도 腐蝕皮膜이 形成되어 이것이 세기 역할을 하여 龜裂傳播를 도왔을 것이다.

對策으로는 鹽化物 抑制劑를 使用하여 用水處理를 철저히 해서 鹽化物을 除去해야 할 것이며 drill 구멍을 뚫은 後, 또한 熔接한 後 應力除去處理를 해야 할 것이다. AISI 304 stainless steel 은 溶體化處理(1010°C~1150°C에서 quenching)를 하거나 鎊鈍處理(850°C~870°C)를 하면 應力腐蝕防止에 效果가 있다는 것이 報告된 바 있다<sup>3)</sup>. 支持棒의 경우는 加熱時의 熱應力을 除去하는 構造上의 問題가 檢討되어야 할 것이다. 한편 austenite stainless steel 은 應力腐蝕에 敏感하므로 ferritic stainless steel 로 代置하는 問題도 一次 考慮해

볼 問題라고 생각된다. 그러나 이 경우도 應力腐蝕防止에는 效果가 있을 것이나 腐蝕孔의 形成이나 一般酸化腐蝕의 可能性은 배제 할 수는 없으므로 豫備試驗으로 事前 檢討가 必要할 것이다.

### 3. 精油工場 Exchanger Tube 에 發生한 破損

某 精油工場에서 일어난 事例를 들기로 하겠다. 約 10年間 使用한 reduced crude cooler (exchanger)의 tube bundle 에서 많은 龜裂이 發生한 일이 있다. 裝置는 reduced crude 를 通過시키는 shell 의 內部에 冷却水를 通過시키는 tube 群이 들어 있다. Tube side 에는 32°C 의 冷却水가 흘러들어 가며 shell side 에는 218°C 의 reduced crude 가 흘러들어가 79°C 로 冷却되어 나오게 된다.

Tube 材料는 inhibited admiralty (ASTM B-111)로서 顯微鏡組織上에 異常이 없었고 annealing 된 狀態로 硬度는 HB 60 이었다. Exchanger 의 構造는 熱應力을 減小시키도록 되어 있었다. 冷却水의 分析結果 給水處理는 良好한 것으로 나타났다. Reduced crude 의 分析結果를 보면 sulfur 가 4.3~4.5%로 높은 편이었으며 sampling 해서 調査한 原油에서도 sulfur 분이 2.56%로 높게 나타났다. 原油의 sulfur 含量은 產地別로 다르다.

Exchanger tube 에 發生한 龜裂은 그림 6 과 같이 tube 軸에 橫方向으로 進行하고 있었으며 tube sheet 에서 1 feet 前後되는 位置에서 數 많은 龜裂들이 平行하게 群集되어 發生되어 있었다. 龜裂의 進行方向은 管의 外壁 즉 reduced crude 쪽에서 管의 內部로 向하고 있었으며 內壁에는 그림 7 에서 보는 바와 같은 程度로 進展

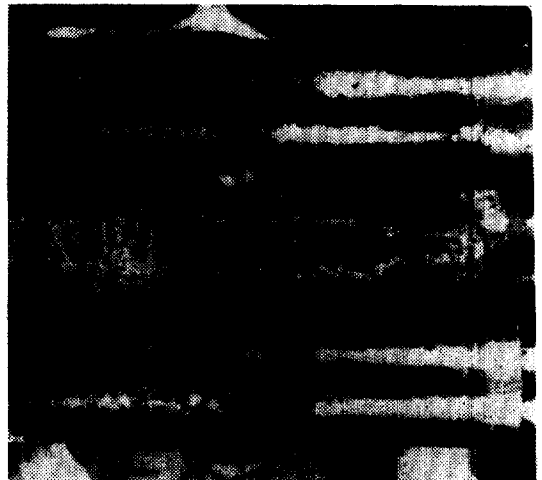


그림 6. Exchanger tube 에 생긴 龜裂

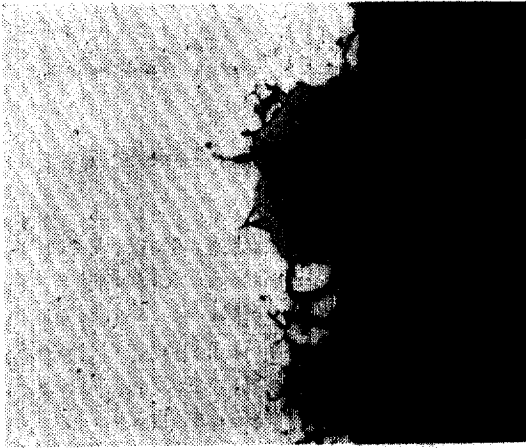


그림 7. Exchanger tube 內壁쪽의 粒界腐蝕 (x130)

된 粒界腐蝕에 의한 微少龜裂이 發見되었고 그 以上 심하게 進展된 龜裂은 發見되지 않았다. 外壁에서 發生한 龜裂은 그림 8 과 같이 粒內(transgranular)를 貫通하고 있었으며 龜裂의 初期에는 粒界龜裂이 發生한 곳도 있었다.

Exchanger tube 에 發生한 龜裂은 corrosion fatigue 의 양상을 띠고 있다. Corrosion fatigue 의 特徵은 龜裂이 grouping 을 일으키고 群生하며 龜裂 傳播時의 branching 이 應力腐蝕의 경우보다 심하지 않고 또한 大部分의 경우 粒內龜裂을 일으킨다. Exchanger tube 에 생긴 龜裂은 이와 같은 corrosion fatigue 의 特徵을 나타내고 있다. Corrosion fatigue 는 特定の 腐蝕雰圍氣가 없더라도 反復되는 應力과 어떤 腐蝕媒體가 共存하면 일어나게 된다.

이와 같은 corrosion fatigue 의 原因을 應力의 要因과 環境要因으로 나누어서 생각해 보기로 하자. 本 excha-



그림 8. Exchanger tube 外壁의 粒界龜裂 (x130)

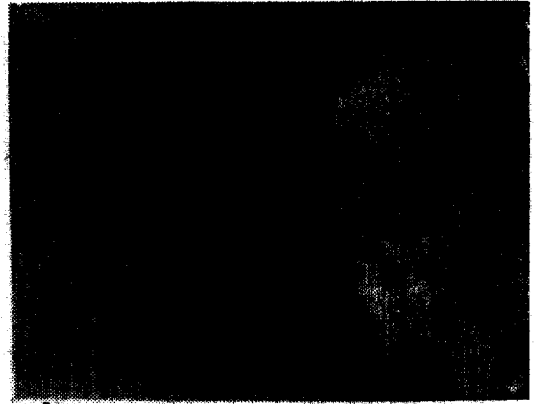


그림 9. Exchanger tube scale 層의 S-K<sub>α</sub> image (x240)

nger tube 의 龜裂은 tube 를 tube sheet 로 固定시킨 部位에서 主로 發生했으며 數많은 龜裂이 平行하게 群集되어 있었다고 위에서 言及했다. 이와 같은 龜裂을 일으키는 應力의 要因으로는 熱疲勞應力과 振動을 생각할 수 있다. 그러나 本 exchanger 의 경우 baffle 로 支持되어 있어 振動은 거의 없었을 것으로 추정되며 熱疲勞應力이 主된 應力으로 作用했을 것으로 추정되었다. 즉 exchanger 에 들어가는 reduced crude 의 溫度는 218°C 이며 冷却水의 溫度는 32°C 이다. 이러한 溫度差異의 要因과 操業始作(起動時)과 中斷時의 膨脹, 收縮에 의한 熱應力이 反復하여 作用했을 것이며 이러한 事實은 exchanger tube 의 兩端을 固定한 部位에서 tube 들이 屈曲되어 있는 事實이 뒷바침하고 있다.

腐蝕雰圍氣는 cooling water 쪽 보다는 reduced crude 쪽에 存在하고 있었다는 것을 龜裂이 管의 外壁쪽에서 內部로 進展한 事實에서 알 수 있다. Electron probe X-ray micro analyzer 로 tube 外壁의 scale 層을 調査한 結果 多量의 sulfur 분이 檢出되었다(그림 9의 白色部分) 따라서 sulfur 분이 腐蝕의 主因이었다는 것을 알 수 있다.

以上과 같이 破損의 原因은 熱疲勞應力과 reduced crude 中에 含有된 sulfur 라는 것을 알 수 있는데 10年 間이라는 긴 期間에 걸쳐 일어난 현상이므로 뚜렷한 對策樹立은 용이한 問題가 아니다. 對策問題는 材質交替問題를 包含해서 會社側과 共同으로 檢討한 바 있다.

#### 4. Boiler tube 의 腐蝕 破損

某 工場에서 boiler 를 全面改修하여 使用했는데 2個月도 못가서 boiler tube 內壁 全面에 걸쳐 심한 두께 減小현상이 일어났고 아울러 grooving 과 pitting 현상이 일어나 破損되고 있었다. 이 boiler 는 水管式 boiler 로

常用蒸氣壓 5kg/cm<sup>2</sup>, 蒸氣溫度 120~130°C 인데 24時間 계속 操業을 한 것이다. 用水는 地下水를 給水處理해서 貯藏 tank 에 貯藏하고 이것을 다시 ion 交換樹脂를 通過시켜 boiler 에 給水하는데 ion 交換樹脂는 作動되지 않은 상태였다.

Boiler tube 의 材質은 JIS STB 35 로 材質上의 缺陷은 發見되지 않았다. 水質分析을 해 보았는데 鐵分이 많았으며 boiler 水의 鹽素 ion 의 濃度가 2281ppm 으로 分析되어 日本 boiler 協會의 限界值 800ppm 보다 많이 높았다. 原水中의 鹽素 ion 은 470ppm 이었다. 이와같이 鹽素 ion 의 濃度가 높은 것은 그 地帶가 工業地帶로서 廢水에 의한 것으로 생각된다. 給水中의 溶存酸素의 濃度도 7.4ppm 으로 상당히 높은 셈인데 規格에는 限界값을 提示하지는 않고 있으나 可及的 낮게 유지하도록(2ppm 以下) 要望하고 있다. 보일러水의 pH 는 8.35로 測定했으며 이 값은 規格의 標準值 10.5~11.3보다 낮은 값이다.

Boiler tube 內壁의 腐蝕樣相을 살펴 본 바 全般的으

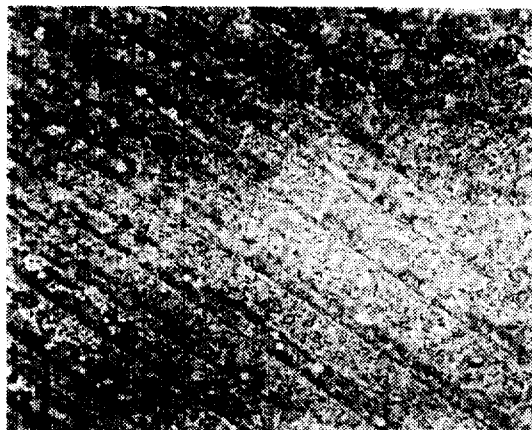


그림 10. Boiler 管의 grooving 을 일으킨 腐蝕樣相 (x7)

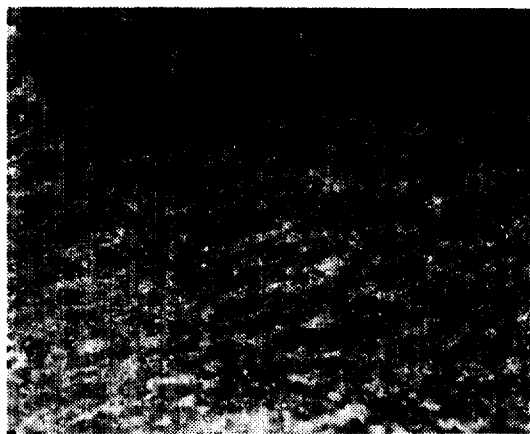


그림 11. Boiler 管의 erosion-corrosion (x7)

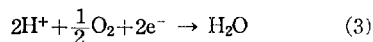
로 均一하게 심한 두께 減小 현상이 일어나고 있었다. 즉 原 두께 3.5mm 의 鋼管이 約 2個月사이에 1.9mm 의 두께로 減小되어 있었다. 均一한 두께 減小 以外에도 그림 10 에 表示한 것과 같은 平行한 group 의 grooving 현상과 그림 11 에 表示한 바와 같은 침전물의 impingement 에 의한 erosion 과 그 밖에 pitting 도 일어나고 있었다. 그러나 scale 層은 거의 發見되지 않고 있었다.

腐蝕의 原因에 대하여 생각해 보기로 하자. 水溶液 媒體와 接하고 있는 steel 이 腐蝕을 당하는 電氣化學的 反應機構는 다음과 같다.

陽極反應(酸化)



陰極反應(還元)



陰極反應中 (2)의 反應은 酸性溶液中에서는 H<sup>+</sup>의 濃度가 크므로 빨리 進行되나 中性 또는 알칼리성 溶液中에서는 徐徐히 進行한다. 本 裝置의 경우 溶存酸素가 많았으므로 腐蝕反應은 主로 (1), (3)에 의해 進行됐을 것으로 判斷된다. (3)式에서 溶存酸素의 濃度가 커질수록 化學平衡의 原則에 따라 反應은 右則으로 進行할 것이며 陰極反應速度가 빨라진다. 그러나 實際의 경우는 金屬表面에 scale 이 形成되면 溶存酸素가 그 膜을 通過하여 擴散해 들어가야 反應이 可能하므로 腐蝕反應速度는 溶存酸素의 濃度뿐 아니라 scale 의 物理化學的 性質이나 주위 媒體의 條件에 의해 영향을 받는다.

電氣化學的 反應機構로 보아 溶存酸素의 濃度가 腐蝕反應速度에 크게 影響을 미치리라는 것은 自明하다. 실제로 0.1ppm 의 溶存酸素를 含有하는 水中에서 鋼管의 腐蝕速度가 5mpy 이었는데 1.0ppm 이 되자 40mpy 로 增加된 事實이 報告되고 있으며<sup>4)</sup> 溶存酸素의 濃度 9ppm 까지는 mild steel 의 腐蝕速度가 溶存酸素의 濃度에 比例해서 增加한다는 結果가 報告되고 있다<sup>5)</sup>. 이러한 사실로 미루어 溶存酸素가 本裝置의 腐蝕에 決定的인 役割을 했으리라는 것을 알 수 있다.

日本boiler 協會의 溶存酸素 含量標準值를 보면 原動機가 달린 低壓(20kg/cm<sup>2</sup> 以下) 보일러의 경우 0.5ppm 以下, 中壓(20~30kg/cm<sup>2</sup>)의 경우 0.1ppm 以下로 規定하고 있다. 原動機가 안 달린 低壓水管 boiler 에 대한 標準值는 明示되어 있지 않으나 2ppm 以下로 可能한 限 낮게 유지할 것을 要求하고 있다. 따라서 본 boiler 의 경우 溶存酸素가 매우 높았다는 것을 알 수 있다.

鹽素 ion 의 濃度는 原水中에 473ppm 나 되는 多量으로 나타났고 給水過程中 處理되지 않고, boiler 水에서

는 이것이 濃縮되어 2281ppm으로 나타났다. 이 값은 規格 限界值 800ppm의 約 3倍나 된다. 따라서 이들 鹽素 ion을 갖는 鹽化物에 의해, tube壁에 形成된 scale層이 容易하게 破壞되어 腐蝕速度를 加速시켰으며 溶存酸素와 함께 이런 腐蝕破損을 促進시킨 要因으로 作用한 것으로 해석된다.

pH는 8.35로 日本 boiler協會의 標準值 10.5~11.3보다 若干 낮으나 裝置의 腐蝕에는 그다지 큰 影響은 주지 못했을 것으로 생각된다. 그러나 可能한 限 規格值 범위를 유지해야 할 것이다. 물의 硬度는 給水處理 過程中 低下되지 않았고 오히려 增加했으며 殘留固形物의 含量도 boiler協會 標準值보다 많이 上廻했다. 이들은 boiler tube의 erosion을 일으키는 要因으로 作用했을 것이다.

本 調査에서 觀察한 grooving 현상은 材料가 內部應力이나 外部應力の 作用을 받으면서 腐蝕雰圍氣에 露出될 때 생기는 一種의 應力腐蝕이었다. 腐蝕雰圍氣는 上述한 바 있거니와 應力の 原因으로는 管 製造時의 內部應력과 boiler의 加熱로 管子 膨脹하여 생기는 應力を 考慮할 수 있겠다. pitting 현상에 對한 檢討는 여기서 省略키로 한다.

以上과 같은 檢討結果로 미루어 溶存酸素와 高濃度의 鹽素 ion이 本裝置에서 일어난 腐蝕의 決定的인 要因으로 作用했다는 것을 알 수 있다. 따라서 用水處理를 철저히 함으로써 이와 같은 事故는 防止할 수 있을 것이다.

### 5. Naptha 分解 Furnace의 Return Bend에 發生한 龜裂

本 事例는 環境雰圍氣와 直接的인 關係에 있는것은 아니나 化學工場에서 發生한 破損이므로 本 論本에서 事例로 取扱키로 한다.

여기서 調査한 Naptha 分解裝置의 大略의인 構造를 보면 furnace box內에 分解用 Naptha를 흘려주는 metal tube가 들어 있으며 tube는 furnace box의 上, 下床附近에서 U-bending 되어 꾸부러져 있다. 龜裂이 생긴 U-bend는 box의 下床部 隣接部이었다. 提供된 data에 의하면 box의 平均溫度는 1073°C(最高 1102°C, 最低 1042°C), tube metal의 平均溫度는 1000°C(最高 1037°C, 最低 961°C), feed gas outlet의 平均溫度는 803°C(最高 810°C, 最低 800°C)로 되어 있다.

이 裝置는 約 2年間 使用한 後 龜裂이 發生했으며 furnace의 材料는 ASTM A297 (HK 40) 이다. 龜裂은 外壁쪽에서 始作되어 內壁쪽으로 進展되어 있었다. 龜裂이 發生한 表面部位의 macro 寫眞을 表示한것이 그

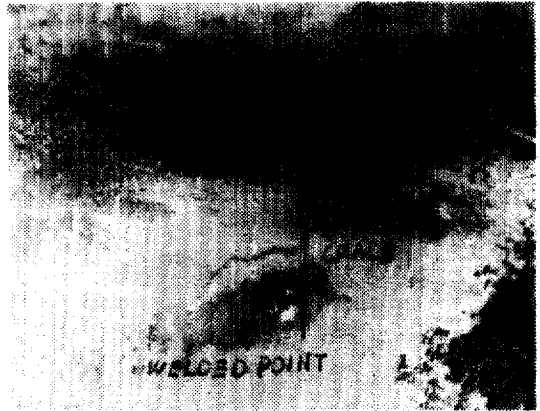


그림 12. U-bend 表面의 龜裂과 熔接點(×1.6)

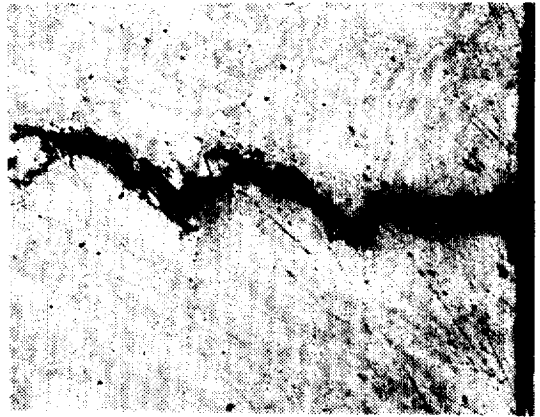


그림 13. U-bend에 形成된 龜裂의 傳播樣相(×50)

림 12이다. 즉 約 1 inch 길이의 龜裂(main crack)이 存在하고 있으며 바로 그 옆에 熔接補修(repair welding)시켰던 자국이 보인다. 이 熔接部位를 가법게 연마하여 表面을 觀察하였던 바 무수히 많은 網目狀의 龜裂이 發見되었다.

그림 13은 그림 12에 表示한 cutting line을 따라서 切斷한 側面을 觀察한 것이다. 이 寫眞에서 보는 바와 같이 內部組織은 HK40의 典型的인 鑄造組織으로 微細한 球狀의 secondary carbide(작은 검은점)들이 無數히 析出되어 있으며 dendrite boundary를 따라서 粗大한 eutectic carbide들이 chain을 이루고 있다. 한편 龜裂이 進行한 部位를 자세히 보면 다른 部分에 비해 粗大한 eutectic carbide의 量이 더욱 많고 dendrite boundary를 따라서 龜裂이 進行하고 있다.

Dendrite boundary는 鑄造時 맨 나중에 凝固된 部分으로 融點이 낮으며 또한 高溫加熱을 통해 그 周邊의 融點이 낮은 成分이 다시 析出되기도 한다. 따라서 이 部位는 硬度값은 높으나(測定結果 Hv 730, base metal의 硬度는 Hv 250 程度) 靱性(toughness)이 낮아 脆

弱 (brittle) 한 相이다.

熔接補修部位와 그 熱影響部の 硬度(微小硬度)를 測定한 結果 硬度값에 큰 차이가 없었다. 따라서 熔接補修가 龜裂의 發生과 傳播를 도왔다고는 볼 수 있으나 龜裂發生의 直接的인 原因이라고는 생각되지 않았다. 특히 HK 40은 規格에 의하면 熔接補修가 許容되고 熔接補修 後의 應力除去熱處理는 안해도 되는 것으로 되어 있다. 한편 表面部位의 顯微鏡 調査結果 若干의 corrosion pit와 脫炭層이 發見되었다. 그러나 그 程度가 매우 微微해서 龜裂을 일으킬 程度로 심각한 것이라고는 볼 수 없었다. 위에서 觀察한 main crack이나 熔接補修隣接部位와 전혀 關係없는 位置에서 그림 14에 表示한 것과 같은 獨立된 龜裂이 發見되었다. 이것은 main crack에서 連結된 것이 아니고 調査한 U-bend tube의 內部에서 獨立의으로 發見되었다. 이것은 熱脆性(hot shortness)에 의한 龜裂이라는 것을 알 수 있는데 base metal 보다 融點이 낮고 脆弱한 dendrite boundary에서 形成되어 있다.



그림 14. U-bend tube; Dendrite boundary에 생긴 內部龜裂(×65)

以上の 結果로 調査한 U-bend tube의 龜裂原因은 高溫에서의 使用 중 過熱로 인한 缺陷이라는 結論을 내릴 수 있었다. HK 合金의 融點은 1400°C이며 普通 1150°C까지에서 使用되고 있다. 본 Naptha 分解爐의 作業 data에 의하면 box의 溫度나 tube metal의 溫度는 1050°C未滿으로 되어 있다. 그러나 이 溫度는 pyrometer로 測定한 것인데 반드시 正確하다고 할 수 없고 어느

瞬間에 過熱했을 可能性이 컸던 것으로 해석된다. 長期間의 正常稼動 後 잠간동안의 突然한 過熱도 매우 害롭다. 한편 調査한 U-bend의 龜裂이 furnace box를 加熱하는 噴出口에 該當되는 아래쪽 部位에서 發生한 事實, 龜裂이 tube 外壁에서 內部로 進行한 事實等은 U-bend tube가 過熱했을 可能性을 뒷 받침해 주고 있다. 壁內部에 形成된 scale層 때문에 管의 熱傳導가 나빠져서 過熱될 수도 있다는 것을 言及하는 바이다.

## 6. 結 論

以上에서 著者들이 특히 環境劣困氣속에서 操業되는 裝置와 化學裝置에서 發生한 破損에 대하여 原因調査한 結果를 紹介하였다. 染色加熱tank 속의 stainless steel tube와 支持棒에서 일어난 龜裂은 給水處理의 不良으로 鹽化物이 過多하게 存在하고 또 加工時 및 熔接時에 생긴 殘留應力과 熱應力을 解放시킬 수 없는 構造 때문에 생긴 것임을 알 수 있었다.

Exchanger tube에 發生한 龜裂은 crude에 含有된 많은 sulfur量과 熱疲勞에 의했다. Boiler tube의 심한 腐蝕은 過多한 溶存酸素와 鹽化物 때문이라는 것을 알았으며 Naptha 分解 furnace의 U-bend tube에서 發生한 龜裂은 過熱로 인한 熱脆性 때문이라는 것을 알았다.

破損事故의 原因調査에 대한 結果는 可及의 量이 發表되어 서로 參考되어야 할 것이며 또한 破損事故가 發生한 경우는 原因調査를 明白히 하여야 正確한 對策樹立이 可能하다는 것을 強調하는 바이다.

끝으로 本 調査研究의 試驗遂行中 많은 手苦들을 해주신 KIST 材料試驗室 여러분께 이 機會를 빌려 感謝를 드립니다.

## 參 考 文 獻

- (1) 孟璇在·申明澈: 大韓金屬學會誌 12, 171 (1974)
- (2) P. S. Rideout: 20th Annual NACE Conference, Abstract 67. Chicago (1964)
- (3) G. L. Shvartz and M. M. Kristal: Corrosion of Chemical Apparatus, Chapman & Hall LTD, London (1959)
- (4) NACE: Western States Corrosion Seminar (1967)
- (5) H. H. Uhlig: Corrosion Handbook (1964)