

A106 Gr B강 다층용접부의 황화물 응력부식균열 특성

이규영[†]·배동호^{*}

The sulfide stress corrosion cracking characteristics of multi-pass welded A106 Gr B steep pipe

Gyu Young Lee and Dong Ho Bae

Key Words: SSCC(황화물 응력부식균열), HAZ(열영향부), Welding residual stress(용접잔류응력), Corrosion(부식), Hydrogen embrittlement(수소취화), Reliability assessment(신뢰성 평가)

Abstract

Sulfide stress corrosion cracking (SSCC) of materials exposed to oilfield environment containing hydrogen sulfide (H₂S) has been recognized as a materials failure problem. Laboratory data and field experience have demonstrated that extremely low concentration of H₂S may be sufficient to lead to SSC failure of susceptible materials. In some cases, H₂S can act synergistically with chlorides to produce corrosion and cracking failures. SSC is a form of hydrogen embrittlement that occurs in high strength steels and in localized hard zones in weldment of susceptible materials. In the heat-affected zones adjacent to welds, there are often very narrow hard zones combined with regions of high residual stress that may become embrittled to such an extent by dissolved atomic hydrogen. On the base of understanding on sulfide stress cracking and its mechanism, SSC resistance for the several materials, those are ASTM A106 Gr B using in the oil industries, are evaluated.

1. 서 론

대표적인 장치산업의 하나인 석유화학공업은 원유 저장 및 정제시설들의 운전 환경이 상당히 가혹하기 때문에 부식에 의한 파손문제가 시설의 안전과 관리에 많은 장애 요인이 되고 있다. 부식성 환경에 의한 이들 시설의 파손은 타 공업 분야와는 달리 원유 중 포함되어있는 황화물, 염화물, 질화물 등과 석유 정제 과정에서 발생하는

염화물과 황화물에 의한 것이 특징적이다. 이와 같은 석유화학공업 시설물의 대부분은 용접에 의해 제작되어지고, 특히, 원유 수송 배관과 같은 설비는 용접에 의해 시공되어진다. 이외의 산업 설비 제작에 있어서도 용접은 광범위하게 사용되고 있지만, 용접과정에서 발생하는 용접부의 용접잔류응력, 변형, 야금학적 변화는 환경파괴와 더불어 취성파괴를 야기하는 원인이 되고 있음은 주지의 사실이다.[1, 2, 3] 본 연구에서는 석유화학공업의 배관설비로 많이 사용되고 있는 A106 Gr B강 다층용접부에 대한 내 환경 특성을 평가하기 위해 용접잔류응력을 해석하고, 부식민감성을 평가하였다. 그리고 황화물 응력부식균열(sulfide stress corrosion cracking; SSCC) 특성을 평가하여 A106 Gr B강 배관의 신뢰성 평가 및 용

† 성균관대학교 대학원 기계공학과

E-mail : yi902@skku.edu

TEL : (031)290-7479 FAX : (031)290-7939

* 성균관대학교 기계공학부

접설계를 위한 기초 정보를 제공하고자 하였다.

2. A106 Gr B강 용접부의 용접잔류응력평가

용접과정에 있어서 용접 입열(heat input)에 의해 발생하는 야금학적 변화와 용접이 완료된 후 용접부에 분포하는 용접잔류응력은 재료의 부식 특성 및 부식강도에 큰 영향을 미친다[4]. 따라서 다층용접에 의해 용접부에 발생하는 잔류응력의 분포 및 크기를 파악 하는 것은 용접배관의 안전 관리와 설계를 위해서 매우 중요하다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 A106 Gr B강 다층 용접부에 대한 잔류응력을 유한요소법(finite element method)으로 수치해석하고, 이의 결과를 검증하기 위해 천공법(hole drilling method; HDM)을 이용하여 실험 측정된 결과와 비교평가 하였다.

2.1 해석모델 및 방법

유한요소해석에 사용된 해석모델은 Fig.1과 같이 외경, 272 mm, 두께, 17.5 mm, 길이, 323 mm의 다층 용접된 A106 Gr B 강 배관의 용접부를 대상으로 하였다. A106 Gr B강은 원자력 발전설비, 중화학 배관설비 재료로 많이 사용되고 있으며, 화학적 성분과 기계적 성질은 Tables 1, 2와 같다. 용접부의 각 용접패스를 실제와 동일하게 모델링하기 위해 용접 후 Fig. 2와 같이 용접비드(weld bead)부를 표면처리 하여 모델링 하였으며, 해석의 정확성을 위하여 비드부는 8절점 요소로 세밀하게 분할하였다. 특히 실제용접과정에서 각 패스별 용접비드의 생성은 요소재생법(element rebirth method)을 이용하였다[5]. 1-2번째 패스(pass)는 GTAW(gas tungsten arc welding)로 하였고, 3-11번째 패스는 SMAW(shield metal arc welding)를 이용하여 총 11패스의 용접을 하였으며, 각 용접조건은 Table 3과 같다.

유한요소법을 이용한 용접잔류응력해석 결과는 실제 용접과정에서 얻어지는 결과와 마찬가지로, 용접부의 입열량(amount of heat input), 열전달 특성(heat transfer characteristics) 및 경계조건(boundary condition)에 큰 영향을 받는다. 용접 열 사이클(heat cycle)에 있어서 열전달 해석은 용접 잔류응력 해석을 위한 전단계로서 필수 조건이다. 특히, 다층용접부일 경우 각 패스별 열전달을 위한 경계 조건이 매우 복잡하게 변하기 때문에

이에 대한 고려가 충분히 이루어져야 한다. 본 연구에서는 3차원 모델을 이용하여 열원이 용접선 방향으로 이동하면서 용접금속이 생성될 수 있도록 재현하였다. 또한 정확한 열전달 해석을 위하여 Fig.3의 온도의존성 재료 물성(physical properties)을 입력 데이터로 이용하였다. 특히 용융 풀에서의 열전달(conductivity)과 비열(specific heat)은 일정한 것으로 가정하고, 모든 표면에서의 열손실계수(heat loss coefficient)는 $0.0817 \text{ W/m}^2\text{C}$ 로 하였다. 그 밖에 용융 풀에서의 열복사(thermal radiation), 용접 중 차단 가스(shield gas)의 분출압력에 의한 강제 대류(forced convection), 냉각속도(cooling rates), 상 변태(phase transformation)에 따른 야금학적 입자 구조, 체적 및 온도 등의 변화는 무시하였다. 열응력 해석과정에서도 온도해석에서 고려되지 않은 인자들의 영향은 무시하였다. 그러나 항복강도(yield strength), 탄소성 계수(elastic and plastic moduli), 열팽창계수(thermal expansion coefficient) 등의 온도에 따른 변화를 고려하였으며, 모재의 용융점(melting point) 이상, 즉 모재가 용융된 액체상태에서는 이들 모두 일정한 것으로 가정하였다. 그리고 온도 의존적인 프와송 비(poisson's ratio)는 온도변화에 관계없이 0.32로 일정한 값을 적용하였다. 해석에 사용된 프로그램은 비선형 해의 정확성이 비교적 높은 것으로 알려진 ABAQUS를 이용하였고, I-DEAS와 Hypermesh를 이용하여 모델링하였다.

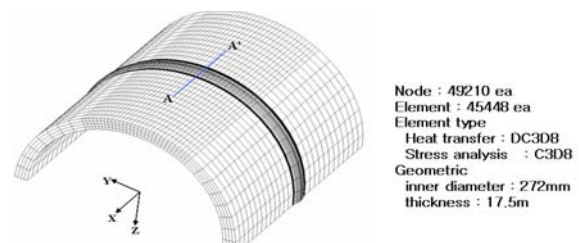


Fig.1 3-dimensional nonlinear FEA model used for welding residual stress analysis of a multi-pass welded joint

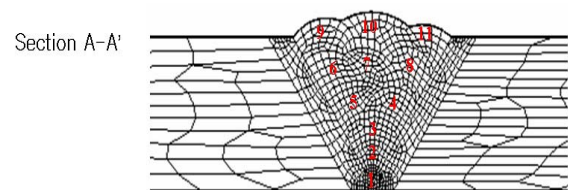


Fig.2 finite element model for multi-pass butt welded pipe

Table 1 Chemical composition (wt.%) of A106 Gr B steel weld

C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.2	1.02	0.25	0.017	0.005	0.02	0.06	0.01	0.01

Table 2. Mechanical properties of base metal and multi-pass welded A106 Gr B steel weld

A106 Gr B	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
Base metal	430	486
Weld (GTAW+SMAW)	380	502

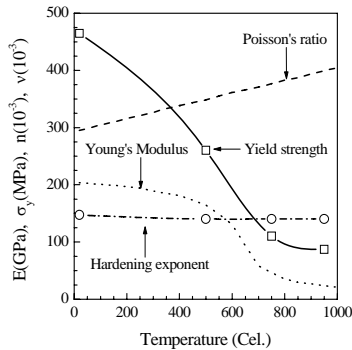


Fig. 3 Temperature dependent material properties

2.2 해석결과

Fig. 4의 결과에서 용접부 외 표면에 대한 원주 방향(용접선 방향) 용접잔류응력은 다층 용접부 용접비드의 외 표면에 해당하는 9, 10, 11번째 패스의 용접금속과 열영향부에서 매우 높은 인장상태로 분포하지만 각 패스 간 경계부에서는 낮은 상태의 인장 및 압축 잔류응력이 분포하고 있다. 이와 같은 결과를 나타내는 원인은 다층용접의 열원이동에 따른 온도와 열응력의 재 분포에 의한 영향으로 간주된다. 그리고 9, 10, 11번째 패스의 잔류응력 피크치가 비대칭 형태를 나타내는 이유는 다층용접의 최종단계에서 용접순서의 차이로 후속 용접패스의 이동열원에 의해 선행 패스의 잔류응력분포가 영향을 받아 재분포되었기 때문인 것으로 판단된다. 외 표면의 축 방향(용접선에 대해 수직방향) 용접잔류응력의 경우는 낮은 인장잔류응력이 분포하기도 하지만 전반적으로 압축잔류응력이 분포하고 있음을 나타내고 있다. 다층용접의 첫 패스로 용접된 배관 내 표면의 원주방향 잔류응력분포의 경우는 단층용접에 의한 대표적 잔류응력 분포 형태가 용접부에서 높은 인장잔류응력이 발생하고 그 주변의 모재부

에 압축잔류응력이 분포하는 것이 일반적이지만, 후속패스의 반복적인 열 영향으로 인해 외 표면에 비해 높은 인장잔류응력이 분포하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 원주 방향 잔류응력과 축 방향 잔류응력의 분포형태가 다르게 나타남을 알 수 있는데, 그 이유는, 외표면의 경우, 용접금속 냉각 시 원주방향 잔류응력의 발생 및 분포가 배관특유의 원주방향 구속에 영향을 받지만, 축 방향의 경우는 축 방향 구속조건에 영향을 받지 않기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 배관 내 표면의 원주 방향과 축 방향 잔류응력의 분포 형태는 서로 상이하지만, 용접부 주변은 재료의 항복 강도에 상응하는 높은 인장잔류응력이 분포하는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 유한요소법을 이용한 용접잔류응력 해석결과에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 실제 용접배관 시편에 대해 천공법(hole drilling method; HDM)으로 용접잔류응력을 측정된 결과와 비교 검토하였다. 원주방향과 축 방향 용접잔류응력에 대한 실험 치와 수치해석 결과를 비교한 결과, 모두 정량적인 차이를 보이고 있으나, 정성적으로는 유사한 결과를 보이고 있다. 정량적인 차이를 보이는 것은 실제용접과정에서 발생하는 제 현상들이 상당히 무시되었고, 온도의존적인 재료 물성들도 많이 고려되지 않았기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 따라서 정량적인 차이가 있지만 정성적인 분포경향을 고려한다면, 본 해석결과를 바탕으로 다층 용접된 배관의 용접잔류응력을 예측할 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 다층용접배관의 용접부에 발생하는 용접잔류응력의 분포형태는 매우 복잡하기 때문에, 용접 배관의 안전설계와 재료열화에 의한 손상해석 및 용접잔류응력장내에 존재하는 균열거동 문제를 정량적으로 해석하기 위해서는 용접잔류응력의 분포형태와 크기에 대한 체계적인 해석이 이루어질 필요가 있다.

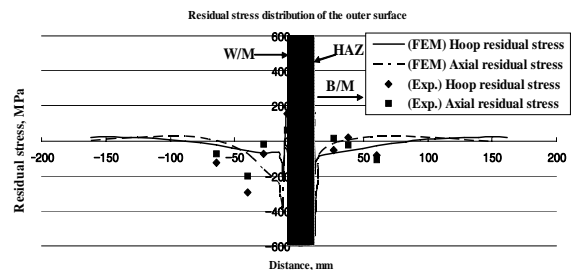


Fig. 4 Comparison of residual stress distribution between HDM and FEM

3. 황화물 환경에 대한 A106 Gr B강 용접부의 전기-화학적 부식특성 평가

잔류응력이 존재하는 다층 용접된 A106 Gr B강의 황화물 부식 환경에 대한 용접재의 부식 민감성과 부식 특성을 평가하였다. 부식특성 평가를 위한 매개변수로는 용접부의 각 위치, 부식 환경의 온도 및 pH를 매개변수로 설정하여 ASTM G5에 의거한 동 전위 분극실험 (potentio-dynamic polarization)을 수행하였다.

3.1 시험편 및 실험장치

실험에 사용된 시험편은 GTAW+SMAW로 다층 용접된 A106 Gr B강 용접 배관이며, 시험편은 용접부와 모재의 부식특성을 비교검토하기 위하여 용접금속부, 열영향부 및 모재부에서 $10 \times 10 \times 10 \text{mm}^3$ 의 정육면체 형태로 채취하였다. 시험편의 측정 면을 600-grit SiC paper로 연마 (polishing)한 후, 측정 면을 제외한 나머지 부분은 에폭시수지(epoxy resin)를 사용하여 마운팅 (mounting)하였다. 그리고 시편표면과 마운팅 간극 사이의 틈 부식 (crevice corrosion)을 방지하기 위해 페인팅 (painting) 후 24시간을 건조시켰다. 시험편 용접부의 화학적 성분은 Table 1과 같다. 실험에 사용된 장치는 Potentio-stat (Perkinelmer Co. Model 273A)를 사용하였고 분극시험을 위한 보조 전극(counter electrode)으로 탄소봉(carbon rod) 2개가 사용되었다. 기준전극 (reference electrode)으로는 감홍전극(SCE)이 사용하였다.

3.2 실험 조건

부식 시험편이 open-circuit potential 상태로 유지된 후 분극 실험을 수행 하였고, 동 전위 분극 실험의 주사 속도(scan rate)는 0.166mV/s 로 하였으며, 주사 범위는 -250mV 부터 하였다. 부식용액 제작과 전체적인 실험과정은 기본적으로 ASTM G5에서 제안하고 있는 동 전위 분극실험 (potentiodynamic plarization test)에 의거하였다[6]. 부식용액은 NaCl , 5.0wt.% + CH_3COOH (glacial acetic acid) + 증류수(distilled water)로 조합한 후, 질소가스를 100ml/min 로 20분간 주입하여 용액 내의 용존 산소(dissolved oxygen)를 제거하였다. 또 용존 산소 제거 후 부식 용액 내 황화수소 가스(H_2S gas)를 200ml/min 으로 20분간 포화시켰다.

실험 온도는 30°C , 60°C , 90°C 로 설정하여 부식 특성에 대한 온도의 영향을 평가하였다. 부식용액의 pH는 2.7, 4.0, 4.5로 하여 산성 용액을 만들어 pH의 영향을 검토하였다. 이상의 부식특성 평가를 위한 실험 조건을 Table 3에 정리하였다.

Table 3. potentio-dynamic polarization test condition

	Temp($^\circ\text{C}$)	pH
Weld metal	30	2.7, 4.0, 4.5
	60, 90	2.7
HAZ	30	2.7, 4.0, 4.5
	60, 90	2.7
Base metal	30	2.7, 4.0, 4.5
	60, 90	2.7

3.3 실험 결과

Fig. 6은 황화수소가스를 포화시킨 염화물수용액에서의 동전위 분극시험을 통하여 획득한 부식 전류밀도(corrosion current density; i_{corr})와 부식 전위(corrosion potential; E_{corr})의 관계를 나타낸 것이고, Fig. 6, 7은 Faraday 법칙에 의거하여 Fig. 5로부터 획득한 부식전류밀도를 가지고 계산된 부식속도(corrosion rate)를 나타낸 것이다. Fig 6의 결과에서 pH를 변화시켰을 경우의 부식 속도는 pH 2.7과 pH 4.0사이에서 큰 차이를 보이지만, pH 4.0과 pH 4.5사이에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 pH 4.0이상에서는 부식작용에 의하여 재료표면을 덮고 있는 부식 생성물(산화철(Fe_2O_3))의 두께가 시간 경과와 함께 성장함으로써 부식 활성인자인 Cl^- , S^{2-} 와 수소 취성인자인 H^+ 등이 산화막을 침투하기가 어렵게 되는 한편 부식생성물 내부는 pH가 점차 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 pH가 점차 증가하여 산성에서 알칼리성 분위기로 변하게 되면 부식속도는 감소하는 것으로 확인되고 있다[7]. 그리고 Fig. 7의 결과에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 부식속도가 상승하는 것으로 나타났다. 이는 온도가 증가하면 부식 활성 인자의 활성도(activity)가 증가함으로써, 부식이 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. 위치별 부식 속도는 대체로 열영향부, 모재, 용접금속의 순으로 부식속도가 큰 것으로 평가되었다. 따라서 본 실험 결과, A106 Gr B강 다층용접부에서 부식에 가장 민감한 위치는 열영향부이며, 부식용액의 온도가 증가할수록, 그리고 pH가 낮을수록 부식속도는 증가하는 것으로 나타났고 이 경우의 부식속도는

1.206 mm/year로 평가되었다.

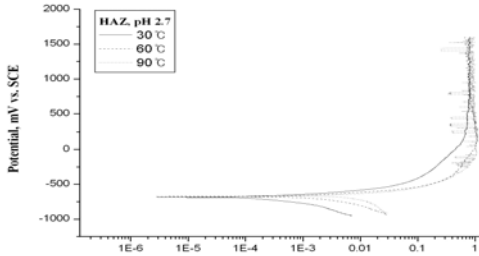


Fig. 5 Potentio-dynamic polarization curve (H₂S solution, pH 2.7, HAZ)

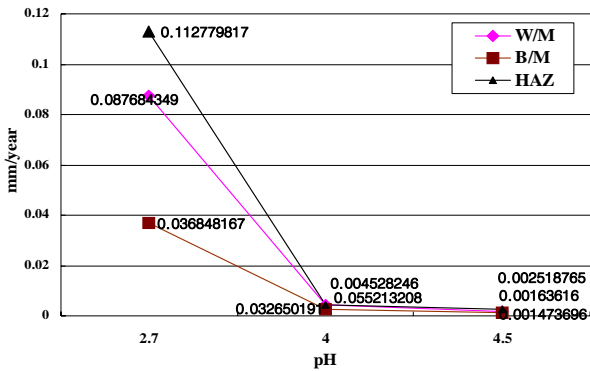


Fig. 6 Relationship between pH and corrosion rate in NaCl solution saturated with H₂S gas

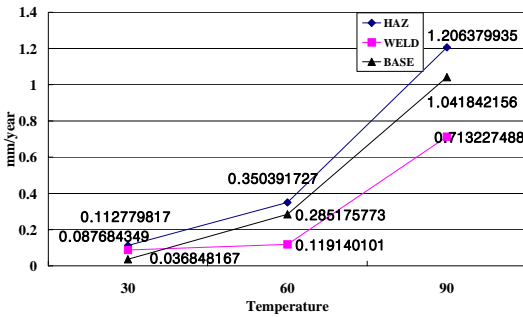


Fig. 7 Relation between temperature and corrosion rate in NaCl solution saturated with H₂S gas

4. 황화물응력부식균열 특성 평가

4.1 시편 및 실험 방법

시편의 형상 및 시편 채취 방법은 Fig. 8와 같으며, 평가영역인 시편 표점거리 내에 용접금속, 열영향부, 모재가 모두 포함되도록 제작하였다. 배관용접방법은 GTAW+SMAW로 다층 용접하였고, 용접시편의 기계적 성질은 Table 2와 같다. 황화물응력부식균열특성 평가는 NACE TMO177-90, Method A에 의거하여 실험을 수행하

였다[8]. 실험에 사용된 부식용액은 1ℓ 기준으로 5.0wt.%NaCl +0.5wt.%빙초산(CH₃COOH) +증류수(distilled water)의 비율로 부식 환경을 조성하였고, 질소(N₂)가스를 100ml/min로 2시간 동안 주입하여 부식용액중의 용존산소(dissolved oxygen)를 제거함으로써 SSCC에 대한 용존산소의 영향을 최소화하였다. 탈산과정을 거친 부식용액은 황화수소가스를 100ml/min으로 20분간 주입하여 포화시킨 후 실험을 수행하였으며, 이상의 하중 및 환경조건은 Table 5에 정리하였다. 그리고 부식용액의 포화와 실험기간 동안 계속해서 주입되는 황화수소 가스는 독성이 강하여 인체에 유해하기 때문에 2중의 NaOH 중화 트랩(trap)을 거쳐 배출되도록 하였다.

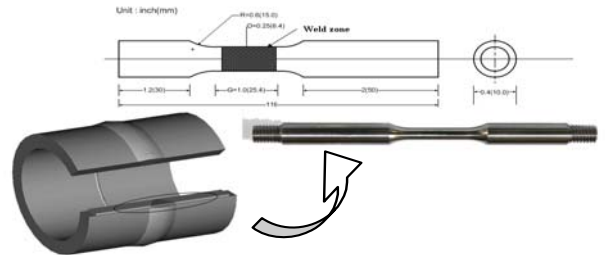


Fig. 8 Configuration of specimen and dimension for SSCC

Table 5. SSCC test condition

Conditions	Contents	
Static Loading condition	0.9oy, 0.8oy, 0.7oy, 0.6oy	
	R.T	
Environment condition	Temp.	5.0 wt.% NaCl, 0.5 wt.% glacial acetic acid, distilled water
		pH 2.7
	Sol.	Max. test period 2160 hrs (3 months)
		H ₂ S gas saturated 20min (100-200ml/min)
Bubbling	a few bubbles per minute	

4.2 실험 결과

GTAW + SMAW로 다층 용접한 A106 Gr B강 배관 용접부에 대한 황화물 응력부식강도 평가 결과는 Fig. 8와 같다. NACE TM 0177-90에서 제안하고 있는 황화물 응력부식균열 평가를 위한 실험기간은 720hrs을 기준으로 하고 있지만, 본 연구에서는 좀 더 보수적인 평가를 위하여 실험기간을 2,160 hrs으로 연장하여 수행하였다. 실험이 장기간 진행된 시편의 표면은 부식작용으로 생성된 부식생성물로 덮여있었고, 탈거된 시편을

초음파 세척하여 파단시편의 파단면을 면밀히 관찰한 결과 파단위치는 대체로 용접부 열영향부에서 발생하였음이 확인되었다. 물론 열영향부에서 파단이 일어나는 이유에 대해서는 Fig. 6과 Fig.7의 결과로부터 예측이 가능하다고 판단된다. 이상의 실험 결과 SSCC에 대한 저항성을 나타내는 하 한계 강도(σ_{SSCC})는 재료항복강도의 60%인 7271.6N(742kgf)로 평가되었다.

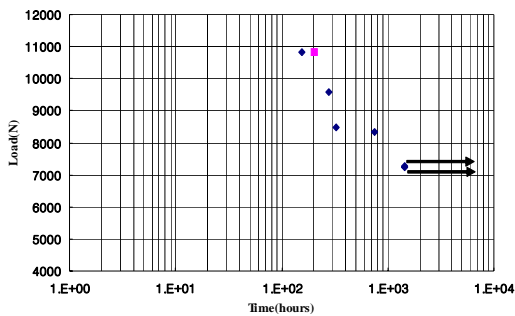


Fig. 9 Relationship between SSCC life and applied load of multi-pass welded A106 Gr B steel in corrosion solution saturated with H₂S gas

5. 결론

GTAW+SMAW로 용접한 A106 Gr B강 배관 용접부의 내 환경 신뢰성 평가 및 용접설계를 위한 기초 정보를 획득하고자, 용접잔류응력을 해석하고, 용접부에 대한 전기화학 분극실험을 수행하여 부식특성을 평가하였다. 이러한 기초연구결과를 바탕으로 황화물 부식 환경 하에서 SSCC특성 및 수명을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 배관 원주방향 용접잔류응력은 용접부 내·외표면 공히 재료 항복강도에 상응하는 높은 값으로 용접급속 및 열영향부에 분포하였으며, 실험치의 경우 용접잔류응력의 피크 값은 배관의 9번째 패스에 의한 열영향부에서 154MPa, 11번째 패스에 의한 열영향부에서 160MPa 이고, 유한요소해석결과는 9번째 패스의 열영향부에서 190 MPa, 10번째 패스의 열영향부에서 358 MPa, 11번째 패스의 열영향부에서 402 MPa로 평가되었다.

2) 동일한 pH에서 시편 채취 위치, 즉 용접급속-모재-열영향부의 순으로 부식 속도가 증가하고, 온도가 증가할수록 그 변화 폭도 커지는 것을 확인하였다. 이로부터 부식에 가장 민감한 위치는

열영향부이며, 온도가 높을수록, pH가 낮을수록 부식속도는 증가하는 것으로 나타났다. 이때 부식속도는 1.206mm/year로 평가되었다.

3) 황화물 응력부식균열 신뢰성을 평가하기 위해 2,160hrs 동안 실험을 수행한 결과, SSCC 하 한계 강도는 재료항복강도의 60%인 742kgf로 평가되었다.

참고문헌

- (1) 신철순, 김철한, 조선영, 김복기, 배동호, “ 다층용접배관의 배관형상이 용접잔류응력분포에 미치는 영향”, 대한용접접합학회, Vol 2, pp 331-334, 1999
- (2) AWS, "Residual stress and distortion", WELD HANDBOOK 9TH Edition, Vol 1, pp298-325
- (3) D. H. Bae, S. Y. Cho, C. H. Kim, J. K. Hong and T. L. Tsai, "Numerical analysis of welding residual stress using heat source models for the multi-pass weldment", Mechanical Science and Technology 16(9), pp1054-1064, 2002
- (4) D. H. Bae and C. H. Kim, "Corrosion fatigue characteristics in the weld of multi-pass welded A106 Gr B steel pipe", Mechanical Science and Technology 18(1), pp 114-121, 2004
- (5) D. H. Bae, C. L. Tsai. et al, "Effects of Heat Source Models in Numerical Analysis for Transient Thermal History and Residual Stresses", Taiwan International Welding Conference, 1989
- (6) ASTM, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", G5-94, 03.03, 2002
- (7) Jones, Denny A. "Corrosion in selected corrosive environment", PRENTICE HALL, principles and prevention of corrosion, pp356-360, 1992
- (8) "Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking in H₂S environments", NACE standard TMO177-90