



용접강관의 수소유기균열 발생기구 및 특성

김희진·박영록·강봉용

Mechanism and Characteristics of Hydrogen Induced Cracking of Welded Pipe

Hee Jin Kim, Yeong-Rok Park and Bong Young Kang

1. 서 론

최근 양질의 석유 및 천연가스 자원이 급속히 고갈됨에 따라 황화수소 및 부식성이 강한 물질이 다량 함유된 자원까지도 채굴하게 되었다. 그런데 황화수소 가스가 일정량 이상 함유된 부식분위기에 강관이 노출되면 수소유기균열 (hydrogen induced cracking, HIC) 및 황화수소 응력부식균열(sulfide stress corrosion cracking, SSCC) 등이 발생할 위험성이 높아진다. 그러므로 이러한 환경에서 사용되는 강관은 원자재 선정 과정에서 이를 충분히 고려하여야 하며, 제조 후에는 각각의 균열에 대한 감수성을 평가하여 사용 적합성이 입증되어야 한다.

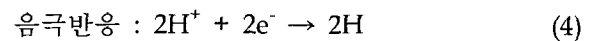
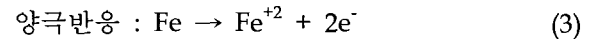
그런데 국내에서는 이러한 용도에 적합한 강재 및 강관이 완전히 개발되어 있지 않았을 뿐만 아니라, 사용 적합성을 평가할 수 있는 장비도 한정되어 있어서 일부 기업들은 시험평가를 외국의 전문 시험기관에 의뢰하여 수행하여 왔다. 이러한 상황에서 최근 국내에서도 제철사와 강관사가 들이 협력하여 이들 강재 및 강관을 국산화하려는 연구개발이 추진되고 있으며, 시제품에 대한 평가도 국내에서 독자적으로 수행할 수 있게 되었다. 이러한 과정에서 국내에서도 이에 대한 관심이 증대되고 있어 본 기술보고를 준비하게 되었다. 보고 내용은 수소유기균열과 황화수소 응력부식균열에 한정하였으며, 이들과 유사한 성격의 stress oriented hydrogen induced cracking (SOHIC) 또는 기타 분위기에서 발생하는 alkaline stress corrosion cracking (ASCC) 등은 제외하였다. 보고 순서는 이번 호를 처음으로 하여 3회에 걸쳐 수소유기균열에 대한 사항을 기술하고 이어서 응력부식균열에 대해 보고하고자 한다. 본 기술보고에서는 기존에 발표된 논문 및 보고서 등을 참조하였으며, 보다 이해를 쉽게 하기 위하여 본 저자가 소속된 연구실에서 수행한 시험결과를 일부 게재하였다.

2. 수소유기균열 발생기구

황화수소(H₂S)가스를 일정 농도 이상 함유한 가스를 사우어가스(sour gas)라고 하는데¹⁾, 사우어가스는 다음과 같은 반응에 의해 수소이온(H⁺)을 발생시킨다.



이러한 분위기에 강재가 노출되면 다음과 같은 반응에 의해 수소(H)가 발생한다.



상기한 (4)의 반응에 의해 생성된 수소원자는 강재 표면에 흡착되고, 흡착된 수소원자는 확산에 의해 강재 내부로 유입된다. 그리고 강재 내부로 확산된 수소는 에너지적으로 가장 안정한 장소로 이동하여 머무르게 되는데, 이러한 장소를 트랩사이트(trap site)라고 한다. 트랩사이트에는 여러 가지가 있을 수 있는데, 일반적으로 강재 내에 존재하는 모든 결함(defect)은 트랩사이트의 역할을 한다고 알려져 있다. 단지 결함의 종류에 따라서 수소를 붙들고 있을 수 있는 능력에 차이가 있을 뿐이다.

이러한 차이를 Table 1에서 보여주고 있는데, 수소와 결함 사이의 결합력(binding/activationenergy)이 클수록 에너지적으로 안정된 장소이다.

이 표에서 보듯이, 산화물이나 황화물과 같은 비금속 개재물(non-metallic inclusion)의 표면은 수소와의 결합력이 매우 높아서 에너지적으로 수소가 가장 선호하는 장소라고 할 수 있다. 그리고 이러한 장소에 수소원자들이 모이면 다음과 같이 수소분자로 결합하게 되는데, 여기서 발생하는 에너지는 결국 내부 압력으로

작용하게 된다.



즉, 강재 내부로 원자 상태의 수소가 침입하면 침입된 수소는 비금속개재물의 계면에 우선적으로 집중되고, 집적된 수소원자들은 재결합하여 수소분자가 만들어지면서 강재에는 커다란 내부압력을 작용하게 된다.

Table 1 Hydrogen trapping sites and their binding energy in iron²⁾

Trap site	Binding/activation energy kJ mol ⁻¹	Assessment method
H-dislocation elastic stress field	0-20	Calculated
H-dislocation core(screw)	20-30	Calculated
H-dislocation	26	HTD analysis*
H-dislocation core(mixed)	59	Permeation
H-grain boundary	18-20	HTD analysis
H-grain boundary	49	HTD analysis
H-grain boundary	59	Permeation
H-free surface	70	Permeation
H-free surface	95	Permeation
β-NiAl	27	Permeation
H-PdAl interface+	34	Permeation
H-Fe oxide interface	47	HTD analysis
H-AlN interface	65	Permeation
H-Y ₂ O ₃ interface	70	HTD analysis
H-MnS interface	72	HTD analysis
H-Al ₂ O ₃ interface	79	HTD analysis
H-Fe ₃ C interface	84	Permeation
H-TiC interface	87	HTD analysis
H-TiC interface	95	Permeation
H- Nd	129	Calculated

(*)HTD: hydrogen thermal desorption

이러한 모든 과정을 Fig. 1에서 도식적으로 보여 주고 있는데, 여기서는 비금속개재물이 연신된 형태를 하고 있는 경우이다. 이러한 형상 때문에 개재물 양단에는 응력집중이 발생하여, 수소가 위치하기에는 에너지적으로 보다 안정한 장소가 된다. 따라서 수소는 응력집중처로 확산되고, 시간이 경과함에 따라 확산된 수소가 집적되어 임계함량을 초과하게 되면 균열로 발전하게 된다. 이러한 과정을 거쳐 강재 내부에 생성되는 균열을 수소유기균열이라고 한다. 따라서 수소유기균열은 외부응력이 존재하지 않은 상태에서 발생된다는 것이 다른 균열과 차별화되는 가장 큰 특징이다.

3. 수소유기균열의 형상

앞에서 설명하였듯이 수소유기균열은 연신된 비금속 개재물(주로 MnS)로부터 발생하여 압연방향에 평행한 방향으로 전파하는 균열이다. 이러한 균열들이 발생한 강재를 절단하여 절단면을 미시적으로 관찰하여 보면 Fig. 2와 같이 여러 개의 균열들이 계단식으로 연결되어 하나의 균열군을 이루고 있다. 이러한 형상적 특징 때문에 수소유기균열을 계단형 균열 (stepwise cracking) 이라고 부르기도 한다. 이러한 균열군은 두께(또는 높이)를 가지고 있기 때문에 강재의 두께가 작아지는 결과를 초래하게 되며, 반복응력이 작용하게 되면 균열이 성장하여 구조물의 파괴를 유발할 수 있는 매우 위험한 균열이다. 실제로 이러한 균열로 인하여 구조물이 파손된 사례를 여러 문헌에서 보고하여 주고 있다³⁻⁶⁾.

수소유기균열에 취약한 강재에 있어서는 그와 같은 계단형 균열군이 Fig. 3과 같이 산재하여 나타나게되는

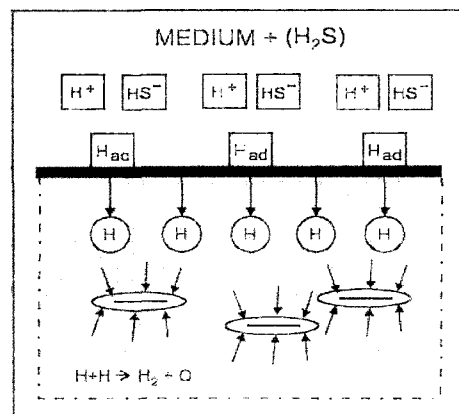


Fig. 1 The role of H₂S and non-metallic inclusions for developing hydrogen-induced cracks

데, 이러한 균열균들의 크기를 측정하게 되면 균열발생 정도를 정량화 할 수 있다. 이를 정량화 하는 방안에 대해서는 다음 호에 게재하고자 한다.

한편, 강재 표면 가까이에 위치한 개재물로부터 균열이 발생하면, 내부에서 작용하는 수소압력에 의해 표면이 국부적으로 부풀어 오르는 현상을 하게 된다. 이러한 균열을 블리스터(blister)라고 한다.

따라서 수소유기균열은 균열 형상에 따라 계단형 균열과 블리스터로 구분되는 것이다. Fig. 4는 실제 사용 중에 블리스터가 발견된 강재표면 사진이다. 이러한 블리스터를 절단하여 단면을 관찰하여 보면 Fig. 5와 같이 내부에 균열이 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 블리스터는 균열을 동반하고 있지만, 이로부터 균열이 성장하여 내부로 전파할 수 있는 현상을 하고 있

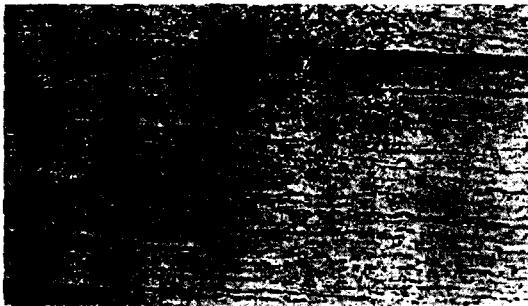


Fig. 2 Stepwise characteristic of hydrogen induced cracking developed in actual service

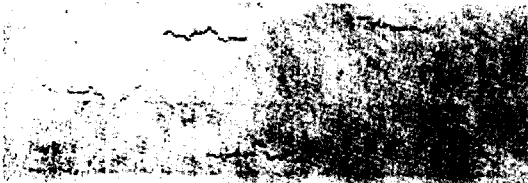


Fig. 3 Macroscopic view of stepwise cracking

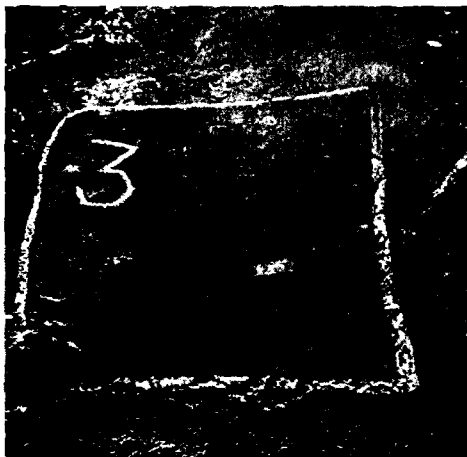
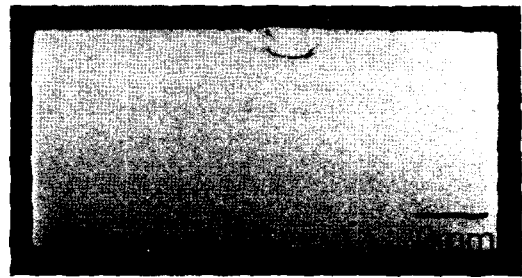
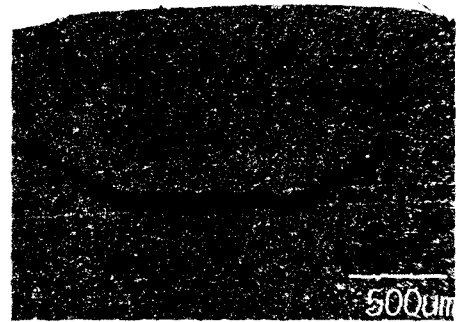


Fig. 4 Macroscopic view of surface blistering developed in actual service



(a)



(b)

Fig. 5 Cross section of surface blister: (a) macroscopic view and (b) microscopic view.

지는 않다. 이는 강재 표면에 덴트(dent)가 있는 것과 유사한 것이다. 따라서 블리스터는 그 자체가 구조물의 안정성에 심각한 영향을 주지는 않지만, 블리스터가 강재 환경에 처해 있다는 사실을 알 수 있기 때문에 장비를 유지 보수하는 단계에서는 매우 중요한 검사항목이 되는 것이다.

4. 내 수소유기균열 보증강재

수소유기균열은 강재 내부에 존재하는 비금속개재물의 형상에 크게 의존하며, 개재물의 형상이 한쪽 방향으로 연신되어 있을 경우에는 균열 발생이 보다 용이하여 진다. 특히 강중의 MnS 개재물은 압연과정에서 쉽게 연신되어 수소유기균열이 발생하기에 가장 용이한 환경을 제공한다. 반면에 강중의 산화물들은 대부분 구형을 하고 있어서 개재물의 량, 또는 산소함량 등은 수소유기균열 저항성에 영향을 미치지 않는다. 따라서 강재를 생산하는 단계에서 강중의 S함량을 최소화하여 MnS 개재물을 양적으로 제어하고, 자기교반으로 중심편석(centerline segregation)을 최소화하고, Ca처리(Ca treatment)를 적용하여 MnS개재물의 형상을 구형화 시키고, 소량의 Cu를 첨가하여 수소유입을 억제하는 방법 등을 적용하여 수소유기균열 저항성을 충분히 확보할 수 있게 되었다^{4,7-9)}. 이러한 방법들을 적용

하여 수소유기균열 저항성이 일정수준 이상으로 확보되었음이 검증된 강재 또는 강관을 통상적으로 'HIC보증 강재' 또는 'HIC보증 강관'이라고 부른다.

HIC보증 강재를 용접하게 되면 용접부에서는 용접열 영향부(HAZ)와 용착금속부(weld metal)가 형성된다. 열영향부에서는 개재물의 형상 및 분포가 모재와 동일하지만 경도가 증가하여 균열발생 가능성은 높아질 것으로 예상된다. 그러나 이에 대해 정량적으로 평가한 연구보고는 찾아 볼 수 없었다. 한편 용착금속부에서는 모든 개재물이 산화물이고, 형상이 모두 구형이기 때문에 수소유기균열이 발생하기 어려울 것으로 예상할 수 있다. 실제로 탄소강 용착금속부에서 수소유기균열이 발생되었다는 사례는 보고 된 바 없다.

5. 맺음말

강관에서 발생하는 수소유기균열은 외부로부터 유입된 수소가 연신된 MnS 비금속개재물 표면에 집적되어 발생하는 것이기 때문에 강재의 강도에 무관하다. 따라서 수소유기균열은 강도에 관계없이 나타날 수 있으며, 고강도 강재라고 하여 특별히 균열에 민감한 것도 아니다. 그리고 이는 전적으로 비금속개재물의 형태에 기인하고 있으므로 용착금속부에서는 발생하지 않으며, 강관 모재와 열영향부에서만 발생하는 균열이다. 따라서 강관의 수소유기균열에 대한 감수성은 전적으로 원자재의 균열 감수성에 의존하는 것이라고 할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부가 주관하는 '부품소재 신뢰성향상 기반구축사업'으로 수행되었기에 산업자원부 관계자들에게 감사드립니다.



- 김희진(金喜珍)
- 1953년생
- 한국생산기술연구원, 정밀접합용접팀
- 용접전원파형제어, 용접재료개발
- e-mail: kimhj@kitech.re.kr



- 박영록(林永祿)
- 1974년생
- 한국생산기술연구원 금속소재신뢰성평가센터
- 용접재료개발, 용접강관부식
- e-mail: yr4397@kitech.re.kr



- 강봉용(姜奉龍)
- 1960년생
- 한국생산기술연구원, 정밀접합용접팀
- 용접전원파형제어, 용접재료개발
- e-mail: kanbo@kitech.re.kr

참 고 문 헌

1. NACE Standard MR 0175-93: Sulfide stress cracking resistant metallic materials for oilfield environment, NACE, Houston, TX, USA(1993)
2. I. Maroef, D. L. Olson, M. Everhart and G. R. Edwards: Hydrogen trapping in ferritic steel weld metal, International Materials Reviews, **47-4**(2002), 191-223
3. M. Kowaka, F. Terasaki, S. Nagata, A. Ikeda: The test method of hydrogen induced cracking of rolled steels under wet hydrogen sulfide environment, The Sumitomo Search, No. 14(1975), 36
4. E. M. Moore, J. J. Warga: Factors influencing the hydrogen induced cracking sensitivity of pipeline steels, Materials Performance, **15-6**(1976), 17
5. G. J. Biffer: The stepwise cracking of line-pipe steels in sour environments, Materials Performance, **21-6**(1982), 19-34
6. E. M. Moore and D. A. Hansen: Specifying linepipe suitable for safe operation in sour, wet service, J. Energy Resources Technology, **104-6**(1982), 134
7. E. Miyoshi, T. Tanaka, F. Terasaki, A. Ikeda: Hydrogen induced cracking of steels under wet hydrogen sulfide environment, J. Engineering for Industry, Nov. 1976, 1221
8. T. Taira, K. Tsukada, Y. Kobayashi, H. Inagaki and T. Watanabe: Sulfide corrosion cracking of linepipe for sour gas service, Corrosion, **37-1**(1981), 5
9. G. Herbsleb, R. K. Poepperling, W. Schwenk: Occurrence and prevention of hydrogen induced stepwise cracking and stress corrosion cracking of low alloy pipeline steels, Corrosion, **36-5**(1981), 247