

수소화분해 반응기용 3Cr-1Mo-V강 용접부의 수소침식에 미치는 탄화물거동

Behaviour of Carbides on Hydrogen Attack at Weld Joint of 3Cr-1Mo-V Steel for Hydrocracking Vessel

○ 김병훈*, 김동진*, 김정태*, 강정윤**, 박화순***

* 한국중공업(주) 기술연구원, 경남 창원 ** 부산대학교 금속공학과, 부산

*** 부경대학교 재료공학과, 부산

1. 서론

고온·고압의 수소환경하에서 사용되는 압력용기용 강에서는 수소침식에 의해 재질이 열화된다. 이러한 수소침식은 강중에 확산침입한 수소가 고용탄소 또는 열역학적으로 불안정한 탄화물과 반응하여 표면탈탄을 유발하거나 Methane 기포를 형성하여 입계파괴를 유발하여 강의 강도와 연성을 현저하게 저하시킨다. 실용접부에 있어서 수소침식에 의한 사고는 용접열영향부(이하 HAZ라 표기)에 있어서 가장 많이 관측되었다.¹⁾ HAZ의 내수소 침식성을 향상시키기 위하여 용접후열처리(PWHT)를 실시하지만 모재와 비교해서 내수소침식성이 떨어진다. 따라서 실용접부에 있어서는 HAZ에 대해서 수소침식거동을 조사하는 것이 바람직하다. 수소침식의 억제에는 탄화물의 안정화가 효과적인 것으로 알려져 있으며²⁾ 수소취화에 대해서도 탄화물 형성원소가 중요한 역할을 하고 있다.

본 연구에서는 3Cr-1Mo-V 강의 용접부, 용접에 의한 HAZ 및 재현 HAZ재를 As Welded 상태와 PWHT 한후 고온·고압의 수소에 폭로시켜 수소침식성 및 탄화물의 거동에 관하여 검토하였다.

2. 사용재료 및 실험방법

본 연구에 사용한 소재는 125 x 500 x 225mm 크기의 3Cr-1Mo-V 강을 tandem submerged arc (SAW)법으로 용접 하였으며, 용접후 탈수소 열처리와 670~705℃에서 8~24시간 PWHT를 실시하였다. 실용접부를 재현하기 위한 재현열사이클 시험은 최고가열온도를 입계액화온도를 포함하는 5종류의 온도로 변화시켰으며 냉각속도는 800~500℃간의 냉각시간 $\Delta t_{800-500^\circ\text{C}}$ 를 30, 60 및 80sec의 3단계로 변화시켰다.

용접부에 대한 수소침식시험은 고온·고압 수소분위기하의 autoclave를 이용하였으며, 수소폭로 후의 충격성질은 0℃에서 Charpy 충격시험 및 상온인장시험을 실시하여 평가하였다. 수소폭로조건은 실제 압력용기의 운전조건보다 가혹한 600℃, 수소압 45MPa로 하였으며, 수소폭로시간을 변화시켰다.

그리고 잔존하는 수소의 영향을 제거하기 위하여 수소폭로후 350~400℃에서 2시간 탈수소 열처리를 하였다. 또한 수소폭로 시킨 경우, 수소침식에 의한 손상과 템퍼링효과가 복합적으로 나타나기 때문에, 동일한 온도와 시간으로 aging 처리하여 순수한 수소침식의 영향을 조사하였다.

고온·고압수소 폭로에 의해 탄화물은 추출잔사를 이용 X선 회절법에 의해 조사하였으며, 추출 Replica로 탄화물의 종류와 분포 및 크기를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 PWHT를 실시한 후의 용접부 및 재현 HAZ부의 단면 경도분포를 나타낸 것으로, 690℃에서 24hr PWHT를 실시후 열영향부의 최대경도는 약 Hv 230~250을 나타내었으며 재현HAZ부는 약 230Hv의 값을 나타내었다. 재현 HAZ부의 경도값은 실 용접부의 경도값과 거의 동등한 값을 나타내었다.

Fig. 2는 $\Delta t_{600-500^\circ\text{C}}$ 60sec의 냉각조건에 의한 T_p 1100℃와 T_p 1350℃의 as weld 상태와 690℃에서 24hr PWHT를 실시한 재현 HAZ재의 수소 폭로후 SEM 미세조직을 나타낸 것이다. Bubble은 PWHT처리를 하지 않은 시편에서 결정립계를 따라 많이 관찰되고 있으며 PWHT처리에 의해 bubble의 생성이 감소되고 있는 것을 알 수 있다. T_p 1350℃에서는 T_p 1100℃에 비해 결정립이 상당히 조대화 되어 있으며 수소폭로후의 bubble의 양도 많은 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 재현 HAZ재의 최대 peak온도에 따른 결정립 크기 및 최대 peak온도와 냉각속도에 따른 결정립계상에 생성된 bubble의 점유비율을 나타낸 것이다. 결정립이 조대하여 bubble의 점유비율이 증가하게 된 것은 탄화물이 석출하는 결정립계 면적이 감소하기 때문이다³⁾.

Fig. 4는 실용접부, 모재 및 재현 HAZ재의 수소폭로시간 경과에 따른 0℃에서 Charpy 충격에너지 비 $(V_{E_{0\text{ H.A.}}})/(V_{E_{0\text{ Aging}}})$ 를 나타낸 것이다. 실용접부에 의한 HAZ재의 Charpy V-notch는 HAZ쪽의 중심부에서 가공되었기 때문에 재현HAZ재의 T_p 1100℃와 일치한다. 따라서 T_p 1350~1400℃구간의 재현 HAZ재에 대한 수소침식저항성은 실 용접부의 용융경계부(fusion boundary)와 거의 일치한다. 이들 결과로부터 PWHT 처리한 후 수소침식에 대한 감수성은 용융경계부, HAZ, 용접금속, 모재 순으로 내수소침식성이 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 각 영역에서 석출된 탄화물의 종류와 안정성과 관련이 있는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 600℃에서 300hr의 수소폭로 전·후의 재현 HAZ재의 추출된 탄화물의 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. PWHT전의 재현 HAZ재에서는 용접시의 열에 의해 일단 고용한 탄화물이 재석출하는 때에 열역학적으로 불안정한 Fe_3C 가 석출되었기 때문에 내수소침식성이 열악하였다. 각 조건에서 석출된 탄화물은 PWHT후에 M_7C_3 탄화물이 강한 회절선을 나타내고 있으며 M_{23}C_6 , M_6C , V_4C_3 등이 석출되었다. 수소폭로후에 이들 탄화물의 종류에는 변화가 없었지만 각각의 탄화물의 회절강도는 시편에 따라 변화하였다. 조대한 결정립을 가진 영역(T_p : 1350℃)에서의 주요 탄화물은 M_7C_3 탄화물이며³⁾ 수소폭로후에 회절강도의 감소가 큰 것을 알 수 있다. 따라서 M_{23}C_6 탄화물보다 불안정한 M_7C_3 탄화물이 수소폭로에 의해 감소하는 것을 알 수 있다. 반면 모재에서 석출된 탄화물은 수소폭로전·후의 변화는 거의 없었으며 안정한 탄화물이 석출됨으로써 내수소침식성이 가장 우수한 것으로 생각된다.

4. 결 론

- 1) 재현 HAZ재의 수소침식저항성은 최대 peak온도가 상승함에 따라 감소하였다.
- 2) 결정립이 조대화될수록 탄화물이 석출하는 결정립계 면적이 감소하여 결정립계에 생성된 bubble의 점유비율이 증가하였다.
- 3) 수소폭로 전·후의 재현 HAZ재의 탄화물의 종류에는 변화가 없으나 불안정한 M_7C_3 탄화물이 수소폭로에 의해 감소하였다.
- 4) 실용접부의 수소침식저항성은 용융경계부, 열영향부, 용접금속, 모재순으로 우수하였으며 모재에는 안정한 탄화물의 석출로 인해 내수소침식성이 우수하였다.

5. 참고문헌

- 1) 日本材料學會腐蝕防蝕部門委員會 TG "腐蝕事例2" 高温高压水素侵害事例の収集と整理(日本材料會編)(1980), p.16
- 2) 石塚 寛, 千葉隆一 : 鐵と鋼, 56,(1970), p.93
- 3) Jeong-T. Kim et al : ICPVT-9, 9th Int. Conf. Pressure Vessel Tech. submitted paper

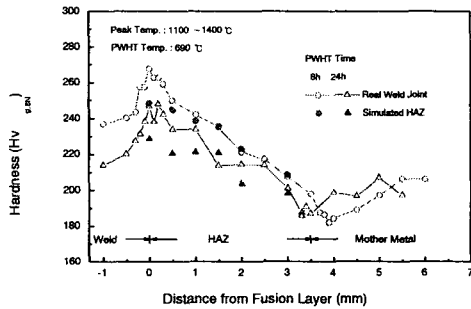


Fig 1 Comparison of the hardness distribution in the welded zone and simulated HAZ after PWHT at 690°C for 8 to 24h.

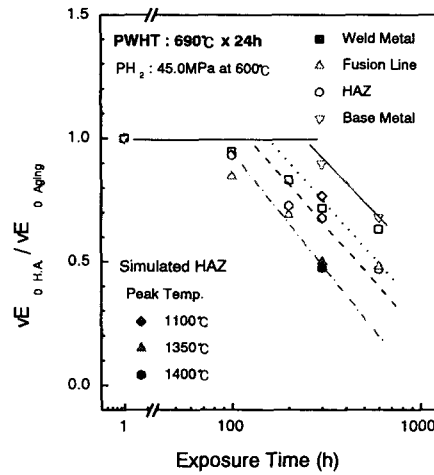


Fig. 4 Variation of ($vE_{0\text{ H.A.}} / vE_{0\text{ Aging}}$) of welds and simulated HAZ.

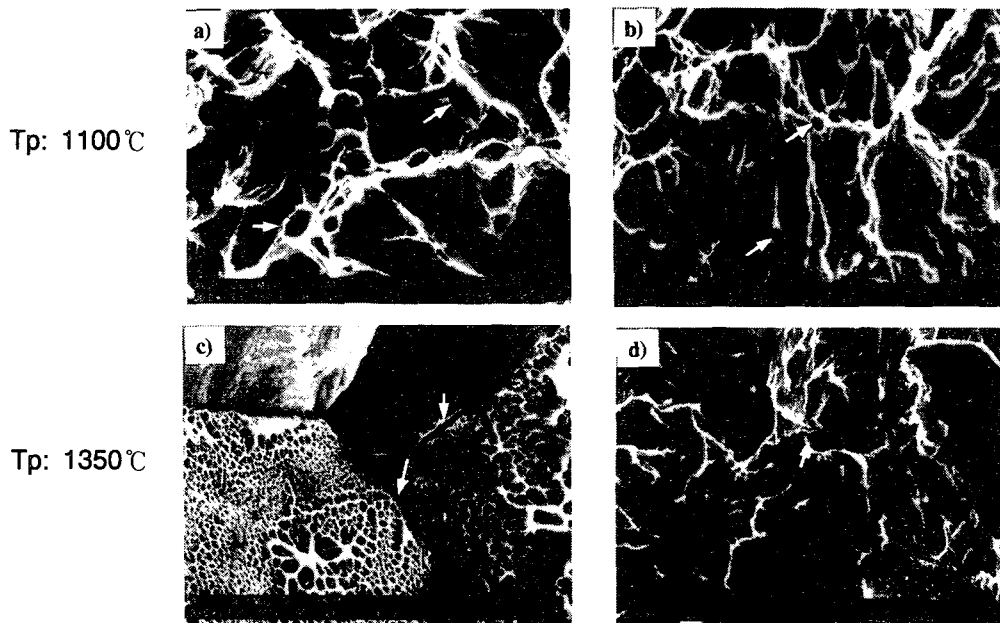


Fig. 2 SEM fractographies of simulated HAZ, exposed to hydrogen at 600°C for 300hr under 45MPa.

a), c) As weld + HA b), d) As weld + PWHT + HA

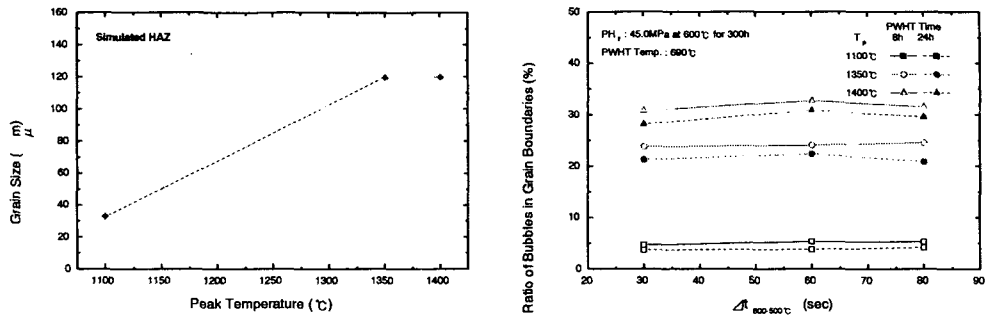


Fig. 3 Effect of maximum peak temperature on the grain size of the simulated HAZ and the variation of the possession ratio of bubbles along the grain boundaries

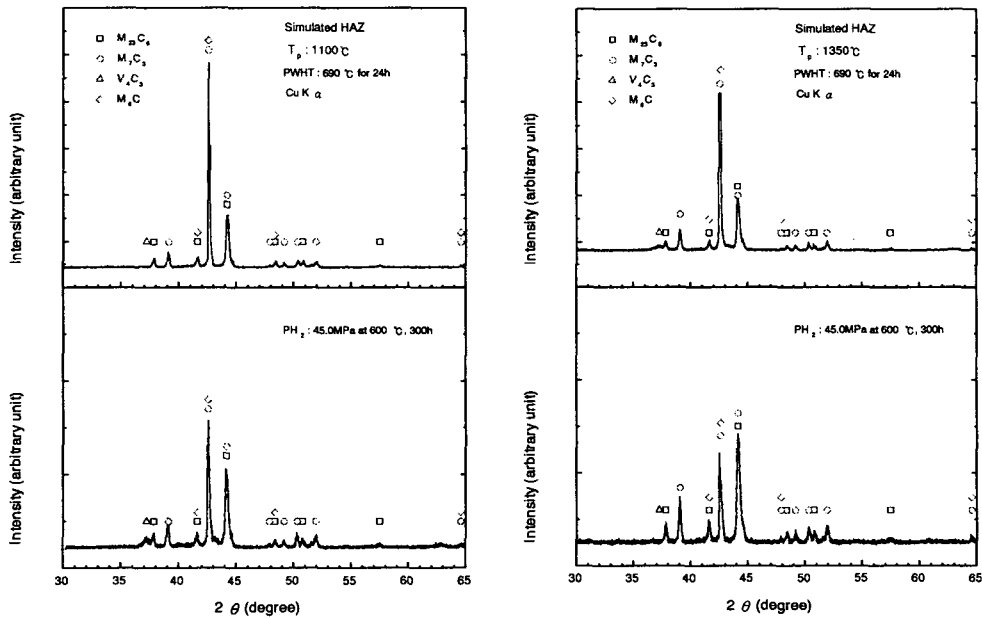


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the simulated HAZ before and after hydrogen exposure.