

# 황화수소환경에서 A106 Gr-B 강 용접부의 응력부식균열 특성 평가

이규영<sup>†</sup>·박광진<sup>\*</sup>·배동호<sup>\*\*</sup>

## A study of the sulfide stress corrosion cracking characteristic of A106 Gr B steep pipe weldment

Gyu Young Lee, Kwang jin Park, Dong Ho Bae

**Key Words:** SSCC(Sulfide stress corrosion cracking), ASTM A106 Gr B, Weld Metal, HAZ(Heat affected zone), FCAW, GTAW, SMAW

### Abstract

Sulfide stress cracking (SSC) of materials exposed to oilfield environment containing hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) has been recognized as a materials failure problem. Laboratory data and field experience have demonstrated that extremely low concentration of H<sub>2</sub>S may be sufficient to lead to SSC failure of susceptible materials. In some cases, H<sub>2</sub>S 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

고도, 급속 성장기에 건설된 석유화학플랜트, 고온, 고압용기, 원자력 및 화력 발전설비, 지하매설물 등과 같이 부식성 환경에서 운용되는 산업설비들은 장시간 사용과 더불어 안전성과 신뢰성 확보의 문제가 제기되기 시작하고 있다. 왜냐하면, 어떤 원인에 의해서 발생된 파손은 설비자체의 손실은 물론 운전중단과 조업지장에 의해 생산차질 및 안전사고에 까지 이를 수 있는 막대한 손실을 초래하기 때문이다. 이러한 파손사고

는 예기치 못한 돌발적인 원인에 의해 야기될 수도 있지만, 대부분은 설비의 특성이나 재료의 파괴특성을 충분히 고려하지 못한 데서 유발되는 것이다. 그러므로 설비의 사용분위기와 구성 재료의 파괴특성을 이해하고 취약점을 숙지하고 있다면, 파손사고는 검사, 보수, 사용정지 운전조건의 제한 등을 통하여 충분히 예방할 수 있음은 물론, 합리적인 계획정비에 의해 설비의 사용수명을 연장시킬 수도 있을 것이다. 이러한 관점에서 특별한 관심의 대상이 될 수 있는 취약부로서는 용접부를 들 수 있다. 용접은 높은 생산성, 우수한 경제성 등에 힘입어 산업설비 또는 구조물의 생산 수단으로 널리 이용되고 있으나, 용접부에서는 각종 용접결함과 기하학적인 형상에 의한 응력집중부(stress concentration zone)가 발생할 뿐만 아니라 용접입열(heat input)과 용접부재의 구속으로 인해 심한 경우 부재의 항복강도(yield strength)이상의 용접 잔류응력(weld residual stress)

† 이규영, 성균관대학교 대학원 기계공학과  
E-mail : yi902@skku.edu  
TEL : (031)290-7479 FAX : (031)290-7939

\* 성균관대학교 대학원 기계공학과

\*\* 성균관대학교 기계공학부

이 존재하게 된다. 이러한 응력집중 또는 잔류응력이 외부의 부식 환경에 노출될 경우에는 역학적인자 뿐만 아니라 모재와 용접부의 금속학적인자들과 더불어 전기화학적 인자들이 상호작용하여 구조물의 열화(degradation)와 파손(fracture)에 영향을 미치게 된다. 이러한 작용에 의하여 용접부의 수명이 현저히 저하됨으로써 구조물의 설계수명 이전에 파손의 주된 원인으로 작용한다<sup>[1]</sup>. 이처럼 응력부식균열(stress corrosion cracking)의 가장 큰 원인으로는  $Cl^-$  이온과  $SO_4^{2-}$  이온의 전기화학적 반응에 의하여 일어난다고 알려져 있다. 현재  $Cl^-$  이온에 의한 용접부의 응력부식균열에 관한 연구들은 활발히 이루어지고 있다. 하지만, 석유화학 플랜트의 경우  $Cl^-$  이온에 의한 부식보다는  $SO_4^{2-}$  이온에 의한 부식이 활발히 발생하고 있다.<sup>[2]</sup> 하지만  $SO_4^{2-}$  이온을 이용한 황화수소응력부식균열(Sulfide stress corrosion cracking) 실험은 황화수소 자체가 매우 위독하고 인체에 매우 치명적인 독소를 포함하고 있기 때문에 많은 연구가 행하여 지지 않는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 황화수소 환경 하에서 용접부의 응력부식균열 실험을 위한 실험 장치와 각각의 용접법에 의한 ASTM A106 Gr B 파이프 배관의 응력부식균열에 대한 신뢰성평가를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 황화수소응력부식균열(Sulfide stress corrosion cracking)을 위한 실험장치

### 2.1 하중 장치 및 부식 조

황화수소( $H_2S$ )를 이용한 응력부식균열 실험은 장기간 시편에 일정하중을 가해준 상태로 부식 환경 상태를 유지해야 한다. 황화수소를 이용한 응력부식실험(SSCC)의 경우, 황화수소 자체가 인체에 매우 위험한 독소를 포함하고 있기 때문에 실험진행 과정 동안 부식 조와 관로, 관로 이음새에서 누수가 발생 되어선 안된다. Fig.1 은 본 실험에 사용한 부식조로서, 부식 환경을 유지하기 위하여 20cc/min으로 버블링 될 수 있게 제작하였고, 누수 방지 및 부식 조(corrosion cell) 자체 부식을 막기 위하여 내화학성이 뛰어난 아크릴 및 엔지니어링 플라스틱을 이용하여 제작하였다.

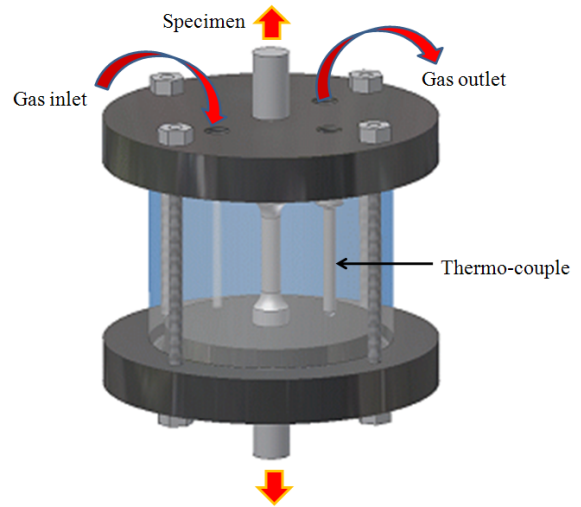


fig.1 corrosion cell for sulfide stress corrosion

실험이 진행되는 동안 시편에 가해지는 하중 역시 일정하중을 유지해야한다. 따라서 본 실험에서는 NACE 0177-90 에 의거하여 링타입 하중장치와 로드 셀, 로드 셀 측정장치(indicator)를 이용하여 하중장치를 제작하였다. NACE 0177-90 에 의거하여 볼트 타입의 하중장치를 제작하였을 경우, 초기 하중치와 일정 시간이 지난 후 하중치를 비교 했을 경우 하중장치를 구성하는 부품의 탄성 및 주변 환경의 온도에 의하여 하중값이 변하는 경우가 발생한다. 따라서 본 연구에서는 하중장치에 강성이 높은 접시 스프링을 이용함으로써, 변화되는 하중을 보정할 수 있도록 제작하였다.<sup>[3]</sup>

Fig 2은 본 실험에 사용된 전체적인 실험장치의 간략한 계략도이다. 전체적인 배관은 내화학성 성질이 뛰어난 테프론(TEFLON) 관을 이용하여 배관을 제작하였고, 배관과 부식 조의 연결부위 역시 내식성이 뛰어난 SUS 316 이용하여 제작하였다.

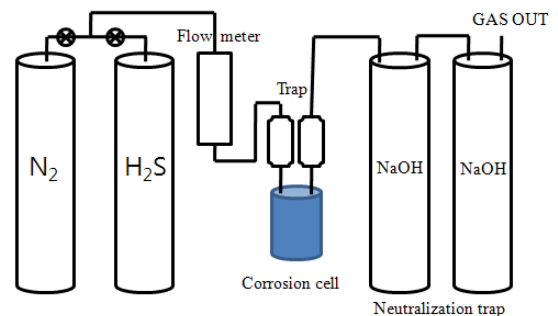


Fig. 2 Schematic S.S.C.C tester

## 2.2 중화장치 및 역류 방지 장치

위에서 언급한 바와 같이 황화수소를 이용한 응력부식균열 실험은 실험 조건에 의하여 실험 과정동안 부식 조에 20cc/min의 황화수소가 공급되어야 한다. 따라서 부식 조를 통과한 황화수소는 특별한 중화장치가 필요하다. 중화장치는 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 거쳐 대기로 방출되어야 한다. 하지만, 완벽하게 중화되지 않은 상태로 대기 중에 방출 될 경우 환경오염 및 실험자의 건강에 매우 치명적인 영향을 미치게 된다. 따라서 본 실험에서는 자체 제작한 중화장치를 이용하여 황화수소를 완벽하게 중화시켰다. 실험 진행 과정동안 계속적으로 황화수소를 공급해야 하기 때문에, 중화 장치의 내압이 증가하게 된다. 중화 장치의 내압이 증가하게 되면 중화장치 내의 수산화나트륨이 부식 조로 역류하게 되는데, 수산화나트륨이 역류 할 경우 부식액의 농도가 현저하게 변하게 되어 실험자체가 무의미 해지게 된다. 따라서 중화 장치의 내압이 증가하여 중화용액인 수산화나트륨이 역류 하더라도 부식 조에 직접적인 영향을 미치지 않게 하기 위한 특별한 역류방지 장치를 제작하였다.

## 3.(SSCC) Sulfide stress corrosion cracking 특성 평가

용접구조물들은 일반 대기 중에서 뿐만 아니라 석유화학시설, 해양구조물, 원자력 발전시설 등과 같이 가혹한 부식성 환경에서 운용되는 경우가 많으며, 이 경우에는 부식 환경에 의해 용접부가 가지는 본래의 강도와 수명을 유지하지 못하게 되어 설계수명 이전에 파손됨으로써 막대한 재산과 인명의 피해를 가져왔다. 따라서 본 연구에서는 석유화학시설에서 사용되는 ASTM A106 Gr B 강에 적용되는 용접법에 대해, 황화수소환경 하에서 S.C.C 특성을 평가하는 연구의 목적이 있다.

### 3.1 용접 및 실험시편

본 연구에서는 두께 28.58mm 직경 273.1mm의 ASTM A106 Gr B 배관재료에 대해 여러 가

지 용접법을 적용하여 가장 신뢰성 있는 용접법을 확인하는데 목적이 있다. 재료의 기계적 성질 및 용접방법은 Table 1, 2 에 나타나있다. 배관 용접은 GTAW, GTAW+SMAW, GTAW+FCAW, FCAW 의 4가지 방법으로 용접을 수행하였다. GTAW은 총 57 pass로 되어있으면 일회 평균 입열량은 약 1.08 KJ/mm이고, GTAW+SMAW는 1-3PASS는 GTAW, 4-24 PASS는 SMAW로써, 한 PASS당 입열량은 약 1.14KJ/mm이다. GTAW +FCAW 역시 1-3 PASS는 GTAW, 4-24 PASS는 FCAW로써, 한 pass당 평균 입열량은 약 1.00KJ/mm 로서, 일급 용접사로 하여금 용접을 수행하도록 하였다.

실험에 사용된 시편은 용접배관의 축 방향으로 시편을 채취 하였고 시편 형상은 Fig.3 와같이 ASTM E8에 의거하여 제작하였다. 표점거리 내 (gage length) 에는 에머리 페이퍼(Emery paper)를 이용하여 표면 거칠기를 0.81 $\mu$ m 이하로 표면처리 하였다. ASTM G58에 의거하여 시편의 표점거리 내에 모재 및 HAZ(heat-affect zone), 용작금속이 모두 포함된 형상으로 실험 시편을 제작하였다.<sup>[4][5]</sup>

Table 1 Material property

A 106 Gr B	Tensile	
	Y.S.	T.S.
	430 MPa	486MPa

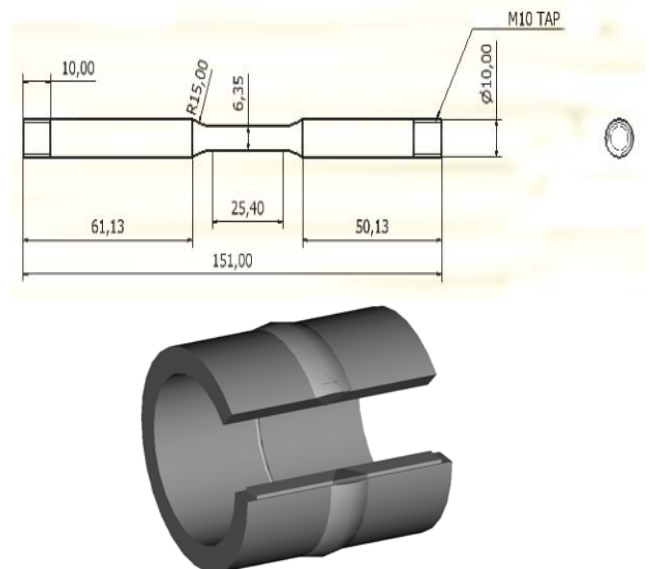


Fig 3. Test specimen

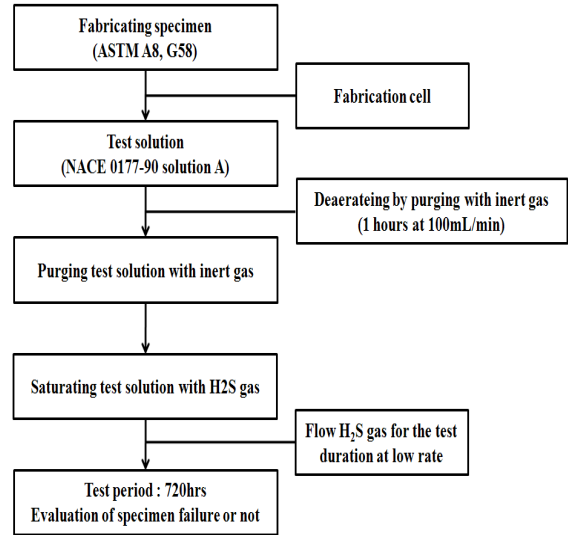
**Table 2** Welding process

A 106 Gr B	GTAW	GTAW+ FCAW		GTAW+ SMAW	
		GTAW	FCAW	GTAW	SMAW
GAS (%)	Ar 99.99	Ar 99.99	Ar 80 CO2 20	Ar 99.99	.
flow rate (ℓ/min)	20	20	28	20	.
Filler metal	TIGFI L-T2	TIGFIL -T2	TIGFI L-T2	TIGFIL -T2	TENAL LOY
Current (A)	109 - 175	135 - 196	190 - 215	128- 199	99 - 137
Volts Range(V)	11 - 13	9 - 10	22 - 23	9 - 10	18 - 20
Travel speed (cm/min)	6 - 13	6.2 - 11.1	23.1 - 39.5	6.1 - 10.1	9 - 14

3.2 실험 조건 및 방법

황화수소 환경에서의 부식응력균열 실험은 NACE 0177-90 에 의거하여 실험을 수행하였다. 실험 과정은 Fig. 4에 나타내었고, 실험 조건은 Table 3에 나타내었다. 부식 환경은 5.0wt. % NaCl 0.5wt.%+CH3COOH 수용액으로 하였고 실험온도는 상온에서 실험을 수행하였다<sup>[3]</sup>. 용액 중의 용존 산소(dissolved oxygen)는 시편 표면의 부식 생성물에 의해 보호피막을 약화시킴으로써, 부식을 촉진시키는 작용을 하므로, 실험을 시작하기 전 수용액 중의 용존산소를 제거하기 위해 수용액을 100 mL/min로 한 시간 동안 질소(nitrogen) 퍼징(purging)하였다. 부식 조(Corrosion cell)내의 용존 산소 제거 후, 황화수소(H<sub>2</sub>S)가스를 100-200ml/min으로 20분간 포화(saturation) 시켜 부식 환경을 조성 하였다. 부식용액을 황화수소로 포화시킨 후 재료 항복강도의 80%에 해당하는 하중을 시편에 인가하였다. 실험이 진행 되는 동안 황화수소(H<sub>2</sub>S) 가스를 20cc/min 으로 버블링 시키면서 총 720시간동안 실험을 수행 하였다. 부식 조 내부의 pH는 720 시간의 실험이 끝난 후 내부 용액의 pH가 4.0을 넘어서는 안되고, 720시간 후 재료의 파단 유무를 확인하여 GTAW, GTAW+ SMAW, GTAW +FCAW, FCAW 용접

에 대한 신뢰성을 평가하였다



**Fig 4.** Schematic S.S.C.C test procedure

3.3 실험결과 및 고찰

ASTM A106 Gr B강에 대해 GTAW, GTAW+SMAW, GTAW+FCAW, FCAW의 총 4가지 방법으로 용접을 시도하였다. 용접은 일급 용접사에 의하여 정해진 입열량으로 용접을 수행하였고, 하나의 용접방법 당 3개의 시편을 제작하여 총 12개의 시편에 대하여 S.S.C.C 평가를 하였다. ASTM A106 Gr B강의 S.S.C.C. 특성평가에 관한 결과는 Table 4와 같다.

황화수소환경과 0.8σ<sub>y</sub>(σ<sub>y</sub>:applied stress)에서 720hrs 경과 후 S.S.C.C 특성은 GTAW 일 경우 3개의 시편 중 3개 모두 판단이 되었고, GTAW+SMAW는 3개의 시편 중 2개, FCAW는 3개의 시편 중 1개가 판단이 되었다. 그러나 GTAW+FCAW인 경우 3개의 시편 중 어느 하나 판단이 발생하지 않아, S.S.C.C 저항성이 매우 큰 것을 평가 되었다.

파단의 형태는 Fig.5 에서와 같이 45°방향의 파단형태가 나타나지 않았고, 정상적인 S.C.C.에 의하여 표면 pit가 발생 및 성장하여 파단 되었음을 확인 할 수 있다. 또, 실험에 사용된 시편은 표점거리(gage length)내에 모재, HAZ, 용착금속이 모두 포함되어있다. 표점거리(gage length) 25.4mm 중 용착금속의 크기는 약 18mm 정도이다. Fig. 6 의 파단위치를 보면 파단위치가 시편의 중심인 용착금속에서 파단된 것이 아닌 중심에서 약

**Table 3** S.S.C.C. test condition

Condition	Content	
Load Condition	Static load ( $0.8\sigma_y$ )	
Environment Condition	Post process	N2 purging for 20min H2S saturation for 20min
	Solution	5.0wt% NaCl+0.5wt.% CH3COOH+Distilled water H2S Gas bubbling 20cc/min
	Temperature	R. T.
	Solution(pH)	2.7 - 4.0
	Test period	720 hr.

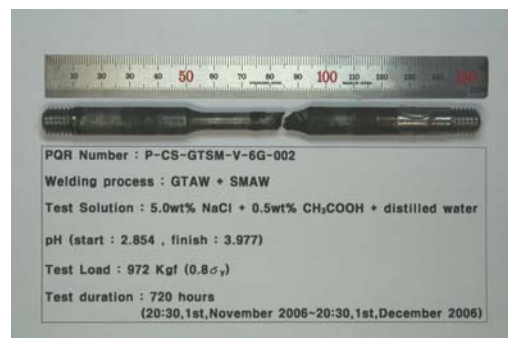
**Table 4** SSCC Test Result

Spec. No.	Weld Process		Load	pH		Failure or not
				before	after	
1	GTAW		1000	2.85	3.99	Fail
2	GTAW		997	2.85	3.94	Fail
3	GTAW		1022	2.85	3.99	Fail
4	GTAW	SMAW	994	2.85	3.96	Not fail
5	GTAW	SMAW	972	2.85	2.98	Fail
6	GTAW	SMAW	1006	2.85	3.98	Fail
7	GTAW	FCAW	978	2.85	3.97	Not fail
8	GTAW	FCAW	972	2.85	3.94	Not fail
9	GTAW	FCAW	972	2.85	3.94	Not fail
10	FCAW		1107	2.85	3.96	Not fail
11	FCAW		1107	2.85	3.95	Fail
12	FCAW		1125	2.85	3.98	Not fail

10mm 떨어진 위치인 열영향부(HAZ, Heat-affected zones) 에서 파단된 것을 확인 할 수 있다. 이것은 용접에 의한 열영향부의 잔류응력과 S.S.C.C 에 의한 복합적인 작용에 의한 파단으로 사료된다.



a. FCAW



b. GTAW + SMAW



c. GTAW



d. GTAW+FCAW

Fig. 5 Specimen after S.S.C.C test

## 5. 결론

석유화학시설에 사용되는 ASTM A106 Gr B 강의 용접구조물들은 황화수소의 부식성 환경에서 운영되는 경우가 많다. 따라서 ASTM A106 Gr B 강의 용접부에 대한 S.S.C.C 평가는 매우 중요하다 할 수 있다. 본 연구에서는 ASTM A106 Gr B 강에 GTAW, GTAW+SMAW, GTAW+FCAW, FCAW의 용접법을 적용하여 S.S.C.C 를 평가하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ASTM A106 Gr B에 GTAW, GTAW+SMAW, GTAW+FCAW, FCAW의 용접법을 적용 하여 720 hrs 경과 후 S.S.C.C의 특성을 평가한 결과는 GTAW는 3개의 시편 중 3개 모두 판단이 되었고, GTAW+ SMAW는 3개의 시편 중 2개, FCAW는 3개의 시편 중 1개가 판단이 되었다. 그러나 GTAW+FCAW인 경우 3개의 시편 중 어느 하나 판단이 발생하지 않아, S.S.C.C 저항성이 매우 큰 것으로 평가 할 수 있었다.

2. 황화수소 환경에서 응력부식균열에 의한 파단은 용접에 의한 열영향부의 잔류응력과 S.S.C.C에 의한 전기화학적 인자들의 상호 작용에 의하여 열영향부 부근에서 파단 되는 것으로 사료된다.

## 참고문헌

- (1) C. H. Han, 1999, "A study on the corrosion fatigue characteristics of A106 Gr B steel pipe weldment",
- (2) S. Y. Cho, 1999, "Evaluation of Fracture Characteristics on the Turbine Blade Material by Corrosion Degradation"
- (3) A. John Sedriks, B. C. Syrett, " Stress corrosion cracking test Methods", National Association of Corrosion Engineers.
- (4) ASTM, 2002, "Standard practice for Preparation of Stress Corrosion Test specimens for Weldments", Annual Book of ASTM standards, 03.02, pp230-236

- (5) ASTM, 2002, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials[Metric]", Annual Book of ASTM standards, 03.01, pp82-103