

탈가스 방식을 통한 API X65 가스배관재 수소침투량 정밀 측정 방법

Measurement of Hydrogen Contents in API X65 Pipeline Steel through a Thermal Degassing Method

*#이윤희(uni44@kriss.re.kr), 백운봉, 남승훈

*#Y.-H. Lee (uni44@kriss.re.kr), U.B. Baek, and S. H. Nahm
한국표준과학연구원 산업측정표준본부 재료측정표준센터

Key words : Hydrogen-induced Damage, Thermal Degassing, Hydrogen Contents, API X65 Pipeline Steel

1. 서론

수소는 2000년대 들어 화석연료 고갈과 에너지 위기가 가시화됨에 따라 신에너지원으로 주목받기 시작했다. 특히 국내에서 에너지원으로서 수소의 제조와 저장에 대한 구체적인 연구성과가 도출되고 있으며, 최근에는 수소의 위험성이나 반응성 측면에서 수소안전에 대한 연구도 시작되고 있다.

현재 알려진 원소 중에 가장 작은 원자반경을 갖는 수소는 다른 금속표면에 침투와 투과가 용이한 특성이 있으며, 침투한 수소는 모재 내부나 계면에서 원자간 결합을 약화시키거나 국부적인 전위 이동을 활성화 시키는 기구를 통해 금속의 연성을 크게 감소시키는 수소유기 손상(hydrogen-induced damages)을 유발한다. 수소유기손상은 화학조성, 미세조직, 계재물, 변형정도, 표면조도 등 대상금속 인자들과 온도, 압력, 수소순도, 가스 및 용액상, 외부부하 등과 같은 수소노출 환경인자의 복합적인 작용으로 나타나기 때문에 각각 대상소재와 수소노출환경에 대한 개별적인 연구를 통해 수소손상기구와 손상정도에 대한 규명이 필요하다¹.

위에서 언급된 것처럼 수소유기손상은 침투한 수소가 가역/비가역적으로 대상금속 내의 원자들과 상호작용의 결과로 발생하는 것이며, 본 연구에서는 수소유기손상 연구의 첫 단계로서 수소침투량에 대한 정밀측정을 위한 시험편 전처리 조건에 관해 연구하였다. 즉 수소침투량 측정에 사용되는 시험편의 전처리 방법에 따른 표면오염의 정도가 수소 잔존량에 미치는 영향을 분석하고자 하였고, 장시간 수소에 노출된 소재에 침투한 수소침투량의 압력의존성을 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

침식성 가스나 수소의 영향을 받을 가능성이 있는 천연가스 배관재인 API X65 강이 고압 수소가스에 장시간 노출되었을 때의 수소침투량을 측정하기 위한 연구를 수행하였다. 시험편은 배관 길이 방향으로 직경 4 mm, 길이 8 mm의 원기둥 형태로 채취하여 사용하였다. 수소에 노출하기 전의 전처리가 수소침투량 측정에 미치는 영향을 파악하기 위하여 아세톤과 알코올에 단계적으로 5분씩 세척한 이후 100 °C의 오븐에서 1 h 건조하여 사용하는 방법과 500 °C의 질소분위기의 열처리로서 1 h 노출시킨 후에 사용하는 방법을 비교하였다. 이후 API X65 강재 시험편은 Fig. 1의 자체 고안된 고압노출 카트리지에서 투입한 이후 각각 5, 10, 15, 20 MPa의 수소가스에 2000 h 노출한 이후 수소침투량을 가열 탈가스식 수소측정기(OH-900 Model, ELTRA GmbH, Germany)로 측정하였다.

자체 고안된 수동 수소가스 압축기를 이용하여 수차례 질소 퍼징 이후 로터리 펌프를 이용하여 진공을 형성한 시험편에 99.99 % 순도의 수소가스를 가압 충전하였다. 장시간 동안 카트리지에 충전된 수소가스 압력의 유지성능은 부착된 압력계를 이용하여 시험편 배출시점에 확인하였다. 질소 캐리어가스를 흘리면서 유도가열로 최대 3000 °C까지 가열되는 탄소도가니에 수소에 노출된 원기둥 시험편을 낙하투입하고, 배출되는 수소가스는 열전도셀을 이용하여 분석한다. 측정치의 신뢰도를 확보하기 위하여 동일한 전처리조건이나 수소노출 조건에 대해 5개 이상의 시험편에 대해 반복시험을 수행하였다. 분석된 수소침투량과 압력의 관계를 그래프를 통해 살펴보았다.

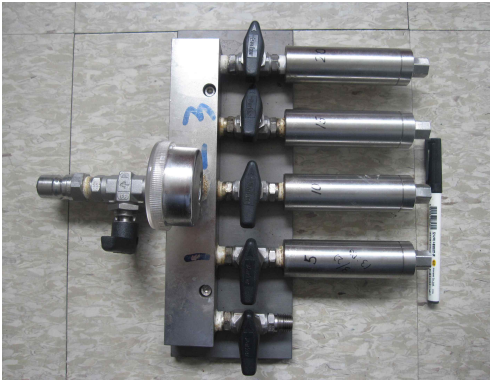


Fig. 1. Charging cartridge for high pressure hydrogen.

3. 결과 및 토의

세척 건조시험편과 열처리 시험편의 표면에 잔존하는 수소량을 수소분석기를 이용하여 측정하였다. 세척 건조시험편에서 탈가스 과정 중에 2.05 ± 0.45 ppm의 수소배출이 측정되었다. 반면에 열처리 시험편의 경우 고온에서 표면에 흡착된 수소를 포함하는 오염물들을 제거하였기 때문에 수소분석기에서 측정된 수소 잔존량은 0.24 ± 0.19 ppm 이하로 낮게 검출되었다. 즉 500 °C의 고온 열처리를 통해 0.5 ppm 이하로 수소포함 오염물의 제거가 가능한 것으로 판단된다.

500 °C 불활성 분위기에서의 열처리를 통해 수소노출을 위한 API X65 강제 시험편을 준비하였다. 준비된 시험편들을 Fig. 1의 카트리지에 투입하여 수소를 충전하였다. 수소가스가 충전된 카트리지를 상온에서 2000 h 유지한 이후 시험편을 배출하여 수소분석을 진행하였다. 분석결과 Fig. 2와 같이 충전된 가스압력이 증가함에 따라 침투한 수소량도 증가하는 거동을 나타내었다. 특히 5 MPa의 수소가스압을 제외하고, 수소압력에 따라 거의 선형적인 수소농도 증가를 나타내었다.

시험편 전처리를 통한 표면오염 제거정도와 비교할 때 수소노출에 따른 침투량의 측정치는 훨씬 큰 오차를 나타내었으며, 이것은 API X65 강제에서 확인되는 페라이트 기지 내에 밴드상으로 존재하는 펄라이트 미세상의 영향으로 판단된다. 즉 수소 투과도가 다른 페라이트와 펄라이트 미세상의 분율의 차이와 이들의 공간분포의 차이가 수소의 침투와 트래핑에서도 뚜렷한 차이를 유발하는 것으로 판단된다². 반면에 전처리 시험편의 경우 수소를

포함하는 오염물은 표면에 존재하기 때문에 제거가 용이할 뿐만 아니라 시험편 내부의 복잡한 미세조직의 영향을 받지 않기 때문에 측정의 표준차가 작아진다.

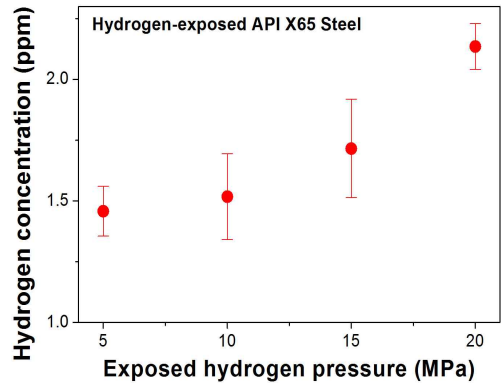


Fig. 2. hydrogen contents measured from the samples exposed to several hydrogen pressure steps.

4. 결론

본 연구에서는 강재의 수소침투량 정밀측정을 위하여 시험편 전처리 조건을 결정하였고, 아울러 고압 수소가스에 장시간 노출시킴에 따라 API X65 강재에 잔존하는 수소량을 분석하였다. 연구결과 500 °C 불활성 가스 내에서의 열처리를 통해 표면 오염층을 대부분 제거할 수 있었고, 2000 h의 수소 가스 노출에 따라 수소잔존량은 수소압력에 비례하는 형태로 증가하였다.

후기

이 논문은 2011년도 교육과학기술부 휴먼인지환경사업본부-신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행되었습니다. (No. 2011K000774)

참고문헌

1. Kirchheim, R., "Hydrogen Interacting with Defects Especially with Dislocations," Hydrogenius & I²CNER Research Symposium Seminar Materials, 43-57, 2012.
2. Lee, Y.-H., Lee, H., Kim, Y., and Nahm, S., "Mechanical Degradation of API X65 Pipeline Steel by Exposure to Hydrogen Gas," Metals and Materials International, 17, 389-395, 2011.