

# 수소유기균열 저항성 평가방법

김희진·박영록·유희수

## Evaluation Method for the Resistance to Hydrogen Induced Cracking

Hee-Jin Kim, Yeong-Rok Park and Hoi-Soo Ryoo

### 1. 서론

지하로부터 채굴되는 천연가스의 황화수소( $H_2S$ )가스 농도가 일정 수준 이상이면 이를 사우어가스(sour gas)분위기라고 하는데<sup>1)</sup>, 이러한 부식성 분위기에 강재가 노출되면 강재 내부에 수소유기균열(hydrogen induced cracking)이 발생할 위험성이 높아진다. 이러한 균열은 짧은게는 수개월 만에 나타나기도 하지만, 길게는 20년 정도 사용한 후에 발견되기도 한다<sup>2)</sup>. 따라서 이러한 부식 환경에서 사용되는 강재는 미리 사용 적합성을 평가하여 설계수명 동안에 수소유기균열이 발생하지 않을 것임을 보증하여 주어야 한다. 이를 위해서는 실험실 내에서 현장에서 나타나고 있는 수소유기균열을 짧은 시간 내에 재현할 수 있어야 한다. 이러한 필요성에 의해 미국 부식협회(NACE)가 중심이 되어 개발한 시험방법이 NACE TM 0284로 규격화 되어 있는데, 이를 통상적으로 'HIC시험'이라고 부른다.

본 시험은 강관에서 채취한 조그마한 시험편을 황화수소가스가 포화된 용액에 96시간 동안 방치하는 가속 시험방법이다. 이러한 시험방법을 적용하게 되면 전형적인 수소유기균열이, 즉 계단형 균열과 브리스터 등이 그대로 재현됨이 입증되었다<sup>3)</sup>. 이러한 검증 절차를 거친 HIC시험은 1984년에 최초로 규격화되었는데, 이후 수차례 걸쳐 개정되어 NACE TM 0284-96(이하 'NACE규격'이라고 함)에 이르게 되었다<sup>4)</sup>.

그런데 최근 강관 수요자들은 수소유기균열 감수성에 대해 보다 엄격하게 규정하고 있을 뿐만 아니라 수요가마다 다양한 평가기준을 적용하고 있어 여러 가지로 혼란을 야기하고 있다. 이러한 상황에서 최근 국내에서 새로운 규격이 제안되었는데, 제안된 규격은 이러한 다양성을 고려하여 신뢰성규격 RS 0004(이하 RS규격이라고 함)로 제정되었다<sup>5)</sup>. RS규격은 NACE규격을 기본으로 하고 최근 수요자들이 요구하는 사항을 보완하여 보다 엄격한 시험방법을 제시하였으며, NACE규격에는 언급되어 있지 않은 평가기준을 제시하고 있다.

본 보고에서는 HIC시험방법의 개요를 소개하면서 상기한 두 가지 규격의 차이점을 검토하여 보고자 하였다.

### 2. 시험장비 및 시험방법

#### 2.1 시험장비

본 시험에 사용되는 시험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 시험장치는 크게 3가지로, 즉 가스공급장치, 반응용기, 중화조로 구분된다. 시험에 사용되는 가스는 황화수소가스와 질소가스이며, 반응용기에는 시험용액과 시편이 장입되며, 중화조에는 10%NaOH 용액이 들어있어 반응용기에서 배출되는 황화수소가스를 중화시켜 대기 중으로 방출하게 된다.

#### 2.2 시험용액의 종류

HIC시험에 사용되는 부식용액은 두 가지가 있는데, 이들을 각각 '용액 A'와 '용액 B'이라고 부른다. '용액 A'는 5%NaCl용액에 초산을 적당량(약  $5g/l$ ) 첨가하여 pH를 2.6~2.8의 범위에 있도록 제조한 산성용액에 황화수소 가스를 포화시킨 용액으로써, 이를 NACE

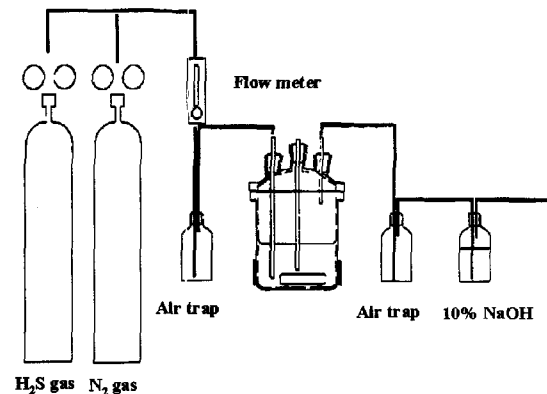


Fig. 1 Experimental setup for HIC test

용액(NACE solution)이라고도 한다. '용액 B'는 ASTM D 1104에 의거하여 제조된 인공 해수용액(pH가 8.1~8.3의 범위에 있는 용액)에 황화수소 가스를 포화시킨 용액인데, 이를 BP용액(BP solution)이라고도 한다. 황화수소가스가 주입되어 포화된 상태에 이르면 '용액 B'의 pH는 약 5 정도가 된다. 이러한 용액에 시편이 장입되어 96시간 동안 방치하게 되는데, 시험이 종료되는 시점에서 용액의 pH는 4.0이하('용액 A'의 경우) 또는 4.8~5.4('용액 B'의 경우)의 조건을 만족하여야 한다.

### 2.3 시험편의 크기

시험편은 길이가  $100 \pm 1$ mm이고, 폭은  $20 \pm 1$ mm이며, 두께는 채취 가능한 최대 두께로 한다. 그리고 용접강판에서 시험편을 채취하는 위치 또는 채취방향에 대해서는 앞에서 언급한 NACE 및 RS규격에 자세히 기술되어 있기에 여기서는 생략하고자 한다.

### 2.4 시험방법

용액과 시편이 준비되면 반응용기에 이들을 장입하고 시험용액을 주입한다. 그리고 용기 내 시험용액에 질소 가스(또는 아르곤 가스)를 일정시간 주입하여 용존 산소를 제거하여야 한다. 용존 산소가 충분히 제거되어 0.1ppm 이하가 되면 시험용액에 황화수소를 포화시키고, 이 상태에서 황화수소가스를 지속적으로 주입시켜 시험기간동안 용액의 포화상태가 유지되도록 한다. 포화상태에서 용액의 황화수소 농도는 2300~3500ppm 범위에 있게 된다. 그리고 시험이 진행되는 동안 용액의 온도는  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 유지한다. 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응용기를 수조(water bath)에 장입하는 것이 일반적인데, 이러한 경우에는 황화수소가 주입되고 있는 상황을 육안으로 관찰할 수 없게 된다. 이러한 어려움을 해소하기 위하여 Fig. 2와 같이 유리용기를 거꾸로 장착한 장치가 개발되었는데, 이러한 장치를 사용하면 황화수소 가스 방울이 유입되고 있는 상황을 항시 관찰할 수 있게 된다<sup>6)</sup>. 이러한 경우에는 용액의 온도를 유지하기 위하여 주위의 온도, 즉 시험실 내부의 온도를 일정하게 유지하여 주어야 한다.

장입된 시편은 황화수소가 포화된 용액 내에 일정시간 방치하게 되는데, NACE TM 0284규격에서는 방치기간을 96시간으로 규정하고 있다. 방치후 시편을 규정에 의거하여 절단하고 절단면으로부터 균열 발생을 측정하게 된다.

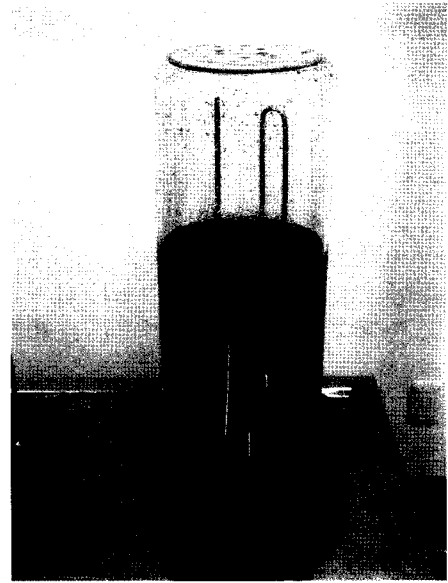


Fig. 2 Test vessel made of glass

## 3. 균열발생을 평가방법

### 3.1 시편절단 방법

균열발생을 평가함에 있어 NACE규격에서는 시편을 균등하게 4등분하도록 하였다. 그리고 절단된 3개면에서 균열발생 여부와 균열발생을 측정하도록 하였다. 이러한 방법은 수소유기균열의 발생 위치에 관계없이 균등하게 4등분함에 따라 경우에 따라서는 균열이 존재하고 있음에도 불구하고 균열이 전혀 발견되지 않을 수도 있다.

이러한 문제점을 보완하고자 RS규격에서는 시편을 절단하기 전에 균열위치를 확인하도록 하였다. 먼저 시편에 초음파탐상을 실시하여 균열발생 위치를 이차원적으로 확인하고, 균열이 가장 밀집되어 있는 세 부위를 선정한다. 선정된 부위를 Fig. 3과 같이 절단하여 시편을 4분하고 각각의 절단면에서 균열발생을 측정하도록 하였다. 초음파탐상에서 균열이 확인되지 않은 경우에는 균등분할 한다.

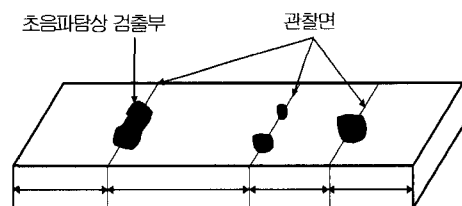


Fig. 3 Determination of cutting line by RS D 0004 specification

### 3.2 평가지수

HIC시험을 실시한 시편의 절단면에서 균열들이 발견되면, 이러한 균열들을 Fig. 4와 같이 그룹화한다. 균열간의 거리(R)가 0.5mm보다 작으면 하나의 균열로 간주하는 것이다. 그룹화된 각각의 균열군에 대해 균열군의 길이(a<sub>i</sub>)와 두께(b<sub>i</sub>)를 측정하여 다음과 같이 정의되는 세 가지 평가지수(CLR, CTR, CSR)를 도출함으로써 균열발생 정도를 정량화하게 된다. 하나의 시편에서 3개의 절단면이 있으므로 이를 평균한 값으로 측정결과를 보고하게 된다.

1) CLR(Crack Length Ratio)

$$CLR = \frac{\sum a_i}{3 \times W} \times 100$$

2) CTR(Crack Thickness Ratio)

$$CTR = \frac{\sum b_i}{3 \times T} \times 100$$

3) CSR(Crack Sensitivity Ratio)

$$CSR = \frac{\sum (a_i \times b_i)}{3 \times T \times W} \times 100$$

Fig. 4의 균열 모식도에서 균열D는 독립된 직선균열인데, 이러한 직선균열의 두께(b)를 정의한다는 것은 매우 모호하다. NACE규격에서는 이에 대한 언급이 전혀 없어서 혼란을 야기하고 있다. 이러한 혼란을 방지하기 위하여 RS규격에서는 독립균열의 두께를 0.1mm로 간주하였는데 이는 Herbsleb 등의 제안을 따른 것이다<sup>7)</sup>.

## 4. 시험변수의 영향

### 4.1 방치시간의 영향

방치시간에 따른 균열발생 정도에 대해서는 여러 연

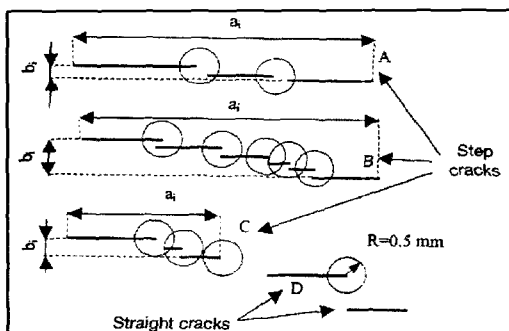


Fig. 4 Schematic illustration of crack size measurement

구자들이 실험결과를 보고한 바 있는데, 대체적으로 방치시간이 길어질수록 균열발생 정도는 증가하는 경향을 보여 주고 있다. Kowaka 등은<sup>8)</sup> 초기 96시간 동안에 균열이 발생한 시편에서는 336시간이 경과하여도 균열이 계속 발생하였다고 보고하는데, 96시간이 경과하여도 균열이 발생하지 않는 강재에 있어서는 1000시간 동안 방치하여도 균열이 발생하지 않았다고 하였다. 한편 Taira 등은<sup>9)</sup> 시편을 8주(1344시간)동안 방치하면서 방치시간에 따른 균열발생정도를 조사하였다. 이들에 의하면 일부 강재는 250시간 만에 최대치에 도달하였으며, 어떤 강재는 4주(672시간)정도 경과한 상태에서 최대치에 도달하였으며, 어떤 강재는 1000시간까지도 계속 증가하는 경향을 보여 주었다. 따라서 수소유기균열에 대한 정확한 판단을 위해서는 아마도 1000시간 이상의 방치시간이 요구된다고 하겠으나, NACE규격에서 96시간으로 규정하고 있는 것은 96시간 정도이면 강재들 간의 수소유기균열 저항성 차이를 충분히 규명할 수 있다고 판단되었기 때문이다. NACE규격에서도 언급하였듯이 NACE규격에서 제시한 HIC시험은 강재간의 수소유기균열 저항성 차이를 정량화하는 것이 목적이다. 그렇기 때문에 NACE규격에서는 실제 사용 중에 균열이 발생할 가능성 또는 사용 적합성 등에 대해서는 언급하고 있지 않다. 그러나 RS규격에서는 과거 사례를 종합하여 HIC시험결과로부터 사용적합성을 판단하여 보여주고자 하였다.

### 4.2 용액에 따른 차이

Brown 등은<sup>10)</sup> 18가지 서로 다른 강관 또는 판재에 대해서 '용액 A'와 '용액 B'를 적용하여 HIC시험을 수행하고, 각각에 대해 균등분할 하여 CLR, CTR, CSR를 측정하였다. 그들이 보고한 측정결과를 Fig. 5와 같이 재구성하였는데, 이 결과를 보면 용액 간의 차이를 보다 쉽게 이해할 수 있다.

Fig. 5의 결과에서 보듯이 '용액 A'를 사용하게 되면 '용액 B'를 사용했을 경우보다 CLR, CTR, CSR 모두 높게 나타나는 경향을 보여 준다. 이러한 경향은 Taira 등에 의해서도 보고된 바 있다<sup>11)</sup>. 따라서 동일한 강재라 하더라도 사용용액에 따라 HIC시험 결과는 커다란 차이를 보여 줄 수 있으며, 특히 일부 예외를 제외하면 균열발생율은 '용액 A'에서 항상 높게 나타난다고 할 수 있다. 특히 유의해야 할 사항은 '용액 B'에서는 균열이 발생하지 않은 강재라 하더라도 '용액 A'를 사용하면 균열이 발생할 수 있다는 것이다. 따라서 강관 또는 강재의 합격/불합격 기준으로써 균열발생율을 제시할 경우에는 HIC시험에 적용하는 용액의 종류를 필히 명시하여야 한다.

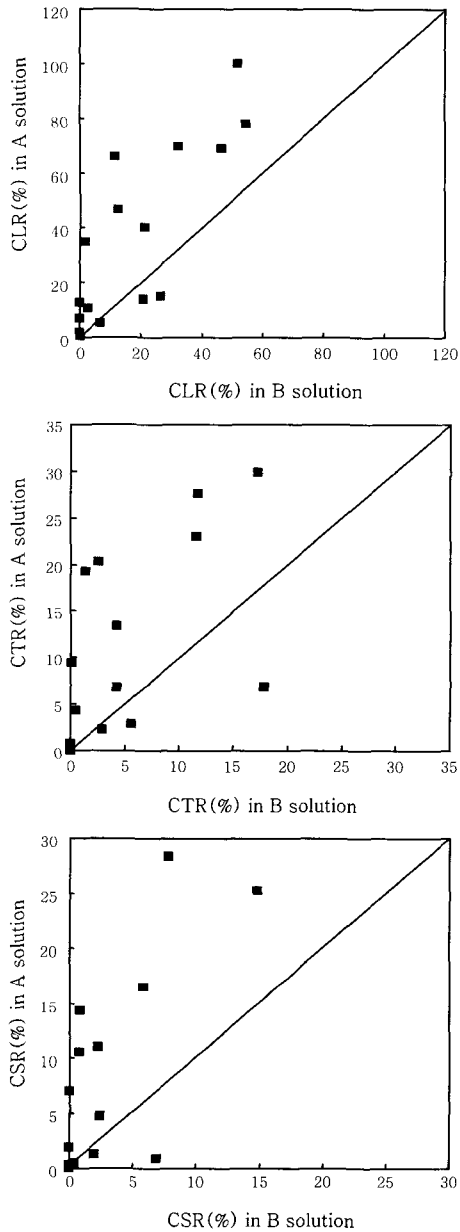


Fig. 5 Comparison of cracking parameters tested with solution A and B

4.3 분할 방법에 의한 차이

Fig. 6은 시험이 완료된 시편을 초음파 탐상하여 수소유기균열을 확인한 결과이다. 여기서 보듯이 균열의 위치 및 크기가 이차원적으로 명확히 나타나고 있다. 이러한 시편을 절단함에 있어 NACE규격에 따라 균등분할할 경우의 절단선 위치와 DS규격에 따라 균열이 집중된 부위만을 선택하여 분할한 경우의 절단선 위치를 비교하여 보면 커다란 차이가 있음을 알 수 있다. 선택분할이 다소 임의적인 판단에 의해 결정되기는 하지만 아무래도 보다 많은 결함을 통과하게 된다. 따라서 동일한 시편이라고 하더라도 RS규격에 의거 한 균

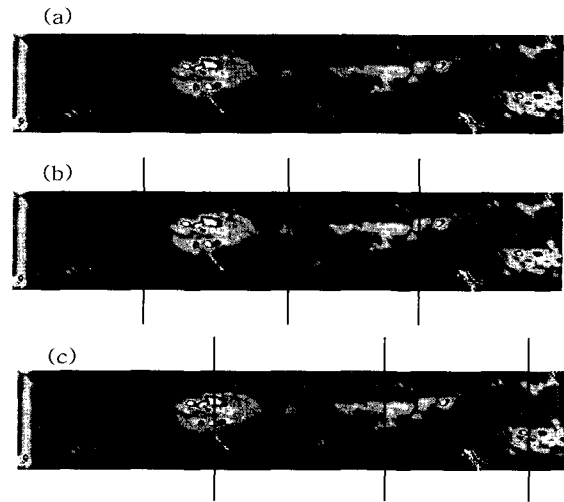


Fig. 6 Difference in section method: (a) UT image of HIC, (b) sections made by NACE, and (c) sections by RS specification

열발생을 측정결과는 NACE 규정에 의한 결과와 상이할 수밖에 없으며, RS규격에 의한 결과가 보다 높게 나타날 수밖에 없다. 즉 RS규격에 의한 평가방법이 NACE규격에 의한 방법 보다 엄격하다는 것이다. 그런데 지금까지 이러한 차이를 정량적으로 제시한바 없기 때문에, 저자들의 연구실에서는 이를 확인하기 위하여 비교평가지험을 실시한 바 있다<sup>12)</sup>.

비교평가지험에 사용된 강재는 12mm 두께의 API 5L×70급 강판이었으며, 이 강판에서 8개의 HIC시편을 채취하여 A용액에서 96시간 방치하였다. 시험기간 동안 시험용액의 온도는 24±2℃를 유지하였다.

Table 1은 NACE규격에 따라 균등분할한 경우의 균열발생율이며 Table 2는 RS규격에 의거하여 선택분할한 경우의 결과이다. 이 결과들을 비교하여 보면 측정 위치를 선택적으로 취하여 평가한 경우에 평가지수들의 값이 현저히 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히 H1-1의 경우 균등분할한 경우에는 3가지 평가지수가 모두 0%로 나타나고 있는데 선택분할한 경우에는 CLR, CTR, CSR이 각각 3.8, 0.5, 0.1로 나타나고 있다. Fig. 7은 9개 시편에서 얻어진 CLR을 서로 비

Table 1 Result of crack ratio determined by NACE sectioning method.

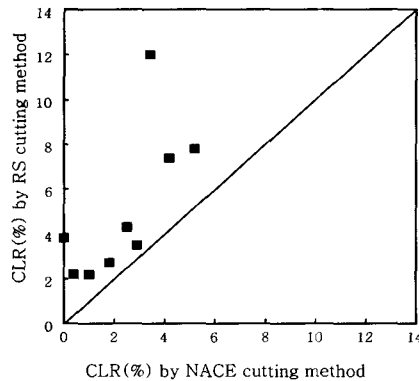
ID	Crack Ratio		
	CLR	CTR	CSR
H1-1	0, 0, 0 (0)	0, 0, 0 (0)	0, 0, 0 (0)
H1-2	6, 7.3, 2.3 (5.2)	1.3, 0.1, 0.1 (0.5)	0.1, 0.1, 0.1 (0.1)

( ) : average

**Table 2** Result of crack ratio determined by RS sectioning method.

ID	Crack Ratio		
	CLR	CTR	CSR
HI-1	5, 2.8, 3.7 (3.8)	1.3, 0.1, 0.1 (0.5)	0.2, 0.1, 0.1 (0.1)
HI-2	6.3, 8.7, 8.3 (7.8)	1.3, 4.0, 1.3 (2.2)	0.3, 1.0, 1.0 (0.5)

( ) : average



**Fig. 7** Comparison of CLR's determined by NACE and RS sectioning method

교한 결과인데, 이 그림에서 보듯이 선택분할을 하게 되면 CLR값이 약 2배 정도로 증가하게 됨을 알 수 있다. 따라서 강관 또는 강재의 합격/불합격 기준으로써 균열발생율을 제시할 경우에는 시편분할 방법 또한 필히 명시하여야 한다.

### 5. 맺음말

HIC시험방법은 NACE규격에 제시되어 있으나 수요가들은 이를 변경하여 보다 엄격한 시험방법을 요구하고 있다. 과거에는 '용액 B'가 보편적이었으나 근래에는 수요가들이 보다 부식성이 강한 '용액 A'를 선호하고 있으며, 시편분할 방법에 있어서도 NACE규격을 따르지 않고 선택분할 할 것을 요구하고 있다. 이와 같이 수요가의 요구가 다양해지고 가혹해 짐에 따라 기존에 보유하고 있는 시험결과를 새로운 요구에 따라 변환할 필요가 있게 되었다. 이러한 경우에 대비하여 변경된 시험변수에 대해서는 미리 검증하여 경험식을 확보해 둘 필요가 있다.



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



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



- 유희수 (柳會洙)
- 1965년생
- 한국생산기술연구원
- 용접전원개발, 접합조직
- e-mail : hrsyoo@kitech.re.kr

## 후 기

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

## 참고 문헌

1. NACE Standard MR0175-93: Sulfide stress cracking resistant metallic materials for oilfield equipment, NACE, Houston, USA
2. 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
3. E. M. Moore, J. J. Warga: Factors influencing the hydrogen induced cracking sensitivity of pipeline steels, Materials Performance, **15-6**(1976), 17
4. NACE Standard TM0284-96: Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking
5. RS D 0004: Welded steel pipe for resistance to hydrogen induced cracking. ATS MOCIE, Korea (in Korean)
6. Test device for four point bending sulfide stress corrosion cracking, under patent processing, Korea (2003)
7. 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
8. 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**(Nov. 1975), p. 36
9. T. Taira, Y. Kobayashi: Study of HIC testing method, Technical Note for T-1F-20 SWC Task Group, March 3-7(1980), Chicago, USA
10. A. Brown and C. L. Jones: Hydrogen induced cracking in pipeline steels, Corrosion, **40-7**(1984), 330
11. T. Taira, K. Tsukada, Y. Kobayashi, H. Inagaki and T. Watanabe: Sulfide corrosion cracking of linepipe for sour gas service, Corrosion, **37-1** (1981), p. 5
12. H, J. Kim, B. Y. Kang, Y. R. Park: A study on hydrogen induced cracking in welded pipe, Proc. of 2003 Spring Annual Meeting of KWS, Busan Univ., Busan, Korea (2003), 254(in Korean)