

압력용기용 Cr-Mo 계 저합금 강의 개발동향 및 재료적 문제점

지 병하*, 김 정태*

Overview of Research Trends and Problems on Cr-Mo Low Alloy Steels for Pressure Vessel

Byung-Ha Chi, Jeong-Tae Kim

Key Words : Pressure Vessel Steel (압력용기용 강), Hydrogen Attack (수소침식), Temper Embrittlement (템퍼 취화), Hydrogen Induced Disbonding (수소유기박리), Cr-Mo Steel(크롬-몰리 강)

Abstract

Cr-Mo low alloy steels have been used for a long time for pressure vessel due to its excellent corrosion resistance, high temperature strength and toughness. The paper reviewed the latest trends on material development and some problems on Cr-Mo low alloy steel for pressure vessel, such as elevated temperature strength, hardenability, synergetic effect between temper and hydrogen embrittlement, hydrogen attack and hydrogen induced disbonding of overlay weld-cladding

1. 서 론

최근의 압력용기의 반응효율 및 생산성 향상요구는 압력용기 설계조건외 고온·고압화, 대형화를 가속시키고있다. 이러한 요구는 소재의 제조상에 여러 가지 재료문제를 파생시킨다. 또 일반적으로 고온, 고압, 강한 부식성 분위기, 수소환경 등 재료적인 측면에서 가장 가혹한 환경에서 사용되므로 압력용기용 재료의 선정 또는 용기의 설계 및 제작에는 재료에 관련된 광범위한 이해가 요구됨을 알 수 있다.

한편, Cr-Mo 계 저합금 강은 뛰어난 내식성, 고온산화저항성, 고온강도, 인성 등의 장점으로 각종 화학설비, 발전설비 등 광범위한 분야에서 오랫동안 사용되어져 왔으며 끊임없는 사용조건외의 가혹화에 대응하여 활발한 소재의 개발과 연구가 이루어

어져왔다¹⁾. 本稿에서는 압력용기용 Cr-Mo 계 저합금강에 대하여 국내외의 소재개발동향과 최근의 연구에서 거론되는 Hot Issue 에 대하여 간략히 해설하였다.

2. 국내외 연구 개발 동향

2.1 Cr-Mo 계 압력용기용 저합금강의 발전 추이

Table 1 은 1960 년대에서부터 현재에 이르기까지 압력용기 제작에 관련된 중요한 제작기술, 신강종의 개발 등 중요 Event 를 Milestone 으로 하여 압력용기 제작기술의 발전 추이를 간략하게 그림으로 나타낸 것이다. 압력용기의 대형화측면에서는 단조, 용접 등 생산기술의 비약적인 발전에 의해 최대두께 약 350mm 의 용접구조물 제작이 실용화 되어 현재 단기중량 최대 1400 톤에 달하는 초대형 압력용기의 생산이 가능하게 되었다.

* 한국중공업㈜ 기술연구원 소재개발 연구실

Table 1 History of pressure vessel manufacturing technology

	1'st Generation	2'nd Generation	3'rd Generation	4'th Generation
Year	1965 ~ 1972	1973 ~ 1980	1981 ~ 1987	1988 ~
Technology Improvement	Heavy Thk. Forged Ring	Forged-in Shell/One Piece Head Improved RT./Internal Attachment	3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B steel	SEA VICEABILITY ASSESSMENT
Thickness & Size-up	325t (211mm) 500t (260mm) 814t (251mm) Field Fab.	F22 steel reactor 850t (260mm)	930t (250mm) 1150t (282mm) max. 344mm	max. 1500t (1450t, 273mm) F3V steel reactor
J-Factor	No-Spec.	J=300max. J=250max.	SI = 0.10 max. (VCD Proce) J=180max.	J=150max. J=130max. J=100max.
CVN Impact Prop. Av.55/Min.45J	≤ 10°C	≤ 0°C	≤ -7°C ≤ -15°C	≤ -20°C ≤ -30°C (VT:55 = -40°C)
Weld Overlay	SAW process	PZ process	Improved double layer	Improved single layer

소재 성능면에서는 제강 및 정련 기술의 발달에 의해 후술(3.2 장)하는 템퍼취성의 지표가 되는 J-factor 를 100 이하로 억제하는 것이 일반화되어 실용상 템퍼취성은 거의 무시해도 좋을 수준으로 발전하였으며, 꾸준한 새로운 Higher Performance 강종의 개발에 따라 강도 및 인성의 현저한 개선에 의해 보다 가혹한 조건으로의 Design Limitation의 확장이 가능하게 되었다.

Fig. 1 은 사용조건의 가혹화에 따른 압력용기용 Cr-Mo 계 저합금 강도의 변화를 개략적으로 나타낸 것으로 수소압의 증가에 따른 수소침식저항성의 개선 및 내식성 증대를 위해 Cr 함량의 증가를, 사용온도의 상승에 따른 고온강도의 확보를 위해서는 Mo, V, Nb 등의 미세 탄화물 형성원소에 의한 합금화가 각각 진행되어 온 것을 알 수 있다.

2.2 각국의 소재개발 동향

미국과 일본을 중심으로 화학 반응의 효율상승을 위한 고온·고압화와 설비의 생산성 향상을 위한 압력용기의 대형화 요구 부응하여 그 동안 대표적인 상용소재로 사용되던 Conventional 2¼Cr-1Mo 강에 대한 재평가 작업²⁻³⁾과 나아가 이러한

기존의 강종을 대체할 새로운 소재의 개발과 평가에 대한 연구가 80년대 초반부터 활발히 이루어져 왔다¹⁾. 그 결과 뛰어난 성능의 새로운 강종들이 속속 개발되어 ASME Code 취득을 거쳐 현재는 실제 압력용기의 가동에 따른 Long-term Data의 축적 단계에 와있다.

이에 비해 국내에서는 90년대 초에 와서야 경제개발 5개년 계획 초기단계에 건설된 각종 화학 플랜트의 노후화에 따른 설비교체, 시설확대에 따른 신규수요 증대, 환경문제에 따른 Oil류 중의 유황함량 규제 등에 부응하여 전량 수입에 의존하던 대형 단조강 압력용기의 국산화가 시작되었다. 이하는 한미일 3국의 석유정제용 압력용기용 강의 개발 현황을 간략히 설명한 것이다.

① 미국의 개발 현황 : 미국의 경우 새로운 강종의 개발은 미국의 중요한 소재 Maker의 대표자와 AISI, ASTM, ASME의 위원으로 구성된 MPC(Metal Properties Council)의 주도에 의해 진행되어 Data의 수집 및 평가를 통하여, ASTM, ASME Code 제정 및 갱신에 필요한 기초자료를 제공하고 있다. 특히 석유화학용 압력용기 소재개발의 경우 API(American Petroleum Institute, 미국석유회)와 MPC의 공동주관에 의해 1983년 "API/MPC

Program on Materials for Pressure Vessel Service with Hydrogen at High Temperature and Pressure”로서 시작되었다. 이 연구개발 프로그램은 3 단계로 이루어져 있으며 그 중 Phase I은 기존의 Conventional 소재에 관한 그 동안의 방대한 자료를 수집, 분류, 해석을 거쳐 Database 를 구축하고 ‘API Publication’으로 출간하는 것을 주요 내용으로 하는 것이다. Phase II는 Conv. 2¼Cr-1Mo 강의 용접후열처리 (PWHT) 하한온도의 재설정과 미량합금원소에 의한 Modification 으로 인장강도를 증가 시켜 454°C(850°F), 140kgf/cm² 이상의 수소압 하에서의 사용이 불가능한 현재의 규정을 454°C에서 사용 가능한 것으로 변경 할 목적으로 설정되었다. Phase III는 기존의 Conv. 2¼Cr-1Mo 강의 사용한계를 넘어선 새로운 강종의 개발에 관한 것으로, 그 결과 90년대 초 2¼Cr-1Mo-V 강의 개발이 완료되어 최근 ASME 에 SA336 F22V 로 등재되었으며 현재 數基의 압력용기가 제작되어 가동 중에 있다.

② 일본의 개발 현황 : 압력용기의 최대 생산국인 일본에서는 Sunshine Project 의 일부로서 통산성 산하의 NEDO(New Energy Development Organization, 신에너지 종합 개발기구)에 의해 Coal Liquefaction 프로세스에 사용되는 압력용기용 재료의 개발이 미국의 API/MPC Program 과 거의 동일한 시기에 시작되었다⁴⁾. 개발목표는 480°C, 200~300kgf/cm²의 수소분위기에서 사용 가능한 대형 압력용기 제작기술을 종합적으로 확립하는 것으로 위의 API/MPC 의 개발 목표와 거의 동일하다. 이 연구 개발 결과 현재 2 강종이 개발되어 이미 ASME Code 의 취득이 완료되었고 현재 전세계에 十數基의 압력용기가 가동 중에 있다⁵⁾.

③ 국내의 개발 추진 현황 : 국내의 경우 설비상의 제약, 경제성 등의 문제로 90년대 초부터 소재개발이 부분적으로 추진되어왔다. Conv. 2¼Cr-1Mo 강(ASME SA 336F22)의 경우 이미 국내에서 실기제작 및 납품실적을 가지고있으며⁶⁾, 3Cr-1Mo-V(ASME SA 336F3V) 강의 개발도 모재의 Mock-up Test 를 거쳐⁷⁾ 용접성⁸⁾ 검토까지 완료되었다. Fig.2 는 국내에서 제작된 석유정제용 대형 압력용기의 출하장면 사진이다. 가장 최근 Code. 에 등재된 2¼Cr-1Mo-V(ASME SA F22V) 강의 경우 모재의 개발은⁹⁾ 이미 완료되었으나 생산성 향

상을 위한 몇 가지의 혁신적인 제조 프로세스에 대한 연구가 진행 중에 있다.

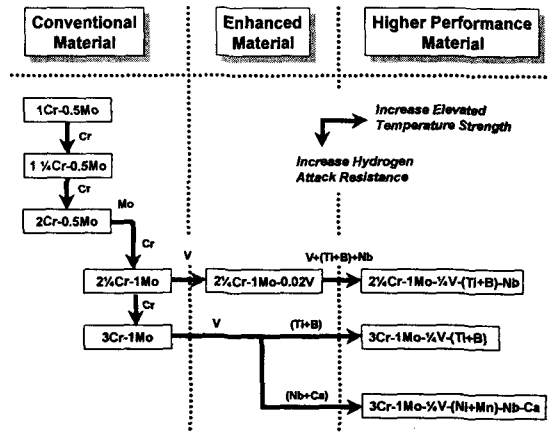


Fig. 1 The trends of pressure vessel design and material problems

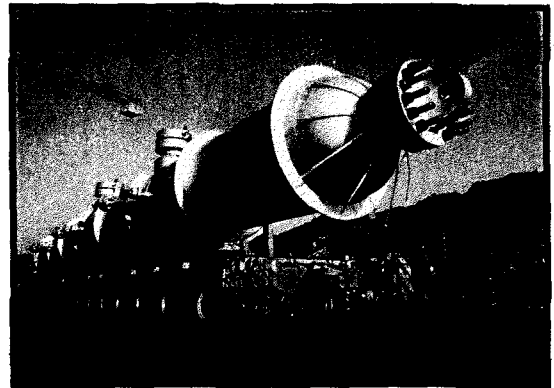


Fig. 2 Shipping for heavy wall forged pressure vessel

3. 압력용기용 Cr-Mo 계 저합금강 개발의 Breakthrough Point

압력용기 사용조건 of 고온·고압화와 대형화에 따라 파생되는 재료적인 문제점은 Fig. 3 에 정리한 것과 같이 크게

- ① 온도상승에 따른 Design Stress Intensity 저하를

보완하기위한 고온인장 및 크립파단강도 개선문제,

② 수소분압의 증가에 대응한 수소침식 저항성 개선,

③ 極厚肉化에 따른 소입성 개선 및 물성 균질화 문제,

④ 템퍼취화 온도영역으로의 운전온도상승에 대응한 취화저항성 개선 등의 현안 문제가 중요한 재료변수로 등장한다. 이하에서 이들 재료문제에 대한 최근의 연구동향을 간략히 설명하였다.

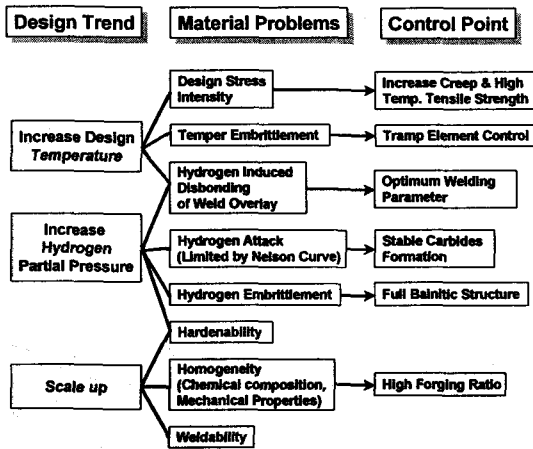


Fig. 3 The trends of pressure vessel design and material problems

3.1 고온 강도 개선

(Elevated Temperature Strength)

압력용기의 설계는 ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. VIII Div.1 또는 Div.2 에 의하여 설계되고 있으나 설계의 기준이 되는 설계온도에서 사용재료의 설계응력강도(Design Stress Intensity)는 고온인장강도와 10⁵ 시간 크립파단외삽강도에 안전계수(각각 1.1/3 과 2/3)를 곱해 양자 중 낮은 값을 적용하도록 규정되어있다. 일반적으로 기존의 Conv. 2¼~3Cr-Mo 강도의 경우 450℃ 이상의 온도 영역에서는 고온인장강도 지배영역에서 크립파단강도 지배영역으로 천이하므로 설계 허용응력(Allowable Stress)을 크게 저하 시켜 Vessel 의 두께를 급격히 증가시킨다. 자료에 의하면 설계온도가 482℃, 내압이 210kgf/cm² 인 경우, Conv. 2¼Cr-

1Mo 강은 압력용기의 사용 중 발생한 실제 파괴사고 사례를 기준으로 재료의 사용가능 온도와 압력을 규정한 Nelson Curve¹⁰⁾의 제약에 의해 사용이 금지 되어있고, Conv. 3Cr-1Mo 강도의 경우 현행 규격에는 Div.2(안전률 3)에 규정 되어 있지 않으므로 Div.1 에 근거한 설계(안전률 4)로 되어 Wall Thickness 는 648mm 에 달한다⁴⁾. 이러한 極厚肉化는 제조 비용, 운반상의 문제 뿐만 아니라 강도·인성의 불균질화, 응고편석, 소입성, 용접기술 등 여러 가지 재료적 문제점을 파생시킨다. 따라서 설계온도의 상승을 위해서는 무엇보다도 고온 크립파단강도의 개선이 중요한 연구과제로 되어있다.

특히 450℃ 이상의 크립파단강도 지배 영역에서의 사용을 목표로 한 새로운 강종의 개발에 관한 연구의 대부분은 V, Nb 의 첨가에 의해¹¹⁾ 조대한 M₂₃C₆의 생성을 억제하고 미세한 NbC, V₄C₃ 등을 생성하여 크립파단강도를 개선하는 방안에 주목하고있다.

Fig.4 는 454℃(850°F)에서 기존의 Conv. 2¼Cr-1Mo 강을 기준으로 새로이 개발된 강종의 Design Stress Intensity 를 비교하여 나타낸 것으로 최대 29%의 허용응력 개선으로 현저한 용기두께의 감소가 가능하게 되었음을 알 수 있다.

3.2 템퍼취화 감수성

(Temper Embrittlement Susceptibility)

압력용기용 강도의 효율향상을 위한 반응온도의 상승에 따라 운전 온도 범위가 템퍼취화 온도구역과 거의 일치하게 됨으로써 운전중의 장시간 가열에 의한 연성취성 천이온도의 상승이 문제시 된다. 일반적으로 Cr-Mo 계 강종 중에서 2¼~3Cr 강은 Tempering 처리에 의해 가장 취화하기 쉬우며³⁾, 이보다 Cr 첨가량이 많거나 적어도 취화의 정도는 낮은 것으로 알려져 있다. 템퍼취화의 정도는 운전조건에서의 파괴역학 개념을 적용하여 취화처리 전후의 연성취성 천이온도 또는 vTr40(40ft-lbf 천이온도)의 변화로 평가한다. 이때 취화처리는 실제 사용온도에서의 열처리가 가장 바람직하나 장시간이 소요되므로 일반적으로 Step-cooling³⁾ 열처리에 의한 가속 취화처리에 의해 평가되어진다.

압력 용기의 경우, 공업적으로 규정 하고있는

템퍼취화 감수성의 지표로서 다음의 식이 널리 사용되고 있다.

$$vTr40_{emb.} = [vTr + \alpha \cdot \Delta vTr] \quad (1)$$

이때 ΔvTr 은 Step-cooling 전후의 연성취성 천이 온도의 차이이며, α 는 실제 사용 중 발생한 취화와 Step-cooling 에 의한 취화의 차이를 보정해주는 Susceptibility Constant 로, 연구자에 따라 1.5 에서 3.0 사이의 여러 가지 값이 제안되어 있다. 공업적 응용의 측면에서 향후 Step-cooling 에 의한 취화효과와 실제 운전온도에서 장시간 가열에 의한 취화효과 간의 상관관계에 대한 정량적인 많은 고찰이 요구된다.

템퍼취화의 기구는 방대한 연구에도 불구하고 아직 불명한 점이 많으나, 일반적으로 P, Sn, Sb, As 등의 불순물 원소가 Prior Austenite 입계에 편석해 입계의 결합력을 저하시키기 때문으로 알려져 있다¹²⁻¹³⁾. 이때 불순물 원소의 입계편석은 Mo, Si, Mn, Cr, Ni, B 등과 상호 작용에 의해 조장(助長) 되거나 억제된다. 아래의 두 식은 템퍼취화에 미치

는 합금원소의 효과를 실험적으로 구하여 취화감수성의 지표로 각각 모재 및 용접부에 대하여 일반적으로 사용되는 대표적인 식이다.

J-Factor

$$(Si+Mn)(P+Sn) \times 10^4 \quad (\text{wt}\%) \quad (2)$$

R.Bruscato Factor (X)

$$(10P+5Sb+4Sn+As) \times 10^{-2} \quad (\text{ppm}) \quad (3)$$

전술한 바와 같이 제강 및 정련기술의 발달에 의해 현재 J-factor 는 100 이하, Bruscato factor 는 10 이하로 관리하는 것이 거의 일반화되어 템퍼취화의 문제는 사실상 거의 고려할 필요가 없는 수준으로 개선되었다.

3.3 소입성 개선 (Hardenability)

사용조건인 가혹화와 플랜트의 효율향상을 위한 대형화는 필연적으로 용기벽두께의 급속한 증가를 초래한다. 증질유분해용 압력용기의 일반적인 설계조건인 경우 가공여유를 고려할 경우 단조 후 두께는 400mm 전후에 달한다. 이러한 極厚肉材의 경우 水冷時 상변태 온도구간에서의 중심부 평균 냉각속도는 7°C/min 정도로 서냉되어 CCT Curve 에서 Ferrite Nose 를 지나게 되어 기계적 성질을 해치는 Ferrite 가 생성된다.

Fig. 5 는 냉각속도에 따른 미세조직을 나타낸 것으로 0.9°C/min 의 냉각속도에서 다량의 Ferrite 가 생성됨을 알 수 있다. 이러한 Ferrite 는 강도와 인성 등의 기계적 성질 외에 단조성을 저하시키므로 가혹한 환경에서 사용되는 화학플랜트용 압력용기용 강의 경우 Ferrite 의 함량이 엄격히 규제되며 강도와 인성의 Balance 가 뛰어난 Bainite 조직이 가장 선호된다. 따라서 중심부까지 균질한 Bainite 단상 조직을 얻기 위한 소입성개선은 중요한 연구과제의 하나로 되어있다.

Cr-Mo 계 저합금강의 소입성 개선 원소로는 주로 B¹⁴⁾, Ni¹⁵⁾, Mn¹⁶⁾, Mo 등이 유효하게 사용되고있다. 그러나 이들 원소에 의한 소입성개선은 아래에서 설명하는 것과 같이 다른 특성에 악영향을 미칠 우려가 있으므로 합금설계 시 최적첨가량에 신중한 고려가 필요하다.

최근 개발된 Higher Performance 강종의 경우 소입성개선은 크게 (Ti+B) 복합첨가에 의한 방안과 (Ni+Mn) 증량 첨가에 의한 방안 등 2 가지로 나눌

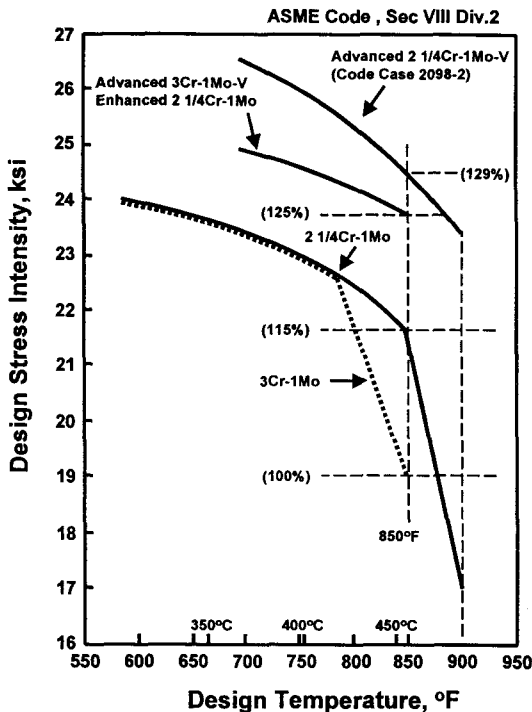


Fig. 4 Design stress intensity difference between conventional and advanced pressure vessel steels

수 있다. 전자의 경우 적절한 함량조절 및 제강에 의해 Ferrite 생성 임계 냉각속도를 2°C/min 까지 저감 시켜 계산상 1000mm 두께의 극후속재의 수냉 시 중심부까지 균질한 단상의 Bainite 가 얻어지는 강력한 소입성 개선 효과를 기대할 수 있다¹⁴⁾. 그러나 단조에 의해 단관을 제작할 경우 용접 Seam 의 수를 줄이기 위하여 점차 Ingot 를 초대형화하는 경향이 있어 이 경우 Ingot Mould 속에서 용탕의 응고에 대단히 긴 시간이 소요되므로 조대한 TiN 이 생성되어 인성을 해칠 우려가 있으므로 주의가 요한다. 후자의 경우 Ni 의 첨가는 크립과 단강도를 현저히 저하시킬 우려가 있으므로 크립과 단강도의 저하를 보완하기 위하여 Nb 등의 복합첨가가 요구된다¹⁵⁾. 그러나 Nb 의 경우 V 에 비해 탄화물의 재고용 온도가 높아 용체화처리시 결정립이 조대화 할 우려가 있으므로 또 다른 결정립 미세화 원소의 복합첨가가 요구된다.

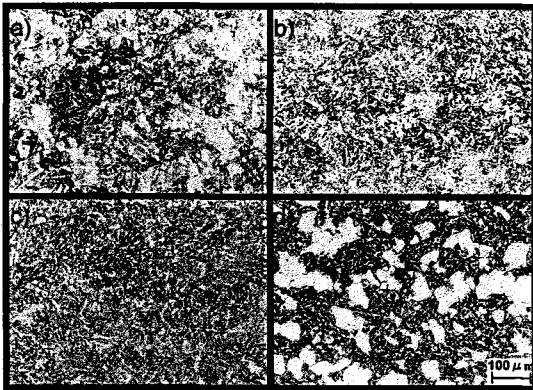


Fig. 5 Optical micrographs with cooling rate at austenitizing temperature of 3Cr-1Mo-V steel
a) 133 °C/min b) 15 °C/min
c) 5.6 °C/min d) 0.9 °C/min

3.4 수소침식 (Hydrogen Attack)

수소침식이란¹⁶⁻²²⁾ 고온·고압 수소 환경하에서 강 중에 확산 침입한 수소가 고용탄소 또는 열역학적으로 불안정한 탄화물과 반응해, 표면탈탄, Fissuring 등을 유발하거나 기포(Methane Bubble)를 형성해 입계파괴를 일으키는 고온 수소손상의 한

형태이다. 그 반응식은 다음과 같다.



이러한 반응의 결과 생성되는 Methane 기포는 탄화물이 석출하기 쉬운 입계(특히 입계 삼중점) 또는 비금속재물/Matrix 계면 등에서 우선적으로 발생하며 열역학적 계산에 의하면 메탄가스에 의한 기포 내부의 압력은 수천~수만기압에 달하여 기포성장의 구동력이 되는 것으로 알려져 있다¹⁸⁾.

Fig. 6 은 Autoclave 를 이용하여 600°C, 450kg/cm² 의 수소분위기에서 3000 시간 유지한 2¼Cr-1Mo 강과 3Cr-1Mo-V 강의 수소침식 예를 나타낸 것이다. 2¼Cr-1Mo 강 의 경우 기포가 서로 합체 되어 입계의 거의 전면을 차지하는 반면 3Cr-1Mo-V 강 의 경우 극히 드물게 관찰되어 양자의 수소침식저항성의 차를 알 수 있다.

수소침식의 특징으로는 ① 인장강도, 연성, 인성 등의 현저한 저하, ② 수소취성과는 달리 탈수소 처리에 의해서도 회복 되지않는 비가역적 영구손상, ③ 성장 가능한 기포의 형성까지 일정한 잠복기(Incubation Period)를 필요로 하는 등의 특징을 들 수 있다.

수소침식 반응은 일반적으로 ①온도, ②수소분압¹⁶⁾, ③응력¹⁹⁾, ④고용탄소의 농도²⁰⁾, ⑤탄화물의 열역학적 안정성²¹⁾, ⑥합금성분, ⑦열처리조건 등에 크게 좌우 되며 그 외 ⑧냉간가공의 정도 등도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

지금까지 이 분야의 연구는 그 중요성의 측면에서 많은 축적이 이루어졌으나 소재(모재)에 관한 연구에 집중되어 실질적으로 압력용기의 성능을 율속하는 용접부에 관한 연구²²⁾는 상대적으로 빈약한 실정이다.

또 수소침식 Mechanism 대한 연구에 있어서 메탄기포의 생성과 성장에 관한 뛰어난 Model 이 다수 제안 되어 속도론적인 해석에 의한 접근이 가능케 되었으나 모두 경계조건 및 재료상수에 많은 비약과 가정이 포함되어있어 사실상 정확한 계산이 극히 어렵다. 따라서 향후 현장의 Engineer 들이 손쉽게 사용 중 압력용기의 수소침식에 따른 잔여 수명평가와 용접부를 포함한 미사용 압력용기의 수소침식 한계조건의 설정에 응용이 가능한 Model 의 제시에 많은 연구가 요망된다.

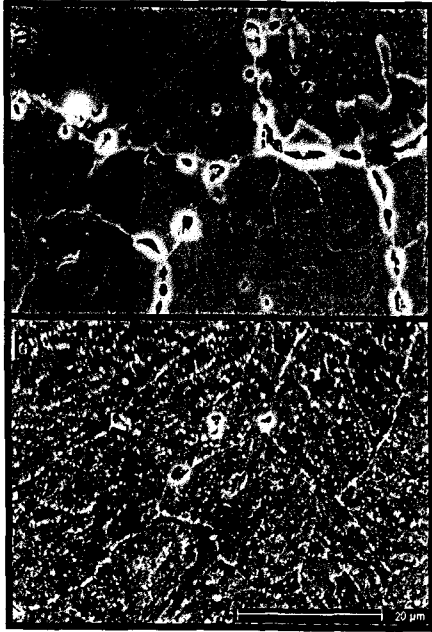


Fig. 6 Scanning electron micrographs for hydrogen attacked specimens (exposed to 600 °C, 3,000h, 450kgf/cm² P_{H2})
a) 2r-1Mo steel, b) 3Cr-1Mo- steel

3.5 템퍼 취화와 수소취화의 상호관계 (Synergetic Effect Between Temper and Hydrogen Embrittlement)

강종의 수소에 의한 취화현상(Hydrogen Embrittlement)은 그 중요성으로 말미암아 방대한 연구가 이루어져 왔으나 빠른 확산속도와 분석자체의 어려움으로 지금까지도 정확한 취화기구에 대해서는 많은 논의의 여지가 남아있다. 그러나 이러한 수소에 의한 취화는 수소침식과 달리 가역적이므로 탈수소처리에 의해 수소를 방출하면 원래의 물성으로 회복이 가능하다. 따라서 압력용기의 경우 수소취화문제는 그 자체보다 장시간 사용 중에 발생하는 템퍼취화와의 상호작용이 더 큰 연구 Issue로 되어있다.

수소취화와 템퍼취화간의 상호 관련에 관한 연구는 McMahan²³⁾, Viswanathan²⁴⁾ 등이 HY-130, AISI 4340 등의 고강도 강에서 양 취화기구간의 상호 관련성을 시사하면서 본격화 되기 시작하였다. 압력

용기용 Cr-Mo 계 저합금 강에 대한 일본 압력용기 연구회(JPVRC)에 의한 연구결과²⁵⁾에 의하면 Cr-Mo 강 중에서 템퍼취화의 정도가 큰 2¼~3Cr-1Mo 강에서는 템퍼취화와 수소취화간에 명료한 상호관련을 갖고있으나, 그 외의 템퍼취화의 정도가 작은 Cr-Mo 강에서는 명료한 상호관련성이 나타나지 않았다. 그러나 템퍼취화량과 수소취화량의 정량적 분리, 입계석출 등과 같은 재료적인 타인자의 제거 등 실험상의 난제로 말미암아 두 취화기구간의 Synergistic 한 상호 상관관계에 대한 정확한 Mechanism의 규명에 있어서는 아직 불명확한 점이 많으나, 입계편석원소가 수소의 확산, 분포기동에는 영향을 미치는 것은 확실하며 편석원소와 수소의 공존에 의해 입계강도가 약화되는 것으로 추정된다. 하지만 현상론적으로 볼 때 천이온도의 상승에 따라 수소 취화의 정도가 증가하는 경향은 뚜렷하므로 사용 중 압력용기의 안전성의 확보 측면에서 금후 이에 관한 보다 정량적인 연구가 뒷받침 되어야 할 것으로 생각된다.

3.6 內面 Cladding 층의 수소유기 박리 (Hydrogen Induced Disbonding)

고온·고압에서 사용되는 압력 용기의 경우 사용 분위기에 따라 내식성의 확보를 위해 일반적으로 용기 내면에 Austenite 계 Stainless Steel 또는 Ni-base Alloy를 Overlay 용접에 의해 Cladding 하여 사용된다. 그러나 고온·고압 수소 분위기에서 사용한 후 상온으로 Shut-down하여 수~수십시간 경과하면 Overlay 용접금속과 모재의 경계부를 따라 경계면에 평행한 파괴, 즉 Disbonding이 발생됨에 따라 문제가 되고있다.

Cr-Mo 계(Bainite)의 모재와 Austenite 계 Overlay 용접금속간의 경계부는 bcc와 fcc의 결정 구조가 다른 이종재료의 접합부이므로 경계부에는 필연적으로 다음과 같은 특징적 현상의 발생이 예상된다.

- ① Austenite/Bainite 양자의 열팽창 계수의 차에 기인하는 잔류 응력이 발생.
- ② 양자간의 현저한 수소용해도의 차에 기인하는 수소의 집적이 발생²⁶⁾.
- ③ C과 강한 친화력을 가진 Cr의 함유량의 차로 인해, 열처리 시 모재의 C이 확산 이동해 경계

부에 Cr 탄화물을 형성²⁷⁾.

Fig. 7은 고온·고압 수소분위기의 Autoclave 내에서 시편을 급냉하여 인위적으로 Disbonding을 발생시킨 예를 나타내었다. 사진에서 보는 것과 같이 파괴는 경계면 부근의 Overlay 층에 생성된 계면에 평행한 조대한 Austenite 결정립을 따라 발생한 것임을 알 수 있다. 이러한 Disbonding의 원인은 광범위한 연구결과²⁸⁾ Overlay 용접 및 그 후 열처리(PWHT) 시 경계면에서의 재료열화가 Shutdown 시 조업 중 확산 침입한 수소의 조장에 의해 잔류응력의 작용으로 파괴되는 일종의 수소에 의한 지연파괴(Delayed Fracture)현상으로 결론 지었다. 여기서 재료의 열화라 함은 용접금속의 응고 시 Overlay와 모재의 경계에 조대화한 결정립이 형성되고, 이 조대결정의 입계에 용접후열처리(PWHT) 시 상기 ③등의 이유로 Cr 탄화물이 석출되는 것을 말한다. 이렇게 재료적으로 열화된 경계층에 상기 ②와 같은 기구에 의해 확산 집적된 수소가 모재/탄화물 또는 Austenite/Bainite 등의 二相界面에 Trap되어 수소취화 감수성을 증가 시키므로 파괴는 이 경계층에 집중된다. 그러나 경계면에 재료적 열화 및 수소의 집적이 발생하더라도 직접 파괴를 유발하는 응력이 작용치 않으면 파괴에 달할 수 없다. fcc/bcc 계면에 존재 가능한 잔류응력으로서는 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

- 내압에 의한 Hoop-Stress
- 운전중의 열이력에 기인하는 열응력
- 압력용기 제작시에 도입된 잔류응력
- 과포화 고용수소의 분자화에 의한 고압수소 가스에 의한 응력

Fig.8은 Autoclave에 의한 Disbonding 시험 결과를 온도와 수소압력의 변수로 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 Disbonding 경향은 온도와 압력이 높을수록, 냉각속도가 빨라질수록 발생경향이 증가함을 알 수 있다.

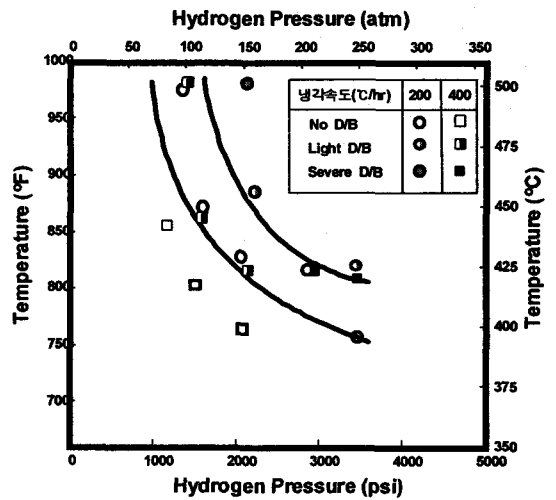


Fig. 8 Effect of hydrogen pressure and temperature on hydrogen-induced disbonding

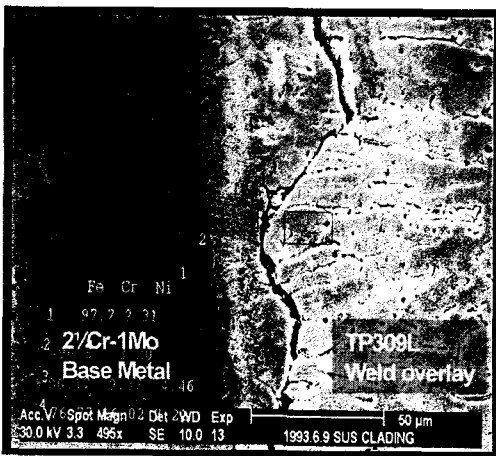


Fig. 7 Typical appearance of hydrogen-induced disbonding specimen

이상의 Disbonding의 원인적, 현상론적 측면으로부터 이의 억제를 위한 많은 연구가 진행 또는 이미 보고되어¹⁷⁾ 많은 개선이 이루어졌다. 이중 몇 가지를 들면 다음과 같다.

③ 용접법 및 용접조건 개선 : Welding Parameter의 조절에 의해 경계층에 Martensite를 생성시키거나 적당량의 δ-ferrite를 생성시켜 Disbonding의 균열전파 경로가 되는 경계층의 조대 Austenite 결정립의 생성을 억제하거나, 용접금속의 모재에 의한 Dilution의 정도를 조절하여 Cr 탄화물의 석출을 억제²⁹⁾하는 등 용접조건 개선 방안이 보고되어 있다.

⑥ PWHT의 온도 및 시간을 가능한 범위내에서 최적화하여 Cr 탄화물의 생성을 억제 : 이는 인성, 강도 등의 다른 기계적 성질에 영향을 미치므로 신중한 검토가 필요하다.

⑦ 조업조건 개선³⁰⁾ : 모재/Overlay 계면의 수소집적은 냉각 속도와 밀접한 관계를 가지므로 충분히 평형상태를 유지할 정도의 서냉 조건에서는 Disbonding이 발생하지 않는다. 따라서 운전 후 수소의 확산제거 및 잔류응력의 최소화를 위하여 되도록 서냉하거나 상온으로 냉각되기 전 적절한 온도에서 탈수소 처리한 후 Shut-down 함으로써 Disbonding을 억제한다.

⑧ Si 및 불순물 원소의 저감 : Disbonding에 미치는 합금원소의 영향을 조사한 결과 용접금속내의 Si 함량의 증가가 악영향을 미치므로 Si을 0.4% 이하로 억제할 필요가 있다.

4. 결론

압력용기용 강 중에서 특히 기술측면의 진보가 빠른 압력용기용 Cr-Mo 계 강의 기술개발 동향과 문제점에 대하여 간략히 해설하였다.

중질유분해, 증유 직접탈황, 석탄액화 등 Hydrogenation 프로세스에 사용되는 압력용기용 강의 플랜트 효율향상을 위한 고온·고압화, 대형화는 고온강도문제, 수소문제, 부식성환경, 極厚肉化, 템퍼취화, 수소취화 등 재료에서 발생 가능한 대다수의 중요한 소재문제를 거의 동시에 파생시키는 가혹한 환경하에서 사용되고 있으며, 이러한 재료문제들은 화학 프로세스의 발전에 따라 향후 지속적인 기술개발이 뒤따라야 할 분야이다. 따라서 소재관련 연구자 및 엔지니어들 외에도 이들 소재의 용접, 가공 등 Fabrication에 종사하거나 설계에 종사하는 엔지니어들 역시 필연적으로 깊고 넓은 소재적 측면의 기본지식을 필요로 하는 분야임은 두말할 나위가 없다.

참고문헌

(1) S.Inoue et al. : "Manufacture of Huge Pressure Vessel Made from Advanced Cr-Mo Steel", Proc.

13th Int. Forgemasters Meeting, Vol. 2, Pusan, (1997) p. 255~266

(2) W.E.Erwin and J.G.Kerr : Welding Research Council Bulletin No. 275, (1982)

(3) G.S.Sangdahl and M.Semchyshe, Eds. : "Application of 2.25Cr-1Mo steel for Thick-wall Pressure Vessels", ASTM STP 755 (1980)

(4) 石黒 澈 : 鐵と鋼, Vol.73 (1987) p.34-40

(5) J.T. Kim, D. J. Kim, B.H. Chi : "Mechanical Evaluation of 400 mm Thick 2.25Cr-1Mo Steel Forgings", Proc. 12th Int. Forgemasters Meeting, Vol.1, Chicago (1994)

(6) 김정태, 지병하, 김동진 : "수소첨가 반응기용 극후 2.25Cr-1Mo 단강의 미세조직과 기계적 성질", 제 9 회 재료강도 심포지움 (1995) p.225~237

(7) D.J.Kim, J.T.Kim, B.H.Chi, B.H.Kim : "Mechanical Properties of 3Cr-1Mo-1/4V-Ti-B Steel and its Weld Joint for Oil Refinery Pressure Vessel", Proc. 13th Int. Forgemasters Meeting, Vol. 2, Pusan (1997) p. 243~254

(8) 김동진, 강정윤, 박화순 : "SAW에 의한 3Cr-1Mo-V 강 용접부의 미세조직 및 기계적 성질", 대한용접학회 춘계학술대회 (1998) p.112~11

(9) 공병욱, 김민수 : "2.25Cr-1Mo-0.25V 강에서 M-A Constituent가 기계적 성질에 미치는 영향", 대한금속학회 추계학술대회 (1998) p. 223

(10) API Publication 941, 3th Ed., Refining Dept. (1983)

(11) 池 秉河 et al. : 鐵と鋼, Vol.78 (1992) p.798

(12) J.Yu and C.J.McMahon, Jr. : Met. Trans. 11A (1980) p.277

(13) ibid : p.291

(14) 石黒 澈, 大西敬三, 渡邊十郎 : 鐵と鋼, Vol.71 (1985) p.986

(15) 池 秉河, 藤田利夫 : 日本學術振興會 耐熱金屬材料 第 123 委員會研究報告, 27 (1986) p.161

(16) P.G.Shewmon et al. : Scr. Metall, Vol 14, No.5 (1980) p.545

(17) R. Wiswanathan : [Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components] ASM Int., p.356

(18) D.M.Allen-Booth and J.Hewitt. : Acta Metallurgica, 22 (1974) p.171-175

(19) D.Elizeer : Journal of Materials Science, Vol.16, No.11 (1981) p.2962

- (20)千葉隆一 : 鐵と鋼, Vol.67 (1981) S645
- (21)高瀬 磐雄, 正岡 功, 池田伸三, 桐原誠信 : 鐵と鋼, Vol.65 (1979) S929
- (22)김동진, 김병훈, 공병욱, 김정태, 권용형, 박화순, 강정윤 : “3Cr-1Mo-V 강의 재현 열영향부에서 최고가열온도가 수소침식 감수성에 미치는 영향”, 대한용접학회지, Vol.18, No.2 (2000) p.232-238
- (23)K.Yoshino and C.J.McMahon,Jr. : Met. Trans. Vol.5 (1974) p.363
- (24)R.Viswanathan and S.J.Hudak : Met. Trans., Vol.8A (1977) p.1933
- (25)日本壓力容器研究會(JPVRC) 材料部會水素脆化專門委員會 T/G II ; [高溫 高壓水素零圍氣で使用される壓力容器用 鋼材の脆化]
- (26)T.Fujii et al. : “A Safety Analysis on Overlay Disbonding of Pressure Vessels for Hydrogen Service”, ASM (1982) p.361-368
- (27)R.Blondeau et al. : “Contribution to a Solution to the Disbonding Problem”, ASM (1982) p.356-360
- (28)大西敬三 : 日本溶接學會誌, Vol.54, No.3 (1985) p.154-163
- (29)김동진, 김병훈, 지병하, 김정태, 김성곤, 강정윤, 박화순 : “3Cr-1Mo 강/STS-309L 오버레이 용접부의 천이영역 조직이 미치는 용접조건의 영향”, 대한용접학회지, Vol.18, No.2 (2000) p.176-183
- (30)N.Morishige, R.kune and H.Okabayshi : Trans, Japan Weld. Soc., Vol.16, No.1, (1985), p.12-18