

# 철강제의 황화물 응력부식

권 영 각

산업과학기술연구소 용접연구센터



● 1952년생  
● 파괴역학 및 부식을 전공하였으며 금속재료 또는 용접부의 응력부식, 부식피로등에 관심을 가지고 있다.

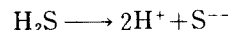
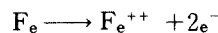
## 1. 머리말

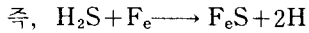
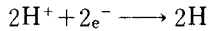
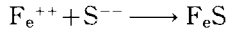
원유나 각종 석유 제품을 취급하는 구조물 또는 설비들의 부식 균열현상은 이미 오래 전부터 보고되어 왔으며, 이는 주로 석유나 LPG 등에 포함되어 있는 H<sub>2</sub>S에 의한 황화물 응력부식(SSCC: sulfide stress corrosion cracking)으로 널리 알려져 있다<sup>(1,2)</sup>. SSCC에 의한 균열 현상은 일반 저강도 철강재에서는 발생하지 않으며 주로 항복강도가 500MPa 이상의 강재에서 많이 나타난다. 특히, 구조물이나 설비제작 과정에서 반드시 있게되는 용접부는 SSCC에 아주 민감한 부분으로써, 대부분의 SSCC 균열이 용접 열영향부(HAZ: heat affected zone)에서 나타나고 있다. 이는 용접부의 미세조직이 모재와 달라 국부적으로 높은 경도를 갖는 부분이 있기도 하고, 또한 운전조건으로는 만족되지 않는 응력부식 조건이 용접 잔류응력에 의해 만족될 수 있기 때문이기도 하다.

본 글에서는 이러한 SSCC에 의한 균열 특성을 SSCC기구(SSCC mechanism)와 함께 석유화학 설비재료로 많이 사용되는 철강재를 대상으로 고찰해 보고자 한다.

## 2. SSCC 기구

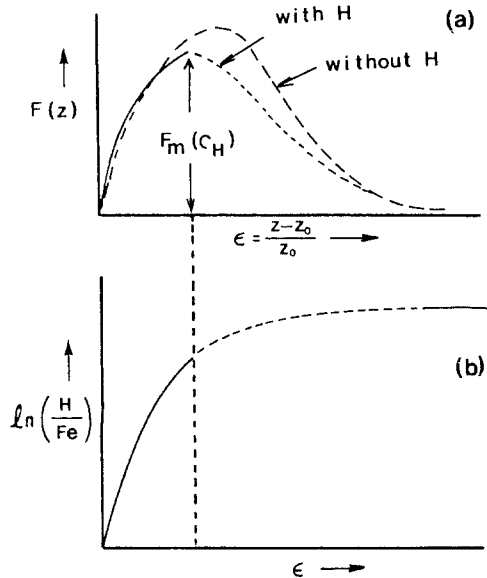
응력부식(SCC: stress corrosion cracking)에 있어서, 부식 반응의 역할은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 양극에서의 금속 용해이고 다른 하나는 음극에서의 수소 발생 및 재료속으로의 침투에 따른 수소취성(HE: hydrogen embrittlement)효과이다. 일반적인 부식 분위기에서는 균열 선단 부근이 주로 양극의 역할을 하므로 양극 반응 주도의 응력 부식이 될 것이지만, 재료에 음극방식을 실시하거나 또는 부식 분위기에 recombination poison, 즉 H<sub>2</sub>S, A<sub>5</sub>H<sub>3</sub>, COS, PH<sub>3</sub>, CO등이 존재하면 음극반응에 의한 수소효과가 균열 현상을 주도하는 것으로 알려져 있다<sup>(3)</sup>. 음극 반응 주도의 응력부식을 cathodic SCC 또는 하이드로젠 SCC로 구별하여 말할 수 있으며, 특히 poisoning 효과가 가장 널리 알려진 H<sub>2</sub>S가 존재하는 분위기에서의 응력부식을 SSCC(sulfide stress corrosion cracking)라 한다. 부식 분위기에서 H<sub>2</sub>S는 Fe와 다음과 같이 반응한다.





$H_2S$ 의 poisoning 효과는 아직 그 정확한 기구가 규명되지 않고 있으나 철강제의 표면에서 수소이온  $H^+$ 나 수소원자  $H$ 가 수소분자  $H_2$ 로 결합되는 것을 방해하는 역할을 하게된다.  $H_2$ 는 철강재 속으로의 침투가 불가능하고  $H^+$ 나  $H$ 만이 침투할 수 있으므로 수소취성의 효과가 현저해 질 수 밖에 없을 것이다.

따라서, SSCC는 하이드로젠 크래킹으로 생각할 수 있으며, 파단면의 형태로 주로 입내형으로써 수소를 발생시키는 음극방식 분위기에서의 균열 형태와 유사하다<sup>(4,5)</sup>. 또한 SSCC에 의한 균열 성장은 불연속적 형태로 이루어지며, 이러한 점은 수소가 균열선단 뒷쪽의 3축 응력이 최대치가 되는 곳에 집중되어 미세한 파단을 유발시키는 수소취성에 의한 균열 성장



(a) 응집력-변형률

(b) 수소 농도-변형률

그림 1 수소 존재시 변형률과 원자간의 응집력과 의 관계

의 경우와 같은 것으로 이해된다.

일본 오사카 대학의 연구결과<sup>(6,7)</sup>에 따르면, SSCC는 반드시 수분이 있어야만 발생되며, 수분이 존재하지 않으면 아무리 높은 농도의  $H_2S$  분위기에서도 균열이 발생되지 않는다. 가스 환경에서도 SSCC는 발생되지만 이때도 역시 가스에 포함되어 있는 수분에 의해 국부적인 전해액이 이루어지고 수소원자를 발생시키는 음극 반응이 일어나는 것으로 이해될 수 있다.

수소 취성에 의한 균열 성장의 기구는 내부 압력설(Zappfe), 표면 에너지 감소설(Petch), 3축 응력설(Troiano), 수소화물 형성, decohesion 모델(Oriani) 등이 있으며, 그 중에서 특히, Oriani에 의해 제안된 decohesion 모델은 수소의 화학적 평형과 재료의 기계적 평형을

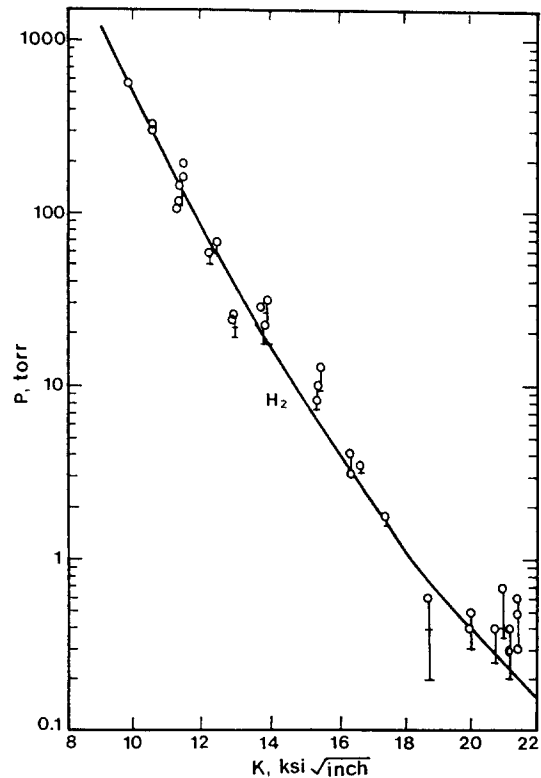


그림 2 화학적 및 기계적 평형관계 (AISI 4340 강)

연결시키므로써 하이드로젠 크래킹 메카니즘의 이론적 설명을 파괴역학적으로 이용하고자 시도하였다<sup>(8)</sup>. Oriani에 의하면 재료에 작용되는 응력이 증가할수록 재료내의 수소 용해도가 그림 1(b)와 같이 증가하며, 수소가 증가되므로써 원자간의 응집력도 그림 1(a)와 같은 형태로 감소한다. 수소의 케미칼 포텐셜에 따라 원자간의 파괴조건을 설정하고 그때의 응력확대계수 (stress intensity factor,  $K$ )를 국부적인 수소 농도와 크랙 팁 반지름의 함수로 나타내므로써, 분위기의 수소압력과 평형을 이루는  $K$ 값을 그림 2와 같이 나타내었다. 그림 2는 주어진 수소 분위기에서 균열이 성장할 수 있는 최소의  $K$ 값, 즉  $K_{ISCC}$ 를 의미하는 것으로 볼 수 있으며, 분위기의 수소상태가 변화하면 평형  $K$ 값이 변화하고 따라서 정지했던 균열이 다시 성장할 수 있음을 뜻하기도 한다.

### 3. 철강제의 SSCC 특성

철강제의 SSCC 민감도는 재료의 강도와 밀접한 관계를 갖는다. 그림 3에서 보는 바와 같이 항복강도가 약 600MPa 이상이면 응력부식이나 하이드로젠 크래킹이 발생될 수 있으며, 항복강도가 약 350MPa 이하이면 SCC나 HE에 의한 균열은 발생되지 않는다. 항복강도 350~600MPa의 범위에서는 경우에 따라 균열이 발생할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.  $H_2S$ 분위기에서 응력부식이 발생되기 시작하는 threshold 응력도 그림 4에서와 같이 재료의 항복강도가 증가할수록 감소된다. 일정한 강도의 재료에서 normalized 강 보다는 QT(quenched and tempered)강이 SSCC에 더 큰 저항력을 갖는 것으로 보인다.

NACE(national association of corrosion engineer)에서는  $H_2S$  환경에서 사용되는 강재의 경도치를  $R_c22$ (Hv250정도) 이하로 하는 것이 SSCC를 피하기 위한 조건이라고 제시하고 있으며, Ishizuka<sup>(10)</sup>는  $R_c20$ (Hv 235~240)을, Hudgins<sup>(11)</sup>는  $R_c16$ (Hv 220~225)을 제안

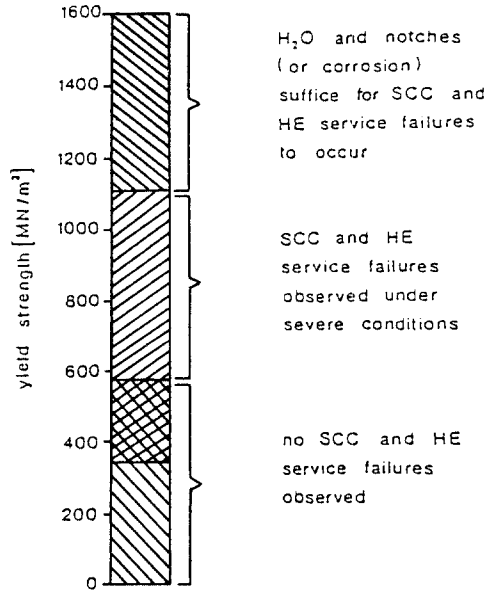


그림 3 탄소강의 강도에 따른 SCC 및 HE 민감성

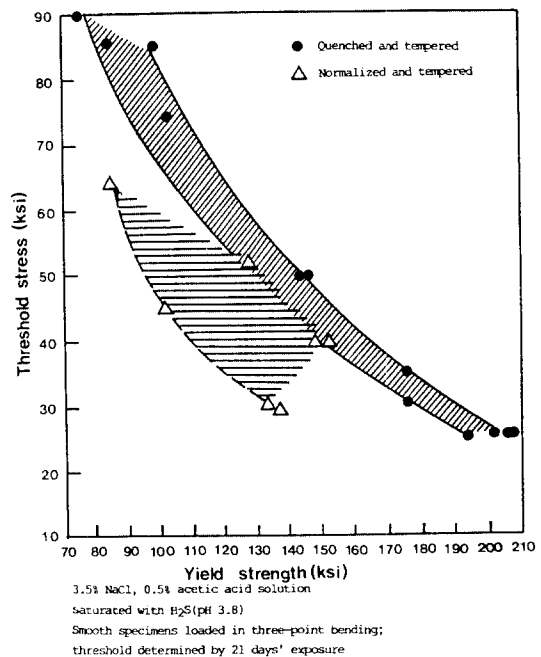


그림 4  $H_2S$ 포화 용액에서 저합금강의 항복강도와 SSCC발생 응력과의 관계

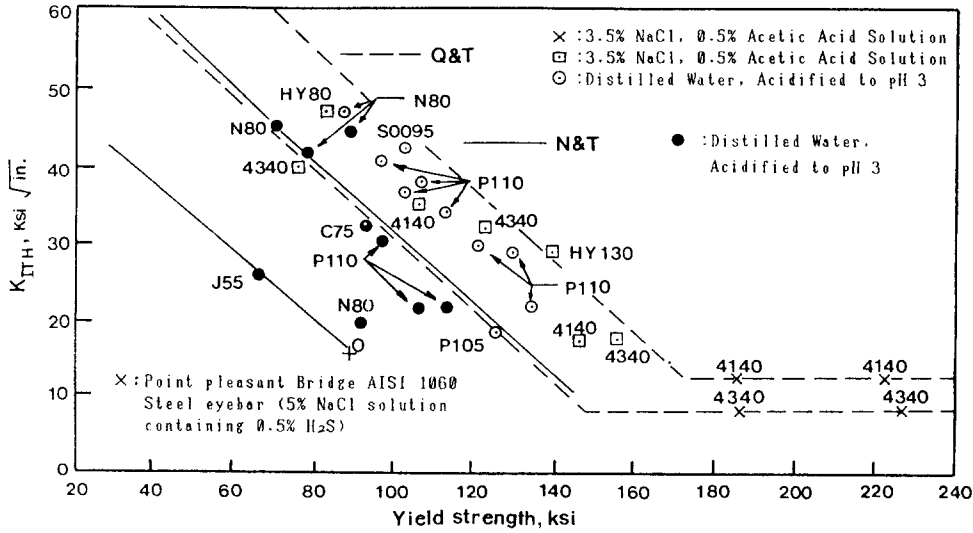


그림 5 포화 H<sub>2</sub>S 용액에서 각종 철강재의 항복강도와 K<sub>ISCC</sub>관계

하였다. 그러나, 경도치가 그 이하인 연강의 경우에도 노치나 계재물등이 존재하면 높은 농도의 H<sub>2</sub>S분위기에서 SSCC가 발생할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

그림 5는 H<sub>2</sub>S 환경에서 threshold 응력 세기 K<sub>ISCC</sub>와 재료의 항복강도와의 관계를 보여 준다. 항복강도가 55kg/mm<sup>2</sup> 정도인 QT강재인 경우 K<sub>ISCC</sub>는 45~60MPa√m의 범위에 속하지만 항복강도가 80kg/mm<sup>2</sup>정도이면 K<sub>ISCC</sub>는 30~45MPa√m로 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 재료의 강도가 높을수록 작은 응력조건에서 또는 재료의 적은 결함으로 부터도 SSCC가 시작될 수 있음을 뜻한다.

SSCC에 의한 균열 전파는 일반적인 응력부식의 경우와 마찬가지로 응력 세기와 관련하여 I, II, III단계로 나눌 수 있다. I 단계 균열전파는 K<sub>ISCC</sub>부근에서 균열전파 속도가 K에 대단히 민감하게 급격히 상승하는 영역이며, II단계 전파는 K의 증가에 무관하게 균열 전파속도가 거의 일정한 값을 유지하는 영역이며, III단계 균열전파는 K값이 K<sub>IC</sub>에 가까워질때 불안정 파괴가 발생하는 단계이다.

그림 6은 H<sub>2</sub>S 포화용액에서 각종 강재의 균

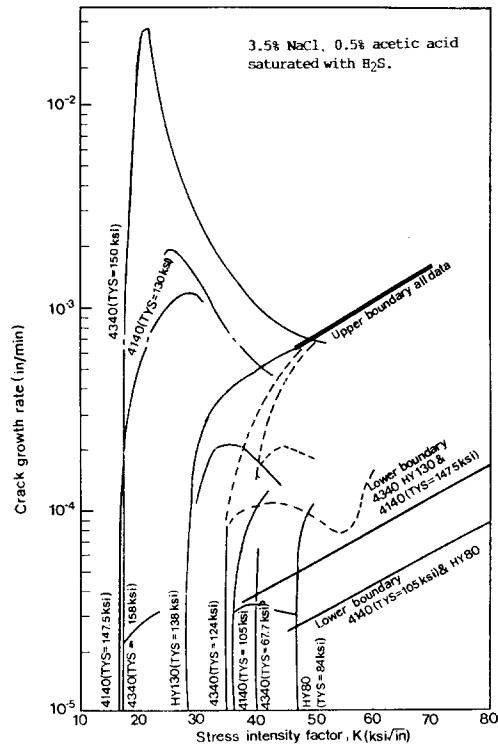


그림 6 포화 H<sub>2</sub>S 용액에서 각종 철강재의 SSCC 균열전파속도

열 전파속도를  $K$ 의 함수로 나타낸 것이다. 아주 강도가 높은 재료의 경우에  $K_{ISCC}$ 보다 약간 높은  $K$ 부위에서 균열 전파속도의 최대치가 나타난 후 다시 감소하여 steady state 전파 단계로 되는 특이한 현상이 엿보인다. 제 2 단계의 균열전파에서는 전파속도가 재료의 강도에 큰 영향을 받지 않고 거의 비슷한 값으로 dispersion 밴드에 속한다.

파괴인성  $K_{Ic}$ 는 SSCC에 직접적인 관련이 없는 것으로 알려져 있다. SSCC는 연성·취성파괴의 천이온도 최종단계인 불안정파괴가 발생하는 시점의 기준으로 활용될 수 있을 것이다.

철강재의 SSCC 감수성은 분위기내의  $H_2S$  농도에 따라 달라진다. 그림 7은 0.5% acetic acid 용액내의  $H_2S$  농도가 변화함에 따라 60, 70, 80kg/mm<sup>2</sup>급의 인장강도를 갖는 철강재에서 SSCC에 의한 균열발생이 이루어지는 응력의 임계치를 나타낸 것이다. 그림에서 곡선의 우측 부분에서는 SSCC가 발생되고 좌측 부분의 조건에서는 SSCC가 발생되지 않는다.

HT60 강재의 경우  $H_2S$  농도가 800ppm 이하이면 SSCC에 무관한 것으로 나타난다. 그러나, 용접부의 경우에는 이러한 농도 조건이 훨씬 적은 경우에도 SSCC 균열이 발생할 수 있다. 용접부에 관한 상세한 내용은 다음 4절에서 다루기로 한다. SSCC가 발생하는 응력  $\sigma_{SSC}$ 는  $H_2S$  농도가 증가함에 따라 감소하지만  $H_2S$  농도가 어느 일정한 값 이상이되면 더 이상의 농도의 증가는  $\sigma_{SSC}$ 를 감소시키지 않는다. 그림 7에서 HT80강의 경우 이러한 농도 값이 약 500ppm 정도임을 알 수 있다. SSCC에 의한 재료의 파단시간도  $H_2S$  농도가 증가함에 따라 감소한다. 그림 8은 HT80 강재의 경우  $H_2S$  농도를 50ppm에서 2000ppm까지 변화시킬 때 파단시간과 작용응력과의 관계를 나타낸 것이다. 그러나, 아직까지 균열발생에 소요되는 incubation 시간이나 균열 전파속도가  $H_2S$  농도에 따라 어떻게 변화하는가 하는 것은 자세히 밝혀져 있지 않다.

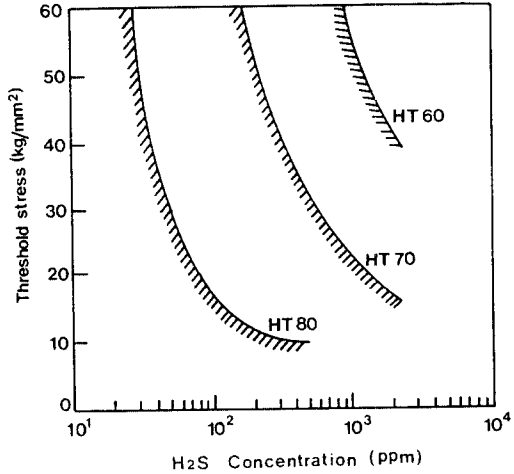


그림 7  $H_2S$  농도에 따른 철강재의 SSCC 발생 응력 크기

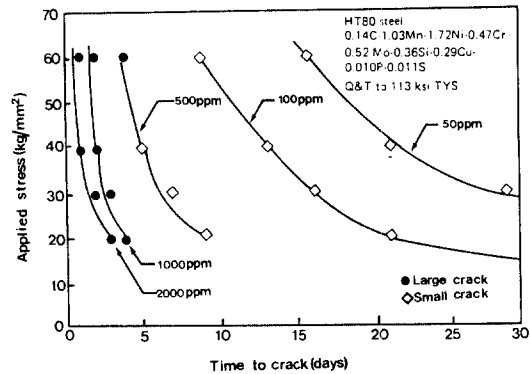


그림 8  $H_2S$  농도 변화에 따른 HT80 강재의 작용응력-파단시간 관계

철강재의 금속조직도 SSCC 특성에 영향을 미친다. 일반적으로 미세 구상화 흑연이 균일하게 분포된 tempered 마르텐사이트조직이 SSCC에 가장 큰 저항력을 갖는 것으로 알려져 있다. 그림 4 또는 그림 5에서 QT강재가 normalized 강재보다 더 큰 SSCC 저항력을 나타냄을 볼 수 있다. 조직중에 untempered 마르텐사이트가 존재하면 SSCC에 대한 저항력은 감소된다. 같은 강도의 normalized 강재에서는 결정크기가 미세할수록 SSCC에 대한 저항

력이 증가하며 tempered 마르텐사이트와 untempered 마르텐사이트의 중간정도의 저항력을 갖는다.

#### 4. 용접부의 SSCC 특성

철강재의 용접부, 즉 용착금속이나 열영향부(HAZ: heat affected zone)는 SSCC의 관점에서 특히 유의해야 할 부분이다. 용접부는 모재와 미세조직이 다르며, 국부적으로 경도치가 모재와 상당히 다를 수 있기 때문에 비록 모재의 강도나 경도가 SSCC에 민감하지 않은 수준이더라도 용접부에서는 SSCC에 의한 균열이 발생할 수 있다.

그림 9는 HT 50, 60, 70 80강재의 모재와 서브머지드 아크 용접에 의한 용접부에서 SSCC가 발생하는 하한계 유력,  $\sigma_{SSC}$ 를 비교한 것이다. HT60 강 경우 HAZ나 fusion 바운다리 부근에서는  $\sigma_{SSC}$ 에 관한 큰 효과를 나타내지 않는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 아직 명확히 밝혀지지 않았으나 용접부의 SSCC가 용접잔류 응력에 의한 영향을 받기도 하지만 금속조직의 변화에도 큰 영향을 받기 때문으로 보인다. QT강재의 모재 조직이 용접 열영향부에서 coarsened 펄라이트-페라이트 조직이 되거나 untempered 마르텐사이트 또는 베이나이트조직이면 전술한 바와 같이 SSCC에 대한 저항력이 감소된다. 용접부의 SSCC는 주로

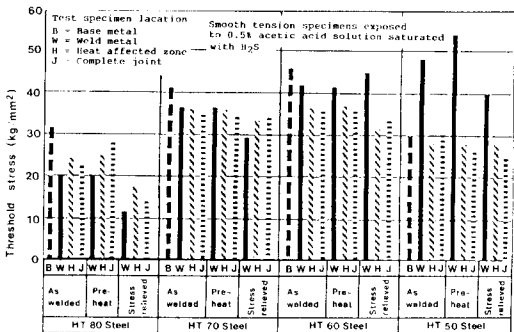


그림 9 각종 철강재의 용접조건별 SSCC 발생 유력

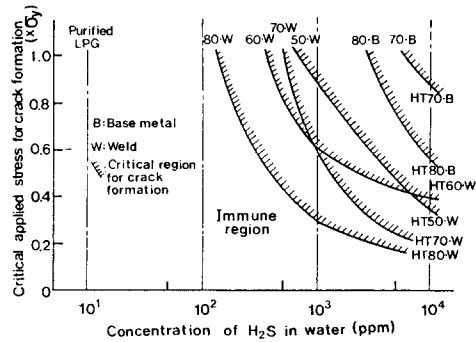


그림 10 각종 철강재의 모재 및 용접부에서의 SSCC 발생 영역

HAZ영역에서 발생하는 것이 일반적이며, 어떤 경우에는 용착금속에서도 가능하다.

SSCC에 의해 균열이 발생하는 응력 크기와 물속의 H<sub>2</sub>S 농도와의 관계를 보여주는 그림 10에서도 역시 모재와 용접부의 SSCC 발생 영역이 크게 다를 수 있다. 항복응력과 같은 크기의 응력을 작용시킬 때 HT80 강 경우 모재에서는 H<sub>2</sub>S 농도가 약 2500ppm 이하이면 균열이 발생되지 않지만 용접부에서는 약 150 ppm 까지에서도 균열 발생이 이루어진다.

#### 5. SSCC 방지 대책

응력부식이나 SSCC, 또는 부식피로 등과 같이 부식환경이 기계적 응력과 공조하여 파손을 초래하는 파괴기구에 있어서는 그 방지 대책으로서 기계적, 재료적, 환경적인 세 가지 방법을 생각할 수가 있다.

일반적인 응력부식의 경우에 있어서 기계적(응력적) 측면을 고려한 방지대책으로서는 재료 표면의 응력 집중 부위를 제거하거나, 소성가공 또는 용접 등에 의한 잔류 응력을 제거하거나, 재료 표면에 압축 잔류응력을 가하는 방법 등이 있을 수 있으며 또한 설계시에 작용응력을 적정 수준이 되도록 하여  $K_{ISCC}$  이하가 되도록 함이 좋을 것이다. SSCC에 있어서도 상기 방법들을 참조할 수 있으며, 특히 소성 가

공(cold work)의 부작용을 충분히 제거할 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 소성가공에 의해 조립되는 구조물은 균열발생이 가능한 장소가 많아지고 dislocation, vacancy, microvoid와 같은 미세구조의 불연속부가 많아져서 수소의 용해도가 증가하고 수소의 축적이 용이하게 된다. 소성가공에 의해 증가되는 경도를 낮추기 위해 어니일링열처리를 함으로써 상기의 나쁜 영향을 감소시킬 수 있을 것이다.

재료적인 측면에서는 무엇보다도 응력부식 또는 SSCC에 민감하지 않은 재료, 즉 가능한 강도가 낮은 재료를 사용하는 것이 좋을 것이다. 합금 성분을 조절하는 것도 한가지 방법일 수 있겠으나 각 성분의 SSCC에 대한 역할이 명확히 밝혀져 있지 못하다. 강재중의 탄소함량은 SSCC에 있어서 어떤 특별한 역할을 하지 않는 것으로 보이며 다만 강도에 영향을 줌으로써 SSCC에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. Mn은 SSCC 저항력을 감소시키고 P, S등의 불순물도 SSCC저항력을 감소시킬 수 있다. Ni, Cr 등의 첨가는 경우에 따라 SSCC 저항력을 증가시키기도 하고 감소시키기도 하므로 정확한 실험적 사실이 뒷받침되어 사용해야 할 것이다. 0.3~0.6%정도의 Al첨가는 SSCC 저항력을 약간 증가시키는 것으로 보고되고 있다<sup>(1,4)</sup>.

환경적 측면에서 가장 바람직한 방법은 부식 환경을 조절하는 것이다. SSCC의 경우 수분의 존재가 크랙메카니즘에 필수적이므로 가스환경에서는 수분제거를 고려할 수 있다. 철강제의 SSCC 특성이 H<sub>2</sub>S농도와 밀접한 관계를 갖고 있으므로 H<sub>2</sub>S를 포함하는 환경에서 그 농도를 감소시키는 방법도 바람직하다. 천연 LPG 대신 정제된 LPG를 취급함으로써 그림 10에서 보는 바와 같이 균열 발생영역을 벗어나게 할 수 있을 것이다.

### 참 고 문 헌

- (1) Kashiwagi, H. and Shinoki, K., 1966, "Journal of Japan Society for Safety Engineering", Vol. 5, p. 314.
- (2) Kihara, H., Watanabe, M., Horikawa, K. and Inagaki, M., 1967, "Study on the Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels caused by H<sub>2</sub>S", Proc. 7th World Petroleum Congress, Elsevier Publishing Co.
- (3) Saphn, H., Wagner G.H. and Steinhoff, U. 1973, "Stress Corrosion Cracking and Cathodic Hydrogen Embrittlement in the Chemical Industry", Proc. of "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloy", Unieux-Firminy, France.
- (4) Snape, E., 1967, "Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels", Corrosion, Vol. 23, p. 154.
- (5) Schuetz, A.E. and Roberston, W.D., 1957, "Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel", Corrosion, Vol.13, p.437.
- (6) Watanabe, M., 1968, "Studies on the Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels", Welding Society of Japan.
- (7) Watanabe, M., 1965, "Studies on the Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels, The Final Report on the Plant Tests", Welding Association of Japan.
- (8) Oriani, R.A., 1987, "Hydrogen-The Versatile Embrittler", Corrosion-NACE, Vol. 43, No. 7, p.390.
- (9) Speidel, M.O. and M. Fourt, P., 1973, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement in Industrial Circumstances", Proc. of "SCC and HE of Iron Base Alloy", Unieux-Firminy, France.
- (10) Ishizuka, H. and Onishi, K., 1963, "Sulfide Corrosion Cracking of Weldable High Strength Structural Steel and Counter Measure", Japan Chemical Quart., Vol. 3, No.2, p.30.
- (11) Hudgins, C.M., McGlasson, R.L., Mehd-

(1) Kashiwagi, H. and Shinoki, K., 1966,

- izadeh. P. and Rosborough, W.M., 1966, "Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon and Alloy Steels", Corrosion, Vol. 22, p.22.
- (12) Carter, C.S. and Hyatt, M.V., 1973, "Review of Stress Corrosion Cracking in Low Alloy Steels with Yield Strength below 150 ksi." Proc. of "SCC and HE of Iron Base Alloy", Unieux-Firminy, France.
- (13) Bucci, R.J., Paris, P.C., Loushin, L.L. and Johnson, H.H., 1971, "A Fracture Mechanics Consideration of Hydrogen Sulfide Cracking in High Strength Steels", Proc. of 5th National Symposium on Fracture Mechanics, USA.
- (14) Herzog, E., 1961, "Developing Steels to Resist Hydrogen Sulfide", Ind. & Eng. Chem., Vol. 53, p.64.

