

특집 : 압력용기용강 및 그 용접성

압력용기용 강 기술개발 동향 및 문제점

지병하·김정태·박화순

New Aspects of Research Trends and Problems on Pressure Vessel Steels

Byung-Ha Chi, Jeong-Tae Kim and Hwa-Soon Park

1. 서 론

압력용기는 사용되는 온도, 압력, 분위기 등의 운전 조건과 용기의 크기에 따라 다양한 소재가 사용되고 있다. Table 1은 대표적인 압력용기의 용도, 운전조건 및 사용재질을 나타낸 것으로 대부분 고온 고압과

높은 수소분압 또는 강한 부식성분위기에서 운전되고 있음을 알 수 있다^{1, 2)}. 이러한 환경은 재료적인 측면에서 가장 가혹한 환경에 해당되며 따라서 압력용기용 재료의 선정 또는 용기의 제작에는 재료에 대한 광범위한 이해가 요구됨을 알 수 있다.

대표적인 대형 압력용기류의 용도로는 발전 설비, 그 중 특히 가압경수로형 원자력 발전(pressurized

Table 1 Operating conditions and materials for reactor pressure vessels^{1, 2)}.

Process or Facility		Reaction Condition			Material
		Temperature (°C)	Pressure (kgf/cm ²)	Composition	
Thermal Decomposition	Ethylene	700 ~ 900	2 ~ 5	H ₂ , Hydrocarbon, Steam,	Incoloy800, HK40, Modified HP
	Heavy Oil Up-grading	400 ~ 500	20 ~ 40	Crude Oil, Heavy Oil	Cr-Mo Steel, TP321, TP316
Catalytic Cracking	Hydrocracking	350 ~ 500	70 ~ 170	H ₂ , Hydrocarbon	Cr-Mo Steel, TP321
	Coal Liquefaction	400 ~ 550	140 ~ 300	H ₂ , Coal	Cr-Mo Steel, TP321, TP347
	Heavy Oil Up-grading	400 ~ 500	100 ~ 250	Crude Oil, Heavy Oil	Cr-Mo Steel, TP321, TP347,
	Fluidized Catalytic Cracking	450 ~ 500	1 ~ 2	Gasoline, Diesel, Steam	Cr-Mo Steel, TP316
Catalytic Reforming	Petroleum Catalytic Reforming	420 ~ 580	35 ~ 40	H ₂ , Hydrocarbon	Cr-Mo Steel
	Steam Catalytic Reforming	350 ~ 950	5 ~ 40	Steam, H ₂ , CO ₂ , Methane, CO	HK40, Incoloy800, TP310S, TP316
Etc.	Synthesis of Ammonia	350 ~ 600	100~1,000	H ₂ , N ₂ , Ammonia	Cr-Mo Steel, TP316
	Synthesis of Methanol	300 ~ 370	150 ~ 340	H ₂ , CO ₂ , CO	Cr-Mo Steel
	Synthesis of Gas	800 ~ 900	10 ~ 30	H ₂ , CO, CO ₂ , Methane	HK40, Incoloy800
	Dealkylation	600 ~ 700	20 ~ 40	H ₂ , Hydrocarbon	Cr-Mo Steel, TP316, Incoloy800
	Hydrodesulfurization	200 ~ 500	30 ~ 160	H ₂ , H ₂ S, Hydrocarbon	Cr-Mo Steel, TP321, TP347,
	Nuclear Power Plant (PWR)	300 ~ 350	150 ~ 180	Steam	Carbon Steel

water reactor)용과 암모니아합성, 석유정제 등의 화학플랜트용으로 나눌 수 있다. 현재 1000MW급 한국 표준형 원자력 발전소(1000MWe, 175kgf/cm², 343℃) 1기의 핵증기공급계통(Nuclear Steam Supply System, NSSS)에 사용되는 압력용기는 원자로(reactor vessel) 1기, 증기발생기(steam generator) 2기, 가압기(pressurizer) 1기 등 총 1000 ton에 달하는 압력용기가 사용된다. 이들 압력용기의 두께는 최대 280mm에 달하며, 내부는 전면 austenite계 stainless 강 또는 Ni-base super alloy로 overlay 용접을 시공하게 되어 있다³⁾. 이러한 원자력 NSSS의 경우 용기의 소재로는 원자력발전 특유의 안전성, 보수적인 설계기준 때문에 원전 건설 초기에서부터 현재까지 오랜 기간동안 설계조건의 획기적인 변화나 새로운 강종으로의 재질 변경이 거의 없이 Mn-Ni계 저합금강이 사용되어 왔으며, 이 강의 높은 경제성, 우수한 용접성 등 제작의 용이성과 장기간의 풍부한 사용 경험 축적 등으로부터 향후 재질의 변경에 관한 움직임도 당분간 없을 것으로 전망된다. 따라서 NSSS에 관련된 연구는 주로 운전중의 안전성 해석에 집중되어 있으며, 새로운 소재나 제작(fabrication) 부문에 관한 새로운 연구는 그다지 활발하지 않은 실정이다.

위의 가압경수로용 원자로가 300~350℃, 150~180kgf/cm²의 증기조건에서 운전되는 것에 비하여, 화학플랜트에 사용되는 각종 압력용기의 경우 화학공업의 발달과 새로운 프로세스의 개발에 따라 압력용기 1기의 중량이 최대 1200 ton에 이르는 초대형화, 480℃ 이상의 고온에서 수소분압 300kgf/cm²에 달하는 고온 고압화 등 끊임없는 사용조건이 가혹화에 대응하여 활발한 소재의 개발과 연구가 이루어져 왔다⁴⁾.

따라서 본고에서는 상대적으로 빠른 속도로 발전하는 화학플랜트용 압력용기류 중에서 가장 사용조건이 엄격하고 제작이 어려워 사실상 압력용기 제작기술을 선도하고 있는 Cr-Mo계 수소첨가 반응용기(hydrogenation reactor, 이하 수첨압력용기)용 강을 중심으로 소재개발 동향과 최근의 연구에서 거론되는 hot issue에 대하여 간략히 해설하고자 하였다.

2. 수첨압력용기용 강의 개발에 관한 국내외의 동향

화석에너지원의 고갈에 따라 중질유 분해(hydrocracking), 중유 직접탈황(hydrode sulfurizing) 프로세스 등 고온 고압수소 환경하에서 사용되는 압력용기의 사용 조건은 화학 반응의 효율화에 의한 생

산성 향상과 초중질유 정제를 고려하여 급격히 고온 고압화 되고 있다. 또 석유대체 에너지원으로서 개발이 진행되고 있는 석탄액화(coal liquefaction) 프로세스는 현재 사용되는 압력용기에 비해 월등히 큰 대용량의 reactor를 필요로 한다. 현재까지의 석유정제 프로세스중에서 가장 가혹한 프로세스 중의 하나인 직접탈황 압력용기의 설계조건이 450℃, 150kgf/cm²인 것에 비하여, 이러한 새로운 프로세스는 480℃, 200~300kgf/cm²에 달할 것으로 예측되고 있다⁵⁾.

이러한 새로운 화학프로세스의 개발에 따른 압력용기의 고온 고압화 및 대형화에 부응하여 그 동안 대표적인 상용 소재로 사용되던 conventional 2¼Cr-1Mo강⁶⁾에 대한 재평가 작업으로 1980년 미국 Denver에서 ASTM과 ASME의 공동 개최하에 [Application of 2¼Cr-1Mo Steel for Thick-wall Pressure Vessels]의 주제로 symposium이 개최되었고, 그 결과를 ASTM Special Technical Publication 755로 출판하였다. 아울러 일본과 미국을 중심으로 이러한 종래의 conventional 소재를 대체할 새로운 강종의⁷⁾ 개발과 평가에 대한 연구가 80년대 초반부터 활발히 이루어져 왔다. 그 결과 뛰어난 성능의 몇 가지 새로운 강종이 개발되어 ASME code 취득을 거쳐 현재는 실제 압력용기의 가동에 따른 long-term data의 축적단계에 있다.

이에 비해 국내에서는 90년대 초 경제개발 5개년 계획 초기단계에 건설된 각종 화학플랜트의 노후화에 따른 설비 교체, 시설 확대에 따른 신규수요의 증대, 환경문제에 따른 oil류 중의 유황함량규제 등에 부응하여 전량 수입에 의존하던 수첨압력용기의 국산화가 시작되었다. 본 장에서는 이러한 국내외의 새로운 화학압력용기 소재 개발에 대한 국내외의 연구 program을 개략적으로 설명하고자 한다.

2.1 미국의 개발 현황

석유정제용 압력용기의 최대 수요국임과 동시에 개발의 주도적 위치에 있는 미국의 경우, 이 분야에서의 재료개발 project는 1983년 API(American Petroleum Institute, 미국석유협회)와 MPC(Metal Properties Council)의 [API/MPC Program on Materials for Pressure Vessel Service with Hydrogen at High Temperature and Pressure]에 의해서 시작되었다. 이 프로그램은 Table 2에서와 같이 3단계로 진행되며, 최종 목표는 다 음절에서 설명하는 일본의 NEDO에서 주관하는 석탄

액화프로세스의 소재개발과 거의 동일하다. MPC는 미국의 중요한 소재관련 대표자와 AISI, ASTM, ASME의 위원으로 구성된 위원회로서, 금속재료에 대한 data의 수집 및 평가를 통하여, ASTM, ASME code제정 및 갱신에 필요한 기초자료를 제공하고 있다. 따라서 현재 세계의 압력용기 기술기준은 이 API/MPC에 의해 주도되고 있다고 해도 과언이 아니다.

Phase I은 기존의 conventional 소재에 관한 그동안의 방대한 자료를 수집, 분류, 해석을 거쳐 database를 구축하고 'API publication'으로 출간하는 것을 주요 내용으로 하는 것이다. Phase II는 conventional 2¼Cr-1Mo강의 용접 후열처리(PWHT) 하한온도의 재설정과 미량합금원소에 의한 modification으로 인장강도를 증가시켜 Nelson curve(3.1.1절 참조)의 제약에 따라 454°C (850°F), 140kgf/cm² 이상의 수소압 하에서의 사용이 불가능한 현재의 규정을 454°C에서 사용 가능한 것으로 변경할 목적으로 설정되었다. 이는 제강정련기술, 미량원소 합금화기술, 용접기술 등의 발달로 과거에 비해 신뢰성이 크게 향상된 결과, 사용한계의 상향재설정 요구가 받아들임으로써 추진이 가능하게 된 것이다. Phase III는 기존의 conventional 2¼Cr-1Mo강의 사용한계를 넘어선 새로운 강종의 개발에 관한 것으로, 그 결과 90년대 초 2¼Cr-1Mo-V 강의 개발이 완료되어 최근 ASME에 SA336 F22V로 등재되었으며, 현재 수기(數基)의 압력용기가 제작되어 가동 중에 있다.

2.2 일본의 개발 현황

압력용기의 최대 생산국인 일본에서는 Sunshine Project의 일부로서 통산성산하의 NEDO(New Energy Development Organization, 신에너지 종합개발기구)에 의해 coal liquefaction 프로세스에 사용되는 압력용기용 재료의 개발이 미국의 API/MPC Program과 거의 동일한 시기에 시작되었다^{8,9)}. 개발 목표는 480°C, 200~300kgf/cm²의 수소분위기에서 사용 가능한 대형 압력용기 제작기술을 종합적으로 확립하는 것으로 2.1절의API/MPC의 개발 목표와 거의 동일하다. 이 연구개발 결과 현재 2 강종이 개발되어 이미 ASME code의 취득이 완료되었고, 현재 전세계에 수 10기의 압력용기가 가동 중에 있다⁴⁾.

2.3 국내의 개발 추진 현황

압력용기의 제작은 판재(plate)를 열간에서 굽힘성형 후 long seam 용접으로 단판(shell)을 제작하거나, Fig. 1에서 보는 것과 같이 단조(ring forging)에 의해 제작된 단관을 원주(girth seam) 용접에 의해 연결하여 제작된다. 일반적으로 단조소재가 압연판재에 비해 재료의 이방성이 적고 제작 시 용접부가 감소하므로 사용조건이 가혹할수록, 두께가 두꺼울수록 plate의 bending에 의한 제작방식보다 단조에 의한 shell 제작방식이 더욱 선호된다. 이러한 단조재의 제

Table 2 The API/MPC research program on the hydrogenation reactor materials.

STEP	PHASE I	PHASE II	PHASE III
	Conventional steel	Enhanced 2¼Cr-1Mo steel	Higher Performance Alloy
	* Evaluation and summary of data for conventional reactor materials * Data Base	* Modified 2¼Cr-1Mo steel for increasing tensile strength * Decrease min. PWHT temperature (675°C → 650°C)	* Improvement Hydrogen Attack Resistance * Increasing high temperature strength
TS at Room Temp. (Min. / Max.)	52.8 / 70.4 kgf/mm ² (75 / 100 ksi)	59.8 / 77.4 kgf/mm ² (85 / 110 ksi)	59.8 / 77.4 kgf/mm ² (85 / 110 ksi)
Max. Design Temp.	< 454°C (850 °F)	< 454°C (850 °F)	482°C (900 °F)
Max. Design Pressure	< 100 kgf/mm ²	< 200 kgf/mm ²	200 kgf/mm ²
ASME Code	A387 Gr.21, Gr22 A542 Type A A336 F21, F22	A542 Type A, B	A542 Type C, D, E A336 F3V, F22V, F3VCb

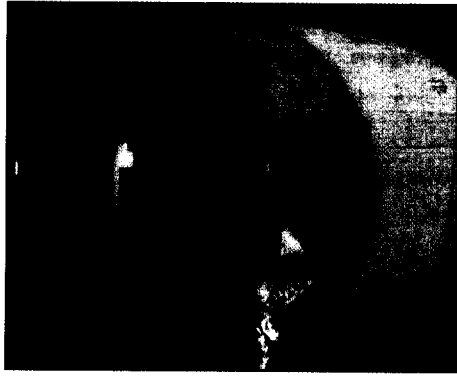


Fig. 1 Shell forging for steam generator of 1000MW nuclear power plant

작은 대용량의 press를 필요로 하므로, 전세계에서 제작 가능한 메이커의 수가 극히 제한적이다. 이러한 설비상의 제약 때문에 국내에서는 유일하게 저자가 소속한 한국중공업(주)에서 90년대 초부터 단조재에 대하여 국산화에 착수, 3단계의 개발 program이 거의 완료 단계에 와있다. 1단계로서 시작된 conventional 2¼ Cr-1Mo강(ASME SA 336F22)의 경우 이미 실기제작 및 납품실적을 가지고있으며^{10,11)}, 2단계인 3Cr-1Mo-V(ASME SA 336F3V) 강의 개발도 모재의 mock-up test를 거쳐^{12~14)} 용접성^{15~16)} 검토까지 완료되었다. 3단계인 2¼ Cr-1Mo-V(ASME SA F22V) 강 경우 모재의 개발은¹⁷⁾ 이미 완료되었으나, 생산성 향상을 위한 몇 가지의 혁신적인 제조 프로세스에 대한 연구가 진행 중에 있다. Fig. 2는 2단계의 연구 결과로 얻어진 시제품의 특성과 ASME B & PV code에 규정된 design stress intensity를 비교한 것으로 종래의 강에 비해 뛰어난 고온강도특성을 나타냄

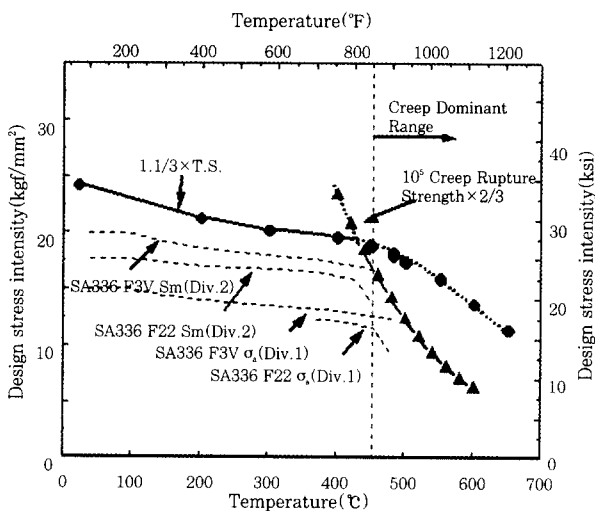


Fig. 2 Comparison of design stress intensity values of SA336F3V(3Cr-1Mo-V) and SA336F22 (3Cr-1Mo) specified ASME B & PV code with 80 ton 3Cr-1Mo-V mock-up test results

을 알 수 있다.

그러나 막대한 화학플랜트용 소재의 수요를 국내에서 조달하기 위해서는 이러한 단조재의 국산화 외에도 판재, pipe류, tube류, 용접재료 등에 대해서도 향후 국내의 많은 철강 maker에 의해 국산화가 추진되어야 할 것으로 생각된다.

3. 재료개발의 현황 및 문제점

3.1 고온 고압화, 대형화에 따른 재료관련 문제

3.1.1 Alloy design의 기본 개념

압력용기 사용조건에 따른 고온 고압화 대형화에 따라 발생하는 재료적인 문제점은 Fig. 3에 정리한 것과 같이 크게 다음과 같은,

- ① 온도상승에 따른 design stress intensity 저하를 보완하기 위한 고온인장 및 크립파단강도 개선문제,
- ② 수소분압의 증가에 대응한 수소침식 저항성 개선,
- ③ 초대형화(極厚肉化)에 따른 퀴칭성개선 문제,
- ④ 템퍼취화 온도영역으로의 운전온도상승에 대응한 취화저항성 개선

등의 현안 문제가 중요한 재료변수로 등장한다.

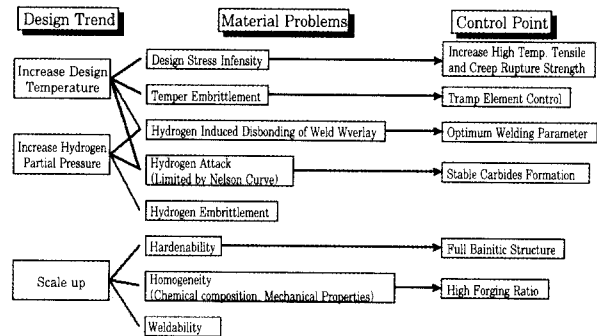


Fig. 3 The trend of pressure vessel design and material problems

수첨압력용기의 재료선정의 가장 중요한 지침이 되는 Nelson curve(Fig. 4)는¹⁸⁾ 압력용기의 사용 중 발생한 실제 파괴사고 사례를 사용온도와 Cr 함량을 변수로 정리한 것으로 압력용기의 재료선정에 중요한 지침이 되고 있다. Nelson curve에 따르면 Cr 첨가량의 증가에 따라 3.2.1절에서 설명하는 수소침식 저항성이 현저히 증가 됨을 지적하고 있다. 한편 V첨가 Cr-Mo강의 경우 Cr량 약 2~6wt.% 범위에서는 일반적으로 Cr량의 증가에 따라 크리프파단강도가 급격히 감소한다^{19~20)}. 이상과 같은 Cr의 고온강도와 내수소침식성에 대한 상반된 역할로 인하여, 고온 고압용

수첩 압력용기용 강 개발 경향은 다음과 같이 크게 두 가지 개발개념으로 진행되어져 왔다. 첫째, 지금까지 사용 경험이 풍부하고 고온 강도가 뛰어난 2¼Cr-1Mo강을 기초로, 열처리 조건의 개선, 안정 탄화물 형성 원소인 V 등을 첨가하여 수소 침식 저항성을 증대 시키는 방안과, 둘째로 수소침식 저항성 증대의 목적으로 Cr을 2¼%에서 3%로 증량시키고, 그로 인해 저하가 예상되는 크리프파단강도를 V, Nb 등 미세탄화물 생성 원소의 첨가로, 수소침식 저항성을 해치지 않고 고온강도를 개선하는 방안이다²¹⁾. 이 두 가지 개발 방향에 대하여 전자는 미국의 API/MPC에 의해, 그리고 후자의 경우 주로 일본의 소재 메이커에 의해 개발이 추진되었다. 그 결과 후자가 먼저 상용화되어 ASME SA336F3V, SA336F3VCb 등의 code를 취득하였으며, 현재 수 10기의 압력용기가 가동 중에 있다. 전자의 경우 SA 336F22V로 code취득을 완료하였으나, 상용화가 상대적으로 늦어 현재 가동 중의 reactor의 수는 월등히 적다. 그러나 2¼Cr-1Mo-V강의 경우 ASME code에 규정된 설계 상한온도가 482℃(900°F)로 3Cr-1Mo-V강의 454℃(850°F)에 비해 28℃(50°F) 높기 때문에 향후 3Cr-1Mo-V강을 대체하여 그 수요가 급속히 증가할 것으로 전망된다.

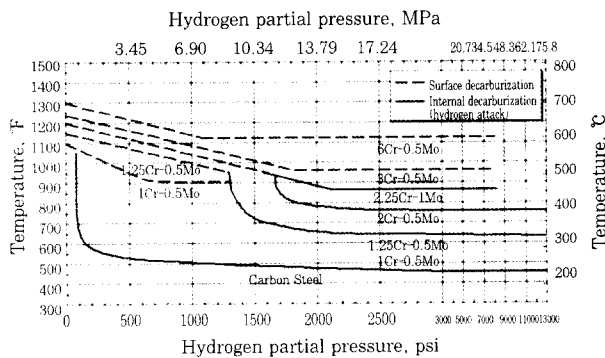


Fig. 4 Operating limits for steels in hydrogen service to avoid decarburization and fissuring¹⁸⁾

3.1.2 고온 강도

압력용기의 내압설계는 ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. VIII Div.1 또는 Div.2에 의하여 설계되고 있으나 설계의 기준이 되는 설계온도에서의 사용재료의 설계응력강도(design stress intensity)는 고온인장강도와 10⁵시간 크리프 파단의압강도에 안전 계수(각각 1.1/3과 2/3)를 곱하여 양자 중 낮은 값을 적용하도록 규정되어 있다. 일반적으로 기존의 conventional 2¼~3Cr-Mo강의 경우 Fig. 2에서와 같이 450℃ 이상의 온도 영역에서는

고온인장강도 지배영역에서 크리프파단강도 지배영역으로 천이하므로 설계 허용응력(allowable stress)을 크게 저하시켜 vessel의 두께를 급격히 증가시킨다. 자료에 의하면 설계온도가 482℃, 내압이 210kgf/cm²인 경우, conventional 2¼Cr-1Mo강은 Nelson curve의 제약에 의해 사용이 금지되어 있고, conventional 3Cr-1Mo강의 경우 현행 규격에는 Div.2(안전률3)에 규정되어 있지 않으므로, Div.1에 근거한 설계(안전률4)로 되어 wall thickness는 648mm에 달한다⁵⁾. 이러한 극후육화(極厚肉化)는 제조 비용, 운반상의 문제 뿐만 아니라 강도 인성의 불균질화, 응고편석, 퀴칭성, 용접기술 등 여러 가지 재료적 문제점을 파생시킨다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 무엇보다도 수소침식 저항성과 더불어 고온크리프파단강도의 개선이 중요한 연구과제로 되어있다.

Fig. 5는 사용환경의 고온 고압화에 따른 압력용기용 강도의 변화를 개략적으로 나타낸 것으로 수소압의 증가에 따른 수소침식저항성의 개선을 위해서는 주로 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.

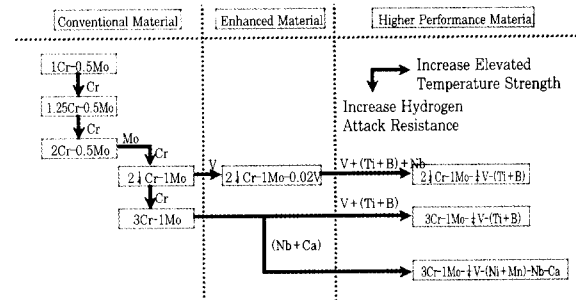


Fig. 5 The trend of alloy modification for Cr-Mo pressure vessel steels

특히 450℃ 이상의 크리프파단강도 지배영역에서의 사용을 목표로 한 새로운 강종의 개발에 관한 연구의 대부분은 V, Nb의 첨가에 의해^{20,22)} 조대한 M₂₃C₆의 생성을 억제하고 미세한 NbC, V₄C₃ 등을 생성하여 크리프파단강도를 개선하는 방안에 주목하고 있다. 특히 이들 원소는 크리프파단강도의 개선 뿐만 아니라 동시에 안정한 탄화물을 형성하여 수소침식저항성도 증가시키므로 극히 유용한 원소로 작용한다. 그러나 V의 경우 0.3% 전후까지는 현저한 크리프파단강도 개선 효과를 나타내나 그 이상의 첨가량에서는 효과가 둔화될 뿐 아니라 용접성을 해친다는 연구결과도 보고되어 있다.

Cr은 3.1.1절에서 설명한 것과 같이, 고온강도와 수소취성저항성에 대하여 상반된 역할을 하므로 최적 첨가량의 설정이 합금설계의 가장 중요한 변수가 된다. 저자 등²⁰⁾의 연구에 의하면 Cr과 V의 함량을 변화시킨 Cr-Mo강에 대하여 투과전자현미경(TEM) 관찰과 전해 분리 추출 잔사의 분석 결과로부터 Cr 증량에 의한 크리프파단강도 저하의 원인은, Cr 증량에 따라 Cr을 주성분으로 하는 비교적 조대한 $M_{23}C_6$ type 탄화물의 생성이 촉진되어 크리프파단강도에 크게 기여하는 미세한 V_4C_3 type 탄화물의 생성이 억제되는 것에 기인하는 것으로 알려졌다. 또 Mo의 일부를 당량의 W으로 치환할 경우 단시간측의 크리프파단강도에는 그다지 영향을 미치지 않으나 장시간측에서의 크리프파단강도 저하를 억제함으로써 10^5 시간 크리프파단외삽강도를 크게 향상시키는 결과를 보고하였다²³⁾.

한편 퀴칭성 및 인성의 개선을 위해 첨가되는 Ni의 경우 원인은 현재 불명확하나 약 0.5% 정도의 소량으로도 기지의 회복속도를 현저히 빠르게 하여 크리프파단 강도를 크게 저하시킨다는 연구결과²⁰⁾가 보고되어 있어 최적 첨가량의 설정에 주의를 요한다.

3.1.3 템퍼취화 감수성 (Temper Embrittlement Susceptibility)

압력용기용 강은 일반적으로 운전 온도 범위가 템퍼취화 온도구역과 거의 일치하므로 장시간 운전에 의한 연성취성 천이온도의 상승이 문제시 된다. 일반적으로 Cr-Mo계 강 중에서 2¼~3Cr강은 tempering 처리에 의해 가장 취화하기 쉬우며²⁴⁾, 이보다 Cr 첨가량이 많거나 적어도 취화의 정도는 낮은 것으로 알려져 있다. 템퍼취화의 정도는 취화처리 전후의 연성취성 천이온도 또는 vTr40(40ft-lbf천이온도)의 변화로 평가한다. 이때 취화처리는 실제 사용온도에서의 열처리가 가장 바람직하나 장시간이 소요되므로 일반적으로 Fig. 6과 같은 step-cooling²⁴⁾ 열처리에 의한 가속 취화처리에 의해 평가되어진다.

압력 용기의 경우 공업적으로 규정하고 있는 템퍼취화 감수성의 지표로서 $vTr40 emb = [vTr + (\alpha \Delta$

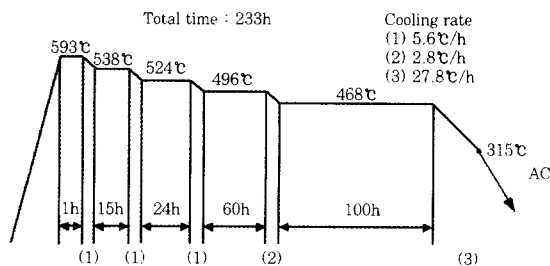


Fig. 6 Typical step cooling cycle for temper-embrittlement studies²⁴⁾

vTr] 값이 널리 사용되고 있다. 이때 ΔvTr 은 step-cooling 전후의 연성취성천이온도의 차이이며, α 는 실제 사용중 발생한 취화와 step-cooling에 의한 취화의 차를 보정해주는 susceptibility constant로, 연구자에 따라 1.5에서 3.0 사이의 여러 가지 값이 제안되어 있다. Chevron Research Company의 경우 방대한 경험으로부터 2.7을 제안하고 있으나, 가혹한 취화 조건에서는 약 3까지 증가한다고 하였다⁶⁾. 이에 대해 Buscemi 등²⁵⁾은 54 Heat 분의 2¼Cr-1Mo강을 최장 75000시간 까지 등온시효처리하여 조사한 결과 2.5를 제안하였다. 현재 일반적으로 α 는 2.5가 널리 사용되고 있다.

템퍼취화의 기구는 방대한 연구에도 불구하고 아직 불명한 점이 많으나, 일반적으로 P, Sn, Sb, As 등의 불순물 원소가 prior austenite 입계에 편석해 입계의 강도를 저하시키기 때문으로 알려져 있다. 이때 불순물 원소의 입계편석은 Si, Mn, Cr, Ni 등과 상호 작용에 의해 조장 되거나 억제된다. 실제 압력용기강의 경우 일반적으로 이러한 원소가 두 가지 이상 복합첨가 될 뿐만 아니라, 복잡한 열이력까지 작용하므로 템퍼취화의 취화기구 규명 또는 예측이 극히 곤란한 실정이다. 2¼Cr-1Mo강에 있어서 P의 입계편석과 Mo, Si, Mn 등의 원소와의 관련성을 조사한 J. Yu 등^{26, 27)}의 연구에 의하면, 강 중에서 P와 친화력(attractive force)을 가지는 고용 Mo은 Mo-P compound를 형성해 P의 입계편석을 억제하나, tempering 중 고용 Mo가 탄화물에 흡수 고갈됨으로 인해 released된 P가 점차 입계에 편석하므로 취화되는 것으로 설명하고 있다. 또, Mn은 그 자체가 입계편석 경향이 커, P와 함께 입계에 공편석(cosegregation)하므로 P의 입계편석을 조장하는 경향을 나타내며, Si은 Mn과 같은 효과를 나타내나 그 mechanism은 Mn과 반대로 열역학적으로 P과 척력(repulsive force)을 가지므로 P의 활동도를 증가시킴으로써 입계편석을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 또 Sn은 0.04%까지는 템퍼취화에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 되어 있다. 이 외에도 P와의 열역학적 상호작용에 의해 P의 입계 공편석을 조장하는 합금 원소로서 Ni에 관한 연구²⁸⁾결과도 보고되어 있다. 한편 퀴칭성 개선을 목적으로 첨가된 미량 B의 경합편석(site competition)에 의한 P의 입계편석 억제효과²⁹⁾등도 템퍼취화 감수성 저감에 유용한 것으로 보고되어 있다. 공업적 응용의 측면에서 향후 step-cooling에 의한 취화효과와 시효에 의한 취화효과 간의 상관관계에 대한 정량적인 많은 고찰이 요구된다.

이상과 같이 템퍼취화에 직, 간접적으로 영향을 미치는 불순물 원소의 함량을 parameter로 하여 템퍼취화 감수성을 예측하는 계수로서 몇 가지가 제안되어 있다. 그 중 중요한 것을 들면 다음과 같다.

- J-factor $(Si+Mn)(P+Sn) \times 10^4$ (wt%) (1)
- R.Bruscato factor (\bar{X}) $(10P+5Sb+4Sn+As) \times 10^3$ (ppm) (2)
- J.R.Low factor $(Mn+Si+20Sn)$ (wt%) (3)
- Socal factor $(10Sb+8P+4Sn+As)$ (wt%) (4)

이상의 템퍼취화감수성 factor 중에서 주로 모재와 용접부에 대하여 각각 J-factor와 Bruscato factor가 일반적으로 사용되고 있다. 최근의 템퍼취화에 관한 연구에서는 위식을 보정하여 $\{(2Si + Mn) \times \bar{X}\}$ 의 수식도 제안되어 있다. Watanabe 등³⁰의 보고에 의하면 2¼Cr-1Mo강의 경우 J값이 100 이상일 때 템퍼취화가 야기된다고 한다.

이상의 각종 템퍼취화 factor와 step-cooling에 의한 취화간의 정량적인 관계로부터 Kohno 등은³¹ 회귀 분석법에 의해 상당한 신뢰도를 가진 관계식을 도출하였다.

최근 공병욱 등³²의 연구에 의하면 2¼Cr-1Mo강을 430~513℃의 온도 구간에서 최장 36000 시간 등을 열처리한 시편을 이용하여 템퍼취화에 미치는 미세조직 변화의 영향을 조사한 결과, 관찰되는 거의 모든 탄화물($M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 , Mo_2C 등)에서 시간의 경과에 따라 탄화물 중의 Fe가 Mo에 의해 치환되어 가는 것으로 확인되었다. 이러한 합금성분의 변화는 앞에서 언급한 템퍼취화기구에 영향을 미치는 기지의 Mo량을 변화시켜 입계로의 P와의 공편석을 조장하는 것과 일치하는 결과이다.

현재 higher performance 강으로 개발된 2¼~3%Cr-1Mo 강의 경우 사용온도가 템퍼취화가 가장 조장되는 온도역과 일치하므로 ASME code specification에서 종전 0.5%까지 허용되던 Si의 함량을 최대 0.1%로 규제하고, Mn의 경우도 최종 사용자측으로부터 J-factor 규제가 점점 강화되고 있다. 따라서 향후 초초임계압(ultra super critical) 화력 발전용 증기터빈용 로우터와 같이 점차 super clean steel 수준으로의 제강³³ 및 합금설계가 요구되어질 것으로 예상된다.

3.1.4 퀴칭성 개선

사용조건을 가혹화와 플랜트의 효율향상을 위한 대형화는 필연적으로 용기벽두께의 급속한 증가를 초래한다. 중질유분해용 압력용기의 일반적인 설계조건

의 경우 가공여유를 고려할 경우 단조 후 두께는 400mm 전후에 달한다. 이러한 극후속재의 경우 수냉 시 중심부의 냉각속도는 Fig.7의 냉각속도 추정곡선²⁴에서와 같이 7℃/min 정도로 서냉되므로 CCT curve에서 ferrite nose를 지나게 되어 기계적 성질을 해치는 ferrite가 생성된다.

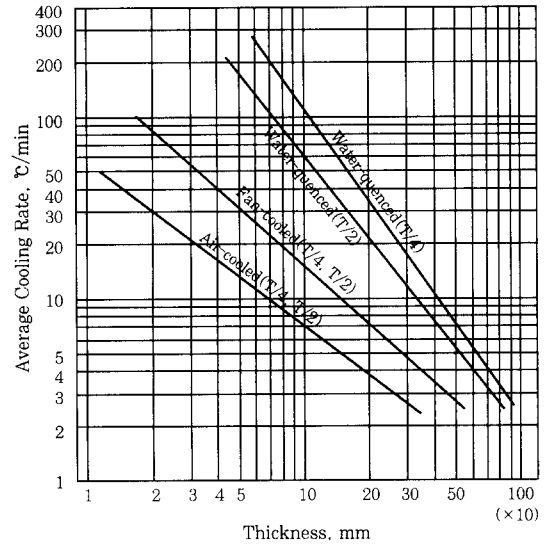


Fig. 7 Average cooling rates between the austenitizing temperature and 450℃ during normalizing in various cooling methods²⁴

한편 화학플랜트용 압력용기용강의 경우 가혹한 사용환경으로부터 강도 외에 높은 인성이 동시에 요구되므로 일반적으로 강도와 인성, 양면에서 뛰어난 bainite 조직이 가장 선호된다. 따라서 중심부까지 균질한 bainite 단상 조직을 얻기 위한 퀴칭성 개선은 중요한 연구과제의 하나로 되어 있다.

Cr-Mo계 저합금강의 퀴칭성 개선 원소로는 주로 B²¹, Ni^{22,34~35}, Mn^{22,34~35}, Mo 등이 유효하게 사용되고 있다. 그러나 Mn을 퀴칭성 개선원소로서 증량첨가할 경우 템퍼취화를 조장하므로 J-factor를 저감하기 위해서는 P, Sn을 통상보다 낮은 수준으로 조절할 필요가 있다. 따라서 이들 원소에 의한 퀴칭성 개선은 제강비용을 고려하여 적절한 최적치를 설정하는 것이 무엇보다 중요하다³⁵.

Ni의 첨가에 의한 퀴칭성 개선의 경우 고온 크리프 파단강도를 현저히 저하시키므로 첨가량에는 한계가 있으며, 크리프파단강도의 저하를 보완하기 위하여 Nb 등의 복합첨가가 요구된다²². 그러나 Nb의 경우 V에 비해 탄화물의 재고용 온도가 높아 용체화처리시 결정립이 조대화 할 우려가 있으므로 결정립미세화 원소를 부가하여 Nb를 첨가할 필요가 있다.

Boron은 ppm 단위의 극미량으로도 prior austenite 입계에 편석하여 입계에너지를 낮춤으로써 ferrite 생성을 억제하여 CCT curve상에서 ferrite nose를 우측으로 이동시킨다. 뿐만 아니라 고온강도, 템퍼취성 등 다른 성질에는 거의 영향을 미치지 않으므로 퀴칭성 개선에 극히 유효한 원소로 알려져 있다. T. Ishiguro 등²¹⁾은 3Cr-1Mo-V강에서 B와 Ti의 복합첨가에 의해 ferrite 생성 입계 냉각속도를 2℃/min 까지 저감시켜 계산상 1000mm 두께의 극후육재의 수냉시 중심부까지 균질한 단상의 bainite가 얻어질 수 있다고 보고하였다. B를 첨가할 때는 질소와 결합하여 BN이 생성되는 것을 억제하기 위하여 N과 결합력이 강한 Ti를 복합첨가하여 N을 TiN으로 고정시킨다. 한편 단조에 의해 단관을 제작할 경우 용접 seam의 수를 줄이기 위하여 점차 ingot를 초대형화하는 경향이 있다. 이 경우 ingot mould 속에서 용탕의 응고에 대단히 긴 시간이 소요되므로 조대한 TiN이 생성되어 인성을 해칠 우려가 있으므로 주의가 요한다. 필자 등³⁶⁾의 연구에 의하면 질소의 고정을 Ti에만 의존하지 않고 적량의 Al에 의해 분담시키는 것이 좋은 효과를 얻을 수 있다는 결과가 얻어졌다.

한편 T. Tsuchiyama 등²²⁾은 동일한 3Cr-1Mo-V 강에서 실 조업상 위험부담이 큰 (Ti+B) 복합첨가 대신에 (Mn+Ni)을 다소 증량 첨가하는 정도로 충분한 퀴칭성 개선을 달성할 수 있다는 연구결과를 보고하였다. 이때 위에서 언급한 것과 같이 Mn 첨가에 의한 J-factor 상승에 따른 템퍼취화 저항성감소 방안 및 Ni 첨가에 의한 크리프파단강도의 감소 보안을 위한 방안이 동시에 감안되어야 한다.

M. Khono 등³⁷⁾은 Cr-Mo계 저합금강에서의 ferrite 생성 입계냉각속도(CR_f)에 미치는 합금원소의 영향에 대하여 dilatometer에 의한 실험 결과, 다음과 같은 관계식을 제안 하였다.

$$\text{Log CR}_f [\text{°C/min}] = -6.08\text{C} + 2.08\text{Si} - 0.706\text{Mn} - 2.20\text{Ni} - 0.919\text{Cr} - 1.50\text{Mo} - 477\text{B} + 0.480[\text{Al}] + 5.78 \quad (5)$$

단, Al ≥ 0.009% : [Al] = 1

Al ≤ 0.009% : [Al] = 0

한편, 퀴칭시 냉각속도에 따른 기계적 성질변화에 대한 김동진 등¹²⁾의 연구에 의하면 Fig. 8에 나타난 것과 같이 동일한 오스테나이트화 온도로부터 냉각한 경우 0.9~1.3℃/min의 극서냉 조건에서는 ferrite 생성(Fig. 9 조직사진 참조)에 따른 강도의 저하가 나타나지만 입계냉각속도 이상에서는 인장강도는 냉각속

도와는 무관하게 일정한 반면 샤르피 충격시험에 의한 연성취성파면전이온도(FATT)는 냉각속도에 따라 지속적으로 변화하여 강도와는 다른 특성을 나타낸다. 이는 충격인성이 오스테나이트화 온도에 의해 결정되는 구오스테나이트 결정입경 외에 냉각시의 bainite 변태에 의해 생성되는 새로운 파면단위에 의해 결정되는 것으로 냉각속도가 빠를수록 변태온도가 낮아져 하부bainite portion이 증가함으로써 유효결정립경(effective grain size)이 미세화되는데 기인하는 것으로 설명하고 있다. 이는 압력용기의 대형화에 따른 용기벽두께의 극후육화에 대응하여 열처리시 강도와 인성의 조화를 유지하는데 유용한 참고자료가 될 것으로 생각된다.

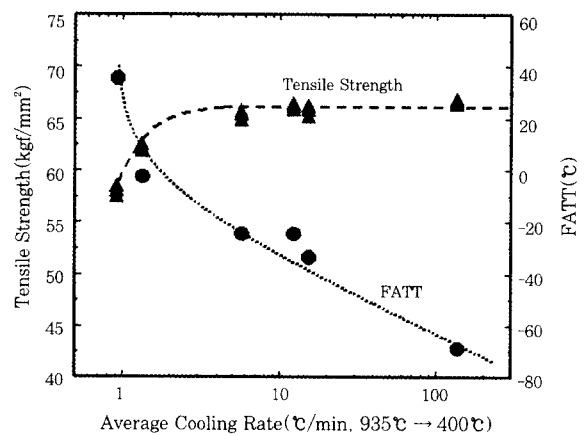


Fig. 8 Effect of cooling rates on tensile strength and FATT¹²⁾

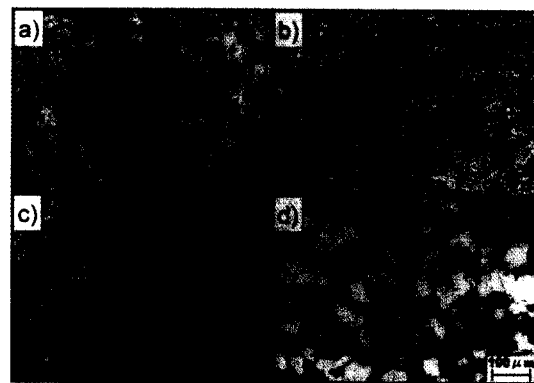


Fig. 9 Optical micrographs with cooling rate at austenitizing temperature of SA336F3V steel¹²⁾

a) 133°C/min b) 15°C/min c) 5.6°C/min d) 0.9°C/min

3.2 수소문제

3.2.1 수소침식 (Hydrogen Attack)

수소침식이란^{38~59)} 고온 고압의 수소 환경하에서 강 중에 확산 침입한 수소가 고용탄소 또는 열역학적으로

불안정한 탄화물과 반응하여, 표면탈탄, fissuring 등을 유발하거나 기포(methane bubble)를 형성하여 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~수만 기압에 달하여 기포성장의 구동력이 되는 것으로 알려져 있다³⁹⁾.

Fig. 10은 autoclave를 이용하여 600℃, 450kgf/cm²의 수소분위기에서 3000 시간 유지한 2¼Cr-1Mo강과 3Cr-1Mo-V강의 수소침식의 예를 나타낸 것이다. 2¼Cr-1Mo강의 경우 기포가 서로 합체되어 입계의 거의 전면을 차지하는 반면, 3Cr-1Mo-V강의 경우 극히 드물게 관찰되어 양자의 수소침식저항성의 차를 알 수 있다.

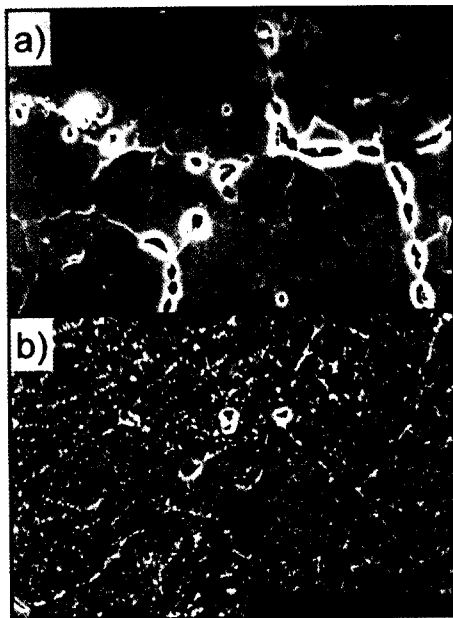


Fig. 10 Scanning electron micrographs showing the methan bubbles on the austenite grain boundary after the exposure to 600℃ for 3,000h under hydrogen pressure 450kgf/cm²
 a) 2.25Cr-1Mo steel
 b) 3Cr-1Mo-0.25V-Ti-B steel

수소침식의 특징으로는, ①인장강도, 연성, 인성 등의 현저한 저하, ②수소취성과는 달리 탈수소 처리에 의해서도 회복 되지 않는 비가역적 영구 손상, ③성장 가능한 기포의 형성까지 일정한 잠복기(incubation

period)를 필요로 하는 등의 특징을 들 수 있다.

수소침식 반응은 일반적으로 ①온도, ②수소분압⁴⁰⁾, ③응력^{41,42)}, ④고용탄소의 농도^{43,44)}, ⑤탄화물의 열역학적 안정성⁴⁴⁾, ⑥합금성분⁴⁾, ⑦열처리조건⁴⁵⁾ 등에 크게 좌우되며, 그의 ⑧냉간가공의 정도 등도 영향을 미친다. 그러나 ①, ②, ③은 사용조건에 의해 야기되는 환경요인이며, ⑧은 제작상에 발생하는 문제이므로 야금학적으로 제어가 가능한 요인은 ④~⑦항에 주로 의존한다. 그러나 ④~⑦항은 상호 유기적 관련을 가지며 본질적으로 C의 활동도에 귀결되는 인자들이다. 예를 들면, 열처리조건의 경우 tempering(또는 PWHT)조건이 고온 장시간 일수록 수소침식 저항성이 증가한다. 이는 고온 장시간의 tempering에 의해 열역학적으로 보다 안정한 탄화물이 생성되기 때문이다. 그러나 고온 장시간의 tempering은 기지의 강도 저하라는 부정적인 요인으로도 작용하므로 반드시 유용하다고는 할 수 없다. 합금원소의 영향으로서는 수소침식 저항성을 증대하는 합금원소로서 Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Zr 등을 들 수 있다⁴⁶⁾. 이들 원소들은 모두 강 중에서 C와 강한 친화력을 가지므로 열역학적으로 불안정한 Fe₃C, M₇C₃ 등의 생성을 억제함과 동시에 안정한 M₂₃C₆, M₆C의 생성을 촉진하여 고용 C의 활동도를 감소시켜 메탄가스 생성반응 자체를 억제한다. 특히 V, Nb, Ti 등은 열역학적으로 극히 안정한 탄화물을 형성하여 수소침식을 억제할 뿐만 아니라, 이러한 탄화물들은 일반적으로 성장속도가 느려 입내에 미세하게 분포함으로써 고온강도의 상승에도 크게 기여하므로 유용한 합금원소이다. 이상의 설명과 같이 수소침식 저항성은 탄화물의 안정성과 불가분의 관계에 있음을 알 수 있다. 이와 반대로 C^{43,44)}, N⁴⁷⁾, Ni⁴⁴⁾, Cu^{48,49)}, Si²¹⁾ 등은 강 중에서 C와 척력을 가지므로 C의 활동도를 증가시켜 수소침식을 촉진한다. 그 외 불순물원소의 경우 T. Sakai 등⁴⁹⁾에 의하면 P, As는 수소침식 저항성을 증대 시키며 Sn, Sb는 감소시키는 경향을 나타낸다. 그 이유로서 이들 원소는 모두 C와 강 중에서 척력을 가지나 입계편석의 경향이 강한 P, As는 기포가 형성되기 쉬운 입계에 우선적으로 편석하여 C의 입계편석을 억제하게 되어, 그 결과 입계에 methane 기포가 형성되는 것을 억제하기 때문이며, Sn, Sb는 이와 반대의 효과에 의해 수소침식을 촉진하는 것으로 설명하고 있다. 또 퀴칭성 개선의 목적으로 첨가된 B는 M₂₃C₆의 생성을 촉진하여 수소침식 저항성을 증대시킨다는 결과도 보고되어 있다⁴⁷⁾.

한편, 김동진 등^{50,51)}의 autoclave를 이용한 3Cr-1Mo-V 강의 수소침식연구에 의하면, 600℃, 450kgf/cm²의 수소분위기에서 유지할 경우 모재에서

는 Fig. 11에 나타난 것과 같이 300 시간까지 기계적 성질의 변화가 거의 없었으나, 용접부에서는 현저한 기계적 성질의 열화가 관찰되었다. 이러한 현상은 용융경계부에서 가장 현저하며, 용접금속, HAZ의 순으로 기계적 성질의 열화가 적게 발생하나 모두 모재에 비해서는 현저히 빠른 수소침식의 경향을 나타내었다. 또 용접후열처리의 영향에 대해서는 열처리를 실시한 쪽이 열처리를 실시하지 않은 시편에 비해 현저히 수소침식저항성이 개선되는 것으로 나타났다. 한편, 동일 강종에 대한 김병훈 등^{52,53)}의 재현용접열영향부의 수소침식시험 결과, 전술한 실용접부 시험결과와 동일한 경향의 결과가 얻어졌다. 전해분리추출잔사의 X선 회절 시험에서 용접금속, HAZ, 용융경계부의 순으로 열역학적으로 불안정한 M_7C_3 type 탄화물의 상대 회절강도 비가 높아 수소침식의 정도가 용접부의 열적 불안정성에 따른 탄화물형성 특성과 밀접한 연관성을 가지고 있음을 시사하였다.

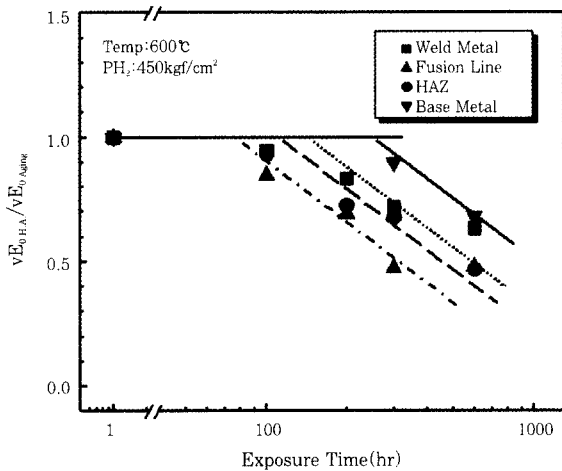


Fig. 11 Hydrogen attack susceptibility ($vE_{0,H.A.} / vE_{0,Aging}$) of 3Cr-1Mo-V Steel weld joint and base metal. $vE_{0,H.A.}$: exposed to hydrogen at 600°C under 450kgf/cm² and $vE_{0,Aging}$: exposed to air at 600°C

이상의 설명에서와 같이 지금까지 이 분야의 연구는 소재에 관한 연구가 주류를 이루어 왔으나, 향후 고온 강도 및 수소침식저항성 양면에서 실질적으로 압력용기의 성능을 올리는 용접부의 특성을 고려한 소재개발과 우수한 용접재료 및 용접프로세스의 개발에 더욱 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

또 Shewmon, Chuang 등의 많은 연구그룹에^{54~59)} 의해 수소침식에 있어서의 메탄기포의 생성과 성장에 관한 뛰어난 model이 제안 되어 속도론적인 해석에 의한 접근이 가능케 되었다. 그러나 여기에는 모두 경계조건 및 재료상수에 많은 비약과 가정이 포함되어

있어 사실상 정확한 계산이 극히 어렵다고 할 수 있다. 따라서 향후 현장의 관련자들이 손쉽게 사용할 수 있는, 압력용기의 수소침식에 따른 잔여 수명평가와 용접부를 포함한 미사용 압력용기의 수소침식 한계조건의 설정에 응용이 가능한 model의 제시에 많은 연구가 요망된다.

3.2.2 템퍼취화와 수소취화(Hydrogen Embrittlement)의 상호 관계

강종의 수소에 의한 취화현상은 그 중요성으로 말미암아 방대한 연구가 이루어져 왔다. 그러나 상온에서도 가능할 정도의 빠른 확산속도와 분석자체의 어려움으로 지금까지도 정확한 취화기구에 대해서는 많은 논의의 여지가 남아 있다.

강 종의 수소에 의한 취화를 현상론적으로 분류하면⁶⁰⁾, ① -150~+100°C의 범위에서의 연성저하 현상, ② 지연파괴(delayed fracture), ③ 고용수소와 전위와의 상호작용에 의한 연화현상, ④ 원자의 결합력을 약화시켜 연성파괴로부터 취성파괴로 파괴형태를 천이시키는 파괴 mode의 변화 등을 들 수 있다. 그러나 이러한 수소에 의한 취화는 3.2.1의 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 연구과제로 되어 있다.

Cabrel 등⁶¹⁾에 의해 템퍼취화에 관한 연구가 시작된 이래 수소취화와 템퍼취화간의 상호 관련에 관한 연구는 McMahon^{62,63)}, Viswanathan⁶⁴⁾ 등이 HY-130, AISI 4340 등의 고강도강에서 양 취화기구간의 상호 관련성을 시사하면서 본격화 되기 시작하였다. 그 후 수축압력용기용 강에 대한 관심의 증가에 따라 이 분야의 연구도 활발해졌다. 그 중 일본 압력용기연구회(JPVRC)에 의한 0.5~9%Cr-Mo강에 대한 계통적인 연구⁶⁵⁾는 이 분야의 연구에 크게 참고가 될 것으로 기대된다. JPVRC 연구그룹의 결과에 의하면, Cr-Mo강 중에서 템퍼취화의 정도가 큰 2¼~3Cr-1Mo강에서는 템퍼취화와 수소취화간에 명료한 상호관련을 가지고 있으나, 그 외의 템퍼취화의 정도가 작은 Cr-Mo강에서는 명료한 상호관련성이 나타나지 않았다. Tempering 처리에 의해 천이온도가 상승할수록 수소의 확산계수가 작아짐과 동시에 수소의 흡장량은 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 tempering 처리에 의해 수소의 trap site가 증가하기 때문으로 생각 된다. 그러나 tempering에 의한 수소 trap site의 증가가 천이온도의 상승에 직접 영향을 미

치는 불순물 원자의 거동과 본질적인 관련을 가진다고 보기는 어렵고, 단지 tempering 처리에 의해 변화하는 재료인자 (예를 들면 석출물 등)에 의해 지배되는 것으로 보는 것이 보다 타당할 것으로 생각 되어진다.

이상에서와 같이 템퍼취화량과 수소취화량의 정량적 분리, 입계석출 등과 같은 재료적인 타인자의 제거 등 실험상의 난제로 말미암아 두 취화기구 간의 synergistic한 상호 상관관계에 대한 정확한 mechanism의 규명에 있어서는 아직 불명한 점이 많으나, 입계편석원소가 수소의 확산, 분포거동에 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.

3.2.3 내면 Stainless강 Cladding 층의 수소유기박리 (Hydrogen Induced Disbonding)

고온 고압에서 사용되는 압력 용기의 경우 사용 분위기에 따라 내식성의 확보를 위해 일반적으로 용기 내면에 austenite계 stainless강 또는 Ni-base alloy를 overlay 용접에 의해 cladding하여 사용된다. 그러나 고온 고압의 수소 분위기에서 사용한 후 상온으로 shut-down하여 수~수십 시간 경과하면 overlay 용접금속과 모재의 경계부를 따라 경계면에 평행한 파괴, 즉 disbonding이 발생하는 경우가 있어, 문제가 되고 있다.

Cr-Mo계 (bainite)의 모재와 austenite계 overlay 용접금속간의 경계부는 bcc와 fcc의 결정 구조가 다른 이종재료의 복합체이므로 경계부에는 필연적으로 다음과 같은 특징적 현상의 발생이 예상된다.

- ① Austenite/bainite 양자의 열팽창 계수의 차에 기인하는 잔류 응력의 발생.
- ② 양자간의 현저한 수소용해도의 차에 기인하는 수소의 집적이 발생⁶⁶⁾. 특히 모재부는 수소 용해도의 온도의존성이 크므로 shut-down시 온도 저하에 따라 overlay층의 경계부에 다량의 수소집적을 유발한다. 경계부의 수소 집적은 모재의 두께가 두꺼울수록, 수소분위기 중의 유지 온도가 높을수록 증가한다. 또 용접시 입열과다 등으로 경계부에 탄화물이 다량 석출할 경우, 보다 많은 수소 trap site의 제공으로 수소집적은 증가한다.
- ③ C와 강한 친화력을 가진 Cr의 함유량의 차로 인해, 열처리 시 모재의 C가 확산 이동하여 경계부에 Cr탄화물을 형성⁶⁷⁾. 이러한 석출탄화물은 수소의 trap

site작용을 하므로 수소 집적을 증가 시킬 가능성이 있다.

Fig. 12은 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 大西敬三 등⁶⁸⁾의 광범위한 연구결과 overlay 용접 및 그 후열처리 (PWHT) 시 경계면에서의 재료열화가 shut-down시 조업 중 확산 침입한 수소의 조장에 의해 잔류응력의 작용으로 파괴되는 일종의 수소에 의한 지연파괴 (delayed fracture)현상으로 결론 지었다. 여기서 재

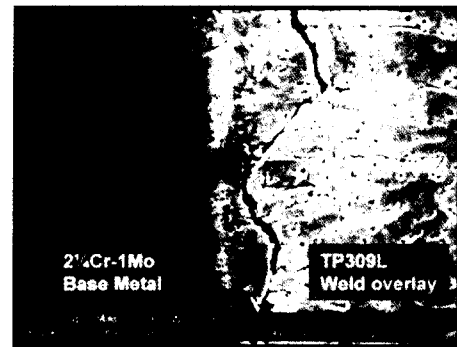


Fig. 12 Typical appearance of hydrogen-induced disbonding

료의 열화라 함은 용접금속의 응고 시 overlay와 모재의 경계에 조대한 결정립이 형성되고, 이 조대결정의 입계에 용접후열처리(PWHT) 시 상기 ③ 등의 이유로 Cr 탄화물이 석출되는 것을 말한다. 이렇게 재료적으로 열화된 경계층에 상기 ②와 같은 기구에 의해 확산집적된 수소가 모재/탄화물 또는 austenite/bainite 등의 이상(二相)계면에 trap되어 수소취화감수성을 증가 시키므로 파괴는 이 경계층에 집중된다. 그러나 경계면에 재료적 열화 및 수소의 집적이 발생하더라도 직접 파괴를 유발하는 응력이 작용하지 않으면 파괴에 달할 수 없다. fcc/bcc 계면에 존재 가능한 잔류응력으로서의 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

- ㉠ 내압에 의한 hoop-stress
- ㉡ 운전 중의 열이력에 기인하는 열응력
- ㉢ 압력용기 제작시에 도입된 잔류응력
- ㉣ 과포화 고용수소의 분자화에 의한 고압수소 가스에 의한 응력

이상에서 Watanabe 등⁶⁹⁾의 유한요소법에 의한 열응력 해석 결과, ㉠~㉣은 극히 작거나 주로 경계부에 평행한 방향의 응력이므로 disbonding의 직접적인 요인이 되는 수직 방향의 응력은 무시할 수 있는 정도의

값이라고 보고하였다. 그러나, 그 후 새로이 overlay 부의 잔류응력을 실측한 결과, 1st layer의 경우 14~21 kgf/mm², 2nd layer의 경우 항복점 이상 (35kgf/mm²)에 달하는 상당량의 수직방향 잔류응력이 실험적으로 확인되어 상기 항목 중 ㉔은 disbonding의 한 요인으로 작용할 수 있음을 시사하였다⁷⁰⁾. 즉, 이 정도의 잔류응력은 건전한 용접부일 경우는 균열발생 및 진전의 직접적인 원인이 되기 어려우나, 수소의 존재하에서는 disbonding의 원인으로 배재할 수 없다. 뿐만 아니라 Watanabe 등⁶⁹⁾에 의하면 용접부의 응력 확대계수 측정결과로부터 계산한 결과, 수소에 의한 조장 없이도 1.42~3.2mm의 균열이 존재하면 균열의 전파에는 충분한 응력으로 작용할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 마지막으로 상기 ㉔의 경우, 고용수소는 주로 개재물 또는 석출물/matrix의 계면에 존재하는 micro void나 용접결합부에서 분자상으로 변화하여 micro void내의 수소 gas압을 급격히 증가 시킴으로서 균열발생의 원인으로 작용한다. 이 micro void의 내압은 보고된 연구^{71,72)} 의하면, 수 100에서 수 1000 기압에 달하므로 ㉔의 잔류응력과 합치하여 disbonding을 발생시키는 중요한 한 요인이 된다. Fig. 13은 이상에서 설명한 disbonding의 발생에 관여하는 요인들을 도식적으로 정리한 것이다⁶⁸⁾.

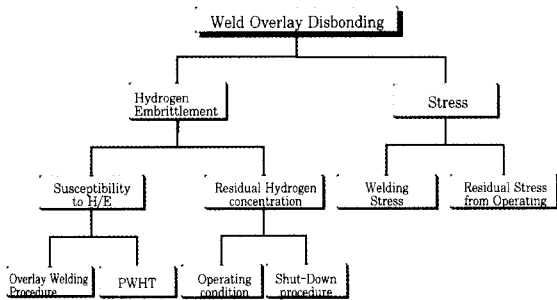


Fig. 13 The factors related to weld overlay disbonding⁷²⁾

이러한 disbonding의 원인적 관점으로부터 disbonding의 억제를 위한 많은 연구가 진행 또는 이미 보고되어⁷³⁾ 많은 개선이 이루어졌다. 이중 몇 가지를 들면 다음과 같다.

㉔ 용접법 및 용접조건 개선: 가장 널리 사용되는 방법으로 welding parameter의 조절에 의해 disbonding의 균열전파 경로가 되는 경계층의 조대 austenite 결정립의 생성을 억제⁷⁴⁾하거나, 용접금속의 모재에 의한 dilution의 정도를 조절하여 Cr 탄화물의 석출을 억제⁷⁵⁻⁷⁷⁾하는 등 용접조건 개선 방안이 보고되어 있다. 조대 austenite 결정립의 생성을 억제하기 위한 구체적인 방법으로는 대입열 고속용접에 의

해 경계층에 martensite를 생성시키거나 적당량의 (δ-ferrite를 생성시켜 용접금속의 응고시 조대정의 생성을 억제하는 방안이 적극적으로 이용되고 있다. 최근 강정윤 등⁷⁸⁾의 3Cr-1Mo-V강의 모재에 TP309L 스테인리스강을 전류범위 1200~2200A, 용접속도 10~40cm/min의 광범위한 용접 조건으로 overlay 용접한 시편에 대하여 미세조직과 disbonding의 상관관계를 조사한 연구결과에 따르면, 비교적 고속의 용접 조건에서 경계층의 반응용역에 martensite가 생성되어 disbonding 균열전파의 경로가 되는 조대 austenite 결정립의 생성이 억제됨으로써 disbonding 저항성이 현저히 개선됨을 시사하였다.

한편 welding process⁷⁴⁾에 의한 개선으로는 종래의 아크에 의해 발열하는 SAW(Submerged Arc Welding)를 대체하여 slag의 joule열에 의한 ESW(Electro Slag Welding) 등을 채용함으로써 용접금속의 dilution이 보다 감소하고 비드의 smoothness가 증가하는 등의 결과가 보고되어 있다. 또, disbonding이 발생하기 쉬운 용접 겹침부의 최소화를 위해 150mm 이상의 광폭 overlay 용접기술이 이미 상용화되어 있는 등 이 분야에서는 괄목할만한 발전을 거듭해 disbonding의 억제에 큰 효과를 거두고 있다.

㉕ PWHT의 온도 및 시간을 가능한 범위내에서 최적화하여 Cr 탄화물의 생성을 억제⁷⁷⁾: 이는 인성, 강도 등의 다른 기계적 성질에 영향을 미치므로 신중한 검토가 필요하다.

㉖ 조업조건 개선: 모재/overlay 계면의 수소집적은 냉각 속도와 밀접한 관계를 가지므로 충분히 평형 상태를 유지할 정도의 서냉조건에서는 disbonding이 발생하지 않는다. 따라서 운전 후 수소의 확산제거 및 잔류응력의 최소화를 위하여 되도록 서냉하거나 상온으로 냉각되기 전 적절한 온도에서 탈수소처리한 후 shut-down함으로써 disbonding을 억제한다.

㉗ Si 및 불순물 원소의 저감⁷⁴⁾: Disbonding에 미치는 합금원소의 영향을 조사한 결과 용접금속내의 Si 함량의 증가가 악영향을 미치므로 Si을 0.4% 이하로 억제할 필요가 있다.

현실적으로 disbonding 현상은 압력용기 사용자측에 큰 관심사로 되어 있어 압력용기 제작시 대부분의 경우에 overlay 용접부의 disbonding 특성에 대한 검증을 요구하고 있으며, 이에 부응해 연구자 개개인에 의해 임의로 수행되던 disbonding 시험이 1996년 ASTM Standard Practice G146-96으로 정식으로 규격화되기에 이르렀다.

4. 결 언

압력용기용강 중에서 특히 기술측면의 진보가 빠른 Cr-Mo계 압력용기용 강 기술개발 동향과 문제점에 대하여 간략히 해설하였다.

중질유분해, 증유 직접탈황, 석탄액화 등 hydrogenation 프로세스에 사용되는 압력용기용강의 플랜트 효율향상을 위한 고온 고압 대형화는 고온강도 문제, 수소문제, 부식성환경, 極厚肉化, 템퍼취화, 수소취화 등 재료에서 발생 가능한 대다수의 중요한 소재문제를 거의 동시에 파생시키는 가혹한 환경하에서 사용되고 있으며, 이러한 재료문제는 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 넓고 깊은 소재적 측면의 기본지식을 필요로 하는 분야임은 두말할 나위가 없다. 특히 용접분야의 경우 전체 압력용기 제작비용의 절반 이상을 차지할 정도로 중요한 위치를 점하고 있으므로 향후 이 분야의 약진적인 연구가 기대된다.

고온 고압 뿐만 아니라 수소분위기라고 하는 매우 접근하기 어려운 실험실적인 여건 때문에, 국내에서의 연구는 극히 미진한 실정이나, 본론에서 언급한 바와 같이, 어느 정도의 기초적인 연구성과가 얻어지고 있음은 실로 다행한 일이라고 할 수 있겠다. 덧붙여서, 본고가 이 분야에 관련하고 있거나 관심을 가지고 있는 연구자 및 기술자들에게 조금이나마 reference source의 역할이 되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. 阿部信彦 : 鐵と鋼, 65(1979), p.798
2. W.F.Bland et al. : Petroleum Proc. Handbook, McGraw-Hill, New York, 1967
3. 김종오, 정인철, 송근호 : 대한용접학회지 제16권 제4호 (1998), p.19
4. 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
5. 石黒 徹 : 鐵と鋼, Vol.73(1987), p.34-40
6. W.E.Erwin and J.G.Kerr : Welding Research Council Bulletin No. 275(1982)
7. G.S.Sangdahl and M.Semchysen, Eds. : "Application of 2.25Cr-1Mo steel for Thick-wall Pressure Vessels", ASTM STP 755(1980)
8. 坂部 孜 et al. : 鐵と鋼, Vol.70(1984), p.299
9. 神谷佳男 : 鐵と鋼, Vol.71(1985), p.157
10. 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)
11. 김정태, 지병하, 김동진 : "수소첨가 반응기용 극후 2.25Cr-1Mo 단강의 미세조직과 기계적 성질", 제9회 재료강도 심포지움(1995), p.225~237
12. 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
13. 김동진, 김병훈 : "3Cr-1Mo-V강의 강도 및 인성에 미치는 열처리조건의 영향" 대한금속학회 춘계학술대회(1997), p.31
14. 김병훈, 김동진, 공병욱 : "3Cr-1Mo-V강의 기계적 성질에 미치는 미세조직의 영향", 대한금속학회 춘계학술대회(1998), p.103
15. 김동진, 강정윤, 박화순 : "SAW에 의한 3Cr-1Mo-V강 용접부의 미세조직 및 기계적 성질", 대한용접학회 춘계학술대회(1998), p.112~114
16. 김동진, 강정윤, 박화순 : "압력용기용 3Cr-1Mo Base강 용접부의 기계적 성질 및 균열감수성에 관한 검토", 대한용접학회 춘계학술대회(1998), p.301~302
17. 공병욱, 김민수 : "2.25Cr-1Mo-0.25V강에서 M-A Constituent가 기계적 성질에 미치는 영향", 대한금속학회 춘계학술대회(1998), p. 223
18. API Publication 941, 3th Ed., Refining Dept.(1983)
19. J.Z.Briggs and T.O.Parker : Climax Molybdenum Company(1982), p.22
20. 池 秉河 et al. : 鐵と鋼, Vol.78(1992) p.798
21. 石黒 徹, 大西敬三, 渡邊十郎 : 鐵と鋼, Vol.71(1985), p.986
22. T.Tsuchiyama et al. : Proc. 12th Int. Forgemasters Meeting, Vol.1, Chicago(1994)
23. 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
24. Y.Murakami, T.Nomura and J.Watanabe : ASTM STP 755(1982), p.383
25. C. D. Buscemi et al. : J. Eng. Mat. Tech., 113(7) (1991), p.329
26. J.Yu and C.J.McMahon, Jr. : Met. Trans. 11A(1980), p.277
27. ibid : p.291
28. H.Mabuchi : Trans. ISIJ, Vol.12(1982), p.967
29. T. Inoue et al. : "Proc. of 6th Int. Conf. on strength of metals and Alloys," Australia, Vol.2(1982), p.818
30. J.Watanabe et al. : "29th Annual Petroleum Mech. Eng. Conf.", Dallas, ASME(1974)
31. M.Kohno et al. : ASTM STP 755(1982), p.208
32. 공병욱, 김정태 : "2.25Cr-1Mo강의 뜨임취화에 미치는 장시간 등온시효의 효과" 대한금속학회, Vol.37-3(1999), p.281~287.
33. J.Nutting et al., Eds. : "Clean Steel, Super Clean Steel" EPRI(1995)
34. R.Kar and J.Todd : ASTM STP 755, p.228
35. S.Sato et al. : ASTM STP 755, p.363

36. 지병하 등 : 한국중공업 기술연구원 연구과제 중간보고서(1999)
 37. 高野正意 et al. : 熱處理 Vol.26, No.5(1987), p.326
 38. F.Vitovec : "Current Solution to Hydrogen Problems in Steel", ASM(1982), p.236-241
 39. D.M.Allen-Booth and J.Hewitt. : Acta Metallurgica, 22(1974), p.171-175
 40. P.G.Shewmon et al. : Scr. Metall, Vol 14, No.5(1980), p.545
 41. 横川清志, 福山誠司, 工藤清勝 : 日本金屬學會誌, Vol.46(1982), p.1009
 42. D.Elizer : Journal of Materials science, Vol.16, No.11(1981), p.2962
 43. 千葉隆一 : 鐵と鋼, Vol.67(1981), S645
 44. 高瀬 磐雄, 正岡 功, 池田伸三, 桐原誠信 : 鐵と鋼, Vol.65(1979), S929
 45. M.Mitsuno, K.Yamato and T.Saitoh : MPC-18, Ed. by M.Semchysheh
 46. T.Sakai et al. : 鐵と鋼, Vol.66(1980), p.372
 47. 節田隆弘 et al. : 鐵と鋼, Vol.73(1987), p.1778
 48. R.Wiswanathan: [Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components] ASM Int., p.356
 49. T.Sakai and H.Kaji : 鐵と鋼, 66(1980), p.1133
 50. 김동진, 김병훈, 강정운, 박화순 : "SAW에 의한 3Cr-1Mo-V 강 용접부의 수소침식에 관한 연구", 대한용접학회 춘계학술대회(1998), p.115~117
 51. 김동진, 김병훈, 강정운, 박화순 : "재현 열사이클 시험에 의한 3Cr-1Mo-V강 용접열영향부의 수소침식에 관한 연구", 대한용접학회 추계학술대회(1998), p.295~297
 52. 김병훈, 김동진, 김정태 : "압력용기용 Cr-Mo강 재현 HAZ부의 수소침식 저항성에 관한 연구", 대한금속학회 추계학술대회(1999), p.110
 53. 김병훈, 김동진, 김정태 : "수소화분해 반응기용3CrMoV강 용접부의 수소 침식에 미치는 탄화물거동" 대한용접학회 춘계학술대회(1999), p.35~38
 54. P.G.Shewmon et al. : Met. Trans., 7A(1976), p.279
 55. R.Raj and M.F.Ashby : Acta. Met., Vol 23(1975), p.653
 56. G.Sundararajan and P.G.Shewmon : Metall Trans., 12A(1981), p.1761
 57. T.J.Chuang et al. : Acta Metall., 27(1979), p.265
 58. T.Sakai : 鐵と鋼, Vol.64(1978), p.430
 59. T.Sakai : 鐵と鋼, Vol.71(1985), p.1017
 60. C.G.Interrante : "Basic Aspect of the Problems of Hydrogen in Steel", ASM(1982), p.3-17
 61. U.Q.Cabrel, A.Hache and A.Constant : C.R. Acad. Sci., Paris, Vol.260(1965), p.6887
 62. K.Yoshino and C.J.McMahon,Jr. : Met. Trans. Vol.5(1974), p.363
 63. C.L.Briant, H.C.Feng and C.J.McMahon,Jr. : Met. Trans. Vol.9A(1978), p.625
 64. R.Viswanathan and S.J.Hudak : Met. Trans., Vol.8A(1977), p.1933
 65. 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]
 66. T.Fujii et al. : "A Safety Analysis on Overlay Disbonding of Pressure Vessels for Hydrogen Service", ASM(1982), p.361-368
 67. R.Blondeau et al. : "Contribution to a Solution to the Disbonding Problem", ASM(1982), p.356-360
 68. 大西敬三 : 日本溶接學會誌, Vol.54, No.3(1985), p.154-163
 69. 渡邊 池本 : 壓力技術, 9.No.5(1970), p.2471
 70. J.Watanabe et al. : NACE Int. Corrosion Conf., Paper No.104(1977)
 71. D.M.Allen Booth and J.Hewitt. : "Mathematical Model describing the Effect of Microvoids upon the Diffusion of hydrogen in Iron and Steel" Acta metallurgica, 22(1974), p.171-175
 72. F.Kazincy : Acta Metallurgica, 7(1959), p.525
 73. R.Wiswanathan: [Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components] ASM Int. p.371
 74. S.Nakano et al. : Tech. Rep. of Kawasaki steel Corp.,(1981)
 75. J.Watanabe et al. : JHPI, Vol.18, No.5(1980), p.31
 76. ibid : p.39
 77. ibid : p.47
 78. 강정운, 박화순 : "압력용기용 3Cr-1Mo강의 용접성에 관한 연구 최종보고서", 부산대학교 정밀정형 및 금형가공 연구소(1998)
 79. N.Morishige, R.kune and H.Okabayshi : Trans, Japan Weld. Soc., Vol.16, No.1(1985), p.12-18



- 지병하(池秉河)
- 1959년생
- 한국중공업 기술연구원 소재개발연구실
- 합금설계, 재료손상 및 수명평가, 용접야금
- e-mail : ifm97@hanjung.co.kr



- 김정태(金廷泰)
- 1957년생
- 한국중공업 기술연구원 소재개발연구실
- 발전용 소재 개발 및 평가, 철강 정련 및 조괴
- e-mail : h107527@hanjung.co.kr



- 박화순(朴和淳)
- 1955년생
- 부경대학교 재료공학부
- 용융용접 야금 및 열원의 응용에 의한 표면개질분야
- e-mail : parkhs@pknu.ac.kr