

## 제작 : 압력용기용강 및 그 특성

# Cr-Mo계 압력용기 강 용접부의 금속학적 고려 사항

김 광 수 · 노 기 식

## Considerations in Welding for the Cr-Mo Type Steel Pressure Vessels

Gwangsoo Kim and Gisik Rho

### 1. 소 개

압력용기는 고온 고압하에서 장시간 사용되어야 하며 파손시에는 대형사고로 이어지므로 제조 및 사용에 따른 각별한 운용기술의 확보가 중요하다. 대부분의 압력용기는 그 특성상 제조시에 용접공정이 핵심 생산 기술로 적용되고 있으며, 사용되는 재료로는 주로 고온, 고압에 견딜수 있는 내열재료를 기본으로 하고, 철강 재료가 가장 광범위하게 활용되고 있다. 최근 들어서는 철강재로 뿐아니라 고강도 알루미늄합금, 티타늄합금 및 지르코늄 합금 등도 사용되지만 아직까지는 비교적 사용실적이 많은 철강재료가 그 주류를 이루고 있다. 철강재료중에서는 저합금강, 고크롬강, 스텐레스계 합금 및 고합금강 등이 사용되고 있으며 이들 재료는 사용하는 온도, 응력조건 및 환경에 따라 사용분야가 다르게 된다. 그럼 1은 압력용기 제작에 사용되는 내열강의 용도 및 온도별 사용범위에 대하여 나타낸다.

이러한 다양한 재료중에서도 현재 산업분야에 가장 많이 활용되는 소재는 Cr과 Mo을 주성분으로 하여 페라이트 기지를 구성하는 Cr-Mo계의 저합금강이라 할 수 있고 여기에 고온 강도를 향상시키기 위한 목적으로 첨가 원소인 Ni, V, W Nb, Ti 등을 소량 포함하고 있다. 또한 Cr-Mo계의 저합금강은 강도가 우수할 뿐만 아니라 내식성, 내수소성, 내산화성 및 내열성이 우수하여 가장 많이 사용되고 있다. 표 1은 압력용기로 사용되는 Cr-Mo계 열간압연 강재의 종류와 그 화학성분을 나타냈다. 표에서 보는 바와 같이 Cr-Mo계 강은 대부분 탄소강에 0.5~1.0%의 Mo을 첨가하여 고온강도를 향상시키고자 개발된 이후, Mo강의 특성을 방지하고 고온산화성을 증가시키기 위하여 Cr을

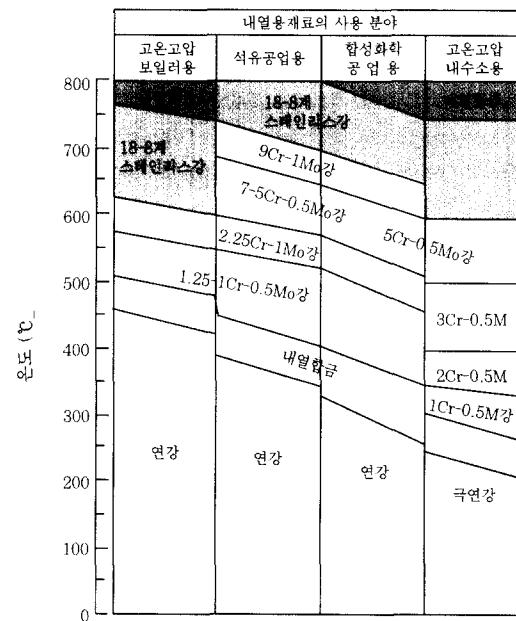


Fig. 1 압력용기 제작에 사용되는 내열강의 용도 및 온도별 사용범위

첨가하게 되었고, Cr의 함량을 0.5, 1.0, 1.25, 2.25, 3.0, 5.0, 9.0%로 순차적으로 증가하게 되었다. 이 강재는 특히 합금원소에 의한 뿐만 아니라 미세조직 및 결정립의 크기에 강도를 크게 달리하기 때문에 결정립과 미세조직을 조절하기 위하여 어닐링 또는 퀸팅-템퍼링하여 사용하게 된다. 합금원소첨가에 따른 강의 특성을 살펴보면 다음과 같다.

- Mo : Mo은 Cr과 더불어 페라이트 형성 원소로서 상태도 상에서 오스테나이트 영역을 좁히게 되고 Mo의 고용에 의하여 페라이트 기지를 강화한다. 또한 Mo은 다른 합금원소에 비하여 소량 첨가하여도 크리프 강도를 크게 증가시키는데 이는 Mo이 고용강화 뿐 아니라 강중의 탄소와 결합하여 탄화물을 형성하므로

Table 1 Cr-Mo계 열간 압연강재의 종류와 화학조성

| 강 종                                  | ASTM규격                  | 화 학 조 성 (wt.%) |           |           |        |        |           |           |           |       |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------|-----------|-----------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-------|
|                                      |                         | C              | Si        | Mn        | P      | S      | Mo        | Cr        | Ni        | V     |
| 1/2Cr-1/2Mo                          | A387 Grade2<br>C1.1 & 2 | ≤0.12          | 0.15/0.30 | 0.55/0.30 | ≤0.035 | ≤0.040 | 0.45/0.60 | 0.50/0.80 | -         | -     |
| 1Cr-1/2Mo                            | A387 G12<br>C1.1 & 2    | ≤0.17          | 0.15/0.30 | 0.40/0.65 | ≤0.035 | ≤0.040 | 0.45/0.60 | 0.80/1.15 | -         | -     |
| 1/4Cr-1/2Mo                          | A387 G11<br>C1.1 & 2    | ≤0.17          | 0.15/0.80 | 0.40/0.65 | ≤0.035 | ≤0.040 | 0.45/0.65 | 1.00/1.50 | -         | -     |
| 2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Cr-1Mo | A387 G22<br>C1.1 & 2    | ≤0.15          | ≤0.5      | 0.30/0.60 | ≤0.035 | ≤0.035 | 0.90/1.10 | 2.00/2.50 | -         | -     |
|                                      | A542<br>C1.1, 2, 3, 4   | ≤0.15          | ≤0.50     | 0.30/0.60 | ≤0.035 | ≤0.035 | 0.90/1.10 | 2.00/2.50 | -         | -     |
| 3Cr-1Mo                              | A387 G.21<br>C1.1 & 2   | ≤0.15          | ≤0.50     | 0.30/0.60 | ≤0.035 | ≤0.035 | 0.90/1.10 | 2.75/3.25 | -         | -     |
| 5Cr-1/2Mo                            | A387 G.5<br>C1.1 & 2    | ≤0.15          | ≤0.50     | 0.30/0.60 | ≤0.040 | ≤0.030 | 0.45/0.45 | 4.00/6.00 | -         | -     |
| 7Cr-1/2Mo                            | A182 F7                 | ≤0.15          | 0.50/1.00 | 0.30/0.60 | ≤0.030 | ≤0.030 | 0.44/0.65 | 6.0/8.0   | -         | -     |
| 9Cr-1Mo                              | A182 F9                 | ≤0.15          | 0.50/1.00 | 0.30/0.60 | ≤0.030 | ≤0.030 | 0.90/1.10 | 8.0/10/0  | -         | -     |
| Ni-Cr-Mo-V                           | A508 C1.1               | ≤0.35          | 0.15/0.40 | 0.40/1.05 | ≤0.025 | ≤0.025 | ≤0.10     | ≤0.25     | ≤0.40     | ≤0.05 |
|                                      | C1.1a                   | ≤0.30          | 0.15/0.35 | 0.70/1.35 | "      | "      | "         | "         | "         | "     |
|                                      | C1.2                    | ≤0.27          | 0.15/0.40 | 0.50/1.00 | "      | "      | 0.55/0.70 | 0.25/0.45 | 0.50/1.00 | "     |
|                                      | C1.2a                   | "              | "         | "         | "      | "      | "         | "         | "         | "     |
|                                      | C1.3                    | ≤0.15/0.25     | "         | 0.20/1.50 | "      | "      | 0.45/0.60 | ≤0.25     | 0.40/1.00 | "     |

서 고온강도를 높이기 때문이다. 한편 연속 냉각 변태 시에는 페얼라이트, 베이나이트 변태를 지연시키고 강의 퀸칭 경화 특성을 높인다. 텁퍼링시에는 텁퍼링 연화저항이 커진다. 퀸칭 조직의 연화는 주로 탄화물의 용접에 의한 탄화물사이의 평균간격이 커지기 때문이다. Mo은 탄화물의 용접을 지연시킬 뿐만 아니라, 시멘타이트 중의 Mo이 Mo<sub>2</sub>C형의 탄화물로 석출하여 재분포함으로써 연화저항이 커지는 것으로 알려져 있다. 또한 Mo은 Cr, Mn, Ni 등을 함유한 저합금강이 550~650°C에서 서냉하는 경우 P, S 등에 의하여 발생하는 텁퍼취성을 억제 시키는 효과를 갖는 것으로도 알려져 있다.<sup>1)</sup>

● Cr : Cr은 강한 페라이트 형성 원소로서 크리프 강도를 높이지만 본래의 첨가 목적은 고온에서의 산화성을 목적으로 하고 있다. Cr은 350°C 이상의 온도에서 텁퍼링 처리시 상당한 연화 저항을 가진다. 이것은 Cr의 탄화물 형성 특성이 강하기 때문이며 시멘타이트의 흑연화를 방지하는 성질이 있다. 주로 흑연화 현상은 고온환경에서 사용중에 시멘타이트가 구상화될 뿐 아니라 흑연으로 분리되어 석출되는 현상으로 기지중의

탄소함량이 줄어지기 때문에 강도가 줄어드는 원인이 되기도 한다.

● V : V은 Cr과 마찬가지로 페라이트 형성원소이며 탄화물 형성 특성 뿐만 아니라 Cr에 비하여 질화물 형성 특성도 강하다. 1% 이하의 양을 추가 하여도 퀸칭 경화 특성이 높아지지만 V이 첨가된 강을 텁퍼링하면 600°C정도에서 매우 미세한 탄화물이 석출되어 경도와 강도가 현저하게 높아지기 때문에 고합금 공구강이나 내열강의 경우에는 매우 유용한 합금 원소다. 소량의 V은 결정립을 미세하게 하는 효과가 있을 뿐만 아니라 인장강도를 상승시킨다. 그러나 용접금속중에 V이 첨가되면 대입열 용접시 열영향부의 인성이 저하되어 생기는 재열균열 민감도가 커지기 때문에 주의 하여야 한다.

● Ni : Ni은 강력한 오스테나이트 형성원소로서 첨가량이 증가하면 퀸칭하여도 잔류 오스테나이트가 존재하게 된다. 또한 Ni은 탄화물을 형성하지 않기 때문에 텁퍼링 연화 저항에는 큰 영향을 미치지 않으며, 페라이트와 페얼라이트강의 인성을 향상시키기 때문에 저온용재료 뿐만 아니라 고온에서의 인성이 요구되는

재료에 첨가하면 인성이 증대된다.

한편 압력용기 제조에 사용되는 Cr-Mo계 강은 용접 공정을 경험하게 되므로 위에서 언급된 합금성분의 영향과 더불어 용접공정이 공유하는 부분에 대한 검토가 필요하다. 따라서 다양한 소재와 이에 적용되는 용접 재료 및 용접공정에 대한 광범위한 이해가 요구되지만 그러한 여러 사항들에 대하여 모두 고찰하는 것은 많은 제약이 따른다. 본 강좌에서는 극히 일부분으로 압력용기 용접시 가장 많이 활용되는 용가재중 2.25Cr-1.0Mo 용접재를 사용한 용접부가 압력용기에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 용접 야금학적 현상만을 소개하고자 한다.

## 2. Cr-Mo계 압력용기의 용접 일반

압력용기의 용접에는 SMAW, SAW, GMAW, GTAW 및 ESW 등 대부분의 용융 용접공정이 적용되고 있다. 압력용기 용접은 일반 탄소강과는 달리 여러 가지 합금원소가 첨가되어 있기 때문에 용접부 특성은 용접공정, 용접재료, 열처리 등의 용접변수에 따라서 달라진다. 때문에 용접부의 강도나 인성 등이 용접변수에 따라 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 살펴보는 것이 중요하다. Cr-Mo계 강을 사용하여 용접에 의하여 만들어진 압력용기는 350°C 이상의 온도에서 사용되어지기 때문에 용접후 크리프 성질이 매우 중요하다. 그림 2는 각종 Cr-Mo계 강재의 크리프 강도를 나타내었다. 2.25Cr-1.0Mo 용가재를 사용하여 용접된 Cr-Mo계 강의 용접금속의 미세조직은 주로 베이나이트 조직을 나타낸다.

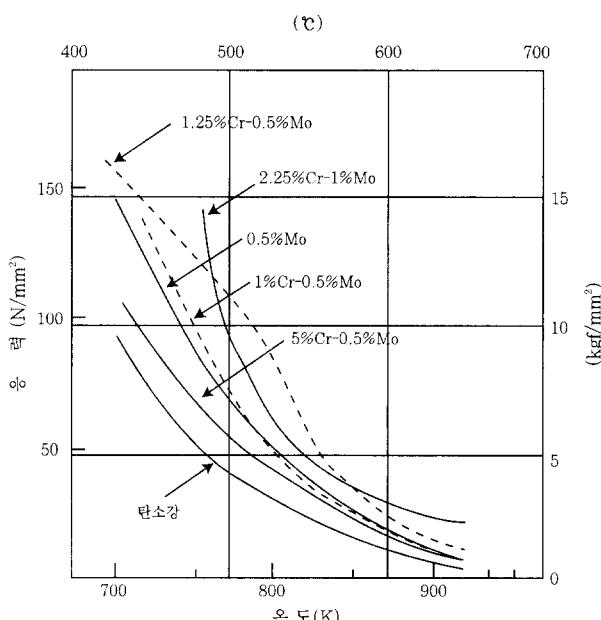


Fig. 2 Cr-Mo 강재의 크리프 강도

한편 압력용기는 대부분 후판으로 구성되어 있기 때문에 다층용접에 의한 경우에는 텁퍼링 베이나이트, 텁퍼링 마르텐사이트 그리고 아공석 페라이트 조직으로 나타난다. 용착금속 뿐 아니라 열영향부 역시 주목해야 할 부분이다. 2.25Cr-1.0Mo강의 열영향부는 대략 4부분으로 구성되어 진다.<sup>2)</sup> 조대 결정립(coarse grained)영역, 미세 결정립(refined grain)영역, 부분 변태(partial transformed)영역 그리고 임계영역으로 구분된다(subcritical region). 조대한 결정립 영역은 Ac3온도 이상으로 가열된 부분으로 결정립 성장이 주로 나타나는 영역이다. 이지역의 미세조직은 상부베이나이트나 텁퍼링된 마르텐사이트를 갖고 있기 때문에 크립성질의 큰 저하를 나타낸다. 미세 결정립영역은 Ac3온도 직상까지 가열되었던 부분으로 냉각하는 동안 미세한 오스테나이트로 변태하고 그 미세조직은 상부 베이나이트와 유사한 lath-like 부산물을 얻는다. 반면에 부분 변태영역에서는 Ac1과 Ac3온도 영역을 경험하면서 미세한 Mo<sub>2</sub>C(M<sub>2</sub>X)을 분해하게 되고 페라이트 기지에서 조대한 탄화물 성장을 포함한다. 끝으로 임계영역에서는 Ac1이하까지 온도가 이르게 되고 부분적으로 석출물 조대화가 이루어진다. 용접부에서 발생된 미세조직과 기계적 성질은 용가재와 모재의 화학성분, 용접공정, 플렉스 등의 특성 그리고 예열 및 후열처리를 포함하는 열처리 공정 등에 의존한다. 이러한 복잡한 미세조직의 형성은 용착금속과 열영향부의 저온균열, 열처리나 사용분위기중의 재열균열, 장시간의 사용에 따른 열영향부와 용접부의 취성 파괴와 크립취성 등의 문제를 나타낸다. 압력용기의 제작에 있어 2.25Cr-1.0Mo 용가재를 사용한 용접부에 대하여는 많은 연구가 진행되었다. 이를 살펴보면 Kluech와 Canonico<sup>3)</sup> 등은 탄소량에 따른 크리프 성질을 조사하였는데 탄소량이 증가함에 따라 크리프 성질이 향상되었다. 탄화물을 형성하는 합금원소중 일부, 예를 들면 V, Nb, Ti 등도 용접금속의 크립성질을 향상시키는 것으로 나타났다. Batte와 Murphy<sup>4)</sup>는 Nb과 Ti을 포함하는 용접봉을 사용하여 크립성질의 큰 향상을 얻은 것으로 나타났는데 그 이유로 Ti과 Nb의 용해가 M<sub>2</sub>X석출물의 안정화에 기여하여 미세한 M<sub>2</sub>X 석출물이 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>과 같은 조대한 탄화물로 대치될 때 발생되는 강도하락 현상을 방지해 주기 때문으로 설명하고 있다. 용접공정의 차이 또한 2.25Cr-1.0Mo 용접부의 크립성질에 영향을 미치는 것으로 나타났다. SAW, SMAW ESW 등의 용접공정에 따르면 일렉트로 슬래그 용접에서의 높은 용접입열은 후열처리의 작업에도 불구하고 고온에서의 강도와 인성에 나쁜 영향

을 미치는 것으로 나타 났다. 한편 서브머지드 용접에서도 용접입열이 높은 경우에는 지나치게 빠른 템퍼링 효과가 나타나는 것으로 조사 되었다. 그럼 3은 2.25Cr-1.0Mo강 용가재를 사용한 용접부에서 용접 공정과 후열처리온도를 달리할 때 변화되는 크립강도를 보여준다.

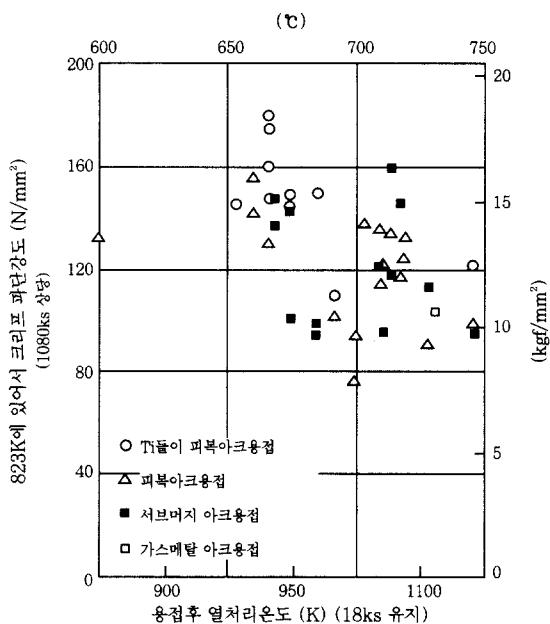


Fig. 3 2.25Cr-1.0Mo 강 용착금속의 용접후 열처리 조건에 따른 크립강도

또한 후판의 용접시에 시행되는 예열온도는 용착금속의 기계적 성질에 중요한 영향을 미치지만 2.25Cr-1.0Mo강의 경우에는 예열의 유무에는 영향을 받지만 예열온도의 선택은 기계적 성질에 큰 영향을 미치지는 않는 것으로 나타났다. 반면에 후열처리 온도는 용접부에 적절한 인성을 부여하기 위한 적절한 온도 범위가 있는 것으로 조사 되었다. ASME의 보일러 및 압력용기 code<sup>5)</sup>에서는 2.25Cr-1.0Mo강에 대하여 677 °C(1250°F) 정도의 후열처리가 가장 적절한 것으로 나타났다. 후열처리 온도 범위에 대한 여러 연구결과가 있는데 온도범위가 566°C(1050°F)이하의 경우에는 기계적성질에 큰 영향을 미치지 않지만 566~621 °C(1050~1150°F)사이에서는 오히려 경도의 상승과 함께 연성저하 현상을 나타내는 것으로 나타났다. 이밖에도 2.25Cr-1.0Mo 용가재를 사용하여 만들어진 용접부의 응력파단강도에 대한 자료들이 조사 되었으며 그것들에 대하여 설명하면 아래와 같다.

이와 같은 의견차이는 개별적인 실험 결과를 바탕으로 하고 있으므로 결론을 내리기는 쉽지 않다. 다만 용접공정이 적용되는 경우 용접변수가 매우 다양하기 때-

문에 발생하는 것으로 보는 것이 타당하다고 생각된다. 지금까지의 검토는 2.25Cr-1.0Mo강의 크립성질에 대한 화학 조성과 용접공정의 영향에 대하여 살펴보았는데 일부에 지나지 않으며 이 이외에도 고온성질이 우수한 2.25Cr-1.0Mo강을 활용한 용접부의 특성에 대하여는 더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

다음은 2.25Cr-1.0Mo강을 모재와 용접용가재로 사용하여 만들어진 용접부에 대하여 고려해야 할 압금학적 현상에 대하여 살펴보고자 한다.

### 3. 2.25Cr-1.0Mo강 용접부에서 고려할 압금학적 현상

#### 3.1 크립취성(creep embrittlement)

압력용기에 사용되는 Cr-Mo계 저합금강에서는 고온에서 장시간 사용시 용착금속이나 열영향부의 조대한 결정립영역에서 소량의 크립 변형에도 취화 균열을 일으킬 수 있다. 이러한 형태의 취성은 응력-파단시험시 연성 감소를 가져오게 되는 현상으로 크립 취성이라고 한다. 크립취성의 발생원인으로는 불순물 원소의 결정립계 편석이나 미세하게 분산된 탄화물의 석출과 관련이 있는 것으로 나타났다. 미세한 탄화물에 의해 강화된 결정립과 결정립간에 발생하는 소성응력을 결정립계에서 흡수하지 못하여 결정립계를 따라 크립 변형을 일으키게 된다. 크립취성이 발생되는 재료는 오스테나이트 결정립계를 따라 파괴가 발생하게 되고 파괴가 발생하기 전에 결정립계에 공동(cavities)이나 미세 균열을 형성하여 재료의 연성을 크게 감소시킨다. 2.25Cr-1.0Mo강의 크립취성은 크립과정중의 탄화물의 반응과 안정성에 긴밀히 관계가 있다. 어닐링되거나 노말라이징된 강의 경우에는 탄화물은 조대하고 안정적이지만 웨칭되거나 템퍼링된 강에 있어서는 탄화물이 불안정하고 미세하게 분산되어 다른 형태의 탄화물로 변태된다. Chevron은 초기에 2.25Cr-1.0Mo강의 크립취성에 대하여 정의를 하였는데 그 이후로 Emmer, Clauser 그리고 Low<sup>10)</sup> 등은 Chevron의 결과에 대하여 검토하였다. 주로 이들은 크리프과정중에 발생하는 응력과 탄화물거동에 대하여 설명하였는데 그 내용을 요약하면 아래와 같이 설명될 수 있다.

- 1) 크리프취성은 모재 기지의 강도에 의존하지는 않지만 템퍼링된 재료의 인장강도가 110ksi 이상의 경우에는 크립취성이 민감한 것으로 나타났다.
- 2) 크리프취성은 결정립 크기, 미세조직, 그리고 오스테나이징 온도에 의존한다. 조대한 결정립은 미세한

| 연 구 자                             | 내 용  |
|-----------------------------------|--|
| Klueh and Canonico <sup>5)</sup>  | 용가재와 모재의 탄소량이 동일한 경우 용접부가 열영향부나 모재에 비하여 고온강도가 더 높다.                  |
| Pense and Stout <sup>6)</sup>     | 열영향부와 용착부가 모재에 비하여 강도가 높다.   |
| Inagaki and et. al <sup>7)</sup>  | 용착부는 모재에 비하여 고온강도가 떨어지고, 열영향부는 모재에 비하여 우수하다                          |
| Eyda and et. al <sup>8)</sup>     | 용접금속의 고온강도가 모재에 비하여 우수하다.  |
| Emmanuel and Eeyada <sup>9)</sup> | 서브머지드 용접과 피복아크 용접 공정으로 만들어진 용접부에서는 장시간의 고온강도에서 모재와 용접부는 강도가 거의 유사하다. |

결정립에 비하여 취성에 더 민감하고 높은 오스테나이징 온도를 갖는 경우에는 크립취성이 더욱 악화되는 경향이 있다.

3) 크리프취성은 응력-파단시험시 연성의 감소에 의하여 진행된다. 연성을 응력 파단되는 시간에 대하여 도식화 하는 경우 전형적인 연성저하를 나타내게 되고 시간이 증가함에 따라서는 파단 연성의 증가를 일으키게 된다. 한편 크립취성에 대한 민감도를 고려할 때 최대 인장강도가 100 ksi보다 낮은 경우에는 템퍼링이 되는 동안 탄화물의 과시효에 의하여 크리프 취성에 덜 민감하지만 인장강도가 120ksi 이상이 되는 경우에는 크리프 취성의 경향이 큰 것으로 나타났다.

### 3.2 응력제거균열(stress-relief cracking)

응력제거 균열현상은 재열균열(reheat cracking) 또는 후열처리균열(postweld heat treatment cracking)이라고도 불리어지는 현상으로 크립 취화현상과 유사하게 결정립계에 잔존하는 편석 등에 의하거나 또는 미세한 탄화물의 석출과 관련된다고 알려져 있으나 편석보다는 석출물의 반응에 의한 경우가 더 지배적인 것으로 나타났다. 응력제거 균열은 주로 용접부의 열영향부에서 용접후 응력제거 열처리 중이나 또는 고온에서 사용되는 중에 발생하게 된다. 이 역시 재료의 연성감소에 기인되는 현상으로 2.25Cr-1.0Mo강은 용접후 후열처리나 사용중에 두가지 과정이 발생할 수 있다. 하나는 용접부의 템퍼링에 의하여 발생하는 취약한 용접부의 발생이며, 또 다른 하나는 후열처리 과정이나 운용중에 용접부 잔류응력이 이완되면서 발생하는 것이다. 용접시 발생한 높은 잔류응력을 이완하기 위하여 열처리 될 때 발생하는 소성응력을 수용하기 위하여 필요한 크립연성의 부족으로부터 발생한다.<sup>11-13)</sup> 따라서 용접부의 열영향부에서 발생하는 특별한 크립취성이라고 할 수 있다. 용접부에서 후열처리시 발생하는 균열 민감도는 용접부의 디자인

이나 용접결합 등에 의하여 영향을 받는데, 디자인으로부터 발생하는 잔류 응력이나 열처리를 진행하는 중의 열적 응력 또는 노치, 기공 등의 결합은 부수적으로 균열의 조장 원인이 된다. 또한 용접물이 부피가 큰경우에는 변형량이 많아지기 때문에 용접결합 등과 결합하여 균열의 발생 여지가 더욱 높다. 응력제거 균열 현상의 민감도를 평가하기 위하여 탄화물과 반응하는 합금원소들의 영향을 고려하여 만들어진 수식을 이용하는 경우가 있는데 다음과 같다. 즉  $\Delta G = [\%Cr] + 3.3[\%Mo] + 8.1[\%V] - 2$ 의 식과 합금원소의 범위를 넓힌<sup>14)</sup> 식으로  $\Delta GSR = [\%Cu] + [\%Cr] + 2[\%Mo] + 10[\%V] + 7[\%Nb] + 5[\%Ti] - 2$ 의 식을 활용할 수 있는데  $\Delta G$ 와  $\Delta GSR$ 이 0보다 큰 경우에는 응력제거 균열 민감도가 더 증가하는 것으로 나타난다. 이 두 경우 모두 Cr, Mo 이외에 V을 포함하고 있는데 이것은 주로 응력제거 균열의 발생원인이 되는 미세한 탄화물이 주로  $V_3C_4$ 가 되기 때문이다. 따라서 Cr-Mo계 강에서 V을 포함하지 않는 경우에는 주로 강중에 포함된 불순물원소의 편석에 기인하는 것으로 간주할 수 있다.

### 3.3 수소 취성(hydrogen embrittlement)

고온 고압의 수소분위기 장치에 2.25Cr-1.0Mo강을 활용되는데 있어 수소의 영향은 많은 제약을 준다. 수소에 의한 영향으로 발생하는 현상은 두가지로 수소 침식(hydrogen attack)과 수소취성(hydrogen embrittlement)이 있다. 수소 침식은 고온 고압에서 강에 있는 탄소와 분해된 수소와의 화학반응이다. 강에 용해된 수소와 탄소의 반응은 고온에서 장시간 노출시 소재의 강도를 감소시키거나 또는 강재에 내부적 메탄 반응물을 형성하여 메탄가스에 의한 높은 응력을 야기시켜 소재의 강도를 감소시킨다. 다른 현상은 수소 취성으로서 상온에서 강에 수소가 존재하는 경우 발생하는 균열현상을 말한다. 수소취성에 대한 정도를

결정해주는 것은 소재의 강도에 준한다. 탄소강의 경우 수소침식은 232°C(450°F) 이상에서 발생하고 소재 내부에는 수소분압이 발생하게 되지만 Cr, Mo과 같은 강한 탄화물 합금원소를 첨가하는 저합금강의 경우에는 고온에서 발생하는 수소 침식을 방지할 수 있다. 따라서 석유화학 계통의 압력용기에 2.25Cr-1.0Mo강을 적용하는 경우에는 수소침식(hydrogen attack)을 피하기 위하여는 454°C(850°F) 이하의 온도에서 사용하는 것을 권장하고 있다. 만약 그 이상의 온도에서 사용하게 되면 내부적으로 메탄 화합물을 만드는데 이는 표면의 탄소가 내부의 수소와 반응하기 위하여 발생되는 표면의 탈탄반응을 수반하게 되고 재료의 강도는 감소하면서 연성은 오히려 증가하게 된다. 한편 수소취성은 수소를 함유한 강이 148°C(300°F) 이하의 온도에서 사용될 때 발생한다. 수소취성에 대한 저항성을 측정하는 중요변수는 강의 강도에 준하게 되는데, 주어진 강도에서 균열 민감도는 응력과 수소량에 의존하지만 수소의 발생 근원에는 큰 영향이 없는 것으로 알려져 있다. H<sub>2</sub>S를 다량 함유한 물에 의한 부식은 표면 부식 반응을 유도하게 되고 강의 수소량에 근원이 된다. 이러한 부식에 의해 발생하는 수소취화 현상은 sulfide cracking이라고 알려져 있으며 강도가 높은 강을 활용하는 열교환기 볼트부나 밸브부분 그리고 오일 튜브 등에서 잘 발생한다.

#### ● 수소침투(hydrogen permeation)

고온 고압의 수소 분위기에서 사용되는 재료에서 수소 영향은 다량의 수소가 소재에 침투 되기 때문이다. 수소침투라 함은 표면 반응에 의하기 보다는 확산에 의하여 조절된다. 두 표면에서의 수소 농도는 가스와 금속분위기에서 평형 수소 용해도에 의하여 결정된다. 스텐레스강 클래드재의 용기에서 수소 침투률은 2.25Cr-1.0Mo강과 스텐레스강 사이에서의 수소의 확산과 용해도에 대한 지식을 요구한다. 이때 수소의 용해도는 Siebert 률에 의하여 제어되는데, 용해도는 수소 분압의 제곱근에 비례하게 되고 여기에 Arrhenius 식을 복합하여 온도에 대한 영향을 고려하게 된다. 가장 일반적으로 활용되는 수소 농도에 대한 수식은 Geller<sup>15)</sup>와 Sun이 고안한 수식을 이용하게 되는데 다음과 같다.  $C = 11.2 (P)^t \exp(-3280/T)$  식에서 C는 ppm 단위의 수소농도, P는 수소압력 (psi), 그리고 T는 Kelvin 온도를 나타낸다. Ambruster는<sup>16)</sup> 이 식을 약간 변형하여  $C = 12.8 (P)^t \exp(-3344/T)$ 로도 나타냈는데 이식에 따르면 343~427°C(650~800°F) 온도범위에서 수소의 분압이 1000~2000 psi인 경우 2.25Cr-1.0Mo강에서

의 수소의 용해도는 2~6 ppm인 반면 스텐레스를 클래딩한 소재에 있어서는 20~40 ppm으로 나타났다. Angeles, Stuebler 와 Geiger는<sup>17)</sup> 2.25Cr-1.0Mo강에서의 수소의 확산계수를 측정하는 식을 만들었으며 다음과 같다.  $D = 6.2 \times 10^{-4} \exp(-1200/T)$  여기서 D는 확산계수이고 T는 kelvin 온도이다.

#### 3.4 텁퍼취성(temper embrittlement)

소려취성 또는 텁퍼취성은 이미 오래전부터 알려진 현상이지만 여전히 강의 활용에 있어 필수적으로 고려해야 할 사항이다. 소려취성은 강용접부를 371~593°C(700~1100°F) 범위에서<sup>18)</sup> 사용하거나 또는 이 영역의 온도범위에서 서냉을 하는 경우에 나타나는 취화 현상이다. 많은 연구자들이 실험을 통하여 얻은 결과들을 접할 수 있으며 다음과 같은 특징이 있다.

- 1) 텁퍼취성은 Ni, Cr, Mo 등을 포함하는 저합금강에서 나타나고 탄소강 등에서는 나타나지 않는다. 연성-취성 전이 온도를 상승시키고 파괴 양성이 결정립계를 따라 발생한다. 취성이 증가하더라도 인장 성질과는 특별한 관련성을 찾기 힘들다.
- 2) 텁퍼취성이 발생하는 온도 범위는 371~593°C(700~1100°F)가 되고 고온일수록 취화되는 속도는 빠르지만 가장 가혹한 취화를 야기시키는 온도 구간은 대략 482°C(900°F)이하의 온도가 된다.
- 3) 취성은 가역적이며 심하게 취화된 재료일지라도 (593°C) 1100F 이상의 온도에서 짧은 시간 가열하면 원래대로 회복할 수 있다.
- 4) 텁퍼취성은 불순원소인 P, Sb, Sn 그리고 As의 순으로 주로 영향을 미치고, 여기에 Mn과 Si은 텁퍼취성을 더 악화시키는 것으로 알려져 있다.

텅퍼취성의 기구는 아직 분명히 규명되지는 않았지만 불순원소인 P, Sb, Sn, As 등이 취화 온도 영역에서 결정립계에 편석하여 발생하는 것으로 알려져 있다. 정확하게 불순물원소가 어떻게 취화를 일으키는지는 확실지 않지만 이러한 불순 원소들이 결정립계에 존재하는 경우 결정립을 관통하기 위해 필요한 에너지보다는 결정립계를 따라 파괴가 일어나는 에너지가 적게 소요되는 것으로 조사 되었다. 이러한 결정립계의 결합에너지 감소는 충격시험에 의하여 측정된 전이 온도를 상승시키는 결과를 초래한다. 2.25Cr-1.0Mo강에 대하여 텁퍼취성의 특성은 다음과 같다.

- 1) 2.25Cr-1.0Mo 강의 용접부에서 모재와 용접금속 모두 텁퍼취성에 민감하고, 특히 용접금속에서는 텁퍼취성이 더 민감하다. 용접부에서 Mn이나 Si 등의 합금원소가 감소되면 텁퍼취성 민감도도 낮아진다.

- 2) 노말라이징 또는 템퍼링된 강재에서 인장강도가 85ksi 이하의 강도를 갖는 부재는 템퍼 취성 민감도가 덜하고, 퀸칭 또는 템퍼링된 강의 경우 강도가 120ksi 이상인 경우 템퍼취성은 덜 민감하다. 그러나 퀸칭되고 템퍼링 된 강에서 85~120ksi 정도의 강도를 갖는 부재 경우는 템퍼취성 민감도가 증가한다.
- 3) 템퍼링 온도로부터 개조된 단계적 냉각(step cooling) 열처리를 하는 경우 482°C(900°F)에서 1000시간을 노출한 상태에서 얻어지는 취화 정도와 비슷하다.

- 4) 최대 취성을 나타내는 정도는 확실히 규명되지 않았지만 취화로부터 약 149°C(300°F) 정도의 전이온도 상승효과가 있었다.

2.25Cr-1.0Mo강에 있어서의 취성은 이미 설명하였듯이 결정립계에 존재하는 P, Sb, Sn, As 등의 농도에 의존하는데 일반적으로 취성을 감소시키기 위한 방법으로 불순물의 양을 제한 할 수 있다. Bruscatos<sup>19)</sup> 용접금속의 취성을 예측할 수 있는 수식을 제안하였는데 다음과 같다.

$X = (10P + 5Sb + 4Sn + As)/100$ , 여기서 X는 ppm 단위로 embrittlement factor라 한다. 만약 이 값을 Mn과 Si를 혼합한 관계를 이용하면 매우 효과적이다. 높은 X 값과 고 농도의 Mn, Si을 포함하는 경우에는 취성의 민감도가 매우 크다. 또한 Watanabe<sup>20)</sup>와 그의 동료들도 관련식을 제안 하였는데 J-factor라 한다. J는 아래와 같이 주어지는데  $J = (Si + Mn)x(P + Sn)x10^4$  이다. 여기서 J는 %로 나타내는 원소의 농도를 나타내고 이 값이 300인 경우 전이 온도가 step cooling에 의한 경우 약 100°F 정도 그리고 J가 150인 경우 약 30°F의 전이 온도 변화를 나타낸다.

일반적으로 템퍼취성을 평가하기 위한 방법으로는 등온 열처리(isothermal heat treatment)와 단계적 냉각 열처리(step cooling heat treatment)의 두 가지 열처리가 활용되는데 등온열처리는 482°C(900°F)에서 행하는 것으로서 이 온도범위에서 가장 가속화된 템퍼취성을 얻을 수 있기 때문이고 대략 몇 천시간 동안 유지하는 정도로서 재료의 최대 취성도의 1/2정도의 취화도를 얻을 수 있다. 만약 427°C(800°F)에서 열처리를 하면 그 취화되는 속도는 느리게 되겠지만 취성의 정도는 더 심화 된다고 할 수 있다. 반면에 step cooling 열처리는 비교적 짧은 시간, 약 10일 정도의 열처리 시간을 소요하고도 템퍼 취성의 민감도를 측정할 수 있는 유효한 수단이 된다. 초기 step cooling 열처리는 GE에서 Ni-Cr-Mo터빈강의 템퍼취성을 알아보기 위하여 사용하였는데 그 이후로 초기

의 열처리를 약간 개조하여 사용되고 있다. 그림 4는 개조된 형태의 step cooling 열처리 방법을 나타냈다.

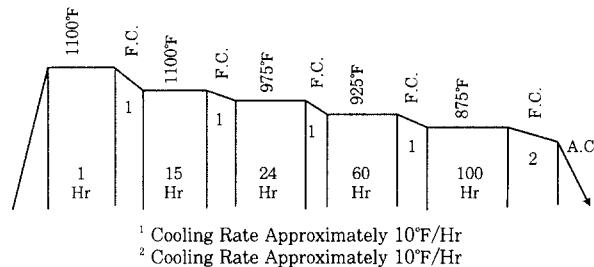


Fig. 4 Step cooling 열처리 과정의 모식도

2.25Cr-1.0Mo강을 비교적 많이 사용하는 API (American Petroleum Institute)에서는 이강에 대하여 가장 흔하게 발생되는 템퍼취성의 정도를 알아보기 위하여 여러 종류의 Cr-Mo강에 대한 등온 열처리를 통하여 템퍼취성의 정도를 알아보고자 하였고, 다양한 용접공정으로 만들어진 용접부도 포함하여 조사하였다. 이들의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) step cooling과 등온 열처리 시험 결과에 따르면 FATT의 값에 대하여 30년정도 경과한 후 얻어진 템퍼취성 정도가 step cooling에 의한 값과 거의 일치하였다.
- 2) 최대의 취성을 나타내는 등온 열처리는 454~482°C(800~950°F)에서 약 20000시간 정도 소요된다.
3. 제한된 범위의 결과에 의존하지만 2.25Cr-1.0Mo강의 경우 용접금속의 취성도는 모재에 비하여 더 민감하였다.

이러한 템퍼취성을 조절하기 위한 방법으로는 대략 3가지 관점에서 고려할 수 있는데, 우선적으로는 강의 제조공정중에서 불순원소가 되는 P, Sn, As, Sb의 농도를 낮추는 방법이 된다. 이중에서도 P와 Sn은 각별한 관리가 요구되고, P는 0.01%이하로 조절하도록 한다. Sn은 일반적인 강의 제조 공정에서 관리하기에는 매우 어렵기 때문에 초기 원자재로부터 강의 제조시 유입되지 않도록 관리가 요구된다. 아울러 Si의 함량을 0.1%이하로 유지시켜주는 것이 유리하지만 용접금속에 대하여는 이같은 관리는 용접금속의 특성상 어렵다고 할 수 있다. 이러한 이유 때문에 용접금속에서의 템퍼취성이 모재에 비하여 민감한 이유가 될 것으로 생각된다.

#### 4. 결 언

이상과 같이 Cr-Mo계 강중에서도 특히 2.25Cr-1.0Mo강을 모재나 용가재로 하여 사용하는 압력용기

의 제조시 용접부에 고려해야 할 사항에 검토해 보았다. 2.25Cr-1.0Mo강에 대하여는 다른 어떤 강에 비하여 다양한 연구와 그 결과들이 있지만 여전히 직접 재료를 취급하여 용접공정을 시행하는 경우 돌출적으로 문제가 발생할 수 있으며 그러한 문제점을 해결하기 위하여는 여러 가지 원인의 검토와 개선 방안을 모색하여야 할 것이다. 지금까지 위에서 설명된 사항들은 용접과 관련하여 발생할 수 문제점의 종류와 그에 대한 간단한 고찰만이 이루어졌다. 따라서 언급된 사항들을 참고하면 관련재료를 이용하여 압력용기를 제작할 때 발생되는 문제해결을 위한 초기 처방으로 추천될 수 있을 것으로 생각된다. 향후 이러한 소재를 이용하여 용접에 의한 제작이 이루어질 경우에는 되도록 다양한 국내의 실적 자료가 존재할 수 있도록 관련 분야에 종사하는 사람들이 노력이 요구된다고 하겠다.

### 참 고 문 헌

1. R.Bruscato: Temper embrittlement and Creep embrittlement of 2.25Cr-1.0Mo Shielded Metal-Arc weld Deposit. Welding J. April(1970)
2. E.Smith, B. Blanchard, R. Apps: "The Weld HAZ in 2.25Cr-1.0Mo Steels Proceedings of the Conference on Welding Creep Resistant Steels" Cambridge(1970)
3. R.L.Klueh and D.A. Canonico: "Creep Rupture properties of 2.25Cr-1Mo steel weldments with varying carbon content". Weld J. 55(12) 381-388s (1976)
4. A.D Bate and M.C. Murphy: Creep Rupture properties 2.25Cr-1.0Mo Weld Deposit Weld J. 52(6) 261s-267s
5. ASME Boiler and Pressure Vessel Code, ASME, (1977)
6. A.W.Pense and R.D. Stout: "Characterization of Heat Treated Pressure Vessel Steels for Elevated Temperature Service." Symposium on Heat Treated steels for Elevated Temperature Service ASME, New Orlcans(1966)
7. M.Inagaki, I.Okane, and M.Nakajima, "Influence of Heat Treatment on Creep-Rupture Strength of Welded Joints of 21/4Cr-1Mo Steel," Trans. Nat.Res. Inst. Metals .8(1966), pp. 34-47.
8. W.E. Leyda, L.katz, M.Gold, and R.L. Synder "Stress Rurture Properties of C-Mo, Cr-Mo, Stainless Steel, and Ni-Cr-Fe Welds," Properties of Steel Weldments for Elevated Temperature Pressure Containment Applications, MPC and ASME, San Francisco(1978)
9. G.N. Emmanuel, and W.Leyda, "Long-time High Temperature Properties of Weldments at Elevated Temperatures" Symposium on Properties of Weldments at Elevated Temperatures, AWS, Chicago(1968)
10. L.G. Emmer, C.R. Clauser, and J.R. Low: "Critical Literature Review of Embrittlement in 2.25Cr-1Mo Steel" WRC Bull. 183. May(1973)
11. H.Nakamura et.al.: Stress Relief cracking in HAZ jpn Weld Soc. 32(1963), pp 125-126
12. H.Nakamura, T.Neiki, and H.Okabayashi. "Fracture in the Process of Stress-Relaxation Under Constant Strain," Proceedings of the First International Conference on Fracture(Vol.2),Sendai, japan(1965)
13. J.D. Murray, "Stress-Relief Cracking in Carbon and Low Alloy Steels" Br. Weld. J. 14(1969), pp. 447-456, Aug.
14. Kenneth Easteriy "Introduction to the Physical Metallurgy of Welding" 1st. Ed.(1983)
15. W.Geller, and T.Sun. "Influence of Alloy Additions on Hydrogen Diffusion in Iron and Contribution to the System Iron-Hydrogen," Arch. Eis-enhuttenw 21(1950), pp. 423-430
16. M.H. Armbruster. "The Solubility of Hydrogen at Low Pressure in Iron, Nickel, and Certain Steels at 400 to 600°C," J.Am.Chem.Soc. 65(1943), pp. 1043
17. O.F. Angeles, R.J. Stueber, and G.H. Geiger. "Hydrogen Diffusion Coefficients in Ferrovac 1020 and Cr-Mo Alloy Steels," Corrosion 32(1976), pp.179-183, May
18. ASM Handbook(1958 Edition), p. 15. American Society for Metals(1958)
19. R. Bruscato. "Temper Embrittlement and Creep Embrittlement of 21/4Cr-1Mo Shielded Metal-Arc Weld Deposits," Weld. J. 49, Res. Suppl.,(1970), pp. 148s-156s, April
20. J. Watanabe. "Temper Embrittlement of 21/4Cr-1Mo Pressure Vessel Steel," paper Presented at 29th Annual ASME Petroleum-Mechanical Engineering Conference(Sept. 15-18, 1974, Dallas, Texas)



- 김광수(金珖洙)
- 1958년생
- 순천향대학교
- Power Plant 재료 및 비철재료의 용접야금 및 용접공정
- e-mail : kgwang@sch.ac.kr



- 노기식(盧基植)
- 1972년생
- 순천향대학교
- 용접야금 및 브레이징 접합공정
- e-mail : Weld99@enterprise.sch.ac.kr