

## 수소손상 검출과 평가기술

### Detection and Evaluation Technique of Hydrogen Attack

원순호\*<sup>†</sup>, 현양기\*, 이종오\*, 조경식\*, 이재도\*

Soon-Ho Won\*<sup>†</sup>, Yang-Ki Hyun\*, Jong-O Lee\*, Kyung-Shik Cho\* and Jae-Do Lee\*

**초 록** 산업현장에서 수소는 설비를 손상시킬 수 있는 주원인 중의 하나이며, 종종 설비를 파괴시키는 사고를 발생시킨다. 수소손상에 의한 결정립계의 공동 또는 미세균열은 강재의 파괴인성과 강도를 떨어뜨리는 원인이 되고, 따라서 과거 제한적인 방법으로 수소손상을 평가하기 위한 시도가 수행되었다. 본 연구에서는 초음파를 적용하여 수소손상을 검출하고 평가하기 위한 연구를 수행하였다. 미세조직시험에 의해 확인된 시험편을 이용하여 초음파의 속도와 감쇠계수를 구한 결과, 수소손상에 의해서 초음파 속도는 감소하고 감쇠는 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 수소손상을 검출하기 위한 신뢰성 있는 평가법을 제시하였다.

**주요용어:** 수소손상, 비파괴시험, 속도측정, 감쇠, 후방산란, 보일러튜브

**Abstract** The presence of hydrogen in industrial plants is a source of damage. Hydrogen attack is one such form of degradation and often causing large tube ruptures that necessitate an immediate shutdown. Hydrogen attack may reduce the fracture toughness as well as the strength of steels. This reduction is caused partially by the presence of cavities and microcracks at the grain boundaries. In the past several techniques have been used with limited results. This paper describes the application of an ultrasonic velocity and attenuation in hydrogen damage. Ultrasonic tests showed a decrease in wave velocity and an increase in attenuation. Such results demonstrate the potential for ultrasonic nondestructive testing to quantify damage. Based on this study, reliable recommendation is suggested to detect hydrogen attack.

**Keywords:** hydrogen attack, nondestructive testing, velocity measurement, attenuation, backscatter, boiler tube

#### 1. 서 론

고온, 고압하의 수소 분위기에서는 수소손상(Hot Hydrogen Attack: HHA)이라고 알려진 현상이 발생될 수 있다. 수소에 의한 손상에는 clad강에서의 stainless steel overlay와 모재간의 박리, 탄소강에서 발생하는 수소유기균열 및 탄소강과 저합금강에서 발생하는 수소취식 등이 있으며, 고온, 고압의 수소가 존재하는 환경에서 강재의 수소손상은 탄화물(Fe<sub>3</sub>C)과 원자상태의 수소(H)

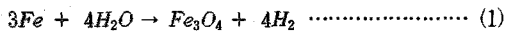
의 반응에 의한 메탄(CH<sub>4</sub>)의 생성으로부터 발생되고, 탈탄 및 결정립에 형성된 미세균열에 의해 두께의 감소없이 인성을 저하시킨다[1]. 국내의 경우에도 수소손상에 의한 사고사태가 발표되었고, 결과적으로 공장 보수유지비용 외에 막대한 생산손실을 초래하는 피해를 주게된다. 수소손상의 검출은 이러한 환경에 노출되어 있는 압력용기나 배관계통에서 안전성을 확보한다는 차원에서 상당히 중요한 일이다. 따라서 과거 이러한 재해를 방지하기 위한 관련 연구가 다수 수행되었다[2-5]. 그리고 음향방출 실험

호분석을 통해서 수소손상된 강재의 파괴과정을 미세균열 정도, 균열형성 속도, 균열위치, 파괴기구의 향으로 정량화한 연구도 발표되었다[6]. 종래의 수소손상의 검출법인 래플리카법, 경도시험법, 저항측정법 등은 표면시험기법으로, 수소손상이 재료의 접근 불가능한 내면에서 발생 성장하는 것을 생각할 때, 조기 검출이 어려운 방법이다. 초음파법은 시험체 표면이 아닌 전체적인 평가가 가능하므로 수소손상을 조기에 검출할 수 있는 장점을 가진다고 할 수 있다. 그러나 초음파법에서 많이 이용되는 속도 비교법, 감쇠법, 후방산란법 등도 측정의 오차가 크기 때문에 조기 검출에 어려움이 있다.

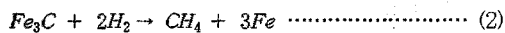
본 연구에서는 수손 손상을 평가하기 위해 준비된 시험편의 성분 분석시험, 미세조직시험 및 경도시험 등을 통해 실제 손상을 검증하고 초음파의 속도, 감쇠와 손상 정도와의 상관관계를 연구하였다.

2. 수소손상 및 기구

수소손상은 고온, 고압의 수소환경에 노출된 강재에서 발생된다. 수소손상이 발생되게 되면 인장강도, 연성, 충격에너지, 밀도의 감소를 일으키고, 특히 석유화학 공장의 보일러튜브와 같이 물이 존재하는 공정에서 수소는 다음 식 (1)과 같이 강과 반응한 부식작용에서 생성된다.



여기서 생성된 수소는 기체상으로 이동, 물리적 흡착 및 해리를 통해 확산반응으로 진행하여 다음 식 (2)와 같이 Fe<sub>3</sub>C탄화물과 반응, 메탄을 형성하게 된다.



수소원자는 이동이 용이하나 메탄 분자는 이동이 불가하여 결정입계나 비금속 개재물 등을 기점으로

- ① 미소한 메탄 bubble이 생성되고
- ② 메탄 bubble이 합체 연결되어 메탄 void를 형성하며
- ③ Void의 내압상승으로 microfissure를 형성
- ④ Void나 fissure주변에 탈탄을 수반
- ⑤ Macrofissure, crack 혹은 blister 등이 발생되어 손상에 이르게된다.

즉 메탄 bubble의 핵생성과 성장에 영향을 미치는 환경적인 변수로 온도, 압력, 응력을 들 수 있고, 재료적인 요인으로 합금성분, 불순물, 열처리 상태 등이 수소손상

에 대한 저항성의 증감에 관련되어 있다. ①단계에서는 기계적 성질의 변화가 거의 없으나 ②단계 이후에는 현저한 기계적 성질의 열화가 발생되며, 도시적으로 나타내면 Fig. 1과 같다[7].

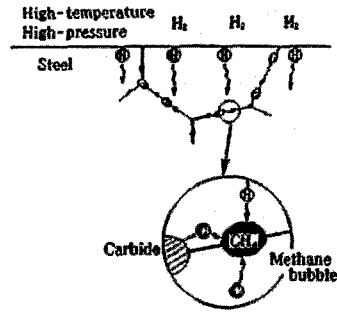


Fig. 1 Mechanism involved in hydrogen attack

현재 수소손상의 예측 및 평가에 Nelson curve가 사용되고 있다. 이는 다양한 종류의 강에 대하여 압력과 온도의 영역에서 안전한 운전한계를 정의해 놓은 경험용 기초로 한 curve이다. 그러나 이 결과는 선행된 경험에 기초하였기 때문에 새로운 파괴에 대한 개정의 여지가 있고, weld-metal 혹은 heat-affected-zone의 거동, 다른 가스거동의 영향 등에 대해서는 고려되지 않았다.

3. 실 험

3.1. 시편준비

시험편은 현장에서 사용 중 수소손상으로 사고가 발생한 S경유 열병합 보일러 wall 튜브 및 주변 튜브 3개에서 샘플링 하였다. 각 튜브에서 수소손상된 부위(90° ,A<sub>HA</sub>, B<sub>HA</sub>, C<sub>HA</sub>, D<sub>HA</sub>로 분류)와 건전한 부위(270° ,A<sub>SD</sub>, B<sub>SD</sub>, C<sub>SD</sub>, D<sub>SD</sub>로 분류)에서 채취하여 총 8개의 시험편을 준비하였다. 시험편의 재질은 ASTM A210 Gr.A-1로 튜브의 설계사양 및 가동조건은 Table 1과 같고, 파열된 튜브 및 초음파 측정용 시험편은 Fig. 2와 같다.

Table 1 Design and operating data of specimen

Operating Pressure	110kg/cm <sup>2</sup> g
Operating Temperature	195 - 316℃
Operating Time	approx. 85 days
Size	63.5mm <sup>φ</sup> ×5.0mm <sup>t</sup> seamless

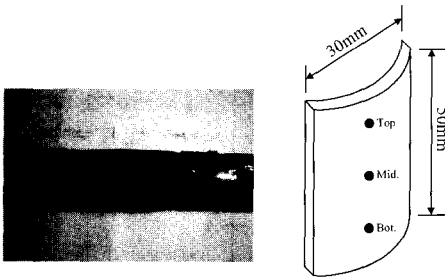


Fig. 2 The ruptured boiler tube and specimen

3.2. 실험방법

실험은 준비된 시험편에 대하여 화학성분 분석, 미세조직시험, 경도시험을 통해 수소손상의 검증 및 손상의 정도를 확인하고 초음파 속도 및 감쇠를 측정하여 그 연관성을 수립하는 방법으로 수행하였다. 초음파시험은 아래 Fig. 3에 보는 바와 같이 미국 Krautkrämer사의 USD15를 펄서로 사용하고, 영국 Gould사의 DataSYS 720 Oscilloscope를 이용하여 신호를 정밀 분석하는 방법을 이용하였다. 초음파센서는 미국 Panametrics사의 중파형 V109 (5MHz/0.5in) 및 횡파형 V155(5MHz/0.5in) 센서를 사용하였다. 센서의 접촉부분인 튜브의 외면은 스케일을 제거한 후 직접 접촉하여 펄스반사법으로 신호를 취득하였다.

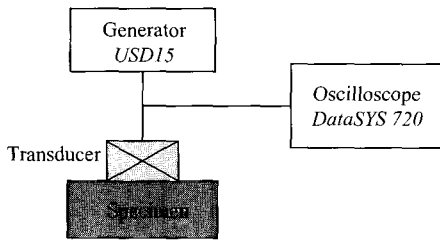


Fig. 3 Experimental setup

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 화학성분 분석 및 수소함량 측정

Table 2는 내부쪽 표면의 화학조성과 외부쪽 표면의 화학조성을 측정된 결과로 내, 외부 모두 탄소함량이 적으며 특히, 내부의 탄소함량은 메탄화에 의한 탈탄의 영향으로 탄소함량이 매우 낮음을 알 수 있다. 또한 시편 A에서 수소함량을 측정된 결과 Table 3에 나타난 바와

같이 수소손상부 90°가 전전부 270°에 비해 상대적으로 현저히 높음을 알 수 있다. 이로서 준비된 시험편이 수소손상의 기구에서 설명한 것처럼 수소손상을 입고 있음을 알 수 있다.

Table 2 Chemical composition of ASTM A210 Gr.A-1 Tube

Chemical Comp.		[unit : wt.%]				
		C	Mn	P	S	Si
ASTM A210 Gr.A-1		0.27 max.	0.93 max.	0.035 max.	0.035 max.	0.10 min.
Tube A	inner surface	0.07	0.85	0.011	0.004	0.16
	outer surface	0.15	0.85	0.004	0.027	0.16

\* Equipment ; Emission Spectrometer(ARL4460, Swiss)

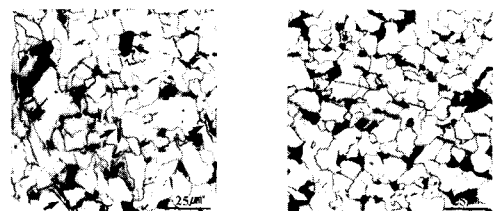
Table 3 Hydrogen analysis of tube A

Specimen	90°	270°
Tube A No. 1	≥37.07 ppm	4.07 ppm
Tube A No. 2	≥37.07 ppm	3.53 ppm

\* Equipment ; Hydrogen Analyzer Tester(DH-103, U.S.A)

4.2. 미세조직 시험

Fig. 4는 튜브의 손상 예를 대표적으로 나타낸 시편 A의 내면 및 외면에 대한 광학현미경 미세조직사진이며, Fig. 5는 주사전자현미경 관찰결과이다. 미세조직사진으로 관찰한 결과 튜브의 외면은 미세한 ferrite+pearlite 혼합조직으로 이루어져 있으나, 시편의 내표면은 pearlite 조직중의 Fe<sub>3</sub>C 탄화물이 수소원자와 반응하여 탈탄과 입계 fissure의 진전으로 상당히 손상된 상태이다. 또한 주사전자현미경에 의한 관찰결과 pearlite의 입계를 따라 microfissure의 발생에 의해 손상받은 상태임을 알 수 있다. Table 4는 미세조직적으로 튜브의 수소손상정도를 측정된 결과를 보여주고 있으며 수소손상은 상당히 진전된 상태임을 알 수 있다.



(a) inner surface (b) outer surface

Fig. 4. Microstructure of boiler tube A

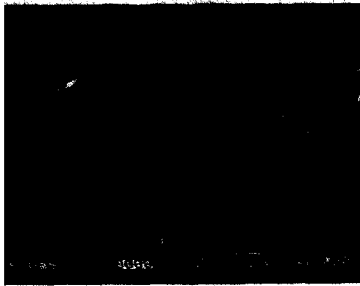


Fig. 5 Microstructure of boiler tube with microfissure by SEM

Table 4 Hydrogen attack depth

Specimen	Thickness	H. A. Depth (mm)	Thickness at 90° (mm)	Nominal Thickness (mm)	Total H. A. Depth (mm)	Ratio of H.A.(%)
Tube A		0.7	4.8	5.6	1.5	26.7
Tube B		0.5	4.2	5.6	1.9	33.9
Tube C		0.5	4.1	5.6	2.0	35.7
Tube D		1.0	4.2	5.6	2.4	42.9

※ Scale 제거 후 측정

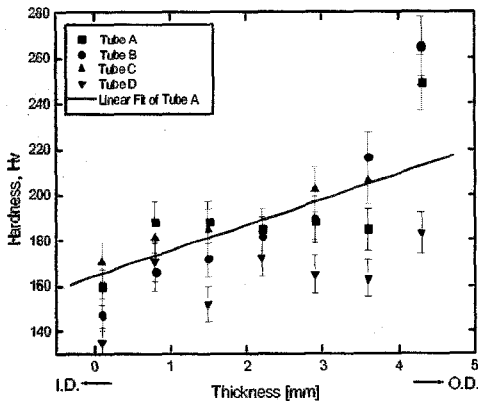


Fig. 6 The results of Vickers hardness test

4.3. 경도 시험

Fig. 6 는 경도를 측정한 값으로 튜브 A, B, C 및 D 모두 튜브 내부쪽의 경도값이 외부쪽보다 낮았다. 이는 외부쪽보다 내부쪽이 수소손상의 영향을 많이 받았음을 입증하는 결과이다. 실험결과에 나타난 실선은 Tube A에 대해 linear fit한 결과이다.

4.4. 초음파 속도 및 감쇠 측정

튜브에서 초음파 종파와 횡파의 속도비 및 처음 두 peak를 비교하여 감쇠량을 측정한 결과는 Table 5와 같다. 실험 결과는 횡파의 속도  $v_s$ 와 종파의 속도  $v_l$ 의 비를 3번 측정 후 평균한  $(v_s/v_l)_{ave}$ 가 수소 손상된 튜브의 경우 대체적으로 0.55를 상회하고 있다. 이러한 결과는 Watanabe et. al[8] 및 Birring et. al[9] 등이 수소손상 평가 기준으로 제안한  $(v_s/v_l) > 0.55$ 와도 비교적 잘 일치하는 결과라고 할 수 있다. 그러나 수소손상이 26.7%로 나타난 AHA가 건전한 것으로 나타난 것과 평균값이 0.54-0.57로 그 차이가 크지 않아 한 두번 측정에서 수소손상의 정도를 판단하기는 쉽지 않다. 그리고 첫 번째와 두 번째 반사파의 peak를 비교한 감쇠 측정 결과 수소손상의 정도를 잘 구별할 수 있는 것으로 나타났다. 시험실의 조건으로 볼 때 약 2배 정도의 차이를 보이고 있지만 속도비 처럼 그 값이 큰 차이를 보이지 않고 현장 적용성에 대한 검토가 있어야 할 것으로 보인다.

Table 5 Ultrasonic velocity-ratio, attenuation and coefficient

Specimen	$(v_s/v_l)_{ave}$	attenuation (dB/cm)	attenuation coefficient
ASD	0.537	0.88	0.14
BSD	0.547	1.37	0.27
CSD	0.544	0.88	0.11
DSD	0.540	1.13	0.23
AHA	0.546	2.42	0.70
BHA	0.570	2.67	0.55
CHA	0.567	2.82	0.65
DHA	0.563	1.88	0.38

4.5. 감쇠계수의 측정

기존의 초음파 속도비와 두 peak 비교에 의한 감쇠 측정으로 수소손상의 정도를 평가하는데 그 값 차이가 크지 않고 현장 적용성에 어려움이 있어 본 연구에서는 Fig. 7 처럼 반사된 신호의 peak치를 이용하여 매질에서 초음파가 일차 지수함수에 대해 감소한다고 고려하여 fitting한 결과를 감쇠계수로 하여 수소손상의 정도와 감쇠계수를 비교하였다. Table 5에 나타난 감쇠계수는 수소손상된 것과 안된 것이 뚜렷이 구별되고 그 값 차이가

크기 때문에 초기 손상의 검출 및 현장 적용성에도 좋을 것으로 판단된다. Fig. 8은 실제 현장의 적용에서 첫 번째 저면 반사를 화면 높이의 80%로 맞추고 감쇠계수를 고려하여 수소손상의 정도를 결정하는 도식을 보여주는 것이다. 따라서 감쇠가 일차 지수함수로 감쇠한다고 고려하면 Fig. 8에 나타낸  $U_{lim}$ 라고 정의한 실선을 구할 수 있다. 즉  $D_{SD}$ 의 감쇠계수 이상에서 시험재가 건전하다고 판정할 수 있으나 현장조건을 고려한 여유치를 포함한 값이다. 마찬가지로  $A_{HA}$ 에서  $A_{HA}$ 이하의 감쇠계수를 갖는 시험재를 수소손상으로 판정할 수 있으나 여유치를 포함하여  $L_{lim}$ 이하의 감쇠계수를 갖는 시험재를 수소손상재로 평가할 수 있다. 이러한 이유는 실험실적 측정값을 상회하는 엄격한 기준을 적용함으로써 시험결과와 신뢰성을 향상시키는데 목적이 있다.

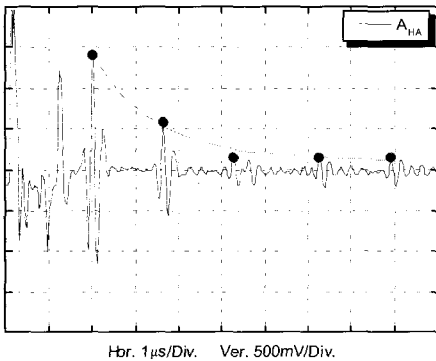


Fig. 7 Typical ultrasonic echo signal

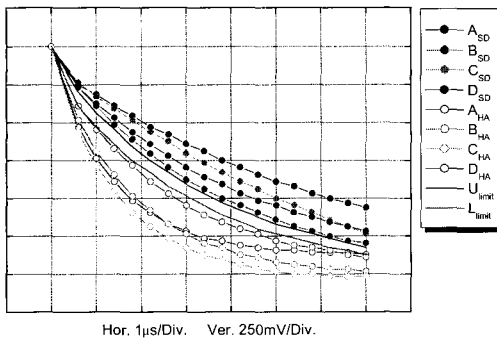


Fig. 8 Exponential fitting curve for multiple echoes

## 5. 결 론

본 연구는 실사용 부재를 시험편으로 사용하고, 또한 방법론에 있어서 현장적용을 목적으로 수행된 연구이다. 따라서 수행된 방법은 현장적용에 직접적으로 적용할 수 있고, 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 화학 성분분석, 미세조직 시험 및 경도 측정으로 수소손상의 정도를 평가할 수 있었다.
- (2) 또한 초음파 속도비  $v_s/v_l$  및 감쇠를 이용한 손상 평가법은 수소손상의 정도를 평가하는 좋은 도구가 될 수 있다고 보지만 그 측정치의 차이가 크지 않아 현장 적용성의 어려움이나 손상의 초기단계에서는 수소손상 검출이 어려울 것으로 판단된다.
- (3) 본 연구에서 도입한 다중에코 fitting법을 이용한 감쇠 계수의 측정은 수소손상 초기단계에서도 매우 효과적으로 적용이 가능하고, 표면상태나 접촉상태가 불량한 현장조건에서 상당히 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있는 방법으로 평가된다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부에서 지원된 기관고유사업 “소재·부품 및 구조물의 비파괴 시험·평가 기술개발”과제의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] R. Viswanathan, Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components, ASM International, pp. 352-363, (1989)
- [2] A. S. Birring, Nondestructive Detection of Material Degradation Caused by Creep and Hydrogen Attack, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 142, Material Research Society, (1988)
- [3] N. O. Cross and A. R. Ciuffreda, Development and Application of a Nondestructive Ultrasonic Test for Detecting High-Temperature Hydrogen Attack of Steels, Unexpected Material Failures, pp. 39-46
- [4] A. S. Birring, M. L. Bartlett and K. Kawano, Ultrasonic Detection of Hydrogen Attack in Steels,

- Corrosion, Vol. 45, No. 3, pp 259-263, (1989)
- [5] N. Trimbom and J. Verkooijen, Hot Hydrogen Attack, ECNDT '98, Vol. 3, No. 10, (1998)
- [6] J. Takatsubo and S. Yamamoto, Study of the Fracture Mechanism of Hydrogen-Attacked Steel by Acoustic Emission Technique, Progress in Acoustic Emission VI, The Japanese Society for NDI, pp. 513-520, (1992)
- [7] H. Thielsch, Defects and Failures in Pressure Vessels and Piping, Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, New York, pp. 333-369, (1965)
- [8] T. Watanabe, Y. Hasegawa and K. Kato, Corrosion Monitoring in Industrial Plants using Nondestructive Testing and Electrochemical Methods : Ultrasonic Velocity Ratio Method for Detecting and Evaluating Hydrogen Attack in Steels, ASTM STP 908. G. C. Moran and P. Labine, Eds., Philadelphia, pp. 153-164, (1986)
- [9] A. S. Birring, D. G. Alcazar, J. J. Hanley and S. Gehl, Ultrasonic Detection of Hydrogen Damage, Materials Evaluation, Vol. 47, pp. 345-350, (1989)