한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 23 No. 4, December, 1994
〈研究論文〉

Hydro-Cracker Pipe의 수소 취성 파손

이 종 권 · 조 종 춘* · 최 병 학**
순천향대학교, *한국 날코, **한국기계연구원

Hydrogen Embrittlement of Hydro-Cracker Pipe

J. K. Lee, C. C. Cho*, B. H. Choe**
*Dept. of Materials Eng. Soonchunhyang University *Nalco Korea **Korea Institute of Machinery & Metals*

Low carbon steel elbows of the hydro-cracker pipe in an oil refinery plant were failed after six months operation. The elbows were manufactured according to ASTM A234 WPB, which specifies the processing requirements for the parts used in sour gas environment. The chemical compositions, mechanical properties, microstructures and crack morphologies were evaluated and compared to ASTM specification. It was found that ingress of hydrogen with the aid of hydrogen sulfide to the deformed area drove the parts to the failure. The deformed structures in failed elbows, which resulted in high hardness and low ductility, enhanced sulfide stress cracking(SSC) in sour gas service. The effects of normalizing and cold working on the sulfide stress cracking were simulated by electrolytic hydrogen charging. It was found that normalized steel was not susceptible to SSC after the hydrogen charging. The preventive measures against SSC were discussed.

1. 서 론

Hydro-cracker pipe로 사용되던 저탄소강(ASTM A234 WPB) 이음관 중 elbow 2개가 사용 6개월 만에 파손되어 폭발과 함께 날라갔으며 다행히 인명손상은 없었으나 이로 인하여 1년여 동안 이 plant의 조업이 중단되고 수백억원의 경제적 손실을 입는 사고가 발생하였다. 사고가 일어난 hydro-cracker는 중질유 분해 시설로 수소를 첨가하여 oil이나 가스를 분해하는 설비로 여기에 사용되는 pipe는 높은 압력(195기압, 54℃)과 특히 수소 분압이 매우 높은 환경(90mole % H_2, 2.9mole % H_2O, 0.37mole % H_2S)에서 사용된다. 이와같은 환경에 사용되는 pipe의 파손 원인을 규명하기 위하여는 기계적 성질, 제조 공정 그리고 사용 환경 등 여러가지 관점에서 고찰되어져야 한다.[1,2,3] 먼저 재료의 제조와 성형시 발생되는 재료 자체의 결함, 그리고 이음관의 연결 용접시 생기게 되는 시공상의 응력집중등이 그 원인이 되어 균열을 발생 및 성장시켜 최종 파괴에 이르렀을 가능성이 있다.

또 이 이음관이 사용 분위기를 고려 할 때 재료의 제조시 혹은 가공시의 결함이나 응력집중 부위에 sulfide stress cracking(SSC) 같은 취성에 의하여 균열이 유발될 가능성이 있다.[4,5,6]

특히 사용온도가 54℃로 수소취성 민감성이 가장 높은 온도로 알려진 25℃보다 크게 높지 않기 때문에 SSC에 의한 균열 생성 파괴의 가능성은 더욱 높아진다. 그 외에도 작동 중 수차례에 걸쳐 운행정지를 한 기록이 있으며 이 때 일시적인 하중이 가하여질 수도 있거나 위의 여러 요인이 복합적으로 작용하여 균열이 발생할수도 있는 것으로 판단 되었다.

본 연구에서는 이러한 파손의 원인을 재료의 관점에서 고찰 하였다. 먼저 파손부위를 정밀 조사하였으며 파단면 관찰을 통하여 균열의 생성부위와 진전 형태를 조사하였다. 비파괴검사를 통하여 2차 균열 및 결함을 찾고자 하였으며 재료의 성분과 기계적 성질을 시험하여 ASTM규격과 비교 하였다. 또한 파손 부위의 조직 차이를 조사하기 위하여 광학 현미경으로 그 조직을 관찰하였다. 그리고 손상부위와 손상되지 않은 재료에 대하여 수소취성 민감성을 측정하고 가공후 열처리가 수소취성 감수성에 미치는 영향도 조사하였다.

이러한 결과들을 토대로 U자형 이음관의 파손원인을 고찰하였으며 이를 통하여 문제점을 보완함으로써 안전조업을 꾀하고 또한 추후 유사조건에서 사용되는 plant의 사고를 미연에 방지하는데 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험방법

손상된 elbow는 파괴와 동시에 폭발되어 날라갔으므로 파단면이 비교적 원상태로 유지되어 있어 손상원인의 분석이 용이하였다. 손상원인을 조사하기 위하여 파손된 소재와 건전한 소재에 대하여 물리적 성질과 화학적 성질을 조사하고 이들을 ASTM 규격과 비교하였다. 외관검사와 함께 이음관의 형상과 크기 그리고 균열생성부위의 위치를 균열의 전파양상을 관찰하여 추정하였다. 그리고 파손 부위 및 인접한 직선관과 손상받지 않은 다른 이음관에 대하여 초음파 탐상, 형광자분탐상등의 비파괴 검사를 실시하여 2차균열이나 결함의 유무를 조사하고 발견된 2차균열 주위의 조직을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하고 EDS로 부식 생성물을 분석하였다. 성분분석은 습식으로 하였고 기계적 성질을 파악하기 위하여 미소경도시험과 인장시험을 하였다. 파손부위에 대하여 SSC에 대한 감수성을 조사하기 위하여 저속인장시험(0.125mm/min)으로 수소취성 민감도를 측정하였다. 수소의 효과를 조사하기 위하여 인위적으로 수소를 장입한 시편도 실험하여 비교하였다. 수소는 1N H_2SO_4 +100mg/l As_2O_3 용액에서 2시간동안 2.5mA/cm^2을 걸어 전기화학적으로 장입하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 파손부 검사

사고직후 파손되어 폭발에 의해 날아간 부위는 Fig 1과 같다. 이 부위는 사고후 화재에 의한 열손상을 받지 않게 되어 파손원인을 파악하기가 용이하였다. 편의상 그림에서와 같이 No. 1, 2, 3, 4, 5로 구분하였는데 No.1은 사고시 화재에 의하여 열손상을 받은 부위이며 No.2는 같은 이음관이지만 화살표 지점에서 파손 분리되었기 때문에 열 손상을 받지않은 부분이다. No. 3, 4는 손상받지 않은 다른 이음관이며 No. 5는 파손 직후 찢겨져 나간 부분이다. 본 연구에서는 파손부위중 열손상을 받

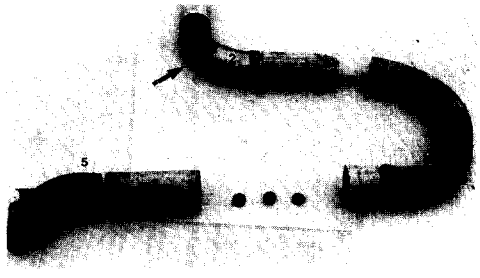


Fig. 1. Photograph of failed pipe after cutting

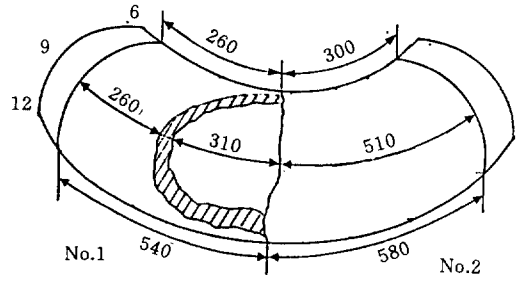


Fig. 2. Schematic Diagram of failed elbow
No.1 : affected elbow from fire,
No.2 : unaffected elbow from fire

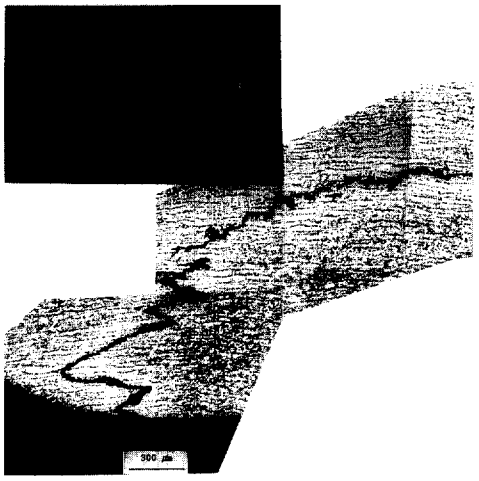


Fig. 3. Crack morphologies at the part of the No. 2 elbow

지 않은 No. 2와 파손되지 않은 다른 이음관 No. 3를 주 실험대상으로 하여 두 이음관을 비교하여 보았다.

파손부위의 모식도는 Fig 2와 같다. 파손 시초부위(화살표) 위치는 이음관 바깥 등쪽부분(12시 방향)의 거의 중앙에 위치해 있음을 알 수 있다. 파손부의 최소 두께는 이 부분에서 31.55mm로 측정되었는데, 이는 규격을 만족하는 두께였다.[7]

파손부위(No. 1, 2)와 직선관 및 다른 이음관(No. 3, 4, 5)의 비파괴검사를 실시한 결과 Fig 3과 같은 2차 균열을 파손부위(No. 2) 바깥

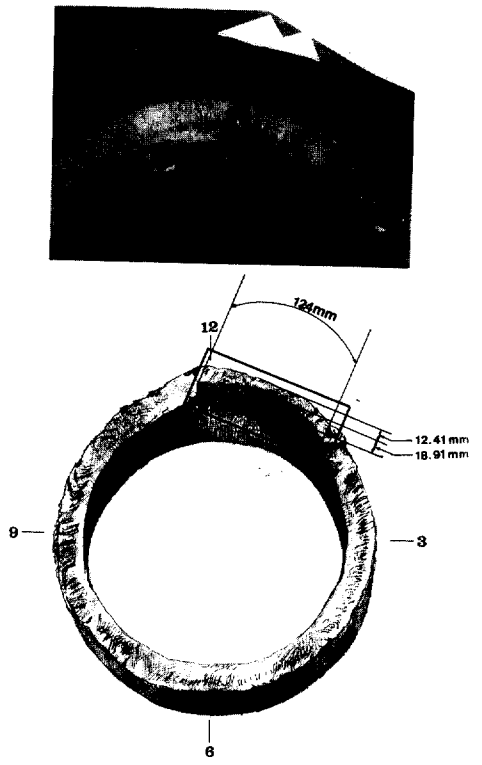


Fig. 4. Crack initiation site(arrow) at the fractured surface of the No.2 elbow

등쪽부분(12시 방향)의 중앙 파단면 10cm 아래에서 발견하였다. 균열은 이음관 내부에서 시작하여(화살표) 깊이 6mm 폭 27mm로 진전한 형태를 보였다. 그외 표면 결함이 다수 관찰되었는데 이들은 모두 허용깊이(1.75mm) 이내의 것이었다.

파손부위(2)의 파단면을 아세톤으로 세척한 후 관찰하였을때 바깥 등쪽부분(12시~1시 방향)에서 Fig 4와 같이 미리 진전된 균열 파면을 관찰할 수 있었다. 그림에서 깊이 18.91mm 폭 124mm의 거무스레한 부분이 미리 진전된 균열에 의해 산화 및 부식되어 생긴 부분이다. 즉 이 부분이 미리 진전된 균열 부위로 판단할 수 있으며 그 중앙 내부(화살표) 지점이 균열의 시초 지점으로 파악되었다. 균열이 그림과 같은 정도로 진전되었을때 이음관이 더 이상의 하중

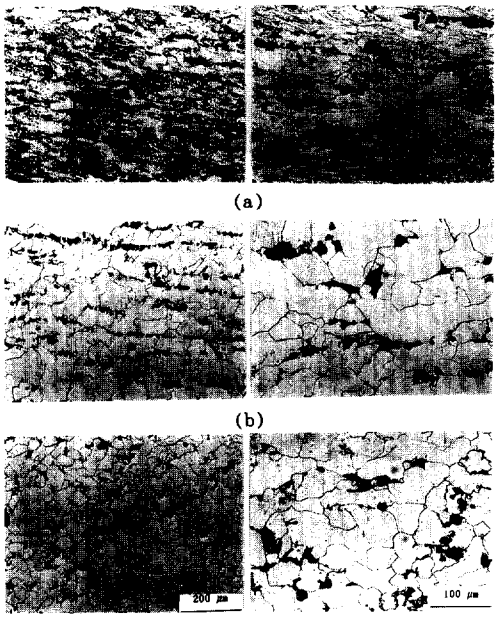


Fig. 5. Micrographs of No.2(failed elbow) in 12 o' clock direction:(a) inside, (b) center and (c) out side

이나 기체 압력을 지탱하지 못하고 순간적인 파괴에 이른 것으로 판단되었다.

Fig 4와 같은 주균열과 Fig 3과 같은 2차 균열은 실제 서로 비슷한 위치에 있으므로 이 두 균열이 같은 손상원인에 의해 발생 진전한 것으로 가정하여 주균열과 2차 균열 주위의 조직을 광학 현미경으로 관찰하였다. Fig 5는 이 부분의 (a)내부 (b)중앙 (c)외부 조직을 관찰한 것인데, 특히 기체와 맞닿는 내부에 Fig 5 (a)와 같이 변형된 조직을 관찰할 수 있었다. 이 변형조직의 깊이는 이음관 내부의 모든 방향에 발달하여 있는데 그 최대 깊이는 3~4mm로 측정되었다. 이에 비하여 다른 이음관(No. 3)의 경우 Fig 6과 같이 변형조직은 (a)내부 (b)중앙 (c)외부 어디에서도 관찰되지 않았다.

이와 같이 변형된 조직은 이 부위에 매우 높은 응력집중을 유발할 것으로 보여 No. 2와 No. 3 이음관 내부에 있는 조직의 Micro-Vickers 경

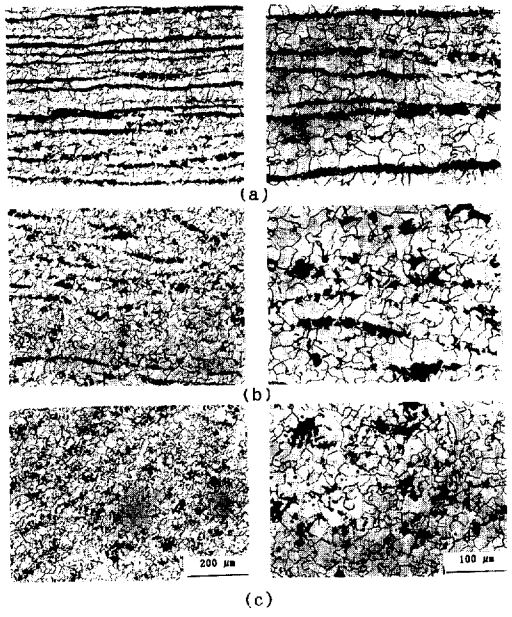


Fig. 6. Micrographs of No.3(failed elbow) in 12 o' clock direction:(a) inside, (b) center and (c) out side

도값을 측정하여 보았다.

이때 No. 2의 경우 변형된 조직에서 매우 높은 경도값(HV 254=BHN 242)이 측정되었으며 No. 3의 경우 내부조직 경도값은 HV 194(BHN 185)로 No. 2와 비교하여 큰 차이를 나타냈다.

No. 2와 No. 3 이음관의 기계적 성질 실험 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 1. Chemical Compositions of Pipe

(unit:wt%)

Elements / Specimen	C max.	Si min.	Mn	P max.	S max.	Al
ASTM Specification (A234 WPB, A106 GR. B)	0.30	0.10	0.29 -1.06	0.050	0.058	—
No.2	0.14	0.20	0.47	0.020	0.009	0.010
No.3	0.14	0.23	0.93	0.29	0.006	0.037
Straight pipe	0.12	0.19	0.71	0.025	0.005	0.012
No.5	0.20	0.20	0.47	0.019	0.017	0.017

Table 2. Mechanical Properties of Pipe

Specimen	Direc-tion	Y.S. (MPa) min.	T.S. (MPa) min.	E.L. (%) min.
ASTM Specification (A234 WPB)	L	240	415	22
	T			14
No.2	L	406	496	21.0
	T	353	454	25.4
No.3	L	317	450	38.1
	T	364	455	27.1

표에서 항복 및 인장강도와 연신율을 규격과 비교해 보았을때 No. 3는 모든 인장값이 규격을 만족하였는데 No. 2에서는 L 방향의 연신율이 규격보다 낮은 것을 알 수 있었다.

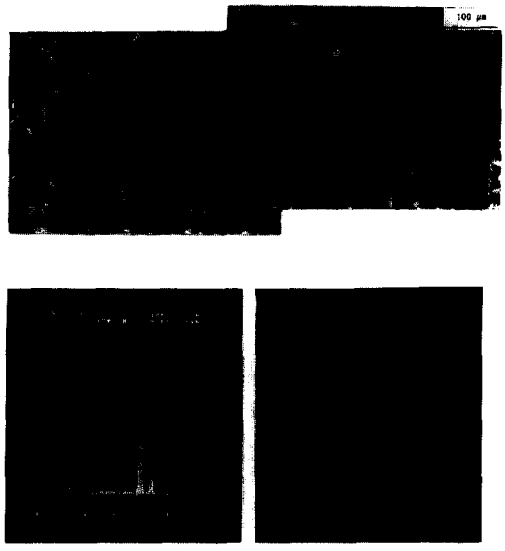
3.2 Sulfide Stress Cracking(SSC)

앞에서 손상된 이음관(No. 2)과 다른 이음관(No. 3)을 비교하여 보았을때 두 이음관의 내부조직이 다른 것을 알 수 있었다. No. 2의 경우 Fig 5와 같이 이음관 내부의 조직에서 변형조직이 관찰되었으며 이 부위의 경도값이(내부 $HV_{0.2}$ 254, 외부 $HV_{0.2}$186) No. 3 조직(내부 $HV_{0.2}$ 194, 외부 HV168)에 비하여 매우 높게 측정되었다. 또한 인장시험에 있어서도 No. 2 L 방향의 연신율이 규격에 못 미칠 정도로 낮게 측정되었다.

이러한 조직과 기계적 성질이 균열의 생성과 성장에 영향을 미칠 수 있는데 특히 수소 분위기 하에서 No. 2의 내부조직과 같은 변형 조직과 응력집중 부위는 수소 취성에 결정적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다.[4)]

Fig 3에서와 같이 2차 균열이 입계나 퍼얼라이트/페라이트 계면을 따라 진전하는 것도 수소취화와 관련된 SSC에 의한 균열형태를 나타내는 것으로 보고되고 있다.[4,5)]

주사전자현미경으로·2차 균열 부위의 황 함유량을 측정하여 수소취성과 관련된 황화물형성 정도를 알아보고자 하였다.



(a) (b)

Fig. 7. SEM micrograph and EDS peak at(a) and (b) part

Fig 7에서 균열부위와 다른 부위의 황 함유량을 EDS 분석해 본 결과 균열 부위 (a)에 황 함유량이 다른 부위 (b)에 대하여 비교적 높은 것을 알 수 있었다. 이것은 pipe 내부에 흐르는 유체에 포함된 유화수소가 균열생성 부위에 작용한 것을 의미하고 있다. 결국 균열은 SSC와 관련하여 생성 진전된 것임을 추정할 수 있었으며, 이는 파손부 변형조직의 높은 응력 집중과 함께 H_2S의 poisoning 효과에 의하여 금속 내부로 쉽게 침투된 수소에 의한 것으로 보여졌다.

손상된 이음관(No. 2)에 대하여 수소취성 민

Table 3. Results of Hydrogen Charging Experiments of No.2 Elbow

No	Condition	Elongation(%)
A	as received	26.2
B	hydrogen charging	18.6
C	normalizing	48.5
D	No.C+hydrogen charging	48.8
E	No.C+cold working +hydrogen charging	40.2

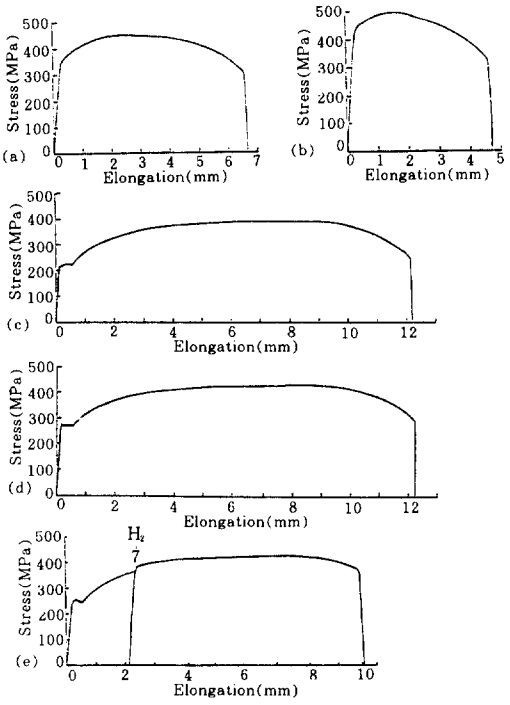


Fig. 8. Flow Curves of Specimen No.2
a) as-received
b) electrolytically hydrogen charged
c) normalized
d) normalized+hydrogen charged
e) normalized+cold worked+hydrogen charged

감도를 Table 3과 Fig 8에 나타내었다. 그림에서 파단시까지의 연신율이 작을수록 수소취성 민감도가 큰 것을 나타낸다. Fig 8에 나타낸 바와 같이 인위적으로 수소를 장입하였을때 연신율은 26.2%에서 18.6%로 크게 떨어진 것을 알 수 있다. 이것으로 보아, No. 2 이음관이 가지고 있는 조직은 수소취성에 대한 감수성이 큰 재료임을 알 수 있다. 그러나 노말라이징 열처리(915℃, 1hr)를 한 재료의 연신율은 48.5%로 매우 높았으며 특히 노말라이징 처리후에는 수소 장입을 하여도 연신율이 거의 변하지 않았다. 이것으로 보아 No. 2 이음관이 가지고 있는 조직은 수소 취성에 대한 감수성이 매우 크나 이것은 노말라이징하여 정상조직이 되면 외부에서 수소가 침투되어 들어가도 수소취성이 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

그러나 노말라이징 열처리한 재료일지라도 냉간가공후 수소를 장입하면 수소에 의하여 연신율이 상당히 감소하였다. 이것으로 보아 재료의 조직이 변함에 따라 수소가 존재하더라도 수소취성의 발생 유무와 그리고 수소취성의 정도가 달라지는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로 보아 손상된 이음관 No. 2의 조직은 수소취성이 일어나기 쉬운 상태로 되어 있어 음극 부식 반응의 결과 생성된 수소이온이나 고압의 기체수소가 H_2S의 도움으로 강의 내부로 침투하여 재료 내부에 높은 3축 응력을 유발시키거나 혹은 수소가 강과 반응하여 균열의 생성과 성장이 진행되므로써 이음관이 파손된 것으로 생각된다. 즉 HCP(Hydro Cracker Pipe)에 사용된 ASTM A234 WPB 강관은 유화수소의 도움을 받아 수소가 강에 침투하여 손상된 것으로 판단된다.

이와 같은 이유로 유화수소가 있는 분위기에서 강재를 사용하는 것에는 특별한 주의가 필요하다. 유화수소 분위기에서 사용될 강재의 특성은 NACE standard와 ASTM A234에 규정되어 있으며 모두 경도값의 상한선을 지정하고 있는데 그 값은 규정에 따라 차이가 있다. 유화수소 분위기에서 사용할 수 있는 재료의 특성을 규정한 NACE standard MR-01-75[6]에 의하면 HRC 22(BHN 237, HV 249) 이하의 경도를 갖는 탄소강은 설사 냉간 가공을 받았을지라도 유화수소 분위기에서 사용 가능하다고 하였다.

ASTM A 234 규격에 따라 제조된 강은 유화수소 분위기에서 사용 가능한 것으로 되어 있다. 또 단조나 압연을 한 부품이라도 최종 공정 마감온도가 620℃ 이상만 되면 추후 별도의 열처리를 하지 않더라도 유화수소 분위기에서 사용할 수 있으며 탄소강의 경도는 BHN 197 (HRB 92.8과 동등) 이하이어야 하나 제조후 반드시 측정할 필요는 없다고 규정되어 있다. 파

손이 일어난 HCP 이음관에서도 이들 규정에 따라 제조되었으므로 그리고 그 규정이 경도 특히 재료 내부의 국부적인 경도 등은 언급하지 않았고 그 규정도 매우 관대한 편인 것을 고려해 볼 때 유화수소에 의한 손상이 일어나지 않아야 마땅하나 본 분석 결과에서 나타난 바와 같이 유화수소가 재료의 손상 파괴에 직접적인 영향을 주어 큰 사고를 일으켰다.

앞의 경도실험 결과에 나타낸 바와 같이 손상된 이음관 내부의 실제 측정면 경도는 BHN 242로 ASTM A234 WPB에서 요구하는 경도 수준인 BHN 197보다 컸으며 NACE standard의 상한치 보다도 크게 측정되었다. 이와같이 변형된 조직이나 높은 경도를 갖는 이유는 명확치 않으나 elbow 제조에 사용된 모관의 변형이 그대로 남아 있거나 최종가공온도가 620℃ 보다 낮았을 가능성등을 고려 해 볼 수 있는데 오랜 시간이 지난 관계로 제조 당시의 가공 자료를 구하는 것이 불가능 하였다. 따라서 규정에서는 요구하지 않았더라도 이음관 제조후 경도 측정을 하였으면 조직이 변형되어 있는 것을 발견할 수 있었을 것이며 이와 같은 대형 사고를 미연에 방지할 수 있었을 것으로 생각된다. 그러므로 ASTM A 234에서는 620℃ 이상 가공시에는 후열처리나 별도의 경도 측정을 요구하지 않고 있으나 산업안전의 면을 고려하여 A 234 규격을 후열처리를 반드시 하도록 수정하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

4. 결 론

U자형 이음관(ASTM A234 WPB)의 파손원인에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1) 파손은 이음관 바깥 등쪽부분 중앙부위에서 발생하였고 균열은 관의 내부로부터 시작되었으며 파괴전 주균열은 폭 124mm 깊이 19mm로 진전되어 있었다.

2) 파손이 일어난 이음관 내부에서 깊이 3~4mm의 변형조직이 관찰 되었는데 이 부위의 값은 HV 254로서 일반 조직에 비하여 높게 측정 되었으며 이 부위의 황 함유량이 다른 부위에 비하여 매우 큰것으로 나타났다. 이러한 변형 조직에서 폭 27mm, 깊이 6mm로서 입계나 퍼얼라이트/페라이트 계면을 따라 진전 된 2차 균열이 관찰 되었다.

3) 파손 부위의 두께 및 성분은 ASTM 규격을 만족하였다. 그러나 수소 charging 실험결과 이음관으로 사용된 시편의 취성에 대한 민감도는 매우 크게 나타났다.

4) 상으로부터 균열은 변형 조직의 높은 응력집중과 함께 H_2S poisoning 효과에 의하여 금속 내부로 쉽게 침투된 수소에 의해 발생한 것으로 사료된다.

5) Normalizing 처리(900℃, 1hr/in)에 의하여 유화수소 균열의 방지가 가능하였다.

참 고 문 헌

1. F. K. Naumann:Failure Analysis, P166 Dr. Riederer-Verlag GmbH, ASM, Stutgart, West Germany 1983
2. Gase Histories in Failure Analysis, P. M. Unterweiser and W. H. Cubberly eds., ASM, 1979
3. F. B. Pickering:Physical Metallurgy and the Design of Steels, P71 Applied Science Pub. LTD London, 1978
4. S. W. Ciaraldi, Materials Performance, V25, P9, 1986
5. H_2S Corrosion in Oil and Gas Production, R. N. Tuttle and R. D. Kane eds., NACE, 1981
6. NACE standard MR-01-75
7. ASTM A234 Specification