저탄소강 용접열영향부의 NaCl, H₂S 수용액에서 생성되는 부식스케일 분석

김민정^a, 배동호^b, 이동복^{a*}

^a성균관대학교 신소재공학과, ^b성균관대학교 기계공학과

Analysis on the Scales formed on the Heat Affected Zone of Low Carbon Steel Weld in NaCl and H₂S Water Solutions

Minjung Kim^a, Dongho Bae^b, Dong Bok Lee^{a*}

^aSchool of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

^bSchool of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received June 28, 2010 ; revised August 29, 2010 ; accepted August 30, 2010)

Abstract

The A106 Gr B low carbon steel, which was used in the electric power plants and heavy chemical plants, was welded by multi-pass arc welding. The heat affected zone (HAZ) formed by welding was corroded in acid chloride solution, or in saturated H₂S containing acid chloride solution, or in saturated H₂S containing acid chloride solution under applied current. In this order of corrosion solution, the rate of corrosion increased, because H₂S accelerated the iron dissolution, hydrogen evolution, and the formation of nonprotective FeS, whereas the applied current accelerated the electrochemical reaction. The scales formed in acid chloride solution consisted primarily of Fe₃O₄, while those formed in H₂S containing acid chloride solution consisted primarily of Fe₃O₄ and FeS.

Keywords: A106 Gr B steel, Weld, Corrosion, NaCl, H₂S, Heat affected zone

1. 서 론

원유, 첨가제, 촉매 등에서 유리되어 발생하는 부식물질은 석유화학 공업설비들에 의해 이송되거나 처리된다. 해저유전 개발의 경우, 시추된 원유 중에는 염화물(NaCl) 외에도 황화물이 함유되어 있기 때문에 구조물은 이들 부식성 불순물에 의해 손상된다. 원유정제 과정에서 염분과 산(acid)은 물로 세척하더라도 염분이 잔존하여 증류과정중 각종 물질의 화학적 반응에 의해 발생하는 수소(H₂)와 반응하여 염화수소(HCl)가 형성된다. 염화수소는 증기 및 원유에서 제거되는 물 등에 용해되어 부식성이 매우 강한 염산이 된다¹⁾. 원유정제 과정에서 발생

하는 황화물 역시 정유시설을 부식시킨다. 황화수소(H₂S)는 이온형태의 황화물뿐만 아니라 금속결정 격자 내로 수소원자의 침투 및 H₂의 형성을 촉진한다²⁾. 강중에 침투한 수소원자는 H₂로 되어 수소다발(hydrogen cluster)을 형성하면서 밀도가 증가함에 따라 내압(internal pressure)이 커지게 되고, 응력이 집중되어 수소유기균열(hydrogen induced cracking, HIC), 황화물응력균열(sulfide stress cracking, SSC)을 일으키는 원인이 된다³⁾. 한편, 구조물이나 설비 제작시 용접과정에서의 열 사이클(heat cycle)에 의해 용접부는 모재와 다른 미세조직을 가지고, 국부적으로 높은 경도를 가질 뿐만 아니라 잔류응력의 영향으로 응력부식균열이 발생될 수 있는 문제점을 갖고 있다. 특히, 용접 열영향부(heat affected zone: HAZ)는 수소침투로 인한 균열발생과 취성과

*Corresponding author. E-mail : dlee@skku.ac.kr

괴에 가장 민감한 부위이다^{4,5}). 따라서, 용접 열영향 부가 NaCl, H₂S 수용액에서 부식될 때 생성되는 스케일분석은 석유화학 플랜트 중요설비들이 열악한 부식환경에서 경년열화(aging degradation)되는 기구를 규명하는데 중요한 정보를 제공할 수 있을 것으로 예상된다^{6,7}). 특히, 원유 수송용 배관, 저장용 탱크 및 정제시설은 용접에 의한 구조물이므로 용접 열영향부를 포함한 용접부의 부식특성 평가는 석유화학 산업설비의 안정성, 건전성 및 신뢰성 확보를 위해 중요하다. 그러나 지금까지 NaCl과 같은 염화물 부식환경 하에서 용접부에 대한 손상기구 해석과 역학적인 파괴특성은 많이 연구되어 왔으나, 본 연구에서와 같이 산성을 갖는 NaCl, H₂S 수용액에서 용접열영향부에 생성되는 스케일분석을 통한 부식특성을 평가한 연구는 부족한 실정이다⁸). 따라서, 본 연구에서는 석유화학 플랜트의 배관설비 재질로 널리 사용되는 A106 Gr B강을 용접한 후, 응력부식균열에 가장 민감한 용접 열영향부에 대하여 NaCl과 H₂S 환경 인자(environmental factor)를 주성분으로 고려한 수용액에서 부식시험을 수행하고, 부식과정에서 생성된 스케일을 분석함을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

본 연구시험편은 저탄소강인 A106 Gr B강(Fe-0.2C-1.02Mn-0.25Si-0.017P-0.005S-0.02Ni-0.06Cr-0.01Mo-0.01Cu, mass%)으로서, 외경 272 mm, 두께 17.5 mm, 길이 323 mm의 배관에 V형 홈을 만든 후 그림 1과 같이 다층 용접을 실시하였다. 용접조건은 표 1에 나타내었다. 실험에 사용된 재료는

Fig. 1. Multi-pass welding of A106 Gr B.

GTAW+SMAW 용접법으로 다층 용접한 A106 Gr B강 용접 배관재이며, 용접부와 모재 사이의 열영향부를 10×10×10 mm³의 정육면체 형태로 채취하였다. 시험편의 측정면을 600-grit SiC 연마지로 연마한 후, 측정면을 제외한 나머지 부분은 에폭시 수지를 사용하여 마운팅하였다. 그리고 시험표면과 마운팅 간극 사이의 틈 부식(crevice corrosion)을 방지하기 위해 페인팅 후 24시간동안 건조시켰다. 준비된 열영향부 시험편의 부식특성 평가는 표 2에 나타낸 3가지 부식조건에서 그림 2와 같은 부식시험장치를 사용하여 실시하였다. case 1, 2, 3의 경우, 실온에서 부식시험 전 질소가스를 100 ml/min으로 20분간 주입하여 NaCl 수용액내의 용존산소를 제거하였으며, 빙초산(CH₃COOH)은 pH=2.7의 강한 산성용액을 만들기 위해서 사용하였다. case 1, 2, 3 모두에서 전체 시험기간중 pH=2.7로 유지되었다. case 1은 NACE TM0284-2003에서 규정한 부식특성 평가법으로서 인공해수에서의 부식시험이다. case 2, 3의 경우는 case 1의 NACE TM0284-2003 시험법을 본 연구목적에 맞도록 변형한 것이다. case 2의 경우, 용존산소가 제거된 NaCl 수용액 내로 순수한 H₂S 가스를 20분간 100~200 ml/min로 흘려주어 포화시킨 다음, 시험표면에서 일어나는 부식 환

Table 2. Corrosion test condition

Case 1	5 mass% NaCl + 0.5 mass% glacial acetic acid + distilled water, pH=2.7
Case 2	5 mass% NaCl + 0.5 mass% glacial acetic acid + distilled water + H ₂ S saturation, pH=2.7
Case 3	Case 2 + applied current 1 A

Fig. 2. Schematic diagram of the sulfide corrosion tester.

Table 1. Welding condition and process of multi-pass arc welding

Welding Type	Bead Layer	Current (A)	Voltage (V)	Welding Speed (cm/min.)	Polarity
GTAW*	1~2	118	14~24	8.5	DCSP
SMAW**	3~11	116~135	25	6.8~11.5	AC

*Gas Tungsten Arc Welding, **Shielded Metal Arc Welding.

경인자와의 전기화학적 부식작용에 의한 화학적 평형을 유지하기 위해 H_2S 가스를 계속해서 20 ml/min로 공급하면서 부식시험을 실시하였다. 또한, case 3의 경우는 case 2와 동일한 조건에서 시편과 전선을 직렬로 연결하고 일정 전류가 인가되도록 정류기를 이용하여 1 A의 외부전류를 인가하여 부식반응을 인위적으로 촉진하여 가속시험을 수행하였다. case 1, 2의 경우 부식 환경과 재료사이의 자연적인 전기화학적 부식작용을 유도하여 부식특성을 평가하는 것이므로 시편을 72시간 동안 부식용액 중에 침적하여 부식시켰으나, case 3의 경우는 인위적인 전기화학적 가속시험이므로 8시간 동안만 부식시켰다. case 2, 3의 경우, 실험기간 동안 계속해서 주입되는 황화수소 가스는 독성이 강하여 인체에 유해하기 때문에 NaOH 중화트랩(trap)을 거쳐 대기로 배출하였다. 부식실험 후 형성된 스케일의 미세조직과 성분분포 등을 광학현미경, X선 회절기(X-ray diffraction: XRD), 미세탐침분석기(electron probe microanalysis: EPMA, 가속전압=15 kV)을 이용하여 분석하였다. 시편의 횡단면 관찰시, 마운트 후 알루미나 분말로 미세연마한 후 미세탐침분석기의 해상도를 높이기 위하여 백금으로 스퍼터링하였다. 저탄소강시편의 미세조직을 보기 위해서는 나이트탈용액으로 20초 동안 에칭하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 모재, 용접부, 열영향부의 광학현미경 조직사진이다. 모든 조직은 페라이트(흰색)와 페라이트와 Fe_3C 가 반복되어 있는 펄라이트(검정색)로 구성되어 있었다. 모재는 다량의 페라이트와 소량의 펄라이트로 구성된다(그림 3a). 용접부는 용접입열에 의해 용융된 후, 오스테나이트 영역을 거쳐, 페라이트와 펄라이트로 변태되는데, 서냉에 의해 페라이트가 조대해지고, 펄라이트는 주로 작은 반점 형태로 소량 산재해 있다(그림 3b). 열영향부는 오스테나이트 영역에서 페라이트와 펄라이트로 변태될 때, 급냉되므로 미세한 페라이트와 펄라이트로 구성되어 있으며, 상대적으로 검정색의 펄라이트가 많다(그림 3c).

그림 4는 case 1의 조건에서 열영향부에 생성된 스케일에 대한 분석결과이다. 생성된 스케일에 대한 X선 회절분석결과를 그림 4(a)에 나타내었는데, α -Fe 모재와 함께 Fe_3O_4 가 관찰된다. NaCl 수용액 내에는 충분한 양의 산소가 없기 때문에 Fe_2O_3 는 생성되지 않았고, 또 다른 철 산화물인 FeO는 실온에서 불안정하므로 Fe_3O_4 만 생성되었다. 스케일

Fig. 3. Optical micrograph of the etched microstructures of A106 Gr B. (a) base metal, (b) weld metal, (c) HAZ.

의 두께는 부식 생성물의 부분적인 용해때문에 불균일하였다(그림 4b)¹⁾. 그림 4(c)에서는 치밀하지 못하고 미세균열이 보이는 18 μm 두께의 스케일이 보인다. 스케일은 부식 활성인자인 Cl^- , S^- 와 수소취성 인자인 H^+ 등의 침투를 어렵게 한다. 수용액속에서 다음 부식반응은

스케일이 얇거나 치밀하지 않은 곳에서 촉진되며, 강한 산성용액내에서는 보호피막이 형성되기 힘들다. 일반적으로 Cl^- 이온은 스케일 아래의 금속표면에 쉽게 도달하고 흡수되어 다음 양극반응에 따라 철의 용해를 활성화시킨다⁹⁾.

그림 5는 case 2의 조건에서 열영향부에 생성된 스케일에 대한 분석결과이다. 생성된 스케일에 대한 X선 회절분석결과를 그림 5(a)에 나타내었는데, α -Fe 모재와 함께 Fe_3O_4 , FeS가 검출된다. FeS와 같은 황화물은 철산화물보다 훨씬 더 비양론적인 화학물이어서 빠른 성장속도를 나타내고 모재와의 접착력은 약하고 다공성이다^{9,10)}. 부식분위기에 H_2S

Fig. 4. A106 Gr B after corrosion via the case 1 route. (a) XRD pattern, (c) SEM cross-sectional image, (c) EPMA cross-sectional image, (d) EPMA elemental line profiles across A-B.

는 Fe와 다음과 같이 반응한다⁵⁾.

Fig. 5. A106 Gr B after corrosion via the case 2 route. (a) XRD pattern, (b) cross-sectional image.

case 1에서와 같이 case 2에서도 스케일의 두께는 부분적인 용해때문에 균일하지 않았으며, H₂S는 철의 용해와 수소발생을 촉진시켜 다공성 철산화물과 황화물의 형성하여 각종 부식성분의 확산 및 반응을 더욱 촉진시켰다^{9,11)}. 실온에서

이므로 H₂S 수용액에서 Fe₃O₄, FeS는 모두 생성 가능하다. 그림 5(b)에서 아직까지 용해되지 않고 남아있는 스케일의 두께는 불균일하며, 철산화물과 황화물이 동시에 생성됨에 따른 부피팽창, 지속적인 양극용해반응, 수소발생에 따라 스케일에는 미세균열이 있어 모재는 지속적으로 부식액에 노출되었다.

그림 6(a)은 case 2의 조건에서 열영향부에 생성된 스케일의 횡단면 사진이다. 철산화물이 시편표면을 덮게 되면 아래쪽에서는 산소 포텐셜은 낮아지고 황분압이 높아져서 스케일하부에는 그림 6(b)에서와 같이 FeS는 아래쪽에 많이 응축되어 있다. 스케일과 금속의 부피비인 Pilling-Bedworth 비가 Fe₃O₄는 2.10이기 때문에 Fe₃O₄가 형성될 때 큰 부피팽창이 일어나고, FeS는 2.6이기 때문에 FeS가 혼재하면 균열발생은 더욱 촉진된다. 강 내의 미량 합금원소인 Si은 모재직상에 보호피막인 SiO₂을 형성할 수 있지만, 양이 너무 작고 주변에 균열이 있어 치밀하지 못하므로 Si에 의한 내식성 증진효과

Fig. 6. EPMA analysis of A106 Gr B after corrosion via the case 2 route. (a) cross-sectional image, (b) elemental line profiles across A-B.

는 크게 기대할 수 없다. 또한, SiO_2 입자는 Pilling-Bedworth비가 2.15로 부피팽창을 일으켜 모재와 스케일의 체적 차이로 인한 응력을 유발할 수 있다. 본 연구에서는 Si-함유강의 부식시 관찰가능한 $\text{SiO}_2^{12)}$ 은 양이 적거나 비정질이어서 X선회절시험에서 검출되지 않았다. 한편, 강내의 소량합금원소인 Mn은 Fe보다 활성금속이지만 농도, 즉 활동도가 낮아서 스케일내에 전반적으로 균일하고 미약하게 분포하려는 경향이 있다.

그림 7은 case 3의 조건에서 열영향부에 생성된 스케일에 대한 분석결과이다. 금속의 부식과정은 수용액에서의 전하의 이동을 포함하는데, 전하의 이동이 인가전류에 의해 부식이 촉진되므로 부식시간이 8시간으로 짧음에도 불구하고 그림 6(b)와 유사하게 불균일한 용해에 따라 스케일의 두께는 불균일하고 미세균열이 있는 특징을 가졌다. 그림 7(a)에서는 40 μm 정도의 두꺼운 스케일에는 균열이 관찰되며, 그림 7(b)에서 산소 강도는 높고 황 강도는 낮아서 산화반응이 우세함을 알 수 있으며, 스케일

Fig. 7. A106 Gr B after corrosion via the case 3 route. (a) EPMA cross-sectional image, (b) EPMA elemental line profiles across A-B, (c) XRD pattern.

은 주로 Fe_3O_4 로 구성되어 있고, FeS는 스케일하부에 응축되어 있다. 그런데, 본 시편의 경우 스케일이 다량 용해되고, 표면이 거칠어져 X선회절시험에서 상관별을 위한 뚜렷한 회절선은 그림 7(c)와 같이 검출되지 않았다.

4. 결 론

페라이트와 펄라이트로 구성된 저탄소강 용접열영향부를 인공해수(NaCl 수용액) 내에서 부식시켰을 때 불균일하고, 미세균열이 있는 Fe_3O_4 스케일이

생성되었다. 황화수소가 포화된 NaCl 수용액에서 부식시켰을 때, 황화수소가 철의 용해, 수소발생 및 균열을 촉진시키고 FeS를 Fe_3O_4 와 동시에 형성하여 앞의 경우와 마찬가지로 불균일하고, 미세균열이 있어 비보호적인 스케일이 형성되었다. 황화수소가 포화된 NaCl 수용액에 외부에서 전류를 흘렸을 때, 탄소강의 양극산화반응을 가속화시키는 양극인가전류에 의해 부식속도가 증가하였으며, 앞의 경우와 마찬가지로 부식물로서 Fe_3O_4 와 함께 어느 정도 양의 FeS가 스케일하부에 주로 생성되었으며, 스케일은 치밀하지도 균일하지도 않았으며, 균일이 다수 존재하였다.

후 기

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(인력양성사업)입니다.

참고문헌

1. L. Raymond, ASM Handbook, Vol. 13, ASM International (1987) 283.
2. F. M. F. Guedes, G. Razzini, Corros. Sci. 45 (2003) 2129.
3. H. G. Jung, S. H. Kim, B. Y. Yang, K. B. Kang, Corros. Sci. Technol. 7 (2008) 288.
4. S. Y. Shin, K. S. Oh, S. H. Lee, J. of the Kor. Inst. of Met. & Mater. 47 (2009) 59.
5. W. K. Kim, S. U. Koh, B. Y. Yang, K. Y. Kim, Corros. Sci. Technol. 6 (2007) 96.
6. A. Hernández-Espejel, M. A. Domínguez-Crespo, R. Cabrera-Sierra, C. Rodríguez-Meneses, E. M. Arce-Estrada, Corros. Sci. 52 (2010) 2258.
7. M. A. Veloz, I. González, Electrochim. Acta, 48 (2002) 135.
8. H. H. Huang, W. T. Tsai, J. T. Lee, Electrochim. Acta, 41 (1996) 1191.
9. H. Espejel, M. A. D. Crespo, R. C. Sierra, C. R. Meneses, E. M. A. Estrada, Corros. Sci. in press, (2010).
10. H. H. Huang, J. T. Lee, W. T. Tsai, Mater. Chem. Phys. 58 (1999) 177.
11. J. Tang, Y. Shao, J. Guo, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, Corros. Sci. 52 (2010) 2050.
12. S. H. Jeon, K. G. Chin, K. S. Shin, H. S. Sohn, D. R. Kim, J. of the Kor. Inst. of Met. & Mater. 46 (2008) 289.