



## 가스배관 재료의 기계적특성에 미치는 수소의 영향 : I 인장특성

\*김우식\* · 장재일

\*한국가스공사 연구개발원, 한양대학교 신소재공학과  
(2011년 1월 28일 접수, 2011년 6월 28일 수정, 2011년 6월 28일 채택)

## The Effect of Hydrogen on Mechanical Properties of Gas Pipeline Material : I Tensile property

\*Woo Sik Kim\* · Jae Il Jang

\*R&D Center, KOGAS, Ansan 425-790, Korea  
Dept. of New Material Engineering, Hanyang University Seoul, 133-791, Korea  
(Received January 28, 2011; Revised June 28, 2011; Accepted June 28, 2011)

### 요 약

미래 수소경제시대에 가장 효과적이고 안전한 수소공급방안으로 배관이 적용될 것으로 예측되는데, 우선 첫 단계에서는 기존 가스배관의 수소공급배관 적용 가능성을 평가하는 것이 필요하다. 또한 국내 천연가스배관에 수소가 일부 포함된 대체천연가스가 주입되는 기존 가스배관의 건전성에 미치는 영향을 파악해야만 한다. 수소가 포함된 천연가스를 공급하는 배관에서는 수소취성, 피로파괴, 수소누설 등에 대한 검토가 이루어져야 한다. 본 논문에서는 고압천연가스배관 건전성에 미치는 수소의 영향 평가 작업의 하나로써, 배관재료의 기계적 특성 변화에 미치는 수소의 영향을 거시적으로 평가하기 위하여 인장시험을 수행하여, 수소 주입 전 후의 항복강도 및 인장강도의 변화를 측정하였고, 연성, 가공경화 지수, 항복비의 변화를 알아보았다.

**Abstract** - One of the important topics to prepare the up-coming era of so-called 'hydrogen economy' is hydrogen transmission. Pipeline is conceivably the most economic way to consistently and safely transport a large amount of hydrogen over a long distance, which may be strongly requested in hydrogen economy era. As a good starting point for the purpose, one might wonder whether conventional API pipeline steels as designed for natural gas transmission can be used as the hydrogen pipeline materials or not. To answer the question, here we performed a series of micro-/nano-indentations together with tensile tests on the hydrogen-charged API X65, X70 and X100 steels having different strength level. In this paper, from the results of tensile tests, the hydrogen effects on the mechanical behavior in the API steels are systematically evaluated.

**Key words** : gas pipeline, hydrogen, tensile test, integrity assessment

### I. 서 론

미래 수소경제시대에 가장 효과적이고 안전한 수소공급방안으로 배관이 적용될 것으로 예측되는데, 우선 첫 단계에서는 기존 가스배관의 수소

공급배관 적용 가능성을 평가하는 것이 필요하다 [1]. 또한 국내 천연가스배관에 수소가 일부 포함된 대체천연가스가 주입되는 경우 기존 가스배관의 건전성에 미치는 영향을 파악해야만 한다.

국내 매설 가스배관을 통해 공급 중인 천연가스에는 수소가 포함되어 있지 않지만, 현재 플랜트건설이 추진 중인 석탄추출 합성천연가스나 바

\*주저자:wskim@kogas.re.kr

이오 가스와 같은 대체천연가스에는 불가피하게 수소가 포함되어 있다. 기존의 고압 천연가스 배관망에 의해 천연가스와 대체천연가스의 혼합수송이 실현되기 위해서는 가스품질 요건을 설정해야 하는데 그 중 핵심부분이 수소한계치이다. 대체에너지 이용을 활성화시키기 위해서 수소가 소량 포함되는 것이 가스배관의 구조적 안전성에 문제가 없다는 것을 확인해야만 한다[2,3].

수소배관은 이미 국내외 플랜트에서 원료공급을 위해 사용되고 있으나, 대부분 소구경 배관으로 압력이 6.9 MPa 이하로 낮으며 배관 내 압력 변화도 엄격히 제한을 받고 있다. 국내 가스배관의 경우 배관재료는 가장 높은 등급이 API X70 고강도 재료이며, 내압 변동이 수시로 발생하고, 외경 30인치의 대구경 배관이 대부분이다. 즉, 국내 가스배관과 공급설비의 안전성에 대한 수소 영향 평가는 반드시 필요하다. 주요 검토사항은 다음 세 가지이다.

수소취성은 수소원자가 금속내부의 결속력을 약화시키면서 금속재료의 연성과 인성을 크게 저하시키는 현상을 말하며, 수소취성 발생기구는 아직도 명확하게 규명되지 않고 있다. 고압에서는 고온이 아니더라도 수소취성이 일어날 수 있다. 고강도 가스배관 모재는 물론 용접부위, 벤딩배관, 텐트 및 가우지 등 "hard spots"에 미치는 영향 평가가 필요하다.

또한 수소원자가 금속격자에 침투하여 피로파괴를 가속화시키는 역할을 한다. 천연가스 배관내에 수소가 상당량 존재할 때 가장 우려할 부분이 피로파괴 가속화이며, 실제 천연가스 배관 내 압력이 수시로 변하고 있어 정확한 체계적인 자료를 구축해야만 한다.

아울러 천연가스에 수소가 포함된 대체천연가스를 혼합하여 가스배관으로 공급하는 경우 수소투과를 방지하기 위한 누설방지 재료 개발과 함께 밸브, 가스켓, 피팅, 실링부위 등 기존 천연가스 공급설비에 대한 영향평가, 수소 누설감지 및 센싱장치 검토가 필요하다.

본 논문은 고압 천연가스배관의 건전성에 미치는 수소의 영향 평가에 대한 첫 번째 결과로서, 배관재료의 기계적 특성 변화에 미치는 수소의 영향을 거시적으로 평가하기 위하여 인장시험을 수행하여, 수소 주입 전 후의 항복강도 및 인장강도의 변화를 파악하고, 연성, 가공경화 지수, 항복비, 파단면의 변화를 알아보았다.

## II. 실험방법

### 2.1. 시험편 준비 및 수소주입시험 [3]

연구에 사용된 재료는 API 5L X65, X70, X100 가스 배관 재료이다. 인장시험편은 전체 길이가 100mm, 게이지부분 길이가 32mm, 두께가 2mm인 판상시험편을 사용하였다. 정확한 실험을 위하여 1000번 연마까지 기계적 연마를 수행하여 불필요한 응력 집중부를 제거하였다. 수소주입 시에는 노출 표면적 최소화를 통한 수소주입 극대화를 위하여 게이지부분을 제외한 그립부분은 에폭시를 이용하여 전해액에 노출되지 못하도록 밀봉하였다. 배관방향에 따른 기계적 특성 변화를 평가하기 위하여 API X65, X70 재료는 배관 길이방향과 원주방향에 대해 각각 시험하였다.

수소주입은 전기분해 방법으로 Hokuto Denko사 Potentiostat/Galvanostat HA-151A장비(그림 1)를 이용하였다. 수소주입 시 전해액은 1N농도 황산용액( $H_2SO_4$ )을 사용하였으며, 시험편 표면에서 발생하는 수소원자의 분자화를 막기 위하여 0.25g/L  $As_2O_3$  (recombination poison)를 첨가하였다. 양극에는 직접 반응에 참여하지 않는 백금전극을 사용하였고, 음극에 시험편을 연결하였다. 수소주입은  $100mA/cm^2$ 의 일정한 전류밀도 조건으로 상온에서 수행하였다. 본 연구에서는 시험편에 장입된 수소의 정량분석은 수행하지 못하였다.

### 2.2. 인장시험 및 파단면 관찰

인장시험은 Zwick사 Z100 Universal tensile test machine을 이용하여 상온에서 1mm/min 변형속도로 수행하였으며, 변형속도 영향을 평가하기 위하여 0.1mm/min 변형속도를 추가시험 하였다. 인장시험

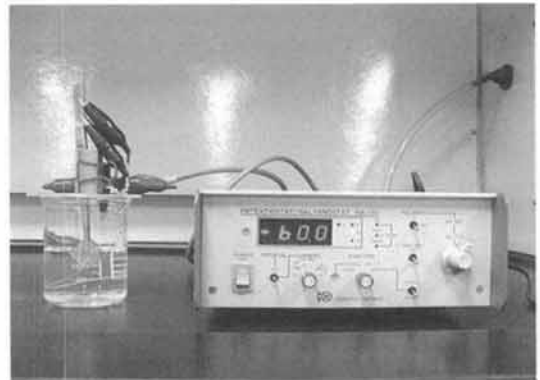


Fig. 1. Potentiostat/Galvanostat.

후주사전자현미경을 이용하여 수소주입 전후 파단면을 관찰하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 인장특성 변화

효과적인 수소주입 시간을 결정하기 위하여 각기 다른 종류 시험편에 대하여 다양한 시간으로 수소를 주입하여 인장시험을 수행하였다. 그림 2에서 수소주입을 4시간과 10시간 수행하였을 때 2시간 경우와 비교한 결과, 응력-변형률 곡선에서 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 실험 효율성을 위하여 수소주입 시간을 2시간으로 정하였다.

그림 3~그림 5는 5가지 종류 시험편에 대한 인장시험 응력-변형률 곡선이며, 표 1에 결과를 요약하여 나타내었다.

표 1에서 수소주입 후에 항복강도가 미세하게 증가하거나 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. X65 길이방향의 경우는 미세하게 감소하였다. 인장강도는 수소주입 전과 비교하여 소폭 감소하는 경향을 띠지만 그 감소량이 크지 않아 거의 변화가 없었다. 연신율은 수소주입 후 모든 경우에서 현저히 감소하였고, X65와 X70의 경우 길이방향에 비하여 원주방향 경우가 본래 연신율이 더 높으며, 수소주입 후 연신율 감소도 길이방향에 비하여 작았다. X65와 X70의 길이방향과 X100을 각각 비교하여 보면 연신율 감소량이 50%, 46%, 45%로 거의 동일한 감소 정도를 보이고 있다. 즉, 본래 강도와는 무관하게 비슷한 취화 정도를 보였다. 이러한 결과는 Hardie 등[4]이 API 5L X60, X80, X100에 대한 연구결과와 유사한 것이다. 항복비와 가공경화지수는 연신율과 더불어 재료 취화 정도를 평가할 수 있는 지표로서 항복비가 높을

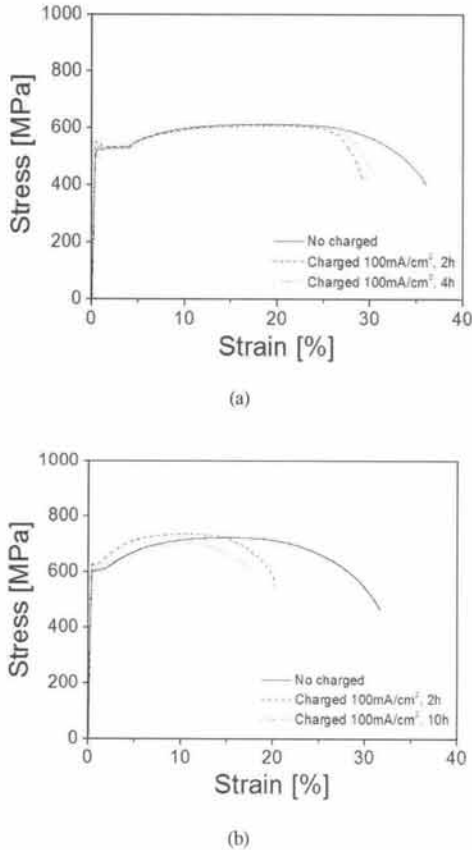


Fig. 2. Stress-strain curve by hydrogen charging time: (a) X65 circumferential direction, (b) X70 circumferential direction.

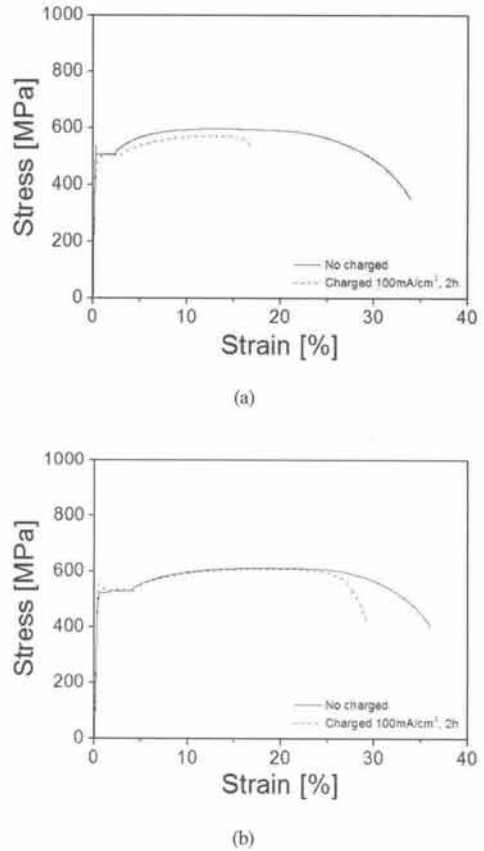
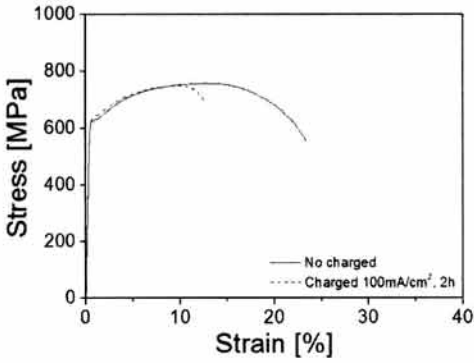


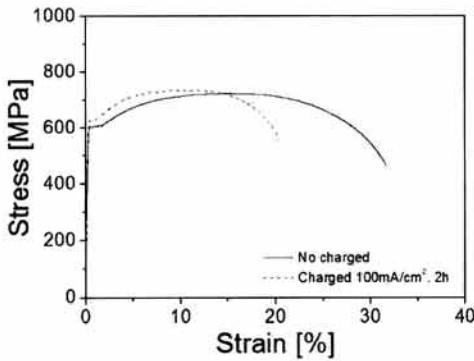
Fig. 3. Stress-strain curve before and after hydrogen charging: (a) X65 longitudinal direction, (b) X65 circumferential direction.

**Table 1.** Mechanical properties by tensile test before and after hydrogen charging

		X65		X70		X100
		길이방향	원주방향	길이방향	원주방향	
항복강도 [MPa]	수소주입 전	508	522	623	604	696
	수소주입 후	503	531	634	628	712
인장강도 [MPa]	수소주입 전	599	602	748	722	859
	수소주입 후	569	593	735	736	845
가공경화지수	수소주입 전	0.1267	0.1670	0.1094	0.1196	0.1299
	수소주입 후	0.1218	0.1635	0.1090	0.1162	0.1014
항복비	수소주입 전	0.85	0.86	0.83	0.83	0.81
	수소주입 후	0.88	0.89	0.86	0.85	0.84
연신율 [%]	수소주입 전	33.9	36.1	23.4	31.6	23.6
	수소주입 후	16.8	29.3	12.6	20.2	12.4

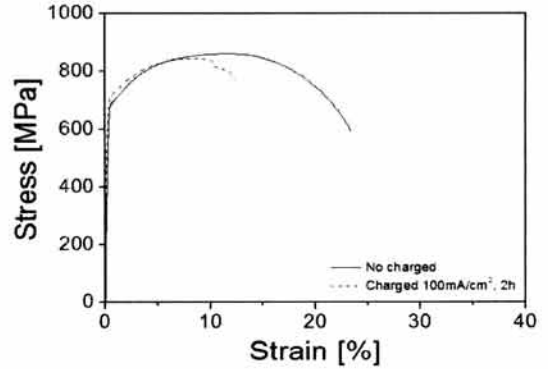


(a)

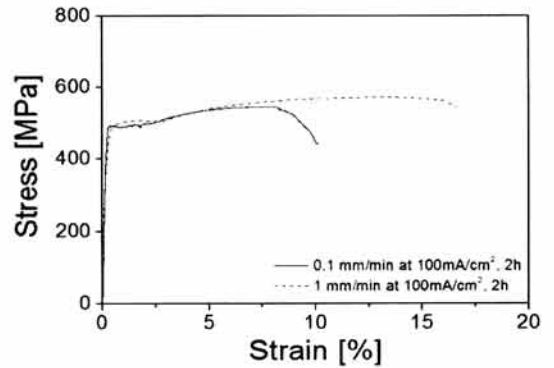


(b)

**Fig. 4.** Stress-strain curve before and after hydrogen charging: (a) X70 longitudinal direction (b) X70 circumferential direction.



**Fig. 5.** Stress-strain curve before and after hydrogen charging: X100 plate.



**Fig. 6.** Change of elongation by test rate for X65 grade pipe

수록 재료는 더욱 취화되었음을 의미하고, 가공경화지수는 낮을수록 더욱 취화된 것을 의미한다. 수소를 주입한 후 다섯 종류 시험편 모두 항복비는 높아지고, 가공경화지수는 낮아지고 있었다.

그림 6은 X65 배관에 대해 변형속도에 따른 수소취성 감수성의 차이를 평가해보기 위하여 더 작은 변형속도에서 인장시험을 수행한 후 응력-변형률 곡선을 비교한 것이다. 변형속도가 느릴수록 수소취성에 대한 감수성은 증가하고 있다.

### 3.2. 파단면 관찰 및 분석

수소주입 전 후의 인장시험 파단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 그림 7은 수소를 주입하지 않은 경우의 파단면으로, 다수의 덩플이 관찰되는 전형적인 연성파단면 형태를 보이고 있다. 반면에, 그림 8에 나타난 수소를 주입한 시험편의 파단면에서는 벽개파면 형태를 띠는 취성파괴가 발생하고 있다. 완전한 벽개파면 형태인 X70과 X100에 비하여 X65는 준벽개파면 형태를 보이고 있다.

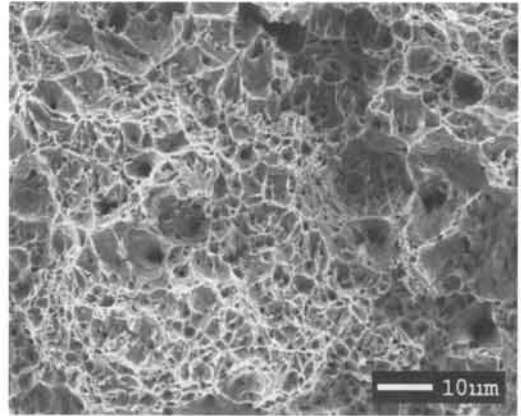
이는 응력-변형률 곡선 상에서는 강도에 따른 차이가 없었지만 파단면은 강도가 낮은 X65가 X70과 X100에 비하여 덜 취화된 형태를 띠는 것을 의미한다. 수소주입으로 인하여 수소취성 현상이 발생하는 것은 그림 9에서 연성파단형태가 취성파단형태로 바뀌는 것에서도 확인할 수 있다.

## V. 요약

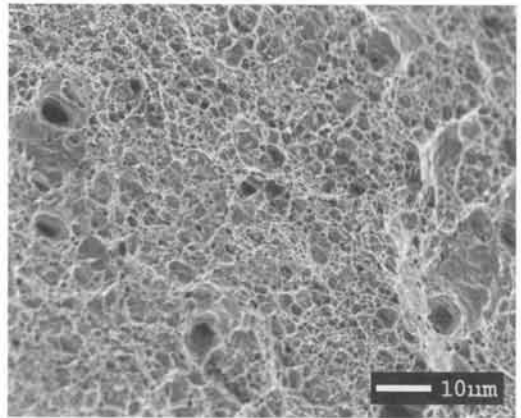
천연가스배관의 건전성에 미치는 수소의 영향을 파악하기 위해, API X65, X70, X100 배관재료에 전기분해로 수소를 주입한 후 인장시험을 수행하여 각 배관재료의 수소취성 거동을 거시적으로 평가하였다.

응력-변형률 곡선을 분석한 결과, 수소주입에 의해 수소취성 현상이 발생하여 연신율이 현저히 감소하였다. 수소 주입 후 항복강도는 미세하게 증가하였고, 인장강도는 거의 변화가 없었다. 원주방향 시험편의 경우가 길이방향 시험편과 비교하여 동일한 수소주입조건에서 연신율의 감소가 더 작게 나타났다. 또한 강도에 무관하게 연신율이 거의 동일한 수준으로 감소하였다.

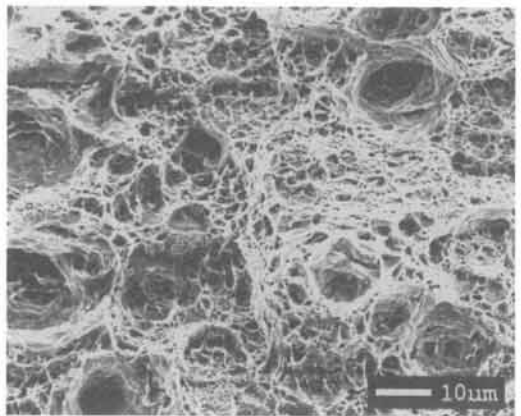
반면에 수소주입으로 인하여 파단형태가 연성파괴 형태에서 취성파괴 형태로 변화되었으며, 파단면이 완전한 벽개파면 형태인 X70, X100과는 달리 X65의 경우 준벽개파면 형태를 보여 강도가 클수록 수소취성에 더 민감한 것을 알 수 있었다.



(a)

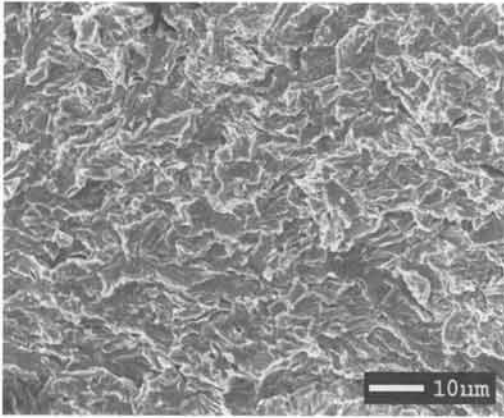


(b)

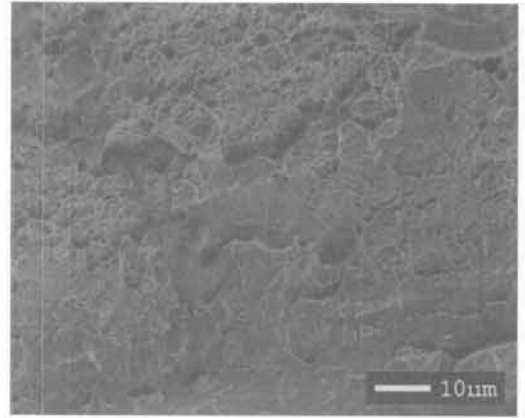


(c)

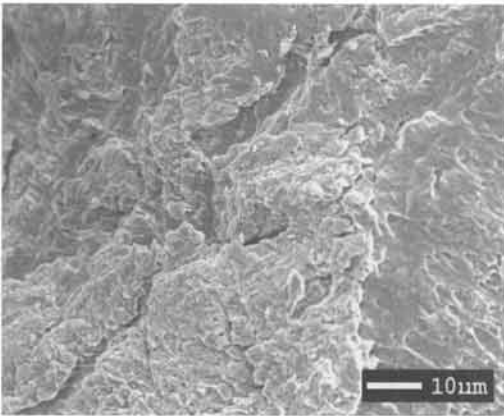
Fig. 7. Fracture surface before hydrogen charging: (a) X65 (b) X70 (c) X100.



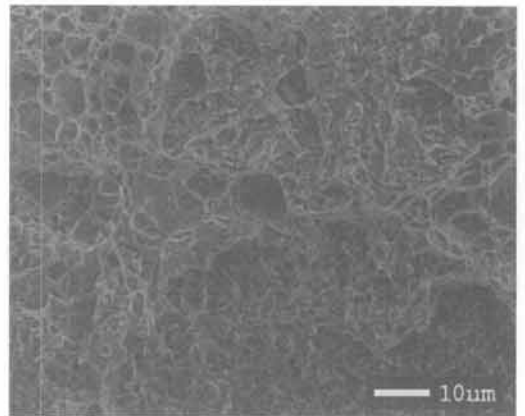
(a)



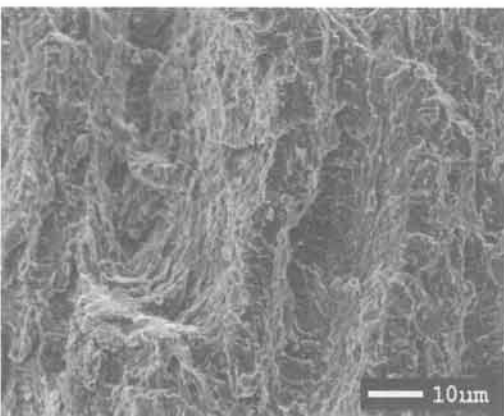
(a)



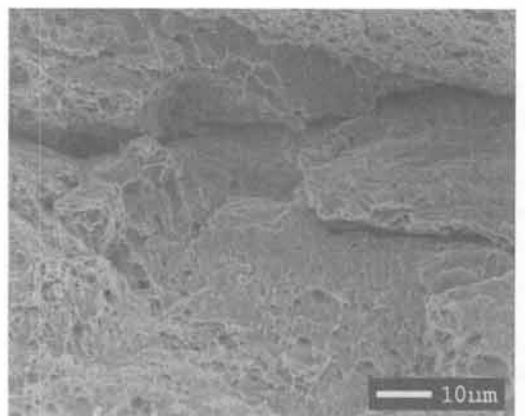
(b)



(c)



(c)



(b)

**Fig. 8.** Fracture surface after hydrogen charging:  
(a) X65 (b) X70 (c) X100.

**Fig. 9.** Ductile to Brittle Transition by hydrogen charging: (a) X65 (b) X70 (c) X100.

참고문헌

- [1] Takeo Suzuki, Shin-ichiro Kawabata, Tetsuji Tomita, Present Status of Hydrogen Transport Systems Utilizing Existing Natural Gas Supply Infrastructures in Europe and the USA, IEEJ: October 2005
- [2] 김우식, 2010년 대한기계학회 추계학술대회 발표논문집, 2010.11., 대한기계학회
- [3] 한국가스공사 대학협력과제 연구보고서, “수소 수송용 배관재료에 대한 재질특성 요건 및 수소 취성 거동 연구”, 2007.8, 한국가스공사
- [4] <http://www.eere.energy.gov/>