

스테인레스강 육성용접경계부의 수소취화 거동과 박리균열*

이 영 호**

Disbonding in Aspect of the Behavior of Hydrogen Embrittlement*

Y. H. Lee**

1. 서 언

석유정제, 석유화학프랜트 등에 있어서는 고온 고압수소분위기에 접하여 사용되는 압력용기가 많다. 압력용기는 환경에 접하게 되면 용기재료중에 수소가 침입하는 일이 있기 때문에 장기간 운전/정지에 의하여 수소계손상을 입게 되어 압력용기의 신뢰성에 중대한 영향을 미치게 된다. 따라서, 압력용기 제작시의 고품질화도 중요하지만, 장기간 사용후의 품질저하를 가져오지 않도록 하는 진단과 예측이 더욱 중요하며 이 때문에 신뢰성을 높이는 압력용기 제작이 대단히 중요한 문제로 대두하게 되었다.

강재중에 수소가 존재하는 경우, 상온부근에서 연성이 저하하는 수소취성이나 고온에서 발생하는 수소침식 나아가서는 수소개스환경에 접하여 발생하는 수소개스취화등의 제현상이 발생된다.

수소에 의하여 강재가 손상을 입을 경우, 수소의 흡입량에 깊게 관련된다. 근년 중질유의 수소화분해, 나아가서는 석탄액화등의 반응 용기에서는 운전조건이 점차 고온고압화 경향이기 때문에 압력용기재료의 수소손상대책이 더욱 중요시 되고

있다.

스테인레스 육성용접부가 모재와 경계부 부근에서 박리하는 주 원인은 수소가 경계부의 육성층에 집적함에 따라 발생한다. 실제로 박리균열의 발생에 대한 경계부조직의 균열에 대한 감수성, 거기에 존재하는 응력크기, 또한 육성부의 야금학적 인자도 균열의 발생에 대한 중요한 문제이나 본고에서는 박리균열의 현상론적 특징을 알아본 다음, 주로 강중을 확산하여 경계부 부근에 집적는 수소의 거동을 중심으로 박리균열의 발생원인을 고찰하고자 한다.

2. 박리균열(Disbonding)의 현상론적 특징

2.1. 균열발생에 대한 수소환경의 영향

박리균열의 실태조사결과로부터 추측할 수 있듯이 균열은 압력용기 가동중에 침입하는 수소와 깊은 관계가 있다. 따라서 수소가 침입하기 쉬운 가동조건, 예를 들면 수소분압, 온도등에 의하여 강한 영향을 받는다. 그림1은 실제 압력용기로 부터 sample을 채취하여 실험실의 autoclave에 의

* 본 강좌는 본학회와 일본고압력 기술협회가 공동으로 실시한 기술세미나에서 강의한 내용임

** 충남대학교 공과대학

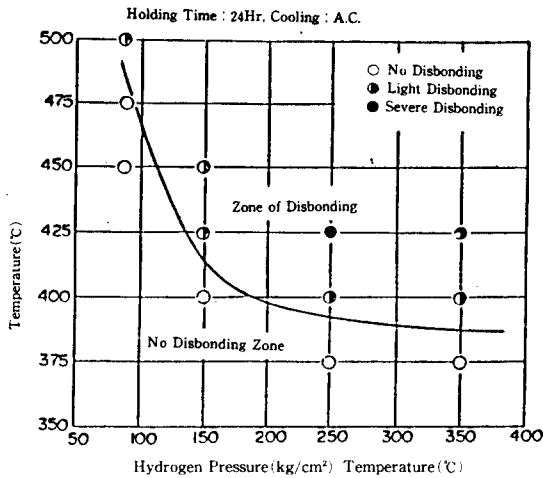


그림 1. 박리균열발생에 대한 수소분압, 온도의 한계 곡선(Type309, SAW)

하여 박리균열이 발생하는 온도와 수소분압과의 조사한 결과이다. 고온고압분위기축이 수소에 의한 박리균열을 현저하게 발생하는 결과를 나타내며, 일정온도, 압력이하조건에서는 균열을 발생하지 않는 한계조건을 나타낸다.

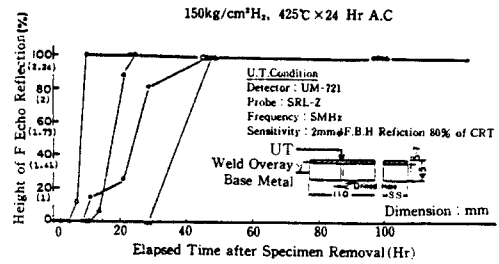
2.2. 균열의 발생시기

그림2에 sample을 autoclave중에서 수소 흡입 후, 대기중에 방치하면서 균열발생상황을 초음파 탐상 또는 AE(Acoustic Emission) 시험에 의하여 조사한 결과를 나타냈다. Autoclave중에 시험편을 넣었다가 대기중에 방치직후는 결함은 전혀 나타나고 있지않지만 10-20분정도 경과하고 나서 부터 결함이 발생하기 시작하며 시간의 경과와 함께 확대함을 나타내고 있다. 이러한 점으로부터 박리균열은 고온고압수소분위기중에 압력용기가 접하고 있는 사이에도 발생하지 않으며 압력용기가 운전중 정지하고 상온부근으로 온도가 저하하고 부터 발생하고 있음을 나타내 주고 있다.

또한, 균열은 상온부근으로 온도가 저하한후 즉시 발생하지 않고 일정한 잠복기간을 거친후 발생하는 점으로 미루어 일종의 수소취화형(Delayed crack type)의 현상으로 생각되고 있다.

2.3. 수소흡입후의 냉각속도의 영향

표1은 고온고압수소흡입후의 냉각속도를 변화시



Note) Bracketted numbers on a longitudinal axis show diameters(mm) of disbonding

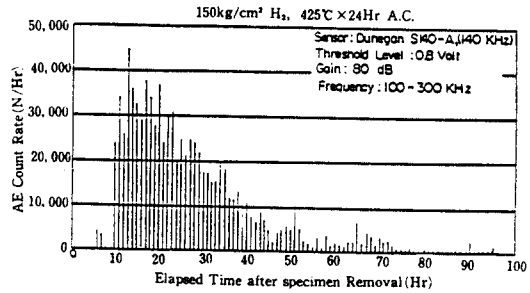


그림 2. Autoclave中 폭로후 실온 방치시간에 의한 박리균열발생 및 진전상황

표 1. Autoclave중 폭로후의 냉각속도에 의한 균열 발생의 차이

Cooling Rate (°C/Hr)	Disbonding	*Hydrogen Content (ppm)		Test Condition
		Weld Overlay	Base Metal	
A.C. (1≒200)	●	37.0	2.9	500°C A.C. 25~100°C /Hr 150kg/cm² 10kg/cm²
100	○	30.2	2.5	
50	○	36.2	2.0	
25	○	33.0	2.2	

Note) *) ○ No Disbonding ● Disbonding

켜 실온에 도달한 후 박리균열의 발생여부를 조사한 결과이다. 공냉(≒200°C/hr)처럼 빠른 냉각속도인 경우에만 박리균열을 발생, 이보다 늦은 경우에는 균열을 발생하지 않고 있다. 또, 이때의 모재수소농도를 분석한 결과 박리균열을 발생한 공냉(A.C)재가 가장 많은 잔류수소량이다.

이상과 같은 점에서 박리균열현상은 압력용기가 동중, 즉 고온고압수소에 접하여 평형조건에 대응하여 수소가 확산침입하지만 압력용기가 운전정지에 들어가 상온상압으로 돌아온 경우에도 압력용

기의 두께가 크며 더우기 내측에 확산 속도가 늦은 오스테나이트계 스테인레스강이 육성되어 있기 때문에 대부분의 수소는 잔류한 채로 남아있게 되며, 상온부근에서 모재와 스테인레스강 경계부에 수소가 집적하여 균열을 발생하고 있음을 의미하고 있다.

2. 4. 수소흡입상태에서의 경계부 강도

상기와 같은 방향에서 추론하면 경계부만이 수소취화현의 균열이 나타나며 다른 부분에는 전과하지 않는데에 대하여 의문점이 남게되는데 표2의 시험결과로부터 알 수 있는바와 같이 경계부의 수소 균열을 발생하기 쉬우며 더욱 경계부에 따라 전과하기 쉽게됨을 나타내고 있다.

JPVRC, 수소취화전문위에서는 경계부분의 화학조성, 조직을 조사하고 그 부분에 상당하는 시뮬레이트재를 용제, 그 재료에 대하여 수소용해도 수소확산계수, 한계응력확대계수 K_{IH} 를 정밀히 조사하였다. 그림3은 그 조사결과를 나타내는데, 수소량과 K_{IH} 와의 관계로부터 경계부의 불안정 오스테나이트역이 가장 수소취화균열을 발생하기 용이하다는 것을 나타내주고 있다.

3. 강(steel)중의 수소확산

3. 1. 강의 수소확산 특성

일반적인 환경으로부터 철강재료에 수소가 흡입되는 것은 주로,

- (1) 표면에서의 수소분자해리반응 ($H_2 \rightarrow H + H$)
- (2) 수소이온의 방전반응 ($H_+ + e^- \rightarrow H$)

등에 의하여 흡수된다고 생각되고 있다. 고온고압 수소를 포함하는 압력용기의 용기벽이나

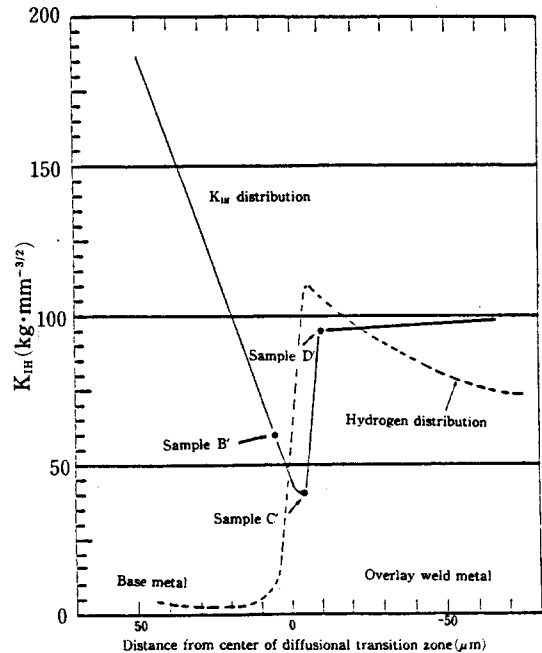
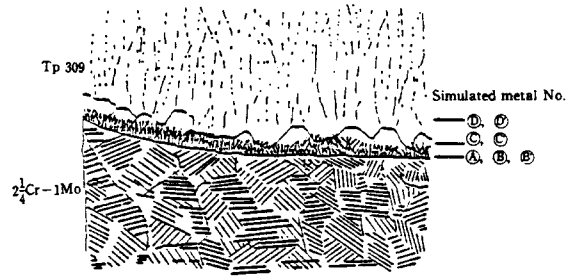


그림 3. 境界部 各位置에 相當하는 재료에 따른 水素 限界應力擴大係數 (K_{IH})

Autoclave내의 수소분위기중에 놓인 시편에 흡입되는 수소는 주로 (a)의 반응에 의한다. (b)반응은 자연계에서는 부식에 의한 Cathode반응에 의

표 2. 수소 흡입후의 임계응력 확대 계수의 값

Material	Exposure condition	Absorbed hydrogen content	Critical stress intensity factor
Weld overlay (Type 347)	425°C, 140kg/cm ² H ₂	3. 1ppm (in base metal)	109, 3kg·mm ^{-3/2}
Weld overlay (Type 308)	"		152, 3kg·mm ^{-3/2}
Transition zone	450°C, 150kg/cm ² H ₂	4-5ppm	15-20kg·mm ^{-3/2}
2 1/4Cr-1Mo steel ($\sigma_b = 113 \text{ kg/mm}^2$)	454°C, 175kg/cm ² H ₂		75, 8kg·mm ^{-3/2}
2 1/4Cr-1Mo steel ($\sigma_b = 70\text{kg/mm}^2$)	"		283, 4kg·mm ^{-3/2}

하여 발생하는 일이 많으며 실험실에서는 전해 차-지법에 의하여 수소를 흡입시키는 반응으로 이용된다. 이와같이, 재료중에 흡입되는 수소는 격자간격, 치환원자와의 결합, 전위, 입계, 개재물등의 결합등에 의하여 원자로 존재하거나 Void중에서 재결합반응 $H+H \rightarrow H_2$ 에 의해 수소분자로 존재하게 된다. 강이 고온고압의 수소를 포함하는 분위기와 평형상태에 있을때의 강의 수소농도는 수소분압의 평방근에 비례한다(Sieverts법칙).

순철에 대한 수소의 용해도(1atm의 수소와 평형하는 강중수소농도, ppm)로서 W. Geller 등은 500-1400°C에 있어서 α -Fe 및 γ -Fe의 용해도 L_α 및 L_γ 를 다음과 같이 표시했다. (T는 절대온도, K)

$$\log L_\alpha = -1418/T + 1.67 \quad (1)$$

$$\log L_\gamma = -1182/T + 1.677 \quad (2)$$

즉, 순철(일반으로 강)중에 있어서 수소의 용해도는 온도상승과 함께 상승하며 α -Fe보다도 γ -Fe의 쪽이 용해도가 크다. 이것은 탄소(C)와 질소(N)등의 침입형 원소경우와 마찬가지로 FCC구조가 BCC구조보다 큰 격자간격을 가지기 때문으로 생각되고 있다.

한편, 강중에 있어서의 수소확산계수는 용해도와는 반대로 α -Fe쪽의 γ -Fe보다도 크다. 순철중의 수소확산계수로서 상기연구자들²⁾은 α -Fe 및 γ -Fe중의 확산계수 D_α 및 D_γ (cm²/s)를 다음과 같은 식으로 표시하였다.

$$\log D_\alpha = -637/7 - 2.663 \quad (3)$$

$$\log D_\gamma = -2174/T - 1.971 \quad (4)$$

용접육성된 스테인레스강의 모재와 박리가 문제되는 조건에서 사용되는 재료는 거의 2% Cr-1M₀ Class의 Cr-M₀강이다. 이와같은 재료에 대한 수소용해도나 확산계수는 상기 순철에 대해서 같은 경우와는 다르며 또 같은 γ -Fe이라도 순철의 그것과 오-스테나이트계 스테인레스강의 그것과는 다르다. 이들 재료에 대한 수소의 확산특성은 많은 보고가 있으며 여기서는 수소농도의 계산에 다음과 같은 Sakai⁶⁾등의 식을 이용한다.

$$L_\alpha = 23.4 \exp(-3257/T) (2\%Cr-1M_0) \quad (5)$$

$$L_\gamma = 7.6 \exp(-630/T) (Type 309, 347) \quad (6)$$

$$D_\alpha = 2.4 \times 10^{-3} \exp(-2132/T) (2\%Cr-1M_0) \quad (7)$$

$$D_\gamma = 7.1 \times 10^{-4} \exp(-4555/T) (Type 309, 347) \quad (8)$$

3.2. 스테인레스강을 육성한 강재중의 수소

3.2.1. 정상상태

고온고압수소를 취급하는 압력용기의 용기벽은 내식성을 목적으로 하여 오-스테나이트계 스테인레스강을 용접육성 또는, 압연이나 폭착에 의하여 접합시킨 클래드강판이 사용되는 경우가 많다. 압연이나 폭착에 의한 클래드강 경우나 용접육성에 의한 경우 모두 실험실에서 적당한 조건을 주면 똑같이 박리현상을 나타내고 있다. 이들 재료의 박리균열에 대한 미묘한 감수성의 차는 주로 경계부의 미세조직의 차에 기인된다고 생각되며 이하 설명하고자 하는 수소의 거동에 관해서는 본질적으로 그 차이가 없다고 생각된다. 따라서 여기서는 용접육성재를 대상으로 논의한다.

앞에서 설명한 바와 같이 수소용해도는 모재에 비하여 육성금속측에서 대단히 높기 때문에 육성부를 포함하는 시험편전체를 수소분위기중에 방치하면 평형상태(정상상태)에 있어서의 시험편 내부의 수소농도는 그림4(a)와 같이된다. $C_2/C_3 = \alpha$ 라고 하면 이 α 의 값 (5), (6)식을 이용하면 450°C에서 12.3이 된다. 수소가 육성측에서 모재측으로 일정한 모양으로 흐르고 있는 상태(일반으로 압력용기의 경우)에서는 그림4(b)와 같은 농도분포를 나타낸다. D_s 및 D_B 는 각각 육성부 및 모재부의 수소에 대한 확산계수이며 X_s , X_B 는 각각의 두께이다. 경계부의 수소농도 C_3 를 구하는 식은 확산방정식을 기초로하여 간단한 계산에 의하여 노출된다. 즉,

$$C_3 = D_s \times_B C_1 / (DB \times s + \alpha D_s \times B) \quad (9)$$

(9)식은 또, $C_2 = \alpha C_3$ 에 의하여 C_2 가 구해질 수 있으나 이를 경계부의 수소농도는 다음과 같은 작도법에 의해 구할 수 있다.

확산계수 D와 용해도, L의 곱 $Q = D \times L$ 은 투과도로서 농도차가 있는 2점간을 단위시간, 단위면적당 투과하는 수소량을 나타내는 Parameter가 된다. (9)식의 C_3 를 C_2 로 나타내고 Q를 이용하여 바꿔쓰면 다음식과 같다.

$$C_2/C_1 = X_B/Q_B / (X_s/Q_s + X_B/Q_B) \quad (10)$$

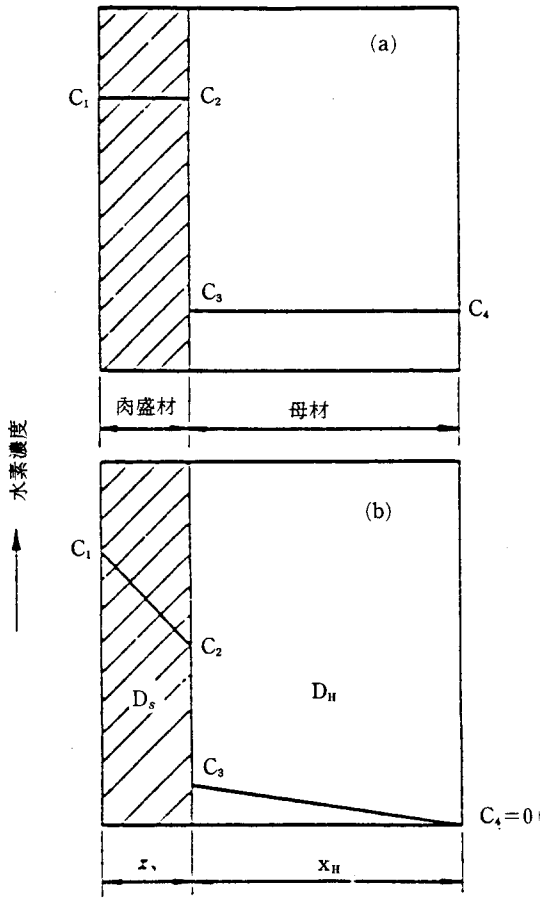


그림 4. Stainless肉盛鋼材中の 平衡時 水素濃度分布 (模型(a)-일정charge, (B) 한방향charge)

즉, 각부의 두께를 각각 투과도로 나눈 등가두께를 가진 용기벽을 생각하면 C_2 는 C_1 과의 표면의 농도 0의 점(C_4)를 연결한 선분이 경계선과 교차하는 점위에 있다. (그림 5) 또, 육성부의 두께를 X_s 라 하면 모재의 등가두께는 $X_B \cdot Q_s/Q_B$ 가 되어 수소를 투과하기 쉬운 재료일수록 내측으로부터 보아 모재의 등가 두께는 그 투과도에 반비례하여 작아진다.

그러나, 이 α 의 값은 온도가 저하함에 따라 대단히 커진다. 예를들면 (5), (6)식을 이용하면 25°C 에 있어서 그 값은 약 2190이 된다. 따라서 고온에서 평형상태인 재료가 상온까지 냉각되면 경계부에서는 육성층의 수소농도가 모재층에 비해 대단히 높아진다. 즉, 모재로부터 육성부에 수소가 이행하여 육성층에 집적한다.

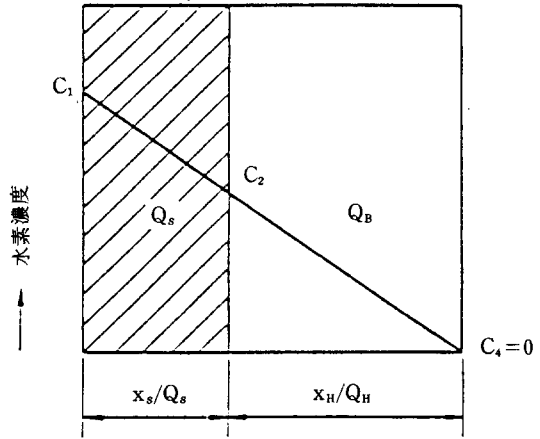


그림 5. 境界部の 水素濃度를 求하는 方法(模型圖)

3.2.2. 비정상상태

냉각중, 냉각후 또는 수소 차-지중등의 비정상 상태에서의 강중의 수소농도변화상황은 계산에 의해 알 수 있다. 즉 미소시간마다 또는 각 미소요소마다 수소농도의 변화를 차분법으로 계산하는 것이 일반적이다. 이 경우 특히 육성부와 모재의 경계부근에서는 농도변화가 심하기 때문에 정확함을 구하기에는 요소의 폭을 작게 할 필요가 있다(최소 작은곳에서 $1\mu\text{m}$ 정도). 또, 시료의 두께(수소가 투과해가는 방향에 따라 요소분할을 한다)에 비해 폭과 길이가 큰 경우에는 1차원 계산으로 충분하지만 실험실에서 사용되는 시료(통상, 폭은 두께에 거의 접근)의 경우에는 2차원 또는 3차원 계산을 하지 않으면 실제와 다른 결과를 가져올 수 있기 때문에 주의를 요한다.

육성부와 모재의 경계에 있어서는 합금성분이 비교적 변화하며 변화역은 Cr이나 Ni등의 치환형 합금 원소에서 $50-100\mu\text{m}$ 이다⁶⁾⁹⁾. 탄소는 As-welded상태에서는 모재측에 $200-300\mu\text{m}$ 의 탈탄층을 형성하며, 또 그 후의 열처리를 실시한 경우, 육성측에 $30-100\mu\text{m}$ 의 침탄층 및 모재측에 $300-500\mu\text{m}$ 로 확대된 탈탄층을 형성하여 화학성분의 변화역을 구성한다.

화학성분의 변화역(천이층) 위치의 화학성분을 시뮬레이트시킨 시료를 작성하여 수소화산특성(화산계수 및 용해도)을 측정된 결과(그림 6, 7)에 의하면 탄소이외의 천이층 두께가 $100\mu\text{m}$ 정도가 되어도 그 수소화산특성이 변화하는 영역은 극히 좁아 $10-20\mu\text{m}$ 정도에 불과하다고 생각된다. 이 수소화

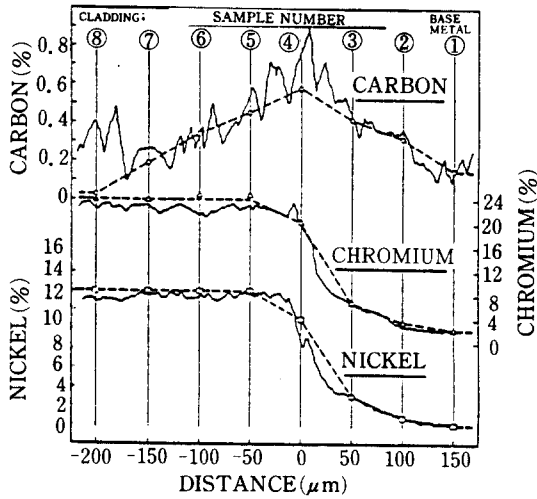


그림 6. 境界遷移層의 合金成分농도분포와 시뮬레이트 試料의 化學成分

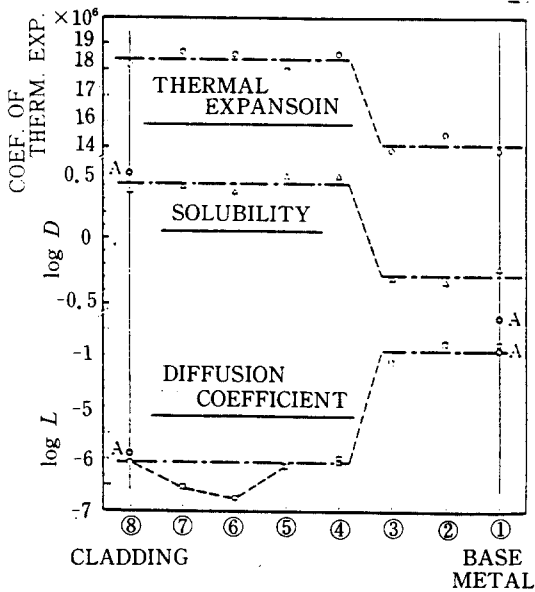


그림 7. 그림6試料의 수소확산 특성

산특성으로부터 본 천이층에는 수소의 최대농도에 대하여 별다른 영향을 미치지 않는다. 더우기 뒤에 설명하는 바와 같이 박리발생의 임계조건으로서 경계로부터 50 μ m 정도 떨어진 부분의 수소농도를 문제로 취급할 때는 2차는 더욱 작기 때문에 실제 계산에서는 천이층은 무시해도 문제가 되지 않는다.

이와같이 하여 계산되는 강중의 수소농도분포를

실제로 시료를 분석하여 확인한 예로서 그림 8은 Sakai 등⁸⁾의 결과로서 온도 500 $^{\circ}$ C에 있어서의 수소압 130kg/cm² 조건에서 육성측으로부터 수소를 차-지하여 25 $^{\circ}$ C 까지 냉각속도 약 120 $^{\circ}$ C/h로 냉각한 원주형 시험편의 계산결과와 실측결과 비교를 나타내고 있다.

절단된 개개의 분석시료 두께는 육성부에서 0.5-1mm, 모재부에서는 4-20mm 정도이다. 모재의 외표층부근의 분석치를 제하고는 분석치와 계산치가 잘 일치하고 있다.

Kinoshita⁹⁾ 등은 육성부의 모재와 경계에 극히 가까운 부분만을 대상으로 두께 0.1mm 마다 분석시료를 채취하여 시료중의 수소를 분석하였다.

시험편의 치수는 7/40(육성두께/모재두께) \times 50mm \times 100mm로서 450 $^{\circ}$ C에서 수소압 150kg/cm²의 조건에서 수소 차-지하여 13 $^{\circ}$ C까지 냉각하였다. 냉각속도는 450-150 $^{\circ}$ C 사이에서 200 $^{\circ}$ C/h로 하였다. 분석결과, 그림9에 나타낸 바와 같이 분석치는 계산치를 1.45배 하면 잘 일치하는 결과를 나타내고 있다.

이와같은 점을 고려하면 계산치에 다소의 차이가 나타나고는 있지만 상대적인 강중의 수소농도

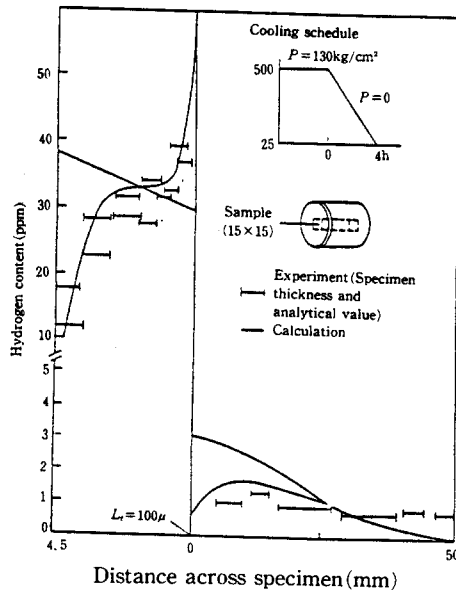


그림 8. 냉각후의 수소농도분포-계산치와 분석치의 비교(I)(한방향수소 charge)

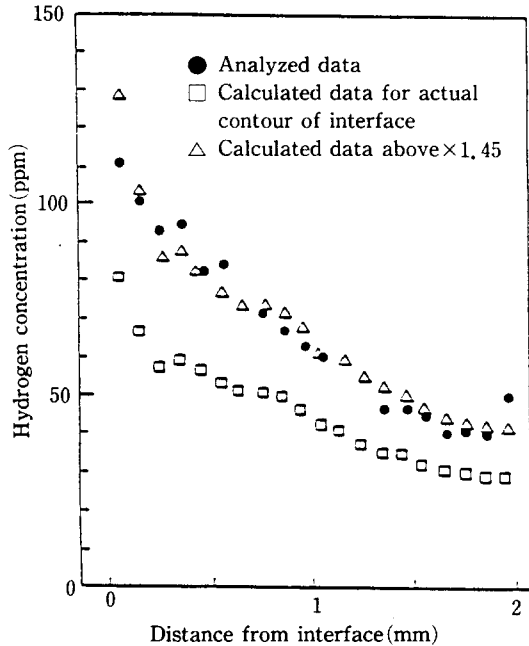


그림 9. 냉각후의 수소농도분포-계산치와 분석치의 비교(II) (Autoclave charge, 肉盛境界部부근에 한함)

분포는 계산치가 거의 실제모양을 반영하고 있다고 생각하여도 무방하다.

4. 박리균열의 발생과 수소

4.1. 임계조건에 추정

박리균열을 발생시키는 수소량은 임계치가 있다. 예를 들면 Okada¹⁰⁾ 등은 7/38×55×110mm 크기의 시편을 사용 Autoclave중에서 수소차지, 냉각후 박리균열 발생유무를 조사하여 수소분압, 온도의 한계곡선을 구하였으며(그림1) Kinoshita⁹⁾ 등은 앞절에서 나타낸 크기의 시험편(육성재SUS 309L, 2층 육성)을 사용하여 같은 시험을 행하여 그림10의 결과를 구했다.

어느경우나 수소차지시의 온도가 일정한 경우에는 수소압이 높을수록 균열이 발생하기 쉽고 어느 일정수소압이하에서는 발생하지 않는 임계수소압이 존재하여 온도가 저하할수록 그 임계수소압이 높은 경향을 나타내고 있다. 그러나 두 그림의 결과에는 임계수소압의 값에 차가 있다. 이는 실험 조건의 차에 기인한 것으로 사료된다. 또 이들 실험

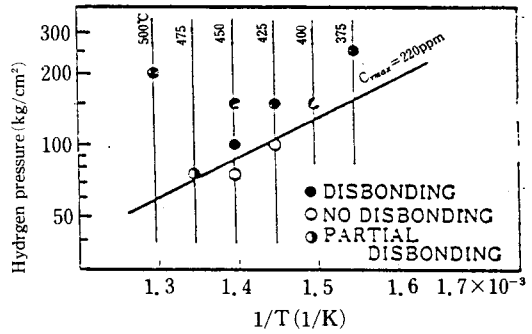


그림 10. 박리균열 시험결과

험은 비교적 빠른 냉각속도(약 200°C/h)에서 실시되고 있어 냉각속도가 낮은 경우에는 균열은 발생하지 않거나 극히 높은 수소압의 경우에만 발생한다.

이상의 결과로부터 박리균열의 발생에 필요한 차-지 조건에 따르지 않는 임계수소량이 존재함을 예측할 수 있다. 그리고 이것은 박리균열이 발생하는 장소의 아주 가까운 곳의 수소량으로 생각된다. 그림11은 앞그림결과중 450°C, 150kg/cm² 조건에 상당하는 시험편의 냉각후의 육성부경계부근(0-100μm)의 수소농도변화를 나타내는 것이다. 경계부에 있어서는 수소농도는 냉각후 약 4일에서 최고치(약 320ppm)에 달하며 그후 감소하지만 경계부에서 10μm 떨어진 장소에서는 최대치에 달하는 것은 5일후 이며 50μm장소에서는 10일후이다. 즉 경계부로부터 멀리 떨어질수록 그 장소에서의 수소농도가 최고에 달하는 시간은 늦어진다.

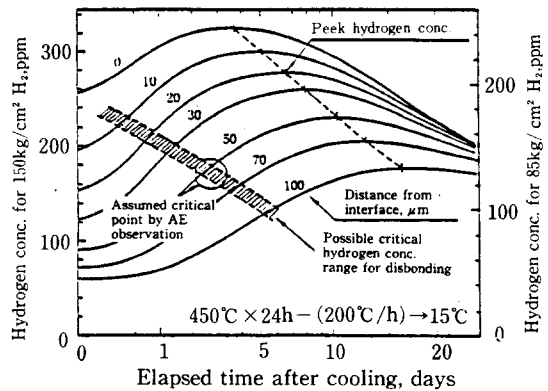


그림 11. 냉각후의 육성부 경계부근의 수소농도변화(계산치)

그림10에서는 경계부로부터 10 μm 까지의 부분에 대한 수소 농도 최대치를 평균한 값이 220ppm되는 점을 연결한 선을 나타내고 있다. 이 선은 박리균열의 임계조건을 나타내는 선으로서 적당하다. 또 이 그림에서는 온도 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 박리발생의 임계수소압이 80-90kg/cm 2 임을 나타내고 있다. 이와같은 수소압인때 육성부와 모재와의 경계부근에 있어서 각부의 수소농도가 냉각후에 도달하는 최대치를 구하여 그 값을 450 $^{\circ}\text{C}$, 150kg/cm 2 의 각부 수소농도 곡선상에 플롯한 것이 그림11이며 그 영역은 박리발생의 임계조건으로서 가능성이 있는 조건으로 사선으로 표시되고 있다.

한편, Acoustic Emission(AE)의 관찰에 의하면 이 조건에서는 냉각후 50-60hr에서 가장 AE카운트수가 많고 균열이 활발하게 진전하고 있음을 시사하여 주고 있다. 이 시간대에 수소농도가 예상되는 임계치에 달하는 것은 경계로부터 거리 50 μm 부근장소인점, 또 그 장소에서 최대 수소농도는 약 170ppm임을 알 수 있다. 즉, "경계부로부터 약 50 μm 떨어진 장소의 육성부 수소농도가 170ppm에 달하면 박리균열이 발생한다"고 생각할 수 있다.

실제 시험편에서는 이 장소부근의 수소에 의하여 취화되고 있으며 또, 육성부와 모재와의 열 팽창계수의 차에 기인하는 비교적 큰 잔류응력이 존재하고 있다. 이들의 부수조건은 거의 일정 수준 유지되고 있다고 가정하고 수소농도에만 주목하면 상술한 바와 같은 임계조건이 구해진다.

4.2. 임계조건 검증

Kinoshita⁹⁾등은 이와같은 가설을 실증하기 위하여 이하 나타낸바와 같이 전해에 의해 구한 박리발생예측과 거의 일치하고 실험결과를 얻었다.

그림12은 전해 차-지를 시뮬레이트하여 계산한 경계부근의 수소농도변화를 나타내고 있다. 모재 두께는 20mm로 모재의 배면측으로부터 수소를 차-지했다. 수소가 차-지된 면의 모재 표면직하의 수소는 전해중 10ppm 또는 7ppm으로 유지되었다. 차-지시간은 96시간이다. 그림에 의하면 경계로부터 50 μm 인 곳의 수소농도최대치는 표면수소농도 10ppm일때 약 220ppm, 7ppm일때 약 150ppm이다. 상기 임계조건을 적용하면 전자에서는 박리균열이 발생하지만 후자인 경우에는 발생하지

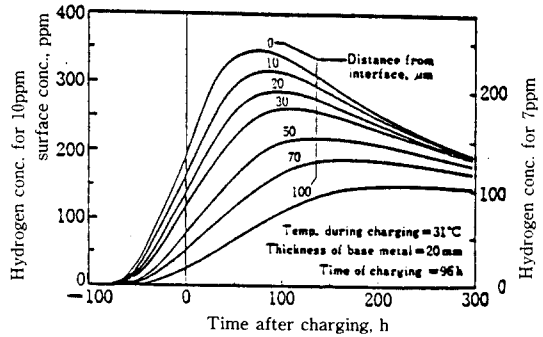


그림 12. 전해charge에 의한 肉盛部 경계부근의 수소 농도변화(계산치)

않는다. 실제로는 박리균열은 전자에 약 35%면적율로 발생하며 후자는 13%정도에 치우치고 있으며 전체적으로는 진전하지 않고 있다. 즉, 표면수소농도 7ppm에서 발생한 박리균열은 용접조건에 기인했다. 특히 박리균열감수성이 높은 부분에 발생한 것으로 표준적인 감수성의 것은 170ppm이하의 최대수소량에서는 박리하지 않는다고 하는 상기의 가설을 부정하지는 않고 있다.

다음에, 시험편의 3변을 각각 표준형의 2배로한 시험편을 상정하여 수소농도분포를 계산해 보면 박리균열의 발생에 대한 임계조건을 만족시키는 최저수소압은 상당히 저하함을 알 수 있다.

즉, 경계로부터 50 μm 장소의 수소농도최대치는 450 $^{\circ}\text{C}$ 인 경우 수소압 60kg/cm 2 일때 약 180ppm, 45kg/cm 2 일때 약 155ppm이다(그림13). 전가의 가설이 맞다고 하면 60kg/cm 2 일때는 박리가 발생하고 45kg/cm 2 에서는 발생하지 않아야 한다. 또, 박리발생부근의 수소농도가 최대에 달하는 것은

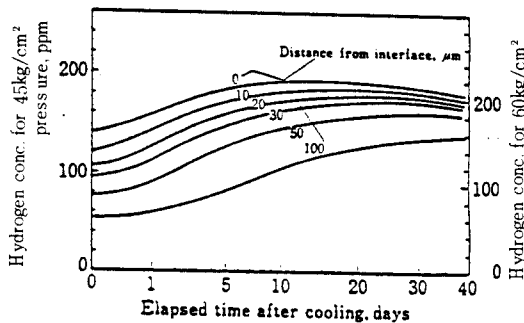


그림 13. 대형시험편 냉각후의 육성 경계부근의 수소 농도변화(계산)

냉각후 30일이상이 되면서부터이며 대단히 장시간 박리진행이 계속될 것으로 예상된다. 실험결과는 수소압 60kg/cm²인 경우는 예상대로 전면적의 17%에 박리가 발생하며 그 발생면적은 냉각후 약 1개월까지 확산하여 수소차-지가 불충분하였음에도 불구하고 소량(7%)의 박리균열의 발생을 나타냈다.

육성부와 모재와의 경계부근에는 박리나 균열에도달하지 않지만 감도가 높은 초음파검사에 의하여 검출가능한 미소결함등이 존재하는 경우가 많다. 이를 미소결함과 초기 박리균열의 발생과는 상당히 밀접한 상관관계를 가지고 있음을 보고하고 있다. 즉, 정상적인 육성부에는 국부적으로는 수소에 의한 박리균열에 대한 감수성이 꽤 높은 부분이 많이 존재하고 있음이 추측된다.

그리고 이와같은 부분에 대한 박리균열발생의 임계조건은 상당히 낮다고 볼 수 있으며 이러한 회석에 의해 상기 실험결과도 설명가능하다.

4.3. 잔류응력의 영향

수소차-지된 상태에서부터 냉각속도에 의해 박리 발생상황에 커다란 차가 있으며 냉각속도가 낮으면 경계부에 집적하는 수소량도 감소하는것은 계산에 의해서도 명확하다. 예를들면, 앞에서의 450°C, 150kg/cm²의 수소차-지조건에서 냉각속도를 200°C/h와 100°C/h한 2가지 경우, 냉각후의 육성부경계부근의 수소농도를 계산해보면 경계로부터 50μm의 위치에서 수소농도최대치는 각각 231ppm과 192ppm이 된다. 냉각속도를 1/2로 함에따라 확실히 수소농도는 감소하나 그 감소율은 17%정도이다. 한편, 실험에 의해 구한 박리발생의 임계수소압은 냉각속도 100°C/h인 경우에는 200-250kg/cm²가 되며 200°C/h인 경우에는 80-90 kg/cm²의 2.5-2.8배가 된다. 포화수소농도는 수소압의 평방근에 비례하기 때문에 이들은 수소농도로서 1.6-1.7배 그 역수를 취하면 0.6전후가 된다. 즉, 냉각속도를 완화함에 따라 약 40%의 수소농도가 감소하게 된다. 따라서 냉각속도를 변화한 때의 박리발생의 임계조건은 국부수소농도만으로서는 결정되지 않음이 예상된다.

냉각속도가 변화한 경우, 변화할 가능성이 있는 것은 열 팽창계수의 차에 의하여 발생하는 잔류응력의 크기이다. 이와같은 문제해결을 위해 실험을

수반한 연구가 금후의 과제로 남아있다.

6. 결 론

오-스테나이트계 스테인레스강을 용접육성한 강판의 박리균열의 원인에 대하여 강중의 수소거동을 중심으로 고찰해 보았다. 강중의 수소온도분포를 추정하는데는 확산 방정식을 기초로하여 수치해석이 유력하며 그 기초적사항에 대해 제문헌을 인용하여 설명했으며 또, 시험편에 대하여 계산과 실험치의 결과를 이용하여 비교하였다.

이들로부터 박리균열의 발생에 대한 미시적 임계조건을 도출하여, 이들이 한정된 실험의 범위내이지만 실증할 수 있음을 나타내었다. 그러나 박리균열의 원인의 하나인 잔류응력에 대해서는 아직 불명한 점이 많으나 냉각속도에 따라 변화하며 그것이 수소농도라고 하는 관점에서 미시적 임계조건에 영향을 미칠 수 있음을 시사하고 있다.

References

- 1) A.W. Thompson, I.M. Berenstein : Advances in Corrosion Science and Technology, 7(1980), p. 53
- 2) W. Geller u T-H Sun : Einfluss von Legierungszusätzen auf die Wasserstoffdiffusion im Eisen und Beitrag zum system Eisen - Wasserstoff, Arch. Eisenhutt, 11/12(1950), pp. 423-430
- 3) O.F. Angeles, R.J. Stueber & G.H. Geiger : Hydrogen diffusion coefficients in ferrovac 1020 and Cr-Mo alloy steels, Corrosion-NACE, 32, 5. (1976), pp. 179-183
- 4) T.P. Groenbeld & A.R. Elsea : Permeation of hydrogen at elevated temperatures and pressures through stainless steel-overlaid 2¼Cr-1Mo steel, Proceedings API, 57, Refining Dept. (1977), pp. 7-16
- 5) M.R. Ruthan & R.G. Derrick : Hydrogen transport in austenitic stainless Steel, Corrosion science, 15(1975), pp. 565-577
- 6) 酒井, 淺見他 : 壓力容器におけるステンレス

- オバレイ部の水素による剥離とその防止法, 日本溶接協會 第118回 化學機械溶接委資料 (1981), p. 7
- 7) 小平, 矢竹, 百合岡: 鋼中水素擴散と集積の數値解析および溶接への應用, 日本溶接學會誌, 43, 9 (1974), pp. 921-930
- 8) K. Kinoshita, H. Itoh & A. Ebata: Characteristics for hydrogen diffusion of transition zone metals between stainless steel weld overlay and Cr-Mo steel Base metal, Proceeding International Conf. on current Solution to hydrogen problems in Metals, ASM (1982), pp. 369-375
- 9) K. Kinoshita, H. Itoh, et al: Microscopical critical condition for the initiation of disbonding of weld overlaid pressure vessel steel, Trans ISIJ, 25, 6(1985), pp. 502-512
- 10) H. Okada, K. Naito, et al.: Hydrogen induced disbonding of stainless weld overlay in hydordesulfurizing reactor, Proceeding First International Conf. on Current Solution to Hydrogen Problems in Metals, ASM (1982), pp. 331-339
- 11) 今中, 泉井他: 스테인레스肉盛溶接部の剝離割れと潜在欠陥による超音波 C-Scan像との對應, 鐵と鋼, 70, 5(1984), pp. S-668
- 12) 大西: 스테인레스鋼肉盛溶接境界部の剝離割れと對策(1), 剝離割れの展望, 日本溶接學會誌, 54, 3 (1985), pp. 154-163