



용접조건에 따른 페라이트 스테인리스강에 대한 수소취성의 전기화학적 분극특성에 관한 연구

임우조* · †최병일

*부경대학교 기계공학부, 워러썸 엔지니어링
(2005년 11월 3일 접수, 2005년 12월 5일 채택)

The Study on the Electrochemical Polarization Characteristics of Hydrogen Embrittlement for Ferrite Stainless Steel with Welding Conditions

Uh Joh Lim* · †Choi Byung Il

*School of Mechanical Engineering, Pukyong Nat. University, Pusan 608-739, Korea
Watertherm Engineering, Seoul 137-891, Korea
(Received 3 November 2005, Accepted 5 December 2005)

요 약

스테인리스 강재 STS444에 있어서 용접조건에 따른 수소취성의 전기화학적 분극특성을 고찰하고자 수소침투 실험과 전기화학적 분극실험을 실시하였다. 즉, 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ 수용액 중에서 1,400 kg/cm²의 하중을 부가하는 동시에 전기화학적 분극시험 장치로 30 mA/cm² 전류를 60분간 인가하여 수소를 침투시켰으며 같은 수용액에서 양극분극실험을 하였다. STS444에 있어서 용접조건이 수소취성에 미치는 특성을 연구함에 있어 전보에서는 용접 전 기름이나 물의 흡착 영향으로 인장강도나 연신율이 낮아지는 현상을 규명하였지만, 본보에서는 기존의 보고된 수소취성의 발생 기구를 기초로 하여 전기화학적 부식거동을 접목하여 수소취성의 발생기구를 제안함으로써 부식전류밀도를 알면 수소취성의 민감 정도를 비파괴적으로 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract - In order to examine the electrochemical polarization characteristics of hydrogen embrittlement for STS444 with welding conditions, this paper carried out the accelerated hydrogen osmosis test and the electrochemical polarization test. That is, in 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ solution, the hydrogen embrittlement behavior of STS 444 added to load of 1,400 kg/cm² together with hydrogen osmosis by current of 30 mA/cm² for 60 min. was considered. In researching the electrochemical polarization characteristics of hydrogen embrittlement for STS 444 with welding conditions, the previous study clarified that tensile strength or elongation became low influenced by absorption of oil or water before welding. In this paper, we proposed the advanced mechanism of hydrogen embrittlement that integrated electrochemical corrosion with the existing mechanism of hydrogen embrittlement.

Key words : Boiler, Stainless steel, Hydrogen embrittlement, Cathodic polarization, Corrosion current density

I. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 전반적으로 내식성이 우수하여 다양한 용도로 널리 사용되고 있지만 일부 환경에서는 응력부식과 같은 치명적인 결함이 나타

나는데 그 한 예를 온수 보일러에서 볼 수 있다.

일반적인 보일러재료는 강재를 사용해 왔고 지금도 보일러재료의 주를 이루고 있다.

강재 보일러는 재료 가격도 싸고 제작도 비교적 용이한 반면 부식에 대한 저항성이 낮기 때문에 오래 사용하지 못하는 단점을 갖고 있다[1-3].

이러한 문제를 해결하기 위해서 오스테나이트계 스

†주저자:cb5710@korea.com

테인리스 강재 STS304와 STS316으로 보일러를 제작했으나 바닷가나 섬 지역 등 Cl⁻ 이온이 포함된 수질에서 응력부식균열을 일으키는 문제가 발생되었다[3,6].

이러한 문제를 보완하고자 페라이트계 스테인리스 강재 STS444를 사용하여 응력부식균열에 대한 문제는 해결되었으나 수소균열이라는 다른 문제를 안게 되었다[3,6].

STS444는 부식 측면에서는 STS304나 STS316보다는 우수한 점이 많으나 기계가공은 까다롭고 용접에서는 적지 않은 결함이 발생되고 있어 적용에 어려움이 많다. 특히, 용접 결함 중에는 수소균열 문제가 가장 심각하다[3,4,6].

수소균열은 음극분극을 통해서 실험적으로 응력부식균열과 구별할 수 있으며, 이 음극분극은 수소발생에 의해 수소균열은 더 성장하지만, 응력부식균열은 억제하기 때문인 것으로 보고되고 있다[5,6].

따라서 본 연구는 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ 수용액 중에서 1,400 kg/cm²의 하중을 부가하는 동시에 전기화학적 부식시험장치로 음극분극에 의한 수소침투를 시켰으며, 침투에 따른 양극분극곡선에서 부식전류 밀도를 고찰하고, 이미 보고된 기존의 수소취성의 발생기구를 기초로 하여 전기화학적 부식거동을 접목하여 수소취성의 발생기구를 제안하고자 한다.

II. 시험재료 및 실험방법

2.1. 시험 재료 및 제작 방법

본 실험에 사용된 시험재료는 Table 1과 같은 화학 성분과 기계적 성질을 가진 페라이트계 스테인리스강재 STS444이다.

시험편 제작은 TIG 자동용접설비를 이용하였으며 세부 작업조건은 Fig. 1과 같다.

용접조건은 기계 가공 중에 오염될 수 있는 기름이나, 재료 보관 시 유입되는 습기 등 재료의 청결 상태가 수소침투에 의한 수소취성에 영향이 있는 것으로 추정되어 Table 2와 같은 용접조건으로 용접하였다.

재료 표면의 청결 상태에 있어서 용접조건 1은 알카리계 탈지제(Super cleanser #1001) 1% 수용액을 100°C로 가열하여 5분간 담근 후 물로 세척하였다.

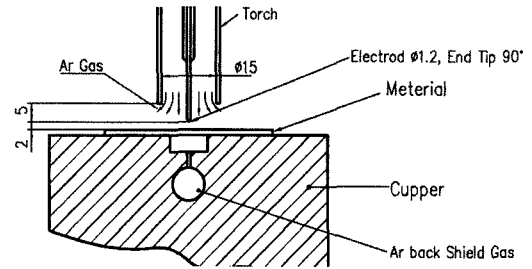


Fig. 1. Electrode and torch.

Table 2. Welding condition.

	Condition 1	Condition 2	Condition 3
Thickness (mm)	2	2	2
Current (A)	100	100	100
Ar. Gas (l/min)	20	20	20
Speed (m/min)	0.8	0.8	0.8
Cleaning status of material surface	Good cleaning	Contaminated by oil	Contaminated by water

용접조건 2는 용접조건 1과 같은 방법으로 탈지한 후 시험편 용접 전 맞닿은 틈에 파라피닉미네랄오일(Paraffinic mineral oil : BH-46)을 칠하고 겉에 묻은 기름은 마른 헝겊으로 제거하였다.

용접조건 3은 용접조건 1과 같은 방법으로 탈지한 후 시험편 용접 전 맞닿은 틈에 수도수를 칠하고 표면에 묻은 물은 마른 헝겊으로 제거하였다.

그리고 인장실험 및 전기화학 분석실험은 Fig. 2와

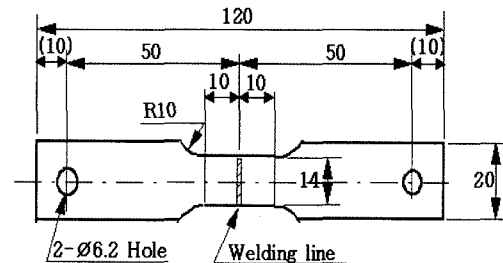


Fig. 2. Specimen for tensile test and polarization test (mm).

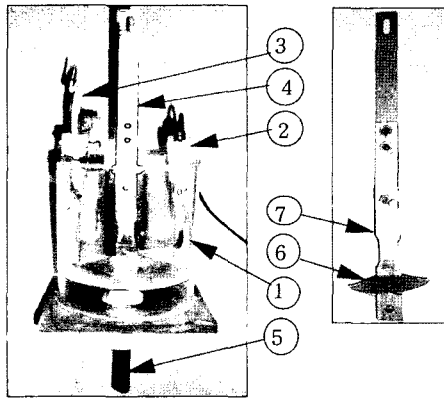
Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of STS444.

Chemical composition (wt %)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	Nb
		0.006	0.22	0.3	0.016	0.001	18.02	1.88	0.005
Mechanical properties	Tensile strength (kg/mm ²)		Elongation (%)		Hardness Hv		Density (kg/m ³)		
	51.1		33		175		7.7710 ³		

같은 시험편을 이용하였다.

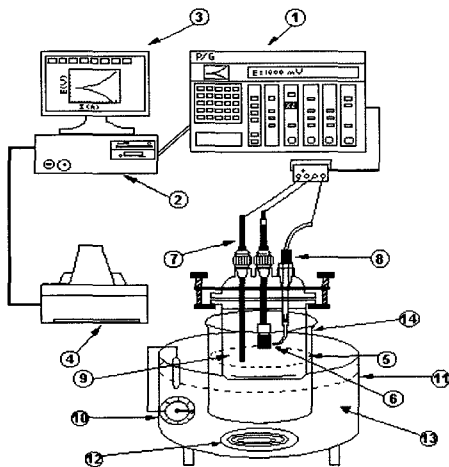
2.2. 실험장치 및 실험방법

수소침투실험은 만능재료시험기에 Fig. 3과 같은 상하로 절연된 시험용기와 연결보조 장치를 이용 하였으며, 전위 인가는 Fig. 4와 같은 전기화학적 분극시험장치를 이용하였다.



- ① Corrosion testing cell
- ② Reference electrode
- ③ Counter electrode(Pt)
- ④ Upper connecting rod
- ⑤ Under connecting rod
- ⑥ Pad for protected current
- ⑦ Specimen

Fig. 3. Electrochemical polarization testing cell for hydrogen osmosis.



- ① Potentiostat/Galvanostat
 - ② Personal computer
 - ③ Monitor
 - ④ Printer
 - ⑤ Corrosion cell
 - ⑥ Specimen
 - ⑦ Counter electrode
 - ⑧ Reference electrode
 - ⑨ Electrolyte
 - ⑩ Temperature controller
 - ⑪ Heater body
 - ⑫ Heating coil
 - ⑬ Oil bath
 - ⑭ Heating beaker
- Fig. 4. Schematic diagram of polarization test equipment.

수소침투를 실시하기 전과 실시한 후의 시험편으로 양극분극실험을 각각 실시하여 수소침투에 따른 부식 전류밀도의 변화를 고찰하였다. 여기서, 가속수소침투를 하기위하여 0.5M H₂SO₄+0.001M As₂O₃ 수용액 중에서 1,400 kg/cm² 하중을 부가함과 동시에 수소 발생을 위해서 그림 4 전기화학적 시험 장치로 30 mA/cm² 전류를 60분간 인가한 후 음극분극실험을 하였다.

또한 기준전극은 포화카로멜 전극 (saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 백금판을 이용하였다. 이때 수용액의 PH는 0.5이며 수소침투 실험과 양극분극실험은 상온에서 실시하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1. 수소침투전 양극분극거동에 미치는 용접조건의 영향

Fig. 5는 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ 수용액에서 가속수소침투를 하기 전 용접조건에 따른 STS444의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

STS444의 양극분극거동은 활성태, 부동태 및 과부동태 영역을 나타내고, 이들 영역에서 용접 전 시험편을 탈지한 용접조건 1의 부식전류밀도는 용접 전 기름이나 물을 칠한 용접조건 2 및 용접조건 3의 부식전류밀도 보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

전보에서는 용접 조건별로 인장강도나 연신율을 비교했을 때 재료의 청결상태가 좋은 용접조건 1이 가장 좋고, 용접조건 3이 가장 나쁘게 도출되어 용접건전성이 나쁘면 인장응력이나 연신율이 떨어지고 수소취성에 대한 감수성은 민감한 결과를 얻었다. 그러나 용접조건 1보다 용접조건 2와 3의 부식전류밀도가 억제되는 이유는 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ 수용액에서 As₂O₃ 같은 수소침투를 용이하게 하는 원소와 양극분극시험 전 안정시키기 위한 30분간 부식반응에 의해서

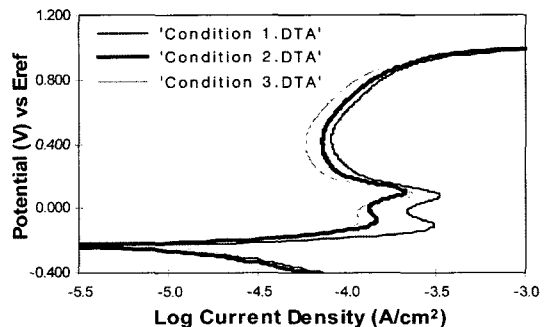


Fig. 5. Anodic polarization curve before hydrogen osmosis in 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ solution.

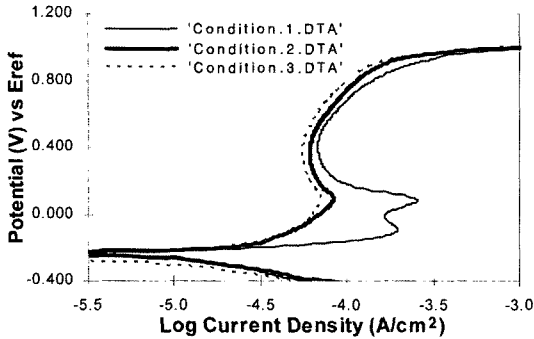


Fig. 6. Anodic polarization curve after hydrogen osmosis in 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ solution.

생성된 수소원자가 용접부의 기공(void) 및 격자결함 등에 침투됨으로 내부응력이 증대되어 용접부위에 압축력으로 작용하기 때문에 용접조건 2와 3의 부식전류밀도가 더 억제되는 것으로 사료된다[7,8].

3.2. 수소침투 후 양극분극거동에 미치는 용접조건 영향

Fig. 6은 용접조건 1, 용접조건 2 및 용접조건 3의 시험편을 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ 수용액에서 1,400 kg/cm²의 하중을 부가하면서 음극분극에 의한 수소를 침투시킨 후 STS444의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

Fig. 5의 수소침투 전에서와 같이 수소침투 후에도 양극분극거동은 활성태, 부동태 및 과부동태 영역을 나타내고, 이들 영역에서 용접 전 시험편을 탈지한 용접조건 1의 부식전류밀도는 용접 전 기름이나 물을 칠한 용접조건 2 및 용접조건 3의 부식전류밀도 보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5 및 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 수소를 침투하기 전이나 수소를 침투한 후에도 용접 전 시험편을 탈지한 용접조건 1의 부식전류밀도는 용접 전 기름이나 물을 칠한 용접조건 2 및 용접조건 3의 부식전류밀도 보다 높게 나타나고 있으므로 부식전류밀도에 의해 좀 더 정량적으로 고찰하고자, 수소침투 전후에 있어서 부동태 영역의 최저 전류밀도를 정리하여 Fig. 7에 나타내었다.

이에 의하면 부동태 영역의 최저전류밀도는 용접조건 1 > 용접조건 2 > 용접조건 3의 순으로 높게 나타나고 있다. 또한 수소침투후의 최저전류밀도는 수소침투를 하지 아니한 최저전류밀도보다 더 억제되는 경향을 나타내고 있다.

전보에서 인장응력이나 연신율을 분석한 결과로는

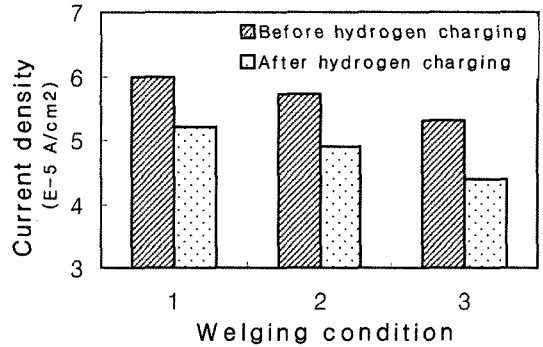


Fig. 7. Minimum current density in passive zone.

수소에 대한 감수성이 용접조건 1이 가장 좋고 용접조건 3이 가장 나쁘게 나타났으나, 부식전류밀도는 오히려 용접조건 1보다 용접조건 3이 더 억제되는 경향을 보이고 있다. 용접조건 1보다 용접조건 3의 부식전류밀도가 더 억제되는 이유는 이미 Fig. 5에서 고찰한 바와 같이 수소가 침투하여 내부응력의 증대를 가져오고 내부응력은 압축력으로 작용되기 때문에 부식전류밀도는 억제되는 것으로 판단된다.

3.3. 전기화학적 분극특성에 의한 수소 취성의 발생 기구

수소취성은 부식반응이나 음극분극에 의해서 생성된 수소원자가 내부응력이나 잔류응력이 충분히 높은 금속내부에 침투하게 되고, 이것이 Fig. 8과 같이 금속의 void 및 dislocation 등의 결함부에 수소가 모이게 됨으로써 void의 내부응력이 형성되기 때문에 수소취성이 발생하는 것으로 보고되었다[9].

이미 각종 문헌에 보고된 Fig. 8의 수소취성의 발생 기구를 기초로 하여 Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7의 전기화학적 부식거동을 접목하여

수소취성의 발생기구를 Fig. 9와 같이 제안하고자

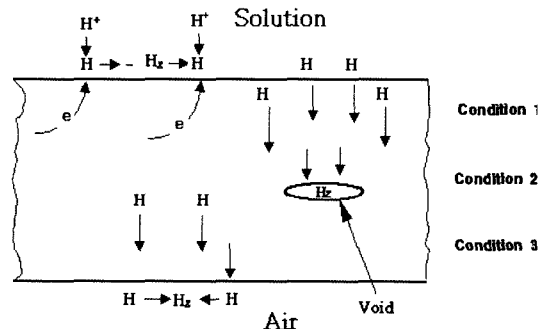


Fig. 8. Creation mechanism of hydrogen embrittlement.

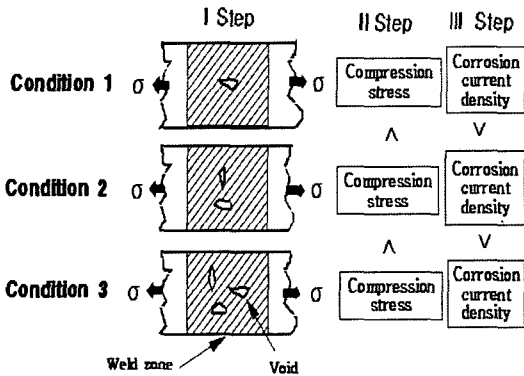


Fig. 9. Advanced mechanism of the hydrogen embrittlement mixed electrochemical corrosion.

한다.

전보에서 용접건전성에 대해 고찰한 바와 같이 용접건전성이 용접조건 1 < 용접조건 2 < 용접조건 3의 순으로 불량함으로써 Fig. 9의 I단계와 같이 용접부위에 void 나 dislocation 등의 결함부는 용접조건 1 < 용접조건 2 < 용접조건 3의 순으로 많이 나타날 것으로 추정된다. 이와 같은 결함부에 0.5M H₂SO₄ + 0.001M As₂O₃ 수용액에서 As₂O₃ 같은 수소침투를 용이하게 하는 원소와 양극분극시험 전 안정시키기 위한 30분간 부식반응에 의해서 생성된 수소원자가 Fig. 9의 I단계에 나타난 void의 내부응력을 형성함으로써 용접부위에 압축응력이 작용함에 따라 Fig. 9의 II단계와 같이 각 압축응력은 용접조건 1 < 용접조건 2 < 용접조건 3의 순으로 크게 될 것으로 추찰된다. 이러한 압축응력은 Fig. 9의 III 단계와 같이 부식 억제작용을 함으로써 용접조건 1 < 용접조건 2 < 용접조건 3의 순으로 부식전류밀도는 더 낮아질 것으로 사료된다[10]. 또 Fig. 9의 III 단계와 같이 부식 억제작용을 하기 때문에 부식전류밀도는 Fig. 5 및 Fig. 6의 전기화학적 분극실험결과와 같이 용접조건 1 < 용접조건 2 < 용접조건 3의 순으로 낮게 나타나고 있음을 실제로 보여주고 있다.

또한 Fig. 10는 양극분극실험 전 수소침투 여부에 따른 부식전류밀도 거동을 Fig. 9에 제안된 전기화학적 부식거동을 접목한 수소취성의 발생기구에 의해 고찰하여 정리하였다.

양극분극실험 전 수소침투실험을 실시한(60분간 음극분극 + 30분간 부식반응) 용접부위 void에 생성된 수소분자의 수는 수소침투실험을 실시하지 아니한(30분간 부식반응) 수소분자의 수보다 더 많게 되어 짐에 따라 용접부위에 작용하는 void 내부응력은 Fig. 10의 I 단계와 같이 음극분극과 부식반응의 경우가 부식반응

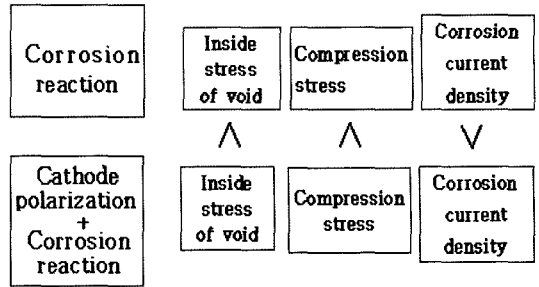


Fig. 10. Corrosion current density vs hydrogen osmosis by advanced mechanism of the hydrogen embrittlement mixed electrochemical corrosion.

만의 경우보다 더 크게 됨으로써 Fig. 10의 II단계와 같이 압축응력은 음극분극의 수소침투에 의해 더 크게 된다. 그러므로 Fig. 10의 III단계와 같이 부식반응만에 의한 부식전류밀도는 음극반응과 부식반응에 의해서 보다 더 높게 나타날 것으로 추정된다. 이와 같은 추정은 부식반응만에 의한 양극분극시험에서 부식전류밀도 (Fig. 5)는 음극분극(수소침투)과 부식반응에 의한 양극분극시험에서 부식전류밀도(Fig. 6)보다 더 높게 나타나고 있음을 Fig. 7에 실제로 보여주고 있다.

따라서 Fig. 9에서 기존의 보고된 수소취성의 발생기구를 기초로 하여 전기화학적 부식거동을 접목하여 수소취성의 발생기구를 구명(究明)함으로써 전기화학적 분극실험을 통해서 부식전류밀도를 알면 수소취성의 민감 정도를 비파괴적으로 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

STS444 강재에 있어서 용접조건이 수소취성에 미치는 특성을 연구한 결과, 기존의 보고된 수소취성의 발생기구를 기초로 하여 전기화학적 부식거동을 접목하여 수소취성의 발생기구를 제안함으로써 부식전류밀도를 알면 수소취성의 민감 정도를 비파괴적으로 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] 伊藤伍郎, 腐蝕と防蝕, 機械工學全書6, コロナ社, 197-206, (1986)
 [2] A. John Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, Electrochemical Society, 271-282, 293-296, (1996)
 [3] Denny A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Co., 234-242, 248-253, 278-285, (1992)

용접조건에 따른 페라이트 스테인리스강에 대한 수소취성의 전기화학적 분극특성에 관한 연구

- [4] Charlatte Weisman, *Welding Handbook*, Seventh edition, Vol. 1, 2nd, 100-103, (1981)
- [5] 吉澤四郎, 山川宏二, 片桐 晃, 金屬の腐食防食序論, 化學同人, 110, (1989)
- [6] 長谷川正義 監修, 스테인리스鋼 便覽, 230-235, 239-240, (1992)
- [7] 李鶴烈, 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, 156-160, (1997)
- [8] 大谷南海南, 金屬の塑性と腐食反應, 産業圖書, 81-82, (昭和47)
- [9] 前稿書(7), pp. 156-160
- [10] 前稿書(8), pp. 81-82