

보일러용 STS 444재 용접부의 수소취성에 미치는 습기의 영향

임우조[†] · 최병일* · 윤병두**

([†] 부경대학교, *워러썸 엔지니어링 · **부경대학교 대학원)

Effect of Humidity on the Hydrogen Embrittlement of STS 444 Weld Zone for Boiler

Uh-Joh LIM[†] · Byung-il CHOI* · Byoung-Du YUN**

[†] Pukyong Nat. University, *WaterTherm engineering · **Graduate school, Pukyong Nat. University

(Recieved Feburary 8, 2006 / Accepted Feburary 28, 2006)

Abstract

In order to examine the effect of humidity on hydrogen embrittlement of STS 444 weld zone for boiler with dry and wet welding conditions, this paper was carried out the accelerated hydrogen osmosis test and the electrochemical Tafel polarization test. In 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ solution, this test is added to load of 1,400 kg/cm² together with hydrogen osmosis by current of 50 mA/cm² for 60 min.. The electrochemical Tafel polarization test was carried out in 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ solution. Therefore, the effect of humidity on hydrogen embrittlement of STS 444 was considered. The main results are as following: On the basis of hydrogen embrittlement mechanism, that is, integrated electrochemical polarization characteristics with the established mechanism of hydrogen embrittlement, the reduction rate of corrosion current density of weld zone in the wet weld condition is larger than in the dry condition. We can nondestructively predict the degree of hydrogen embrittlement of STS 444 weld zone for boiler through the reduction rate of electrochemical corrosion current density.

Key words : Humidity, Stainless steel, Hydrogen embrittlement, Cathodic polarization, Weld zone, Electrochemical Tafel polarization

I. 서론

오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304는 전반적으로 내식성이 우수하여 다양한 용도로 사용

되고 있지만, 일부 환경에서는 용접부위에 응력부식과 같은 치명적인 약점이 나타나는데 그 한 예를 온수 보일러의 용접부위에서 볼 수 있다.

[†] Corresponding author : 051-620-1602, limuj@pknu.ac.kr

일반적인 보일러재료는 탄소강재를 사용해 왔으나 탄소강재 보일러는 재료 가격도 싸고 제작도 비교적 용이한 반면 부식에 대한 저항성이 낮기 때문에 장기간 사용하지 못하는 단점을 갖고 있다(伊藤伍郎, 1986, A. John Sedriks, 1996, Denny A. Jones, 1992). 이러한 문제를 해결하기 위해서 오스테나이트계 스테인리스강재인 STS 304L과 STS 316으로 보일러를 제작했으나 바닷가나 섬 지역 등 해염인자인 Cl이온이 포함된 수질에서 이들 보일러에 응력부식균열을 일으키는 문제가 발생되고 있다(Denny A. Jones, 1992, 長谷川正義, 1992).

이러한 문제를 보완하고자 페라이트계 스테인리스 강재인 STS 444를 사용하여 응력부식균열에 대한 문제는 해결되었으나, 기계가공이 까다롭고 용접에서는 적지 않은 결함이 발생되고 있어 적용에 어려움이 많다. 특히, 용접결함 중에는 수소균열 문제가 가장 심각하다(Denny A. Jones, 1992, Charlotte Weisman, 1981, 長谷川正義, 1992).

수소취성 및 수소균열은 음극분극을 통해서 실험적으로 응력부식균열과 구별할 수 있다. 이 음극분극은 수소발생에 의해 수소균열이 더 성장하지만, 응력부식균열은 억제되는 것으로 보고되고 있다(吉澤四郎 등, 1989, 長谷川正義, 1992).

따라서 본 연구는 보일러용 STS 444재 용접부의 수소취성에 미치는 습기의 영향을 연구하기 위하여, 건조 후에 용접한 부위와 습기에 젖은 상태에 용접한 부위에 대해 0.5M H₂SO₄+0.01M A₂O₃ 수용액 중에서 1,400 kg/cm²의 하중을 부가하는 동시에 전기화학 부식시험장치로 음극분극에 의한 가속수소침투 전과 후의 시험재료 Tafel 분극시험을 실시하였다. 이 실험결과를 토대로 하여 건조 후에 용접한 부위와 습기에 젖은 상태에서 용접한 부위의 Tafel 분극곡선의 부식전류밀도 및 음극분극에 의한 가속수소침투 전과 후의 부식전류밀도 거동을 고찰하였다. 또한 페라이트계 스테인리스강재인 STS 444로 제작되는 보일러의 수소취성이나 수소균열을 방지하는데 기초 설계

제작 자료로 제공하고자 한다.

II. 시험재료 및 실험방법

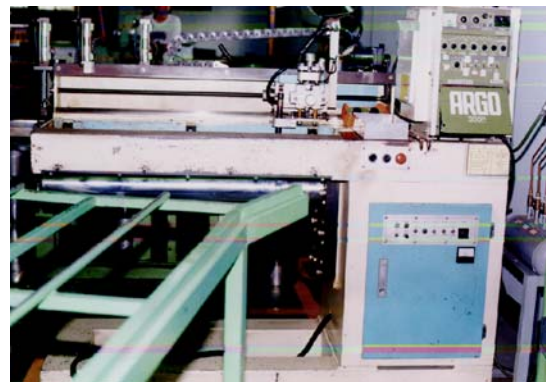
1. 시험 재료 및 시험편

본 실험에 사용된 시험재료는 Table 1과 같은 화학적 성분과 기계적 성질을 가진 페라이트계 스테인리스강재 STS 444이다.

<Table 1> Chemical compositions and mechanical properties of STS 444

Chemical composition (wt %)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	Nb
	0.08	0.27	0.19	0.03	0.03	18.02	1.8	0.02	0.37
Mechanical properties	Tensile strength (N/mm ²)		Elongation (%)		Hardness Hv		Density (kg/m ³)		
	50.6		32		171		7.75×10 ³		

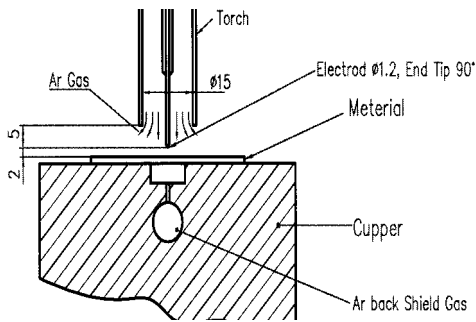
용접시험편 제작은 Fig. 1과 같은 TIG 자동용접설비를 이용하였다. 여기서, 세부 작업조건은 Fig. 2와 같으며 용접기 사양은 Table 2와 같다.



[Fig. 1] TIG automatic welding machine

용접은 기계 가공 중이나 재료 보관시 재료에 흡입되는 습기가 수소취성에 영향을 미치는 것으로 추정(Denny A. Jones, 1992)됨으로써 시험재료를 건조한 후의 용접과 습기에 젖은 상태에서 용접

한 것 2종류를 사용하였다. 용접조건은 Table 3과 같다. 여기서, 재료 표면의 청결상태는 알카리계 탈지제(Super cleanser #1001) 1% 수용액을 100 °C로 가열하여 5분간 담근 후 증류수로 세척하였으며, 습기상태 용접은 증류수로 세척한 다음 그대로 용접하고, 건조상태 용접은 증류수로 세척한 다음 건조로에서 150 °C로 1시간 건조하여 용접하였다.



[Fig. 2] Electrode and torch

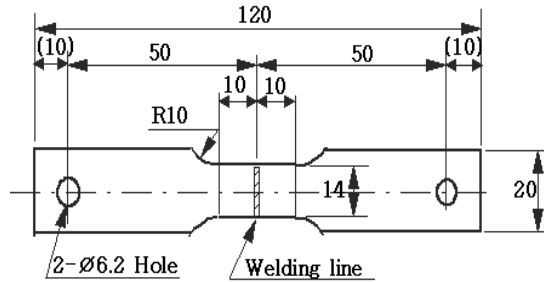
<Table 2> Specification of welding machine

Electric	Maker	Maximum amp.(A)	Voltage (V)	Rpm of motor (rpm)
DC	Matsushita Electric, Japan	300	20~60	50~1800

또한 전기화학적 음극분극 및 Tafel 분극실험은 Fig. 3과 같은 시험편을 이용하였다. 즉, 건조한 후 용접한 용접부위와 습기상태로 용접한 용접부위에 대한 시험편으로 하였다.

<Table 3> Welding Condition

	Dry weld condition	Wet weld condition
Thickness(mm)	2	2
Current (A)	100	100
Ar. Gas(L/min)	20	20
Speed (m/min)	0.8	0.8



[Fig. 3] Specimen for cathodic polarization test and Tafel polarization test (unit: mm)

2. 시험장치 및 실험방법

건조한 후 용접한 용접부위와 습기상태로 용접한 용접부위에 대한 가속수소침투실험은 Fig. 4와 같은 만능재료시험기에 Fig. 5와 같은 상하로 절연된 부식환경조와 연결보조장치를 이용했으며, 음극분극은 Fig. 6과 같은 전기화학 부식시험장치를 이용하였다. 여기서, 가속수소침투를 하기 위하여 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ 수용액(pH 0.5) 중에서 1,400 kg/cm² 하중을 부가하면서 전류밀도 50 mA/cm² 으로 60분간 음극분극하였다.



[Fig. 4] Universal testing machine



[Fig. 5] Chamber and connecting rod



[Fig. 6] Schematic diagram of polarization test equipment

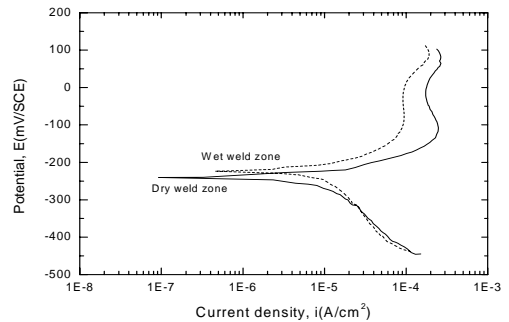
또한 전기화학적 부식시험인 Tafel 분극시험에서 부식반응 중에 수소원자가 쉽게 침투하도록 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ 수용액 중에서(이학렬, 2000) 건조한 후 용접한 용접부위와 습기상태로 용접한 용접부위에 대해 가속수소침투를 실시하기 전과 실시한 후의 시험편의 Tafel 분극실험을 각각 실시하여 수소침투에 따른 부식전류밀도의 변화를 고찰하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉으로 하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. STS 444의 Tafel 분극거동에 미치는 습기의 영향

Fig. 7은 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ 수용액에서 가속수소침투를 하기 전 건조 및 습기 상태에서 용접한 STS 444 용접부의 Tafel 분극거동을 나타낸 것이다.

개로전위(open circuit potential)로부터 양극전위가 높아지면서 건조상태에서 용접한 STS 444 용접부의 전류밀도가 습기상태에서 용접한 STS 444 용접부의 전류밀도보다 더 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

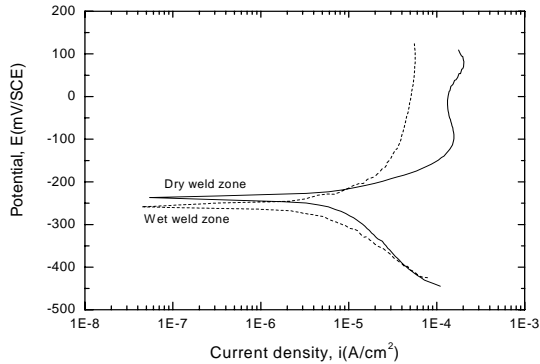


[Fig. 7] Tafel polarization curves of dry and wet weld zone before hydrogen osmosis(HO) in 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ solution

Fig. 8은 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ 수용액에서 가속수소침투한 후 건조 및 습기 상태에서 용접한 STS 444 용접부의 Tafel 분극거동을 나타낸 것이다.

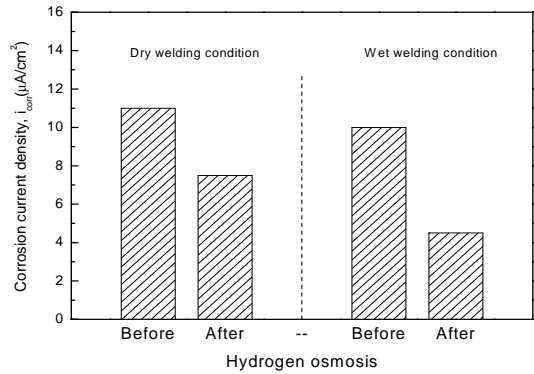
가속수소침투한 후에도 Fig. 7의 가속수소침투 전과 같이 개로전위로부터 양극전위가 높아지면서 건조상태에서 용접한 STS 444 용접부의 전류밀도가 습기상태에서 용접한 STS 444 용접부의 전류밀도보다 더 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7과 Fig. 8에 보인 바와 같이 습기상태에서 용접한 용접부의 전류밀도가 건조상태에서 용접한 용접부의 전류밀도보다 더 억제되는 원인은 수소취성과 상관성이 있을 것으로 추정된다.



[Fig. 8] Tafel polarization curves of dry and wet weld zone after hydrogen osmosis(HO) in 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ solution

건조상태에서 수소를 침투시킨 후의 전류밀도는 수소를 침투시키기 전의 전류밀도보다 더 억제되는 이유는 수소취성이나 수소균열시에 전기화학적 부식전류밀도가 오히려 억제되는 것으로 추정된다.



[Fig. 9] Comparison of corrosion current density of dry and wet weld zone before and after hydrogen osmosis in 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ solution

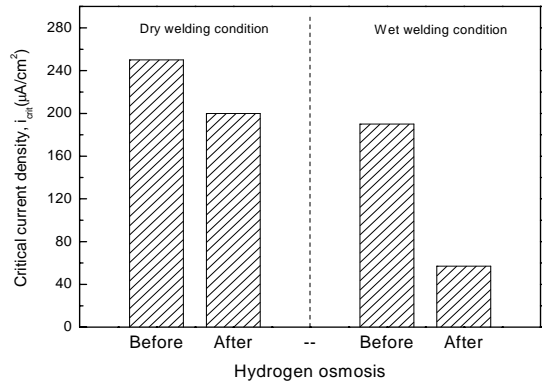
2. 수소침투와 전류밀도의 상관성

가속수소침투하기 전과 후에 있어서 건조 및 습기 상태로 용접한 STS 444 용접부에 대해 수소취성과 전기화학적 부식성의 상관성에 대해 좀더 정량적으로 고찰하고자, Fig. 7과 Fig. 8의 Tafel 분극곡선에서 M 352/252 corrosion software로부터 구해진 개로전위하에서의 부식전류밀도(corrosion current density) 및 임계전류밀도(critical current density)를 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다.

건조상태용접이나 습기상태용접에서 가속수소침투 후의 부식전류밀도가 가속수소침투 전의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 9와 같이 건조상태용접이나 습기상태용접에서 가속수소침투 후의 임계전류밀도가 가속수소침투 전의 임계전류밀도보다 더 억제되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 9와 Fig. 10에 보인 바와 같이 습기상태나



[Fig. 10] Comparison of critical current density of dry and wet weld zone before and after hydrogen osmosis in 0.5M H₂SO₄ + 0.01M As₂O₃ solution

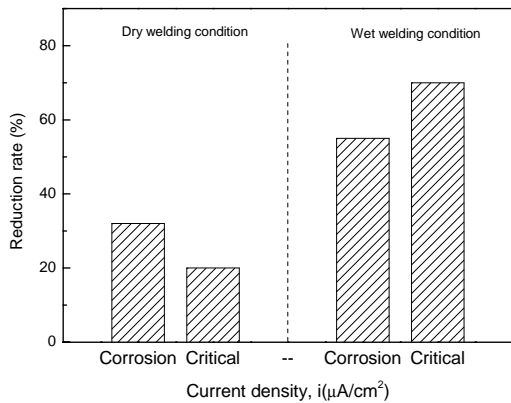
3. 수소취성발생기구와 전기화학적 분극특성

이미 발표된바 있는 용접건전성은 건조상태에

서 용접한 용접부가 습기상태에서 용접한 용접부보다 더 양호한 것으로 보고된 바 있다(임우조, 최병일, 2005). 그러나 본 Tafel 분극실험결과에서 부식전류밀도나 임계전류밀도는 건조상태에서 용접한 용접부가 습기상태에서 용접한 용접부보다 더 높게 나타나고 있다.

이와 같이 습기상태에서 용접한 용접부가 용접건전성은 불량해지는데도 불구하고 전기화학적 Tafel 분극곡선에서 부식전류밀도는 낮게 나타나는 거동을 좀 더 정량적으로 고찰하고자 Fig. 9 및 Fig. 10의 가속수소침투에 따른 부식전류밀도의 감소율을 계산하여 Fig. 11에 나타내었다. 여기서 부식전류밀도의 감소율(reduction rate of corrosion current density, RC)은 다음과 같다.

$$RC = \left[\left(1 - \frac{i \text{ after } HO}{i \text{ before } HO} \right) \times 100 (\%) \right]$$

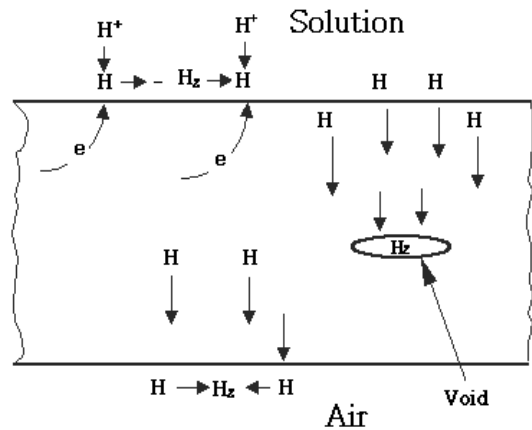


[Fig. 11] Reduction rate of corrosion current density for dry and wet weld zone.

가속수소침투에 따른 건조상태에서 용접한 용접부의 부식전류밀도 감소율은 20~32% 정도이지만 습기상태에서 용접한 용접부의 부식전류밀도 감소율은 55~70% 정도로 크게 감소되고 있음을 알 수 있다.

따라서 이미 각종 문헌에 보고된 Fig. 12의 수소취성의 발생기구를 기초로 본 연구에서 수소취성의 전기화학적 Tafel 분극의 실험결과와 접목하

여 고찰하고자 한다. 일반적으로 수소취성은 부식반응이나 음극분극에 의해서 생성된 수소원자가 내부응력이나 잔류응력이 충분히 높은 금속내부에 침투하게 되고, 이것이 Fig. 12와 같이 금속의 void 및 dislocation 등의 결함부에 수소가 모이게 됨으로써 void의 내부응력이 형성되기 때문에 수소취성이 발생하는 것으로 보고되었다(Denny A. Jones, 1992).



[Fig. 12] Creation mechanism of hydrogen embrittlement

그러나 금속의 void 및 dislocation 등의 결함부에 수소가 모이게 됨으로써 void의 내부응력을 형성함으로써 용접부위에 압축응력이 작용하게 된다. 따라서 Fig. 9와 10에서 추정된 바와 같이 가속수소침투에 의해 용접부가 수소취성화됨으로써 용접부위에 압축응력이 때문에 부식전류밀도는 오히려 작게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 용접건전성이 불량한 습기상태에서 용접한 용접부의 void 나 결함부가 건조상태에서 용접한 용접부위보다 더 많이 형성되어짐으로써 수소침투량이 많아짐에 따라 습기상태 용접부위에 압축응력이 더 크게 작용기 때문에 Fig. 11과같이 습기 용접조건에서의 전류밀도감소율이 더 크게 나타나는 이유인 것으로 사료된다(이학렬, 2000).

IV. 결 론

보일러용 STS 444재 용접부의 수소취성에 미치는 습기의 영향에 대해 연구한 결과, 기존의 보고된 수소취성 발생기구를 기초로 하여 전기화학적 Tafel 분극특성을 접목함에 따라 습기상태에서 용접한 용접부의 부식전류밀도 감소율이 건조상태에서 용접한 용접부보다 더 크게 나타남으로써 전기화학적 부식전류밀도 감소율에 의해 보일러용 STS 444재 용접부의 수소취성 정도를 비파괴적으로 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

참고 문헌

임우조, 최병일, 용접조건에 따른 페라이트 스테인리스강에 대한 수소취성의 전기화학적 분극특성에 관한 연구, 한국가스학회지, 9(4), pp.30~35, pp.156~160, 2005.
이학렬, 금속부식공학, 연경문화사, pp.156~157, 2000.

伊藤伍郎, 腐蝕と防蝕, 機械工學全書6, コロナ社, pp.197~206, 1986.
吉澤四郎, 山川宏二, 片桐 晃, 金屬の腐食防食序論, 化學同人, p.110, 1989.
長谷川正義 監修, 스테인리스鋼 便覽, pp.230~235, 239~240, 1992.
大谷南海南, 金屬の塑性と腐食反應, 産業圖書, pp.81~82, 昭和47.
A. John Sedriks, Corrosion of stainless steels, Electrochemical society, pp.271~282, 293~296, 1996.
Denny A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Macmillan Publishing Co., pp. 156~160, 234~242, 248~253, 278~285, 334~335, 1992.
Charlatte Weisman, Welding Handbook, seventh edition, vol. 1, 2nd, pp.100~103, 1981.