

압력용기용 강의 가스수소 취화 거동에 미치는 펀치속도의 영향[§]

배경오* · 신형섭*[†] · 백운봉** · 남승훈** · 박종서** · 이해무**

* 안동대학교 기계설계공학과, ** 한국표준과학연구원 에너지소재표준센터

Influence of Punch Velocity on Gas Hydrogen Embrittlement Behaviors in SA372 Steel

Kyung-Oh Bae*, Hyung-Seop Shin*[†], Un-Bong Baek**, Seung-Hoon Nahm**,
Jong-Seo Park** and Hae-Moo Lee**

* Dept. of Mechanical Design Engineering, Andong Nat'l Univ.,

** Center of Energy Materials Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science

(Received May 11, 2013 ; Revised October 4, 2013 ; Accepted October 5, 2013)

Key Words: in-situ SP test(소형펀치 시험), Hydrogen embrittlement(수소취화), SA372 steel(압력용기용 강), Punch velocity(펀치속도), Fractography(파면관찰), SP energy(SP 에너지)

초록: 수소를 친환경적 에너지원으로 사용하는 경우, 수소 압력용기용 강재의 수소취화 평가 및 안전성에 대한 신뢰성이 확보되어야 한다. 본 연구에서는, in-situ SP 시험법을 적용하여 수소 저장용기로 사용이 검토되고 있는 SA372 강재의 가스 수소취화 거동을 평가하였다. 표면가공 조건을 달리한 시험편을 사용하여 대기압, 고압 수소가스 압력하에서 펀치속도를 달리한 SP 시험을 통해 가스수소 취화 거동을 조사하였다. 그 결과, SA372 강은 가스수소 압력하에서 현저한 수소취화 거동을 나타내었다. 이때 펀치속도에 따른 영향도 명확하게 나타나, 펀치속도가 낮을수록 현저한 수소취화를 나타내 낮은 SP 에너지 값을 나타내었다. 또한 SP 시험 후 파면양상 관찰결과도 펀치속도에 따른 수소취화 거동을 명확하게 나타내었다. 본 가압수소 시험조건에서는 시험편 표면조건의 영향은 명확하게 볼 수 없었다.

Abstract: When using hydrogen gas as an ecofriendly energy sources, it is necessary to conduct a safety assessment and ensure thereliability of the hydrogen pressure vessel against hydrogen embrittlement expected in the steel materials. In this study, by applying the in-situ SP test method, the gas hydrogen embrittlement behaviors in SA372 steel, which is commonly used as a pressurized hydrogen gas storage container, were evaluated. To investigate the hydrogen embrittlement behavior, SP tests at different punch velocities were conducted for specimens with differently fabricated surfaces at atmospheric pressure and under high-pressure hydrogen gas conditions. As a result, the SA372 steel showed significant hydrogen embrittlement under pressurized hydrogen gas conditions. The effect of punch velocity on the hydrogen embrittlement appeared clearly; the lower punch velocity case indicated significant hydrogen embrittlement resulting in lower SP energy. The fractographic morphologies observed after SP test also revealed the hydrogen embrittlement behavior corresponding to the punch velocity adopted. Under this pressurized gas hydrogen test condition, the influence of specimen surface condition on the extent of hydrogen embrittlement could not be determined clearly.

1. 서 론

최근 지구온난화와 온실가스 문제로 기존의 화

석연료 의존에서 탈피하여 신재생 에너지를 포함한 다양한 에너지원이 제안되어 개발이 진행되어 오고 있다. 그 중에서 자동차 등 운송수단 적용 관점을 고려하면, 무공해이면서 친환경 에너지인 수소가 그 중심에 등장하고 있다. 그러나 수소를 에너지원으로 사용하는 경우, 수소가스 폭발에 대한 안전성 확보 및 적용 금속재료의 수소취화가 해결되어야 할 중요한 문제이다. 특히 수소연료전

§ 이 논문은 대한기계학회 재료 및 파괴부문 2013년도 춘계 학술대회 (2013. 4. 25.-26., 디오션리조트) 발표논문임.

† Corresponding Author, hsshin@anu.ac.kr

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

지 자동차(FCV)의 경우, 주행거리 확보를 위해 고압 수소가스의 사용이 불가피하여 차량탑재 용기 및 저장소 탱크에 대한 안전성 및 신뢰성이 보장되어야 한다. 한편 정치형 연료전지 및 최근 국내에서 석탄-SNG 가스 수송용 배관 재료의 경우, 수소가스 취화를 고려한 재질 선정이 중요하다.⁽¹⁾ 이를 위해 수소 생산/저장/수송에 관련된 설비의 안전성 확보와 관련하여 고압 가스수소 분위기하에서 구조용 재료에 대한 특성 평가가 필요하고, 수소취화 손상 및 손상기구에 대한 평가가 필요하다. 수소가스를 사용하는 재료 특성 평가 시험의 경우, 다중의 안전장치 확보가 의무화 되어 있어, 그 운용상의 어려움도 있다.

따라서 방폭 설비를 갖춘 허가된 환경에서 오토클레이브(autoclave)와 같은 고압 용기 내에 시험편을 두고 인장, 파괴인성, 피로균열진전 등 다양한 재료시험이 수행되어 오고 있다.^(2,3) 이에 따라 대표적 간편한 시험기법으로 전기-화학적 물 분해에 의한 수소차지법을 사용한 시험법⁽⁴⁾과 중공인장 시험편에 수소가스를 장입하는 방법^(5,6)이 제안되고 있으나, 고압 수소가스 분위기하에서 역학적 특성을 나타내는 데는 한계와 차이가 있다.

한편, 소형시험편을 사용한 재료특성 평가기법으로 주로 원자로 압력용기용 재료의 조사손상 평가 및 화력발전설비의 경년열화 정도를 평가하기 위해 개발된 SP 시험법(SP: small punch)이 있다.^(7,8) 재료의 연성-취성 천이온도(DBTT)를 조사하기 위한 목적으로 SP 시험을 수행하게 되는데, 최근에는 미소 시험편을 사용한 SP 시험법이 국제적으로도 합의가 이루어져오고 있다.^(9,10)

전기-화학적인 방법을 사용하여 수소를 차지한 시험편을 사용한 SP 시험이 국내에서도 활발히 진행되어 왔지만 수소용 재료의 공업적 측면에서 설계 데이터 확보까지는 도달하지 못한 상태이다⁽⁴⁾. 실제 천연가스 배관에서 발생하는 수소취화 거동은 고압 수소가스 분위기하에서 발생하는 것으로 수소차지 처리 후 대기 중에서 수행한 취화거동 평가와 차이가 있다. 한편 본 연구팀에서는 최근 고압 수소가스 분위기하에서 직접 SP 시험을 통한 수소재료의 취화거동을 평가할 수 있는 실험장치를 고안하여,^(11,12) 수소혼합 가스용 배관강의 수소취화 민감도 평가에 사용하고 있다.

따라서 본 연구에서는, 본 연구팀에서 개발된 가스수소 취화 거동을 평가할 수 있는 in-situ SP 시험법을 사용하여 압력용기용 강재(SA372 강)의 고압 수소가스 분위기하에서 취화 거동에 미치는

편치속도의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편

본 연구에서는 공시재로 고강도 박육 압력용기에 사용되고 있는 SA372 Gr. J 강재를 사용하였다.⁽¹³⁾ 시험편은 배관에서 wirecut 방식으로 가공하여 채취한 뒤 10×10×0.5 mm (가로 x 세로 x 두께 ±0.005 mm)로 양쪽 표면을 균등하게 연삭가공하였다. 시험편의 채취방향과 화학적 성분, 기계적 물성, 시험조건을 Fig. 1, Table 1, 2 그리고 3에 각각 나타내었다.

수소가스 분위기하 SP 시험의 경우, 시험편의 소성 변형과정에서 표면을 통한 수소확산에 따른 수소취화 특성을 파악하기 때문에 시험편 표면상태의 관리가 중요하다. 두께 측정 및 시험편을 시험치구에 장착 시, 측정자의 손에 의한 유막 형성이나 이물질에 오염되지 않도록 조심스럽게 다루어야 한다. 또한 표면가공 상태에 따른 영향을 살펴보기 위해 Wirecut 가공한 시험편도 사용하였다.

2.2 실험절차

Fig. 2는 본 실험에 사용된 시험치구의 개략도와 SP 시험 사진을 보여주고 있다.^(11,12) 먼저 시험

Table 1 Chemical compositions of SA372 steel

Fe	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	Cu
Bal.	0.224	0.865	0.013	1.27	0.193	0.235	0.15

Table 2 Mechanical properties of SA372 steel

Yield strength, MPa	Tensile Strength, MPa	Elongation, %
878	990	16.8

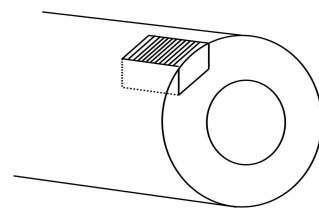
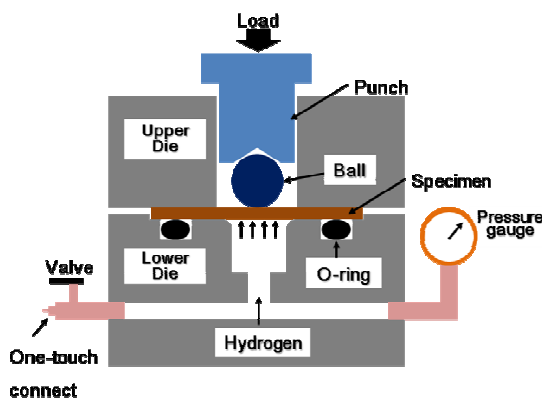


Fig. 1 Fabrication of specimen using materials cut from pipeline

Table 3 Test conditions for experiments of SA372 steel

Material	SA372 steel
Specimen dimension	10×10×0.5 mm
Ball diameter	3 mm
Punch velocity (mm/min)	1.0, 0.1, 0.01
Gas used	Air (0.1 MPa), 100% H ₂ (7, 10, 19 MPa)
Holding time (hr)	0.5, 200
Surface finish	Grinding, Wirecut



(a) Schematic of apparatus for SP test



(b) Setup of in-situ SP test

Fig. 2 Apparatus for SP test under high pressure gas hydrogen condition^(11,12)

치구에 수소가스의 누출을 방지하기 위해 하부 다이(lower die)와 시험편 사이에 O-링을 삽입한다. 이때 시험편은 아세톤용액 속에서 10 분간 초음파 세척하여 건조한 뒤, 가압 수소분자가 시험편 표면에 원활하게 접촉 침투할 수 있도록 하였다. 상부 다이(upper die)를 체결하여 시험편을 고정할 때 소정의 토크(1.5 N·m)를 부가하여 O-링에 걸리는 압력을 균일하게 유지하였다. 시험치구를 충전 카트리지에 결합하여 수소환경 시험 분위기의 균일

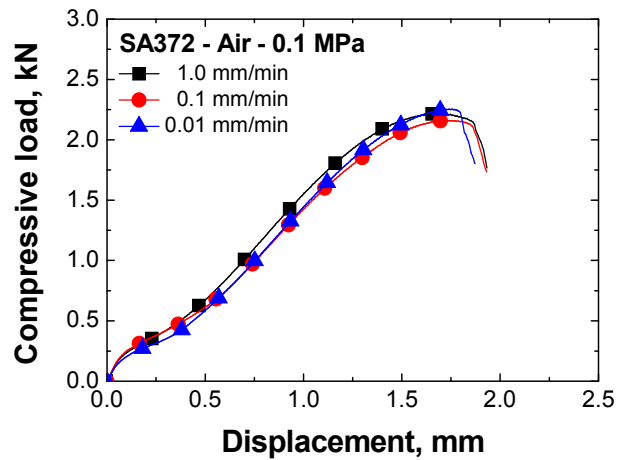


Fig. 3 Load-displacement curves obtained by SP tests at different punch velocities under atmospheric

성 유지를 위해 진공 및 질소가스 퍼지 후 수소가스를 충전한다.⁽¹¹⁾ 이는 충전가스에 수분이 포함될 가능성을 최소화하기 위함이다. 수소가스의 충전 및 SP 시험 도중 발생할 수 있는 가스누출 여부 확인을 위해 20 MPa 급 압력계를 부착하였다. 수소가스 충전을 완료한 후, 시험편 내부로 수소원자 침입이 가능하도록 30 분 동안 유지한 후 유압식 만능시험기 (loadcell: 5 kN)를 사용하여 SP 시험을 수행하였다. 이때 수소가스는 고순도가스를 사용하였다. 시험편 위에 놓인 직경 3 mm 강구와 펀치를 통하여 압축하중이 시험편에 가해진다. 이 때 펀치속도를 1.0, 0.1 그리고 0.01 mm/min 로 달리하여, 가압 수소가스 분위기에서 SP 시험 동안 SA372 강재의 수소취화 거동에 미치는 펀치속도의 영향을 파악하였다.

3. 실험결과

SA372 강의 수소가스 압력하에서 SP 시험시 수소취화 거동에 미치는 펀치속도의 영향을 조사하기 위해 표면상태를 달리한 시험편에 대하여 7 MPa 및 10 MPa 의 가압 가스수소 환경에서 시험을 수행하였다. 그리고 대기중에서 시험한 결과와 비교하였다.

3.1 대기중 SP 시험 결과

Fig. 3 은 대기중에서 SP 시험 후 얻어진 하중-변위 선도이다. SA372 강은 대기중에서 탄성급힘 영역(I 영역), 소성급힘 영역(II 영역), 소성막신장 영역(III 영역)을 지나 피크하중에 도달한 후 약간의 소성 불안정 영역(IV 영역)을 거친 후 하중이 저하하였다.⁽⁹⁾ 펀치속도를 달리하였을 때도 비슷한 거동과 피크하중을 나타내 펀치속도의 영향이 나

타나지 않았음을 확인할 수 있다. 0.01 mm/min 에서는 오히려 다소 높은 피크하중 값과 약간의 연신을 감소를 보여주었다.

3.2 고압 수소가스 압력하에서 SP 시험 결과

수소가스 압력하에서 SP 시험 결과, Fig. 4 와 5 와 같이 하중-변위 선도의 소성막 신장 영역(III 영역)의 도중에서 하중의 급격한 저하를 나타내 수소취화가 현저하게 일어났다는 것을 알 수 있다. 펀치속도가 느릴수록 낮은 값에서 하중이 저하하기 시작해(혹은 낮은 변형률 값에서 일어나), 가압한 가스수소 환경하에서는 펀치속도의 영향이 현저하게 나타났다. 0.1 mm/min 이하 펀치속도에서는 수소취화 거동의 특징인 급격한 하중저하 및 낮은 SP 에너지 값을 나타내었다. 가스수소 압력이 높을수록 펀치속도에 따른 영향이 다소 현저하게 나타났다. 특히 0.01 mm/min 의 낮은 펀치속도에서 시험편이 소성굽힘 영역(II 영역)을 지나면서 하중의 저하를 나타내는 것을 볼 수 있다. 한편 펀치속도 1.0 mm/min 에서는 10 MPa 가스 압력의 경우가 7 MPa 압력보다 더 큰 하중값을 나타내었다. 이는 고압가스수소 환경에서 SP 시험 동안 노출시간이 짧은 시간 내에 끝나는 펀치속도에서는 수소취화의 천이영역 부근에 해당하여 약간의 시험 변수에 따라 나타나는 편차(scattering)로 이해할 수 있다. 따라서 수소재료의 가스수소 취화에 따른 연성-취성 천이 거동의 정량적 평가를 위해서는 펀치속도의 영향을 고려한 검토가 중요하다는 것을 알 수 있다.

3.3 파면관찰

Fig. 6 은 SP 시험 후 회수한 시험편의 주사전자현미경(SEM) 아래에서 관찰한 파면 양상을 보여주고 있다. 대기중에서는 펀치속도에 무관하게 연성파괴의 특징인 넥킹(necking)이 다수 원주 방향 미소균열(small cracks)과 더불어 강구 접촉부 주위에 발생한 반면, 가스수소 압력하에서 실험한 경우는 펀치속도 1.0 mm/min 에서도 반경방향 균열(radial cracks)이 방사상으로 발생하였다. 파면형상을 보면 펀치속도가 낮을 수록 작은 직경의 현저한 원주균열의 발생을 나타내었다. 이것은 낮은 펀치속도의 경우 원주 방향 미소균열의 발생이 하중-변위선도 상에서 II 영역에 해당하는 소성굽힘 변형 초기에 시작 되었고, 소성변형에 따라서 수소취화가 시험편 두께 방향으로 균열을 진전시켜 취성 파괴를 가져왔기 때문이다. 이후 펀치 변위가 증대함에 따라 하중을 지지하면서 다수의 반경방향 균열이 발생하면서 방사상으로 진전 하였다는 것을 알 수 있다. 즉 펀치속도가 느린 경우, 소성변형

초기에 고압 가스수소 노출시간이 길어지고, 이에 따라 시험편으로 침투하는 수소로 인해 원주방향 균열의 파면형상을 나타내었다.

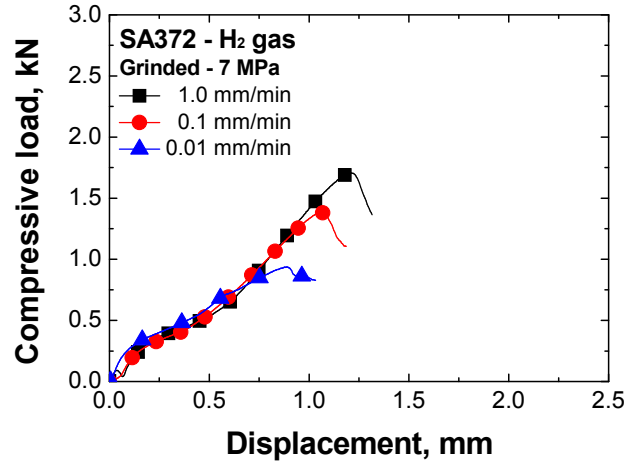


Fig. 4 Load-displacement curves obtained by SP tests under 7 MPa H₂ gas conditions

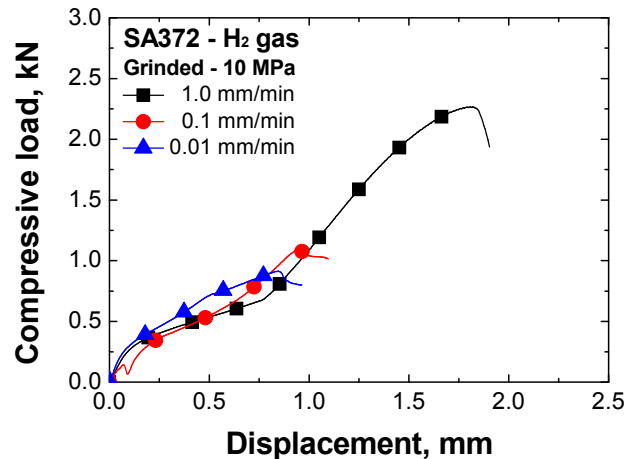


Fig. 5 Load-displacement curves obtained by SP tests under 10 MPa H₂ gas conditions

Test conditions	in Air 0.1 MPa	H ₂ 7 MPa	H ₂ 10 MPa
1.0 mm/min			
0.1 mm/min			
0.01 mm/min			

Fig. 6 SEM morphologies of SA372 steel specimens after SP tests at different punch velocities

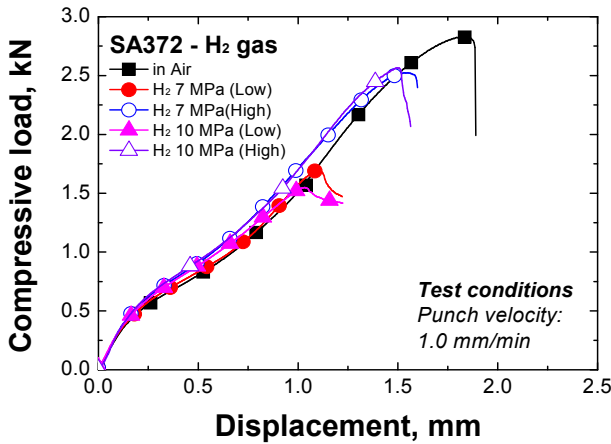


Fig. 7 Load-displacement curves obtained by SP tests under pressurized H₂ gas conditions at a punch velocity of 1.0 mm/min

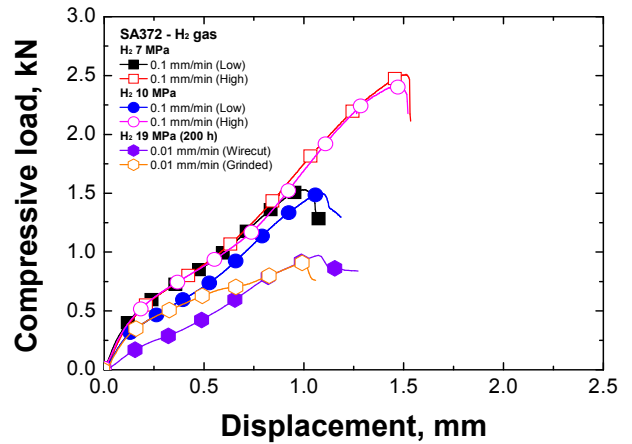


Fig. 8 Influence of punch velocity on the load-displacement curves obtained by SP tests

in Air	At 7 MPa H ₂		At 10 MPa H ₂	
1.0 mm/min	0.1 mm/min	1.0 mm/min	0.1 mm/min	1.0 mm/min

Fig. 9 SEM morphologies after SP tests of SA372 steel specimens at respective punch velocity

3.4 Wirecut 가공재 SP 시험 결과

본 실험에서 SA372 강의 경우, 시험편 표면 가공 상태에 따른 영향을 살펴보기 위해 Wirecut 가공한 상태의 시험편을 사용하여 SP 시험을 수행하였다. Fig. 7 은 Wirecut 가공표면을 갖는 시험편의 경우로, 대기중에서 얻어진 하중-변위 선도를 보면, 피크하중 $P_{max} = 2.8 \text{ kN}$ 에 도달하자마자 소성 불안정 영역(IV 영역) 거동 없이 급격한 하중저하를 나타내며 파단에 도달하였다.

가스수소 압력하에서는 1.0 mm/min 의 빠른 편치속도에서 실험한 결과로, 소성막 신장영역(III 영역) 도중에서 하중이 저하하기 시작하는 수소취화(HE) 특유의 거동을 나타내 파단변위(failure displacement)가 감소하는 거동을 볼 수 있다. 그러나 수소가스압 7 MPa 과 10 MPa 에 따른 차이는 크지 않았고, 수소취화에 의한 균열 발생 시점에 따라서 거동에 차를 나타내었다.

Fig. 8 은 0.1 mm/min 의 편치속도에서의 결과로,

Fig. 7 의 경우와 마찬가지로 III 영역에서 하중저하가 개시되더라도, 개시점의 위치에 따라서 크게 다른 수소취화 거동을 나타내었다. 이러한 거동은 연성-취성 전이거동(ductile-brittle transition behavior)을 나타내는 철강재료의 전이영역(transition region)에서 관찰되는 현상으로, 특히 침식성 환경하에서는 동일한 실험조건에서도 약간의 변수에 의해 파괴형태 및 흡수에너지의 현저한 차이를 나타내는 것이 특징이다.⁽¹⁴⁾ 이러한 현상은 본 연구에서 사용한 고강도강에서 특히 현저하게 나타나게 된다. 이것은 SP 시험후 SEM 파면 사진 관찰결과에서도 나타나, Fig. 9 에서 보인 바와 같이, 같은 수소가스 압력조건에서도 낮은 하중값을 나타낸 경우는 수소취화로 인한 반경방향 균열이 원형 균열 주위에 발생한 반면, 높은 하중값을 나타낸 경우는 대기압 상태와 유사하게 원주방향 균열만 발생하였다. 또한 낮은 편치속도에서, 보다 현저한 수소취화균열 발생에 따른 파괴거동을 나타내었다. 또한 균열면(crack surface)의 SEM 확대 사진을 보

면, 대기중에서는 연성파괴의 특징인 딩플(dimple)의 존재를 확인할 수 있지만, 가스수소 환경하에서는 비슷한 파면양상을 나타내 수소취화에 의한 취성파괴가 일어났다는 것을 알 수 있다.

한편, 수소가스 압력 유지시간의 영향과 표면 상태에 따른 거동을 비교하기 위해 Wirecut 가공재와 기계가공재에 대하여 수소가스 압력 19 MPa에서 200 시간 동안 노출시켰다. 유지시간 동안 수소가스의 압력저하는 일어나지 않았다. 0.01 mm/min의 낮은 편치속도에서 SP 시험을 실시한 결과, 가혹한 수소취화 환경에서 시험한 관계로 인해 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 Wirecut 가공재 및 기계가공재 두 시험편 모두에서 현저한 수소취화를 나타내었고, 소성변형 초기부터 수소취화에 따른 하중의 저하 거동을 나타내는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 고압 가스수소하 SP 시험법을 사용하여 SA372 강의 수소취화 거동에 미치는 편치속도 영향에 대해서 조사하였다. 그 결과, 가스수소 압력하에서는 대기중에서와 달리 편치속도에 따라 하중-변위 선도에 명확한 차가 나타나, 편치속도가 낮을수록 현저한 수소취화 거동을 나타냈다. SP 시험 후 파면양상도 편치속도에 따른 수소취화 거동을 뒷받침하였다. 따라서 수소재료의 SP 시험을 사용한 정량적 수소취화 거동의 평가시에는 편치속도의 영향을 고려한 검토가 필요하다. 그러나 시험편의 표면가공 상태에 따른 취화거동에 미치는 영향은 명확하게 나타나지 않았다.

후 기

본 연구는 2012년도 안동대학교 특별연구비에 의해서 연구되었음. 또한 2011년도 한국표준과학연구원 에너지소재표준센터 위탁 연구과제의 일부로 수행되었기에 지원과 협력에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Nanninga, N. E., Levy, Y.S., Drexler, E. S., Condon, R. T., Stevenson, A. E. and Slifka A. J., 2012, "Comparison of Hydrogen Embrittlement in Three Pipeline Steels in High Pressure Gaseous Hydrogen Environments", *Corrosion Sci.*, Vol. 59, pp. 1~9.
- (2) Michler, T., Lee, Y., Gangloff, R. P. and Naumann, J., 2009, "Influence of Macro Segregation on Hydrogen Environment Embrittlement of SUS 316L Stainless Steel," *Int.J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 3201~3209.
- (3) Zhang, L., Wen, M., Imade, M., Fukuyama, S. and Yokogawa, K., "Effect of Nickel Equivalent on Hydrogen Gas Embrittlement of Austenitic Stainless Steels based on Type 316 at Low Temperatures," *Acta Mater.*, Vol. 56, pp. 3414~3421.
- (4) Jang, S. Y. and Yoon, K. B., 2009, "Study on Hydrogen Embrittlement for API 5L X65 Steel Using Small Punch Test I : Base Metal," *Journal of Energy Engineering*, Vol. 18, No. 1, pp. 49~55.
- (5) Ogata, T., 2007, "Hydrogen Embrittlement Evaluation in Tensile Properties of Stainless Steels at cryogenic Temperatures," *Adv. Cryo. Eng.*, Vol. 54, pp. 124~131.
- (6) Ogata, T., 2008, "Evaluation of Hydrogen Embrittlement by Internal High-Pressure Hydrogen Environment in Specimen," *J. Jpn. Inst. Met.*, Vol. 72, pp. 125~131.
- (7) Mao, X., Takahashi, H., Kodaira, T., 1991, "Estimation of Mechanical Properties of Irradiated Nuclear Pressure Vessel Steel by Use of Sub-sized CT Specimen and Small Punch Specimen", *Script Metallurgica*, Vol. 25 (11), pp. 2487-2490.
- (8) Kim, J. K., Lee, J. K., Yoon, K. B. and Chung, S. H., 1991, "Study on Evaluation by Small Punch Test for Material Degradation of Steam Tubes of Fossil Electric Power Plant," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng.*, Vol. 47, pp. 85~94.
- (9) ASTM F2183 -02, 2008, Standard Test Method for Small Punch Testing of Ultra-High Molecular Weight polyethylene Used in Surgical Implants, *ASTM International*.
- (10) JAERI-M 88-172, 1988, Recommended Practice for Small Punch (SP) Testing of Metallic Materials, Japan Atomic Energy Research Institute.
- (11) Shin, H. S., Kim, K. H., Baek, U. B., Nahm, S. H., 2011, "Development of Evaluation Technique for Hydrogen Embrittlement Behavior of Metallic Materials Using in-situ SP Testing under Pressurized Hydrogen Gas Conditions," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 35, pp. 1377~1382.
- (12) Shin, H. S., Kim, K. H., "Small Punch Testing Apparatus Under Corrosive Gas Environment" *Korean Patent Application No. 1177429*, 2012.
- (13) ASTM A372-12, Standard Specifications for Carbon and Alloy Steel Forgings for Thin-Walled Pressure Vessels.
- (14) Hertzberg, R. W., 1996, "Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials," 4th Ed., Wiley.