철강 수소취성 규명의 진전

(Progress in Solution of Hydrogen Embrittlement of Steels)

전문연구위원 김기돈

1. 서언

□ 수소가 강재 내부에 균열(crack)을 발생시킨다는 사실은 오래전부터 주강(鑄鋼)과 단강(鍛鋼)의 시효균열(season cracking)과 용접부의 냉간균열 등으로 잘 알려져 있고, 사용 중인 고강도 볼트의 지연파괴(delayed fracture)나 황화수소를 함유한 석유나 가스에 의한 강관의 수소유기 균열도 중요한 문제이다.

□ 이러한 균열들은 제강기술과 용접기술 발달에 따라 상당히 극복되었다. 균열발생뿐만 아니라 수소가 존재하면 파단연신과 같은 연성과 파괴응력이 저하하며 피로특성도 수소가 존재하면 열화한다.

□ 수소양이 ppm 정도로 극미량 존재하고, 수소 자체가 가벼운 원소이고, 또한 확산속도도 크기 때문에 검출하기 어렵다.

□ 강의 고강도가 진행됨에 따라 수소취성 문제가 클로즈업(close up)되어 The Iron and Steel Institute of Japan(ISIJ)에서는 1993년도부터 1997년도에 걸쳐 고강도강의 지연파괴 공동연구회를 조직하고 과학기술청(현 문부과학성)의 과학기술진흥 조정비 지원을 받아 종합연구 프로젝트가 1998년도부터 5년간에 걸쳐 수행되어 큰 진보가 이루어졌다.

□ 수소에 의해서 갑자기 파괴가 일어나는 현상을 취성파괴의 일환으로서 파악했던 것은 자연스러운 흐름이었고, 수소취성(hydrogen embrittlement)이라는 용어가 일반화되었으며, "hydrogen-assisted cracking"이라던가 "hydrogen-related fracture"라는 용어가 사용되게 되었다.

□ 수소취성은 크게 나누어 강에 수소가 침입하는 과정과 강중의 수소에 의한 기계적 성질의 열화와 파괴과정의 두 가지 관점이 있지만, 외부환경이나

표면반응은 단순히 수소양만의 문제가 아니고 수소의 존재 상태를 통해서도 파괴과정에 영향을 미친다. 수소침입에 대한 역학적 변동을 포함한 환경조건의 작용에 있어서 중요한 식견이 최근 보고되고 있다.

2. 기술의 내용

□ 수소취성이 강에 수소가 침입함으로서 일어나는 이상, 수소 양을 재료나 환경평가의 기준으로 삼는 것은 자연적인 흐름이다. 철강 중 수소의 존재 상태나 수소의 거동은 복잡해서 단순히 양적인 문제만은 아니다. 철에 수소가 침입하는 반응은 흡열반응으로서 본질적으로 수소는 철원자에 반발한다.

□ 고용도(solid solubility)는 Sievert의 법칙에 따라, 실온 1기압의 수소가스 분위기에서 고용 수소양은 원자비로 2×10^{-8} 정도밖에 되지 않는다. 고온 혹은 가혹한 환경조건에서 실효적인 외부 수소압이 높아지면 고용량이 커지고 냉각 또는 환경변화에 따라서 수소가스로서 석출되는 경우가 있다.

□ 300℃ 이하에서 수소의 고용도와 확산계수 데이터가 산포도가 큰데 이것은 수소가 여러 가지 결함에 트랩(trap)되기 때문이다. 실용 강에서는 결정입계, 석출물, 개재물, 전위(dislocation) 등 여러 가지 격자결함이 있고, 수소가 이들 결함에 트랩되면 에너지가 낮은 상태로 되어 안정화한다.

□ 수소취성에 있어서 수소의 작용 기구에 결함의 존재를 무시할 수 없는 것은 명백하지만 종래의 기구 모델 대부분은 고용수소의 작용을 가정하고 있다.

□ 수소와 결함과의 결합 강도는 결함의 종류에 따라 크게 다르고 수소의 확산속도와 함께 결함의 밀도자체를 변화시킨다. 수소를 첨가한 시료를 실온에서 2~3일 방치했을 때 방출되는 수소를 확산성 수소, 비교적 장기간 존재하는 수소를 비확산성 수소라고 편의상 구별하기도 하지만 이는 결함과의 결합 에너지의 차이다. 분자상으로 석출한 수소는 강하게 트랩된 상태이다.

□ 수소취성은 재료에 하중이 걸린 상태에서 일어나는 것이므로 수소 양이나 수소의 존재 상태를 부하상태에서 조사하지 않으면 안 된다. 수소 흡수량이 소성변형에 따라서 증대하는 것은 소성변형에 따라서 수소를 트랩하는 결

함이 생성되기 때문이다.

□ 수소취화 감수성은 강의 조성이나 조직에 따라 민감하게 변화하고, 그 원인 해명이 중요하지만 종래의 기구 모델로는 이것을 정확하게 설명할 수 없다. 다시 말하면 재료의 설계지침을 얻을 수 없다.

□ 고주파 가열과 수랭을 반복하여 오스테나이트를 세립화한 마르텐사이트강의 수소흡수 특성은, 열처리한 그대로로는 세립화에 따라 수소양이 증가하지만 5%의 변형을 가하면 수소흡수양이 전체적으로는 증가하지만 세립화로 오히려 조금 적어진다.

□ 취화정도는 세립화에 의해 저감되고 소성변형에 의해 증가한 수소 양, 즉 소성변형으로 도입된 점결함과 잘 대응한다. 이는 세립화에 의해 수소취화 감수성이 감소하고 그 기구가 소성변형에 있어서 공공(vacancy)생성량의 감소에 있다는 것을 시사한다.

□ 수소취화 감수성과 변형유기 수소 양과의 대응은 Mn량을 변화시켜 입계파괴 형태의 수소취화 감수성이 다른 마르텐사이트강에서도 나타난다.

□ 수소가 존재한 상태에서 소성 변형을 가하면 수소흡수양의 증가가 더욱 많아진다.

□ 수소취화 감수성과 방출곡선 변화와의 대응은 사전피로를 부여한 스프링강이나 수소첨가 전류의 변동에서 수소취화 감수성이 증대하는 경우에도 관찰된다. 방출곡선의 고온 측으로의 이동은 소성변형으로 증가하는 수소를 트랩하는 결함이 원자공공이라고 하면 공공이 클러스터(cluster)화함으로서 보다 강한 수소 트랩이 되는 것을 시사한다.

□ 시료에서 외부로의 수소방출에는 2종류의 율속과정(rate controlling step)이 있다. 트랩 결합이 강한 경우(불가역 트랩)는 트랩에서 열탈리(熱脫離)과정이 율속되어 원리적으로 트랩의 종류마다 피크가 나타난다. 실제로 신선가공된 공석강에서 볼 수 있다. 한편 결합이 비교적 약해 고용수소가 트랩된 수소와 서로교환 하면서 (국소평형) 확산해 가는 경우 (가역 트랩)에는 시료 외부로의 수소방출이 율속된다.

□ 수소의 확산속도가 결함밀도나 결합에너지에 의존하므로 전체의 방출특성이 변화한다. 승온과정에서 피크가 나타나는 이유는 온도상승에 따라서 불가역 트랩에서는 탈리속도의 증가와 트랩되어 있는 수소 양의 감소, 가역 트랩 에서는 수소 확산속도의 증가와 시료중의 전체 수소 양의 감소 등이 경합하기 때문이다.

□ 지연파괴를 일으키는 자연환경 하의 수소침입에서도 수소양의 증가는 비교적 조기에 진행하지만 장시간일 경우에는 오히려 감소하는 경향이 있다는 점과 환경변동이 있는 경우는 동일재료에서도 적은 수소 양으로 조기에 파단되는 것이 밝혀져, 수소 양의 증가에 따라 파괴된다고 하는 단순한 생각은 재검토하지 않으면 안 된다.

□ 파괴의 특징은 먼저 파면형태에 나타난다. 철의 수소취성에서는 석출한 수소가스의 내압으로 균열이 진전하는 경우에 {100}면의 벽개(cleavage)파면을 나타내는 경우가 있지만, 수소취성에서 극히 미세한 것은 슬립면인 {110} 혹은 {112}면을 따라 줄기 모양으로 나타난다.

□ 철강 파괴인성의 특징은 강한 온도의존성이지만 이는 주로 취성파괴의 발생으로 나타난다. R곡선의 기울기는 시험온도와 상관이 없다. 강의 성분에 따라 연성균열 전파저항이 변화하는데, 그 원인은 소성변형에 의해서 생성되는 점결함량이 밀접하게 관련되어 있다.

□ 연성파괴는 미소 보이드(void)의 생성과 연결되는 과정으로 보이드는 제2상 입자가 기점이 되는 것으로 알려져 있지만 연성파면을 특징짓는 딤플(dimple)의 밑에는 아무것도 나타나지 않는 경우가 간혹 있다. 원자공공의 응집으로 미소 보이드가 생성하는 것도 확실하다.

□ 지금까지 유력한 격자취화 모델은 고용수소의 작용을 가정하고 있지만 이것을 뒷받침하는 실험사실은 지금까지 보고되지 않고 있다. 수소유기 국소소성변형 모델(Hydrogen Enhanced Localized Plasticity, HELP)에서는 분위기 셀(cell)을 이용한 전자현미경 관찰 결과, 수소가 전위를 움직이기 쉽게 한다는 것이 기본으로 되어 있으며, 고용수소와 전위와의 작용을 상정(想定)하고 있다.

□ 제2상 입자에서의 분자상 수소석출에 의한 내압모델, 혹은 입자계면 박리에 의한 미소 보이드 생성과 그에 따른 전단변형 집중모델(autocatalytic effect)에서는 강하게 트랩된 석출수소의 역학적작용으로 생각된다. 그러나 사우어(sour) 환경에서 일어나는 비금속개재물에 생성하는 수소유기 크랙이 최대 전단응력 방향으로 성장하는 것으로부터 수소취성에 연성파괴적인 성격이 있다는 것은 확실하다.

3. 결론

□ 수소취성을 없애는 것은 불가능 하지만 수소취화 감수성을 적게 하는 것은 가능하다. 따라서 재료평가에 있어, 경험적인 지침도 도움이 되지만 기본원리를 토대로 하는 것이 매우 중요하다.

□ 실적이 있는 재료를 같은 환경조건에서 사용하는 경우에는 수소양을 안전성의 지표로 정하는 것이 가능하지만 새로운 재료의 개발에는 취화감수성의 저감을 위한 조직제어와 평가방침이 필요하다.

□ 최근 고온에서 템퍼링한 V탄화물을 석출시킨 마르텐사이트강은 동일 강도 수준의 저온 템퍼링재에 비해 지연파괴가 일어나기 어렵고 응력완화가 작은 것을 볼 수 있다.

□ 응력완화 특성은 전위배열의 안정성에 대한 하나의 지표이지만, 일반성을 갖는지의 여부를 평가하기 위해서는 재료평가법에 대하여 다른 방법을 포함한 연구가 필요하다.

□ 환경조건에 있어서도 녹 생성과정의 영향이 명백해졌다. 종래의 정적인 시험법에 대하여 환경조건 및 역학조건 변동에 따른 시험법이 필요하다. 재료를 실제로 사용하는 경우 여러 조건변동의 효과는 단지 평균치를 옮기는 것으로는 평가할 수 없다.

□ 재료평가를 포함한 이들 연구는 계통적으로 진행할 필요가 있으며 간단하지는 않지만 전부터 내려오는 중요하고도 오래된 과제이므로 근본적으로 해결하기 위해서는 적극적인 자세가 필요하다.

◁ 전문가 제언 ▷

☐ 수소취성은 전위를 고정시켜 소성변형을 곤란하게 하는 원자상태의 수소에 의해 생기는 금속의 취성이다. 재료내부에 공공이 있으면 그 표면에서 접촉반응에 의해 분자상 수소를 발생시켜 고압의 기포를 형성하게 된다.

☐ 황화수소(H_2S)는 석유공업에서 부식균열의 원인으로 된다. 수소균열은 탄소강에서 생기며, 특히 고장력 저합금강, 마르텐사이트계 및 페라이트계 스테인리스강 및 수소화물(hydride)을 만드는 금속에서 현저히 많이 발생한다.

☐ 철강이 고온고압의 수소분위기에서 장시간 노출되면 강 속으로 수소가 침입, 확산하여 강중의 고용탄소나 탄화물과 반응하여 메탄가스를 발생하게 되며, 이 같은 메탄가스의 축적으로 내부 균열이나 팽창이 일어나는 비가역 현상이 수소침식으로 설명되고 있다. 반면에 수소취성은 금속내부에 침입한 수소가 금속의 변형 메커니즘에 직접 작용하여 강도와 연성의 기계적 성질을 저하시키는 것으로 알려져 있다.

☐ 수소침식의 경우는 직접적인 균열의 원인이 될 수 있으며, 수소취화의 경우는 균열의 성장을 돕는 효과가 큰 것으로 알려져 있다.

☐ 수소취성을 방지하기 위하여 기체 또는 액체상태의 억제제(Inhibitor)를 첨가하거나, 금속 박막 또는 비금속 무기막과 같은 표면막 처리를 할 수 있다.

☐ Waseda 대학의 Michihiko NAGUMO는 “철강 수소취성 규명의 진전”에서 철강의 수소취성 해석 발전과정과, 재료설계 및 평가법을 위한 앞으로의 과제를 제시하였다. 새로운 수소취성 모델에 의한 수소취성 해명이 정립되고 산업화에도 활용될 수 있기를 기대한다.