

음극 인가전위 하에서 type 2205과 type 316L의 수소취성 저항성

서 동 일 · 이 재 봉[†]국민대학교 공과대학 신소재 공학부, 02707 서울시 성북구 정릉로 77
(2016년 9월 28일 접수, 2016년 10월 25일 수정, 2016년 10월 25일 채택)**Comparison of Hydrogen Embrittlement Resistance between 2205 Duplex Stainless Steels and type 316L Austenitic Stainless Steels Under the Cathodic Applied Potential****Dong-Il Seo and Jae-Bong Lee[†]***School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea*
(Received September 28, 2016; Revised October 25, 2016; Accepted October 25, 2016)

2205 duplex stainless steels have been used for the construction of the marine environment, because of their excellent corrosion resistance and high strength. However, the resistance to hydrogen embrittlement (HE) may be less than that of 316L austenitic stainless steel. The reason why 316L stainless steels have better resistance to HE is associated with crystal structure (FCC, face centered cubic) and the higher stacking faults energy than 2205 duplex stainless steels. Furthermore 2205 stainless steels with or without tungsten were also examined in terms of HE. 2205 stainless steels containing tungsten is less resistible to HE. It is because dislocation tangle was formed in 2205 duplex stainless steels. Slow strain-rate tensile test (SSRT) was conducted to measure the resistance to HE under the cathodic applied potential. Hydrogen embrittlement index (HEI) was used to evaluate HE resistance through the quantitative calculation.

Keywords : hydrogen embrittlement, 2205 duplex, 316L, SSRT, cathodic potential

1. 서 론

2205 이상 스테인리스 강은 내식성과 기계적 성질이 우수하지만 해양 분위기 혹은 용접공정으로부터 발생하는 수소취성에 대해 취약하다고 알려져 있다¹⁾. 수소취성이란 금속 표면의 미세 결함 부분에 수소가 원자상태로 장입하여 금속의 연성을 감소시켜 예기치 못한 파괴가 발생하는 현상을 뜻하는데²⁾ 수소취성을 고려하지 않고 구조물을 설계 시 공 할 경우 수소로 인한 균열의 갑작스런 성장으로 인하여 사고가 발생 할 수 있다. Michalska 등은³⁾ 유사 해수 분위기에서 2205 이상 스테인리스 강에 음극전류를 가했을 때 전류의 크기가 커질수록 재료의 연신율이 크게 감소 하는 것을 확인하였다. 강 구조물이 수소에 많이 노출되면 수소취성에 의한 연성 감소로 인한 취성파괴가 발생하는데 이와 같은 취성파괴는 정확히 예측하기가 매우 어렵다고 알려져

있다. 본 연구에서 사용한 스테인리스 강은 2205 이상 스테인리스 강과 316L 오스테나이트 스테인리스강의 두 종류이며 2205 이상 스테인리스 강은 텅스텐이 합금 되었을 때와 그렇지 않은 경우의 두 종류의 서로 다른 시편을 가지고 수소취성에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험을 하였다. 이는 Zhao 등의⁴⁾ 텅스텐이 석출물 형태로 존재하면 수소취성에 큰 영향을 준다는 주장을 확인하고자 하기 때문이다. 2205 이상 스테인리스 강은 체심입방구조 (BCC)인 α 와 면심입방구조 (FCC)인 γ 조직이 부피 비로 50 %씩 혼합되어 있는 스테인리스 강이며 316L 오스테나이트 스테인리스 강은 오직 면심입방구조의 γ 조직으로만 이루어져 있는데 일반적으로 면심입방구조의 γ 조직은 수소 확산은 느리고 용해도는 크지만 체심입방구조의 α 조직은 수소 확산은 빠르고 수소의 용해도가 작다는 특징이 있는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 2205 이상 스테인리스 강은 수소에 대한 체심입방구조의 α 조직의 영향 때문에 수소취성에 대해 316L 오스테나이트 스테인리스 강보다 상대적으로 민

[†] Corresponding author: leejb@kookmin.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of 3 different types of specimens (wt%)

Element	Type of specimen		
	2205 duplex	2205 duplex(W)	SS316L
Fe	Bal	Bal	Bal
Cr	22	22	16
Ni	6	6	9
Mo	3	1.5	2
W	0	3	0

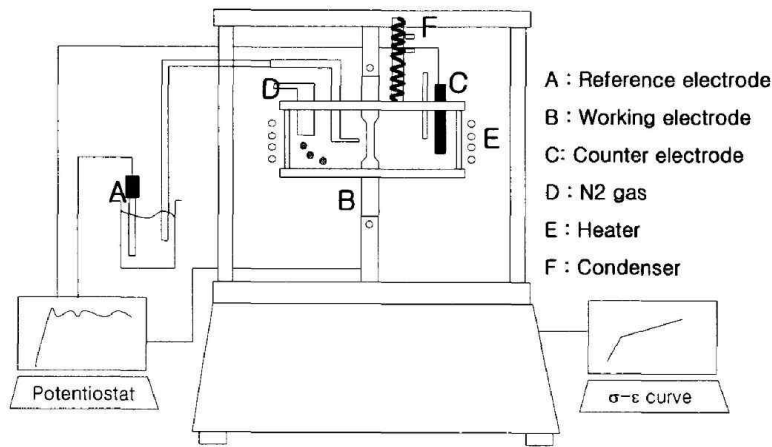


Fig. 1. Schematic diagram of slow strain-rate tensile tester⁶⁾.

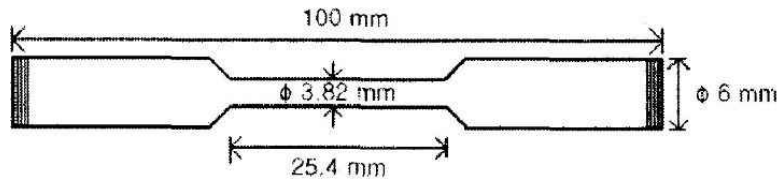


Fig. 2. Dimensions of the tensile specimen⁶⁾.

감하다. 따라서 본 연구에서 2205 이형 스테인리스 강에 텅스텐의 유무에 따른 수소취성의 변화 정도와 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 수소취성의 영향을 확인한 후 2205이형 스테인리스 강과 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 수소취성을 상호 비교하고자 한다. 본 실험의 결과값을 이용하여 수소취성지표 (hydrogen embrittlement index, HEI)를 계산하여³⁾ 수소취성을 정량적으로 비교 함으로써 수소취성지표가 수소취성을 보다 체계적으로 다룰 수 있게 하는 지표가 될 수 있는 가능성도 함께 확인하고자 한다.

2. 실험 방법

2-1 실험 셀 및 시편 준비

실험에 사용한 용액은 5 wt%의 NaCl 수용액을 사용하였

으며 기준 전극은 포화카로멜 전극 (SCE, saturated calomel electrode)을 염다리를 이용하여 설치 하였고 상대 전극은 백금 와이어를 사용 하였으며 셀 중앙에 작동전극 즉 시편이 위치하도록 하였다. 모든 실험은 용액을 대기에 노출하는 (open-to-air) 조건에서 실시하였으며 전위를 인가하지 않는 조건의 실험은 시편만 수용액 속에 고정된 상태로 인장시험을 하였다. 셀은 Fig. 1과 같은 저변형률속도 인장시험 (slow strain-rate tensile test, SSRT, CERT-02-008) 장비에 조립하여 전위차계 (Gamry WBCS 3000)로 음극 전위를 인가한 상태에서 실시하였다. Fig. 2는 실험에 사용한 시편의 규격을 나타낸다⁶⁾.

시편은 Fig. 2와 같이 노치를 가하지 않는 봉상 형태⁶⁾의 316L 오스테나이트 스테인리스 강, 텅스텐이 포함된 2205 이형 스테인리스 강과 텅스텐이 포함되지 않은 2205 이형

Table 2. Tensile test results

Type of specimens Test condition	5wt% NaCl applied at -1500 mV _{SCE}		Air		
	2205 duplex stainless steel		SS316L	2205 duplex stainless steel	SS316L
properties					
UTS (MPa)	385	403	564	520	575
YS (MPa)	299	342	396	366	424
Elongation (%)	1.8	4.9	50	29	45

스테인리스 강의 세 종류의 시편을 실험에 사용하였다. 모든 시편은 상용 합금이 아닌 제조된 것을 사용하였다. Table 1에 실험에 사용한 시편의 조성을 나타내었다.

2-2 인장시험

인장 시험은 전위차계로 -1500 mV_{SCE}의 정전위를 지속적으로 인가 하면서 진행 하였다. 노치를 미리 가공하지 않았기 때문에 수소장입에 따라 취성감소로 인한 시편의 파괴를 확인하기 위하여 -1500 mV_{SCE}의 매우 낮은 음극 전위를 인가하였고 음극 전위를 가함으로써 시편 표면에서는 전해질의 전기분해로 인하여 수소가 발생하게 되어 실험 셀에 수소 분위기가 형성이 된다. 상대전극은 탄소전극의 경우 발생할 수 있는 전극의 용해에 따른 용액의 오염을 방지하기 위하여 백금 와이어를 사용하였다.

인장시험은 저변형률속도 인장시험 장비를 사용하였으며 변형률 속도는 ASTM G129⁷⁾를 참고로 하여 $1.0 \times 10^{-6}/\text{sec}$

의 일정 변형률 속도로 인장시험을 실시하였다.

2-3 FE-SEM 및 XRD 측정

주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7610F)을 사용하여 파단면을 관찰하였다. 파단면을 관찰할 시편 표면의 불순물을 초음파 세척기로 제거 하였으며 세척 용액은 아세톤을 사용 하였고 세척 시간은 2시간 내외로 실시하였다. 세척 후 바로 질소 가스를 이용하여 표면에 남아있는 아세톤을 제거 하였다.

316L 오스테나이트 강의 실험 전후의 결정구조 차이를 알아보기 위해 시편의 X선 회절 분광법(X-ray Diffraction, XRD, D/MAX-2500V)으로 측정하였으며 텅스텐이 포함된 2205 이상 스테인리스 강의 경우는 텅스텐이 어떤 상태로 함유되어 있는지 확인 하기 위하여 시편을 3 mm 정도의 두께로 자른 후 시편 연마를 2000 그릿까진 실시한 후 XRD 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 2205 이상 스테인리스 강의 텅스텐 유무에 따른 수소 취성 변화

Fig. 3과 Table2에서 텅스텐을 포함한 2205 이상 스테인리스 강 (W 3 wt%포함) 은 텅스텐이 포함되지 않은 2205 이상 스테인리스 강 보다 항복강도, 인장강도는 비슷 하였으나 연신율은 텅스텐이 포함된 경우 1.8 %, 텅스텐이 포함되지 않은 경우 4.9 %로 3.1 % 낮게 측정되었다. 또한 텅스텐을 포함한 2205 이상 스테인리스 강이 파단까지의 시간이 텅스텐을 포함하지 않은 시편보다 10시간 더 빨리 파단되었다. Fig.4의 주사전자현미경 사진들도 텅스텐을 포함한 시편에서 취성파괴가 일어난 것과 인장시험에서 텅스텐이 포함되어 파단 시간이 짧아지는 것과 상응하는 결과를 나타내었다.

Fig. 5의 2205 이상 스테인리스 강에 포함된 텅스텐의 XRD스펙트럼 분석 결과에 따르면 포함된 텅스텐의 공간군 (Spacing group)이 O_h^9 im3m (NO. 299)이며 이것은 α

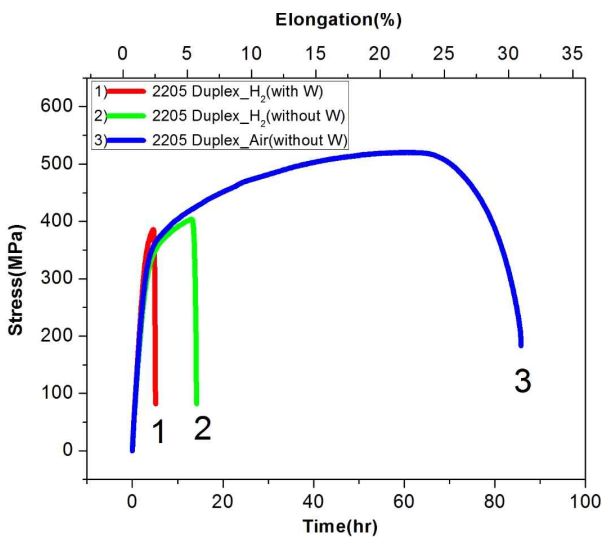


Fig. 3. Stress -time curves for 2205 duplex stainless steels showing (1) hydrogen charged specimen with W, (2) hydrogen charged specimen without W at -1500 mV_{SCE}, in aqueous 5 wt% NaCl solution and (3) uncharged specimen without W in air.

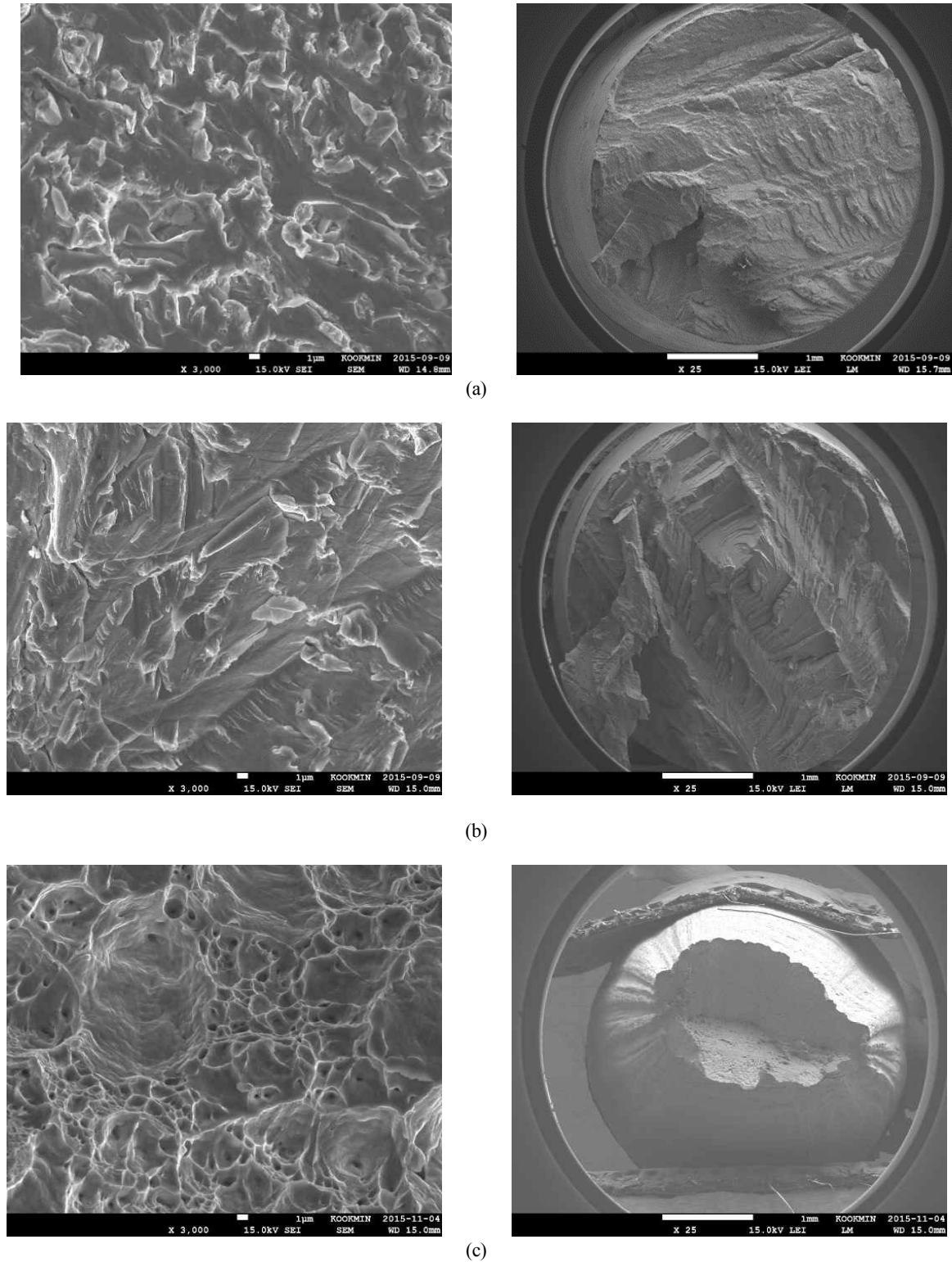


Fig. 4. FE-SEM micrographs of 2205 duplex stainless steel fracture surfaces; (a) hydrogen charged specimen with W, (b) hydrogen charged specimen without W at $-1500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ in aqueous 5 wt% NaCl solution and (c) uncharged specimen without W in air, showing transgranular brittle fracture ((a) and (b)) and ductile fracture with dimples (c).

-텅스텐에 해당 한다⁸⁾. α -텅스텐은 일반적인 텅스텐에

해당하며 특히 실험에 사용한 2205 이상 스테인리스 강의

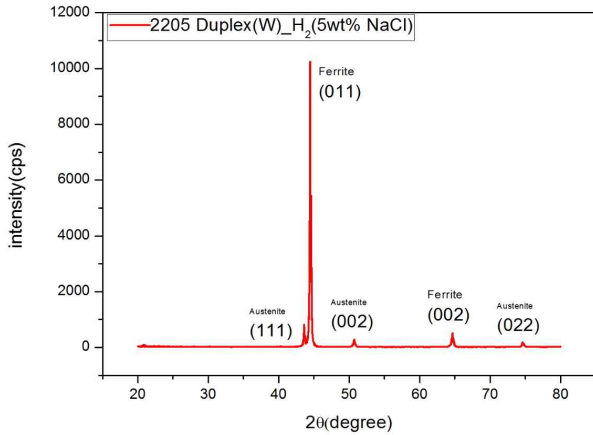


Fig. 5. XRD spectrum of hydrogen charged 2205 duplex specimen with W at -1500 mV_{SCE} in aqueous 5 wt% NaCl solution.

포함된 α-텅스텐은 페라이트 형태로 석출된다⁹⁾. 일반적인 페라이트 석출물은 2205 이상 스테인리스 강의 기계적 특성에 끼치는 영향이 적지만 텅스텐에 의한 페라이트 석출물은 양이 적음에도 불구하고 2205 이상 스테인리스 강의 연성과 인성에 해롭게 작용 하는데¹⁰⁾, 이는 석출이 된 α-텅스텐이 전위의 움직임을 방해하고 전위를 밀집되게 하는 역할을 하여 결국 전위 얽힘을 형성되게 하기 때문이다⁴⁾. 수소원자의 이동은 주로 전위를 통해 수월하게 이루어 지는데 전위얽힘이 생기면 그만큼 전위를 통해 이동하는 수소의 움직임이 어려워 진다. 또한 전위얽힘은 수소가 확산하거나 투과 할 때의 활성화 에너지를 증가시키는 역할을 하기 때문에 수소의 이동을 더욱더 어렵게 한다. Fig.6의 파단면을 비교하면 텅스텐의 유무에 따른 파단지역의 차이를 알 수

있는데 텅스텐을 포함한 2205 이상 스테인리스 강이 좀 더 확연한 취성파괴의 흔적을 보여준다.

3-2 316L 오스테나이트 강에 음극전위를 인가하여 수소를 장입한 경우와 음극전위를 인가하지 않은 경우의 연성파괴

수소가 장입을 하게 되면 수소침입에 의한 취성 때문에 2205 이상 스테인리스 강은 수소를 장입하지 않은 경우보다 더 쉽게 취성파괴가 일어났지만 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 경우에는 Fig.7에서 확인 할 수 있듯이 수소를 장입한 경우가 오히려 더 높은 연신값을 나타내었고 Fig.8의 주사전자현미경 사진을 보면 음극 인가전위를 가하지 않은 조건의 시편보다 오히려 파단면의 취성파괴 흔적이 상대적으로 작아 연성파괴가 일어난 것으로 판단된다.

시험에 사용된 동일한 재료인 316L 오스테나이트 스테인리스강의 경우 Teus등은 수소를 장입할 경우에 일반적인 파괴와 다른 양상을 띠는 이유가 저속 변형을 인장시험에 의한 α' 또는 ε 마르텐사이트 형성에 영향을 받는다 하였다¹¹⁾.

Fig. 9(a)와 Fig. 9(b)의 XRD 스펙트럼에 의하면 실험에 사용한 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 경우는 마르텐사이트의 존재는 확인 할 수 없었다. 따라서 본 실험에서 사용된 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 수소에 의한 영향을 마르텐사이트 변태로 설명하기 보다는 316L 오스테나이트 강의 니켈의 함량 때문에 생기는 높은 적층결함에너지로 설명 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 경우는 적층결함에너지가 높아²⁾ 수소의 영향을 덜 받게 되어 연성파괴가 일어난 것으로 생각된다.

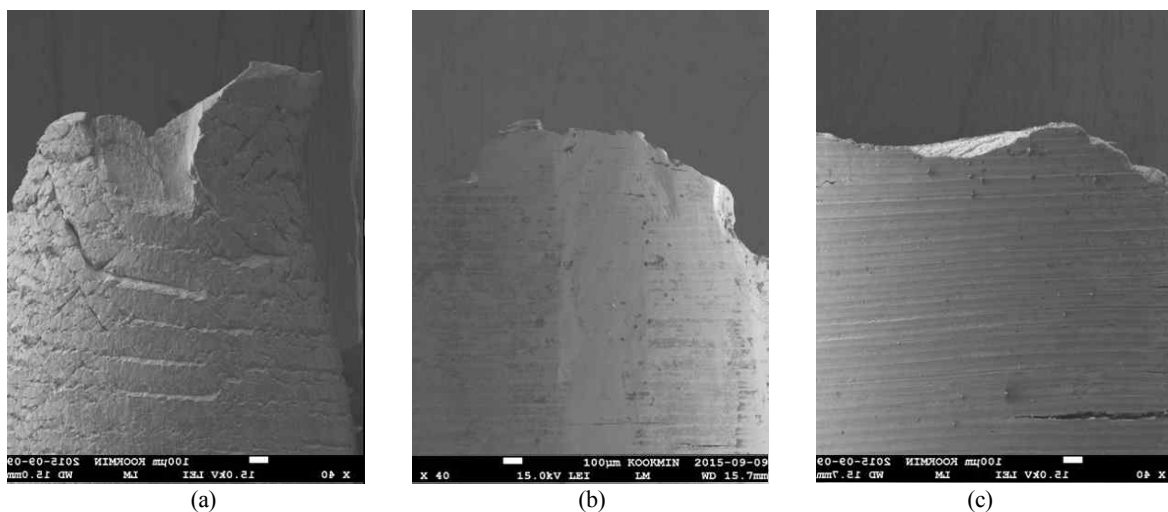


Fig. 6. FE-SEM micrographs for the width-edges of (a) hydrogen charged 316L, (b) hydrogen charged 2205 duplex stainless steel with W and (c) hydrogen charged 2205 duplex stainless steel without W at -1500 mV_{SCE} in aqueous 5 wt% NaCl solution.

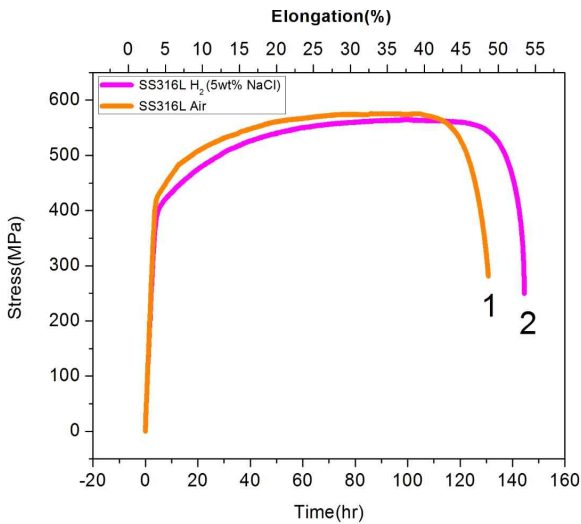


Fig. 7. Stress -time curves for SS316L showing (1) uncharged specimen in air and (2) hydrogen charged specimen at -1500 mV_{SCE} in aqueous 5 wt% NaCl solution.

3-3 SS316L과 2205 이상 스테인리스 강에 음극전위를 인가하여 수소를 장입한 경우 수소취성 차이

인장곡선과 파단면을 관찰하면 316L 오스테나이트 스테인리스 강은 연성파괴의 증거인 딤플(dimple)지역이 우세한 반면 2205 이상 스테인리스 강은 취성지역이 우세하게 나타난다. 파단 면적도 2205 이상 스테인리스 강이 더 넓었으며 수소에 의해 취성현상이 나타나 네킹이 일어나기 전에 파괴된 것으로 확인되었다. 또한 Fig. 10에서 2205 이상 스테인리스 강과 316 오스테나이트 스테인리스 강의 인장곡선 시험 결과를 나타내었다.

체심입방구조인 α조직은 수소의 확산이 빠르고 수소 용해도가 작다. 그러나 면심입방구조인 γ조직의 경우 수소 확산이 느리고 수소의 용해도가 크며 α조직에 비해 원자충진률이 높아 시편에 장입하는 수소의 양이 2205 이상 스테인리스 강보다 상대적으로 많다. 2205 이상 스테인리스 강은 이러한 이유 때문에 수소의 빠른 확산으로 취성현상이 일어나게 된다. 하지만 316L 오스테나이트 스테인리스

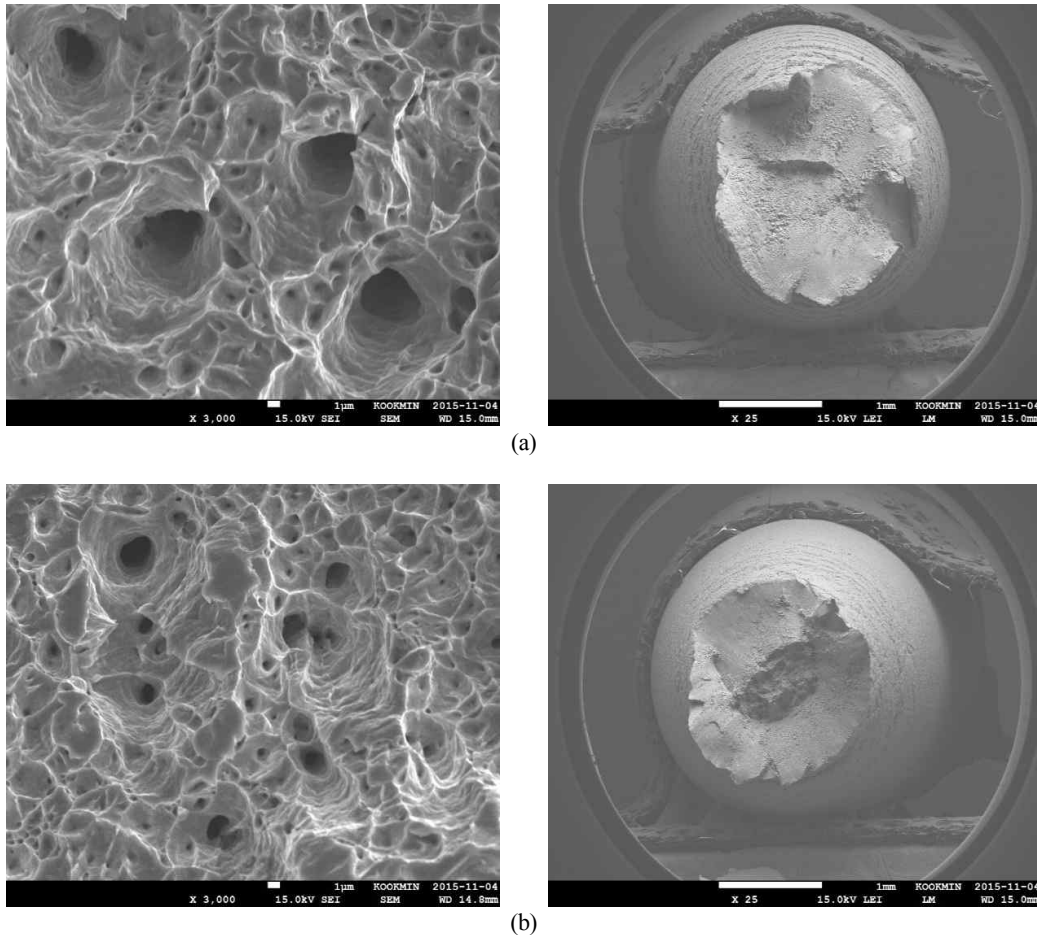


Fig. 8. FE-SEM micrographs of fracture surfaces of SS316L (a) uncharged specimen in air and (b) hydrogen charged specimen at -1500 mV_{SCE} in aqueous 5 wt% NaCl solution, showing ductile fracture surfaces with dimples.

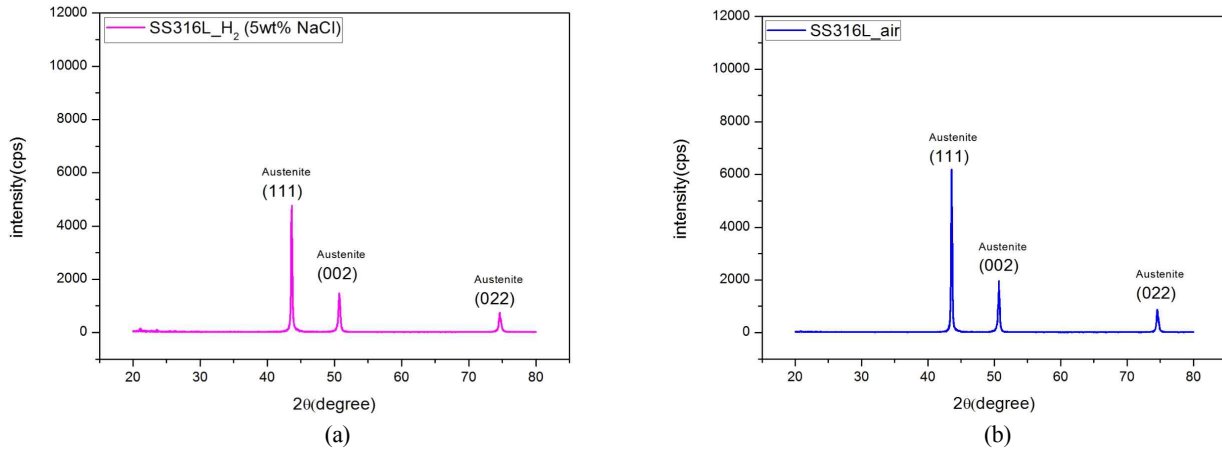


Fig. 9. XRD spectrum of SS316L; (a) hydrogen charged specimen at -1500 mV_{SCE} in aqueous 5 wt% NaCl solution and (b) uncharged specimen in air.

Table 3. Results on Hydrogen embrittlement Index (HEI)

Type of specimens	2205 duplex(W)	2205 duplex	SS316L
Test condition	5wt% NaCl applied at -1500 mV _{SCE}		
HEI			
HEI _{UTS} (%)	25.96	22.5	1.91
HEI _{YS} (%)	18.3	6.56	6.6
HEI _{Elongation} (%)	93.8	83.1	-10

강은 높은 적층결합에너지로 인해 수소의 용해도에 관계없이 연성파괴를 일으키게 된다.

2205 이상 스테인리스강과 316L 오스테나이트 스테인리스강의 적층결합에너지는 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다²⁾.

$$SFE = 25.7 + 2(\%Ni) + 410(\%C) - 0.9(\%Cr) - 77(\%N) - 13(\%Si) - 1.2(\%Mn)$$

위 식에 의하여 2205 이상 스테인리스 강의 적층결합에너지는 17.9 mJ/m² 이며 316L 오스테나이트 스테인리스강의 적층결합에너지는 29.3 mJ/m² 로 측정 되어 따라서 316L 오스테나이트 스테인리스 강이 더 높은 적층결합 에너지를 가지므로 전위의 교차슬립이 더 쉽게 일어나 전위의 이동이 더 자유로울 것으로 생각된다. 그러므로 2205 이상 스테인리스 강이 수소취성이 상대적으로 더 쉽게 일어나는 것을 확인할 수 있다.

체심입방구조의 α 조직이 전체 부피에 50 %를 차지하는 2205 이상 스테인리스 강은 Fig.4의 단면을 보면 316L 오스테나이트 스테인리스 강보다 수소확산이 빨라 시편 내

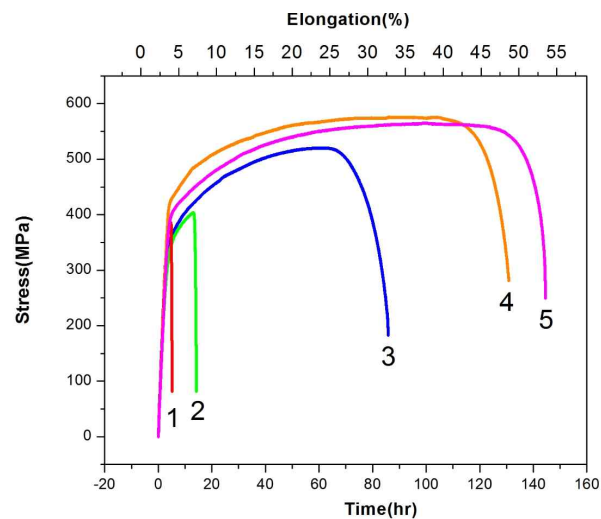


Fig. 10. Stress vs. Time tensile test curves, showing (1) hydrogen charged 2205 duplex stainless steel with W, (2) hydrogen charged 2205 duplex without W at -1500 mV_{SCE} in aqueous 5 wt% NaCl solution, (3) uncharged 2205 duplex without W in air, (4) uncharged SS316L specimen in air, and (5) hydrogen charged SS316L at -1500 mV_{SCE} in aqueous 5 wt% NaCl solution.

부 중심까지 수소가 확산되었다고 판단되며 두 주사현미경 사진을 비교하여 면심입방구조 γ 조직과 체심입방구조 α 조직의 수소에 의한 취성파괴와 연성파괴를 확인 할 수 있다. Fig.6의 측면 사진을 보면 316L 오스테나이트 스테인리스 강과 2205 이상 스테인리스 강의 파괴 양상의 차이를 명확히 알 수 있다. 또한 수소취성지표(HEI)³⁾를 통해 수소취성 정도를 비교할 수 있다. HEI는 다음과 같다.

$$HEI = \{(X-X_H)/X\} \cdot 100$$

여기서 (X는 인가전위를 가하지 않은 조건에서 실험한 경우이며 X_H 는 수소장입 조건에서 실험한 경우이다. X와 X_H 는 실험에서 얻은 항복강도, 최대인장강도, 연신율 각각에 모두 적용할 수 있고, 본 연구에서는 연신율을 적용하였다.)

수소취성지표 (HEI)수치가 높을수록 수소취성에 취약하다는 것을 나타내는데 연성이 증가한 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 경우 오히려 수소취성지표 (HEI)가 음의 값을 나타내었고 반면 2205 이상 스테인리스 강은 특히 연신율에 대한 수소취성지표 (HEI)값이 양의 값으로 크게 계산 되었다. Table3에서 316L 오스테나이트 스테인리스 강과 2205 이상 스테인리스 강의 정량적인 HEI 값을 비교하였다.

4. 결론

1. 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 경우 조직이 면심입방구조인 γ 조직으로 이루어져 있어 수소의 확산이 느리고 더 많은 수소를 저장 할 수 있으며 수소취성에 대한 저항성은 상대적으로 높은 적층결합에너지에 따라 크다는 것을 추정 할 수 있다.
2. 2205 이상 스테인리스 강은 체심입방구조 α 조직이 존재하여 수소의 빠른 확산과 낮은 원자 충전율과

- 316L 오스테나이트 스테인리스 강보다 낮은 적층결합에너지로 인해 수소취성에 대해 316L 오스테나이트 스테인리스 강보다 취약하다. 또한 2205 이상 스테인리스 강에 텅스텐이 포함될 경우는 입계나 전위 부근에서 α -텅스텐의 석출로 인한 전위워힘 현상이 촉진되어 수소취성이 더욱 잘 일어남을 추정 할 수 있었다.
3. 주사전자현미경의 측정 결과는 2205 이상 스테인리스 강과 316L 오스테나이트 스테인리스 강의 저속 변형율 속도 인장시험의 측정 값으로 계산한 수소취성지표 (HEI)의 결과와 일치함을 보였다. 결과적으로 체심입방구조인 α 조직은 면심입방구조인 γ 조직보다 수소취성에 취약하므로 α 조직을 가진 2205 이상 스테인리스 강을 사용 할 경우 수소취성에 대한 저항성이 반드시 고려되어야 한다.

References

1. M. C. Young, S. L. I. Chan, *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 21 (2005).
2. D. M. Bromley, *Ph. D. Thesis*, p. 5, The University of British Columbia, Vancouver (2008).
3. J. Michalska, J. Łabanowski, J. Ćwiek, *Mater. Sci. Eng.*, **35**, 1 (2012).
4. Z. Jingwei, J. Zhengyi, *Corros. Sci.*, **82**, 380 (2014).
5. K. Alfons H. M, *Metall. Mater. Trans. B*, **31**, 1475 (2000).
6. ASTM Standard E8/E8M, Standard Test Methods for Tensile Testing of Metallic Materials (2009).
7. ASTM Standard G129, Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking (2013).
8. L. Erik, *springer sci. & business media*, **1**, 133 (2012).
9. W. Songqing, *Ph. D. Thesis*, Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments, p. 12, University of Tennessee - Knoxville (2001).
10. G. Almada, *Mater. & Tech.*, **46**, 519 (2012).
11. S. M. Teus, V. N. Shyvanyuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **497**, 290 (2008).