

# 고강도강의 미세조직 제어가 수소확산계수, 트랩 활성화에너지 및 Sour 환경 내 균열 저항성에 미치는 영향

박진성 · 김성진<sup>†</sup>

순천대학교 신소재공학과, 57922 전라남도 순천시 중앙로 255  
(2023년 4월 07일 접수, 2023년 4월 11일 수정, 2023년 4월 12일 채택)

## Effect of Microstructure Control of High-Strength Steel on Hydrogen Diffusivity, Trap Activation Energy, and Cracking Resistance in Sour Environments

Jin Sung Park and Sung Jin Kim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

(Received April 07, 2023; Revised April 11, 2023; Accepted April 12, 2023)

The aim of this study was to investigate effects of microstructure control on hydrogen diffusivity, trap activation energy, and cracking behaviors of high-strength steel using a range of experimental techniques. Results of this study showed that susceptibility to hydrogen induced cracking (HIC) was significantly associated with hydrogen diffusivity and trap activation energy, which were primarily influenced by the microstructure. On the other hand, microstructural modifications had no significant impact on electrochemical polarization behavior on the surface at an early corrosion stage. To ensure high resistance to HIC of the steel, it is recommended to increase the cooling rate during normalizing to avoid formation of banded pearlite in the microstructure. However, it is also essential to establish optimal heat treatment conditions to ensure that proportions of bainite, retained austenite (RA), and martensite-austenite (MA) constituents are not too high. Additionally, post-heat treatment at below  $A_1$  temperature is desired to decompose locally distributed RA and MA constituents.

**Keywords:** Microstructure, Hydrogen embrittlement,  $H_2S$ , Corrosion

### 1. 서 론

세계적인 원유 자원의 고갈에 기인하여 저급 원유의 채굴, 이송 및 정제를 위한 열교환기, 복수기, 저장탱크 등의 석유 화학산업용 압력 용기 강재에 대한 수요가 증가하고 있다. 저급 원유 내에는  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $NaCl$  등의 다양한 불순물이 포함되어 있기 때문에 압력용기용 철강소재는 기계적 물성과 함께 우수한 부식저항성이 요구된다. 뿐만 아니라, 표면 부식반응에 기인해 소재 내부로 유입되는 수소원자에 의한 취성파괴 (Hydrogen embrittlement)에 대한 높은 저항성이 필요하다. 수소유기균열 (Hydrogen induced cracking, HIC)이 수소취성파괴의 대표적인 예라고 할 수 있다. 강재 내부로 확산한 수소 원자는 다양한 내부 결함과 상호작용하여 수소유기균열과 같은 수소취

화 현상을 야기하는 것으로 보고되고 있다 [1,2]. 기존에 보고된 연구에 따르면  $MnS$ 와 같은 비금속개재물, 비구형의  $Al_2O_3$  등이 수소유기균열의 개시점 역할을 하는 것으로 알려져 있다 [3,4]. 따라서 비금속개재물을 저감시키기 위해 S의 양을 극미량 (0.002 wt% 이하)으로 제한하여 관리하고 제강공정 중 Ca 처리를 수반하여 비금속 개재물의 형상제어를 통해 수소유기균열 저항성을 향상시키고자 노력해오고 있다 [5]. 하지만 제강 공정에서의 엄격한 품질관리를 통해 고청정 슬라브를 제조하였다 할지라도 효과적인 열처리를 통한 미세조직의 제어 없이는 우수한 Sour ( $H_2S$  환경)용 강재의 개발이 힘들다. 따라서 본 연구에서는 석유화학산업용 후물 강재 (A516-70)를 대상으로 열처리를 통한 미세조직 제어가 전기화학적 부식특성, 수소원자의 확산계수, 트랩 활성화에너지, 및 수소유기균열 저항성에 미치는 영향을 분석하여 수소유기균열에 지배적인 영향인자를 도출하고, 수소취화저항성 향상 측면에서 바람직한 열처리 조건을 제시하고자 한다.

<sup>†</sup>Corresponding author: sjkim56@sncu.ac.kr

박진성: 박사과정, 김성진: 교수

## 2. 실험방법

### 2.1 시험편 정보 및 미세조직 관찰

본 연구에 사용된 시편은 450~585 MPa 수준의 인장 강도 및 20~25% 수준의 연신율을 갖는 64 mm 두께의 ASTM A516-70 규격 강재이며 기본적인 화학적 조성은 <0.2% C - <1.2% Mn - <0.1% Mo - 0.002% P - 0.001% S로 요약할 수 있다. 기 보고된 연구 [6,7]의 대상소재의 조성파 유사하나 C, Mo의 함량이 미세하게 높아 경화능이 상대적으로 높은 것으로 평가된다. 미세조직 제어를 위한 열처리는 A<sub>3</sub> 이상의 온도(910 °C)에서 30분간 Normalizing 하되, 냉각속도 제어를 위해 공냉(Air cooling, AC), 유냉(Oil cooling, OC), 수냉(Water cooling, WC) 처리하였다. 유냉의 경우 냉매로 Aqua quenching oil을 사용하였다. 이후 추가 열처리의 경우 세 시편(AC, OC, WC)을 대상으로 600 °C의 온도에서 100분간 유지 후 공냉처리 하였다. 편의상 후열처리 수행 후 시편을 ACH, OCH, WCH로 구분하여 언급하고자 한다. 미세조직 관찰을 위해, 마운팅 된 시편을 1 μm까지 미세 연마하고 5% Nital 용액에서 화학적으로 에칭하였다. 이후, 광학현미경(Optical microscope, OM) 및 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)를 활용하여 미세조직을 관찰하였다.

### 2.2 수소량 측정 및 트랩거동 분석

H<sub>2</sub>S가 포화된 NACE TM0284-96A [8] (5% NaCl + 0.5% CH<sub>3</sub>COOH) 용액 내 침지한 시편을 대상으로 내부 수소량 측정을 위해 열탈착 분석(Thermal desorption spectroscopy, TDS)을 수행하였다. 열탈착 분석은 상기 언급된 용액 내 침지 후 초음파세척 된 시편을 챔버에 주입한 뒤 0~400 °C 온도의 구간을 점차 승온시키며 검출되는 수소량을 측정하는 방식으로 수행되었다. 이때, 상이한 승온 속도(100 °C/h와 200 °C/h)로 수소의 탈착 속도 피크 변화를 분석하여 equation (1) [9]을 통해 조직 내 트랩된 수소의 탈착 활성화 에너지(Activation energy)를 도출하였다.

$$\frac{\partial \ln(\beta/T_c^2)}{\partial(1/T_c)} = -\frac{E_b}{R} \quad (1)$$

여기서, β, T<sub>c</sub> 및 R은 승온 속도, 최고 피크온도 및 기체상수를 의미한다.

### 2.3 수소확산거동 및 수소유기 균열 거동 분석

H<sub>2</sub>S 환경 내 미세조직에 따른 수소확산 거동을 분석하기 위해 ISO 17081 [10]에 입각한 전기화학적 수소투과실험을 수행하였다. #2000까지 연마한 시편들은 에탄

올로 세척되었고, 시편이 노출되는 수소검출부 면에 산화효율을 향상시킬 수 있는 Pd 도금층을 대략 100 nm 수준으로 전기도금 처리하였다. Pd 도금의 경우, 500 mL NH<sub>4</sub>OH + 2.54 g PdCl<sub>2</sub> 용액 내에서 -2.8 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 150초 동안 인가하는 방식으로 수행되었다. 수소주입 전, 검출부에 탈기된 0.1 M NaOH 용액을 주입하고 배경전류를 획득하기 위해 0.27 V<sub>SCE</sub>의 산화전위를 인가하였다. 이후 검출부의 배경전류가 0.1 μA/cm<sup>2</sup> 수준에 도달하면 주입부에 H<sub>2</sub>S가 포화된 NACE TM0284-96A [8] 용액을 주입하고 -2 mA/cm<sup>2</sup>의 음극전류를 인가하여 수소를 주입하였다. 측정되는 투과전류가 정상상태에 도달 시 아래의 equation (2)을 이용하여 수소확산계수를 도출하였다.

$$D_{app} = \frac{L^2}{6 \cdot t_{lag}} \quad (2)$$

여기서, D<sub>app</sub>, L 및 t<sub>lag</sub>는 수소확산계수, 시편두께 및 정상상태의 투과전류밀도의 63%의 전류밀도를 나타낼 때의 시간을 의미한다.

미세조직 별 수소유기균열 거동을 평가하기 위해, H<sub>2</sub>S가 포화된 NACE TM0284-96A [8] 용액 내 96 h 동안 침지 후 꺼내어 초음파 세척을 진행하였다. 이후, 초음파 탐상기(Ultrasonic detector, UT)를 활용하여 균열의 생성 여부, 균열의 크기 등을 확인하였고 equation (3)을 통해 균열 민감도 지수(Crack length ratio, CLR)를 도출하였다.

$$CLR (\%) = \frac{\sum L}{W} \times 100 \quad (3)$$

여기서, W 및 ∑L은 시편 길이 및 균열의 길이를 의미한다.

### 2.4 전기화학적 분극거동 분석

전기화학적 분극거동 분석을 위해 작업전극(Working electrode, WE), 상대전극(Counter electrode, CE) 및 기준전극(Reference electrode, RE)의 3전극 기반의 전기화학적 동전위 분극실험을 수행하였다. 상대전극 및 기준전극으로 각각 Pt 전극과 포화 감홍 전극(Saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 동전위 분극은 H<sub>2</sub>S가 포화된 NACE TM0284-96A [8] 용액 내에서 개방회로전위(Open circuit potential, OCP) 대비 -0.25 ~ +0.25 V 범위의 전위를 0.2 mV/s의 속도로 인가하는 방식으로 수행되었다.

## 3. 결 과

### 3.1 미세조직 관찰

세 가지 조건의 Normalizing과 각각의 후열처리 후 미

제조조직의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. AC, OC 및 WC의 대표적인 미세구조는 각각 페라이트/밴드형 펄라이트(Ferrite/banded pearlite), 페라이트/분산형 펄라이트

(Ferrite/scattered pearlite), 베이나이트(Bainite)로 요약할 수 있으며, OC의 경우 국부적으로 잔류 오스테나이트(Retained austenite (RA))/MA상 (Martensite-Austenite

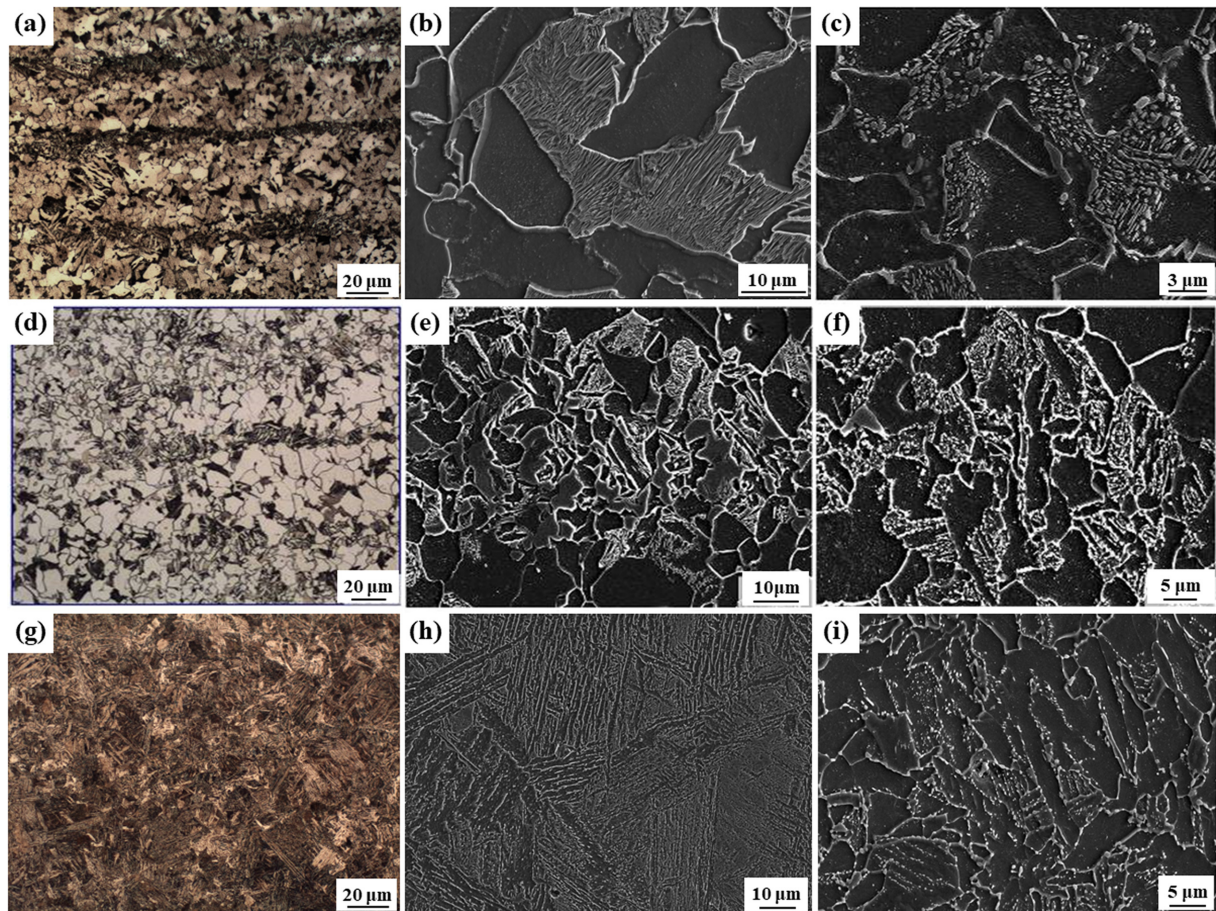


Fig. 1. Microstructure observation of the samples using OM and FE-SEM: (a,b) AC, (c) ACH, (d,e) OC, (f) OCH, (g,h) WC, and (i) WCH

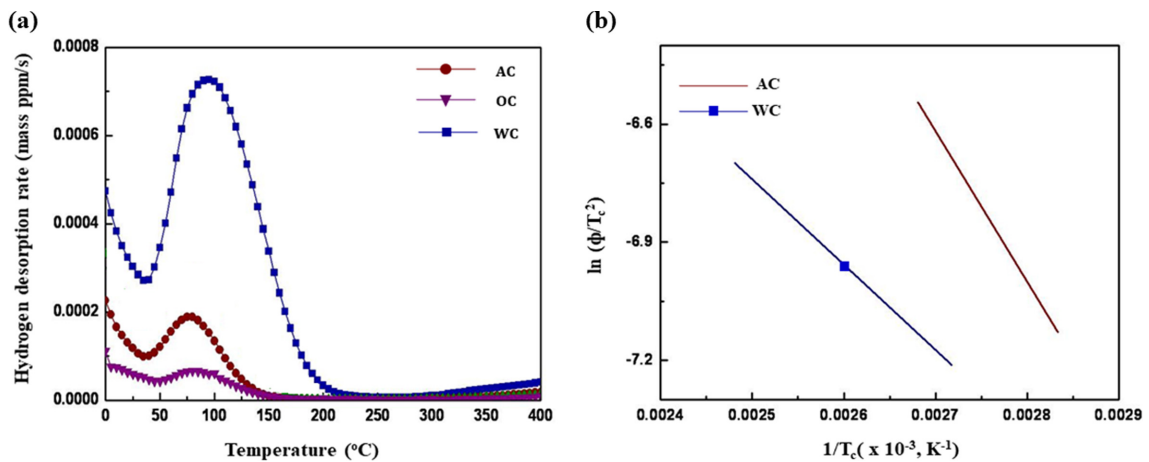


Fig. 2. (a) Hydrogen desorption rate as a function of temperature and (b) an illustrative plot showing the relationship between  $1/T_c$  and  $\ln(\Phi/T_c^2)$

Table 1. Activation energy values of the samples, which were calculated by Kissinger's equation

Samples	AC	OC	WC	ACH	OCH	WCH
Activation energy (kJ/mol)	35.36	21.22	20.05	19.85	22.01	23.98

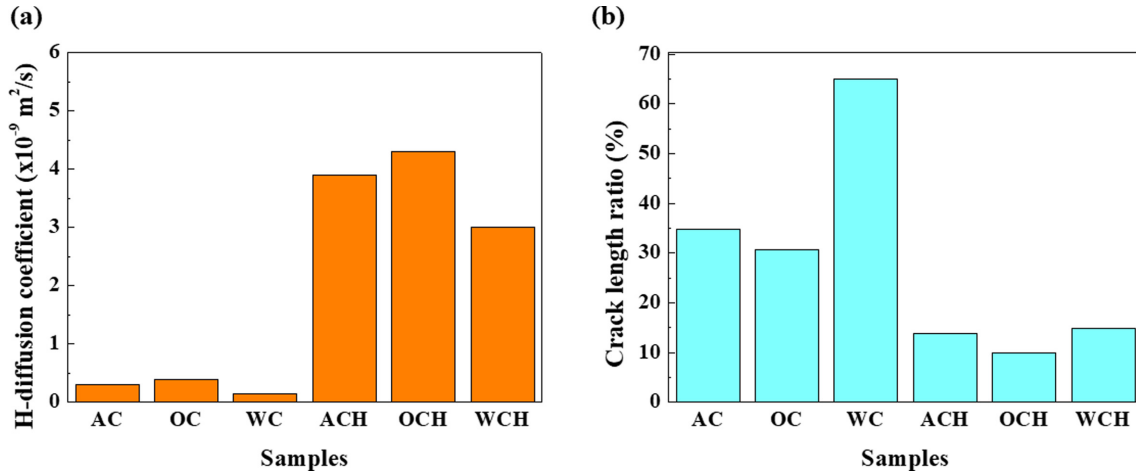


Fig. 3. Bar charts showing the (a) Hydrogen diffusivity and the (b) crack length ratio of the samples

constituent (MA))베이나이트가 집중된 영역 또한 존재하였다. 또한, 유냉 시 냉각속도를 미세하게 증가시킬 경우(Aqua quenching oil 내 수분첨가) 잔류 오스테나이트, MA상 및 베이나이트의 분율이 증가함을 확인하였다. 후 열처리 후에는 주로 펄라이트의 구상화, 시멘타이트(Cementite)의 응집, MA상 및 잔류 오스테나이트의 분해를 예상해 볼 수 있다.

### 3.2 수소량 측정 및 수소트랩거동 분석

H<sub>2</sub>S 부식환경에서 시편 내부로 유입된 수소를 가스크로마토그래피를 활용하여 온도상승에 따른 배출수소량을 측정하였고, 이를 Fig. 2a에 나타내었다. 시편 외부로의 수소배출은 주로 100 °C 인근영역에서 이루어졌으며 배출수소량은 WC > AC > OC의 순서로 높게 측정되었다. 주로 시멘타이트, 입계 및 전위 등의 가역 수소트랩에서 배출된 확산성 수소임을 짐작할 수 있고, 승온속도 변화에 따른 결과 예시(Fig. 2b)를 토대로 수소와 트랩간 탈착 활성화에너지를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 펄라이트의 구상화 다량 진행되어 페라이트/시멘타이트 계면적 감소가 다량 진행되었던 ACH의 활성화에너지는 크게 감소한 반면, OCH 및 WCH의 활성화에너지는 오차 수준 이내로 유의한 차이가 측정되지 않았다.

### 3.3 수소확산계수 측정 및 수소유기균열 평가

전기화학적 수소투과실험을 통해 도출한 시편별 수소확산계수는 Fig. 3a에 나타내었다. OC > AC > WC의 순서로 높게 나타나며, 열처리 후에는 확산계수가 현저

히 증가됨을 알 수 있다. 이는 미세조직 변화에 따른 수소트랩량 감소로 이해될 수 있다. H<sub>2</sub>S 부식환경 내 노출된 시편의 수소유기균열 저항성(균열발생량)은 Fig. 3b에 나타내었다. 베이나이트 및 MA상 등 대부분 경한 조직으로 구성된 WC 시편의 저항성이 가장 낮고, 분산된 펄라이트 구조의 OC 시편이 상대적으로 높은 저항성을 보였으며 후열처리 이후에는 시편별 균열저항성이 크게 높아졌음을 알 수 있다. 다만, 추가실험 연구결과에 따르면 유냉 처리 시 냉매로 Aqua quenching oil 내 수분을 일정량 이상 희석시킬 경우 시편의 수소유기균열 저항성이 AC, WC 시편 대비 현저히 낮아짐을 확인한 바 있다(균열 민감도 지수 (CLR): 67.66%). 본 합금 성분계는 기존에 보고된 선형연구 [6,7]의 대상소재 대비 경화능이 다소 높게 설계된 것으로, 유냉의 냉각속도가 높아지게 될 경우 국부 편중되는 잔류 오스테나이트, MA상 및 베이나이트 분율이 현저히 증가함에 따른 결과로 판단된다. 따라서, 경화능이 다소 높게 설계된 강재의 경우 유냉 시 수분의 첨가를 통한 냉각속도 증가는 바람직하지 않은 것으로 사료된다.

### 3.4 전기화학적 분극 거동 분석

전기화학적 동전위 분극실험 결과(Fig. 4), 냉각속도 제어를 통한 미세조직적 변화(AC, WC)가 H<sub>2</sub>S 환경 내 초기 분극거동에 미치는 영향은 미미한 수준으로 측정되었다. 반면, 후열처리가 진행된 시편들의 경우(ACH, WCH), 미열처리 시편 대비 양극 전류밀도가 상대적으로 낮은 수준으로 측정되었다. 이는, 후열처리를 통한 밴드

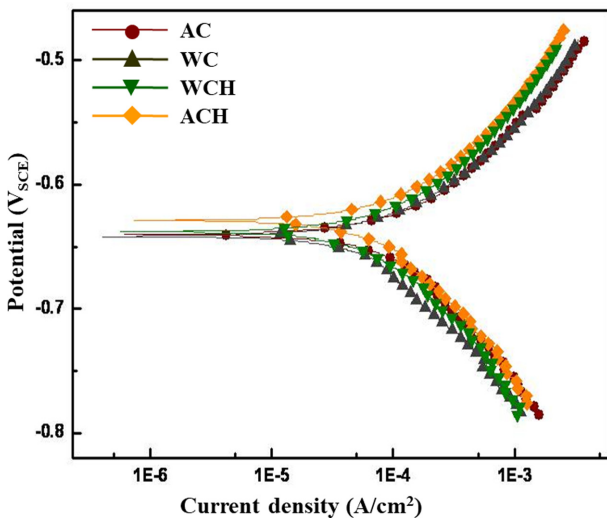


Fig. 4. Electrochemical potentiodynamic polarization curves of the samples evaluated in a NACE-A solution

형태의 펄라이트 구상화와 베이나이트 구조 내 Lath의 분해 및 미세 시멘타이트의 응집을 유도하는 방식의 조직제어가 강재의 양극용해량을 일부 감소시킬 수 있을 것으로 추측해 볼 수 있다. 이를 명확히 하기위해 보다 장기간의 무게감량 수준을 비교해 볼 필요가 존재한다.

#### 4. 고 찰

AC의 경우 주로 밴드 형태의 펄라이트 구조를 형성하고 있으며 이는 수소원자의 가역 트랩으로 간주되지만 트랩 탈착 활성화에너지가 미세 시멘타이트, 입계, 전위 등과 대비하여 상대적으로 높고 수소원자의 투과/배출 속도를 지연시키며 위험한 균열 가능 지역으로의 공급 가능성을 높이는 것으로 판단된다. 반면, OC의 경우 분산된 형태의 펄라이트 구조와 일부 국부적으로 잔류 오스테나이트, MA상 및 베이나이트가 집중된 영역이 존재하였다. 일반적으로 잔류 오스테나이트는 철강소재 내 수소원자의 확산계수가 극히 낮고 용해도가 높은 것으로 평가되지만 [11], OC의 구조와 같이 국부적으로만 편중된 잔류 오스테나이트 분포는 수소원자의 확산을 지연시키는 효과가 낮음을 추측해 볼 수 있다. 다만, 유냉의 냉각속도가 다소 증가하여 잔류 오스테나이트, MA상 및 베이나이트의 분율이 높아질 경우, 수소확산계수는 감소될 수 있다. 또한, 국부 편중된 잔류 오스테나이트 및 MA상이 분해될 수 있는 후열처리 시 편(OCH)의 경우 수소확산계수와 균열 저항성이 가장 높은 것으로 평가되었다. WC의 경우에도 후열처리 시 미세 시멘타이트가 일부 응집되며 조직적 변화가 수반되어 수소확산계수와 균열저항성이 증가되지만 OC 대

비 그 정도가 상대적으로 낮게 평가되었다. 반면, 이와 같은 미세조직적 변화가 침지 초기 강재 표면에서의 전기화학적 분극거동 및 수소환원/탈생 Kinetics에 미치는 영향은 미미한 것으로 나타났으며 이는 결국 수소유기균열 저항성의 지배적 인자로서 표면 부식반응 보다 수소의 탈착 활성화에너지와 확산계수로 간주함이 바람직할 것이다. 다만, 강재가 Sour 환경 내 장시간 유지되어 존재할 경우, 부식반응에 기인하여 표면에 형성되는 부식생성물의 특성과 구조 등은 미세조직에 따라 상이하여, 수소유기균열 저항성에 영향을 미칠 수 있음 [12] 또한 고려해야 할 것이다.

#### 5. 결 론

석유화학산업용 철강소재(ASTM A516)를 대상으로 Normalizing 열처리 시 냉각속도 제어를 통한 미세조직 변화는 H<sub>2</sub>S 부식환경 조건에서 소재로 유입된 수소의 확산계수 및 트랩 탈착 활성화에너지에 큰 영향을 미치며 결국 균열저항성을 결정짓는 중요한 금속학적 인자가 된다. 본 연구에서는, 공냉 대비 냉각속도를 높여 미세조직 내 밴드 형태의 펄라이트의 형성을 배제하며, 국부적으로 편중된 잔류 오스테나이트 및 MA상을 분해할 수 있도록 후열처리를 수행하는 것이 강재의 우수한 Sour 특성을 보증하는 기술적 전략이 됨을 보여준다.

#### Acknowledgement

This research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A2C4001255).

#### References

1. S. J. Kim, Theoretical considerations of numerical model for hydrogen diffusion behavior of high-strength steel under combined action of tensile stress and H<sub>2</sub>S corrosion, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 102 (2019). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2019.18.3.102>
2. H. K. D. H. Bhadeshia, Prevention of hydrogen embrittlement in steels, *ISIJ International*, **56**, 24 (2016). Doi: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430>
3. M. Elboudjaini and R. W. Revie, Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC), *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13**, 1091 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0799-0>

4. M. L. Martin and P. Sofronis, Hydrogen-induced cracking and blistering in steels: A review, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **101**, 104547 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104547>
5. G. Domizzi, G. Anteri, and Ovejero-garcia, Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels, *Corrosion Science*, **43**, 325 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00084-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00084-6)
6. S. J. Kim, H. G. Jung, and K. Y. Kim, *Proc. Corrosion Conf.*, No. 11292, NACE International, Houston, TX (2011).
7. S. J. Kim, H. S. Seo, and K. Y. Kim, Validity of the critical thickness of steel for volume controlled diffusion during measurement of electrochemical hydrogen permeation, *Metals and Materials International*, **21**, 666 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1007/s12540-015-4637-x>
8. NACE TM0284, *Evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen induced cracking*, NACE, Houston (2016).
9. H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702 (1957). Doi: <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
10. ISO 17081:2004 (E), *Method of Measurement of Hydrogen Permeation and Determination of Hydrogen Uptake and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*, ISO, Switzerland (2004).
11. K. Hirata, S. Iikubo, M. Koyama, K. Tsuzaki, and H. Ohtani, First-principles study on hydrogen diffusivity in BCC, FCC, and HCP iron, *Metallurgical Materials Transaction A*, **49** 5015 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4815-9>
12. S. J. Kim, J. H. Park, and K. Y. Kim, Effect of microstructure on sulfide scale formation and corrosion behavior of pressure vessel steel in sour environment, *Materials Characterization*, **111**, 14 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.11.007>