

## 정전위 SSRT법에 의한 해양구조물용 Cu함유 고장력저합금강의 수소취성한계전위 규명에 관한 연구

김성종\* · 박태원\*\* · 심인옥\*\* · 김종호\*\*\* · 김영식\*\*\*\* · 문경만\*\*\*\*

\*일본 나고야대학 이공과학종합 연구센터

\*\*국방과학연구소

\*\*\*한국해양대학교 기관시스템공학부

\*\*\*\*한국해양대학교 기계소재공학부

### A Study of Hydrogen Embrittlement Limit Potential of Cu-Containing High Strength Low Alloy Steel for Marine Structure by Potentiostatic SSRT Method

Seong-Jong Kim\*, Tae-Won Park\*\*, In-Ok Shim\*\*, Jong-Ho Kim\*\*\*,  
Young-Sik Kim\*\*\*\*and Kyung-Man Moon\*\*\*\*

\*CIRSE, Nagoya University Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

\*\*Agency for Defense Development, Yusung-ku, Daejeon 305-600, Korea

\*\*\*Dept. of Engineering, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

\*\*\*\*Dept. of Mechanical & Material Engineering, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

#### Abstract

A marine structural material was well known to have high tensile strength, good weldability and proper corrosion resistance. Cu-containing high strength low alloy(HSLA) steel was recently developed for their purposes mentioned above. And the steel is free about preheating for welding, therefore it is reported that shipbuilding cost by using it can be saved more or less.

However the marine structural materials like Cu-containing HSLA steel are being generally adopted with cathodic protection method in severe corrosive environment like natural sea water but the high strength steel may give rise to Hydrogen Embrittlement due to over protection at high cathodic current density for cathodic protection.

In this study, Cu-containing HSLA steel using well for marine astructure was investigated about the susceptibility of Hydrogen Embrittlement as functions of tensile strength, strain ratio, fracture time, and fracture mode, etc. and an optimum cathodic protection potential by slow strain rate test(SSRT) method as well as corrosion properties in natural sea water. And its corrosion resistance was superior to SS400 steel, but Hydrogen Embrittlement susceptibility of Cu-containing HSLA steel was higer than that of SS400 steel. However Hydrogen Embrittlement of its steel by SSRT method was showed with pheonomena such as decreasing of fracture time, strain ratio and fracture mode of QC(quasi-cleavage)

Eventually it is suggested that an optimum cathodic protection potential not presenting Hydrogen Embrittlement of Cu-containing of HSLA steel by SSRT method was from -770mV(SCE) to -900mV(SCE) under natural sea water.

(Received September 21, 2000)

Key Words : Hydrogen embrittlement, Corrosion resistance, Slow strain rate test method, Cathodic protection potential

## 1. 서 론

잠수함 및 선체와 같은 해양 구조물들은 높은 수압에 견딜 수 있도록 항복강도가 높고 또한 심해에서 취성 파괴가 일어나지 않도록 연성 및 취성의 천이온도가 낮아야 하며 용접성 역시 우수해야 한다. 이러한 특성에 잘 부합되도록 만든 강이 1970년대에 미국에서 개발한 HY-100강으로 강도와 인성이 우수하여 지금까지 많은 잠수함과 선체의 해양 구조물 재료로 사용되어 왔다. 그러나 HY-100강은 퀀칭, 템퍼링에 의한 강화 기구로 고강도를 얻기 때문에 용접시 열영향부가 매우 경화하여 용접부의 인성이 저하될 수 있으므로 해양 구조물들이 조기에 파괴되는 것을 막기 위하여 용접시 예열을 해야 하는 등 용접 공정에 많은 제약이 있다.

특히 HY-130강의 경우에는 용접시 열영향부가 수소취성에 민감하여 적은 양의 수소로도 쉽게 균열이 발생하였다<sup>1)</sup>.

따라서 해양 구조물의 제조 비용을 낮추려는 목적으로 용접예열이 불필요한 Cu함유 고장력저합금(HSLA)강이 개발되었다. 이 HSLA계열의 Cu함유 고장력저합금강은 -18℃ 및 -85℃ 충격인성이 이미 개발된 심해 구조용 재료인 HSLA-100강보다 우수한 것으로 보고되고 있다. 그러나 해양 구조물에 사용되는 금속 재료는 이러한 기계적 성질의 우수성은 물론 응력부식, 수소취성, 부식피로 등에 대한 저항성 역시 우수해야 한다. 이처럼 Cu함유 고장력저합금강의 부식특성 평가의 중요성이 인식됨에 따라 지금까지 모재부와 용접부에 대한 부식특성평가가 음극방식시의 과방식에 의한 수소취성<sup>2-6)</sup>과 부식피로시험 등을 중심으로 많은 연구 결과가 보고되고 있다.

그러나 상기한 Cu함유 고장력저합금강의 부식특성 평가시에 사용된 부식 실험용액은 인공 해수 내지는 황산과 티오 요소(Thiourea)를 첨가하여 실험<sup>7)</sup>하였으므로 실제의 해양 구조물이 노출되어 있는 부식 환경은 천연 해수임을 감안할 때 실용적인 데이터로서의 활용에 다소의 문제점이 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 실제적인 천연해수 상태에서 일차적으로 Cu함유 고장력저합금강과 SS400강의 부식특성을 전기화학적인 실험방법에 의해 비교분석, 고찰하였다<sup>8,9)</sup>. 그리고 천연해수의 연속적인 공급과 순환하는 분위기 상태에서 부식전위를 기점으로 음분극을 인가하면서 각 전위에서 SSRT법<sup>8,10)</sup>에 의한 항복강도, 인장강도 및 연신율, 파단시간 등을 비교, 고찰함과 동시에 SEM에 의한 파단면의 분석도 실시하였다. 따라서 본 실험 결과는 Cu함유 고장력저합금강을 실제 해양 구조물재료로 사용할 경우 음극방식시 최적의 방식전위와 과방식에 의한 수소취성한계전위를 규명하는데 유익한 참고자료가 되리라 기대된다.

## 2. 시험편 및 실험 방법

### 2.1 시험편

본 연구에 사용된 Cu함유 고장력저합금강은 길이 500mm, 폭 350mm, 두께 12mm인 판재이며, 화학조성과 열처리 조건 및 기계적 성질은 Table 1, 2에 나타내었다. 또한 천연해수상태하에서 Cu함유 고장력저합금강의 내식성을 SS400강과 비교하여 평가하였으며, 사용한 SS400강의 화학적 조성은 Table 3과 같다.

한편 SSRT법에 사용된 시험편은 ASTM규정<sup>11)</sup>에 의하여 제작하였으며, 자세한 시험형상은 Fig. 1과 같다.

Table 1 Chemical composition of Cu-containing high strength low alloy steel

| C     | Si    | Mn    | P     | S     | Ni  | Cr    | Cu   | Mo    | Nb    |
|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|------|-------|-------|
| 0.034 | 0.269 | 0.855 | 0.008 | 0.006 | 3.5 | 0.672 | 1.50 | 0.368 | 0.033 |

Table 2 Heat treatment condition and mechanical properties of Cu-containing high strength low alloy steel

| Heat Treatment                  |                             | Tensile Test(MPa) |       |       |       | Impact Test<br>(-85℃, kg · m) |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------------------------------|
| Quenching                       | Tempering                   | YP                | TS    | EL(%) | RA(%) |                               |
| 900℃- 35min,<br>Water quenching | 660℃-<br>42min, Air cooling | 814.4             | 868.3 | 22    | 55    | 9.6                           |

Table 3 Chemical composition of SS400 steel

| C    | Si   | Mn   | P      | S     | Ni    | Cr    | Cu    | Mo     | Nb     |
|------|------|------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 0.13 | 0.24 | 0.98 | 0.0027 | 0.020 | 0.018 | 0.011 | 0.023 | 0.0018 | 0.0015 |

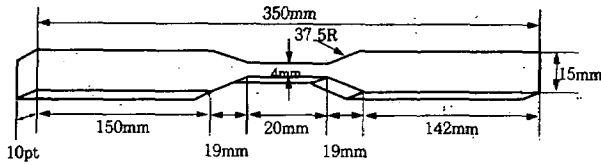


Fig. 1 Test specimen for SSRT method

## 2.2 실험 방법

Cu함유 고장력저합금강과 SS400강의 천연해수에서의 내식성 평가를 위하여 시험편은 사포로 1,000번까지 연마한 후 아세톤으로 탈지시켰으며, 시험편의 가장 자리에 동 전선을 연결한 후 표면적을  $1\text{cm}^2$ 만 남기고 다른면은 실리콘으로 절연시켜서 부식전위 측정 및 분극 실험을 실시하였다. 또한 인장응력유무에 따른 부식전위변화를 측정하였으며, 방청도료(HEMPADUR 45141)로 페인팅한 시험편도 SSRT 법에 의해서 인장 실험을 하면서 부식전위를 측정하였다.

그리고 아크릴로 제작한 부식셀(cell)의 가운데에 인장시험편을 설치하였으며, 기준전극(SCE)과 백금(Pt)대극 구멍을 낸 덮개를 설치하였다. 그리고 해수의 시간적 물성변화를 고려하여 실험조에 천연해수를 연속적으로 공급하는 상부탱크를 지상 1.5m에 설치하고 하부탱크에 수중펌프를 장치하여 지상의 상부탱크에 계속적으로 해수를 공급하였으며, 상부탱크에서

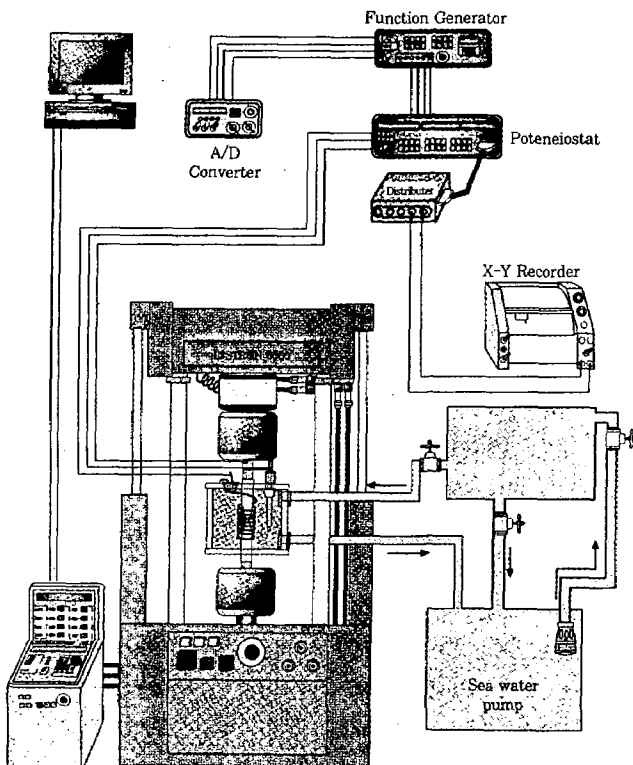


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

는 유동량을 조절하여 부식셀을 거쳐 하부탱크에 해수가 흐르도록 설치하였다. 한편 인가음극전위는 정전위 Potentiostat(HA-501G)를 통해서 공급하였으며 Computer programming에 의해서  $\sigma$ - $\epsilon$ 선도와 인장강도, 파단강도와 연신을 및 파단시간 등이 자동적으로 기록되고 출력되도록 하였다. 실험장치 개요도는 Fig. 2와 같다. 그리고 정전위 SSRT법에 의한 실험을 수행하기 위하여 시험편 평행부 표면의 노출면적을  $15\text{cm}^2$ 로 하고 다른 면은 실리콘으로 절연시켰다. 그리고 인장속도는  $10^{-6}/\text{sec}$ 의 비교적 느린 속도에서 부식전위를 기점으로 음극분극곡선상의 방식전위에 있는  $-770\text{mV}$  (SCE),  $-900\text{mV}$ (SCE),  $-950\text{mV}$ (SCE) 및 수소발생 영역에 해당되는  $-1,000\text{mV}$ (SCE),  $-1,200\text{mV}$  (SCE),  $-1,500\text{mV}$ (SCE)에서 인장강도, 파단강도, 연신을, 파단시간을 비교 고찰하였다. 그리고 수소취성에 의한 영향을 더욱 확실하게 규명하기 위해서 SEM에 의한 파단면의 해석도 함께 실시하였다. 실험의 순서는 먼저 부식전위,  $-770\text{mV}$ (SCE), 그리고  $-1,500\text{mV}$ (SCE)에서 수소취성영향을 고찰한 후 역으로  $-1,200\text{mV}$ (SCE),  $-1,000\text{mV}$ (SCE)에서 실험하였으며, 다시  $-950\text{mV}$ (SCE),  $-900\text{mV}$ (SCE) 순으로 실험하였다.

Fig. 3은 인장실험을 하기 위해서 음극분극곡선을 구하고 정전위 SSRT법에 이용된 일정 분극전위값을 표시한 개략도를 나타내고 있다. 이때의 분극실험장치는 Gamry사의 CMS-100이며, 주사속도는  $1\text{mV}/\text{sec}$ 로 하였다.

그리고 추가적으로 방청도료를 페인팅한 시험편과 아연양극을 이용하여 희생양극법으로 방식한 상태에서의 실험도 함께 병용하여 비교고찰하였다.

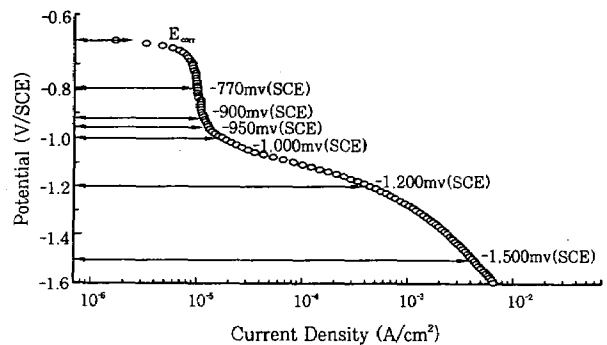


Fig. 3 Cathodic polarization curve of Cu-containing high strength low alloy steel showing applied polarization in natural sea water solution

## 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 4는 천연해수중에 침지된 Cu함유 고장력저합

금강과 SS400강 침지시간의 변화에 따른 부식전위의 변화를 나타내고 있다.

그래프에서 알 수 있듯이 두 종의 강 모두 침지초기의 부식전위는 비(卑)한 방향으로 이행하고 있으며, 그리고 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강보다 전위가 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

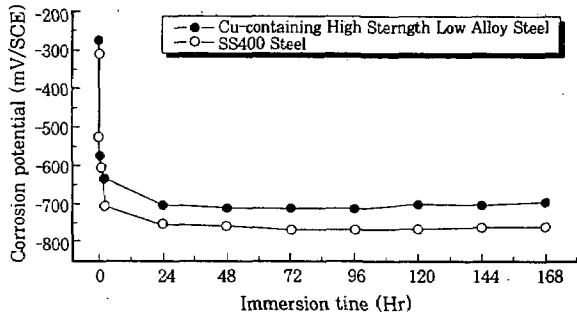


Fig. 4 Variation of corrosion potential as a function of immersion time

일반적으로 해수에서의 부식은 양극의 산화반응 즉  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ 와 음극의 환원반응 즉 용존산소의 환원반응  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ 에 의해서 부식하게 되며, 부식전위는 이들의 양극과 음극의 반응속도가 일치하는 전위에서 형성하게 된다. 그리고 이때 양극의 산화반응에 미치는 인자는  $Cl^-$ 이온이며 이들 염소이온에 의해서 산화피막의 파괴가 심할수록 양극의 활성화 반응은 촉진되어 부식전위는 낮아지게 되며 부식전위가 낮을수록 부식속도는 증가하는 경향이 큰 것으로 사료된다. 따라서 본 실험의 경우 SS400강 보다 Cu함유 고장력저합금강의 부식전위가 높은 것은  $Cl^-$ 의 피막파괴 작용에 대한 저항성이 우수하기 때문으로 사료된다. 그리고 Table 1과 3의 Cu함유 고장력저합금강과 SS400강의 화학조성에서도 내식성을 저하시키는 S 및 C의 성분이 SS400강에 많이 함유되어 있으며, 내식성을 향상시키는 Ni, Cr 및 Cu는 Cu함유 고장력저합금강에 훨씬 많이 포함되어 있어 화학성분만으로도 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강보다 내식성 측면에서 우수하다는 것을 미루어 알 수 있다. 특히 Cu함유 고장력저합금강은 Cu와 Mo의 첨가량이 많으며  $\epsilon$ -Cu석출과 기지조직의 연화로 적정의 강도와 인성을 가진 강으로 알려져 있다<sup>12)</sup>.

Fig. 5는 Cu함유 고장력저합금강과 SS400강의 천연해수상태에서 측정된 음극 및 양극분극곡선이다.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 Cu함유 고장력저합금강은 확산한계전류밀도가 뚜렷하게 나타나며 확산한계전류밀도값이 약  $10^{-5} A/cm^2$ 임에 비하여 SS400강은 활성화 분극이 포함되어 확산한계전류밀도가 뚜렷하게 나

타나지 않고 있음을 알 수 있다.

중성용액에서의 부식속도는 분극곡선상의 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 간주하는 경우<sup>12)</sup>도 있으나 침지시간의 변수와 용액의 유동 등 다양한 변수가 있으므로 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 정의하기에는 다소 문제가 있다고 사료된다. 그러나 본 실험의 경우 동일조건에서 측정된 음극분극곡선이므로, 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도는 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강에 비해서 정상적인 평가에서 비교적 적은 값을 가지고 있음을 알 수 있으며, 이것은 SS400강에 비하여 Cu함유 고장력저합금강이 내식성이 훨씬 우수한 것으로 판단할 수 있다고 사료된다. 그리고 양극 분극 곡선상에서도 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강에 비하여 양극분극이 일정공급전류밀도( $2 \times 10^{-3} A/cm^2$ )에서 비해서 비교적 높다는 사실을 알 수 있다.

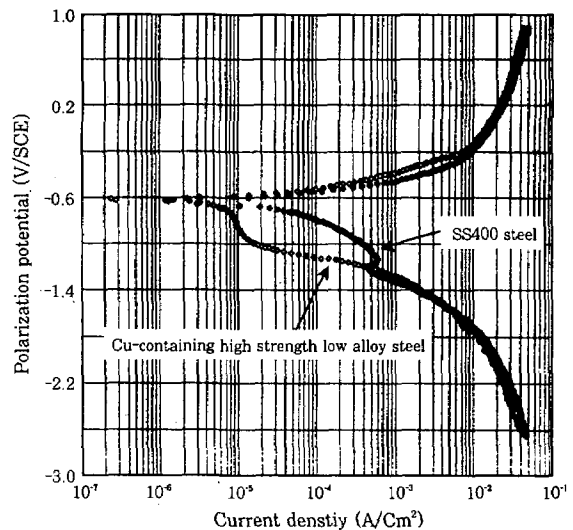


Fig. 5 Cathodic and anodic polarization curves of Cu-containing high strength low alloy steel and SS400 steel in natural sea water solution.

한편 Fig. 5의 음극분극 곡선상에서 수소발생한계전위를 비교하여 보면 SS400강의 경우 -1,200mV(SCE)에서 수소 발생에 따른 활성화분극이 일어나고 있음에 비추어, Cu함유 고장력저합금강의 경우에는 -1,000mV(SCE)에서 수소 발생 영역에 들어가고 있음을 알 수 있다. 이처럼 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강에 비해서 무려 200mV나 귀(貴)한 분극전위에서 수소 발생이 시작됨을 알 수 있다. 이것은 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강에 비해서 수소발생 과전압이 적어, 표면에서 수소가 용이하게 발생되고 있음을 보여주고 있는 것으로 사료된다.

Table 4는 전술한 양극 및 음극분극곡선상에서 다

음의 3종류의 이론식을 이용하여 부식전류밀도, 분극 저항, 및 부식율 등을 구하여 나타낸 비교표이다.

$$i_{corr} = iL \quad (1)$$

$$i_{corr} = \frac{\beta_a}{2.3} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (\beta_c \approx \infty) \quad (2)$$

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3} \cdot \frac{i_{(applied)}}{\Delta\psi} \left( \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c + \beta_a} \right) \quad (3)$$

상기식에서  $i_{(applied)}$ 는 인가전류밀도,  $\Delta\psi$ 는 분극 전위값,  $\beta_c$ ,  $\beta_a$ 는 음극, 양극반응의 타펠 기울기이다.

그리고 Fig. 5의 음극분극곡선에서 Cu함유 고장력저합금강의 경우에는 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 간주하는 경우와  $\beta_c \approx \infty$ 로 간주하는 두가지의 경우에 대해서 비교, 검토하였다.

Table 4에서 알 수 있듯이 SS400강에 비하여 Cu함유 고장력저합금강의 경우 부식전류밀도와 부식속도 역시 SS400강에 비하여 적다는 사실을 알 수 있었으며, 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 간주하는 경우가  $\beta_c \approx \infty$ 로 간주하는 경우에 비해서 부식전류밀도가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 보통 고장력강의 경우가 일반 구조용강에 비해서 부식에 대한 저항성이 떨어지는 경우가 많으나 본 실험의 결과에서는 Cu함유 고장력저합금강이 오히려 SS400강보다 강도와 인성이 우수하고 동시에 내식성이 우수하다는 새로운 사실을 알 수 있었다.

Table 4 Corrosion properties of Cu-containing high strength low alloy steel and SS400 steel

| Item                      | Cu-containing high strength low alloy steel                     |                          | SS400 steel            |
|---------------------------|---|--------------------------|------------------------|
| $i_{corr} (A/cm^2)$       | $i_L = 1 \times 10^{-5}$  | $1.18 \times 10^{-5}$    | $2.195 \times 10^{-5}$ |
| $R_p (\Omega \cdot cm^2)$ |   | $1.392 \times 10^3$      | $4.986 \times 10^2$    |
| $\beta_a (mV/decade)$     |   | 38                       | 32                     |
| $\beta_c (mV/decade)$     |   | $\beta_c \approx \infty$ | 118                    |
| corrosion rate(mpy)       | 4.57  | 5.40                     | 10.04                  |
| $i_{corr}$ formula        | (1)식  | (2)식                     | (3)식                   |
| mpy formula               | $mpy = 0.129 \frac{W i_{corr}}{nD} \cdot i_{corr} (\mu A/cm^2)$ |                          |                        |

Fig. 6은 Cu함유 고장력저합금강이 인장응력을 받지 않은 경우와 SSRT법에 의한 인장응력을 받았을 경우에 대해서 부식전위 변화를 보여주고 있다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 인장응력을 받은 경우가 받지 않은 경우에 비해서 부식전위가 비(卑)한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 인장응력이 시험편 표면에 가해짐에 따라 표면의 산화피막파괴와 함께 염

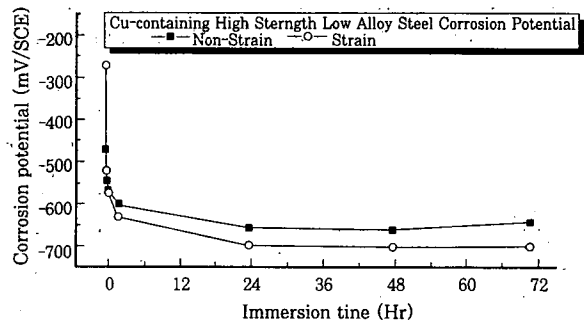


Fig. 6 Variation of corrosion potentials with applying tensile stress by SSRT method.

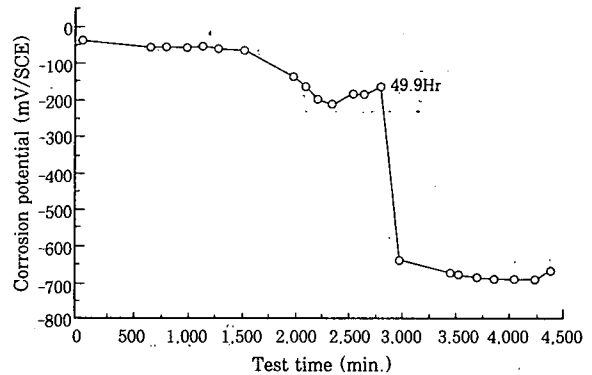


Fig. 7 Variation of Corrosion potential of coated steel with Continuous tensile stress by SSRT method.

소이온에 의한 양극의 반응이 더욱 활성화되어 부식전위가 낮아지고, 아울러 부식전류밀도가 증가하게 되는 것으로 사료된다. 침지 약 72시간 후에 인장응력을 부하한 시험편의 부식전위가 인가하지 않은 경우에 비해서 50mV 이상의 부식전위값이 낮아지고 있음을 알 수 있었다.

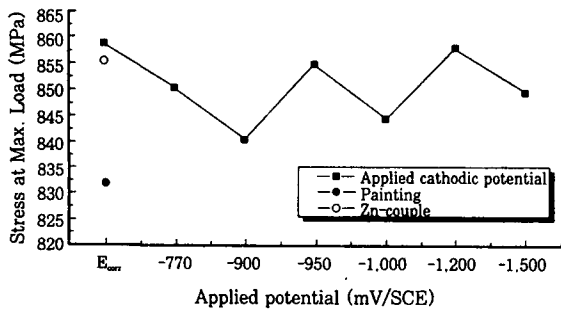
Fig. 7은 부식셀(Cell)에 노출된 시험편의 표면을 방청도료를 칠하였을 경우 SSRT법에 의한 인장시험을 행하면서 측정된 부식전위의 시간적 변화를 나타내고 있다.

그래프에서 알 수 있듯이 방청도료를 칠한 경우 인장응력을 부하한 초기에는 부식전위가 -50mV(SCE)정도를 유지하다가 49.9시간을 경과하면서 부식전위는 급격히 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 방청도료를 칠한 시험편은 해수용액에서 양극 및 음극의 분극저항이 증가하고 동시에 양극과 음극의 회로저항을 증대시켜 방식상태에 있으나 인장응력의 증가에 따라서 강제 시험편의 연신율에 미치지 못한 방청도료 피막은 결국 파괴되어 해수용액의 물과 산소 및 염분이 침투하여 부식전위는 급격하게 떨어지면서 부식하게 된다고 사료된다.

한편 최적음극방식전위와 수소취성한계전위를 규명하기 위하여 정전위 SSRT법에 의해 실험한 결과를

**Table 5** The datas obtained by SSRT method as functions of applied cathodic polarization potentials

|            | Stress at Max. Load (MPa) | Stress at Offset Yield (MPa) | Elongation (%) | Time to Fracture (Hrs) |
|------------|---------------------------|------------------------------|----------------|------------------------|
| $E_{corr}$ | 858.8                     | 309.5                        | 25.1           | 70.3                   |
| -770mV     | 850.3                     | 478.5                        | 27.1           | 76.4                   |
| -900mV     | 840.2                     | 339.5                        | 25.8           | 72.1                   |
| -950mV     | 854.8                     | 621.3                        | 23.2           | 65.1                   |
| -1,000mV   | 844.0                     | 564.6                        | 21.2           | 60.2                   |
| -1,200mV   | 857.7                     | 600.0                        | 21.1           | 59.1                   |
| -1,500mV   | 848.7                     | 397.9                        | 19.8           | 55.6                   |
| Painting   | 831.7                     | 348.0                        | 26.2           | 73.4                   |
| Zn-Couple  | 855.4                     | 624.7                        | 26.5           | 73.1                   |



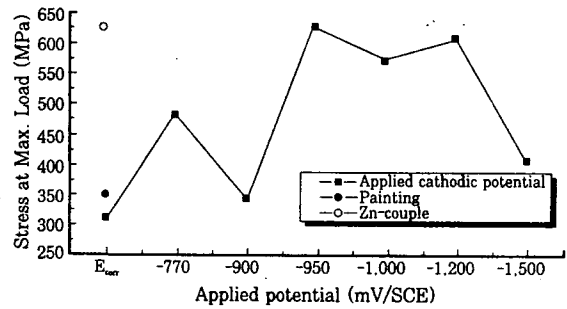
**Fig. 8** Relationship between max load and applied cathodic polarization potential

종합적으로 정리하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 알 수 있듯이 인가분극전위변화별 및 방청도료를 페인팅한 것 그리고 아연양극을 이용하여 희생양극법으로 방식하였을 경우의 최대인장강도, 항복강도, 연신율 그리고 파단시간 등을 비교하여 나타내고 있으며 최대인장강도와 항복강도는 인가분극전위와 일치하는 상관관계가 보이지 않으나 연신율과 파단시간은 분극전위가 낮을수록 저하하는 상관관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 인가분극전위와 최대인장강도와의 관계를 나타내고 있다. 최대인장강도는 부식전위상태에서 가장 높았고 인가분극전위중에서는 -900mV(SCE)에서 가장 낮았다. 그리고 방청도료를 페인팅한 시험편의 경우 자연부식상태에서 가장 낮게 나타났다. 이는 방청도료를 칠하기 위해 시험편 표면을 블라스팅 처리하여 시험편의 두께 감소를 가져왔기 때문으로 사료된다. 결과적으로 인가분극전위와 최대인장강도 사이에는 일치된 상관관계가 없다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 9는 인가분극전위와 항복강도와의 관계를 나타내고 있다.

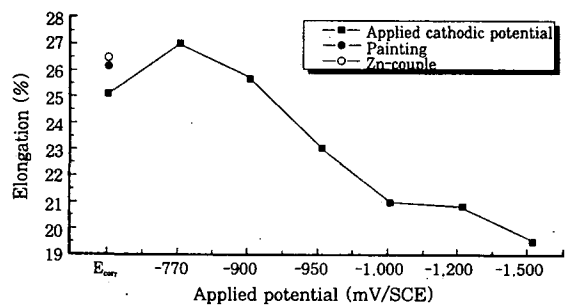


**Fig. 9** Relationship between offset yield strength and applied cathodic potential

그래프에서 알 수 있듯이 Zn-Couple Zn에 의한 음극방식에서 파단강도가 가장 높았으며, 자연부식전위 상태에서 가장 낮게 나타났다. 그리고 인가분극전위중에서는 -950mV(SCE)에서 항복강도가 가장 높았다. 이와같이 Fig. 9에서도 항복강도와 인가분극전위 사이에는 일치된 상관관계가 성립되지 않음을 알 수 있었다. 지금까지의 Fig. 8과 Fig. 9에서 알 수 있듯이 최대인장강도와 항복강도는 수소취성을 평가할 수 있는 특이한 상관관계는 나타나지 않았다는 사실을 알 수 있었으며, 이는 해양성 분위기하에서 듀플렉스 스테인리스강을 사용하여 R. Francis 등이 연구한 실험 결과와 일치하고 있었다<sup>14)</sup>.

Fig. 10은 인가분극전위와 연신율과의 관계를 나타낸 그래프이다.

그래프에서 알 수 있듯이 -770mV(SCE)에서 연신율(27.1%)이 가장 높았으며 다음으로 Zn-coupled(26.5%), 페인팅(26.2%), -900mV(25.8%) 그리고 부식전위(25.1%)순으로 짧아졌다. 그리고 인가분극전위 변화별로 보면 -770mV(SCE)에서 연신율이 가장 높았으며 -950mV(SCE)에서 -1,500mV(SCE)로 갈수록 연신율이 저하하였음을 알 수 있었다. 특히 -1,500mV(SCE)에서는 19.8%로 연신율이 현저하게 저하했다는 사실을 알 수 있었다. 이는 수소취성의 영향에 기인한 것으로 사료되며, 수소취성의 영향이 클수록 연신율의 저하가 크다는 사실을 알 수 있었다<sup>3,14)</sup>.



**Fig. 10** Relationship between elongation and applied cathodic potential

Fig. 11은 인가분극전위의 변화에 따른 파단시간과의 관계를 나타내고 있다.

그래프에서 알 수 있듯이 수소취성의 영향이 없는 -770mV(SCE)에서 파단시간(76.4시간)이 가장 길었으며 수소취성이 가장 큰 -1,500mV(SCE)에서 파단시간(55.6시간)이 가장 짧았다. 그리고 거의 부식되지 않은 페인팅한 시험편의 경우 두 번째로 파단시간(73.4시간)이 길었다. 페인팅한 경우 파단강도와 연신을 및 파단시간이 페인팅하지 않은 시험편의 경우보다 높게 나타난 것은 자연부식상태에서 페인팅한 시험편의 경우가 페인팅하지 않은 시험편에 비해서 부식속도의 감소에 따른 응력부식저항성이 증가하였기 때문으로 사료된다.

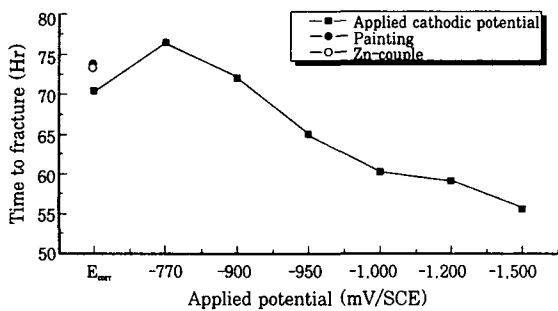


Fig. 11 Relationship between time to fracture and applied cathodic potential

한편 Fig. 3의 음극분극곡선상에서 육안으로 수소의 발생이 관찰된 분극전위영역은 -1,000mV(SCE)이하였다. 그러나 -950mV(SCE)에서 수소취성에 의해서 파단시간 및 연신율이 저하된 것은 Fig. 3에서 알 수 있듯이 -950mV(SCE)에서는 비록 수소의 발생은 보이지 않았으나 용존산소의 환원반응에 따른 농도분극과 함께 분극곡선의 형태가 서서히 오른쪽으로 굽어지고 있음을 감안할 때 이 시점에서부터 원자상수소( $H^+ + e \rightarrow H$ )의 생성이 시작된다고 판단되며, 이때 생성된 원자상 수소가 금속내부에 침입하여 수소취성의 원인이 되었다고 사료된다. 일반적으로 수소의 발생은 제 1단계로  $H^+ + e \rightarrow H$ 의 원자상 수소가 생성된 후  $H + H \rightarrow H_2$  혹은  $H + H^+ + e \rightarrow H_2$ 의 분자상 수소가 생성되며, 육안으로 수소의 발생을 확인하게 된다<sup>15~19</sup>. 그리고 용액에 치오요소 등 수소과전압을 높이는 첨가제를 투입하면 수소과전압의 증가에 의해서 수소는 발생(분자상 수소)되지 않으나 수소의 침입에 의한 수소취성효과가 심하게 일어나게 된다<sup>7</sup>). 이러한 현상은 결국 원자상 수소가 분자상 수소기체가 되는 2단계 반응을 지연시키는 수소과전압의 증가에 의해서 원자상 수소가 금속표면에서 내부로 쉽게 침입

하게 되기 때문이다. 그러나 -1,500mV(SCE)에서 수소취성의 영향이 -950mV(SCE)보다 큰 것은 -1,500mV(SCE)의 경우에는 다량의 수소가스(수소 분자)가 많이 발생하는 반면 원자상 수소의 생성량의 절대치도 많기 때문에 금속내부로 침입하는 원자상 수소량도 비례해서 증가하게 되어 수소취성의 영향도 증가하게 되는 것으로 사료된다.

또한 -1,500mV(SCE)로 음분극시켰을 경우 침지 초기에는 노출된 시험편 표면에서 수소의 발생이 현저하게 나타났으며 시간의 경과와 함께 시험편 표면에 해수중의  $Ca^{+2}$ 와  $Mg^{+2}$ 이 환원반응에 의해서  $Ca(OH)_2$ 와  $Mg(OH)_2$ 가 생성되어 이들의 전착물들이 부착되었으며, 수소의 발생은 틈새의 공극을 통하여 계속해서 발생하였다.

한편 시험편을 아연양극에 의해 음극방식시킬 경우 (Zn-coupled) 수소취성의 영향을 검토하기 위해서 아연의 면적을 가능한 적게 하여 시험편의 전위가 초기에는 -870mV(SCE)에서 유지되었으나 시간의 경과와 함께 아연의 노출면적이 증대하여 아연에서 발생하는 전류량의 증가에 의해서 파단직전에는 -950mV(SCE)까지 음분극되었다. 그러나 실제의 아연양극에 의한 음극방식의 경우 선체의외판의 전위가 -950mV(SCE)까지 음분극되는 경우는 드물다. 따라서 Zn 양극에 의해서 음극방식을 시키는 경우는 수소취성의 영향은 없다고 사료되나 과방식에 의해서 -950mV(SCE)이하로 떨어질 경우에는 수소취성의 영향을 배제할 수 없다고 사료된다. 따라서 Zn 양극 또는 외부 전원법에 의해서 음극방식을 시키는 경우에도 피방식체가 -950mV(SCE)이하가 되지 않도록 철저히 방식 설계하는 것이 중요한 사안이라고 사료된다. 그리고 연신율과 파단시간은 Fig. 10, 11에서 알 수 있듯이 -900mV(SCE)에서 실험한 결과와 거의 유사한 값을 나타내었다. 이것은 Zn-coupled에 의해서 음극방식되어 응력부식저항성이 증가되었기 때문으로 사료된다.

또한 자연부식상태의 경우가 -950mV(SCE)이하의 전위보다 오히려 파단시간이 길었다는 사실을 감안할 때 Cu함유 고장력저합금강의 경우 과방식(Over protection)에 의한 수소취성의 영향은 오히려 자연부식상태보다 기계적 성능을 저하시킨다는 사실을 본 실험을 통하여 알 수 있었다.

지금까지 SSRT법에 의한 실험결과를 상호 비교·고찰한 결과 최대인장강도, 항복강도는 인가분극전위와 특별한 상관관계는 나타나지 않은 반면 연신율, 파단시간은 인가분극전위와 밀접한 상관관계가 있음을 확

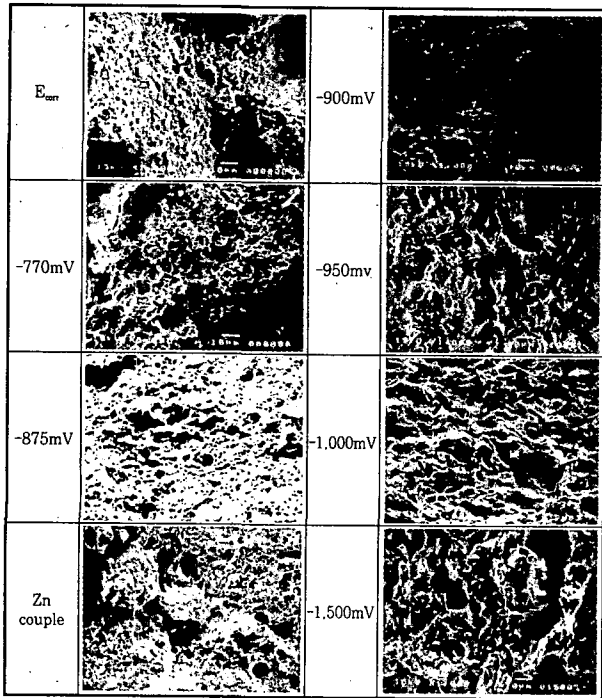


Photo. 1 Fractography of Cu-containing high strength low alloy steel as function of applied cathodic potentials

인할 수 있었으며<sup>14)</sup>, 또한 과방식에 의한 영향은 자연 부식상태보다 열악한 기계적 특성을 나타내고 있다는 사실을 알 수 있었다<sup>3)</sup>. 그러나 저변형율인장실험결과만으로 수소취성의 한계전위를 규명하기보다 수소취성에 의한 일반적인 파단면의 특성을 관찰하고 평가하는 것도 중요하다고 사료된다. Photo 1은 각 인가전위 변화에 따라 SSRT법에 의해 파단된 파면을 SEM에 의해 관찰된 표면 사진이다.

Photo 1에서 알 수 있듯이  $E_{corr}$ ,  $-770\text{mV(SCE)}$ ,  $-900\text{mV(SCE)}$  그리고 Zn-Coupled인 경우 파면 형태는 약간의 차이는 있으나 전형적인 연성파괴 모드인 딴플(Dimple)이 나타났으며,  $-950\text{mV(SCE)}$ ,  $-1,000\text{mV(SCE)}$ ,  $-1,200\text{mV(SCE)}$  및  $-1,500\text{mV(SCE)}$ 에서는 수소침입이 용이한 가장자리에서 취성 파면인 QC(quasi-cleavage)의 형태가 나타나고 있음을 알 수 있었으며, 저전위일수록 중심부 영역까지 점차 Q.C의 모드가 확대됨을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 10, 11의 SSRT법에 의한 실험결과에서도  $-950\text{mV(SCE)}$ 이하에서는 수소취성의 영향에 의한 연신을, 파단시간이 저하되었으며 또한 파단면도 수소취성의 일반적인 특성인 Q.C의 모드가 관찰되었다. 그리고  $-900\text{mV(SCE)}$ 이상에서는 연성파괴 모드인 딴플이 관찰되었음을 감안할 때  $-950\text{mV(SCE)}$ 이하에서는 수소취성의 영향이 확실히 발생하고 있다고 사료된다. 따라서 최적음극방식전위는 수소취성의 영향

을 받지 않으면서, 방식가능한  $-770\text{mV(SCE)} \sim -900\text{mV(SCE)}$ 인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

정전위 SSRT법에 의한 해양구조물용 Cu함유 고장력저합금강의 부식특성과 수소취성한계전위 규명에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Cu함유 고장력저합금강은 SS400강에 비해서 천연해수에서의 부식전위는 귀(貴)한 값을 유지하였다.

그리고 분극곡선에서 확산한계전류밀도가 뚜렷하게 나타났으며 그 값은 SS400강보다 적은 값을 나타내었으며, 부식전류밀도 역시 SS400강보다 적은 값을 나타내었다.

2. 음극분극곡선상에서의 수소발생한계전위는 Cu함유 고장력저합금강의 경우는 약  $-1,000\text{mV(SCE)}$ 였으며 SS400강은 약  $-1,200\text{mV(SCE)}$ 로 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강보다 약  $200\text{mV}$  귀(貴)한 값을 나타내었으며, 이것은 Cu함유 고장력저합금강이 SS400강보다 수소취성에 민감하다고 할 수 있다.

3. 음극분극곡선상 산소환산에 의한 농도분극 영역에 있는  $-770\text{mV(SCE)}$ 에서 연신율과 파단시간이 가장 길었으므로 수소취성에 대한 저항성이 가장 큰 것으로 사료되며, 수소가 격렬하게 발생하는  $-1,500\text{mV(SCE)}$ 에서 연신율과 파단시간이 가장 짧아 수소취성의 영향이 가장 현저하였음을 알 수 있었다.

4. 파단면의 SEM 분석과 연신을 및 파단시간의 특성을 비교 고찰한 결과 수소취성이 발생하지 않는 영역  $-900\text{mV(SCE)}$ 에서는 연성파괴 모드인 딴플이 나타났으며, 또한 연신율과 파단시간이 길었으나 수소취성이 발생하는 영역  $-950\text{mV(SCE)}$ 이하에서는 취성 파면인 Q.C가 나타났으며, 연신율과 파단시간이 점차 저하하였다.

5. 본 실험의 결과 최적음극방식전위는 수소취성의 영향을 받지 않으면서 방식가능한  $-770\text{mV(SCE)} \sim -900\text{mV(SCE)}$ 인 것으로 판단된다. 따라서 피방식체의 분극전위를  $-950\text{mV(SCE)}$ 이하로 음분극시켜 방식하는 것은 위험하며  $-900\text{mV(SCE)}$ 이상으로 유지하는 것이 수소취성의 위험영역을 벗어날 수 있다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. C.A.Zanis and P.W.Holsberg, American Society for Metals(1982), p 319
2. 文慶萬, 鋼의 水素脆化, 韓國船用機關學會誌, 第16卷, 第2號



- (1992), pp. 57-67
3. 김성중, 김진경, 김종호, 이명훈, 김영식, 문경만, 해양구조물용 RE36강 용접부 부식거동 및 SSRT법에 의한 기계적 특성에 관한 연구, 한국박용기관학회지, 제24권, 제4호(2000), pp. 460-468
  4. H. J. Cialone and J. H. Holbrook, Effects of gaseous hydrogen on fatigue crack growth in pipeline steel, Metallurgical transactions A, Vol. 16A, Janu (1985)
  5. R. Chiba et al. Effect of heat treatment on hydrogen attack resistance of C-0.5Mo steel for pressure vessels, heat exchangers and piping, CORROSION, Vol. 41, No. 7(1985), pp. 415-426
  6. 飯野牧夫, 鐵鋼中の水素-缺陷相互作用と水素誘起脆性(1), 鐵と鋼, 第74卷, 第4號(1988), pp. 11-18
  7. 文慶萬, 高張力鋼의 水素脆化, 일본나고야대학 박사학위논문 (1986)
  8. 김성중, 김진경, 문경만, 선박재료용 SS400강의 내식성에 대한 용접후열처리효과에 관한 전기화학적 연구(I), 한국박용기관학회지, 제23권, 제6호(1999), pp. 806-813
  9. 김성중, 김진경, 문경만, 선박재료용 SS400강의 내식성에 대한 용접후열처리효과에 관한 전기화학적 연구(II), 한국박용기관학회지, 제24권, 제5호(2000), pp. 596-606
  10. 高橋秀明 外4人, 海洋還境下における高張力鋼應力腐食割裂動のSSRT法による評價, 日本機械學會論文集(A編), 54卷, 500號(1988), pp. 746-752
  11. ASTM Standard, Vol 03.01, E 466(1982), p 465
  12. Wilson, A. D. E. G. Hamburg, D. J. Colvin, S. W. Thompson and G. Krauss, Properties and microstructures of copper precipitation aged plate steels. Proceedings of microalloying 1988, World materials congress, American society for metals, Metals park, OH, September (1988)
  13. 정경수, 이명훈, 김기준, 문경만, 해수의 유속과 오염도 및 피방체 표면상태가 분극거동 및 양극발생전류 및 소모율에 미치는 영향에 관한 연구(I), 한국부식학회지, Vol. 28, No. 6(1999), pp. 454-463
  14. R. Francis, G. Byrne and G. R. Warburton, The effect of cathodic protection on duplex stainless steels in sea water, An official NACE international publication(1999), pp. 46-59
  15. Y.T.Chen and C.St.John, Met. Trans., 6A(1975),p 1485
  16. G.F.Li, R.G.Wu and T.C.Lei, Met. Trans., 21A(1990), p 508
  17. J.F.Lessar and W.W.Gerberich, Met. Trans., 7A(1976), p 953
  18. B.D.Craig and G.Krauss, Met. Trans., 11A(1980), p 1799
  19. B.D.Craig, Met. Trans., 13A(1982), p 907