

수소 장입하에서 HY-130강의 파괴특성

김 준 식* · 권 혁 상* · 김 규 영** · 이 성 근*** · 심 인 옥**** · 김 영 우****

* 한국과학기술원 재료공학과, ** 포항공과대학 재료금속공학과

*** 동아대학교 금속공학과, **** 국방과학연구소

Fracture Characteristics of HY-130 Steel under Hydrogen Charging Conditions

Joon-Shick Kim*, Hyuk-Sang Kwon*, Kyou-Young Kim**, Sung-Keun Lee,***
In-Ok Sim****, and Young-Woo Kim****

* *Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology*

** *Dept. of Materials Science and Engineering, Pohang Institute of Science & Technology*

*** *Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University*

**** *Agency for Defense Development*

Effects of cathodic current density, strain rate, and yield strength on the susceptibility to hydrogen embrittlement(HE) of HY-130 steel were measured under deforming condition at constant strain rate in an acidified synthetic sea water containing 0.1 N H₂SO₄+1g/L thiourea as a hydrogen poison, and influences of these parameters on the fracture mode of the alloy were discussed by proposing a schematic fracture map.

With an increase in the cathodic current density, the response to HE of the alloy were observed to be divided into three regions. In region I obtained at low cathodic current density, the alloy was immune to HE and fractured in a ductile fracture mode. In region II, the susceptibility to HE increased rapidly with cathodic current density, where fracture occurred in a mixed mode of tearing(Mode III) and brittle intergranular fracture with macro-deformation(Mode II BIF). In contrast to this, in region III achieved at high cathodic current density, the alloy is extremely sensitive to HE, and fractured by a brittle intergranular fracture mode (Mode I BIF).

With decreasing the strain rate, the region for the mixed mode of Mode II BIF and Mode III was increased at the expense of the region for ductile fracture mode, but without an effect on the region for Mode I BIF. As the yield strength of the alloy increases, the region for the mixed mode of Mode II BIF and Mode III was expanded at the expense of the region for ductile fracture mode, and simultaneously, the region for the Mode I BIF was also expanded at the expense of the region for the mixed mode.

1. 서 론

Ni, Mn, Cr을 주 첨가원소로 하는 철기지의 저합금강인 HY-130강은 잠수함이나 심해 탐사선등에 사용되는 심해구조용 재료로서 높은 수압에서 견딜 수 있는 강도와 충분한 저온 인성 그리고 우수한 내식성을 가지고 있다. 그러나 음극방식을 하는 경우, 즉 음극 전위나 음극 전류가 가해지는 조건에서는 수소의 발생으로 인한 수소장입의 증가로 인해 수소취성(hydrogen embrittlement)이 발생하는 것으로 보고되고 있다.^{1~6)}

해수분위기에서 HY-130강과 같은 고장력강의 수소취성으로 인한 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)은 외부에서 가해지는 응력과 장입되는 수소의 작용으로 인한 비금속재료물 기지의 분리로 야기되는 균열의 초기 생성과정과 이러한 균열이 적당한 크기의 균열로 성장해 가는 과정을 포함하는 균열의 유도공정(crack initiation process) 그리고 이 성장한 균열들이 전파하고 결합하여 파괴를 일으키는 균열의 전파공정(crack propagation process)으로 구성된다.

고장력강의 수소취성 민감도는 재료의 미세구조에 따르는 임계응력확대계수(K_{th} or K_{Isc}) 및 임계수소농도(C_H^{th}) 그리고 수소의 확산에 영향을 주는 trap site의 변화 등과 밀접한 관계를 갖는다.^{1,7,8)} 특히 MVC(microvoid coalescence)나 입계파괴(intergranular fracture) 등과 같은 재료의 파괴모드는 이러한 K_{th} 나 C_H^{th} 등의 값들과 밀접한 관계를 갖는 것으로 보고된 바 있다.^{9,10)}

한편, Ashby¹¹⁾는 온도 및 응력의 변화에 따른 재료의 파괴거동의 변화를 체계화시킨 fracture mechanism map을 제안하였다. Ashby는 인장시험을 통해 얻어지는 응력-변형률 곡선 및 파단면의 파괴 형태를 통해 파괴기구를 분류하였다. 이 map에 따르면 BCC 재료는 상온부근에서 응력의 변화에 따라 mode I, II, III 취성파괴 및 연성파괴(ductile fracture)가 일어난다. Mode I 취성파괴는 재료의 표면이나 내부에 이미 균열이 존재하는 경우에 발생하며 이때 파단면은 취성입계파괴형태를 보인다. 균열이

존재하는 재료에 응력이 가해지면 균열선단에 응력이 집중되는데, 이때 응력값이 균열전파강도보다 높을 때 파괴가 발생하게 되는데 이때의 균열전파강도가 항복강도보다 낮으므로 소성을 동반하지 않는 취성 파괴가 일어난다. Mode II 취성파괴는 대개 미세소성 → 균열 생성 → 균열 성장의 순서로 일어난다. Mode II에 의한 취성파괴에서는 파괴의 전파가 일어나기 전에 미세소성으로 인한 변형에 의한 균열 발생이 먼저 요구된다. 일단 균열이 생성된 후의 균열전파는 mode I에서와 같이 아주 제한된 소성변형 조건에서 일어나게 된다. Mode III 취성파괴는 균열의 생성과 전파가 제한된 거시적 소성 변형에 의해 일어난다. 일단 미세소성에 의해 균열이 생성되면 소성변형에 의해 이들의 결합, 성장이 이루어진다. 이러한 지속적인 소성변형에 의한 가공경화로 인해 소성 응력이 증가하여, 이 응력이 균열전파 응력에 이르게 되었을때 최종적인 파괴가 발생하는데 이때의 균열 들은 벽개나 취성입계파괴에 의해 최종적인 결합이 이루어진다.

Chen⁶⁾ 등의 WOL(wedge opening load) 시험과 CB(cantilever bend) 시험 결과에 따르면, HY-130 강은 아주 미세한 크기의 입자구조를 갖는 경우 응력부식 저항성이 매우 우수한 반면, 템퍼링 처리를 하지 않은 조직이나 쌍정 마르텐사이트구조를 갖게 되면 응력부식에 매우 취약하게 된다고 보고한 바 있다. Fujii⁷⁾는 HY-130강의 용접부에 인가전위를 가하면서 CB 시험을 행한 결과 음극 인가전위가 증가하면 K_{Isc} 값이 감소한다고 보고하였다. 그러나 아직까지 평활한 인장시편을 사용한 저속변형속도 시험(SSRT, slow strain rate test)에 의한 HY-130 강에 대한 응력부식 시험 결과는 거의 보고된 바 없다. 또한 본 연구에서는, SSRT로부터 얻어지는 응력-변형률 곡선이나 파단면등으로 평가되는 수소 취성에 의한 재료의 파괴특성이, Ashby 등이 BCC 재료의 인장시험으로 부터 체계화 시킨 파괴특성과 매우 유사함을 발견하였다.

따라서, 본 연구에서는 음극인가전류, 변형속도 및 템퍼링 처리가 HY-130강의 수소취성 민감도에 미치는 영향을 SSRT 시험으로 평가하고, 특히 이들

Table 1. Chemical compositions(wt%) of HY-130 steel

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V
0.08	0.71	0.25	0.01	0.006	0.54	4.84	0.48	0.086

변수가 파괴특성에 미치는 영향을 고찰하여 해수분 위기에서 HY-130강의 수소취성 특성을 밝히고, 이들 변수가 fracture mechanism map에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 재 료

본 연구에 사용된 합금은 포항제철로부터 600℃ 템퍼링된 상태로 받은 10mm두께의 HY-130강의 판재이며, 이 합금의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

템퍼링이 기계적 성질 및 응력부식균열에 미치는 영향을 알아보기 위하여 as-received 시편을 900℃에서 2시간 오스테나이트화 어닐링 후 물에 급냉한 후 각각 550, 600, 650℃에서 1시간 템퍼링 처리하였다.

2.2 분극 시험

분극 시험을 위해 2.1에서 열처리한 시편을 적당한 크기로 절단한 후 시편의 뒷면을 피복된 구리 선으로 납땀하여 연결한 후, Epoxy로 cold-mounting하여 앞면을 SiC 연마지 #2000까지 연마한 후, 노출면적이 10 mm×10 mm가 되도록하여 나머지는 실리콘 러버(silicon rubber)를 이용하여 봉합(sealing)하였다. 분극시험은 ASTM G5에 명시된 1L 용량의 mutineck flask에 작동전극으로는 각 열처리된 시편을, 대전극으로는 백금전극을 그리고 기준전극은 포화칼로멜 전극을 장착하여 측정하였다. 각 템퍼링한 시편에 대해 EG&G사의 model 273 potentiostat를 이용하여 상온의 인조해수+0.1N H₂SO₄+1g/L thiourea에서 0.5 mV/s의 주사속도로, 자연부식전위에 대해 -1500 mV~+1500 mV 범위에서 전위를 변화시키면서 분극시험을 행하였으며,

본 연구에서 사용된 인조해수는 ASTM D1141에 따라 제조되었다. 용액에 황산을 첨가한 이유는 보다 심한 수소 장입 조건을 만들기 위해서였고, thiourea 역시 수소의 absorption promoter로서 수소의 장입을 원활히 하기위해 첨가하였다.

2.3 응력부식균열 시험

2.1에서 템퍼링한 모재 시편을 압연방향에 평행하게 절단하여 길이 20 mm, 직경 4 mm의 인장부 규격을 갖도록 SSRT용 인장 시편을 제작하였으며, 시험 시 시편이 용액중에 노출되는 면적을 일정하게 하기위해 인장부를 제외한 모든 부분은 실리콘 러버를 사용하여 봉합하였다.

Cortest사의 SSRT기를 사용하여 상온의 인조해수+0.1N H₂SO₄+1g/L thiourea 용액 중에서 일정한 변형 속도(strain rate)로 시편을 인장하여 파괴변형비($\epsilon_{f, sol.}/\epsilon_{f, air}$: 공기중에서의 파괴변형률($\epsilon_{f, air}$)에 대한 용액중에서의 파괴변형률($\epsilon_{f, sol.}$)의 비)를 비교하여 수소취성에 대한 민감도를 평가하였다. 본 연구에서는 SSRT 시험시 수소의 발생에 의해 용액의 산도(pH)가 변화는 것을 방지하기 위해 용액을 순환하여 주었다. SSRT에서 받은 정보를 차트 기록기 및 IBM PC/AT로 받아서 분석하였고, 전위를 인가하기 위하여 Hokuto Denko사의 Potentiostat HA-303을 사용하였으며, 이때 기준전극은 포화칼로멜 전극을 대전극은 백금 전극을 사용하였다. 본 연구에서는 SSRT 시험시 인장과 동시에 시편에 전류를 가하여 주었다. 이하 본 논문에서 언급된 모든 전기화학 전위는 포화칼로멜 전극을 기준으로 측정된 값을 사용하였다.

음극인가전류가 수소취성민감도에 미치는 영향을 알아보기위해 550℃ 템퍼링한 시편에 대해 $-4 \mu A/cm^2 \sim -40 mA/cm^2$ 의 음극 전류를 가한 경우와 자연부식상태에 대하여 $1 \times 10^{-6}/sec.$ 의 일정변형 속도하에서 SSRT 시험을 행하였다.

변형속도가 수소취성민감도에 미치는 영향을 알아보기 위해 550℃ 템퍼링한 시편에 대해, 각각 $2 \times 10^{-7}/sec.$ 와 $2.5 \times 10^{-6}/sec.$ 의 변형속도와 $-40 \mu A/cm^2 \sim -40 mA/cm^2$ 의 음극전류하에서 SSRT 시험을 행하였다.

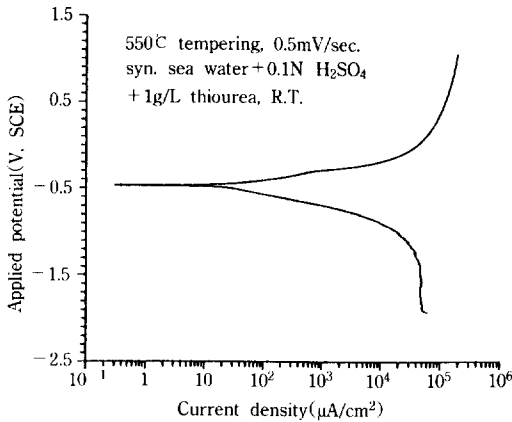


Fig. 1. Polarization response of HY-130 steel tempered at 550°C in sea water + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L thiourea.

템퍼링 처리가 수소취성민감도에 미치는 영향을 알아보기 위해 550, 600, 650°C 템퍼링한 시편에 대해 각각 $-0.4 \text{ mA/cm}^2 \sim -60 \text{ mA/cm}^2$ 의 음극인가전류하에서 $1 \times 10^{-6}/\text{sec.}$ 의 일정변형속도하에서 SSRT 시험을 행하였다.

SSRT 실시 후 파괴된 시편의 파단면의 파괴도를 주사현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 분극 거동

Fig. 1은 550°C에서 템퍼링한 시편을 상온의 인조해수 + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L thiourea 용액에서 분극 실험한 결과이다. 전반적으로, 550~650°C 템퍼링 시편에 대해 자연부식전위는 대략 $-470 \sim -460 \text{ mV}$ (vs. SCE) 정도의 값을 보이며, 약 -1000 mV 에 이르기까지는 Tafel 영역을 나타내고 그 이하의 전위에서는 농도분극에 의해 대략 $5 \times 10^4 \mu\text{A/cm}^2$ 정도의 한계 전류밀도값을 가지는 것이 관찰된다.

분극 실험을 실시하기 전에 안정된 자연부식전위를 얻기 위해 각 시편을 약 10분동안 용액중에 침지하여 두었는데, 이때 얻어진 자연부식전위는 세 시편에 대해 모두 -425 mV (vs. SCE) 정도로,

Table 2. Effect of Applied Current Density on the Strain to Failure Ratio and Failure Stress of 550°C Tempered HY-130 Specimen at a Rate of $1 \times 10^{-6}/\text{sec.}$ in Syn. Sea Water + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L Thiourea at Room Temperature

Applied current density	Strain to failure ratio	Failure stress (ksi)	Fracture mode style
Open circuit	0.97	178	Ductile fracture
$-4 \mu\text{A/cm}^2$	0.99	170.27	Ductile fracture
$-40 \mu\text{A/cm}^2$	0.75	112.59	Ductile fracture
-0.4 mA/cm^2	0.24	106.09	Mode II
-4 mA/cm^2	0.11	52.71	Mode I
-8 mA/cm^2	0.065	31.94	Mode I
-16 mA/cm^2	0.063	25.46	Mode I
-40 mA/cm^2	0.064	28.11	mode I

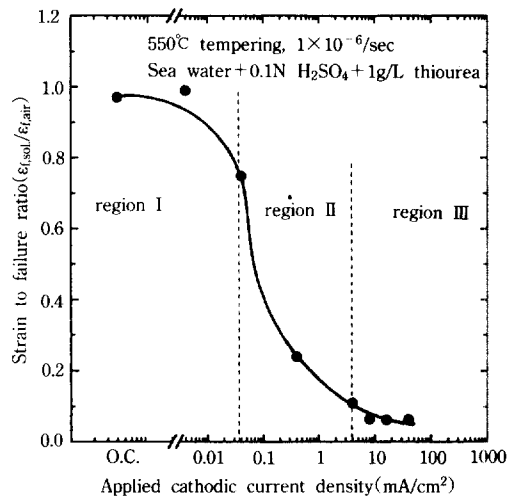


Fig. 2. Effect of applied current density on the strain to failure ratio of HY-130 steels deformed at a rate of $1 \times 10^{-6}/\text{sec.}$ in sea water + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L thiourea.

분극곡선에서 얻어진 값보다는 다소 높은 값을 나타내었다.

3.2 인가전류가 응력부식균열에 미치는 영향

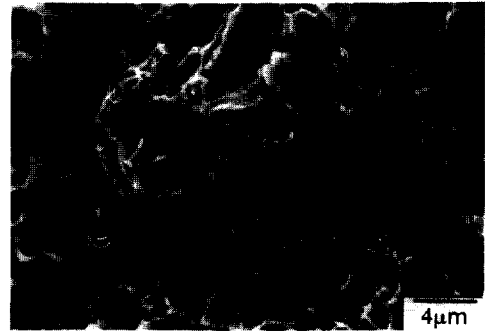
Table 2는 550°C에서 템퍼링한 시편을 상온의 인조해수 + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L thiourea 용액에서 한계전류밀도 이상의 값인 $-4 \mu\text{A/cm}^2 \sim -40 \text{ mA/}$

cm^2 범위의 인가전류와 자연부식전위하에서 SSRT 시험 결과를 보여준다. 각각 인가전류의 변화에 따른 파괴변형비, 파괴 응력 및 파괴모드거동을 나타내었다.

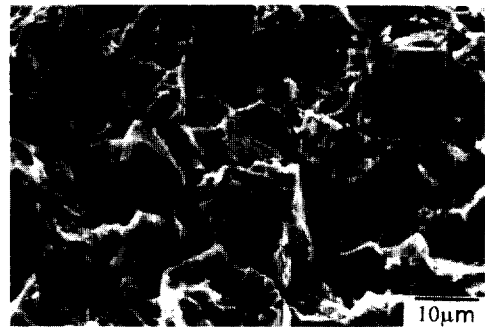
Fig. 2는 전류밀도의 변화에 따른 파괴변형비로 나타낸 수소취성민감도의 변화를 보여준다. 인가전류에 따른 응력부식 민감도의 변화거동을 크게 3개의 영역으로 나누어 볼 수 있는데, region I은 $-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상의 전류가 가해지는 영역으로, 0.7 이상의 높은 파괴변형비값을 가지므로 응력부식이 전혀 일어나지 않았음을 알 수 있다. region II는 $-4 \mu\text{A} \sim -4 \text{mA}/\text{cm}^2$ 의 인가전류가 가해지는 영역으로, 이때 음극 인가 전류가 증가함에 따라 파괴변형비는 급격히 감소하였다. $-4 \text{mA}/\text{cm}^2$ 이하의 인가전류 하에서는 0.1 정도의 낮은 파괴변형비가 일정하게 유지되는 영역이 나타나는데 이를 region III로 분류하였으며 심한 수소취성이 일어나는 영역이다. Region I에서는 약간의 음극 분극으로 인하여 핏트(pit)의 생성이 억제하여 SCC의 저항성을 증가시키고 동시에 수소발생으로 인한 취성도 미비하며, region II에서는 음극 전류밀도의 증가에 따라 금속표면에서 장입해 들어가는 수소의 양이 증가하므로 수소취성 민감도가 증가하는 경향을 보이며, region III에서는 이미 충분한 수소가 장입되어 심한 수소취성이 일어나므로 음극전류밀도의 증가가 별 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

Fig. 3은 각각 region I, region II 그리고 region III에 해당하는 $-4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $-0.4 \text{mA}/\text{cm}^2$, $-16 \text{mA}/\text{cm}^2$ 의 인가전류하에서 SSRT 후 파괴된 시편의 파단면에서 균열이 시작되는 부분의 파면을 나타낸다. $-4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 하(region I)에서는 MVC형태의 파괴모드를 보이고 있으며, $-0.4 \text{mA}/\text{cm}^2$ 의 인가전류하(region II)에서는 약간의 미세소성 혹은 찢어짐을 동반한 입계파괴형태를 나타내고, $-16 \text{mA}/\text{cm}^2$ 하(region III)에서는 완전한 취성입계파괴형태를 보이고 있다.

Fig. 4에 $-4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $-0.4 \text{mA}/\text{cm}^2$ 그리고 $-16 \text{mA}/\text{cm}^2$ 하에서 SSRT 시험 후 얻은 응력변형률 곡선을 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4로부터 각 시편에



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Fracture surfaces of HY-130 steels failed by SSRT in sea water + 0.1N H_2SO_4 + 1g/L thiourea at R.T. under applied current. (a) $-4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (b) $-0.4 \text{mA}/\text{cm}^2$ (c) $-16 \text{mA}/\text{cm}^2$.

대해 Ashby의 파괴기구를 할당하여 보면, 각각 연성파괴, mode II 취성파괴 그리고 mode I 취성파괴에 해당하는 응력-변형률 곡선을 나타낼 수 있다.

대체로, 자연부식전위에서 $-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지의 인

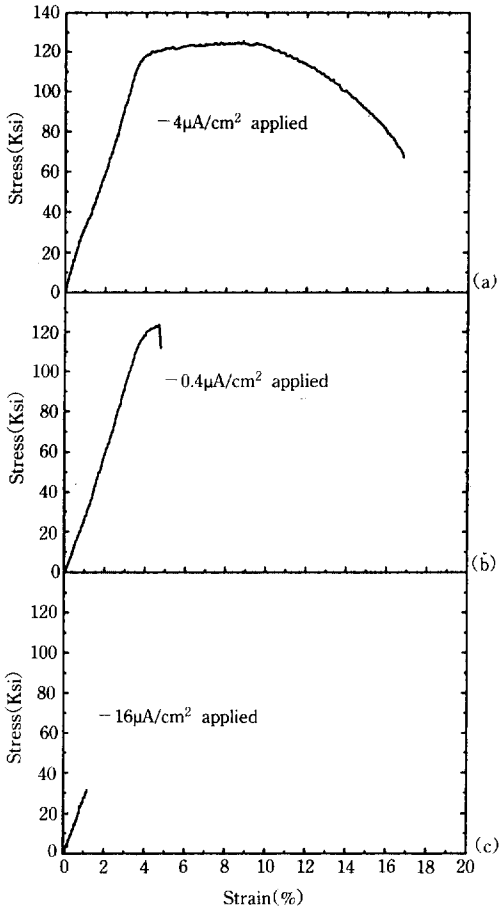


Fig. 4. Stress-strain curves of HY-130 steels deformed at a rate of 1×10^{-6} /sec. in sea water + 0.1N H_2SO_4 + 1g/L thiourea at R.T. under applied current. (a) $-4 \mu A/cm^2$ (b) $-0.4 mA/cm^2$ (c) $-16 mA/cm^2$.

가전류를 갖는 region I에서는 연성파괴 mode를 보이며, $-40 \mu A/cm^2 \sim -4 mA/cm^2$ 인가전류 범위인 region II에서는 미세소성에 의해 균열이 생성, 파괴하는 mode II 혹은 mode III 취성파괴를 나타내며, $-4 mA/cm^2 \sim -40 mA/cm^2$ 의 인가전류하인 region III에서는 소성을 거의 동반하지 않는 mode I 취성파괴를 나타내었다.

시험 후 파괴된 시편의 파단면을 살펴보면 실제로 구역에 따라 여러가지 다른 파괴모드가 동시에 관찰된다. 일반적으로 일정 변형하에서 실시되는 WOL

시험은 균열이 성장함에 따라 응력확대계수가 감소하고, 일정한 응력하에서 실시되는 CB 시험에서는 균열의 성장에 따라 응력확대계수가 증가하게 되는데, 본 시험에서 사용된 SSRT 시험의 경우 시편에 가해지는 응력이 점차로 증가되는 조건이므로 균열의 성장에 따라 응력확대계수가 더욱 더 증가되는 경향을 나타낼 것으로 사료된다. 따라서 균열이 성장함에 따른 응력확대계수의 증가로 인한 파괴모드의 변화가 예상된다. 응력이 가해짐에 따라 MnS와 같은 2차상이 기지와 분리되면서 형성되는 미세균열^{12~16)}에 가해지는 응력확대계수값이 증가하고, 이 값이 특정한 수소농도에 대해 임계치에 도달되면 균열이 전파되기 시작한다. 균열의 전파가 계속됨에 따라 응력확대계수가 더욱 증가하므로 파괴모드는 취성 임계파괴나 벽개파괴에서 점차로 미세소성을 동반하는 파괴양상을 보이다가 최종적으로는 MVC에 의한 파괴모드를 나타낼 것으로 예상된다. 이러한 예측은, Pyun 등에 의한 이론적인 고찰로부터 제안된 수소의 fugacity 증가에 따른 임계 응력확대

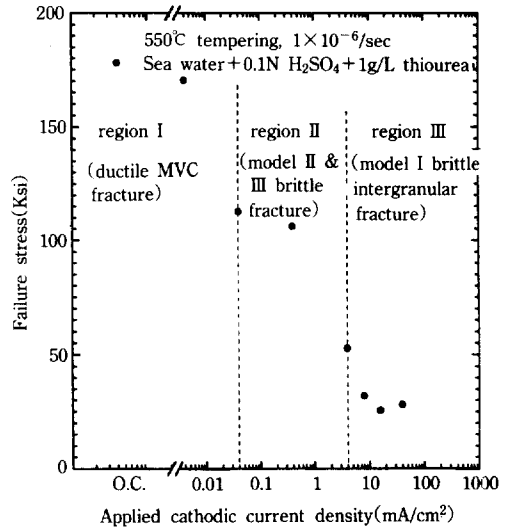


Fig. 5. Effect of applied current density on the failure stress of HY-130 steels deformed at a rate of 1×10^{-6} /sec. in sea water + 0.1N H_2SO_4 + 1g/L thiourea.

계수값의 변화와 그에 따른 파괴모드의 변화양상^{9, 10}과도 일치한다. 이를 확인하기 위해, Fig. 2의 결과에서 파괴변형비 대신 재료가 파괴되는 순간의 진응력, 즉 파괴응력의 변화를 인가전류의 변화에 따라 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 응력확대계수 K 는 응력과 균열의 크기의 제곱근의 곱에 비례하며, 수소의 fugacity는 음극인가전류의 크기에 비례한다. SSRT 시험에서는 응력이 어느 특정한 값에 도달되어 균열이 전파하기 시작하면, 그 이후에는 매우 빠른 속도로 파괴가 일어날 것으로 예상된다. 본 연구에서 측정된 파괴응력은 균열성장 초기의 파괴응력에 해당하므로 임계응력확대계수와 직접적인 상관관계를 가질 것으로 사료되는데, 이는 균열성장초기에 대부분의 균열의 크기는 입자의 크기(grain size)정도일 것으로 생각되기 때문이다. 균열의 성장에 따라 파괴모드가 보다 연성인 모드로 바뀌므로, 균열이 처음 성장하는 부분에서 나타나는 파괴모드는 그 시편의 파단면에서 관찰되는 파괴모드 중 수소취성의 영향을 가장 심하게 받아 형성된 파괴모드이며, 이는 곧 해당 시편에 대한 임계응력확대계수하에서 나타나는 파괴모드와 동일하다고

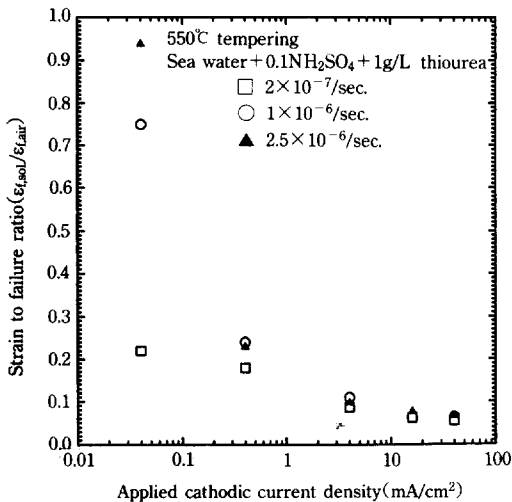


Fig. 6. Strain rate effect on the strain to failure ratio of HY-130 steels in sea water + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L thiourea at R.T.

할 수 있다. 이상에서 나타난 파괴변형비의 변화와 파괴 거동의 mode 변화로부터 region I과 region II의 경계인 $-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 부근에서 MVC에서 임계 파괴로의 파괴모드전이가 이루어지는 것으로 생각할 수 있으며, 대략 이 전류부근에서는 균열의 전파가 시작되는 지역의 파괴모드가 찢어짐이나 의사벽개(Quasi Cleavage) 혹은 미세소성에 의한 임계파괴와 같은 전이모드로서 나타날 것을 예상할 수 있으며, 이는 Fig. 3을 통해 확인할 수 있었다.

3.3 변형속도가 응력부식균열에 미치는 영향

Fig. 6은 550°C에서 템퍼링한 시편을 상온의 인조해수 + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L thiourea 용액에서 $-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim -40 \text{mA}/\text{cm}^2$ 범위의 인가전류하에서 각각 2×10^{-7} , 1×10^{-6} 그리고 $2.5 \times 10^{-6}/\text{sec}$ 의 변형속도로 SSRT 시험을 실시한 결과를 보여준다. $-4 \sim -40 \text{mA}/\text{cm}^2$ 의 인가전류범위에서 파괴변형비는 변형속도에 거의 영향을 받지 않으며, $-0.4 \text{mA}/\text{cm}^2$ 에서는 약간의 차이를 보이다가 $-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류하에서는 변형속도에 따라 큰 차이를 나타내고 있다. 일반적으로 변형속도가 아주 느린 범위를 제외하고는,^{13,17} SSRT에서 변형속도에 따라 응력부식균열저항성이 다르게 나타나는데, 그러한 이유는 균열성장이 금속내부의 특정 취약지역으로의 수소의 이동에 의해 제어되기 때문인 것으로 알려져있다.^{4,18~21} 본 연구에서와 같이 외부에서 수소를 공급하는 경우에는, 특히 수소의 확산이 균열의 성장에 율속제어단계로 작용된다. 그러나 $-4 \sim -40 \text{mA}/\text{cm}^2$ 의 인가전류범위에서는 표면에서 금속내부로 공급되는 수소의 양이 충분히 크기 때문에 표면으로부터 금속내부에 이르기까지 수소농도가 매우 커지게 되므로, 변형속도에 관계없이 sulfide와 같은 취약지역으로의 수소의 확산이 짧은 시간만에 이루어진다. 따라서 이러한 조건에서는 변형속도의 영향이 아주 작아질 것으로 생각된다. 반면 $-40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 인가전류하에서는 표면에서의 수소의 공급량이 작아지므로, 수소의 확산에 의한 영향으로 변형속도에 대한 차이가 나타난다. 이와 같이 수소농도가 작은 장입조건에서 변형속도에 대해 상당히 큰 응력부식균열 저항성이 차이를 보이는

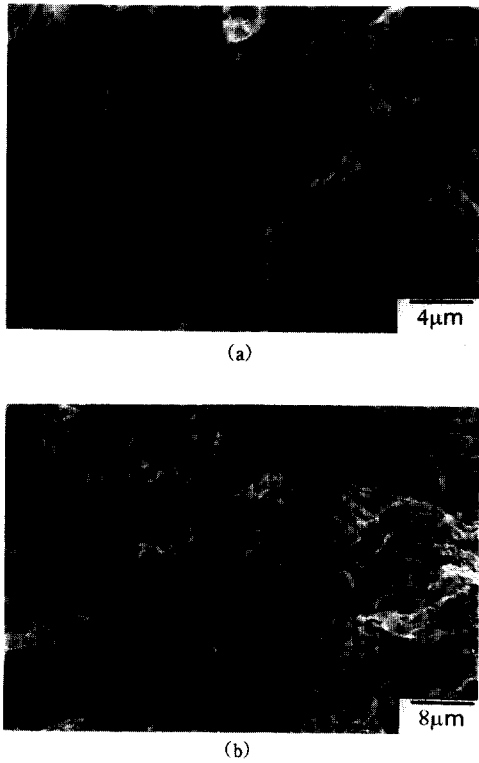


Fig. 7. Fracture surfaces of HY-130 steels failed by SSRT in sea water+0.1N H₂SO₄+1g/L thiourea at R.T. under -0.4 mA/cm². (a) 2×10⁻⁷/sec. (b) 2.5×10⁻⁶/sec.

또 다른 이유는 소성변형에 의한 전위의 생성과 이동이 응력부식균열에 영향을 주기 때문이다.^{22~24)} 소성변형이 일어날때, 새로 생성되는 전위는 수소 이동 시 트랩으로 작용하는 반면 mobile 전위는 수소의 이동을 촉진시킨다. 느린 변형속도하에서는 표면에서 새로 생성된 전위들이 수소를 충분히 포함한 후 금속내부로 이동하게 되는 반면, 변형속도가 빠른 경우는 전위들이 수소를 거의 함유하지 않게 되므로 수소의 이동은 상대적으로 매우 느려진다. 이러한 이유로 변형속도에 따라 금속내부로의 수소의 이동속도가 큰 차이를 보이게 되므로 응력부식 균열민감도가 상당한 차이를 보이게 되는 것으로 생각된다.

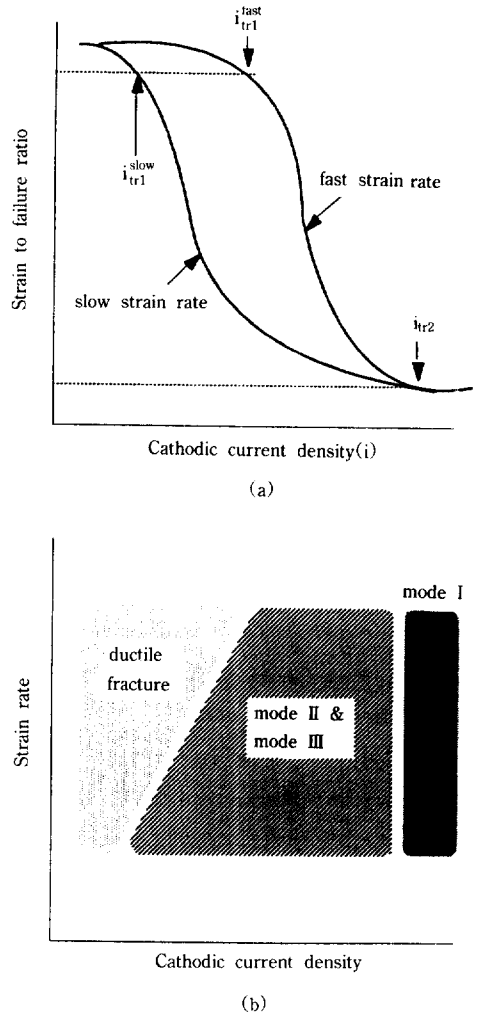


Fig. 8. A Schematic fracture mechanism map as function of strain rate and cathodic current density for HY-130 steel when it is strained at constant strain rates during cathodic charging. i_{tr1} : transition current from ductile to mode II & mode III, i_{tr2} : transition current from mode II & mode III to mode I.

Fig. 7은 550℃에서 템퍼링한 시편을 -0.4 mA/cm²의 인가전류하에서 각각 2×10⁻⁷/sec. 그리고 2.5×10⁻⁶/sec.의 변형속도로 SSRT 시험 후 파괴된 시편의 파단면을 보여준다. 모두 다 입계파괴의

형태를 보이고 있지만, $2 \times 10^{-7}/\text{sec.}$ 에서 파괴된 시편이 보다 더 취성임계파괴(brittle intergranular fracture)에 가까운 파괴 형태를 보임을 확인할 수 있었다.

이상의 결과와 3.2의 결과를 바탕으로 매우 작은 음극인가전류에 이르기까지의 변형속도의 차이에 따른 파괴변형비의 변화를 추론하면, Fig. 8의 (a)와 같은 결과를 얻을 수 있다. 변형속도가 증가함에 따라 region I(연성파괴영역)에서 region II(mode II와 mode III에 의한 혼합파괴 영역)으로 전이되는 음극인가 전류값이 더욱 증가함을 알 수 있으며, 반면, region II에서 region III(mode I에 의한 파괴)로의 전이를 나타내는 음극인가전류값에는 거의 변화가 없다. 따라서, 이를 바탕으로 변형속도와 인가전류의 변화에 따른 mode I, II, III 취성파괴 및 연성파괴 영역의 변화를 추론하여, Fig. 8(b)와 같은 간단한 fracture map을 얻을 수 있다. 이때, 변형속도가 증가함에 따라 전체적으로 연성파괴 영역이 증가하며, mode II와 mode III에 의한 취성파괴영역이 감소함을 알 수 있다.

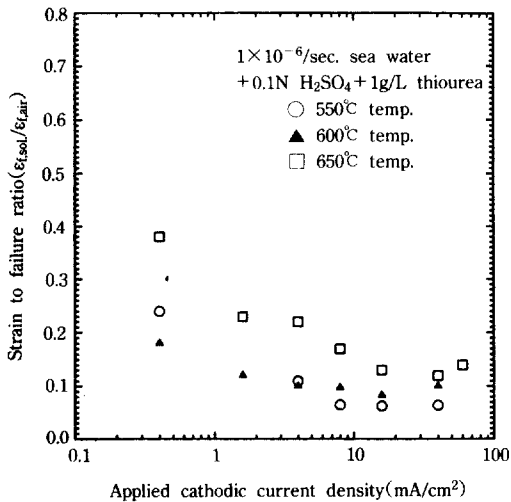


Fig. 9. Effect of tempering treatment on the strain to failure ratio of HY-130 steels deformed at a rate of $1 \times 10^{-6}/\text{sec.}$ in sea water + 0.1N H₂SO₄ + 1g/L thiourea at R.T.

3.4 템퍼링 처리가 응력부식균열에 미치는 영향
일반적으로 템퍼링온도가 증가하면, 템퍼링된 시편의 전위밀도는 감소하는 반면 석출물의 밀도는 증가한다. 550, 600 그리고 650°C 템퍼링 시편에 대해 항복강도는 각각 137, 138, 133ksi로서 650°C 템퍼링한 시편의 경우 다른 템퍼링한 시편에 비해 항복강도가 약 5ksi 정도 낮은 것으로 나타났다.

Fig. 9은 550~650°C에서 템퍼링한 시편을 인산화수+0.1N H₂SO₄+1g/L thiourea 용액에서, -0.4 mA/cm²~-60 mA/cm²의 인가전류하에서 SSRT 시험한 결과이다.

650°C에서 템퍼링한 재료가 550°C 혹은 600°C에서 템퍼링한 시편에 비해 다소 높은 파괴변형비를 가짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 먼저 각 시편의 임계응력확대계수(K_{th})가 템퍼링온도에 따라 달라지기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 9의 결과로부터 650°C에서 템퍼링한 시편이 550°C나 600°C에서 템퍼링 처리한 시편보다 높은 K_{th}값을 가지는 것으로 생각할 수 있는데, 일반적으로 항복강도가 증가하면 K_{th}가 감소하는 것으로 알려져 있으며,²⁵⁾ 따라서 이러한 결과는 650°C에서 템퍼링한 시편이 550°C나 600°C에서 템퍼링한 시편에 비해 약 5ksi정도 낮은 항복강도를 가지기 때문인 것으로 사료된다.

균열선단에서의 소성 영역의 크기(γ_v)는 일반적으로 $K^2/(2\pi\sigma_y^2)$ 으로 나타내어지므로 항복강도(σ_y)의 감소에 따라 소성영역의 크기가 증가하게 되며, 따라서 보다 연성인 파괴를 보인다. 그러나 이러한 K_{th}의 감소를 단순히 항복강도만의 함수로 생각할 수는 없으며, 이는 일반적으로 강도를 높이는데 필요한 미세구조가 수소취성에 민감한 구조이기 때문인 것으로 생각되는데, 템퍼링되지 않은 마르텐사이트 구조나 조대한 입자크기 등이 응력부식 저항성을 떨어뜨리는 것으로 보고된 바 있다.^{2,8,17)} 그러나, 본 연구에서 사용된 세 종류의 시편은 기본적으로 tempered 마르텐사이트 구조를 가지므로 항복강도감소의 따른 임계응력확대계수의 증가가 어느 정도 타당한 설명이 될 수 있다.

템퍼링온도에 따른 이러한 수소취성 민감도차이를 일으키는 또다른 요인은 템퍼링 온도에 따르는

전위밀도와 카바이드와 같은 석출물의 밀도변화에 있는 것으로 생각된다. 650°C 템퍼링 시편에서 수소 확산의 트랩^{5,26~29)}으로 작용하는 석출물의 밀도가 높기 때문에 보다 높은 응력부식저항성을 보이는 것으로 생각된다. 템퍼링 온도의 증가에 따라 석출물의 밀도가 증가하므로 이에 따른 수소 트랩 장소의 증가로 인해 전체적으로 수소확산이 감소하게 되며, 이러한 수소확산의 감소는 수소가 어느 특정지역에 집중되는 것을 지연시켜 준다. 따라서 이러한 수소 확산속도의 감소로 인해 전체적인 수소취성민감도는 감소하게 된다.

-8 mA/cm²하에서 SSRT 시험한 550, 600 그리고 650°C 템퍼링 시편은 각각 0.065, 0.097 그리고 0.17의 파괴변형비를 갖는데 이때 각 시편의 파단면은 모두 기본적으로 입계파괴형태를 보이고 있지만, 550이나 600°C 템퍼링한 시편에 비해 650°C에서 템퍼링한 시편은 상당히 많은 미세소성 혹은 찢어짐을 동반한 파괴를 보여주고 있다. 따라서 650°C에서 템퍼링한 시편이 보다 높은 응력확대계수하에서 파괴가 일어났음을 알 수 있고 수소취성에 대해 높은 저항성을 가짐을 확인할 수 있다.

템퍼링 온도가 재료의 파괴 특성에 미치는 영향을 좀더 고찰하기 위해 다른 템퍼링 온도를 갖지만 비슷한 파괴변형비를 갖는 시편의 파단면을 비교해 보았다. 650°C에서 템퍼링한 시편을 -1.6 mA/cm²



Fig. 10. Fracture surfaces of 650°C tempered HY-130 steels failed by SSRT in sea water+0.1N H₂SO₄+1g/L thiourea under -1.6 mA/cm².

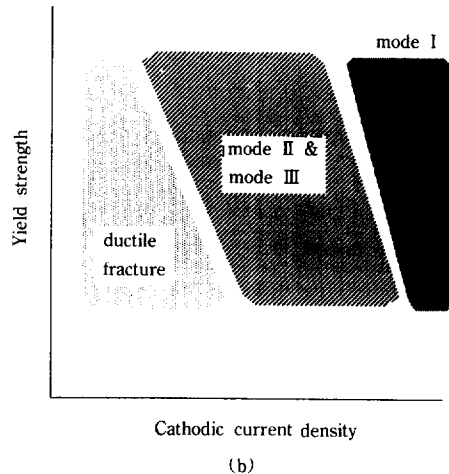
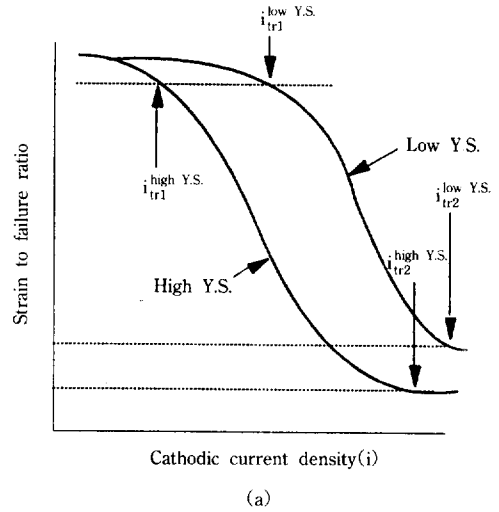


Fig. 11. A Schematic fracture mechanism map as function of Y.S. and cathodic current density for HY-130 steel when it is strained at constant strain rate during cathodic charging. i_{tr1} : transition current from ductile to mode II & mode III. i_{tr2} : transition current from mode II & mode III to mode I.

의 인가전류하에서 SSRT 시험을 행한 후 측정된 파괴변형비와 550°C에서 템퍼링한 시편을 -0.4 mA/cm²의 인가전류하에서 SSRT 시험한 후 측정된 파괴변형비는 각각 0.23 그리고 0.24으로 거의 비슷한 값을 갖는다. Fig. 10에는 650°C에서 템퍼링한 시편을 -1.6 mA/cm²의 인가전류하에서 SSRT 시

험한 후 파괴된 시편의 파단면을 보여주고 있다. 이를 -0.4 mA/cm^2 의 인가전류하에서 시험한 550°C 템퍼링 시편의 파단면(Fig. 3(b))과 비교해 보면, 650°C 템퍼링 시편의 파단면이 보다 많은 미세소성을 동반한 파괴모드를 가짐을 알 수 있다. 650°C 템퍼링 시편이 보다 낮은 항복강도를 가지므로 보다 낮은 응력하에서 항복을 일으키며, 따라서 보다 연성적인 파괴(ductile fracture)를 보이는 것으로 생각된다.

전체적으로 살펴보면, 파괴변형비가 감소함에 따라, 즉 수소취성 민감도가 증가함에 따라 파괴모드는 MVC→TTS(tearing topography surface)→미세소성을 동반한 입계파괴 혹은 의사 벽개파괴→취성적인 입계파괴의 순으로 변해감을 알 수 있었다. TTS나 미세소성을 동반한 입계파괴의 경우 수소취성 민감도의 감소함에 따라 보다 많은 미세소성을 가지는 파괴모드를 보여주었다.

거시적으로 볼때, 템퍼링 온도는 탄화물의 크기와 분포, 그리고 전위구조 등의 미세구조를 결정하고 결과적으로 합금의 항복강도를 결정하므로 본 연구에서는, 수소취성 민감도에 미치는 템퍼링 처리의 영향은 주로 항복강도의 변화 때문인 것으로 생각하여, Fig. 11에 나타난 바와 같이 음극인가전류 및 항복강도 사이의 fracture mechanism map을 제안하였다. Fig. 11(a)는 항복강도의 변화에 따라 예상되는, 음극전류 밀도의 변화에 따른 파괴변형비의 변화를 나타내었다. 항복강도가 감소함에 따라 region I(연성파괴영역)에서 region II(mode II와 III의 혼합파괴 영역)로의 전이를 나타내는 음극전류밀도가 증가하며, 또한 region II에서 region III(mode I영역)로의 전이가 일어나는 음극전류밀도도 증가함을 알 수 있다. 이로부터 Fig. 11(b)와 같은 map을 추론하였는데, 항복강도가 감소함에 따라 연성파괴 영역이 증가하며, 동시에 mode I 취성파괴 영역은 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

황산과 thiourea가 포함된 인조해수 분위기에서 SSRT를 실시하여 HY-130강의 수소취성에 의한 파

괴특성에 미치는 인가전류, 변형속도 및 템퍼링 처리의 영향을 평가하고, 이들 변수가 fracture mechanism map에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음극인가전류의 증가에 따른 HY-130강의 응력부식민감도의 변화는 음극인가전류의 증가에 따라 수소취성이 일어나지 않는 영역(region I), 수소취성민감도가 급격히 증가하는 영역(region II) 그리고 심한 수소취성이 일어나는 영역(region III)을 나타내었다.

2. Region I에서는 MVC의 의한 연성파괴를 나타내었으며, region II에서는 mode II와 mode III의 혼합 파괴형태를 나타내었으며, 이때 파단면은 찢어짐 및 미세소성에 의한 취성파괴를 나타내었고, region III에서는 mode I에 의한 취성파괴를 보였으며, 이때 파단면은 취성 입계파괴를 나타내었다.

3. SSRT시 변형속도가 증가함에 따라 fracture mechanism map 상에서 region I이 증가하고 region II는 감소하는 반면, region III은 일정하였다.

4. 항복강도가 감소함에 따라 fracture mechanism map상에서 region I이 증가하고, 동시에 region III가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. K. D. Challenger and B. J. Mason, Weld. J., Feb., 39-s (1984).
2. F. W. Fraser and E. A. Metzbower, Weld. J., Apr., 112-s (1982).
3. W. F. Savage, E. F. Nippes, and E. I. Husa, Weld. J., Aug., 233-s (1982).
4. K. D. Challenger, R. B. Brucker, W. M. Elger, and M. J. Sorek, Weld. J., Aug., 254-s (1984).
5. R. Kerr, F. Solana, I. M. Bernstein, and A. W. Thompson, Met. Trans., 18A, 1011, 1987.
6. C. Chen, A. W. Thompson, and I. M. Bernstein, Met. Trans., vol. 11A, 1723 (1980).
7. C. T. Fujii, Met. Trans., 12A, 1099 (1981).
8. F. Solana, C. Takamadate, I. M. Bernstein, and

- A. W. Thompson, *Met. Trans.*, **18A**, 1023 (1987).
9. Jong-Kyo Choi and Su-Il Pyun, *Journal of Material Science*, vol. 25, 246 (1990).
10. Su-Il Pyun and Hyo-Keun Lee, *Met. Trans.*, **21 A**, 2577 (1990).
11. C. Gandhi and M. F. Ashby, *Acta Metall.*, **27**, 1565 (1979).
12. H. Cialone and R. J. Asaro, *Met. Trans.*, **10A**, 367 (1979).
13. J. R. Scully and P. J. Moran, *Corrosion*, **44**, 176 (1988).
14. K. Van Gelder, M. J. J. Simon Thomas, and C. J. Kroese, *Corrosion*, **42**, 37 (1986).
15. A. A. B. Sugden and H. K. D. H. Bhadeshia, *Met. Trans.*, **19A**, 669 (1988).
16. Makio Iino, *Met. Trans.*, **10A**, 1691 (1979).
17. J. Toribio and M. Elices, *Corrosion Science*, **33**, 1387 (1992).
18. T. P. Perng and C. J. Altstetter, *Met. Trans.*, **18A**, 123 (1987).
19. D. D. Macdonald and H. H. Chung, *Corrosion*, **41**, 151 (1985).
20. T. V. Venkatasubramanian and T. J. Baker, *Met. Trans.*, **14A**, 1921 (1983).
21. J. F. Lessar and W. W. Gerberich, *Met. Trans.*, **7A**, 953 (1976).
22. M. Hashimoto and R. M. Latanision, *Met. Trans.*, **19A**, 2789 (1988).
23. M. Hashimoto and R. M. Latanision, *Met. Trans.*, **19A**, 2799 (1988).
24. M. R. Louthan, Jr., G. R. Caskey, Jr., J. A. Donovan and D. E. Rawl. Jr., *Material Sci. & Eng.*, **10**, 289 (1972).
25. G. Sandoz, *Met. Trans.*, **3**, 1169 (1972).
26. Bruce D. Craig and George Krauss, *Met. Trans.*, **11A**, 1799 (1980).
27. K. Shinozaki, X. Wang and T. H. North, *Met. Trans.*, **21A**, 1287 (1990).
28. "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, A Troiano Festschrift", p 20, R. Gibala and R. F. Hehemann, ASM, Ohio, U.S. A., 1984.
29. S. X. Xie and J. P. Hirth, *Corrosion*, **38**, 487 (1982).