

HY-130강의 응력부식균열에 미치는 인가전위와 미세구조의 영향

김준식* · 권혁상* · 김규영** · 이성근*** · 심인옥**** · 김영우****

* 한국과학기술원 재료공학과, ** 포항공과대학 재료금속공학과

*** 동아대학교 금속공학과, **** 국방과학연구소

Effects of Applied Potential and Microstructure on the Stress Corrosion Cracking of HY-130 Steels

Joon-Shick Kim*, Hyuk-Sang Kwon*, Kyou-Young Kim**,

Sung-Keun Lee***, In-Ok Sim****, 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 tempering treatment and applied potential on the susceptibility to stress corrosion cracking(SCC) of base and weld metals of HY-130 steel were measured under condition of straining at constant rate in synthetic sea water with or without 1 N H₂SO₄+ 1 g/L thiourea. The base metals tempered for 1 hour at 500 to 650 °C, though they have similar yield strengths of 133~138 ksi, exhibited large differences in the susceptibilities between the samples, showing the maximum susceptibility at 550 °C, and then the susceptibility decreases with increasing the tempering temperature in acidified synthetic sea water. For weld, susceptibility increases with decreasing the applied potentials up to -0.8 V(vs. SCE) below which the susceptibility became almost constant. This is presumably due to the fact that the rate controlling factor for crack propagation is changed from hydrogen absorption reaction to hydrogen diffusion at potential(-0.8 V(vs. SCE)). In synthetic sea water the weld was immune to SCC at potentials noble to -0.8 V(vs. SCE) but below this potential, the cracking susceptibility of the weld increased with applied potential up to -1.2 V(vs. SCE). With the degree of susceptibility to SCC, fracture morphology of HY-130 steel changed from the microvoid coalescence to tearing topography surface and eventually to the brittle intergranular fracture.

1. 서 론

HY-130강은 잠수함이나 심해 탐사선 등에 사용

되는 구조용 재료로서 높은 수압에서 견딜 수 있는 강도와 충분한 저온 인성 그리고 우수한 내식성이 요구된다. 그리고 잠수함과 같은 심해구조물은 용

접으로 몸체 부분을 제작하므로 재료의 용접성이 우수하여야 하고 용접부위가 응력부식 및 부식피로에 대해 우수한 저항성을 가져야 한다.

해수에서의 HY-130강과 같은 고장력강의 응력부식은 핏팅(pitting)과 같은 국부부식이 균열로 발전하는 균열유도과정(crack initiation process)과 균열이 성장하여 파괴되는 균열전파과정(crack propagation process)으로 구분된다. 일반적으로 해수분위에서 고장력강의 응력부식균열의 성장은 수소취성이론으로 잘 설명이 된다.¹⁾ 금속의 표면에서 수소환원이 일어날 때, 일부 수소가 금속내부로 침투하여 균열선단 앞부분의 3축 인장응력 지역으로 확산해 들어가 그 지역의 수소 농도가 임계치를 넘어서게 되면 재료의 결합력을 약화시켜 취성 균열을 유발시키는 것으로 알려져 있다.²⁾ 이때 수소취성에 의한 파괴는 크게 수소가 재료 표면으로 부터 침투해 들어가는 수소장입과정과 침입된 수소가 재료의 3축인장응력 지역으로 확산해 들어가는 확산과정으로 나누어 생각할 수 있다.

고장력강의 용접부의 SCC민감도는 용접공정에 따른 재료의 미세조직 변화와 관련되고, 특히 수소취성과 관련하여서는 미세조직의 변화에 따른 수소의 trap site의 변화 및 수소 확산 경로의 변화 등과 관련된다. 이때 용접된 재료의 어느 부위에서 수소에 의한 파괴가 발생할 것인가는 각 부위에 대해 균열을 유발시키기 위해 필요한 임계 수소 농도와 관련지어 설명될 수 있는데, 수소 장입량이 적은 경우는 열 영향부가 수소 장입량이 많은 경우는 용접부위가 각각 수소취성에 가장 민감한 것으로 보고된 바 있다.^{3,4)}

Precracked 시편을 사용하는 WOL(wedge opening loading) 시험 등에서 얻어진 $K_{I,SCC}$ 값이나 균열전파속도 등은 재료의 균열전파에 대한 저항성을 잘 나타내지만 균열유도공정에 대한 정보는 제공하지 못한다. Chen 등⁵⁾이 WOL test나 Cantilever Bend test 등을 실시한 결과에 따르면 HY-130강은 아주 미세한 크기의 입자구조를 갖는 경우 SCC에 대한 저항성이 매우 우수한 반면, 템퍼링처리를 하지

않은 조직이나 쌍정 마르텐사이트구조를 갖게 되면 SCC에 매우 취약하게 된다고 보고한 바 있다. Fujii⁶⁾는 HY-130강의 용접부에 인가전위를 가하면서 Cantilever test한 결과 음극 인가전위의 증가가 $K_{I,SCC}$ 값을 감소시킨다고 발표하였다. 그런데 위의 결과를 포함한 대부분의 연구결과는 precracked 시편을 사용하여 나온 결과이며 응력부식균열에 있어서 균열의 전파에 대한 경향만을 보여주고 있다. 평활한 인장시편을 사용한 SSRT 실험은 균열의 유도에서 전파에 이르는 전과정에 대한 응력부식저항성을 측정할 수 있는 장점이 있으나 아직까지 HY-130강에 대한 SSRT의 결과는 거의 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 평활한 시편을 사용한 SSRT 실험을 통해 해수 분위기에서 HY-130강의 응력부식 균열 저항성에 미치는 템퍼링 온도, 인가 전위 등의 영향을 측정하여 최적의 템퍼링 온도와 인가전위를 설정하고 파괴모드 관찰을 통해 수소취성기구를 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편 준비

본 연구에 사용된 HY-130강의 모재부는 포함제철로부터 600 °C 템퍼링된 10 mm판재(as-received)로 받았으며, 용접시편은 25.4 mm두께의 판재를 TIME(transferred ionized molten energy) process 용접한 상태로 받았다.

템퍼링이 기계적 성질 및 응력부식에 미치는 영향을 알아보기 위하여 as-received 시편을 900 °C에서 2시간 오스테나이트화 어닐링 후 물에 급냉한 후 각각 500, 550, 600, 650 °C에서 1시간 템퍼링 처리하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용된 HY-130강의 조성을 나타내었다.

템퍼링한 모재 시편을 압연방향에 평행하게 절단하여 SSRT용 인장 시편을 제작하였으며, 용접부 판재는 용접시의 root pass부가 인장부 gage section의 중앙부에 오도록 SSRT 인장 시편을 제작하

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

였다. Fig. 1에 각각 모재부 및 용접부 SSRT시편의 규격을 나타내었다.

2.2 분극시험과 응력부식 실험

분극시험은 ASTM G5에 명시된 1 L 용량의 multi-neck flask에 작동전극은 as-received 시편을, 대전극으로는 백금전극을 그리고 기준전극은 포화칼로멜 전극을 장착하여 측정하였다. 이때 EG&G사의 model 273 potentiostat를 이용하여 상온의 인조해수 + 1 N H₂SO₄ + 1 g/L thiourea 및 순수한 인조해수에서 0.5 mV/s의 주사속도로 전위를 변화시키면서 분극 실험을 행하였다. 본 연구에서 사용된 인조해수는 ASTM D1141에 따라 제조하였다.

Cortest사의 CERT기를 사용하여 일정한 변형 속도(strain rate)로 시편을 인장하여 파괴변형비(ϵ_f , $\epsilon_{f, \text{sol.}}/\epsilon_{f, \text{air}}$: 공기중에서의 파괴변형률에 대한 용액중에서의 파괴변형률의 비)를 비교하여 응력부식 민감도를 평가하였고 Fig. 2에 모식도를 나타내었다. SSRT에서 받은 정보를 차트 기록기로 받아서 분석하였고, 전위를 인가하기 위하여 Hokuto Denko

사의 Potentiostat HA-303을 사용하였으며, 이때 기준전극은 포화칼로멜 전극을 대전극은 백금 전극을 사용하였다.

템퍼링이 응력부식민감도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 상온의 인조해수 + 1 N H₂SO₄ + 1 g/L thiourea 용액에서 500~650 °C 온도 범위에서 템퍼링 처리한 모재부 시편에 대해 -1.0 V(vs. SCE)의 인가 전위하에서 2×10^{-6} /s의 변형 속도(strain rate)로 실험하였으며, 용액조건의 변화를 방지하기 위해 용액을 순환시켜 주었다.

인가전위가 용접부의 응력부식에 미치는 영향을 알아보기 위해 상온의 인조해수 + 1 N H₂SO₄ + 1 g/L thiourea와 순수한 인조해수에서 1×10^{-6} /s의 변형 속도로 SSRT를 행하였으며 용액조성을 일정하게 하기 위해 용액을 순환시켜 주었다.

인조해수 + 1 N H₂SO₄ + 1 g/L thiourea 용액에서는 -0.6~-1.5 V(vs. SCE)의 인가전위를 가한 경우와 자연 부식상태에 대하여 실험하였고, 인조

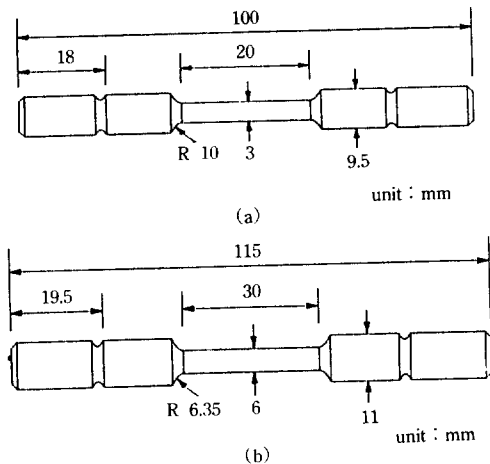


Fig. 1. Specification of SSRT specimens of HY-130 steel. (a) base metal (b) weld metal

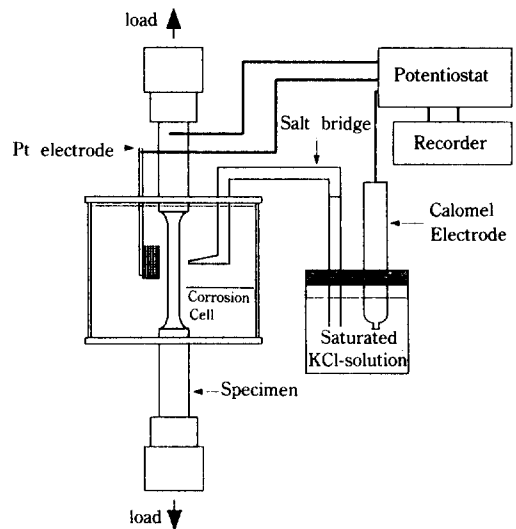


Fig. 2. Apparatus used for slow strain rate test.

해수에 대해서는 $-0.6 \sim -1.2$ V(vs. SCE) 그리고 자연부식상태에서 SSRT를 행하였다. 본 논문에서 언급된 모든 전기화학전위는 포화 칼로멜 전극을 기준으로 측정된 값이다.

응력부식시험 후 각 파단면을 SEM을 통해 관찰하여 각 시편의 파괴모드를 조사하였다.

3. 실험 결과

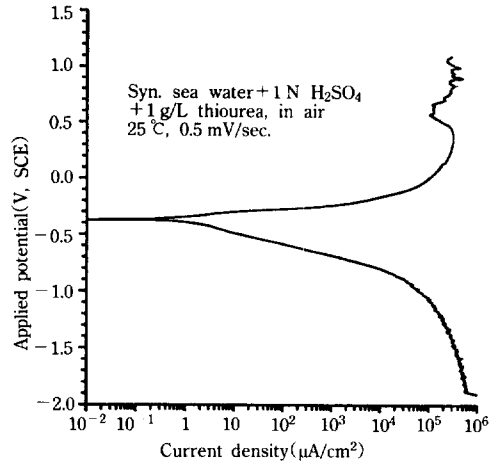
3.1 모재부 시편의 기계적 성질

Table 2에 템퍼링 처리가 모재부 시편의 기계적 성질에 미치는 영향을 나타내었다.

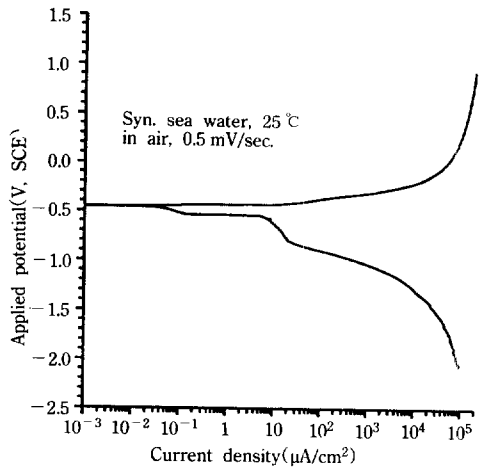
$500 \sim 650$ °C의 범위에서의 템퍼링시 항복 강도는 $133 \sim 138$ ksi로 큰 변화가 없으며, 연신율(elongation)도 $20 \sim 22\%$ 의 거의 일정한 값을 가진다. 항복강도가 거의 일정한 이유는 템퍼링 온도의 증가가 전위의 회복을 일으켜 전위밀도를 감소시키지만 동시에 그에 상응하는 석출물의 증가를 가져오기 때문에, 결과적으로 전위의 이동에 필요한 응력에는 큰 변화를 주지 않기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 분극 거동

Fig. 3의 (a)와 (b)는 각각 25 °C의 인조해수+ 1 N H_2SO_4 + 1 g/L thiourea 및 순수한 인조해수에서 HY-130 모재부 시편에 대한 분극 곡선을 보여준다. 황산과 thiourea가 첨가된 용액에서 HY-130강은 -400 mV 정도의 자연부식전위를 가지며 약 -800 mV 정도에 이르기까지 Tafel영역을 나타내고 그 이하의 전위에서는 농도분극에 의해 약 10^5 μA



(a)



(b)

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of as-received HY-130 steel at a scan rate of 0.5 mV/sec. at 25 °C in. (a) syn. sea water+ 1 N H_2SO_4 + 1 g/L thiourea solution (b) syn. sea water.

Table 2. Mechanical properties of HY-130 base metal specimens

Tempering treatment	Yield strength (ksi)	Tensile strength (ksi)	elongation (%)
500 °C/1h	136.5	148.5	20.0
550 °C/1h	137.3	146.1	22.0
600 °C/1h	138.0	145.8	22.0
650 °C/1h	133.0	143.7	23.0

/cm²의 한계 전류값을 나타낸다. 순수한 인조해수에서는 -570 mV의 자연부식전위를 나타내며 약 -1000 mV에 이르기까지 Tafel 영역을 가지고 약 10 $\mu A/cm^2$ 부근에서 잔류 산소의 환원에 의한 음극 분극영역이 나타나며 약 10^4 $\mu A/cm^2$ 에서 한계 전류 밀도를 가진다. 이때 수소환원의 평형전위 E_{H^+/H_2} 는 $E_{H^+/H_2}^0 - 0.059$ pH의 관계에 따라 변하므로

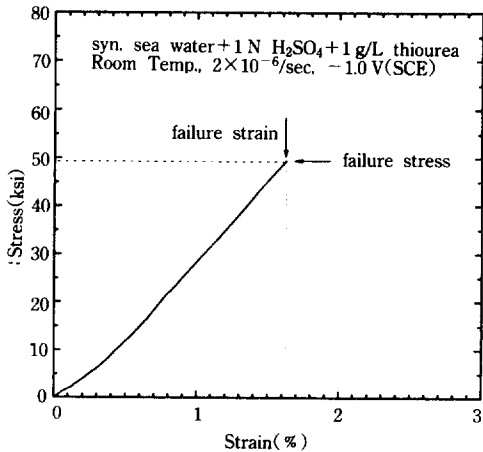


Fig. 4. Stress-strain curve of HY-130 weld metals deformed at a rate of 2×10^{-6} /sec. in syn. sea water + 1 N H_2SO_4 + 1 g/L thiourea solution at room temperature.

황산이 없는 경우에 수소환원에 의한 환원 반응 line은 음극방향으로 이동하게 되고 따라서 자연부식전위는 감소하게 된다.

3.3 템퍼링 온도가 HY-130강의 모재부의 응력 부식 민감도에 미치는 영향

Fig. 4에는 -1.0 V에서 HY-130강을 인조해수 + 1 N H_2SO_4 + 1 g/L의 thiourea 용액에서 SSRT 실험결과 얻어진 응력-변형률 곡선을 나타내고 있다. 이때 시편이 끊어진 순간의 변형률 및 응력을 각각 파괴변형률 파괴응력으로 정의하며, 공기중에서의 파괴변형률에 대한 용액중에서의 파괴변형률의 비, $\epsilon_{f, sol.}/\epsilon_{f, air}$ 를 파괴변형비로 정의한다.

500, 550, 600, 650 $^{\circ}C$ 에서 템퍼링한 모재부 시편들에 대해 인조해수 + 1 N H_2SO_4 + 1 g/L thiourea 용액, -1.0 V 인가전위하에서 SSRT 시험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

파괴변형비가 대체로 0.05~0.09로 매우 낮고, 파괴 응력이 38~79 ksi 정도의 낮은 값을 보이는데 이때 시편이 Fig. 4와 흡사하게 모두 탄성 한계내에서 파괴되는 심한 취성파괴를 보이므로 모든 시편에서 심한 응력 부식이 일어났음을 알 수 있다.

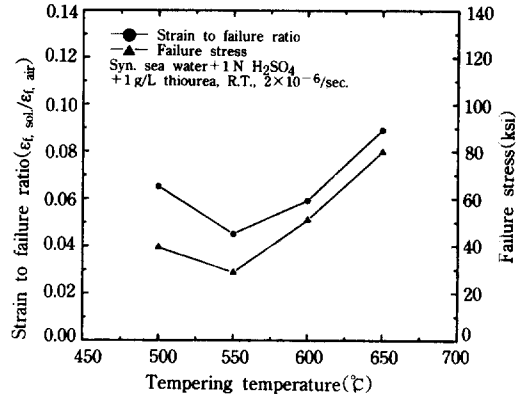


Fig. 5. Effect of tempering temperature on the strain to failure ratio and failure stress of HY-130 base metals deformed at a rate of 2×10^{-6} /sec. in syn. sea water + 1 N H_2SO_4 + 1 g/L thiourea solution under cathodic potential of $-1.0V$ (vs. SCE) at room temperature.

이는 시험조건이 상당히 심한 수소 장입 분위기였기 때문인 것으로 생각된다. 500 $^{\circ}C$ 에서 650 $^{\circ}C$ 로 템퍼링 온도가 증가함에 따라 파괴변형비 및 파괴 응력 값은 점차로 감소하다가 다시 증가하는 형태를 나타낸다. 이 값들을 비교해보면 550 $^{\circ}C$ 템퍼링 시편이 응력부식 저항성이 가장 떨어지고, 650 $^{\circ}C$ 템퍼링 시편이 가장 우수한 것으로 나타났다.

이러한 응력부식 저항성의 변화는 템퍼링 온도에 따른 미세조직의 변화와 관련지어 생각할 수 있다. 수소의 장입이 충분히 이루어지는 조건에서는 수소의 확산이 율속제어단계로 작용하여 수소 취성에 대해 가장 중요한 변수가 된다. 이때 수소 확산에 영향을 미치는 요소로는 기지내에 존재하는 전위나 석출물 등을 들 수 있다. Mobile 전위에 의해 수소의 확산속도는 증가하는 반면 카바이드와 같은 석출물에 의해 생기는 계면들은 수소의 deep trap으로 작용하여 수소의 확산을 지연시킨다. 그런데 전위 중에서도 고착된 전위들을 오히려 수소의 이동을 방해하는 trap site로 작용할 수 있다.

Table 2에서 템퍼링 온도에 따라서 항복강도는 그다지 크게 변화지 않지만 수소 취성의 경향을 나타내는 파괴 변형률은 비교적 크게 변함을 알 수

있다. 템퍼링 온도의 증가에 따른 전위 밀도의 감소와 석출물의 증가는 앞서 밝힌 바와 같이 항복 강도에는 큰 영향을 주지 않지만 수소의 확산속도를 감소시키기 때문에 수소 취성 민감도는 템퍼링 온도가 증가함에 따라 감소하게 된다.

550 °C에서 수소 취성 민감도가 가장 크게 나타나는 것은 아마도 500 °C이하의 온도에서 수소의 이동을 방해하던 고착 전위들이 이 온도구간에 이르르면 mobile한 전위로 바뀌면서 수소의 확산속도를 증가시키는데에 따른 결과라고 추측할 수 있으며, 또 하나의 가능성은 이 온도구간에서 저온 생성 탄화물이 새로운 고온 탄화물로의 변태가 시작되기 때문에 이 온도에서 강은 가장 작은 탄화물 밀도를 갖게 되고 따라서 수소 확산이 빠르게 일어날 수 있다는 것이다. 이러한 탄화물 변태의 예로, 4340강의 약 200 °C에서 ϵ 카바이드에서 M_3C 탄화물 형태로의 변태가 일어나고, T-422강은 약 550 °C에서 M_3C 탄화물에서 $M_{23}C_6$ 탄화물로의 변태가 일어나는 것으로 보고된 바 있다.⁷⁾

Fig. 6은 각각 550 °C와 650 °C 템퍼링 시편의 파단면의 SEM 사진을 보여준다. 550 °C 템퍼링 시편의 경우는 cleavage 형태의 거의 완전한 입계 파괴를 보이고 있으며 650 °C 템퍼링 시편에서는 미세 소성에 의한 입계 파괴를 볼 수 있다. 전반적으로 수소취성 민감도가 큰 경우 cleavage 형태의 입계파

괴를 나타내며, 민감도의 감소에 따라 미세소성에 의한 입계파괴를 관찰할 수 있었다.

3.4 산성화된 인조해수에서 인가전위가 용접부 재료의 응력부식에 미치는 영향

-0.6 ~ -1.5 V의 인가전위하에서 인조해수+1 N H_2SO_4 +1 g/L thiourea 용액에서 용접부시편에 대한 SSRT시험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 인가전위의 감소에 따른 수소장입량의 증가에 따라 수소취성민감도가 증가하다가, -0.8 ~ -1.2 V에서 파괴 변형비 및 파괴 응력은 각각 0.12~0.15, 41~49 ksi정도의 낮은 값으로 거의 일정한 값을 가진다. 이는 -0.8 V 정도에서 이미 수소 취성을 유발하기에 충분한 정도의 수소의 장입이 이루어지므로 그 이하로 전위를 감소시켜도 수소 취성 민감도는 더 이상 증가하지 않는 것으로 보인다. 그리고 -0.8 V 이하의 전위에서는 수소의 장입보다는 수소가 금속 내부로 확산해서 침투해 들어가는 과정이 전체 파괴 속도를 지배하게 되므로 거의 일정한 파괴 변형비를 나타내는 것으로 사료된다. 이때 대부분의 파괴는 용접부와 열영향부의 경계 혹은 열영향부에서 일어났다. 이들 파괴변형비를 동일한 용액의 자연부식 상태에서의 파괴 변형비값인 0.56와 비교하면 이들 시편들에 대해 상당한 응력부식이 일어났다고 볼 수 있다.

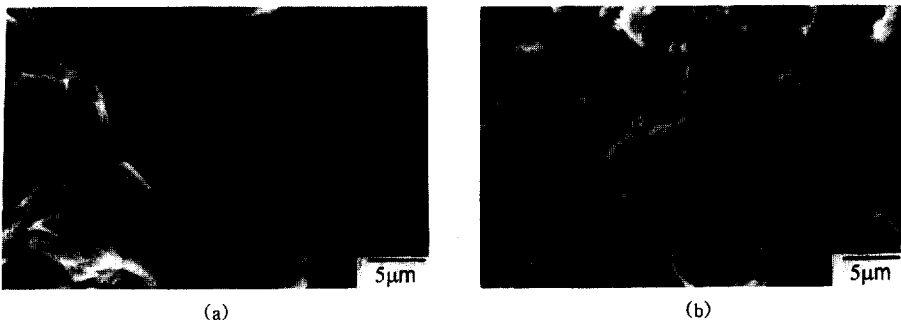


Fig. 6. SEM micrographs showing the fracture surface of HY-130 base specimens failed by SSRT in syn. sea water+1 N H_2SO_4 +1 g/L thiourea solution under cathodic potential of -1.0 V(vs. SCE) at room temperature. (a) tempered at 550 °C (b) tempered at 650 °C

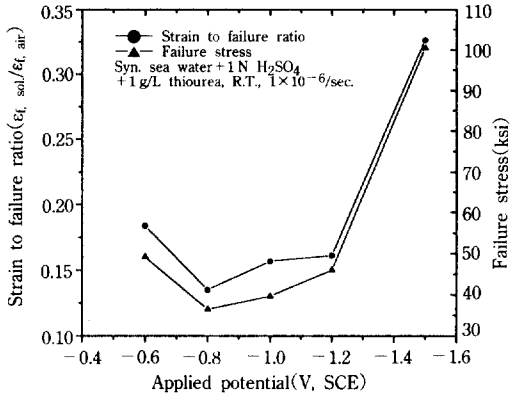


Fig. 7. Effects of applied potential on the strain to failure ratio and failure stress of HY-130 weld metals deformed at the rate of 1×10^{-6} /sec. in syn. sea water + 1 N H_2SO_4 + 1 g/L thiourea solution at room temperature.

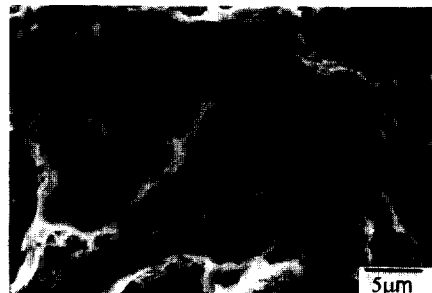
-1.5 V 인가전위하에서는 시험 결과 시편 표면에 심한 일반부식에 의한 부식물이 생겨났음을 관찰할 수 있었는데, -1.5 V 정도의 인가 전위에서 부식이 일어나는 경우는 알칼리 부식에 의한 결과로 볼 수 있다. 철에 대한 Pourbaix diagram을 살펴보면 -1.5 V(vs. SCE)의 전위에 대해 산성이나 중성 분위기에서 철은 immunity 영역에 있게 된다. 따라서 이 정도의 전위가 가해진 상태에서 부식이 일어났다는 것은 알칼리 부식의 결과로 볼 수 있다. 수소가

너무 심하게 발생하는 경우 시편 표면에서 부분적으로 pH가 높아져 국부적으로 알칼리성 일반부식이 발생된 것으로 생각된다.

Fig. 8은 각각 자연부식상태 그리고 -1.0 V하에서 시험한 시편의 파단면의 SEM사진을 보여준다. 일반적으로 수소 취성이 일어나는 경우 입계파괴가 주되며 응력부식이 일어나지 않는 경우는 MVC 모드 (microvoid coalescence mode)가 주로 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러나 많은 경우 입계 파괴모드나 MVC모드로 뚜렷이 구분할 수 없는 파괴형태를 보이는데, 그 중 대표적인 것이 TTS(tearing topography surface)이다.⁸⁾ TTS 파괴 모드로 나타나는 파단면은 미세소성에 의해 마치 찢겨진 것과 같은 형태로 나타난다. 자연부식상태에서의 파면은 전형적인 MVC모드를 나타내고 있으며, -0.6 V의 인가전위를 가했을 때 파면은 MVC파괴와 일부 입계파괴의 혼합 모드가 나타난다. 인가 전위가 -1.0 V로 감소함에 따라 입간(transgranular) 파괴 및 TTS 모드 성향을 관찰할 수 있으며, 파단면 곳곳에서 secondary 균열을 발견할 수 있다. 일반적으로 입간 파괴시에는 입내의 subgrain boundary에 석출되어 있는 탄화물 등에 의한 영향으로 subgrain boundary를 따라 파괴가 일어나는 것으로 알려져 있으며,⁹⁾ 이러한 입간 파괴가 선호되는 경우는 입자의 크기가 매우 작거나 소성 영역의 크기가 매우



(a)



(b)

Fig. 8. SEM micrographs on the fracture surface of HY-130 weld specimens failed by SSRT in syn. sea water + 1 N H_2SO_4 + 1 g/L thiourea solution under various cathodic potentials. (a) open circuit (b) -1.0V(vs. SCE)

클 때이다.¹⁰⁾ 소성 영역의 크기는 응력 확대 계수의 제곱에 비례하며,¹¹⁾ 따라서 응력 확대계수가 크면 일반적으로 MVC에 의한 파괴가 일어나게 되지만 본 실험에서와 같이 심한 수소분위기에서는 secondary 균열이 많은 입간 파괴가 우선되는 것으로 보인다.

3.5 인조해수에서 인가전위가 용접부의 응력부식에 미치는 영향

상온의 인조해수에 대해 $-0.6 \sim -1.2$ V의 전위 하에서 SSRT한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

-0.6 , -0.8 V하에서는 0.9이상의 높은 파괴변형비를 가지며 -1.0 V의 음극전위가 가해져야 0.6 이하로 값이 떨어진다. 따라서 -1.0 V보다 active한 음극 전위에서 어느 정도 응력부식이 일어남을 알 수 있다. 인조 해수에서 용접부 시편의 자연부식 전위는 약 -600 mV 부근이며 이로부터 -0.8 V까지는 응력부식이 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 -0.8 V 이하의 전위에서는 인가전위감소에 의한 수소장입량의 증가에 의해 수소취성민감도가 증가한다.

Fig. 10에는 자연부식 전위와 -1.2 V하에서 용접 시편의 파단면을 나타내었다. 자연부식상태와 -0 ,

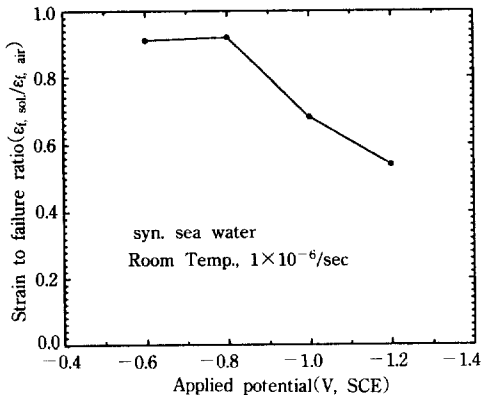


Fig. 9. Effects of applied potentials on the strain to failure ratio of HY-130 weld metals deformed at a rate of 1×10^{-6} /sec. in syn. sea water solution at room temperature.

6 V의 인가전위하에서는 전형적인 MVC파괴를 나타내며, -0.8 V가 가해진 경우는 MVC가 주된 파괴 모드이며 곳곳에 secondary 균열이 발견되었다. 인가전위가 -1.2 V로 감소하게 되면 TTS와 MVC의 혼합모드에 의한 파괴를 관찰할 수 있었으며, 곳곳에서 미세 균열에 의한 파괴 성향을 발견할 수 있었다.

3.6 산성화된 인조해수가 응력부식균열에 미치는 영향

인조해수에 황산과 thiourea가 첨가되면 용액내의 수소이온의 양이 증가하고 동시에 음극분극하에서 장입되는 수소의 양이 증가한다. Fig. 7과 Fig. 9를 비교하여 보면 인조해수+1 N H₂SO₄+1 g/L thiourea 용액에서 용접부의 SSRT 시험을 행한 경우 순수한 인조해수에서보다 응력부식이 심하게 일어났으며 이는 수소에 의한 취성 파괴로 보여진다. 순수한 인조해수에서는 음극인가전위가 -1.2 V에 이르기까지 수소의 장입에 의해 전체 반응이 제어되지만, 인조해수+1 N H₂SO₄+1 g/L thiourea 용액에서는 약 -0.8 V 이하의 전위하에서는 수소 확산이 수소취성의 율속단계로 작용한다. 이는 용액에서 첨가된 황산과 thiourea의 영향에 의한 것으로 사료된다.

두 용액에서 SSRT를 행하면서 측정된 전류의 양을 비교하여 보면, 인조해수+1 N H₂SO₄+1 g/L thiourea 용액의 경우 -0.6 V의 인가전위에서 0.5 mA/mm²의 전류가 흐렸으며 순수한 인조해수에서는 -1.2 V의 인가전위를 가한 경우에 그와 비슷한 양의 전류값이 측정되었다. 그러나 각각의 경우 파괴변형비값은 0.16과 0.54로 큰 차이로 보였다. 이러한 차이는 황산과 thiourea의 첨가에 기인하는 것으로 사료된다. 그런데 이 두개의 인가전위하에서는 모두 수소 장입이 율속제어단계로 작용하므로 수소취성의 전체 반응은 수소의 장입에 의해 결정된다. 실제로 실험시 측정되는 전류값은 기체로 발생하는 수소와 금속내부로 장입되는 수소의 영향이 합산되어 측정된다. 그러므로 실제로 장입되는 수

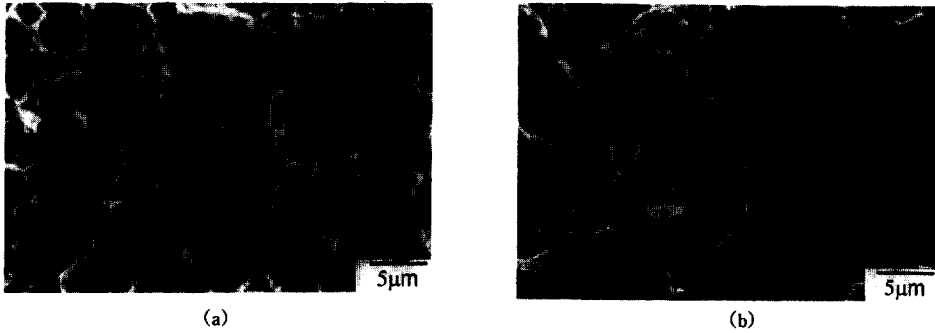


Fig. 10. SEM micrographs on the fracture surface of HY-130 weld specimens failed by SSRT in syn. sea water under various cathodic potentials. (a) open circuit (b) -1.2 V (vs. SCE)

소의 양은 전류만을 가지고는 정확히 평가할 수 없으며 이를 위해서는 용액의 산도(pH)나 혹은 hydrogen absorption promoter의 첨가 유무 등이 수소의 장입에 미치는 영향을 평가하여야 할 것이다.

3.7 파괴모드 고찰

3.3에서 언급하였듯이 $500\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 템퍼링한 HY-130강의 SSRT 시험 후 파단면은 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 나 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 템퍼링한 시편의 경우 cleavage 형태의 취성입계파괴(brittle intergranular fracture : BIF)를 나타내었으며 템퍼링 온도가 증가함에 따라 미세소성에 의한 입계파괴형태를 나타내었다.

산성화된 인조해수에서 HY-130용접부 시편을 인가전위하에서 SSRT 시험 후 관찰한 파단면의 파괴모드는, 인가전위가 감소함에 따라 MVC에서 입간파괴나 입계파괴형태로 변화되었다.

인조해수에서 HY-130강 용접부는 인가전위의 감소에 따라 파단면의 파괴모드는 MVC에서 미세소성에 의한 입계파괴의 형태로 변화하였다.

전체적으로 볼 때, 파단면의 파괴모드는 수소취성이 심화됨에 따라 MVC→입간 파괴→미세소성에 의한 입계파괴→cleavage 형태의 취성입계파괴로 변화되는 경향을 보였다.

4. 결 론

1. 모재부 시편을 인조해수+ $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ + 1 g/L thiourea 용액에서 SSRT한 결과, $500\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 템퍼링하였을 때 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 템퍼링시 응력부식에 대해 가장 취약하였으며 템퍼링 온도의 증가에 따라 수소취성에 대한 저항성이 증가하였다.

2. 용접부 시편의 경우 인조해수+ $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ + 1 g/L thiourea 용액에서 -0.6 V 에서 -1.5 V 까지 인가전위를 가한 경우 -0.8 V 까지는 파괴변형비가 감소하다가 $-0.8\sim -1.2\text{ V}$ 에서는 일정한 값을 보였는데, 이는 -0.8 V 까지는 수소의 장입이 수소취성에 의한 응력부식의 율속제어단계이며, 그 이하의 전위하에서는 수소의 확산이 율속제어단계이기 때문인 것으로 사료된다. -1.5 V 의 극심한 음극분극하에서는 알칼리 부식에 의한 파괴가 일어나 오히려 파괴변형비가 증가하였다.

3. 인조해수 분위기에서 용접 시편의 응력부식 민감도는 인가 전위가 -0.8 V 에서 -1.2 V 로 감소함에 따라 증가하였는데, 이는 수소취성으로 인한 균열의 성장이 수소의 장입속도에 지배를 받기 때문인 것으로 사료된다. 이때 인조해수에서 용접부는 -0.8 V 까지는 높은 응력부식저항성을 가지므로, -0.8 V 이상의 인가전위로 음극방식을 하는 것이 적절하다.

4. 수소취성이 심화됨에 따라 SSRT 후 관찰한 시편의 파단면의 파괴모드는 MVC(microvoid coalescence)→입간 파괴→미세 소성에 의한 입계파괴→cleavage 형태의 취성입계파괴의 형태로 변화하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. B. F. Brown, J. A. Smith and M. H. Peterson, *Corrosion*, **26**, 537 (1970).
2. A. R. Troiano, *Trans., ASM*, **52**, 64 (1960).
3. F. W. Fraser and E. A. Metzbower, *Weld. J.*, April, 112-s (1982).
4. K. D. Challenger and B. J. Mason, *Weld. J.*, Feb., 39-s (1984).
5. C. Chen, A. W. Thompson, and I. M. Bernstein, *Metall. Trans.*, **11A**, 1723 (1980).
6. C. T. Fujii, *Metall. Trans.*, **12A**, 1099 (1981).
7. B. R. Banerjee, *Fracture Micromechanics in High Strength Steels, Structure and Properties of Ultrahigh-Strength Steels*, ASTM STP 370, ASTM, 94 (1965).
8. A. W. Thompson and J. C. Chesnutt, *Metall. Trans.*, **10A**, 1193 (1979).
9. B. D. Craig and G. Krauss, *Metall. Trans.*, **11A**, 1799 (1980).
10. R. Kerr, F. Solana, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, *Metall. Trans.*, **18A**, 1011 (1987).
11. G. R. Irwin, *Handbuch der Physik*, op. cot.