

소형펀치 시험을 이용한 API 5L X65 강의 수소취화에 관한 연구 I : 모재부

장상엽[†] · 윤기봉*

중앙대학교 대학원, *중앙대학교 기계공학부

(2009년 4월 28일 접수, 2009년 5월 25일 수정, 2009년 5월 25일 채택)

Study on Hydrogen Embrittlement for API 5L X65 Steel Using Small Punch Test I : Base Metal

Sang Yup Jang[†], Kee Bong Yoon*

Graduate School of Chung Ang University

*Department of Mechanical Engineering, Chung Ang University

(Received 28 April 2009, Revised 25 May 2009, Accepted 25 May 2009)

요 약

금속의 수소취화는 수소를 사용하는 설비의 안전성을 위협하는 중요한 문제이므로, 수소 환경에서 금속의 취화평가법에 관한 연구의 필요성이 요구되고 있다. 수소사회를 대비하기 위하여 대용량의 수소공급방법에 관한 연구가 진행되고 있는데, 기존의 천연가스 배관을 통한 공급방안이 검토되고 있다. 본 연구에서는 배관 내부에 수소혼합가스가 흐르면 배관모재부 및 용접부의 손상이 우려되므로, 국내에 건설되어 운용되고 있는 X65 천연가스 배관의 모재부를 대상으로 수소취화 거동에 대하여 연구하였다. 재료의 수소침투는 전기분극법을 사용하였으며 강도평가에는 소형펀치시험법을 사용하였다. 수소장입량의 증가에 따라서 금속의 강도가 저하되는 현상이 발견되는 재료도 있으나, 본 연구에 사용한 X65강의 모재부에서 수소취화의 영향은 거의 나타나지 않았으므로 수소영향에 의한 X65강 모재부의 강도저하는 발생하지 않는 것으로 판단된다. 또한 소형펀치시험을 이용함으로써 금속재료의 수소취화에 의한 기계적 강도변화를 평가할 수 있었다.

주요어 : 소형펀치시험, 수소취화, 수소배관, X65강, 전기화학시험법

Abstract— Occurrence of hydrogen embrittlement could be one of the main obstacles for using structural equipment under hydrogen environment. It is required to develop assessment methods of hydrogen embrittlement for the metals used in production, storage, transmission and application utilities of hydrogen. The most probable method of hydrogen mass transmission is using existing natural gas pipeline. Base or weld part of the pipeline can be damaged by mixed gas of hydrogen in the pipeline. In this study small punch (SP) testing was employed to evaluate the hydrogen embrittlement behavior for a line pipe steel (API X65) with electrochemically hydrogen charged specimens. Results showed that the SP test can be a good candidate test method for hydrogen damage evaluation method. Strength of steel is known to be decreased with the level of hydrogen charging. However, for API X65 steel base metal need in this study, the effect of hydrogen to strength was not significant. It can be negligible regardless of the hydrogen contents in the steel. With this test different strength levels with various hydrogen charging conditions were observed. It can also be anticipated that more sensitive evaluation of material behavior be obtainable by the SP test method.

Key words : Small Punch Test, Hydrogen Embrittlement, X65 Steel, Electrochemical Method

[†]To whom correspondence should be addressed
221 Huksuk Dongjak Seoul 156-756 Korea
E-mail : syjang@ketep.re.kr

1. 서 론

화석연료시대 이후에 등장할 차세대 대체연료의 시장에 많은 관심이 집중되고 있다. 화석연료는 많은 오염물질을 배출하고 지구의 기후변화를 초래하는 것이 우려될 뿐 만 아니라, 비록 채광기술이 개발되고 있지만, 유한한 자원으로 인식되고 있다. 많은 차세대 에너지원의 후보 중에서 수소연료가 주목받고 있다. 수소연료는 가연범위가 넓고, 폭발력이 커서 위험한 물질로 알려져 있으나, 이를 제어하는 기술이 발달되면서 상용화되는 추세이다. 산업설비의 대부분은 금속소재를 이용하여 구성되어 있으며, 금속소재는 수소에 대하여 선택적으로 물성변화를 초래한다. 따라서 금속소재의 물성변화에 대한 체계적인 이론이나 실험적인 검증이 이루어질 때, 수소연료의 사용은 더욱 확산될 것으로 전망할 수 있다.

최근 대규모의 수소공급을 위하여 천연가스배관망을 이용하는 연구가 진행되고 있다⁽¹⁾. 수소에너지의 사용을 활성화하기 위한 방안으로서, 다른 인프라를 건설하는 비용보다 기존의 인프라를 이용하는 것이 경제적인 선택이 될 수 있으며 미래의 수소사회를 앞당길 수 있는 방안이 될 수 있다. 수소와 관련한 기술개발은 주로 제조, 저장, 공급, 이용 등에 관한 분야가 주류를 이루었지만, 향후 상용화하여 연료가 민간영역까지 공급이 확대되기 위해서는 안전성 평가가 반드시 이루어져야한다. 수소가 금속내부로 침투해 들어가는 물성인 확산계수(diffusion coefficient)를 구하기 위하여 Sievert's law, Devanathan cell 등의 방법이 제안되어, 고압의 수소분위기와 전기화학적인 전지의 형성에 의한 침투기구가 연구되어 왔다^(2,3). 특히 Murakami는 고압의 수소분위기와 전기화학적인 방법의 함수관계를 유도하였고, 이를 이용하면 실제 고압의 수소분위기를 모사할 수 있는 재료내부로의 수소장입에 관한 전기화학적인 방법을 찾을 수 있다는 사실을 제안하였다⁽²⁾.

지하에 매설된 배관을 음극방식(cathodic protection)하는 과정에서 부산물로 발생하는 수소나 수송용 수소는

배관재료 내부의 침투가 발생할 수 있으며, 특히 수소침투에 의한 기계적 물성저하가 재료과학자들의 관심사이며, 이를 민감하게 평가하고자 하는 노력이 계속되고 있다. 현재까지는 기존의 시험법을 수소분위기에서 시험하는 것으로 진행되고 있지만, 단시간에 민감하게 영향을 판별해 내는 시험법은 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 소형편치시험법을 도입하여 보다 민감하게 재료의 수소취화 거동을 평가하는 방안에 대하여 연구하였다. 수소의 장입은 전기화학적 방법을 이용하여 수행하였으며, 비파괴적인 기존의 경도측정, 압입시험 등의 방법과는 달리 파괴적인 방법으로 금속재료의 기계적인 물성변화를 비교, 분석해 보았다. 이를 이용하여 API X65강 모재부의 수소저항성에 대해 실험하였다. 모재부의 경우 수소침투량에 관계없이 강도의 저하량은 크지 않은 것으로 나타났다.

2. 실험절차

2-1. 시험재료

시험재료는 고압 천연가스 배관재료인 API X65 강을 사용하였으며 시험재료의 화학적 조성과 기계적 물성은 Table 1 및 Table 2에 보인 바와 같다. 본 연구에 사용한 X65강은 C가 0.084%인 저탄소강의 일종이며, 연성이 큰 재료이다. 천연가스 배관은 지하에 매설되기 때문에 지반침하 등의 변형에 저항성을 갖도록 설계되어야 하므로 저탄소강을 사용한다.

2-2. 금속내부로의 수소장입방법

금속재료 내부로의 수소침투를 위하여 Fig. 1과 같이 수소발생장치를 구성하였다. 분극 시험법(Electrochemical Polarization Method)을 통하여 자연전위 이하의 전위를 유지함으로써 음극반응이 일어나도록 인위적으로 조절하여 재료의 표면에 수소가 발생하도록 하였다. 발생된 수소의 양은 패러데이의 법칙(Faraday's Law)에 의해 가해진 전류량과 비례한다. 금속표면에서는 일어나는 반응

Table 1. Chemical composition of API X65 steel. (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.084	0.279	1.22	0.014	0.001	bal.

Table 2. Mechanical properties of API X65 steel.

Tensile Properties			
Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
486	577	27.6	75

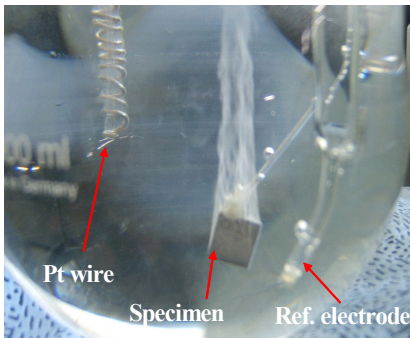
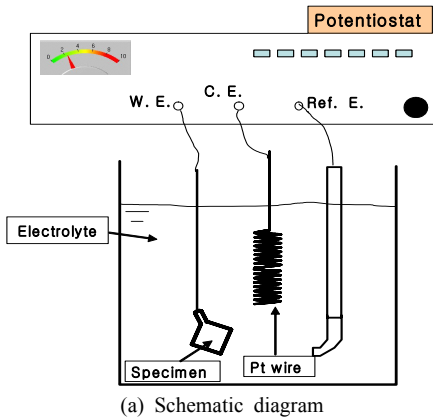
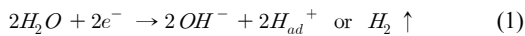


Fig. 1. Hydrogen charging by electrochemical polarization method.

식을 다음 식 (1)에 나타내었다.



여기서, H_{ad}^+ 는 표면에서 발생되어 기포로 빠져나가지 않고, 재료내부로 흡착되는 수소이온을 뜻한다. 식 (1)에 나타낸 바와 같이 발생된 수소는 기포형태로 용액에서 대기 중으로 빠져 나가기도 하고 일부는 시험편표면으로 침투한다. Sievert등은 용액 내에서의 평형상태를 고려한 수소의 확산식, 식 (2)을 제안하였다⁽²⁾. 금속내부로 침투된 수소는 재료의 전위근처 등의 결함부위에 주로 분포하여 재료의 기계적 물성을 저하시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다^(4,6).

$$C = kP^{0.5} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2)$$

이 식에서 C는 수소농도, k는 상수인자, P는 수소분압, ΔH_s 는 용액내 수소의 엔탈피, R는 기체상수, T는 절대온

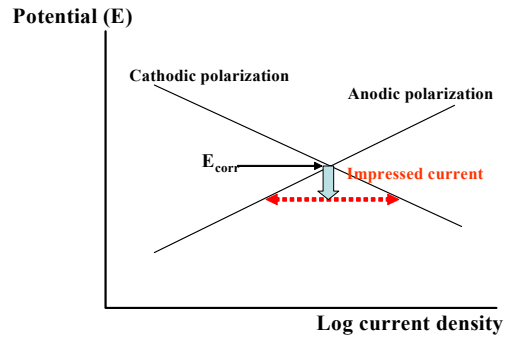


Fig. 2. Principle of cathodic polarization by impressed current method.

Table 3. Range of parameters for electrochemical charging procedure.

Testing Parameter	Range
Temperature (°C)	15 ~ 73
Current Density (mA/cm ²)	0 ~ 127
Charging Time (min.)	0 ~ 158

도를 나타낸다.

수소장입 실험에서 설정된 조건변수는 용액의 종류, 온도, 전류밀도, 장입시간 등이 존재하며, 이를 적절히 조절함으로써, 설정된 조건에 따른 수소장입정도를 평가할 수 있다. 전기분극법을 통한 인위적인 수소장입법에서는 전기적으로 평형전위 아래의 조건을 유도함으로써, 시험편에 양극반응보다 음극반응이 지배적으로 발생하도록 유도한다. 이 방식은 전위를 통한 제어방식과 전류를 통한 제어방식으로 구분할 수 있다. Fig. 2에 원리를 나타낸 바와 같이, 강제전류를 인가함으로써 시험편의 전위를 자연전위(E_{corr}) 이하로 유지하면 음극반응이 시험편의 표면에 발생하게 된다. 본 연구에서는 전류를 제어하는 방식으로 음극반응을 유도함으로써 시험표면에 수소가 발생하도록 구성하였다. 사용된 전해질용액은 0.5M H_2SO_4 + 0.1M $NaAsO_2$ 를 사용하였다. 장입조건은 다양한 경우의 수로 조합할 수 있으나, 전류밀도와 장입 시간, 온도 등의 변수를 Tabel 3과 같은 시험범위 내에서 수행하였다.

2-3. 소형펀치 시험

소형펀치시험법(Small Punch Testing, SP시험)은 얇은 시편(두께 0.5mm)에 볼을 시편의 중앙에 위치시키고, 파괴될 때까지 부하를 가하여 압입하는 시험으로서, 얇고 작은 시편을 이용하여 재료의 강도를 측정하는 방법이다. 시험편은 10×10×0.5mm 시편을 사용하였으며, 시편

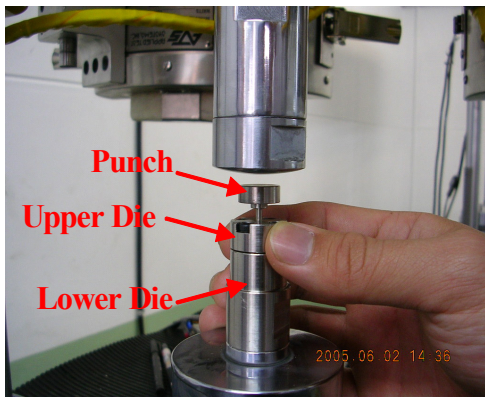
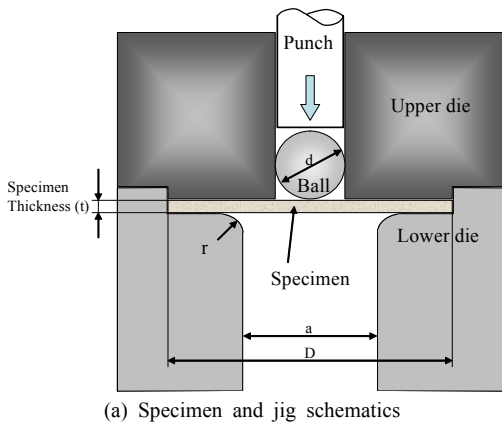


Fig. 3. Small punch testing specimens and testing facilities.

표면은 연마지 #800까지 연마하여 시험을 수행하였다. SP시험은 일반적으로 재료의 연성취성전이온도를 구하기 위해 사용되는 시험법이였으나, 최근 들어 재료의 강도, 크리프상수 등의 물성을 측정하기 위한 시험법으로 적용이 확대되고 있는 추세이다⁽⁷⁾. 본 연구에서 수행한 SP시험 장비는 Fig. 3과 같다. SP시험은 ASTM E643에 준하여 Instron사의 4467 소형재료시험기를 이용하여 수행하였다. SP시험편의 지그단면형상을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 하중을 가한 볼의 직경 d 는 2.4mm, 하부다이의 내경 a 는 4mm, 모서리 곡률반경 R 은 0.2mm이다. 전기분극법에 의한 수소장입이 끝나면, 전류를 인가하기 위해 용접한 리드선 가장자리를 절단한 후, SP시험을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 수소장입조건에 따른 X65강의 기계적 거동변화

식 (2)에 보인바와 같이, 전류밀도는 금속표면에서 발

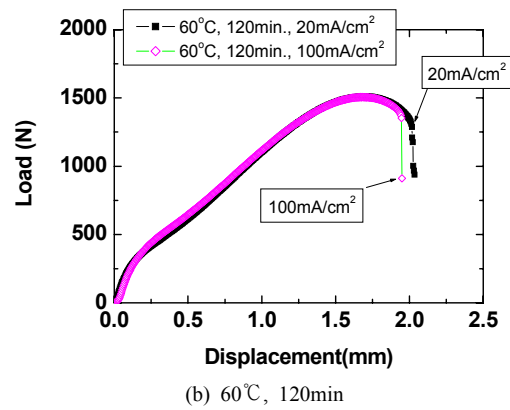
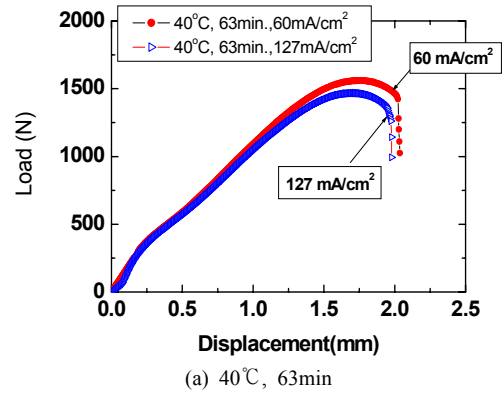
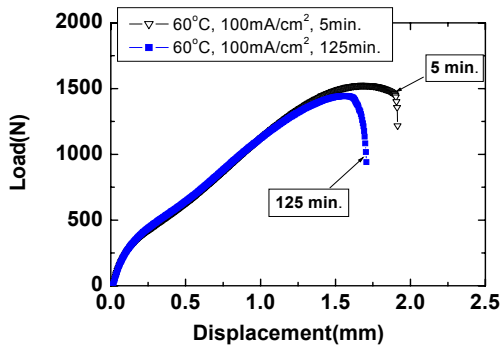


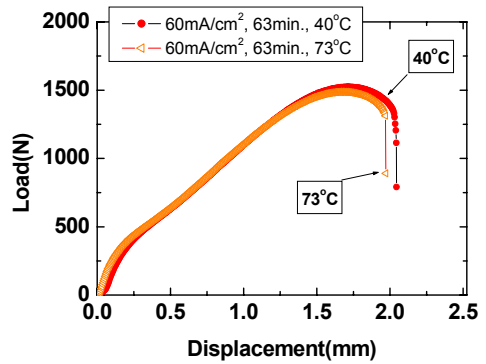
Fig. 4. Load-displacement diagram of small punch test for X65 steel base metal : effect of current density.

생하는 수소의 농도와 분압을 직접적으로 결정하기 때문에, 수소의 장입에 많은 영향을 미칠 것으로 간주되는 인자중 하나이다. Fig. 4에 온도를 상온보다 높은 40°C에서 전류밀도를 변화시켜가면서 62.5분간 전류를 인가하여 수소를 장입한 시험편의 SP시험거동을 나타내었다. 전류밀도 127mA/cm²를 인가한 시험편에서 전류밀도 60mA/cm² 인가한 시험편에 비해 최대하중은 6% 감소되었으며, 파단시 변위값은 9.5% 감소, SP에너지는 9.9% 감소되었다. 전류밀도가 높고, 온도가 상온보다 높기 때문에 수소장입의 효과가 나타난 것으로 판단할 수 있다. 하지만 60°C, 120분간 다른 전류밀도를 인가하여 실험한 결과를 보면(Fig. 4.(b)), 전류밀도가 높은 조건에서도 기계적 강도의 변화가 크게 나타나지 않았다.

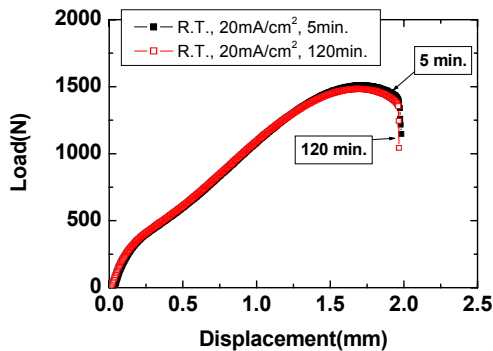
전류밀도와 더불어 장입시간도 수소의 장입에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서 장입시간을 변화시켜가면서 재료의 SP거동을 평가한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 (a)는 용액온도 60°C에서 시험편에 수소를 장입하였으며, 전류밀도는 100mA/cm²로 유지하였다. 5분장입한



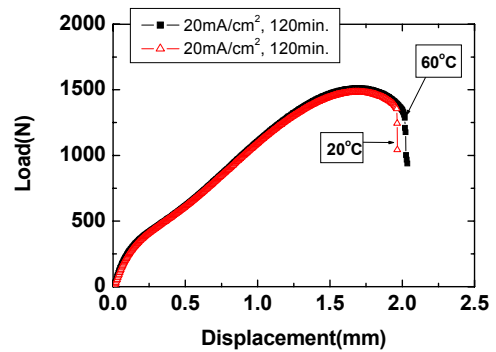
(a) 60°C, 100mA/cm²



(a) 60mA/cm², 63min



(b) R.T., 20mA/cm²



(b) 20mA/cm², 120min

Fig. 5. Load-displacement diagram of small punch test for X65 steel base metal : effect of charging time.

Fig. 6. Load-displacement diagram of small punch test for X65 steel base metal : effect of temperature.

시험편과 비교해 장입시간을 125분으로 연장한 경우 강도 저하 등 거동의 변화가 나타났다. Fig. 5 (b)에서는 상온에서 20mA/cm²의 전류밀도를 인가한 시험편에서는 두 시험편의 강도차이 거동의 변화가 거의 나타나지 않았다. 전기화학적 방법으로 시험편에 수소를 장입하는 조건에서 온도가 높고, 전류밀도가 높은 범위에서는 수소장입 정도의 변화가 감지되나, 전류밀도가 낮고 온도가 상온인 경우에는 장입 정도의 변화가 나타나지 않는다고 볼 수 있다. 또는 상호 복합적인 효과가 나타난 현상일 수 있다. 다만 강도값의 변화를 살펴보면, 강도값의 저하는 거의 발생하지 않은 것으로 판단된다.

고온의 석유화학 설비에서는 사용온도가 매우 높으므로 (400~500°C) 온도에 의존한 응력부식 및 수소취성이 발견되기도 한다. 이는 온도가 재료의 거동에 영향을 줄 수 있는 인자로 알려져 있지만, 본 연구의 온도범위 내에서 수소를 장입한 시험편에 대한 SP시험 결과를 서로 비교해보면(Fig. 6), 그 영향이 미미한 것으로 판단된다.

3-2. 수소장입 변수에 대한 고찰

Fig. 7에 다양한 조건에서 장입한 시험편을 대상으로 SP시험한 결과와 수소를 장입하지 않은 시험편으로 SP시험한 결과를 동시에 나타냈다. 수소를 장입하지 않은 시험편에 비해, 수소를 장입한 시험편에서 SP 강도값 및 파단시 변위값의 저하가 관찰되지만 그 크기는 크지 않았다. 이러한 강도 및 파단시 변위값에 영향을 주는 인자에 대하여 체계적으로 분석하기 위하여, 통계프로그램을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 분석에 이용한 프로그램은 Design Expert 6.0.3 이었으며, 분석결과를 3차원으로 표현하였다. 3차원 시각적으로 표현되면 2가지 인자의 상호작용에 의한 SP강도의 경향을 파악하기 쉬운 장점이 있다.

Fig. 8은 SP강도를 전류밀도와 온도의 함수로 표현한 것이다. Fig. 8에 보인바와 같이 전류의 증가에 따라서 강도변화는 거의 발생하지 않았으며, 또한 온도에 의한 변화도 거의 발생하지 않는 것으로 판단할 수 있다. 이 경향은 각각의 데이터를 직접 비교한 결과와도 유사한 결론이다. 또 다른 인자인 전류밀도와 장입시간에 대해

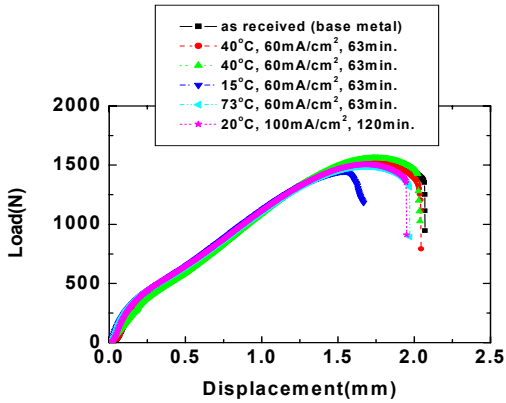


Fig. 7. Comparison of small punch curves for base metal specimens charged under various conditions.

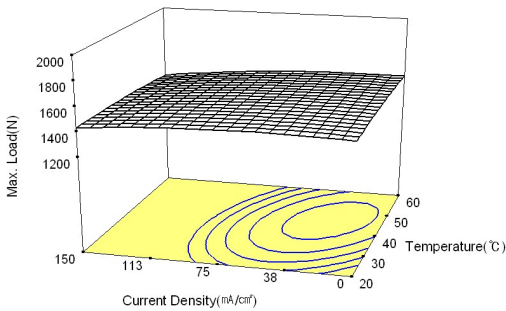


Fig. 8. Variation of the maximum small punch load as a function of current density and temperature.

서도 같은 절차로 분석해 보았다. Fig. 9에 전류밀도와 장입시간에 따른 강도변화를 3차원 모델로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도가 낮은 영역에서는 장입시간의 증가에 따라 강도값이 변화하지 않지만, 전류밀도가 높은 영역에서는 장입시간의 증가에 따라 강도값이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이 사실은 인가전류가 높은 영역에서 수소장입의 효과가 민감하게 나타나고 있

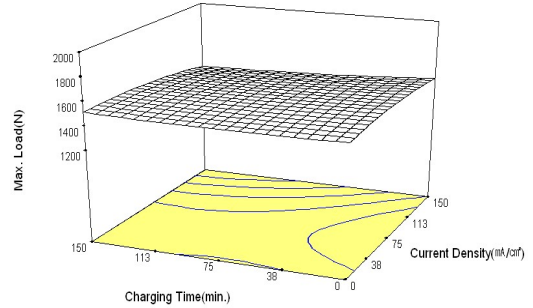
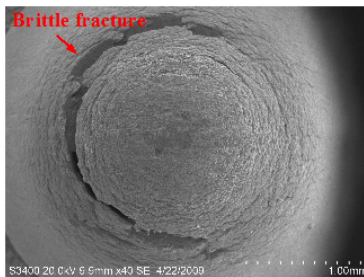


Fig. 9. Variation of the maximum small punch load as a function of charging time and current density.

으나, 전체적인 강도저하는 최대값 대비 3%를 넘지 않는 것으로 나타났다. 즉, X65 모재부의 경우 수소장입의 정도가 많아도 강도저하 및 강도변화는 매우 작은 것으로 나타났다. 모재부는 수소취화에 대한 저항성이 크다고 할 수 있다.

3-3. 파면형상 및 수소장입 효과

Fig. 10에 균열형상을 주사전자현미경으로 관찰한 형상을 나타내었다. Fig. 10에서 (a)는 (b)에 비하여 장입시간이 길고, 용액온도가 높은 조건에서 수소를 장입한 시편이다. 수소장입시 용액온도가 40°C이며, 장입시간을 158분간 유지한 시편(a)에서는 균열선단에서 균열이 분기되기도 하며 미세한 다수의 균열이 발견되기도 하였으며, 재료의 취화가 진행되어 단면감소가 적게 발생한 현상을 관찰할 수 있었다. Fig. 10 (b)시편에서는 수소장입시간이 (a)시편보다 짧고 파단 시 단면감소가 많이 발생한 것으로 보아, 취화정도가 작음을 알 수 있다. 하지만, SP강도의 차이는 거의 발견되지 않는다. 다만, 이 연구에서 설정한 조건 내에서 효과가 분명하게 나타나지 않은 것이며, 시험편의 수소장입조건 등이 달라지면 결과는 달라질 수 있을 것으로 판단된다.



(a) charged at 40°C, 60mA/cm², 158min



(b) charged at 15°C, 60mA/cm², 63min

Fig. 10. Crack shape of the tested small punch specimen

4. 결 론

API X65강의 모재부를 이용하여 전기화학적인 방법으로 수소장입후 소형편치시험으로 강도 및 파단시 변위값을 측정된 결과를 이용하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 음극분극법에 의한 수소발생 및 장입량은 전류밀도, 온도, 장입시간의 조정에 의해 컨트롤 될 수 있다.
- 2) 본 연구에서는 재료의 수소취성 등 표면에서 발생하는 열화기구의 평가를 위하여 소형편치시험법을 적용하였으며 이 방법은 재료의 수소취화 거동을 측정해 낼 수 있다고 판단된다. 따라서 본 연구에서 적용한 절차 및 방법은 유용한 평가법으로 사료된다.
- 3) X65강의 모재부를 대상으로 음극분극법에 의해 수소장입량을 변화시켜가면서 수소취성을 평가한 결과, 강도의 저하는 매우 작았으므로, X65강의 모재부는 수소취성에 대한 저항성이 높게 나타났다.

후 기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2006-N-HY12-P-01)으로 수행되었습니다. 이 논문의 일부는 2009년도 중앙대학교 우수연구자 연구비 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. De Vries, H. 외 "Safe operation of natural gas appliances fueled with hydrogen /natural gas mixtures(progress obtained in the naturalhy-project)", Int. conf. on hydrogen safety, paper No. 6.0.00, (2007).
2. Murakami, K.M 외: "Substitution of high pressure charge by electrolysis charge and hydrogen environment embrittlement susceptibilities for Inconel 625 and SUS 316", ASME conf. PVP2006-ICPVT-11, (2006).
3. Yan, M. 외 "Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging", Corrosion science 48, 432 ~ 444, (2006).
4. Qiao, L.J. 외: "Hydrogen evolution and enrichment around stress corrosion crack tips of pipeline steels in dilute bicarbonate solution", Corrosion, Vol. 54, No. 2, 115 ~ 120, (1998).
5. Andrews, P. 외: "Variation of the fracture toughness of a high strength pipeline steel under cathodic protection.", Corrosion, Vol. 57, No. 8, 721 ~ 729, (2001).
6. Hagiwara, N. 외: "Fracture toughness(CTOD) of linepipe materials under cathodic protection", Corrosion 97 paper no. 200, (1997).
7. Yoon, K.B. 외: "Assessment of creep properties of 9Cr steel using small punch creep testing", Transactions of the KSME A, Vol. 25, No. 9, 1493 ~ 1500, (2001).