

전기화학적 장입 설비를 활용한 스테인리스강 및 구조용강의 수소 영향 분석

Effect of Hydrogen on Stainless Steel and Structural Steel Using Electrochemical Charging Facility

성기영¹, 김정현², 이정희^{1*}, 이정원¹

Ki-Young Sung¹, Jeong-Hyeon Kim², Jung-Hee Lee^{1*}, Jung-Won Lee¹

〈Abstract〉

The phenomenon of abnormal climate conditions resulting from greenhouse gas-induced global warming is increasingly prevalent. To address this challenge, global initiatives are underway to adopt environmentally friendly, zero-emission fuels. In this study, we investigate the hydrogen embrittlement characteristics of materials used for eco-friendly hydrogen storage systems. The effects of hydrogen embrittlement on austenitic stainless steels of the FCC series and structural steel of the BCC series were examined. Initially, test samples of three different steel types were prepared in 2t and 3t sizes, and hydrogen was injected into the specimens using an electrochemical method over a 24-hour period. Subsequently, a universal material testing machine (UTM) was employed to monitor changes in mechanical strength and elongation. The FCC series stainless steels exhibited a tendency for elongation to decrease, indicating low sensitivity to hydrogen. In contrast, the mechanical strength and elongation of the BCC series steel changed significantly upon hydrogen charging, posing challenges for prediction. The results of the present study are expected to serve as a fundamental database for analyzing the impact of hydrogen embrittlement on both FCC and BCC series steel materials.

Keywords : *Hydrogen Embrittlement, Electro-Chemical Hydrogen Charging Method, Austenitic Stainless Steel, Structural Steel, Reduction of Area*

1 선박해양플랜트연구소 해양플랜트산업지원센터

2 부산대학교 수소선박기술센터

1* 선박해양플랜트연구소 해양플랜트산업지원센터

E-mail: jhlee@kriso.re.kr

1 Offshore Industries R&BD Center, Korea Research Institute of Ship & Ocean Engineering

2 Hydrogen Ship Technology Center, Pusan National Univ.

1* Offshore Industries R&BD Center, Korea Research Institute of

Ship & Ocean Engineering

1. 서론

세계 곳곳에서 지구온난화로 인한 기상이변이 속출하고 있다. 지구온난화의 주요원인은 온실가스이며, 이 중 이산화탄소는 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 인간의 편리와 편의를 위해 활용되었던 화석연료에 기인한 기준치 이상의 이산화탄소, 메탄 등의 온실가스 배출은 지구온난화에 의한 문제를 가중시키고 있다[1-4].

지구 온난화 현상을 극복하기 위해 유엔 자체적으로도 큰 노력을 전개해 나가고 있으며, 국제해사기구(International Maritime Organization) 등 유엔 산하의 기관들 역시 오염물질 배출량을 줄이기 위한 규제를 강화하기 시작했다. 이와 동시에 탄소중립으로 대표되는 친환경 연료에 관한 다양한 요소 기술이 개발되고 있다. 최근의 기술 동향을 보면 탄소중립 연료로 거론되고 있는 수소, 메탄올, 암모니아, 바이오연료의 생산, 저장/운송, 활용과 같은 에너지 가치사슬 전 단계에 걸친 연구들이 전 세계적으로 활발히 연구되고 있다[5-8].

이 중 수소는 미래 산업에 필요한 청정에너지로 배출되는 물질이 물밖에 없으므로 탄소를 전혀 배출하지 않는다는 측면에서 탄소제로(Carbon Zero) 연료라고 할 수 있다. 물론, 대부분의 사람이 수소를 연료로 혹은 에너지로 사용한다고 한다면 폭발 위험성이 있지 않을까 하는 걱정을 하고 있긴 하지만, 육상에서는 한국가스안전공사를 중심으로 하고 해상에서는 한국선급을 중심으로 안전기준을 개발하고 있어 특수한 상황에서 발생하는 폭발이라는 이슈는 이들 기관의 안전 규정을 잘 준수한다면 큰 문제는 없을 것으로 생각된다.

수소취화(Hydrogen Embrittlement) 현상은 수소 환경에서 소재의 연신율 저하와 내하력 감소 등 기계적 성능저하 현상이 발생하여 예측 불가한 파손사고를 유발하는 지연파괴 현상으로 용접 부

위, 수소 압력, 부식에 노출된 환경 등 다양한 곳에서 일어날 수 있다고 보고되고 있다. 단순히 수소가 강재 내부에 침투된다고 문제가 발생한다고 말하기는 어렵고 수소에 노출된 상황에서 수소 이온이 미세공이나 탄화물, 결정립계, 응력 집중부 등 특정 결정 부분에 침입한 상황에서 하중에 발생하면 특수한 환경조건에서 문제가 발생할 수 있다. 수소에 의한 저항성을 높이기 위해서는 수소가 침투하기 어렵게 강종의 성분비를 변화시키는 방법도 있고 우리나라를 대표하는 철강 기업인 포스코처럼 고 망간강을 개발하여 가격경쟁력과 수소취성 문제를 동시에 해결하는 방법도 있으며, 강재 내부 코팅 등을 통해서 수소가 확산하는 것을 방지하는 방법 등 여러 시도를 고려해 볼 수 있다.

과거 연구를 통해 강재의 수소취성에 관한 연구가 다수 보고되었다. Choi et al. (2023)은 예비 변형률로 불리는 Pre-Strain을 경험한 오스테나이트계 스테인리스 강재를 대상으로 강재에 전기화학적으로 수소 장입시킨 후 기계적 성능변화를 분석했다. 통상적으로 오스테나이트계 스테인리스강은 수소취성에 저항성이 크다고 알려졌지만, 해당 강재는 예비 변형률을 경험하면서 오스테나이트 상이 마르텐사이트로 변화되어 수소취성에 의한 영향이 다소 크게 나타났다. 저온에 의한 취성보다 예비 변형률을 가했던 온도가 성능저하에 더 큰 영향을 미친 것으로 분석되었다[9]. Nguyen et al. (2019)은 316L 스테인리스강을 대상으로 수소를 전기화학적으로 장입시킨 후에 샤르피 충격시험을 수행하여 기계적 물성을 조사하였다. 주요 변수로 수소 장입 시간을 고려했고 수소장입 이후에 상온에서 극저온에 이르는 온도 변화에 의한 성능변화를 체계적으로 분석했다. 수소장입에 의한 영향은 24시간이 지나자 수렴하는 경향을 보였고 수소취성에 의한 영향보다는 저온

Table 1. Chemical compositions of tested materials

Material	Chemical composition (wt. %)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Co	Cu
SUS 316L	0.019	0.49	1.28	0.029	0.003	16.65	10.07	2.05	0.068	0.22	0.27
SUS 304	0.018	0.40	0.77	0.033	0.005	18.11	8.07	0.14	0.070	0.21	0.33
SS 400	0.25	0.45	1.50	0.050	0.050	-					

취성에 의한 기계적 성능저하에 의한 영향이 큰 것으로 보고하였다[10]. Hwang et al. (2020)은 수소취성을 방지하기 위해 PTFE 코팅을 적용한 스테인리스 강재와 적용하지 않은 스테인리스 강재를 대상으로 수소를 침투시킨 뒤 충격 인성을 조사하였다. 수소 장입 후에 코팅에 의한 영향을 분석하는 것이었지만, 코팅에 의한 영향보다는 수소 장입의 시간에 의존하여 성능변화가 더 컸다고 보고하였다[11]. 그 외에도 수소취성의 영향성을 분석하기 위한 다양한 연구가 보고되었다.

본 연구에서는 액화수소 저장 용기용 단열시스템 소재의 단열성과 수소취화 된 강재의 성능평가를 위해 FCC 계열의 오스테나이트계 스테인리스강 2종과 BCC 계열의 구조용강 1종을 선정하여 전기화학적 수소장입 후 기계적 성능변화를 분석하고자 한다.

2. 실험 준비

2.1 시험편 준비

본 연구에서는 액화수소 저장 및 운송을 위해 대표적으로 사용되는 FCC 계열의 오스테나이트계 스테인리스강 304와 316L, 그리고 비교 연구를 수행하기 위해 BCC 계열의 구조용강인 SS400을 선정했다. 오스테나이트계 스테인리스강은 내부 식성이 우수하고 염분이나 유독가스 등 부식 요인

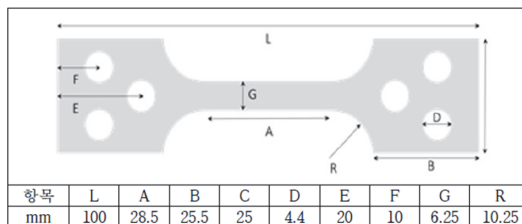


Fig. 1 Photographs showing the shape and dimensions of the samples used in the tensile test

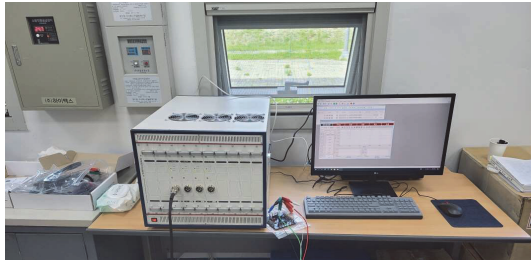
이 높은 환경에서도 준수한 성능을 발휘할 수 있는 소재이다. Table 1에 본 연구에서 사용된 SUS 316L, SUS 304, 그리고 SS400에 대한 화학적 구성비를 나타내었다. 아울러, Fig. 1에 본 시험에서 채택한 시험편 형상 및 치수를 나타내었다. 대상 재료에 대해 동일한 시험편 형상 및 치수를 적용하여 시험편을 준비하였다. 본 연구에서는 환봉형 시험편의 경우 내부까지 수소가 장입되는 것이 상대적으로 제한적인 측면이 있어 판상형 시험편을 채택하였다.

2.2 수소 장입

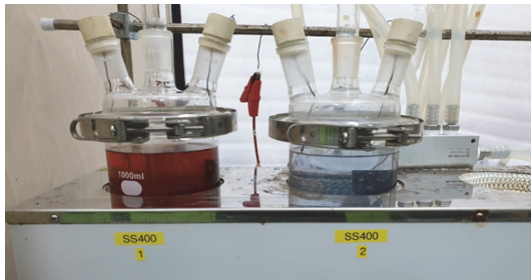
일반적으로 시험편에 수소를 장입하는 방법은 전기화학적 방법과 고압가스 장입에 의한 방법을 이용한다. 전기화학적 방법은 보통 전위차에 따라 전이된 수소 원자의 구동력을 이용하는 방법으로 물의 수소 분해에 적합한 수용액에 시험편(음극)과 백금(양극)을 담궈 일정 시간 전류를 흘려주면 음극에서 수소 이온이 발생하여 시료 내부로

확산하여 수소가 장입되는 방식이다. 이 방법은 시험편의 두께가 얇고 크기가 작은 경우에 적합하다는 제한점이 있지만 비교적 간단한 설비를 활용하여 실험이 가능하다는 장점과 수소 장입이 시험편 표면에 수소가 장입을 수월하게 있다는 장점이 있다. 고장력강의 수소취성에 대한 저항성을 평가하기 위한 표준화된 시험 방법인 ISO 16573에서는 전기화학적 수소장입 방법을 제시하고 있다. 고압수소를 직접 이용하여 시험편 내부에 수소를 침투시키는 방법 대비 효율적이고 안전한 방법일

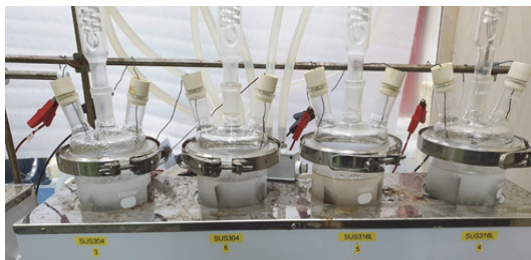
뿐 아니라 초저온에서 수소의 운동성이 둔화되어 수소 장입량이 매우 적다는 사실을 고려했을 때 적합한 시험 방법이라 할 수 있다. 아울러, 고압 환경에서 수소를 장입하는 방식은 아직 국내에서는 테스트가 가능한 장비가 많이 구축되지 않아 제한된 범위 내에서 수행되고 있는 것으로 파악하고 있다. Fig. 2에 전기화학적 수소 장입 시험설비를 나타내었다. 시험에 사용되는 수소장입용액은 물(H₂O), 염화나트륨(NaCl), 암모늄티오시안산염(NH₄SCN)으로 NaCl(30g/L)과 NH₄SCN(3g/L)의 비율로 조성하여 진행하였다. ISO 16573을 준수하여 수소 장입은 약 48시간 진행하였다.



(a)



(b)

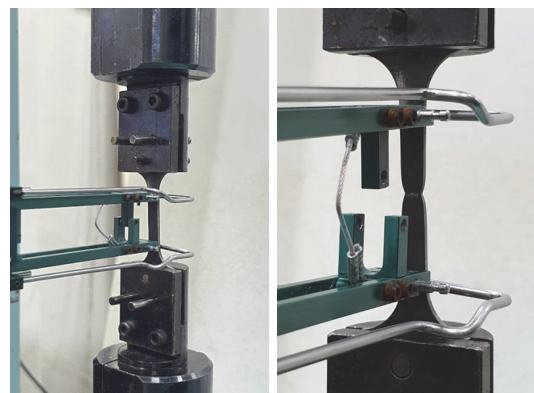


(c)

Fig. 2 (a) Test facility used for the hydrogen charging of the tested materials: (b) SS400, and (c) SUS 304 and SUS 316L

2.3 기계적 성능시험

수소 장입이 완료된 시험편의 성능변화를 분석하기 위해 만능재료시험기(Universal Testing Machine)를 이용하여 인장시험을 수행하였다. Fig. 3은 수소를 장입한 이후에 인장시험을 수행하는 모습을 나타낸 것이다. 시험편이 변형을 일으켜 파단에 이르는 동안의 변형 계측을 위해 신울계를 이용했다.



(a)

(b)

Fig. 3 Photographs of the target materials (a) before and (b) after the tensile test

3. 시험 결과

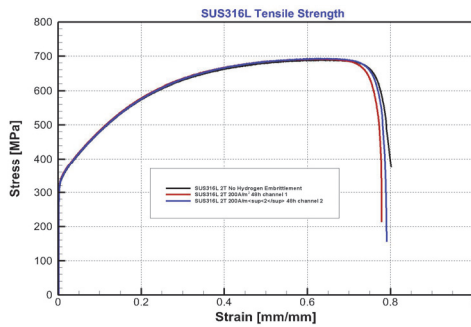
3.1 SUS 316L의 기계적 성능

Fig. 4에 SUS 316L 시험편에 대해 수소장입 후 인장시험을 수행한 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)는 두께 2t 일 때의 결과이며, Fig. 4(b)는 두께 3t일 때의 수소장입에 의한 인장시험 결과이다. 두께에 따라 강재의 성분비가 다소 차이가 나는 부분으로 인해 기계적 물성이 다소 다르게 측정했지만, 동일 두께를 기준으로 진행한 시험 결과에 대해서는 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다. 동일 두께를 기준으로 오스테나이트계 스테인리스강인 316L은 수소를 장입한 조건에도 불구하고

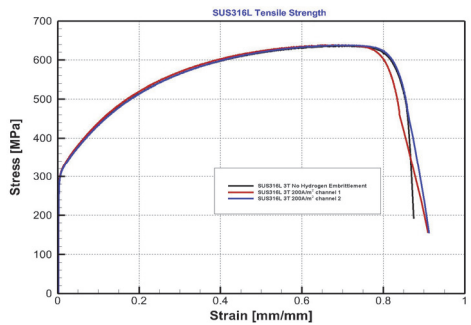
하고 대체로 연신율의 감소나 기계적 강도 변화가 거의 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 통상적으로 수소취성에 대한 저항성을 확인하는 기준으로 니켈 함량에 대한 기준을 많이 내세우고 있으며, 오스테나이트계 스테인리스강의 니켈 함량이 12%가 넘는다고 한다면 수소취성에 문제가 없다고 알려져 있다. 비록 본 시험을 진행한 316L 스테인리스강의 니켈 함량이 10% 이상이며, 12%에는 미치지 못하지만 10%의 니켈 함량에 대해서도 충분히 안전성을 확보할 수 있다고 판단된다.

3.2 SUS 304의 기계적 성능

Fig. 5(a)는 SUS 304의 두께 2t 조건에서의 수

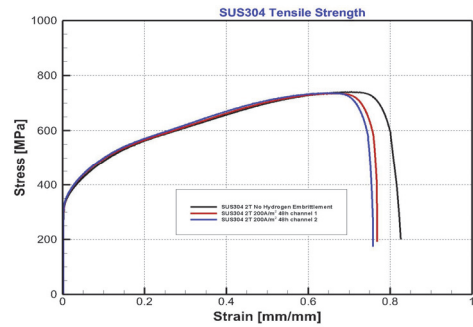


(a)

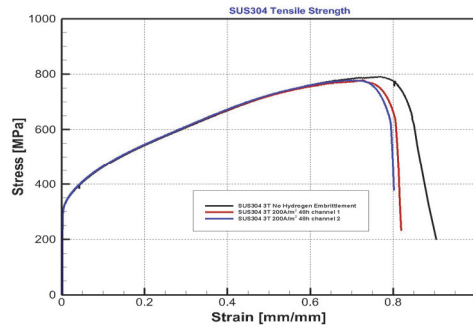


(b)

Fig. 4 Stress-strain curves comparing the results of as-received and hydrogen charged testing for SUS 316L stainless steel: (a) 2t and (b) 3t



(a)



(b)

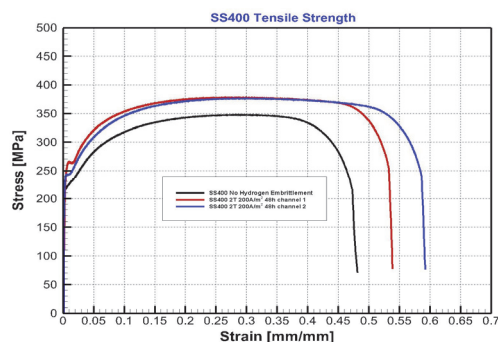
Fig. 5 Stress-strain curves comparing the results of as-received and hydrogen charged testing for SUS 304 stainless steel: (a) 2t and (b) 3t

소 장입에 의한 기계적 성능변화를 나타낸 그래프이고, Fig. 5(b)는 SUS 304의 두께 3t 조건에서의 수소 장입에 의한 기계적 성능변화를 나타낸 그래프이다. 316L의 결과와 마찬가지로 동일 두께를 기준으로 항복강도와 인장강도로 대표되는 기계적 강도의 변화는 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 다만, 연신율의 변화는 수소 장입 전후로 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 수소장입을 진행하지 않은 검정 그래프 대비 수소를 장입했던 붉은색과 파란색 그래프가 연신율 측면에서 다소 줄어든 것을 확인할 수 있다. 다소 큰 차이는 없어 보이지만 정량적인 측면에서 수소의 장입으로 인해 연신율은 약 10% 정도 감소한 것을 확인할 수 있었다. 앞서 분석한 것과 같은 맥락으로 니켈 함량을 기준으로 설명을 하자면, 해당 강재의 니켈 함량은 8% 정도이며, 규정에서 정해놓은 안전기준인 12%에 많이 못 미치는 수준이다. 304와 316L의 소재 특성과 관련된 가장 큰 차이는 Mo의 함량 차이지만, 수소의 영향과 관련해서는 니켈의 wt % 측면에서 분석이 되어야 하며, 니켈 함량을 기준으로 수소 장입에 의한 연신율이 줄어든 것으로 사료된다.

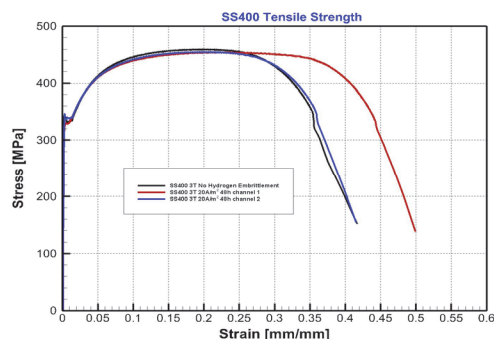
3.3 SS400의 기계적 성능

Fig. 6은 두께 2t 및 3t 조건에서 수소장입에 의한 SS400의 인장시험 결과를 나타낸 그래프이다. 앞서 분석했던 FCC 계열의 304 및 316L과의 기계적 거동이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 두께 2t의 결과를 살펴보면 수소장입을 진행했던 붉은색과 파란색의 연신율이 오히려 늘어난 것을 볼 수 있고, 항복강도와 인장강도 측면에서도 오히려 더 증가하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 3t의 경우에는 연신율 측면에서 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 통상적으로

오스테나이트계 스테인리스강으로 대표되는 FCC 강재의 경우 수소 확산이 잘 진행되지 않지만, BCC 계열의 강재는 수소의 확산이 잘 이루어지며, 수소의 장입이 종료되고 난 이후에도 침투해 있던 수소가 외부로 확산하는 현상이 잘 발생하게 된다. 수소 장입 후 기계적 성능평가를 즉시 수행하였지만, 시험을 수행하는 시점의 차이로 일부 수소가 강재 외부로 빠져나가는 현상으로 시험편마다 상이한 결과를 얻게 되었다고 사료된다. 본 연구를 통해서도 연신율이나 강도가 증가하는 경향을 보였으나 일부 논문에서는 연신율이 급격히 감소하거나 기계적 강도 또한 급격히 저하되는 등의 예측 불가한 경향을 보이기도 했다[12].



(a)



(b)

Fig. 6 Stress-strain curves comparing the results of as-received and hydrogen charged testing for SS400: (a) 2t and (b) 3t

3.4 파단 시험편

Fig. 7에 전기화학적 수소장입 후 인장시험을 수행하여 파단 된 시험편을 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 대부분의 파단은 연신율이 설치된 시험편 표점거리 이내에서 파단이 발생한 것을 확인할 수 있다. 연신율 측면에서 SUS 316L과 304는 비슷한 것을 볼 수 있지만, SS400의 경우 연신율이 상대적으로 적은 것 또한 시험편을 통해

확인할 수 있다. 아울러, SUS 304와 316L의 경우 외부에 부식이 발생한 것을 확인할 수 있는데, 이는 시험편에 가했던 전류밀도의 수준에 기인한 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 기계적 강도라든지 연신율의 변화가 크지 않다는 점을 고려할 때 수소 환경에서도 충분히 적용 가능성이 큰 소재라고 생각된다.

4. 결론

액체수소를 선박에 저장하고 연료로 활용하기 위해 재료 선정 기준으로 온도뿐만 아니라 수소에 의한 취성화 발생 여부 판단이 필수적이다. 본 연구에서는 수소를 액화 형태로 저장하기 위해 사용되는 FCC와 BCC 계열 강재를 대상으로 전기화학적 수소장입을 수행 후 인장시험을 통해 기계적 성능변화에 대해 분석하였다. 본 연구를 통해 획득한 결과에 대해 아래와 같이 정리하였다.

- 니켈 함량이 10% 수준인 FCC 계열의 316L 스테인리스강은 수소장입 이후에도 강도나 연신율의 저하 현상이 거의 발생하지 않았다. 통상적으로 12% 수준의 니켈 함량의 강재가 수소취화에 의한 영향력이 적다고 보고되고 있지만, 10% 수준에서도 수소에 의한 영향이 미미하다고 판단된다.
- 니켈 함량이 8% 수준인 FCC 계열의 304 스테인리스강은 수소 장입으로 인해 연신율이 10% 정도 감소하는 경향을 보였다. 스테인리스강의 연신율이 일반 구조용 강재보다 연신율이 높다고 하더라도 이를 저감할 수 있는 대책이 필요하다 판단된다.
- SS400의 경우 수소장입에 의해서 기계적 강도와 연신율이 예측하기 어려울 정도로 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 수소장입 후 빠

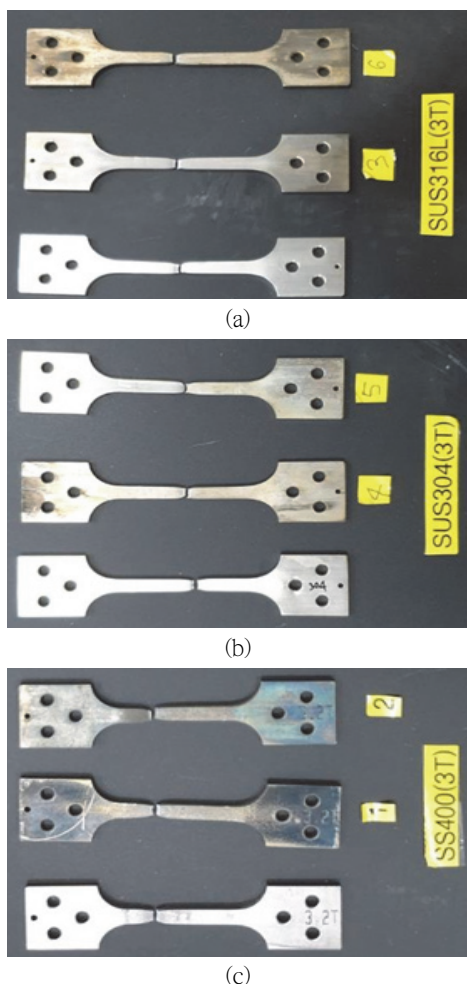


Fig. 7 Experimental samples after the tensile tests:
(a) 316L, (b) 304, and (c) SS400

르게 확산하는 강재의 특성에 기인했다고 판단되며, 과거 연구를 통해서도 유사한 결과를 확인할 수 있었다.

본 연구 결과는 FCC 계열의 강재와 BCC 계열의 강재의 수소취성에 의한 영향을 분석할 수 있는 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 다만, 본 연구에서 고려하지 못했던 부분에 대해 향후 실험적 방법을 보완하거나 새로운 방식을 채용하여 본 연구의 한계를 극복하는 방안에도 고민해 보았다. 비교 대상으로 선정했던 SS400의 빠른 확산 속도로 성능변화 현상을 체계적으로 예측하지 못했던 부분을 보완하기 위해 카드뮴이나 아연으로 도금을 수행하여 비교가 필요할 것으로 생각된다. 그리고 아직 국내에는 시도되지 않은 수소를 장입하면서 서서히 하중을 가하는 In-situ 시험 방법에 대해서도 안전상의 문제가 해결된 상황에서 장비 구축 가능성 등을 검토해 볼 계획이다. 마지막으로 전기화학적으로 수소를 장입하는 방법 외에 고압에 의한 수소 장입에 대해서도 향후 실험을 진행해서 니켈 함량에 의한 현상을 보다 체계적으로 분석해 볼 예정이다.

후 기

본 논문은 한국해양과학기술원 부설 선박해양플랜트연구소 주요사업으로 진행 중인 “집중형 부유식 해상 전처리 공정 Topside 플랫폼 기본설계 및 액화수소 다층 단열시스템 핵심기술 개발” 과제에 의해 수행되었습니다(PES4804).

참고문헌

[1] J. H. Kim, H. T. Kim, B. K. Hwang, S. K.

- Kim, T. W. Kim, D. H. Park, and J. M. Lee, “Investigation of the bonding stress of the 2nd barrier for LNG carrier cargo containment system considering various working conditions”, *Journal of the Korean Society of Industry Convergence*, vol 26, pp. 499-507, (2023).
- [2] D. H. Kang, J. H. Kim, S. K. Kim, T. W. Kim, D. H. Park, K. B. Park, and J. M. Lee, “A study on the Charpy impact performance of structural steel considering the leakage of cryogenic liquefied gas”, *Journal of the Korean Society of Industry Convergence*, vol 26, pp. 333-340, (2023).
- [3] J. H. Kim, S. W. Choi, D. H. Park, S. B. Park, S. K. Kim, K. J. Park, and J. M. Lee, “Effects of cryogenic temperature on the mechanical and failure characteristics of melamine-urea- formaldehyde adhesive plywood”, *Cryogenics*, vol 91, pp. 36-46, (2018).
- [4] J. H. Kim, W. S. Park, M. S. Chun, J. J. Kim, J. H. Bae, M. H. Kim, and J. M. Lee, “Effect of pre-straining on low-temperature mechanical behavior of AISI 304L”, *Materials Science and Engineering A*, vol 543, pp. 50-57, (2012).
- [5] T. W. Kim, J. W. Oh, Y. K. Seo, S. J. Han, J. M. Lee, “A study of mechanical characteristics at room/cryogenic temperature of powder insulation materials applied to type C fuel tank”, *Journal of the Korean Society of Industry Convergence*, vol 24, pp. 787-793, (2021).
- [6] S. B. Park, S. W. Choi, J. H. Kim, C. S. Bang, and J. M. Lee, Effect of the blowing agent on the low-temperature mechanical properties of CO₂- and HFC-245fa-blown glass-fiber-reinforced polyurethane foams, *Composites Part B: Engineering*, vol. 93, pp. 317-327, (2016).
- [7] J. H. Kim, S. K. Kim, M. H. Kim, and J. M. Lee, Numerical model to predict deformation of corrugated austenitic stainless steel sheet under cryogenic temperatures for design of liquefied natural gas insulation system, *Materials*

- and Design, vol. 57, pp. 26-39, (2014).
- [8] D. H. Park, S. W. Choi, J. H. Kim, and J. M. Lee, Cryogenic mechanical behavior of 5000- and 6000-series aluminum alloys: Issues on application to offshore plants, *Cryogenics*, vol. 68, pp. 44-58, (2015).
- [9] Y. H. Choi, J. H. Lee, S. M. Kim, D. H. Lee, H. T. Kim, J. H. Kim, M. Kim, S. K. Kim, and J. M. Lee, Temperature-dependent hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel on phase transformation, *Metals*, 13, pp. 1-15, (2023).
- [10] L. T. H. Nguyen, J. S. Hwang, M. S. Kim, J. H. Kim, S. K. Kim, and J. M. Lee, Charpy impact properties of hydrogen-exposed 316L stainless steel at ambient and cryogenic temperatures, *Metals*, vol. 9, pp. 1-14, (2019).
- [11] J. S. Hwang, J. H. Kim, S. K. Kim, and J. M. Lee, Effect of PTFE coating on enhancing hydrogen embrittlement resistance of stainless steel 304 for liquefied hydrogen storage system application, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 45, pp. 9149-9161, (2020).
- [12] O. Takakuwa, J. Yamabe, H. Matsungaga, and Y. Furuya, Comprehensive understanding of ductility loss mechanisms in various steels with external and internal hydrogen, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol 48, pp. 5717-5732.

(접수: 2023.07.19. 수정: 2023.08.01. 게재확장: 2023.08.09.)