



정 환 교 | 포스코 기술연구원 HiPAS 연구프로젝트팀, 전문연구원 | e-mail : hwangyo@posco.com

이 글에서는 철강재료의 생산공정 및 사용 중 수소취화에 의해 발생하는 현상과 방지대책에 대해서 소개하고자 한다.

수소환경취화

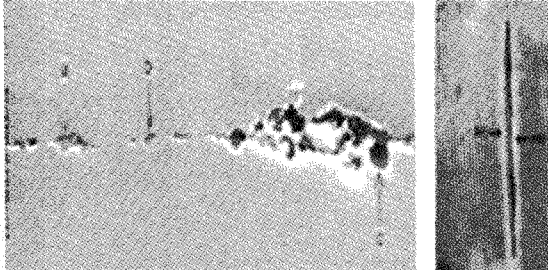
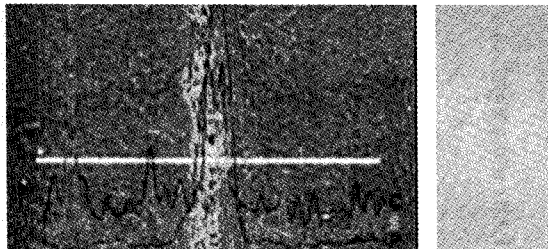
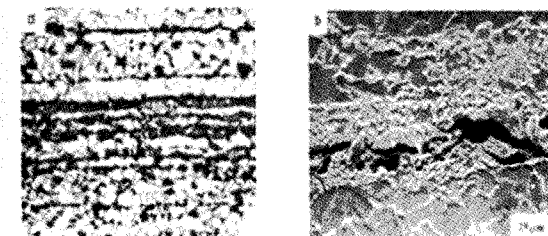
철강제품의 사용 과정에서 수소(H)에 기인한 제품 품질이나 성능의 열화가 발생하는 문제는 오래 전부터 엔지니어들에게 관심의 대상이 되어왔다. 황화수소(H₂S)가 함유된 석유나 천연가스에 부식에 의해 발생된 수소가 재료내부로 침투하여 송유관이나 저장탱크에 수소유기균열(HIC: Hydrogen Induced Crack)을 유발시키는 것이나, 철강재료의 용접과정에서 대기로 부터 용접 Flux로 흡수된 수분(H₂O) 중의 수소가 균열(crack)을 유발시켜 철강 구조물 파괴의 기점이 되는 것은 잘 알려진 사실이다. 뿐만 아니라, 철강제품 제조과정에서도 수소에 의하여 다양한 형태의 품질 및 조업 Trouble이 발생되고 있는데 대표적으로 후판 제품의 초음파검사(Ultra Sonic Test) 불합격, 피아노 선재의 재질 시험 시 단면수축률의 하락 등이 수소요인 취화로 인식되고 있으며, 또한 여름철 우기 시 대기 중의 수분이 제강 부원료인 생석회나 연속 주조 시 내화물에 흡수된 후 강 중으로 수소가 Pick up되어 연속주조 작업 시 주편의 파단을 일으키기도 한다.

일반적으로 수소취성에 대해서는 다양한 정의가 내려져 있지만, 원유나 가스수송관에서는 인장응력과 부식 환경이 동시에 작용하여 항복강도 이하의 응력에서 취성파괴를 일으키는 현상을 수소취성(Hydrogen embrittlement)으로 인식하고 있다. 그러

나 엄밀하게 정의하자면 이러한 현상은 수소취성이 아니라 환경기인균열(environmentally induced cracking)로 정의할 수 있다. 환경기인균열에는 응력 부식균열(Stress Corrosion Cracking), 부식피로균열(Corrosion Fatigue Cracking), 수소취성 또는 수소기인균열(Hydrogen Induced Cracking) 등이 포함된다. 환경기인균열에서 수소취성을 분리하는 기준이 명확히 정의되어 있지 않으나 균열의 개시를 가지고 구분하는 것이 가장 간단한 방법일 것이다. 수소취성은 주로 균열이 재료의 표면에서 생성되는 것이 아니라 재료 내부에서 생성되므로 이를 기준으로 수소취성을 구분하는 것이 가장 간단한 방법이다.

일반적으로 사용과정에서 외부에서 유입되는 수소에 의해 발생하는 재료열화의 대표적인 예는 라인파이프 강재의 수소유기균열 현상이다. 수소유기균열은 원유나 천연 가스에 포함된 H₂S에 의해 강재 내부로 수소가 확산되어 유입되고 그 수소가 개재물과 금속기지 조직 사이의 계면에서 분자 상태로 재결합하면서 높은 내부 수소 압력을 형성하여 강을 파괴시킨다고 알려져 있으며, 특히 강재 내부 중심부에 존재하는 연신된 MnS 개재물이나 비구형 Al oxide 개재물 등이 균열의 개시 점으로 작용하고 있다. 이러한 조대한 개재물에서 개시된 균열은 주변보다 경한 조직을 따라 전파해 나아간다. 주변보다 경한 조직은 C, Mn, P 등의 편석도가 높은 원소가 몰리는 두께방향 중심부에

표 1 수소유기균열 발생의 주요 원인 구분

분석 사진	구분 및 Mechanism
	<p>[개재물]</p> <p>제강공정에서의 개재를 구상화 및 분리부상 미흡으로 인해 압연 시 파쇄 연신된 Cluster형 개재물 존재</p>
	<p>[중심편석]</p> <p>제품 중심부에 P, S, Mn, C 등 편석부위 강화조직 생성으로 수소유기균열의 발생조장</p>
	<p>[조직제어 미흡]</p> <p>내부조직 제어 미흡으로 인한 Hard Band(Pearlite, Bainite, M-A, Cementite 등) 발생으로, 수소유기균열에 대한 저항성이 낮음.</p>

서 쉽게 형성되므로 수소유기균열 발생빈도는 두께 중심부가 높다.

수소유기균열 저항성이 우수한 강재를 제조하기 위해서는 균열의 개시점으로 작용하는 개재물을 최소화시킨 고청정강이 필수적이며 고청강강 제조를 위해서는 개재물의 구성요소인 황이나 산소의 양을 극소량으로 제한하여야 한다. 균열의 전파를 억제하기 위해서는 두께 중심부에 망간, 인, 탄소 등이 중심부에 편석되는 것을 최소화하여야 하며, 이를 위해서는 합금 첨가량을 제한하여야 하며 연속 주조 시 용강의 응고 시점에 주편에 압하를 가하여 중심부 용강을 외부로 짜내는 경압하 공정을 필수적으로 적용하여야 한다.

이러한 제강/연주 공정을 통해서 제조된 슬라브를 경도가 높은 조직이 생기지 않도록 압연하고 냉각시켜 수소유기균열 저항성이 우수한 강관용 소재를 제조할 수 있다.

철강재료의 제조공정 중 유입된 수소로 인해서 수소취화가 일어나 불량이 발생할 수 있으며, 이러한 현상은 제품이 고강도일수록 두꺼워질수록 많이 발생한다. 제조공정 중 수소 유입의 근본적인 원인은 대기 중 수분이다. 대기 중 수분이 용강과 직접 반응하여 유입되는 경우와 다른 매체를 통하여(예: 생석회, 내화물 등) 유입되는 경우가 있다. 수소유입량은 대기 중 수분 함량과 비례관계를 보이며, 이는 수소유입의

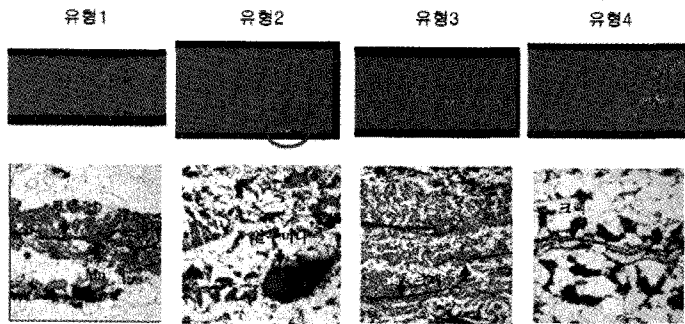


그림 1 UT 불량 발생 유형별 Micro조직 분석 결과

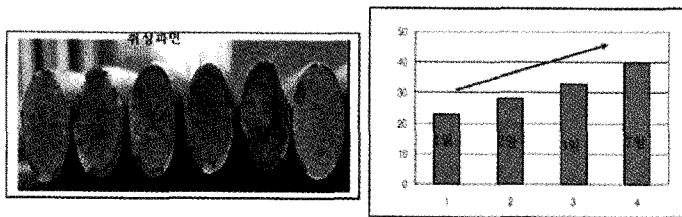


그림 2 고강도 PC선재의 수소취화 및 시효현상

전형적인 특징인 계절적 변동(즉, 우기와 건기의 용강 중 수소 농도 차이)의 원인이 된다.

수소에 의해 제품불량의 대표적인 경우는 후판의 UT 불량이다. UT 검사는 제품의 내부품질을 보증하기 위해 실시되는 검사로 표면에서는 보이지 않지만 내부에 초음파상에서 검출되는 결함이나 균열이 검출될 경우 불량으로 간주된다. 주편 또는 제품 내 잔류 수소는 편석대 및 Porosity 등에 집적하고, 이때 원자에서 분자로서 결합 시 부피 팽창에 의해 크랙을 유발시켜 주편 또는 후판제품에서 초음파탐상(Ultra-sonic test) 시 불합격되어 문제를 야기시킨다.

UT 불량의 사례 및 발생부위 분석 결과를 보여주고 있으며 이러한 UT불량은 용강중 수소량이 기준이상을 초과한 경우에 발생한다. 교량 상판 등 콘크리트 보강용으로 주로 사용되는 고강도 P.C. (Prestress Concrete) 강선용 선재에서도 수소취화에 의해 주요 품질보증 항목 중 하나인 단면 수축률(R.A./Reduction of Area) 검사 시 기준미달 불량이 발생한다. R.A 불량

시편의 경우 시편 파단면 분석결과 정상적인 연성파단이 아닌 비정상 파단(취성파단, 파단 위치 불균일 등)을 확인하였으며, 압연 후 일정 시간이 경과 후에는 R.A값이 회복되는데, 이는 강 중에 남아있는 잔류 확산수소가 강재 외부로 빠져 나옴에 따른 시효현상으로 생각된다. R.A 감소는 인장응력 시 기지 내 비금속개재물, Void 등 취약부위에 수소원자가 트랩(trap)되어 Fe간 결합에너지를 감소시키고, 계면 결합력(Metal Bonding)을 약화시키며, 또한 Fe 격자결합을 유발하면서 전위 이동을 촉진하여 조기에 파괴를 일으키기 때문이다.

수소취화 발생 시편의 R.A. 시험 후 파면은 취성을 보여주고 있으며, 압연 후 시간경과에 따른 R.A. 값의 변화는 시간이 경과함에 따라 점점 증가하여 7일 경과 시에는 수소취화가 발생하지 않는 정상적인 값을 회복한다.

최근 들어 기술의 발전에 따라 다양한 구조재들의 수요가 고강도화·후물화되고 있고, 더불어 수소가 대체에너지 사업의 한 분야로 인정받기 시작하면서 강재의 수소취성 현상은 향후 극복해야 할 중요한 문제로 인식되고 있다. 수소에 의한 철강재료의 취화현상은 중심편석, 개재물, 저온변태조직 및 미압착 Porosity 등 수소가 집적되기 용이한 다양한 원인이 공존함으로써 발생한다. 따라서 수소취화 현상을 억제하기 위해서는 상기의 다양한 원인을 제거하여야 하며, 이를 위해서 고청정강 및 미세조직 제어를 위한 다양한 제강 및 압연 기술들이 개발되고 있다. 또한 제조공정상 발생하는 수소에 의한 수소취화 현상을 근본적으로 방지하기 위하여 제강공정 중 분위기 및 부원료 관리 등을 통하여 용강 중에 Pick up되는 수소를 최소화하는 관리기술과, 주편 및 제품 내부의 잔류 수소를 확산시켜 제품 내 수소를 최소화하기 위한 공랭 기술들이 개발되고 있다.