

# 스테인리스 304L강의 수소장입시간에 대한 비파괴기법 적용 Application of Nondestructive Technique on Hydrogen Charging Times of Stainless Steel 304L

이진경\* · 황승국\*\* · 이상필\* · 배동수\*\*\* · 손영석\*\*  
Jin-Kyung Lee\*, Seung-Kuk Hwang, Sang-Pill Lee, Dong-Su Bae  
and Young-Seok Son\*\*†

(Received 19 August 2015, Revision received 30 September 2015, Accepted 02 October 2015)

**Abstract** : Embrittlement of material by hydrogen charging should be cleared for safety of storage vessel of hydrogen and components deal with hydrogen. A stainless steel is generally used as materials for hydrogen transportation and storage, and it has a big advantage of corrosion resistance due to nickel component in material. In this study, microscopic damage behavior of stainless steel according to the hydrogen charging time using nondestructive evaluation was studied. The surface of stainless steel became more brittle as the hydrogen charging time increased. The parameters of nondestructive evaluation were also changed with the embrittlement of stainless steel surface by hydrogen charging. Ultrasonic test, which is the most generalized nondestructive technique, was applied to evaluate the relationship between the ultrasonic wave and mechanical properties of stainless steel by hydrogen charging. The attenuation coefficient of ultrasonic wave was increased with hydrogen charging time because of surface embrittlement of stainless steel. In addition, acoustic emission test was also used to study the dynamic behavior of stainless steel experienced hydrogen charging. AE event at the hydrogen charged specimen was obviously decreased at the plastic zone of stress-strain curves, while the number of event for the specimen of hydrogen free was dramatically generated when compared with the specimens underwent hydrogen charging.

**Key Words** : Hydrogen Embrittlement, Hydrogen Charging, Nondestructive Evaluation, Ultrasonic Test, Acoustic Emission Test, Attenuation Coefficient.

## 1. 서 론

스테인리스강은 고온, 고압의 용액을 저장하거나 수송하기 위한 배관용 재료로 많이 사용되어

지고 특히 압력용기 재료로도 기대되는 재료이다. 그리고 일반적인 탄소강은 수소와 접촉하게 되면 재료의 성질이 취성화되는 경향을 나타내지만 스테인리스강은 수소에 대한 민감도가 낮기 때문에

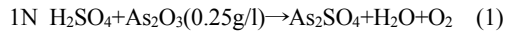
\*\*† 손영석(교신저자) : 동의대학교 기계공학과  
E-mail : ysson@deu.ac.kr, Tel : 051-890-1648  
\* 이진경, 이상필 : 동의대학교 기계공학과  
\*\* 황승국 : 한국폴리텍대학교  
\*\*\* 배동수 : 동의대학교 신소재공학과

\*\*† Young-Seok Son(corresponding author) : Department of Mechanical Engineering, Dongeui University.  
E-mail : ysson@deu.ac.kr, Tel : 051-890-1648  
\* Jin-Kyung Lee, Sang-Pill Lee : Department of Mechanical Engineering, Dongeui University.  
\*\* Seung-Kuk Hwang : Department of Computer Aided Mechanical Design, Korea Polytechnic VII.  
\*\*\* Dong-Su Bae : Department of Advanced Materials Engineering, Dongeui University.

수소저장용기 및 수소의 이송을 위해 부품재료로써 많이 사용되어진다. 특히 오스테나이트계 스테인리스강 300 시리즈가 수소취화에 대한 높은 저항성을 나타내기 때문에 구조용 재료로써 가장 각광받고 있다. 많은 연구자들이 수소에 의한 스테인리스강의 취성에 대한 연구를 하였다.<sup>1-4)</sup> Rozenak는 X-ray를 사용해 전기화학적 방법으로 수소를 발생시켜 스테인리스강에 주입함으로써 마르텐사이트상으로 재료의 상변태가 발생함을 연구하였다.<sup>5)</sup> Younes 등은 오스테나이트계 스테인리스강의 용접부에 대한 인장강도 및 파괴에 대한 수소의 전체적인 양의 영향에 대한 연구를 실시하였으며 전자빔(Electron Beam, EB) 용접에서는 수소에 의한 재료의 연성은 모재와 비슷한 경향을 나타내었지만 티그(Tungsten Inert Gas, TIG) 용접에서는 연성이 두드러지게 감소하는 경향을 나타냄을 알았다.<sup>6)</sup> Herms는 316L 스테인리스강의 수소취화에 대한 연구를 실시하였으며,<sup>7)</sup> Lu는 고온의 물속에서 304L 스테인리스강의 SCC 균열선단에서의 산소거동에 대한 ATEM에 대한 연구를 실시하였다.<sup>8)</sup> 이와 같이 이전의 많은 연구들은 수소에 의한 재료의 상변태 및 기계적 특성변화에 연구가 주로 이루어져 왔다. 그러나 재료의 기계적 특성을 평가하기 위하여 기존의 현미경 관찰 및 조직검사 이외의 외부에서 최신 장비를 이용한 비파괴적인 기법을 적용하는 것도 재료 물성 평가에 대단히 중요하다. 왜냐하면 비파괴적인 기술을 사용함으로써 재료 및 구조물의 손상없이 수소저장 장치 및 이송기구들에 대한 손상 정도를 평가할 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 비파괴평가를 이용하여 수소취화의 정도에 따라 스테인리스강의 미시적 손상거동을 연구하였다. 다양한 비파괴 기법중 초음파 기법은 가장 일반적인 비파괴 평가기법 중의 하나로서 수소취화에 의한 스테인리스강의 기계적 특성과 초음파와의 속도 및 감쇠계수와의 상관관계를 평가하는데 적용되었다.<sup>9-11)</sup> 그리고 음향방출기법은 수소취화된 스테인리스강의 동적인 거동을 평가하기 위해 사용되었다.<sup>12)</sup>

## 2. 재료 및 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 스테인리스 304L재료이며 Fig. 1에 보여주는 바와 같이 시험편의 수소장입을 위해 전기화학적 시스템을 구성하였다. 본 연구에 사용된 시험편은 ASTM G142의 인장 시험편(지름 6.0mm, 표점거리 28.6mm)이 사용되었으며, 수소장입을 위해 황산용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 비소(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 용매로 사용하였다. 그리고 포텐시오스탯(Potentiostat, HA 151)을 이용하여 시험편과 백금 와이어에 전류를 일정하게 유지하였으며 반응식은 아래와 같다.



수소에 의한 재료의 취화 정도에 따라 스테인리스 304L강의 기계적 성질을 평가하기 위하여 수소장입시간을 12시간, 24시간, 48시간 그리고 96시간으로 증가시키며 실험하였다. 기존의 연구들은 12시간 이하의 단시간 수소장입시간에 대한 연구가 주로 이루어졌으며, 본 연구에서는 장시간 수소장입시간에 따른 재료의 특성평가가 이루어졌다. 한편 각각의 조건에서 수소취화된 시험편에 대해 0.1mm/min의 변위속도로 인장시험이 행하여졌으며, 파단시험편의 표면과 파손형태는 실체현미경(Stereoscopic Microscope)과 전자현미경(SEM)에 의해 관찰되었다.

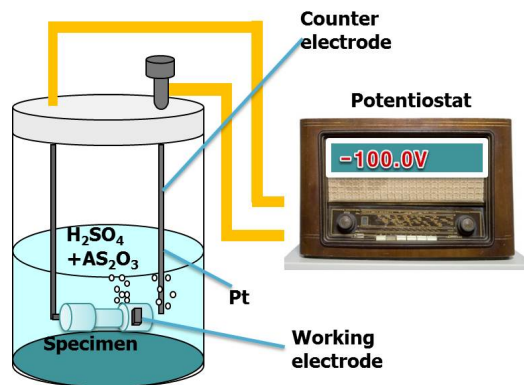


Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical treatment system for hydrogen charging.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 수소취화에 의한 초음파 특성

수소장입시간에 따른 스테인리스 304L강의 특징을 비파괴적으로 평가하기 위하여 본 연구에서는 초음파 기법이 이용되었다. 수소장입시간이 증가함에 따라 스테인리스 304L강은 점차적으로 취성화되며 재료가 취화됨에 따라 초음파의 전파특성도 역시 변화한다. 본 연구에서는 초음파가 스테인리스강을 전파하는 전파속도와 전파에 의한 초음파의 감쇠계수가 측정되었으며 이와 같은 초음파의 전파특성과 재료의 취화특성과의 관계가 비교, 평가되었다. Fig. 2에서는 수소장입시간이 증가함에 따른 초음파의 종파속도(longitudinal wave)와 횡파속도(shear wave)를 나타낸 것이다. 수소취화를 전혀 받지 않은 시험편에 대한 초음파의 종파속도는 약 5800m/s이고, 24시간, 48시간과 96시간 장입된 시험편에서의 종파속도 역시 거의 변화가 없었다. 또한 초음파 횡파속도는 3250m/s로서 비록 수소장입시간이 증가하더라도 역시 거의 변화가 없었다. 따라서 재료를 전파하는 초음파의 속도는 스테인리스 304L강의 수소에 의한 취화특성을 평가하는데 효과적이지 못하였다. Fig. 3은 수소장입시간에 따른 초음파의 감쇠계수를 나타낸 것으로 그림에서 보여주는 바와 같이 수소장입시간이 12시간, 24시간으로 증가함에 따라 감쇠계수는 급격히 증가하며 48시간 및 96시간으로 장시간 수소취화된 시험편에서는 감쇠계수는 약간 상승하는 결과를 보였다. 즉, 감쇠계수는 수소에 노출되지 않은 시험편에서는 0.04dB/mm로 아주 낮은 값을 보이지만 12시간, 24시간, 48시간 그리고 96시간으로 수소장입시간이 증가하면 각각 0.56, 0.97, 0.93과 1.06을 나타내었다. 감쇠계수의 증가는 스테인리스강의 수소취화에 의해 초음파의 산란 및 흡수에 의해 발생한 것으로 수소장입에 의해 시험편 표면의 취화 및 부식에 따른 시험편 표면의 굴곡의 심화에 의한 것으로 사료되어진다. 한편 인장강도는 12시간, 24시간으로 수소장입시간이 증가함에 따라 감소하였지만 48시간 및 96시간으로 장시간 수소장입

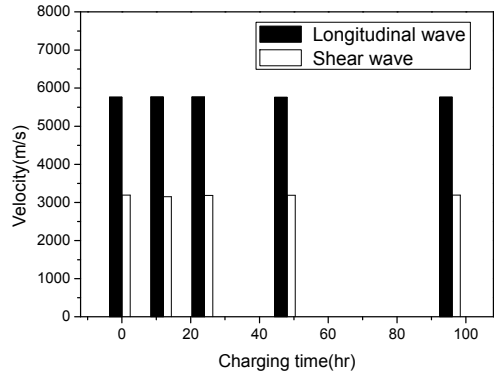


Fig. 2 Velocity of ultrasonic wave according to hydrogen charging time.

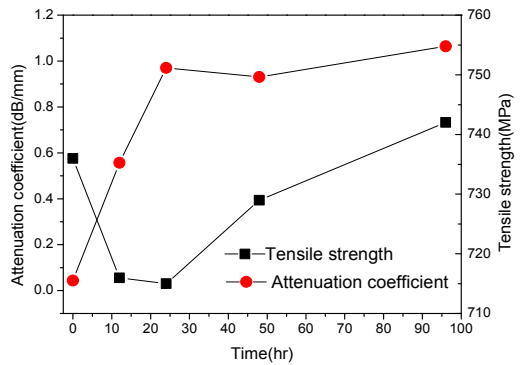


Fig. 3 Attenuation coefficient and tensile strength according to charging time.

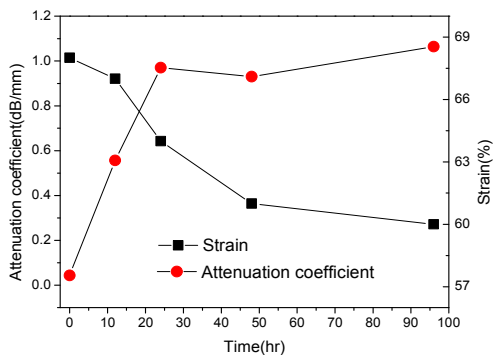


Fig. 4 Attenuation coefficient and strain according to charging time.

된 재료의 인장강도는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 24시간까지 수소에

의해 시험편 표면이 취화되지만 그 이상의 장입 시간에서는 수소취화현상보다는 부식에 의한 영향을 더욱 많이 받은 것으로 사료된다. 감쇠계수의 변화도 48시간 및 96시간에서는 거의 발생하지 않으며 인장강도 역시 24시간 이후의 시험편에서는 다시 상승하는 결과를 보이고 있으며, 이러한 결과는 기존의 연구결과와 비슷한 경향을 나타내었다.<sup>6)</sup> 그리고 Fig. 4는 수소장입시간의 증가에 따른 감쇠계수와 변형률과의 관계를 나타낸 것으로 변형률은 장입시간의 증가에 따라 선형적으로 감소함을 보여준다. 특히 24시간 이후로는 감소하는 경향이 완만해짐을 알 수 있었다. 이와 같이 초음파 감쇠계수, 인장강도 및 변형률 등은 수소장입시간에 따라 두드러진 변화를 나타내기 때문에 감쇠계수를 측정함으로써 스테인리스 304L강의 기계적 특성들을 평가할 수 있는 가능성을 제시하였다.

### 3.2 수소장입시간에 따른 음향방출 특성

Fig. 5는 음향방출 시스템을 이용하여 수소장입된 시험편의 손상거동을 평가하기 위한 실험장치를 나타낸 것으로, 그림에서 보여주는 바와 같이 음향방출 센서는 시험편의 중앙에 부착되었으며 0.1mm/min의 크로스헤드 속력으로 시험편에 하중을 가하였다. 하중을 받은 시험편은 전위, 변형 및 균열 등에 의해 시험편 내부에 많은 탄성파가 발생하고 발생한 탄성파는 음향방출 센서가 수신하게 된다. 센서에서 수신된 신호의 강도는 너무 미약하기 때문에 시스템에서 신호특성을 분석할 수 없다. 따라서 수신된 신호는 프리앰프에서 40dB 증폭시켰으며 증폭된 신호는 음향방출 시스템에서 진폭, 에너지, 카운터, 지속시간, 주파수 등의 음향방출 파라미터에 의해 분석되어진다. 각각의 파라미터들은 외부하중에 의한 손상정도에 따라 다양한 값을 나타낸다. 따라서 스테인리스 304L강의 손상정도를 비파괴적으로 평가하기 위하여 외부하중에 의한 손상과 음향방출 파라미터와의 비교분석을 통해 최상의 음향방출 파라미터를 도출할 수 있다. 사용된 음향방출 센서는 광대역센서 (100-1200 kHz)가 사용되었으며, 외부의 전기적,

기계적 노이즈를 제거하기 위하여 문턱전압값을 35dB로 고정하였다. Fig. 6은 각각의 수소장입시

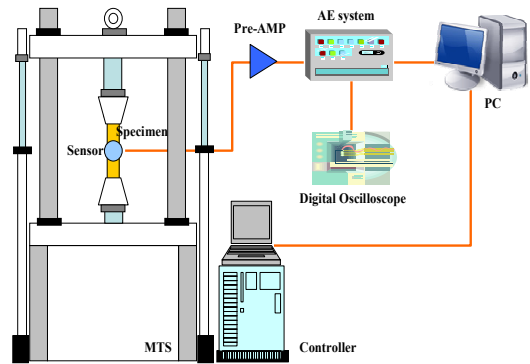
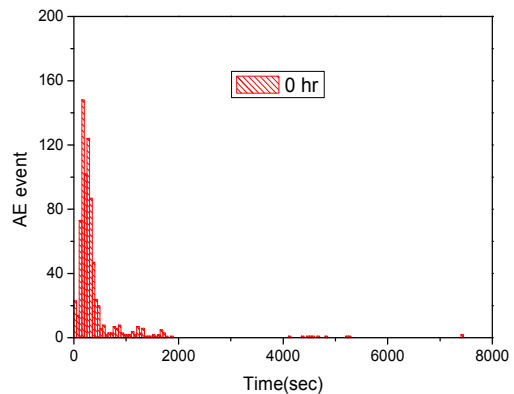
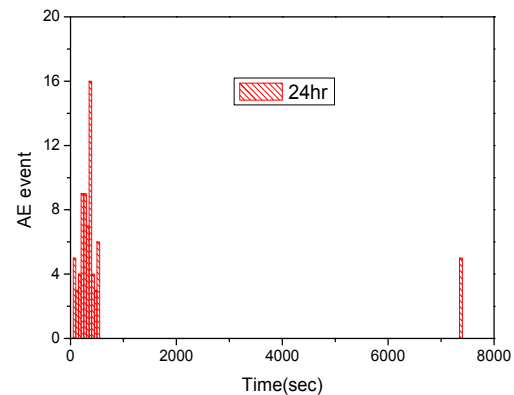


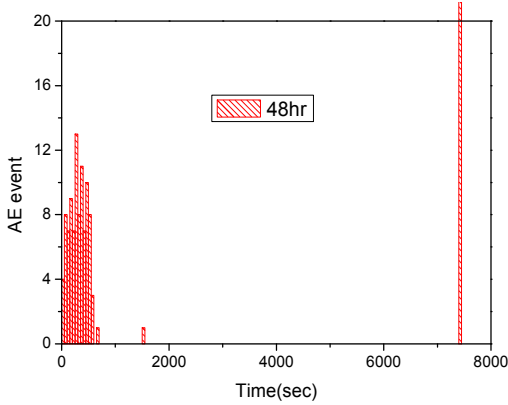
Fig. 5 Schematic diagram of experimental setup to evaluate the damage behavior of hydrogen charged specimen using AE technique.



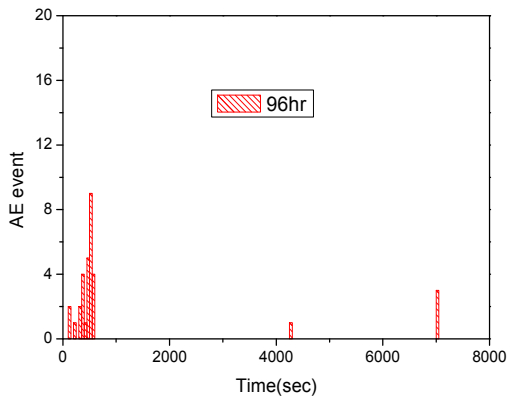
(a) 0 hour



(b) 24 hour



(c) 48 hour



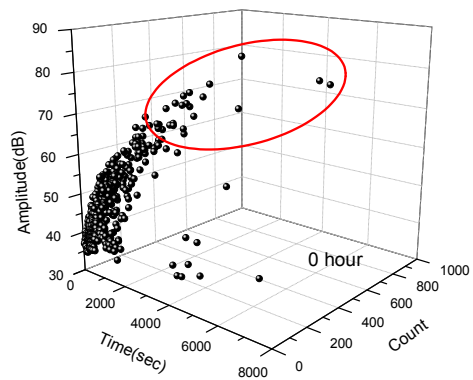
(d) 96 hour

Fig. 6 AE event at each charging time.

간에 따른 시험편에서 외부하중에 의해 발생한 음향방출신호의 이벤트의 변화를 나타낸 것으로 수소가 없는 시험편(Fig. 6(a))에서는 하중 초기에 다수의 음향방출 신호가 발생한다. 발생하는 음향방출 신호의 이벤트 수는 항복점까지 탄성영역에서 집중적으로 발생하였으며 소성영역에서는 불규칙적으로 소수 발생함을 알 수 있었다. 그리고 시험편이 완전히 파손될 때 다수의 신호가 발생하였다. 24시간의 수소장입시간을 거친 시험편 (Fig. 6(b))에서의 음향방출 이벤트는 수소취화되지 않은 시험편과 다른 경향을 나타내었다. 즉, 하중초기에 발생하는 이벤트의 전체적인 수는 앞의 경우와 비교해서 현저히 적게 나타났으며 소성영역에서는 거의 발생하지 않았다. 그리고 시험편이

완전히 파단될 때 다수의 신호가 발생하였다. 이러한 경향은 48시간과 96시간 수소취화된 시험편에서도 비슷하였다. 이러한 결과로부터 음향방출 이벤트의 수는 수소취화되지 않은 시험편에 비해 수소취화된 경우 항복점까지 탄성영역에서 급격히 감소하고 소성영역에서는 거의 수신되지 않는다.

이와 같은 원인은 스테인리스 304L강의 표면이 수소에 의해 취화되고 부식이 발생함에 따라 발생한 신호의 전파과정에서 표면 굴곡 및 산란 등에 의해 음향방출 센서에서 수신되는데 많은 어려움이 있는 것으로 사료되어진다. 특히 탄성영역에서 발생한 음향방출 신호는 국부적인 응력집중, 탄성변형, 그리고 시험편과 그립과의 마찰 등에 의해 다수의 신호가 발생하게 된다. Fig. 7은 각각의 수소장입시간에 따른 음향방출 신호의 카운터와 진폭의 변화를 나타낸 것으로 수소취화되지 않은 시험편(Fig. 7(a))에서의 진폭범위는 35dB에서 80dB로 광범위하게 나타났다. 하중초기에 음향방출신호의 진폭은 60dB 이하의 신호가 대부분이었지만 몇몇의 신호는 60dB에서 80dB까지의 높은 진폭을 나타내는 신호도 발생하였다. 이 영역에서의 카운터의 변화는 대부분 50이상이었다. 그러나 소성영역에서의 카운터는 200 이상의 매우 높은 신호를 나타내었다. 일반적으로 음향방출 신호의 카운터와 진폭과의 관계는 비례적인 관계를 나타내었다. 즉, 높은 카운터를 나타내는 신호가 높은 진폭값을 나타내었다.



(a) 0 hour

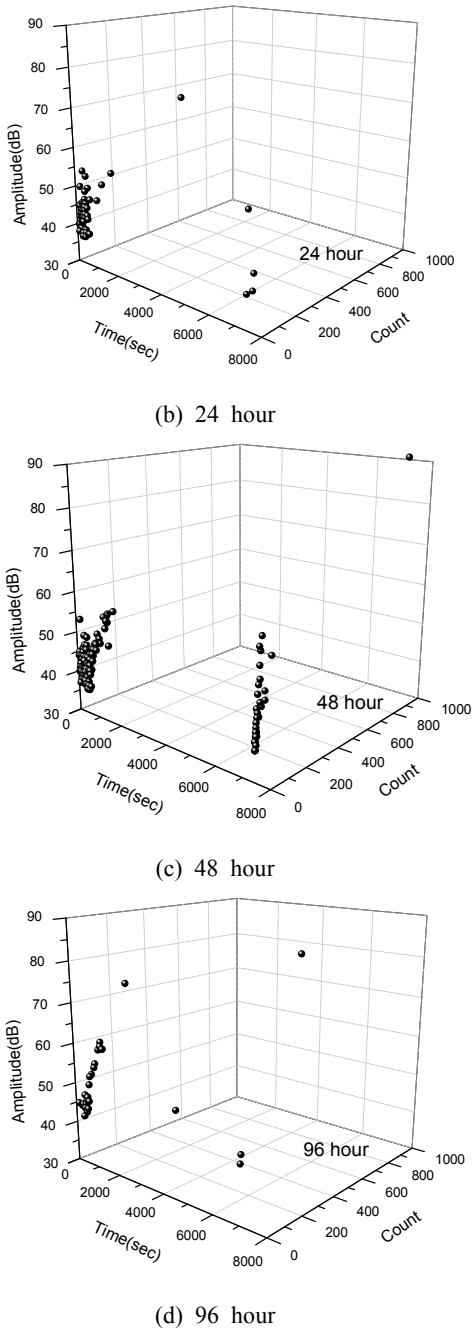


Fig. 7 AE count and amplitude according to charging time.

Fig. 7(b), (c), (d)는 24시간, 48시간, 96시간의 수소취화를 받은 시험편에서의 진폭과 카운터를 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 탄성영

역에서 발생하는 신호의 진폭은 대부분 60dB 이하의 신호를 나타내었으며, 카운터는 30 이하의 신호를 나타내었다. 그러나 24시간 수소취화된 시험편에서는 낮은 카운터이지만 높은 진폭의 특성을 나타내는 신호가 다수 발생하였다. 이러한 신호들은 전형적으로 돌발형 형태의 신호를 나타낸다. 그리고 48시간과 96시간 수소장입된 시험편에서는 항복점 주위에서 발생한 신호들이 높은 진폭과 높은 카운터를 나타내었다. 전반적으로 수소장입을 받아 취화된 시험편에서의 음향방출 신호의 크기가 수소취화를 받지 않은 신호에 비하여 작게 나타나고 있는데, 이러한 것은 앞에서 언급한 바와 같이 발생한 신호의 전과과정에서 시험편 표면의 영향을 많이 받은 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

1) 초음파의 종파속도(5800m/s)와 횡파속도(3250m/s)는 수소장입시간이 증가하더라도 거의 변화가 발생하지 않는다.

2) 감쇠계수는 24시간까지 수소장입된 시험편에서는 장입시간에 따라 급격히 증가하지만 48시간 및 96시간까지는 약간의 증가현상을 나타내었다. 이러한 감쇠계수의 변화는 재료의 인장강도와 변형률 등의 기계적 특성과 상관관계를 나타내기 때문에 감쇠계수의 평가는 재료의 기계적 특성을 비파괴적으로 평가할 가능성을 제시하였다.

3) 수소장입된 시험편에서는 항복점까지의 탄성 영역에서 많은 음향방출 이벤트가 발생하고 소성 영역에서는 거의 발생하지 않았다. 그러나 수소장입되지 않은 시험편에서는 특히 많은 이벤트가 하중초기에 발생하고 소성영역에서도 소수 발생하였다.

4) 수소취화되지 않은 시험편에서는 항복점 근처에서 발생한 음향방출 신호는 60dB 이상의 진폭과 100 이상의 카운터를 나타내는 신호가 다수 발생하지만 24시간, 48시간, 96시간 수소취화된 시험편에서는 60dB 이하의 진폭과 30 이하의 카운터를 나타내는 신호가 발생하였다.

## 후 기

이 논문은 2015학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(2015AA095).

## References

1. M. Hoelzel., 2004, "Effects of High-pressure Hydrogen Charging on the Structure of Austenitic Stainless Steels", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 384, pp. 255-261.
2. P. Rozenak, A. Loew, 2008, "Stress Distributions due to Hydrogen Concentrations in Electrochemically Charged and Aged Austenitic Stainless Steel", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 3021-3030.
3. C. L. Lai, L. W. Tsay, W. Kai and C. Chen, 2010, "The Effect of Cold Rolling and Sensitization on Hydrogen Embrittlement of AISI 304L Welds", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 1187-1193.
4. C. Pan, W. Y. Chu, Z. B. Li, D. T. Liang, Y. J. Su, K. W. Gao and L. J. Qiao, 2003, "Hydrogen Embrittlement Induced by Atomic Hydrogen and Hydrogen-induced Martensites in Type 304L Stainless Steel", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 351, pp. 293-298.
5. P. Rozenak, R. Bergman, 2006, "X-ray Phase of Martensitic Transformations in Austenitic Stainless Steel Electrochemically Charged with Hydrogen", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 437, pp. 366-378.
6. C. M. Younes, A. M. Steele, J. A. Nicholson, and C. J. Barnett, 2013, "Influence of Hydrogen Content on the Tensile Properties and Fracture of Austenitic Stainless Steel Welds", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 4864-4876.
7. E. Herms, J. M. Olive and M. Puiggali, 1995, "Hydrogen Embrittlement of 316L Type Stainless Steel", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 272, pp. 279-283.
8. Y. H. Lu, Q. J. Peng, T. Sato and T. Shoji, 2005, "An ATEM Study of Oxidation Behavior of SCC Cracks Tips in 304L Stainless Steel in High Temperature Oxygenated Water", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 347, pp. 52-68.
9. Z. W. Shao, Q. C. Le, J. Z. Cui and Z. Q. Zhang, 2010, "Numerical Simulation of Standing Waves for Ultrasonic Purification of Magnesium Alloy Melt", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, pp. 382-387.
10. K. J. Park, 2014, "Characterization of Chemical Sludge Inside Pipes Using Torsional Guided Waves", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 18, No. 3, pp. 29-35.
11. S. G. Lee and K. H. Choi, 2013, "Development of Ultrasonic Sensor for Engine Condition Diagnosis of EDG", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 17, No. 4, pp. 31-35.
12. Q. Y. Li, L. J. Dong, X. B. Li, Z. Q. Yin and X. L. Liu, 2011, "Effects of Sonic Speed on Location Accuracy of Acoustic Emission Source in Rocks", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, pp. 2719-2726.