

## 인장응력과 H<sub>2</sub>S 부식의 복합조건 하에서 고강도 강재의 수소확산 거동 분석을 위한 Numerical 확산모델과 이론적 고찰

김 성 진<sup>†</sup>

순천대학교 신소재공학과

(2019년 6월 14일 접수, 2019년 6월 19일 수정, 2019년 6월 19일 채택)

## Theoretical Considerations of Numerical Model for Hydrogen Diffusion Behavior of High-Strength Steel Under Combined Action of Tensile Stress and H<sub>2</sub>S Corrosion

Sung Jin Kim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

(Received June 14, 2019; Revised June 19, 2019; Accepted June 19, 2019)

The hydrogen diffusion and trapping model with a numerical finite difference method (FDM) was modified and extended to accommodate H<sub>2</sub>S corrosion and scale forming processes of high-strength steel under tensile stress condition. The newly proposed diffusion model makes it possible to clearly understand combined effect of tensile stress and H<sub>2</sub>S corrosion process on hydrogen diffusion behaviors. The core concept of this theoretical approach is that overall diffusion behavior is separated into diffusion process through two respective layers: an outer sulfide scale and an inner steel matrix. Diffusion coefficient values determined by curve-fitting permeation data reported previously with the newly proposed diffusion model indicate that the application of tensile stress can contribute to continual increase in the diffusivity in the sulfide scale with a high density of defect. This suggests that the scale with a lower stability under the stress condition can be a key parameter to enhance hydrogen influx in the steel matrix. Consequently, resistance to hydrogen assisted cracking of the steel under tensile stress can be decreased significantly.

**Keywords:** Steel, Hydrogen diffusion, Hydrogen sulfide, Tensile stress, Finite difference method

### 1. 서론

석유화학 산업 설비 등에 사용되고 있는 강관용 강재 (수송용 Linepipe Steel, 채굴용 Oil Country Tubular Goods, 정제 및 저장용 Pressure Vessel Steel)는 원유나 천연가스 내에 용해되어 있는 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, 염화이온 (Cl<sup>-</sup>) 등 내식성을 저하시키는 다양한 성분들과 접촉됨에 따라, 전기화학적 부식반응에 기인한 강재두께 감소와 더불어 수소유기균열 (HIC : Hydrogen Induced Cracking)과 황화물응력부식균열 (SSCC : Sulfide Stress Corrosion Cracking)과

같은 수소취화현상이 발생할 수 있다 [1-3]. 일반적으로, 강재가 원유나 천연가스를 포함하는 환경에 노출되면 우선적으로 전기화학적 부식반응이 수반되며, 이때 발생하는 음극환원반응 ( $H^+ + e^- \rightarrow H$ )에 의해 강 표면에 수소원자가 집적하게 된다 [4]. 집적된 수소원자가 표면과 내부의 농도 차에 의해 강 내부로 확산하여 유입되면 철의 결정격자 간 결합력을 약화 [5] 시키며, 일부의 수소원자는 개재물, 석출물 등의 다양한 결함 Site에 Trap되어 수소분자 재결합 반응에 의해 균열개시의 위험도를 증가시킨다 [6]. 과거, 수소취화에 따른 파이프 구조물의 파괴로 인해 막대한 금전적 손실과 함께 심각한 환경오염 문제가 발생한 바 있다. Fig. 1은 H<sub>2</sub>S 가스가 포함된 원유 정제용

<sup>†</sup>Corresponding author: sjkim56@scnu.ac.kr

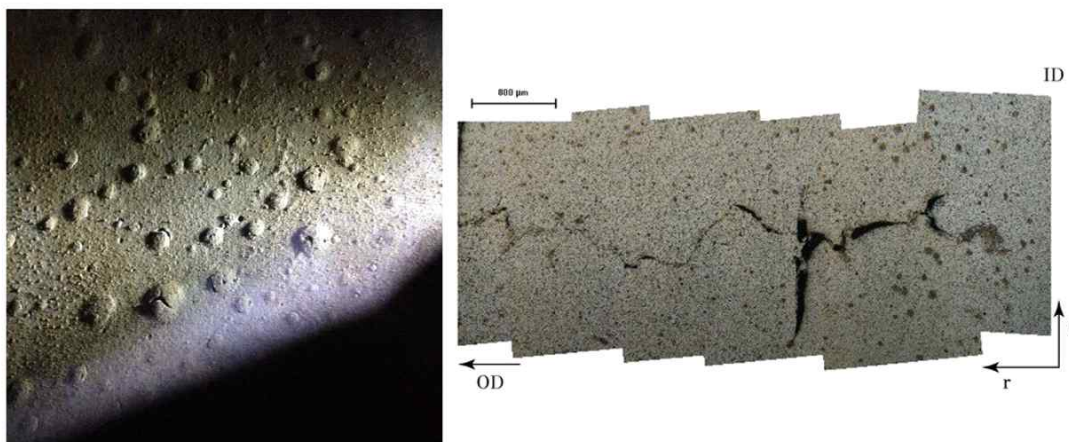


Fig. 1 Observation of surface blisters and crack propagation of API 5L grade pipeline steel [7].

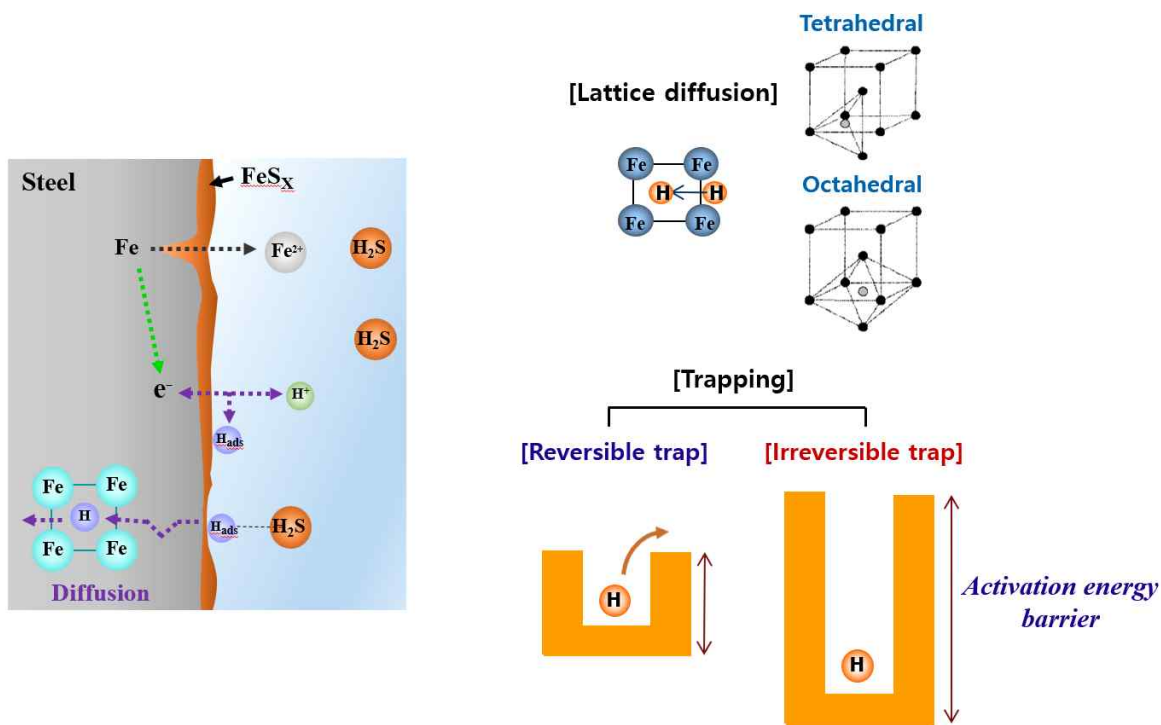


Fig. 2 Schematic diagram illustrating (a) electrochemical corrosion behavior of steel exposed to H<sub>2</sub>S environment, and (b) hydrogen transport behavior in steel.

강재 내부에서 실제 발생한 표면 Blister와 균열전파 양상을 보여주며 [7], Fig. 2는 H<sub>2</sub>S 가스 내에서 파이프 강재 표면에서 발생하는 전기화학적 부식반응과 수소확산현상에 대한 간략한 모식도를 나타낸다. 국내외 대형 철강 제조사를 중심으로 가공열처리기술개발 [8] 및 미세조직 제어 [9,10] 등을 통해, 우수한 SSCC 저항성을 가진 고급강재 개발이 적극적으로

이루어지고 있지만, 개발강재의 SSCC의 특성 및 그 저항성 평가를 위해서는 현재 720 시간이라는 장시간의 실험이 요구되는 국제표준규격인 NACE (National Association of Corrosion Engineers) TM0177 [11]에만 의존하고 있는 실정이며, 산업체 내 생산성 측면에서 커다란 걸림돌로 작용하고 있다. 이렇듯, SSCC 특성 평가를 위해, 단지 하나의 표준규격에 의

존하고 있는 상황은 실제 현상에 대한 근본적이고 심층적인 이해의 부족에서 비롯된 것이다. 기본적으로 SSCC는 외부에서 인가되는 인장응력과 황화수소 분위기에서 강재 내부로의 수소확산에 기인하여 발생하는 현상 [12,13]으로, SSCC 현상을 보다 심층적으로 이해하기 위해서는 외부에서 인가되는 인장응력과, 부식환경 내에서 발생하는 부식생성물이 강재 표면에서 발생하는 수소환원반응에 미치는 영향, 그리고 형성된 수소원자가 강재 내부로 유입되는 확산현상 등을 복합적으로 이해할 수 있는 이론적 토대가 마련되어야 할 것이다.

1960~70년대 이후부터 지속되어 온 선행연구 [14,15]를 기반으로, 강재 내 수소확산 및 Trap 현상을 모사하기 위해, Fick's 제 2 법칙에 기반을 둔, 다양한 이론적 확산 모델이 제시되어 왔다. 이와 함께, 강재에 인가된 인장응력과 강 내부로 유입되는 수소량과의 관계를 실험적으로 규명하기 위해, 1960년 이후로 수많은 연구 [16-19]가 수행되었고, 특히, 전기화학적 투과실험법 (Electrochemical permeation technique) [20]에 근거한 분석법이 널리 활용되어 강재 내 수소원자의 확산거동을 이해하고자 노력해왔다.

선행연구에서는 외부 인장응력이 존재하는 환경 하에서 강재의 수소확산거동 평가를 위해 전기화학적 수소투과실험법을 수정하여 제시하였고 [13], 기존 모델에 비해 개선된 형태의 확산 모델을 제안하여, 강재 내부에서 형성되는 Blister 균열, 즉 일종의 비가역 수소 Trap Site의 밀도가 동적으로 변화됨을 모델 내에 표현한 바 있다 [21]. 하지만, 외부 인장응력, 전기화학적 부식 및 수소환원반응, 그리고 표면 부식생성물과 수소원자의 확산현상을 총체적으로 고려하지 못하였다는 것이 결정적 한계로 지적되고 있다. 이에 본 연구에서는  $H_2S$  부식 분위기와 인장응력의 복합조건 하에서 압력용기용 강재 내 수소원자의 확산거동을 보다 명확히 이해하기 위해, 수소원자의 확산을 강재 내부와 강재 표면에서 형성되는 Sulfide film 내부로 각각 구분 지어 분석하고자 하였다. 즉, 강재의 수소취화특성을 이해하려는 전통적인 야금학적 접근법과는 상이하게, 표면의 부식반응으로 형성된 부식생성물이 강재 내부로의 수소원자 유입을 제어하는 주요 변수로 간주하며 보다 실제적이고 실용적 측면에서 SSCC 현상을 이해하기 위한 이론적 토대를 마련하고자 하였

다. 이를 위해 선행연구 [13]에서 제시된 투과실험 결과 데이터를 바탕으로, 수치적 유한차분법 (Finite difference method, FDM) 기반의 수소확산 모델을 보다 확장하여, 다양한 확산변수 값들을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 대상소재

본 실험에 사용된 시험편은 주로 중,저온용 압력용기용 강재로 사용되는 ASTM A516-70 강재로서 합금성분에 대한 세부 정보는 선행연구 [13]에서 보고되었다. 64 mm 두께의 후판재료로부터 시험편 제작을 위해 우선 910 °C의 고온에서 30분간 유지한 후 아쿠아 퀘칭오일과 물이 일정비율로 혼합되어 있는 냉매 속에서 냉각하였다. 시편 중심부를 따라 베이나이트, 마르텐사이트/오스테나이트 복합상 (M/A constituent) 등의 저온조직이 형성됨에 따라 일부 재용해시키고 적절한 인성을 부여하기 위해 650 °C 온도에서 100분간 템퍼링 열처리를 수행하여 대략 340 MPa의 항복강도의 시험편을 획득하였다. 이후 인장응력 조건 하에서 수소투과실험을 수행하기 위해 1 mm 두께의 얇은 판상형 인장시험편으로 가공한 후, SiC 사포를 이용하여 #1200까지 연마하고 에탄올에서의 초음파세척으로 시험편 준비를 완료하였다. 판상형 인장시험편의 형상 및 규격과 미세조직에 대한 정보는 선행연구 [13]에서 확인할 수 있다.

### 2.2 전기화학적 수소투과실험

인장응력 하에서 강재 내 수소확산거동을 분석하기 위해 ISO 17081 표준 시험법 [20]을 토대로 전기화학적 수소투과실험 (Hydrogen permeation test, HPT)을 수행하였다. 시편에 인가되는 인장응력 모사를 위해 정적하중시험기 (Constant load test, CLT)를 투과실험용 cell에 장착하여 실험을 실시하였다. 또한, 수소주입부 측 시편에 음극전류를 인가하는 대신,  $H_2S$ 가 포화된 NACE-A 용액 [11]에 침지된 개방회로전위 (Open circuit potential, OCP) 상태를 유지하며, 표면부식반응과 그로 인한 부식생성물의 형성이 수소원자의 확산 및 투과거동에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. Fig. 3는 본 실험에서 사용된 전기화학적 수소투과 cell, 그리고 cell과 결합된 CLT에

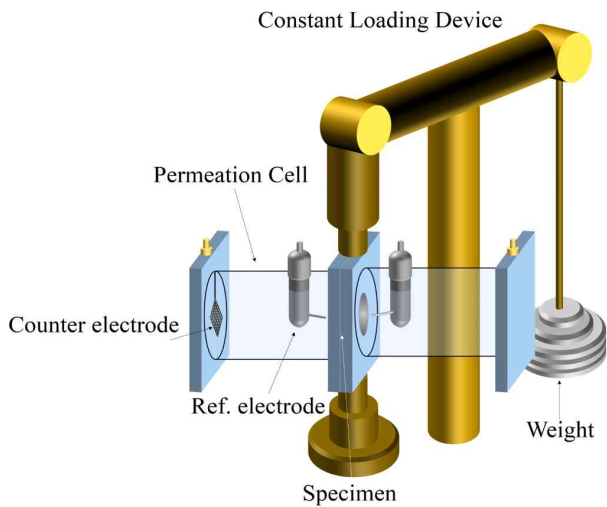


Fig. 3 Schematic diagram illustrating an electrochemical permeation cell equipped with a constant loading device.

대한 간단한 모식도를 나타낸다. 기본적인 수소투과 실험의 원리와 실험법 등은 ISO 표준실험법 [20] 과 선행연구 [19,21] 를 통해 참조할 수 있다.

### 2.3 수소확산모델과 수치적 유한차분법의 이론

강재 내부가 완벽한 결정격자로 구성되어 있다면, 강재 내부로 유입된 수소원자의 확산거동은 Fick's 제 2법칙에 근거한 격자확산으로 설명이 가능하지만, 상업적인 철강소재는 필연적으로 소재 내부에 결함을 포함하며, 수소원자의 확산 메커니즘을 변화시키는 것으로 간주되고 있다. 따라서 McNabb과 Foster [22], Oriani [23], Leblond [24], Turnbull [25] 등의 연구자들은 강재 내 수소원자의 격자확산 이외에 Trap되는 현상을 고려하여, 수정된 형태의 확산이론들을 제시하였다. 수정된 형태의 확산이론을 토대로 대표적인 확산방정식을 다음의 equation (1) ~ (5) 로 요약하여 나타내었다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} - N_r \frac{\partial \theta_r}{\partial t} - N_{irr} \frac{\partial \theta_{irr}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \theta_r}{\partial t} = k_r C \{ (1 - \theta_r) - p \theta_r \} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \theta_{irr}}{\partial t} = k_{irr} C (1 - \theta_{irr}) \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp\left\{ \frac{-Q_D}{RT} \right\} \quad (4)$$

$$p = p_0 \exp\left\{ \frac{-(Q_D + E_b)}{RT} \right\} \quad (5)$$

여기서  $C$ 는 Interstitial lattice site에서의 수소원자의 농도,  $D_L$ 은 수소원자의 Lattice 확산계수,  $\theta_r$ 는 전체 가역 Trap에서 수소원자로 채워진 Trap의 분율,  $\theta_{irr}$ 는 전체 비가역 Trap에서 수소원자로 채워진 Trap의 분율,  $N_r$ 은 단위부피당 가역 Trap의 개수 (= 가역 Trap 밀도),  $N_{irr}$ 은 단위부피당 비가역 Trap의 개수 (= 비가역 Trap 밀도),  $K_r$ 는 수소원자가 가역 Trap에 Trap되는 Rate 상수,  $K_{irr}$ 는 수소원자가 비가역 Trap에 Trap되는 Rate 상수,  $p$ 는 가역 Trap으로부터 Interstitial lattice로 배출되어 나오는 Rate 상수,  $k_0$ 는 Rate 상수,  $p_0$ 는 Rate 상수,  $Q_D$ 는 확산을 위한 활성화에너지를 나타낸다.

한편, Castaño-Rivera [26]는 소재 내 수소원자가 trap 될 수 있는 결함이 존재할 시, 결함과 수소원자의 결합에너지가 높은 trap의 분율이 높고, 국부평형 조건 하에서 확산방정식의 해를 도출하기 위해 수치적 유한차분법을 도입하였다. 또한, 선행연구 [21]에서 강재에 인장응력이 인가된 조건에서 수소투과실험 시, 시편의 표면인근영역 내 blister 균열이 형성되는 실험적 현상에 착안하여, 수소원자의 trap 밀도가 고정된 상수가 아닌, 동적으로 변화될 수 있는 변수로 가정하여 유한차분법의 방정식을 수정/제시한 바 있다. 수정/제시된 유한차분법 기반의 수소확산방정식을 다음의 equation (6) ~ (9)으로 나타내었다.

$$C' = C + D_{app} \frac{C_{j+1} + C_{j-1} - 2C_j}{(\Delta x)^2} \Delta t - N_{irr}^{total} K_{irr} C (1 - \theta_{irr}) \Delta t \quad (6)$$

$$N_{irr}^{total} = N_{irr} + \Delta N F_{crack}^{blister} \quad (7)$$

$$F_{crack}^{blister} = \frac{1}{1 + \exp(-R(\theta_{irr} N_{irr} - C_{thres})) + \ln(99.0))} \quad (8)$$

$$\theta_{irr}' = \{ \theta_{irr} + K_{irr} C (1 - \theta_{irr}) \Delta t \} \times \frac{N_{irr}^{total}}{N_{irr}^{total}} \quad (9)$$

여기서  $F_{crack}^{blister}$ 는 소성응역 하에서 새롭게 발생하는 blister 균열의 분율로서 0~1 사이의 값을 가진다.  $R$ 은 균열형성의 속도를 나타내는 변수,  $C_{thres}$ 는  $F_{crack}^{blister}$

이 1%로 증가될 때의 수소농도,  $N_{irr}^{total}$  과  $N_{irr}^{total}$  는 각각 시간  $t$ 와  $t + \Delta t$ 에서 비가역 trap의 수,  $\Delta N$ 은 균열형성 결과 증가된 trap 밀도를 의미한다.

여기서 제시된, 확산방정식은 선행연구 [21]에서 수행한 실험 데이터 (전기화학적 수소투과전류)를 curve-fitting 하여 다양한 확산변수 값들을 도출하는 데에 활용되었으나, 실제 부식현상을 고려하지 못한다는 본질적 한계가 지적됨에 따라, 이를 보완할 수 있는 확산모델이 새롭게 제시되어야 할 것이다. 따라서, 실험방법 2.2에서 언급하였듯, 전기화학적 투과실험 시 수소주입부 측 시편에 음극전류 인가 대신, 산성의 부식환경 내 직접 노출시키는 방식으로 실험을 설계하여 획득한 데이터 [13]를 기반으로 분석을 진행하고자 하였다. 본 연구에서 핵심이 되는 부분이 부식 환경에 노출된 강재 내 수소확산현상을 유한차분법 코드로 구현하되, 기존의 방식과 상이하게, 특정 루프 내 겉보기 확산계수 값 ( $D_{app}$ )을 동적으로 변화시키는 방식으로 부식생성물 형성에 따라 변화되는 확산거동을 분석하고자 하는 것이다. 즉, 다음 equation (10)으로 간략히 표현할 수 있다.

$$D_{app} = \frac{D_{app}}{1+\sqrt{C(t)}} \quad (10)$$

여기서  $C(t)$ 는 시간  $t$ 에 따라 일정하게 증가 또는 감소되는 변수 값을 의미한다.

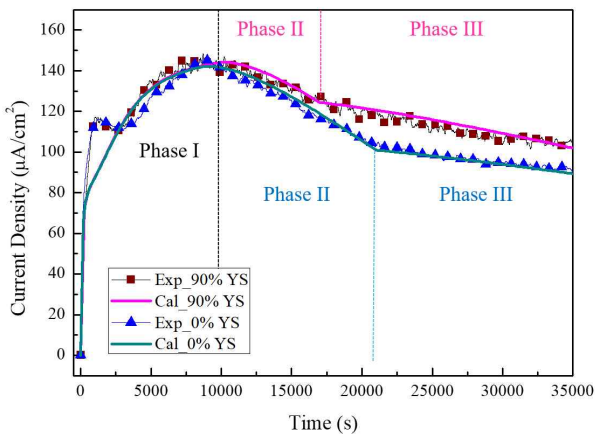


Fig. 4 The numerical curve-fitting with the newly proposed diffusion model to experimental permeation data [13] obtained under load and no load.

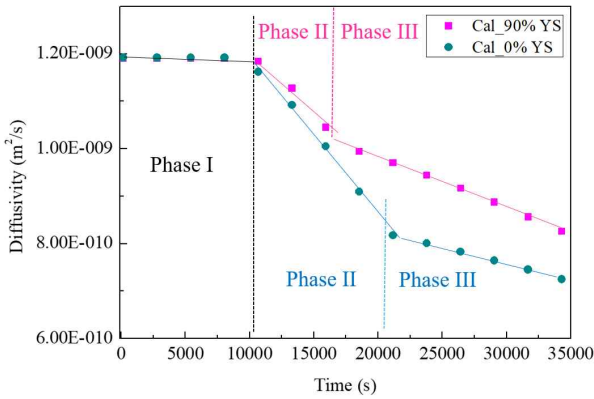
아울러, 효과적인 분석을 위해 전체 실험 데이터 (침지시간에 따른 수소투과전류 값)를 크게 세 구간 (phase I, II, III)으로 나누어 각각 curve-fitting을 수행하였고, 각 구간별  $D_{app}$  값들을 도출하였다. 한편, 장기간의 침지조건 하에서는 강의 양극용해로 인한 두께 감소와 표면에 형성되는 부식생성물의 성장이 수반되므로, 외부 인장응력 (강재의 항복강도 대비 0%, 90%의 인장응력) 하에서 측정된 부식속도 (Mils per year, MPY) 데이터 [27]를 토대로 부식생성물 층 내에서의 독립된 확산계수 값을 도출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 H<sub>2</sub>S 부식과 인장응력의 복합조건 하에서 강재 내 수소 원자의 투과거동

인장응력, 부식생성물의 특성, 그리고 수소원자의 확산거동 간 상관관계에 대해, 선행연구 [13]와 같은 정성적 분석이 아닌, 정량적 분석을 수행하고자 하였다. Fig. 4는 강재의 항복강도 대비 0%와 90%의 인장응력을 인가한 상태에서 음극전류 인가를 통해 수소원자를 인위적으로 유입시키는 대신, 산성용액 내 침지된 상태를 유지하며, 반대편, 수소검출부로 배출되어 나온 수소원자를 산화시켜 전류밀도 값으로 측정된 실험 데이터를 보여준다. 아울러, 실험방법 2.3에서 언급한 수치적 유한차분법을 토대로, 실험 데이터를 세 가지 구간 (phase I, II, III)으로 나누어 각각 curve-fitting을 수행한 결과를 나타낸다. 침지 후 투과전류 값이 증가하여 최고치에 도달하기까지의 영역과 도달 후 급한 기울기로 하강하는 영역, 그리고 다소 완만한 기울기로 하강하는 영역을 각각 phase I, II, III로 구분하였다. 우선, phase I 내, 침지 초반부에 투과전류 값이 상승하다 다시 하강하는 실험적 현상에 대해서는 선행연구 [13]에서 그 기구를 설명한 바 있으며 본 연구에서는 모델의 단순화를 위해 이를 curve-fitting 내에 고려하지 않았다. 전체적으로 수소원자의 투과거동에 대해, phase I 내에서는 큰 차이를 논하기 힘들으나, phase II와 III 영역 내에서는 인장응력 유무에 따른 수소원자의 확산거동에 차이를 나타내었다. 즉, 강재의 항복강도 대비 90%의 인장응력 인가 시, phase II 내 투과전류 값의 감소 정도가 상대적으로 낮고 영역유지 시간이 현저히 짧았다. 침지시





**Fig. 5 Apparent H-diffusivity values determined by the numerical analysis with curve-fitting to experimental permeation data [13] obtained under load and no load.**

간에 따른 투과전류 값의 감소 현상은 수소주입부에서 강재 표면에 형성된 부식생성물의 형성과 이로 인한 수소원자의 확산억제 현상과 밀접한 관련이 존재한다. 즉, H<sub>2</sub>S 환경 내 부식생성물로 알려져 있는 FeS<sub>x</sub>의 장벽효과 [28] 및 음이온 선택효과 [29]에 기인하여 수소원자의 유입 및 확산이 억제되는 것으로 보고되고 있다. 유한차분법 내에서 equation (10)을 바탕으로 D<sub>app</sub> 값의 동적변화거동을 반영하여 각 영역별, 침지시간별로 도출한 D<sub>app</sub> 값들을 Fig. 5에 나타내었다. 인장응력이 인가된 경우, phase II 시작 시점 이후로, D<sub>app</sub> 값이 상대적으로 높게 결정되었고, phase III 시작 시점이 촉진됨을 토대로 수소원자의 확산 용이함을 명확히 파악할 수 있다. 일반적으로 항복강도 내의 인장응력 수준에서 강재의 미세조직적 변화는 격자팽창 현상으로 간주되며, 이 경우 표면수소농도 증가에 일부 기여할 수는 있으나, 확산계수 값은 변하지 않거나 [30,31], 극히 미미한 정도의 감소 정도만이 보고된 바 있다 [19]. 이를 토대로, 본 연구에서 보여주는, D<sub>app</sub> 값의 변화와, 인장응력 유무에 따른 D<sub>app</sub> 값의 큰 차이는 강재 내 격자를 통한 확산거동의 변화/차이에서 비롯된 것이 아니라 강재 표면의 부식생성물 형성과 특성변화에 크게 의존한 현상이었음을 짐작할 수

있다. H<sub>2</sub>S 분위기 내, 탄소강 계열 합금의 표면에 형성되는 부식생성물의 종류에 대해서는 선행연구들 [32]에서 확인할 수 있듯이 FeS<sub>x</sub> 계열의 sulfide scale이며, 인장응력 유무에 따른 scale의 형상 변화/차이 또한 보고된 바 있다 [13]. 이렇듯, 정성적 분석을 기반으로 기 보고된 선행연구와 달리, 본 연구에서는 D<sub>app</sub>로 표현되는 수소원자의 전체 확산거동을 강재 내에서의 확산 (D<sub>app\_steel</sub>)과 sulfide scale 내에서의 확산 (D<sub>app\_sulfide</sub>)으로 분리하여 정량적 분석을 시도하였다.

### 3.2 강재와 부식생성물 층 내 수소원자의 투과거동에 대한 정량적 분석

우선 강의 양극용해로 인한 두께 감소 정도를 계산하기 위해, 인장응력 유무에 따라 측정된 부식속도 (Mils per year, MPY) 데이터 [27]를 참고하였고, 모델의 단순화를 위해 전체 시험편의 두께 (강재두께 + sulfide scale 두께)를 침지전과 동일하게 1 mm로 설정하여 sulfide scale의 성장이 고려되도록 가정하였다. 인장응력 유무에 따라 측정된 부식속도는 Table 1에서 확인할 수 있으며, sulfide scale 단독층 내에서의 수소원자의 확산계수 값 (D<sub>app\_sulfide</sub>) 도출을 위해 다음 equation (11)이 사용되었다.

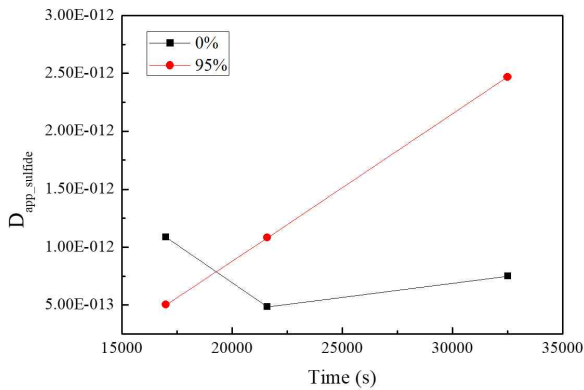
$$\frac{l_1}{D_{app\_steel}} + \frac{l_2}{D_{app\_sulfide}} = \frac{l_1+l_2}{D_{app\_steel}+D_{app\_sulfide}} \quad (11)$$

여기서, D<sub>app\_steel</sub>과 D<sub>app\_sulfide</sub>는 각각 강재 내에서의 sulfide scale 층에서의 겹보기 수소확산계수 값을 나타내며, l<sub>1</sub>과 l<sub>2</sub>는 각각 강재와 sulfide scale의 두께를 나타낸다.

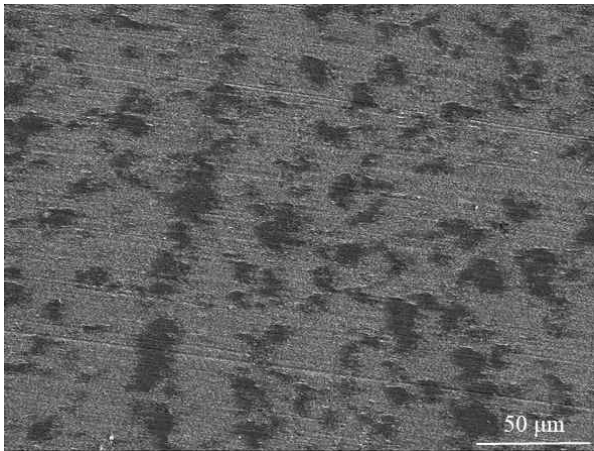
이를 바탕으로 도출된 D<sub>app\_sulfide</sub> 값을 인장응력 유무에 따라 표시하여 Fig. 6에 나타내었다. 침지초기 (17000초 이전)의 경우, sulfide scale 층이 강재 표면 전체에 균일하게 형성되지 못하여, scale이 불완전

**Table 1 Corrosion rate (mpy) determined by curve-fitting to polarization data with the Wagner-Traud equation [27]**

	3 h	6 h	12 h
No load	38.5	36	30.97
Loading to 90% YS	55.61	157.58	160.99



**Fig. 6 H-diffusivity in sulfide scale, determined by the numerical analysis with curve-fitting to experimental permeation data [13] obtained under load and no load.**



**Fig. 7 Surface morphology of sulfide scale formed after immersion in a NACE solution for three hours.**

하게 형성된 영역으로 수소원자의 우선확산경로가 형성될 것으로 판단하여 본 연구에서는 고려하지 않았다. 침지초기에 강재 표면에 형성된 sulfide scale의 형상은 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 침지시간이 증가함에 따라  $D_{app\_sulfide}$  값은 우선 감소하는 경향을 보이다서서히 증가함을 알 수 있다. 이는 침지시간 경과에 따라 강재 표면에 형성되는 sulfide scale의 종류 및 특성의 변화가능성을 시사하며, 결국  $D_{app\_sulfide}$  값의 증가거동을 토대로 pH 2.7의 산성용액 내, 높은  $H_2S$  분압 조건 하에서는 치밀한 형태의 sulfide scale 형성을 통한 수소원자의 침투억제 기능 발현이 용이하지 않음을 짐작할 수 있다. 즉, scale 층 내부에 본질적으로 결함을 포함하여 다공성의 구조를 가지는 mackinawite ( $FeS_{1-x}$ )가 우선 형성되어 장시간 유지되는 것으로 판단된다. 반면, 인장응력이 인가된 경우,

$D_{app\_sulfide}$  값이 지속적으로 상승하여 결과적으로 응력이 인가되지 않은 경우 대비, 훨씬 높은  $D_{app\_sulfide}$  값을 보여주었다. 이는 scale 층 내에서 수소원자의 확산이 침지시간에 따라 지속적으로 증가함을 의미하고, 이는 scale 층 내부 결함밀도의 증가 또는 scale 층의 안정도 감소에 기인한 국부탈착을 그 원인으로 예상해 볼 수 있다. 이는 인장응력이 인가된 강재 표면에서 성장한 scale 층의 전자현미경 사진을 통한 현상학적 관찰 [13]과 인장응력 조건 하에서 침지 시간에 따라 측정된 전기화학적 분극실험 [27]의 결과로 그 메커니즘을 이해할 수 있다. 즉, 강재에 인가된 인장응력은 강재 표면의 수소환원반응 ( $H^+ + e^- \rightarrow H$  및  $H \rightarrow H_2$ )에 대한 에너지 장벽을 낮추어 (교환전류밀도 값 증가 [33]와 동일맥락으로 이해) sulfide scale의 strain energy를 증가시키며 결국 치밀한 형태의 안정적 성장을 크게 저해시키는 것으로 판단된다. 요컨대, 강재에 인가된 인장응력이 scale 층의 안정적 형성에 악영향을 미쳐 수소원자의 강 내부로의 유입을 촉진시키는 결과로 귀결될 것이며, 따라서 강재에 인가된 인장응력 수준이 결국 HIC 및 SSCC와 같은 수소취성과파괴의 저항성을 현저히 감소시키는 주요 요인으로 간주될 수 있다. 뿐만 아니라, 인장응력 하에서 sulfide scale과 강재 계면의 평탄도가 현저히 감소되는 현상이 빈번히 관찰되는데 이 또한 위에서 논의한 메커니즘으로 이해 가능하며 계면 평탄도 감소에 기인한 표면 노치효과와 응력집중효과로 인해 표면균열 개시 가능성 또한 크게 증가할 것으로 판단된다. 이와 관련하여서는 향후 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $H_2S$  부식 분위기와 인장응력의 복합 조건 하에서 강재 내 수소원자의 확산/투과 거동을 보다 명확히 이해하기 위해, 수소원자의 확산을 강재 내부와 강재 표면에서 형성되는 sulfide scale 내부로 각각 구분 지어, 정량적 분석을 수행하였다. 주요 분석 결과는 다음과 같다.

1.  $H_2S$  부식 분위기에 침지하는 방식으로 강재 내 수소원자를 유입시킨 경우 투과전류 값이 최대 치에 도달 후 sulfide scale의 장벽효과에 기인

- 하여 감소하는 거동을 보이는데, 강재의 항복강도 대비 90%의 인장응력 인가 시, 투과전류 값의 감소 정도가 상대적으로 낮게 측정되었다.
2.  $D_{app}$  값의 동적변화거동을 반영하여 침지시간별로 도출한  $D_{app}$  값을 통해 인장응력의 인가가  $D_{app}$  값을 상승시키는 데에 기여함을 알 수 있는데, 이는 강재 표면에 형성된 scale의 특성에 기인하여 수소원자의 확산이 용이하기 때문이다.
  3. 수소원자의 확산거동을 강재 내에서의 확산과 sulfide scale 내에서의 확산으로 각각 분리하여 정량적 분석을 수행한 결과, 인장응력이 인가된 경우, scale 내에서의 확산계수 값이 지속적으로 상승하여 결과적으로 훨씬 높은 확산계수 값을 나타내었다. 이는 scale 층 내부 결함밀도의 증가 또는 scale 층의 안정도 감소에 기인한 국부 탈착에 기인하여 수소원자의 확산이 침지시간에 따라 지속적으로 증가함을 의미한다.

### 감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2016R1D1A3B03930523).

### References

1. L. W. Vollmer, *Corrosion*, **8**, 461 (1952).
2. G. T. Park, W. W. Lee, K. Y. Kim, and B. Y. Yang, *Corros. and Protect.*, **5**, 13 (2006).
3. H.-Y. Liou, R.-I. Shieh, F.-I. Wei, and S.-C. Wang, *Corrosion*, **49**, 389 (1993).
4. G. T. Park, S. U. Koh, H. G. Jung, and K. Y. Kim, *Corros. Sci.*, **50**, 1865 (2008).
5. A. R. Troiano, *Trans. ASM*, **52**, 54 (1960).
6. K. S. Yun, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **12**, 19 (1983).
7. G. N. Haidemenopoulos, H. Kamoutsi, K. Polychronopoulou, P. Papageorgiou, I. Altanis, P. Dimitriadis, and M. Stiakakis, *Metals*, **8**, 663 (2018).
8. S. U. Koh, J. M. Lee, B. Y. Yang, and K. Y. Kim, *Corrosion*, **63**, 220 (2007).
9. C. M. Liao and J. L. Lee, *Corrosion*, **50**, 695 (1994).
10. M. C. Zhao, B. Tang, Y. Y. Shan, and K. Yang, *Metall. Mater. Trans. A*, **34**, 1089 (2003).
11. NACE TM0177, *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments*, NACE, Houston (2016).
12. B. J. Berkowitz and F. H. Heubaum, *Corrosion*, **40**, 240 (1983).
13. S. J. Kim, H. G. Jung, and K. Y. Kim, *Electrochim. Acta*, **78**, 139 (2012).
14. M. Kurkela and R. M. Latanision, *Scr. Mater.*, **13**, 927. (1979).
15. Y. Huang, A. Nakajima, A. Nishikata, and T. Tsuru, *ISIJ Int.*, **43**, 548 (2003).
16. M. Kurkela, G. S. Frankel, and R. M. Latanision, *Scr. Mater.*, **16**, 455 (1982).
17. T. Zakroczymski, *Corrosion*, **41**, 485 (1985).
18. A. M. Brass and J. Chêne, *Corros. Sci.*, **48**, 481 (2006).
19. S. J. Kim and K. Y. Kim, *Scr. Mater.*, **66**, 1069 (2012).
20. ISO 17081:2004 (E), *Method of Measurement of Hydrogen Permeation and Determination of Hydrogen Uptake and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*, ISO, Switzerland (2004).
21. S. J. Kim, D. W. Yun, H. G. Jung, and K. Y. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, E173 (2014).
22. A. McNabb and P. K. Foster, *T. Metall. Soc. AIME*, **227**, 618 (1963).
23. R. A. Oriani, *Acta Metall.*, **18**, 147 (1970).
24. J. B. Leblond and D. Dubois, *Acta Metall.*, **31**, 1459 (1983).
25. A. Turnbull, M. W. Carroll, and D. H. Ferriss, *Acta Metall.*, **37**, 2039 (1989).
26. P. Castaño-Rivera, V. P. Ramunni, and P. Bruzzoni, *Corros. Sci.*, **54**, 106 (2012).
27. S. J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **42**, 19367 (2017).
28. F. Huang, P. Cheng, X. Y. Zhao, J. Liu, Q. Hu, and Y. F. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **42**, 4561 (2017).
29. E. Wallaert, T. Depover, I. D. Graeve, and K. Verbeken, *Metals*, **8**, 62 (2018).
30. Y. Huang, A. Nakajima, A. Nishikata, and T. Tsuru, *ISIJ Int.*, **43**, 548 (2003).
31. T. Zakroczymski, *Corrosion*, **41**, 485 (1985).
32. Y. Zheng, J. Ning, B. Brown, D. Young, and S. Nestic, *Proc. Corrosion Conf.*, No. 5933, NACE International, Houston, TX (2015).
33. H. E. Townsend, *Corrosion*, **26**, 361 (1970).