

鐵鋼內的 水素脆化現象에 관하여

黃 善 孝

(獨 아헨工大 鐵鋼研究所 研究員)

1. 緒 言

水素는 鐵鋼 特히 高張力鋼內에서 材料의 延性を 低下시키고 塑性變形없이 破壞하는 傾向을 增加시킨다는 事實이 오래전부터 알려져 있다. 많은 學者들의 研究에도 불구하고 아직도 水素脆性的 機構나 그 防止法에 관해서는 잘 理解가 되지 않고 있다. 이 講演에서는 文獻에 發表된 重要한 水素脆性的 機構를 紹介하고 이를 比較 檢討하고자 한다.

水素脆性的 機構를 論하기 前에 水素가 鐵鋼內에 갖는 重要한 物理的 化學的 性質과 이러한 水素의 性質에 의해서 發生할 수 있는 鐵鋼材料의 缺陷을 紹介하고, 水素脆性的 機構에 대한 問題點을 提示하고자 한다.

2. 水素의 性質

水素는 材料格子內에 原子상태로 溶解되어 있거나, 여러가지 形態의 材料缺陷內에서 分子狀態로 存在할 수 있으며, 材料內의 原素들과 結合하여 化合物을 形成할 수도 있다. 水素의 鐵鋼內에서의 溶解度는 鐵鋼의 組性, 溫度, 部分 壓에 따라 달라지는데 특히 液體狀態에서 固體狀態로 狀變換을 할 때 水素의 溶解도가 $2.6 \times 10^{-3}\%$ 에서 $0.7 \times 10^{-3}\%$ 로 減少한다. 製鋼가 鐵鋼內에서 갖는 또다른 重要한 性質은 擴散速度가 크다는 事實인데, 炭素의 擴散係數와 比較하면 水素의 擴散係數가 實溫에서 약 10^{12} 배정도 크다. 表 1은 窒素, 炭素, 水素가 여러 溫度에

서 갖는 擴散係數를 보여준다. 溫度가 增加함에 따라 各 原素의 擴散係數의 差는 減少함을 알 수 있다.

(表 1) 鐵內에서 窒素, 炭素, 水素의 溫度에 따른 擴散係數의 變化

Temperatur Temperature in/en°C	Stickstoff Azote	Koblenstoff Carbone	Wasserstoff Hydrogene
	Din cm ² /S/Den cm ² /S		
20	$8.8 \cdot 10^{-17}$	$2.0 \cdot 10^{-17}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
100	$8.3 \cdot 10^{-14}$	$3.3 \cdot 10^{-14}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$
200	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$
300	$5.3 \cdot 10^{-10}$	$4.3 \cdot 10^{-10}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
400	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$5.9 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
500	$3.6 \cdot 10^{-8}$	$4.1 \cdot 10^{-8}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$
700	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$6.1 \cdot 10^{-7}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$
900	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$

水素의 擴散係數가 窒素, 炭素의 擴散係數에 比較하여 특히 낮은 溫度에서 매우 큰것은 水素 原子의 크기가 다른 原素들에 比하여 작고 水素가 材料格子사이에 있을때는 原子狀態로 存在하나 자리를 移動할 때는 電子를 버리고 陽子로 存在하기 때문이다. 水素를 取扱하기가 힘든 점도 水素의 높은 擴散能力때문인데 實溫度이하의 낮은 溫度에서도 材料와 주위 環境사이에 水素의 移動이 상존한다.

3. 水素에 의한 鐵鋼의 缺陷

水素는 製鉄, 製鋼時에나 鐵鋼加工時 특히 鑄造時, 溶接時, 腐蝕時, 水素環境아래에서 還元

할때 그리고 電氣의 表面處理를 할때 鐵鋼에 注入된다. 대부분의 境遇 水素는 空氣中에서 供給되며, 水蒸氣, 炭水化物, 그리고 石炭石과 같이 水分을 많이 吸收할 수 있는 附加物質에 의해서도 供給된다. 鐵鋼內에 注入된 水素는 여러가지 形態의 缺陷을 일으킨다. 水素가 鐵鋼內의 原素들과 統合하여 化合物을 形成하는 경우를 除外하면, 다음 3가지로 大別할 수 있다.

첫째로는 液體狀態의 鐵鋼에서 發生한 水素가스가 鐵鋼이 凝固한 後 材料內에 氣空形態의 缺陷을 일으키는 경우이다.

두번째로는 鐵鋼이 凝固한 後 높은 溫度에서 冷却할때 缺陷이 생기는 경우이다. 이러한 缺陷은 특히 熱間壓延時에 자주 일어난다. 그림 1과, 그림 2는 例로서 汽車線路로 壓延할 때 水素에 의해서 發生한 缺陷과 이러한 缺陷이 原因이 되어 材料가 使用時에 破壞된 斷面을 보여준다. 溫度가 낮아짐에 따라 水素의 溶解度가 減少하여 原來鐵鋼內에 存在하고 있는 缺陷內에 水素가 擴散 分子로 結合, 缺陷表面에 높은 壓力이 加해지며 壓延時 材料에 外部力이 加해질 뿐만 아니라 높은 溫度에서는 材料의 強度가 작기 때문에 이와 같은 缺陷이 생긴다.

세번째로 鐵鋼材料가 實溫以下로 冷却된 後에도 水素에 의하여 여러가지 形態의 缺陷이 生길 수 있다. 化學工場의 汚染된 環境이나, 油田이나 精油工場의 硫化水素 環境下에서 電氣鍍金을 한 般空部品에서 水素에 의한 鋼의 脆化

가 問題時되고 있다.

水素脆性이 알려지기는 歷史적으로 1次大戰時 白點狀2陷缺, 次大戰時 遲延破壞의 形態로 兵器의 缺陷에서 發見되어다. 白點狀 缺陷中에서도 溶接時 際溶接部에 나타나는 fish-eye가 중요시되고 있다. 溶接溫度가 매우 높아 水素를 包含하고 있는 가스가 解離하고 이온化하여, 水素가 溶液內에 쉽게 擴散하여 球狀의 溶液은 水素擴散에 최적의 條件을 提供하여 준다. 材料가 冷却한 後에도 대부분의 水素는 當분간 材料內에 남아있어 內部應力과 관련하여 材料의 缺陷 특히 空氣周圍에 球狀의 水素로 飽和된 地域을 形成하게 된다. 材料가 使用時에 이 地域이 먼저 균열이 發生하여 材料가 쉽게 破壞한다. 그림 3은 引張力하에 破壞된 溶接部分의 破壞表面에 나타난 fish-eye를 보여주고 있다.

4. 水素脆性機構의 問題點

遲延破壞의 한 例로서 水素가 材料內에서 材料의 機械的 性質 특히 脆性을 變化시키는데 따르는 基本的인 問題點을 提示하고자 한다. 水素를 包含하고 있는 試片이 引張力을 받으면 材料의 缺陷周圍에 三軸應力場이 생기고, 이 地域의 應力이 他地域에 比해서 크므로 熱力學的 概念에 따라 水素가 三軸應力場으로 擴散, 材料의 缺陷周圍에 水素의 濃度가 커진다. 應力과 水素가 臨界濃度에 달하면 材料의 缺陷이 成長하여 結局은 材料의 破壞가 일어난다. 이러한 現象은



그림 1: 壓延時 線路에 發生한 缺陷(Hye)

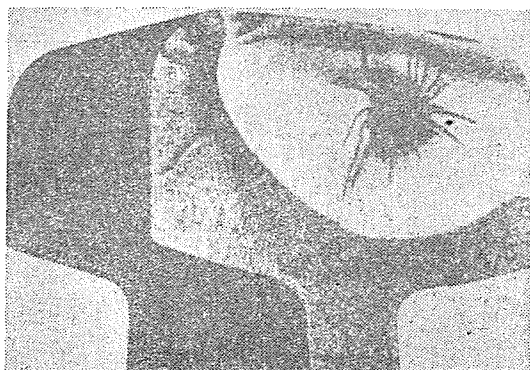


그림 2: 壓延時 發生한 缺陷에 依해서 使用時 破壞된 路線의 斷面(Hye)

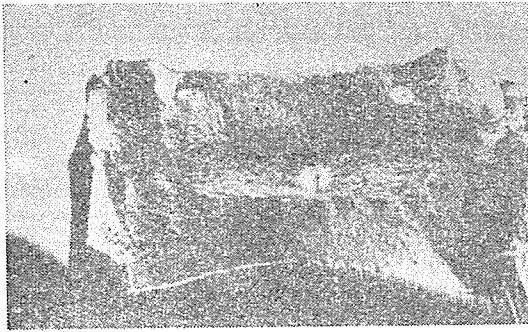


그림 3 : 溶接部分의 破壞面에 나타난 fish-eye (Hummitzsch)

試片의 電氣抵抗 測定에서 잘 觀察할 수 있다. 그림 4는 水素를 包含하고 있는 試片을 引張強度보다 작은 引張力하에 두었을때 변하는 電氣抵抗을 時間函數로 表示하였다. 처음 70분동안은 電氣抵抗의 變化가 없는데 이것은 試片에 引張力이 加해진後 水素가 材料의 缺陷周圍로 擴散하며 이 地域의 水素濃도가 臨界濃도에 달하지 않아 缺陷의 成長이 없었기 때문이다. 應力과 水素가 臨界濃도에 달하면 材料의 缺陷이 成長하고 試片이 破壞되어 電氣抵抗이 增加한다. 水素가 三軸應力場으로 擴散하는 동안에는 材料의 外形의 變化는 勿論이고, 다른 測定技術에 의해서도 이 地域의 水素濃도가 危

險水準에 달하고 있다는 것을 알 수 없고, 材料內 缺陷이 成長하고 있는 동안에도 外形의 變化가 전혀 없으므로 매우 危險한 破壞現狀이다. 構造物이나 機械製品이 使用中 水素에 의해서 破壞되는 것은, 材料內 水素의 平均濃도가 危險水準에 달하지 않더라도 製品의 모양이 均一하지 않은 場所, 即 굽어진 자리나 나사를 끼는 자리등에는 應力의 濃도가 커서 水素가 擴散이 地域에 水素의 濃도가 危險水準에 달할 수가 있으므로 생긴다고 理解할 수 있다.

위의 例에서 알 수 있듯이 水素가 材料內에서 특히 外部應力이 주어졌을때 材料內 應力이 큰 地域, 即 材料의 缺陷周圍로 擴散한다는 사실이 水素에 의한 脆化現象을 說明하는 데 重要한 役割을 한다.

材料內에서 水素의 擴散이 脆性を 일으키는데 重要한 役割을 한다는 사실은 材料試驗을 여러

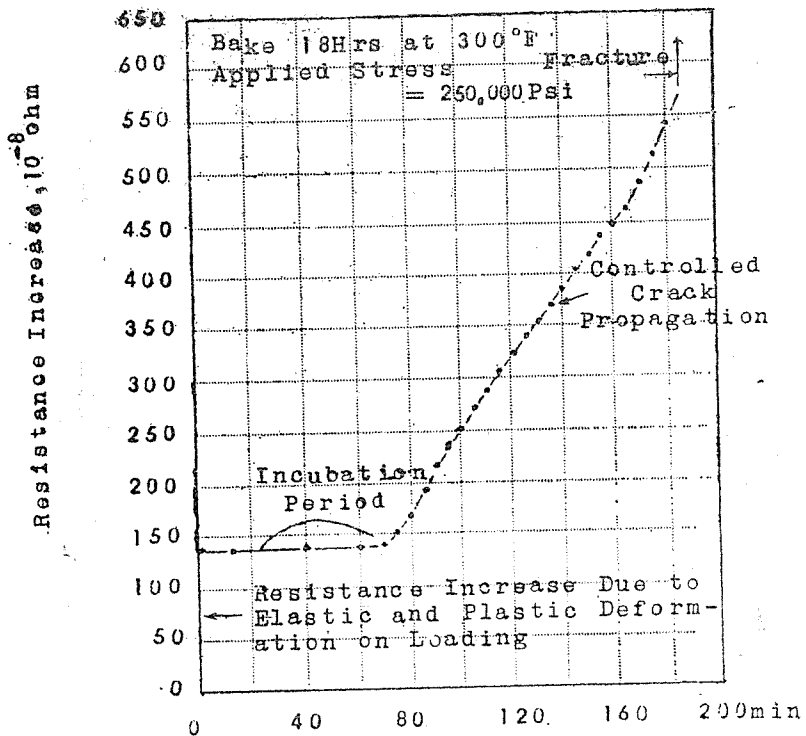


그림 4 : 引張下에서의 時間에 따른 電氣抵抗의 變化(Troiano)

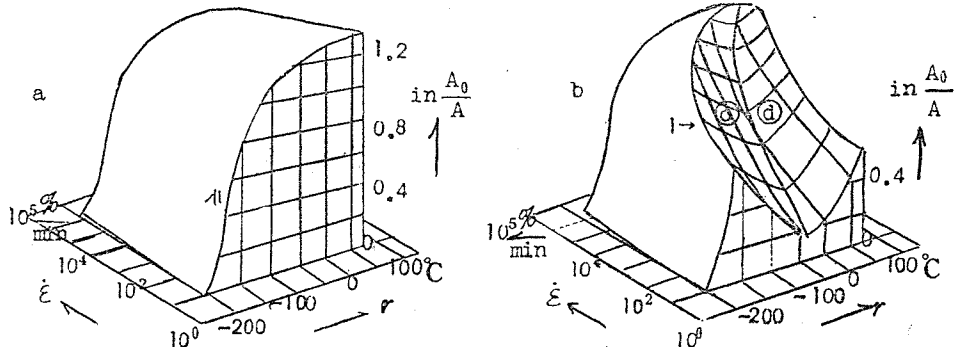


그림 5 : 溫도와 變率速度에 따른
 断面收縮率의變化 (Toh와 Baldwin)
 (a : 水素를 包含하지 않는 경우, b : 水素를 包含하는 경우)

溫度에서 그리고 여러 變率速度에서 行함으로써 實證되었다.

1) 試驗溫度가 低下할수록, 變率速度가 增加할수록 脆性이 減少하여 주어진 시간내에 三軸應力場內에 濃도가 臨濃界에 달하기가 어려워졌기 때문이고 變率速度가 클수록 水素의 擴散能力에는 變함이 없다하더라도 水素가 三軸應力場에 到達할 時間이 짧아 이 地域에 水素의 臨界濃度 形成하기 힘들기 때문이다.

그림 5a, 5b는 溫도와 變率速度가 延性(断面收縮率)에 미치는 影響을 圖示한 것이다.

그림 5a는 水素를 包含하지 않는 試片을 가지고 한 實驗結果이며 그림 5b는 水素를 包含한 試片을 가지고 한 實驗結果이다. 그림 5a에서 보다 시피 試片에 水素가 없는 경우에는 溫度가 上昇할수록 變率速度가 減少할수록 延性は 增加한다.

그림 5b를 보면 溫度가 低下할수록 變率速度가 增加할수록 延성이 增加하는 範圍(面c)가 있음을 알 수 있다, 이 範圍(面c)가 延성에 미치는 水素의 影響이 가장 큰 範圍라 하겠다. 曲線 1의 左편의 面은 溫度가 낮고 變率速度가 커서 水素가 延성에 미치지 못하는 範圍다. 面 d에서는 溫도와 變形度가 增加할수록 延성이 增加하는데, 이것은 水素가 溫度의 影響을 많이 받아 試片밖으로 擴散하여 移動하기 때문이다.

5. 水素脆性の 機構

水素에 의한 材料의 機械的 性質의 變化는 水素가 材料內의 原素들과 結合 化合物을 形成하는데서도 찾아 볼 수 있으나 이 경우를 除外하면 水素에 의한 脆化現象을 一般的으로 두가지 觀點에서 觀察할 수 있다. 첫째는 脆性이 材料 内部에 存在하는 水素에 의해서 일어나는 것이고, 둘째는 材料外部에 存在하는 水素에 의해서 일어나는 것이다. 水素가 材料外部에 있을 때는 균열이 材料表面에 發生하고, 水素가 材料內에 있을 때는 균열이 材料内部에 發生한다. 水素에 의한 脆化現象을 說明하기 위하여 많은 理論이 提案되었으나 大別하면 1) 水素吸差說 2) 水素가스壓說 3) Troiano說의 3가지로 구분할 수 있다.

1. 水素吸着說

材料가 破壞하려면 材料에 應力이 作用하여 材料內에 균열이 생기고 이 균열이 成長하여야 한다. 균열이 成長하기 위해서는 새로운 表面이 생겨야 하고 새로운 表面이 생기자면 균열주위에 塑性變形이 일어나야 한다. 따라서 균열이 성장하는데 必要한 表面張力(γ_s)과 균열주위에 材料의 塑性變形을 일으키는데 必要한 塑性變形에너지의 總합이다. Griffith²⁾에 의하면 應力(σM)과 臨界균열의 길이(ck) 사이에는 $\sigma M = \sqrt{2 \cdot E}$

$(\gamma_s + \gamma_p)$ πck 이 成立한다. 여기 E는 材料의 彈性係數이며 균열이 일정한 길이까지 成長하면 이후에는 急速히 成長하는데 이때 균열의 길이를 臨界균열의 길이(ck)라 한다. Petoh와 Stable³⁾에 의하면 材料균열 内部에 있는 水素分子가 균열의 表面에 吸着함으로써 吸着에너지가 發生하며 이 吸着에너지가 균열의 成長에 必要한 에너지($\gamma_s + \gamma_p$)의 一部를 담당하여 균열이 낮은 應力하에서 쉽게 成長함으로써 脆化現象이 일어난다. 脆性的 溫度와 變率速度와의 관계는 균열의 表面에 吸着된 水素가 어떤 速度로 材料格子로 擴散하는가 내지는 擴散할 수 있는 時間이 얼마나 많은가에 따라서 균열 表面에 吸着할 수 있는 水素량이 달라지고, 따라서 發生하는 水素吸着 에너지가 달라지므로 說明될 수 있다.

이 理論은 새로운 균열의 表面을 形成하는데 必要한 表面張力($2 \times 10^{-5} \text{Cal/cm}^2$)이 水素分子가 균열의 表面에 吸着함으로써 發生하는 吸着에너지의 크기와 비슷하고 균열의 成長에 必要한 塑性變形에너지(抵合金鋼인 경우 0.11에서 1.25Cal/cm^2)와 比較하여 약 10배나 작아 實質적으로 材料의 機械的 性質에 影響을 미치지 못하므로⁴⁾ 一般적으로 認定을 받지 못하고 있다. 만약에 吸着說이 옳고 吸着 에너지가 塑性變形에너지에 비해서 무시할만큼 작다고 하면 材料의 破壞는 균열주위에서 塑性變形없이 일어나야 한다.

2. 水素가스壓說

Zaffe⁵⁾등에 의해서 開發된 水素가스壓說에 의하면, 材料內에 注入된 水素는 格子內에서 原子乃至는 陽子狀態로 存在하고, 材料內 缺陷에 到着하면 分子로 結合함으로써 缺陷內에 높은 内部壓力을 일으킨다. 이 内部壓이 材料의 缺陷이 成長하는데 必要한 應力의 一部를 담당하여 缺陷이 쉽게 成長한다는 理論이다.

그림 6은 高張力鋼內에 電氣的인 水素注入을 할때 材料의 缺陷內에 發生한 水素가스壓에서 生成된 微小균열을 보여준다.

水素가스壓說의 變形으로 여러가지 理論이 提案되었는데 그중 2가지를 紹介하면 다음과 같다 첫번째는 Bastien과 Azou⁶⁾가 提案한 것으로 水素原子 주로 材料內 轉位周圍에 소위 “Cottrell雲”

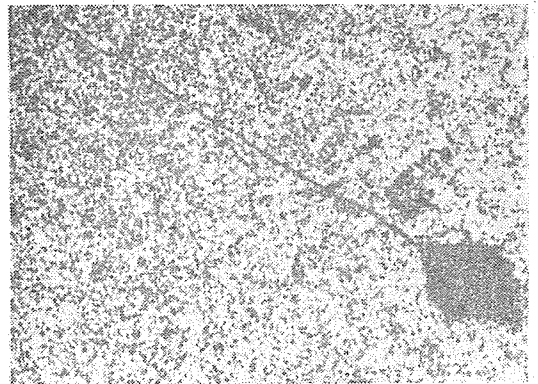


그림 6 : 高張力鋼內 電氣的인 水素. 注入時 發生한 微小 電裂. 500× (Farrell과 Quarell)

의 形態로 모여있고 塑性變形時에 轉位와 함께 移動하다가 材料內缺陷과 부딪쳐 水素分子로 結合하고 缺陷內 높은 가스壓을 이루어 缺陷의 成長이 쉬워진다는 說이다. 둘째는 “de Kazinczy”⁷⁾가 提案한 것으로 材料가 塑性變形時 무수히 많은 微小균열이 發生하는데 이 균열들은 不安定하여 大部分 다시 없어지나 이 균열內에 水素가 分子狀態로 存在 균열內 壓力을 일으키면 이 균열들이 安定되어 다시 消滅하지 않으므로 材料가 脆화된다는 說이다.

3. Troiano說

水素가스壓說과는 달리 이 理論은 缺陷內의 水素分子가 脆性的 原因이 되는 것이 아니라, 缺陷周圍에 있는 水素分子가 脆性的 原因이 된다는 理論이다. 材料에 外部로부터 應力이 가해지면 缺陷周圍에 三軸應力場이 생기고, 이 地域의 應力の 濃도가 他地域에 比해서 크므로 水素가 三軸應力場으로 移動하여 이 地域에 水素濃도가 增加한다. 三軸應力場內 모인 水素原子가 材料原子와 相互作用하여 材料의 機械的 性質 특히 脆性, 다시말해서 三軸應力場內의 水素의 濃도가 脆性에 決定的 役割을 한다는 것이 이 理論의 要點이라 하겠다.

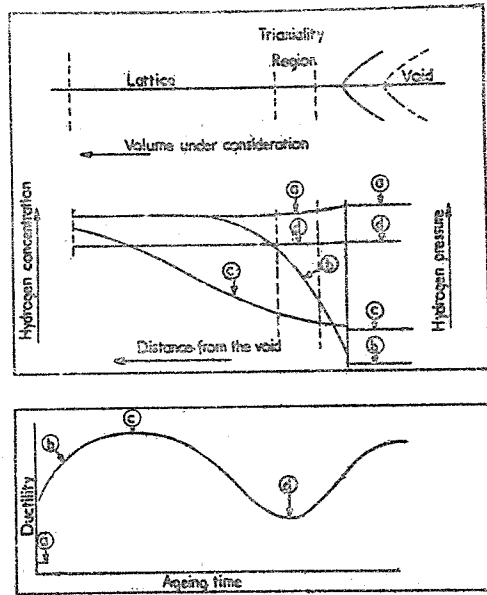
Troiano등은 이와 같은 主張을 說明하기 위하여 다음과 같은 實驗을 하였다. 高張力鋼의 引張試片에 水素를 電氣的으로 注入시키고, 水素가 試片밖으로 擴散하는 것을 防止하기 위하여

試片表面을 Cd으로 電氣鍍金한 후 試片內 水素의 濃度를 均一하게 하기 위하여 1시간동 149°C에서 加熱하고, 試片內 많은 微少균열을 얻기 위하여 -196°C에서 1.5%의 斷面收縮을 시켰다. 上記한 바와 같이 試片을 準備한 후, 65°C에서 각각 다른 시간동안 加熱하고 引張試驗을 하였다. 그림 7의 아랫 그림은 試片의 破壞斷面 收縮率을 加熱時間의 函數로 圖示한 것이다. 加熱時間이 增加함에 따라 初期에는 延性이 增加하고 (a)→(b)→(c). 일정한 시간이 지난후에는 減少하며 (c)→(d). 다시 增加한 후 變하지 않는다. 加熱初期에 延性이 增加하는 것은 水素吸着說이나 水素가스壓說로서는 說明이 되지 않는다. -196°C에서 塑性變形(斷面收縮率 1.5%)時 水素의 微少균열이 生成하고, -196°C에서 水素의 擴散이 없다할 수 있으므로 微少균열 內에는 水素가 없다고 가정할 수 있다. 그후 65°C에서 加熱하면 格子內의 水素原子가 擴散 微少균열內에 水素가스壓을 일으킨다. 加熱時間이 길어질수록 微少균열內 水素分子數가 增加하므로 微少균열 表面에 吸着하는 水素量도 增加하고 微少균열內 水素가스壓도 增加한다. 따라서 吸着說이나 가스壓說을 따르면 加熱時間이 增加함에 따라 延性이 처음부터 減少하여야 한다.

그러나 三軸應力場內의 水素乃至는 水素濃도가 材料의 脆性에 決定的인 役割, 다시말해서 水素濃도가 增加할수록 脆性이 增加한다고 생각하면 위의 實驗結果는 說明되어질 수 있다.

그림 7의 위의 그림은 材料內의 微少缺陷과 三軸應力場과 加熱時間이 增加함에 따른 三軸應力場內 水素濃度の 變化를 圖示하고 있다. 加熱時間 (a)→(b)→(c)동안은 三軸應力場內 水素의 濃도가 減少하고, (c)→(d)동안은 增加한다. 이것은 三軸應力場에서 缺陷까지 水素의 擴散거리가 짧아 加熱時間 (c)까지는 三軸應力場內 水素의 濃도가 減少하나 (c)이후 他地域에 있던 水素가 三軸應力場으로 擴散할 時間이 충분히 있으므로 三軸應力場內 水素의 濃도가 다시 增加한다고 理解할 수 있다.

加熱時間이 (d)보다 많아지면 材料外部로 擴散하는 水素量이 많아지고 따라서 三軸應力場內



(그림 7)

水素濃도도 減少한다. 그림 7의 위 그림과 아랫 그림을 比較하여 보면 三軸應力場內의 水素의 濃도가 크면, 脆性역시 커짐을 알 수 있다.

그러나 이 理論은 三軸應力場內 水素가 脆性에 決定的인 影響이 미친다고 主張하고 있으나, 이 地域에 있는 水素가 格子原子들과 어떤 作用을 하여 脆性을 일으키는가에 대해서는 說明하지 않고 있는데, 大別하여 格子脆化說⁹⁾과 轉位說¹⁰⁾을 들 수 있다. 轉位說에 의하면 水素와 轉位가 相互作用하여 轉位の 移動이 防害를 받아 脆性이 일어나고, 格子脆化說에 의하면 鐵格子內에 水素가 溶解되어 鐵格子間에 結合力이 低下함으로써 脆性이 일어난다.

6. 結 言

鐵鋼의 水素脆化現象을 防止하기 위하여 그 原因 糾明이 무엇보다 중요하다. 大別하여 水素吸着說, 水素가스壓說, 그리고 Troiano說이 알려져 있다. 水素吸着說은 吸着에너지가 塑性變形에너지에 比하여 무시할 수 있을만큼 작아, 一般的으로 認定을 받지 못하며, 水素가스壓說과 Troiano說이 많이 討論되고 있으나, 最近에는 Troiano說로 기울어지는 傾向이 많다.