

〈研究論文〉

응력부식 파괴현상과 수소-전위의 상호작용

황 선 효

한국과학기술연구소 금속공학부

Stress Corrosion Cracking Phenomena and
Hydrogen-Dislocation Interaction

S. H. Hwang

Division of Metallurgy, Korean Institute of Science and Technology

초 록

철강재료에서 수소와 전위와의 상호작용을, 수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 방해, 수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 촉진, 수소의 화학적 상호작용에 의한 전위운동의 방해, 이상 3가지로 구분하고 마지막 경우가 수소유기 파괴내지 응력부식파괴의 원인이 됨이 몇가지 실험적결과 및 논리적 추리로부터 주장되었다. 내수소 내지 내응력 부식파괴성 철강재료의 개발은, 격자내 고용된 불순원소의 농도를 감소시키므로써 이루어질수 있다는 것이 동주장으로부터 유도되었다.

방안을 유도 제안한다.

1. 서 언

철강재료의 응력부식 파괴현상은 공업의 고도화, 즉 재료의 고 강도화 그리고 환경분위기의 가혹화 추세에 따라, 점점심해져 구조물의 안전도가 저하되므로 문제가 되고 있다. 응력부식파괴를 제어하는 방법으로는 구조물의 설계, 표면처리, 재료개발등으로 대분할 수 있으나 가장 효과적이고 경제적인 방법은 재료개발로 믿어지고 있다. 응력부식파괴의 원인으로써, 환경용매에 의한 dissolution, 수소취성 등이 제안되고 있으나, 수소취성이 응력부식 파괴의 가장 중요한 원인으로써 지목되고 있다. 따라서 응력 부식파괴 경향을 감소시키기 위한 노력은 대부분의 경우 수소취성을 감소시키기 위한 노력과 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 수소취성의 기구자체가 규명되지 않고 있는 상태^{1,2)} 여서 내수소 내지는 내응력 부식파괴성재료의 개발도 몇몇 경험적인 사실에만 의존하고 있는 상태이다.

본연구에서는 수소-전위의 상호작용을 논하여 수소취성의 기구를 이해하도록 노력하고, 이것으로부터 내수소 내지는 내응력 부식파괴성 재료의 개발을 위한

2. 수소-전위의 상호작용

재료가 파괴된다고 하는 것은 재료내균열이 발생하고 성장하는 것으로 이해될 수 있으며, 균열의 발생과 성장은 재료를 구성하고 있는 원자들이 원자들 사이에 작용하는 인력을 벗어나 서로 분리되는 상태다(Fig.1.)

인접한 원자들이 서로 분리되면 새로운표면이 생긴다. 표면의 생성에 필요한 에너지를 표면 에너지, 균열의 성장에 필요한 에너지를 파괴에너지라 칭하고, 완전 탄성체에서는 파괴에너지와 표면 에너지는 동일하다. 그러나 일반 금속재료의 경우 균열의 성장을 위해서 소성변형이 일어난다. Fig.2는 균열 tip 앞에 발생한 소성변형 zone을 보여주고 있다. 소성변형이 일어나기 위해서는 소성변형 에너지가 소모되어야 한다. 따라서 균열의 성장에 필요한 파괴에너지는 표면에너지와 소성변형에너지의 합이다. 일반 금속재료에서는 표면에너지는 소성변형에너지에 비해 무시할 수 있을 만큼 작으므로 파괴에너지는 소성변형 에너지와 일치한다 할 수 있다.

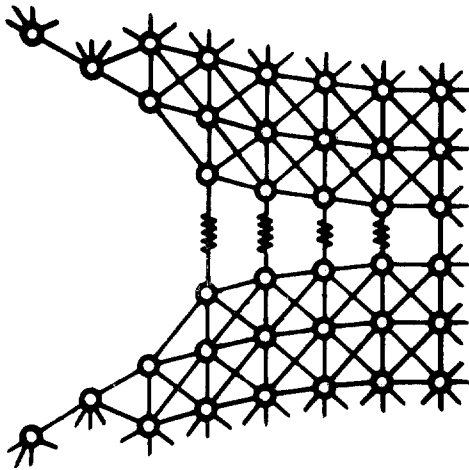


Fig. 1. Atomic model of the crack edge¹⁾

따라서 수소유기 파괴 현상을 설명하기 위해서는 수소가 재료에 주입되어 소성변형 에너지를 어떻게 감소시키는가가 설명되어져야 한다. 소성변형은 전위의 운동에 의하여 이루어진다 할 수 있고, 수소에 의하여 소성변형 에너지가 감소하여야 한다는 것은, 수소가 전위 운동을 방해함으로써 가능하다. 수소에 의한 소성변형 에너지의 감소를 이해하기 위해서는 수소-전위의 상호작용을 이해하여야 한다.

수소-전위의 상호작용은, 수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 방해, 수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 촉진, 수소의 화학적 상호작용에 의한 전위운동의 방해로 구분할 수 있다.

수소의 물리적 상호작용에 의한 전위 운동의 방해는 근본적으로 수소원자가 철 격자의 interstitial site 보다 크다는 사실에서 이해될 수 있다. octahedral site의 크

기는 0.19×10^{-8} , tetrahedral site의 크기는 0.36×10^{-8} cm이다. 수소원자의 크기는 0.45×10^{-8} cm 정도이므로 철 격자를 변형시키고 전위운동을 방해할 수 있겠으나 그 차이가 크지 않다⁶⁾.

이외도 수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 방해는 수소가 전위의 tensile stress field에 모임으로써 가능하다. Chou 등⁷⁾은 한 edge dislocation의 tensile stress field에서의 수소의 농도 분포를 수소농도와 stress와의 관계식을 이용하여 계산하였다. 결과에 따르면 tensile stress field 핵주위 10\AA 직경의 영역에서는 stress가 있는 영역에 비해서 수소농도가 약 50배정도 높았으며, 25\AA 직경의 영역에서는 5배정도 높은 것으로 나타났다. 이 두가지 생각은 internal friction 측정 실험에서 Snoek peak와 coldwork peak가 발견되므로써 확인되었다^{8,9,10)}.

Gibala 등⁸⁾은 수소를 주입한 순철시편을 갖이고 80 KHz를 사용한 internal friction 실험에서 -250 와 -100°C 부근에서 2개의 damping peak를 발견하였다 (Fig. 3). -250°C 에서의 peak는 Snoek peak, -100°C 의 것은 coldwork peak임이, 그리고 각각 2kcal/mol, 7 kcal/mol의 interaction energy를 갖는 것이 확인되었다. Snoek peak는 수소가 tetrahedral에서 tetrahedral site로 혹은 octahedral에서 octahedral site로 이동함에 의해서 생기고, coldwork peak는 수소가 전위의 tensile stress field를 따라 움직이므로써 생긴다. 측정된 2 kcal/mol의 interaction energy는 결합이 없는 순수한 철시편에서의 수소확산을 위한 activation energy, 그리고 7kcal/mol은 일반 철강시편의 activation energy와 동일하다는 것은 주목할 사실이다.

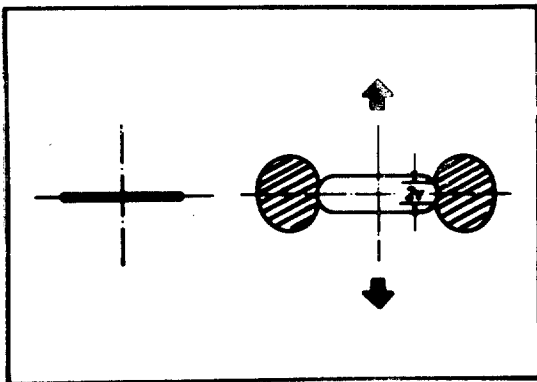


Fig. 2. Plastic zone before crack tip

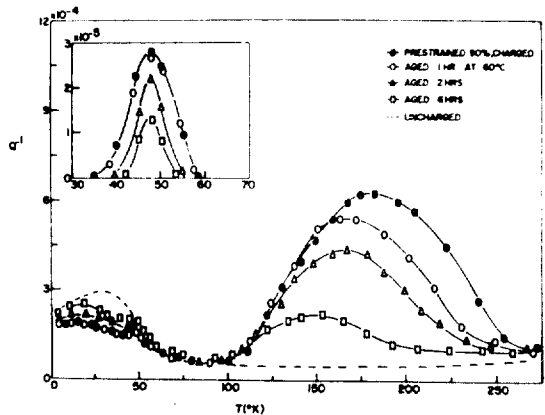


Fig. 3 The variation of the internal friction of prestrained and H-charged iron⁸⁾

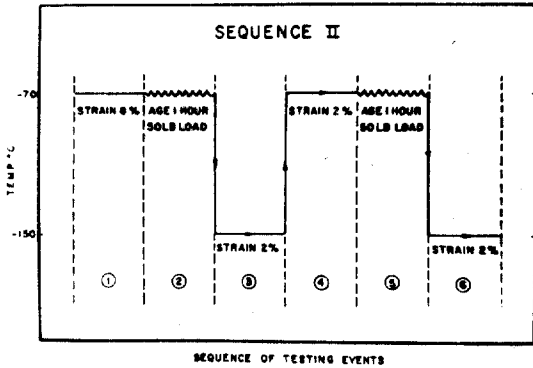


Fig. 4. Schematic representation of the testing sequence used for the detect of H-induced yield point discontinuity¹³⁾

수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 방해를 지지하는 다른 실험적 결과는 수소유기 yield point discontinuity이다. Rogers 등¹²⁾은 이것이 -120°C 근방에서 생기는 것을 발견하였다. Fig. 4는 Adair 등¹³⁾이 수소주입된 철판에서 수소유기 yield point discontinuity를 발견한 과정을 나타내고 있다. -70°C 에서 aging 하는 동안 수소원자가 전위의 tensile stress field로 확산하여 모인다고 생각할 수 있다. -150°C 에서 2% 변형시킬 때는 yield point discontinuity가 발견되었는데, 이것은 전위운동이 전위주위에 모인 수소 원자에 의해서 방해받았기 때문에 생겼다. 전위가 수소원자들로 부터 떨어져서 움직이기 위해서는 보다 큰 힘이 필요하기 때문이다.

수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 촉진은 격자원자들 사이의 인력이 수소원자들의 존재에 의하여 감소될 수 있다는데 근거를 두고 있다. Rigid band model을 따르면, 전이원소 하반부에 속하는 원소들 즉 Fe, Ni, Cr ...의 경우에는, 그 d각에 수소로부터 전자를 받아 채우므로써, 격자원자들 사이의 인력이 감소한다^{14, 15)}. 격자 원자들사이의 인력이 감소하면 전위운동에 필요한 critical shear stress도 감소하고 전위운동이 촉진될 것이 예상된다^{16, 17)}. 이것은 소성변형의 증가 그리고 연성의 증가를 갖여와 수소취성과는 정반대의 결과를 요구하므로 실험적 사실로써 이러한 주장을 증명하는 것은 매우 중요하다.

i) Crack tip에서 plastic zone의 증가^{18, 19, 20)}

Fig. 5¹⁹⁾는 수소가 주입된 시편에 응력을 가했을 때 crack tip 부근에 plastic zone이 발생하여 성장하였음을 보여주고 있다. 수소가 주입되지 않은 시편에서는 plastic zone이 전혀 발생하지 않았다. 따라서 발생한



Fig. 5. The nucleation and propagation hydrogen induced delayed plasticity¹⁹⁾

plastic zone은 수소에 의하여 생긴 것이며, 시간에 따라 커진 것은 crack tip 부근의 높은 응력 때문에 수소가 이지역에 계속 모이게 되고 수소농도가 시간에 따라 증가하기 때문이다. 이 현상은 주입된 수소 원자에 의해서 전위운동 및 소성 변형이 촉진됨을 시사한다.

ii) 강도의 감소

고순도 철의 경우 지금까지는 수소에 의한 재료의 강화 및 연화가 다같이 보고 되었으나, 최근의 data들은 연화효과를 확인하고 있다.

Fig. 6²¹⁾은 순철판을 낮은 온도(A)와 높은 온도(B)에서 인장시험하는 도중 수소주입한 결과를 보여주고 있다. 수소가 주입되기 시작하면 stress가 급격히 떨어지고 수소주입이 끝나면 다시 증가한다는 실험결과를 수소에 의한 전위운동의 촉진과 소성변형의 증가를 암시한다.

iii) prestrain에 의한 연성의 증가

Fig. 7¹⁶⁾은 인장시편에 -196°C 에서 여러크기의 prestrain을 가하고 같은 양의 수소를 주입한 후의 파단 시험 결과를 보여주고 있다. prestrain이 0에서 6%까지 증가함에 따라 파괴면적 수축율이 증가한다는 결과가 수소에 의한 전위 운동의 촉진을 뒷받침 해주고 있다. prestrain이 커면 전위밀도가 크고 따라서 수소 전위 상호 작용의 가능성이 커진다. 전위운동이 수소에 의해 촉진되면 수소가 주입되지 않은 경우와는 정반대로 전위밀도가 큰 시편에서 오히려 연성이 증가하는 것이 가능해진다. 따라서 이 실험결과는 수소에 의한 전위운동의 촉진을 받침해 준다.

iv) 파괴 단면의 이동

인장시편에 심한 prestrain을 가한후 수소주입을 하

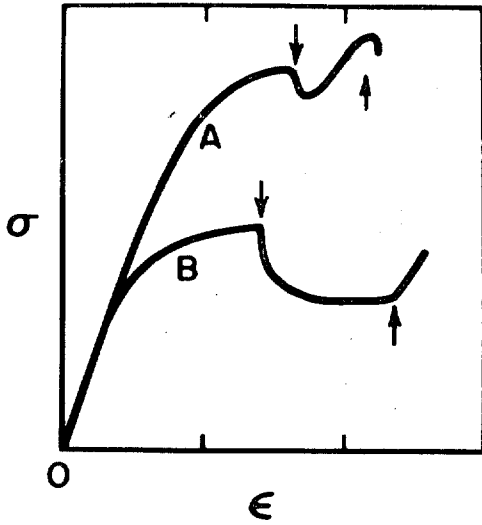


Fig. 6. Form of the stress-strain curves for high purity iron charged with hydrogen at (A) $T < 190K$ and (B) $T > 190K$. (↓) represents initiation and (↑) cessation of charging with charging during a tensile test²¹⁾



Fig. 8. Prestrained specimen

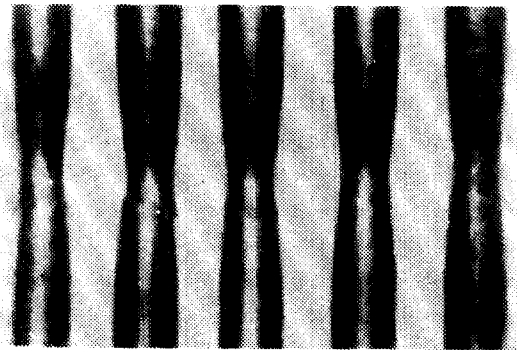


Fig. 9. Prestrained, H-charged, and tensile tested specimen¹⁶⁾



Fig. 10. Prestrained, heat treated ($200^{\circ}C/20h/air$), H-charged, and tensile tested specimen¹⁶⁾

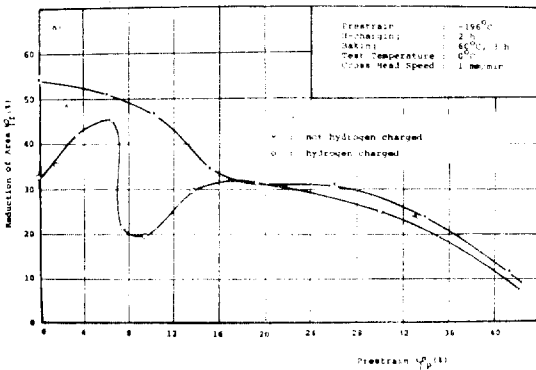


Fig. 7. Reduction of area as a function of prestrain¹⁶⁾

여 파단실험을 하면 necking 부위의 최저단면 지역에 파괴가 일어나지 않고 최저최고의 중간단면지역에 파괴가 일어나는 것이 발견되었다¹⁶⁾

Fig. 8은 인장시편에 $-196^{\circ}C$ 에서 prestrain을 가한 후의 시편을 보여주고 있으며, Fig. 9는 이시편에 수소를 대량주입하고 파단시편을 한 시편을 보여주고 있다. 파괴표면은 최소-최대 단면의 사이에서 일어났다. Fig. 10은 Fig. 8에서 준비된 시편을 $200^{\circ}C$ 에서 20시간 가열

한후 냉각시키고, 수소를 대량주입하고 파단시편한 시편을 보여주고 있다. 파괴표면은 Fig. 9에서와 마찬가지로 최소-최대단면의 사이에서 일어났다. Fig. 11은 Fig. 8에서 준비된 시편을 Austenizing 열처리를 한후

냉각시키고, 수소를 대량주입하고 파단시험한 시편을 보여주고 있다. 파괴표면은 최소단면에서 일어났다.

여기서 설명되어야 하는 것은, Fig. 9와 Fig. 10에서 나타난 파괴표면의 최소단면지역으로 부터의 이동이다. 인장시편에 prestrain이 가해지면 necking 부위에 소성변형이 심하게 일어나고 이지역에 vacancy, dislocation, microcrack이 많이 생성된다. 이결합들의 농도는 최저단면 지역에서 최대이고 최저단면 지역으로부터 멀어질수록 감소한다. 수소가 시편에 주입되고 파단시험이 행해지면 각 결합들은 수소와 상호 작용을 하게 되고 이것은 최저 단면지역에서 가장 많이 일어날 것이다.

파괴표면이 최저단면지역에서 일어나지 않았다는 사실은, 최저 단면지역에서 수소와 이들 결합중의 하나 혹은 여러가지와의 상호작용에 의해서, 균열의 성장이 제어되고 오히려 단면적이 큰 지역 다시 말해서 결합의 농도가 적은 지역에서 균열이 일어났다는 것을 의미한다.

상기의 실험결과로부터 최소단면지역에서 수소와 상호작용하여 균열의 성장을 제어하는 결합을 찾을 수 있다. prestrain이 가해진 시편에서 200°C 열처리를 하면 dislocation이나 microcrack은 소멸하지 않고 vacancy만이 소멸하여 vacancy의 농도는 전시편을 통하여 균일하게 분포될 것이다. Fig. 10에서 보여진 바와 같이 파괴표면이 최소단면 지역에 나타나지 않았으므로, vacancy가 갖고 있는 결합이 아님이 확인되었다.



Fig. 11. Prestrained, heat treated (790°C/45min/oil, 370°C/60min/water), H-charged, and tensile tested¹⁶⁾

prestrain이 가해진 시편에서 austenizing 열처리를 하면 microcrack은 소멸하지 않고, vacancy와 dislocation은 소멸하여 vacancy와 dislocation의 농도는 전시편을 통하여 균일하게 분포될 것이다. Fig. 11에서 보여진 바와 같이 파괴표면이 최소단면 지역에 나타나므로 이 실험결과에 의하면 수소—vacancy, 수소—dislocation 상호작용이 모두 파괴표면의 최소단면 지역으로 부터의 이동에 원인이 될수 있음을 시사한다. 그러나 Fig. 10에서 수소—vacancy 상호작용은 그 원인이 될수 없음이 확인되었으므로 수소—dislocation 상호작용만이 그 원인이 되어야 한다.

이 결론을 분석하면 vacancy, dislocation, microcrack의 농도가 가장 큰 최저 단면지역에서 수소—dislocation의 상호작용은 가장 많이 일어나고 이로 인하여 균열의 성장에 필요한 파괴에너지는 증가하고 균열의 성장이 제어되었을 것이다. 오히려 단면적은 크나 전위농도가 적은 지역에는 수소—dislocation 상호작용의 가능성이 적고 따라서 균열의 성장에 필요한 파괴에너지도 작아질수 있다. 파괴표면이 최소 단면지역으로 부터 이동한것은 수소의 물리적 작용에 의한 전위운동의 촉진을 뒷받침 해주는 실험결과가 된다.

수소의 화학적 작용에 의한 전위 운동의 방해는 수소가 재료 내부에서, 소성변형중 혹은 다른 여러가지 조건에 의해서 수소 자신이나 격자원자 혹은 재료의 타원소원자와 화학반응을 하여 수화물을 형성하는 것을 전제로 한다. Ti, Zr, Nb...등 철이원소 전반에 속하는 원소의 재료에서는 격자 원자와의 수화물이 확인되었으며²²⁻²⁸⁾ 이것은 이원소들이 수소원자와 쉽게 반응하여 수화물을 형성하기 때문이다. 이원소들은 수소로부터 전자를 제공받아 d각에 채우므로써, Fe, Ni...등과 같은 철이원소 후반에 속하는 원소의 경우와는 반대로, 격자원자들 사이의 인력이 증가한다. 따라서 수소가 원자 상태로 존재하더라도 전위운동에 필요한 shear stress는 증가하고 전위운동이 방해를 받을 것으로 예상되므로 이 원소들의 수소취성이 수소원자에 의한 것인지 수화물에 의한 것인지는 확실치 않으나 일반적으로 수화물에 의한 것으로 받아드려지고 있다. 철이원소 후반에 속하는 원소 중에는 Ni의 경우에만 수화물이 확인되었다²⁹⁻³¹⁾.

3. 수소-전위 상호작용과 수소 취성 기구

지금까지, 철강재료를 예로, 수소와 전위의 상호작용을 3가지로 대분하여 소개하였다. 지금부터는 각 상호작용들과 관련하여 제안된 수소 취성의 기구를 소개하고, 이 기구들의 정부당성을 논한후 본인이 생각하고

있는 수소취성의 기구를 소개한다. 수소의 물리적 상호 작용에 의한 전위운동의 방해 개념을 수소취성의 기구로 도입한 경우는 고용경화 정도이다.^{32~36)} 수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 촉진과 방해 개념을 복합적으로 수소취성의 기구로 도입한 경우는 다양하다.

i) 수소에 의해 stacking fault energy가 감소한다.^{37~40)}

ii) 수소에 의해 dislocation multiplication이 증가한다.^{4, 18)}

iii) 전위에 의한 수소흡반이 증가한다.^{41~43)}

수소의 화학적 작용에 의한 전위운동의 방해 개념을 수소취성의 기구로 도입한 것은, Ti, Zr, Nb, ... 등 철 이원소 전만에 속하는 원소들 경우에는 많으며^{22~28)}, Fe, Ni, Cr... 등 철이원소 후반에 속하는 원소 중 Ni의 경우만이 있었다^{29~31)}. 철의 경우에는 이것이 불가능함이 역설되었다.^{44~46)}

수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 방해로부터 유도되는 취성의-증가는 수소원자의 크기가 철격자의 interstitial site 보다 많이 크지 않다는 점, 수소원자의 확산 속도가 전위속도보다 훨씬 크다는 점으로 보아서 실온에서는 현실성이 적다. 이것은 철 원자의 가장 큰 interstitial site인 tetrahedral site의 크기가 0.36×10^{-8} cm인 반면에, 수소원자의 크기가 0.45×10^{-8} cm이라는 점과, 철강재료의 전형적인 확산계수 2×10^{-7} cm²/s로 부터 수소확산 속도가 6×10^{-3} cm/s로 추정되고, 또 전형적인 전위밀도 10^8 cm/cm³, strain rate $10^{-5} \sim 10^{-2}$ s⁻¹로부터 전위속도 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ cm/s 이 추정되는 점으로부터 확실히되고 있다.

수소의 물리적 상호작용에 의한 전위운동의 촉진은 근본적으로 격자원자의 인력이 수소에 의하여 감소하므로 발생한다. 격자원자의 인력이 감소하면 stacking fault energy가 감소할 수 있고 이로인하여 전위운동이 방해를 받게 된다. 중요한 것은 전위운동의 촉진 현상과 stacking fault 발생에 의한 전위운동의 방해 현상중 어느 영향이 지배적인가의 문제이다. 전위운동이 촉진되면 dislocation multiplication 등 전위반응을 쉽게 일으켜 균열의 성장에 도움을 줄 것이나, 전위운동 촉진에 의한 균열개어 영향과 비교 검토되어야 할 것이다. 또 전위 운동이 촉진되면 전위가 수소를 균열발생 지역으로 많이 운반할 수 있고 이로인하여 균열성장이 촉진되는 것이 생각될 수 있으나 이 경우 역시 전위 촉진에 의한 균열성장제어 영향과 비교 검토되어야 한다.

완벽한 철 격자 내에 수소원자가 존재하게 되면 철

격자 사이의 인력이 감소하고 동시에 전위운동에 필요한 critical shear stress도 변하지 않는다. 따라서 수소 주입에 의해서 격자원자들의 분리와 전위의 움직임으로의 경향은 변하지 않는다. 그러나 일반 금속재료에서는 전위운동에 필요한 critical shear stress가 격자원자들의 분리에 필요한 인력에 비해 훨씬 낮으므로 원자들의 분리 이전에 전위운동 즉 소성변형이 먼저 일어나게 된다. 이러한 경우에는 표면에너지는 소성 변형 에너지에 비해 무시할 수 있을 만큼 작다. 따라서 파괴 에너지는 소성변형 에너지와 동일하다고 볼 수 있으며, 전위운동이 수소원자의 작용에 의해서 촉진되면 소성 변형 에너지가 증가할 것이므로 파괴에너지가 증가한다. 즉 연성은 증가한다.

이와같은 추리는 Fig. 5~Fig. 11의 예에서 잘 증명되고 있다. 수소원자에 의해서 stacking fault energy가 감소하거나, 전위 multiplication이 증가되므로써, 소성변형이 감소하는 것은 전위운동의 촉진에 의한 소성 변형의 증가에 비해 크지 않음이 시사되고 있다. 이 실험 결과들은 또한, 수소원자에 의한 전위운동의 촉진으로 전위에 의한 수소흡반이 균열의 성장을 촉진하는 것도 전위운동의 촉진에 의한 균열 억제에 영향을 비해, 작음을 알려주고 있다. Fig. 5~Fig. 11의 실험 결과들은 수소가 원자상태로 존재하던 연성을 증가시킨다는 것을 증명하고 있으므로 수소취성의 기구를 이해하는데 매우 중요한 역할을 한다.

수소의 화학적 작용에 의한 운동의 방해 개념은 철강 재료에서는 불가능하다는 것이 주장되고 있으나^{44~46)}, 원자상태의 수소에 의해서는 연성이 증가하여야 하므로, 이 주장은 불가피 철강재료의 수소취성 기구를 이해하는데 도입되어져야 한다. 이것은 수소가 원자상태가 아닌 화합물 상태로 존재하여야 하는 것을 의미한다. 그러나 주입된 수소가 즉시 그리고 전부 수화물로 변환할수 없는 일이므로 재료내에는 수소원자와 수화물이 공존하고 있다고 보아야 할 것이다. 원자 상태로 있는 동안 수소는 전위운동을 촉진시켜 연성의 증가에 기여할 것이고, 수화물로 된 후부터는 연성의 감소에 기여할 것이다. Beachem¹⁸⁾은 동일 수소유기 파괴표면에서 ductile, brittle 등 다양각색의 파괴형태를 발견하였는데, 이것은 이 주장을 잘 뒷받침하여 주고 있다. 철의 수화물형성은 불가능한 것으로 알려져 있으나⁴⁴⁾ 이것은 수소의 화학적 작용에 의한 전위운동의 방해 개념을 수소취성의 기구에 도입하는데 방해가 되지 않는다. 수소는 수소 자신이나 철의 타원소(C, S, O, N, Ni, Ti, ...)들과 반응하여 수화물을 형성할 수 있기 때문이다.

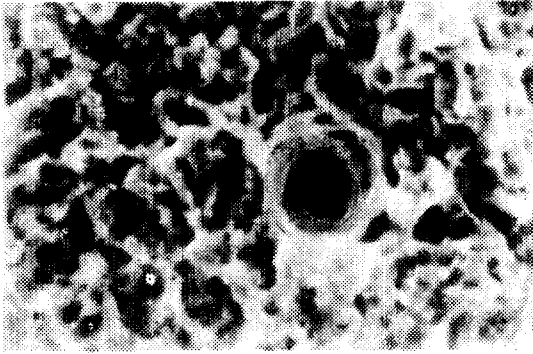


Fig. 12. Fracture surface without H-charge¹⁶⁾

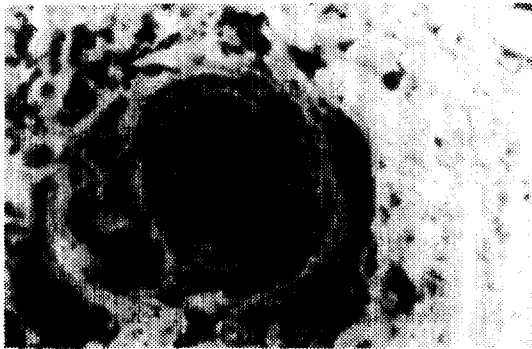


Fig. 13. Fracture surface with a low H-content¹⁶⁾

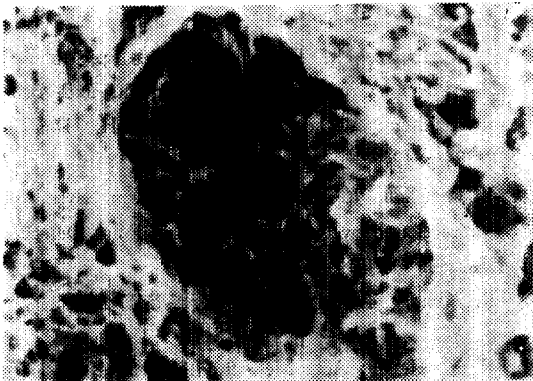


Fig. 14. Fracture surface with a high H-content¹⁶⁾

4. 수소 취성기구의 새개념

Fig. 12, 13, 14는 철강재료의 비금속계물 주위의 파괴 표면을 보여주고 있다. Fig. 12의 것은 수소가 주입되지 않은, Fig. 13의 것은 수소가 적게 주입된, 그리고 Fig. 14의 것은 수소가 많이 주입된 시편의 것이다. 수소가 많이 주입된 시편의 파괴표면은 응력방향과 수직이며, 수소가 주입되지 않은 시편의 것은 응력

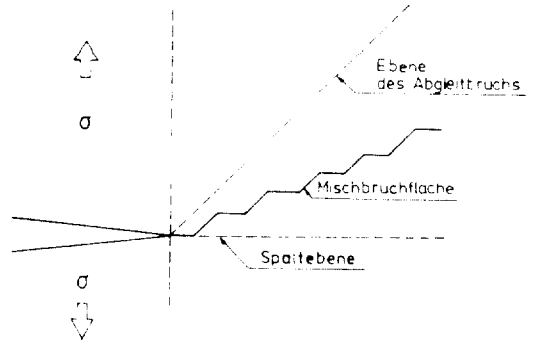


Fig. 15. A schematic presentation to hydrogen induced crack propagation¹⁶⁾

방향과 비슷하다. 즉 수소농도가 증가할수록 비금속계 재료주위의 파괴표면은 응력 방향에 수직으로 된다. Fig. 15는 이러한 생각을 도시한 것이다. 실선으로 표시한 것은 수소가 적게 주입된 시편의 균열의 성장 과정을 가상한 것이다. 우선 crack tip 앞에서 응력과 수직방향으로 수소유기 균열 성장이 있을 후, 횡축과 45° 방향으로 수소와 관련이 없는 균열의 성장이 생기고, 다시 응력방향과 수직으로 수소유기 균열이 성장하는 과정이 되풀이됨을 보여준다. 횡축과 45°방향의 점선은 수소가 주입되지 않은 시편의 균열성장 과정을, 횡축은 수소가 많이 주입된 시편의 균열 성장 과정을 가상한 것이다.

지금부터 수소가 많이 주입된 시편의 균열 성장과정을 해석해 봄으로써 수소취성기구의 한 개념을 지안한다. 시편에 응력이 가해지던 비금속계재료 tip 앞 3축응력장에 높은 응력이 생기고 그리고 이지역에 존재하는 microcrack tip 앞에 더 큰 응력이 생기게 된다. 높은 응력은 interstitial site를 크게 하고 수소용해도를 증가시키므로 주위에 균일하게 분포되어 있던 수소가 모이게 된다. 이 지역에 수소농도가 증가하게 되고 이로인하여 격자원자들 사이의 인력이 감소하고 전위운동에 필요한 critical shear stress가 감소하여 전위운동이 촉진될 것이다. 따라서 yield strength가 감소하므로 소성변형이 일어날 것이다. 소성변형이 일어나면 tip에 dislocation blunting이 일어나서 tip radius가 증가하므로 3축응력장내 응력이 감소할 것으로 예상된다. 응력이 감소한다는 것은 수소용해도가 감소하는 것을 요구하는데, 수소가 높은 응력에 의해서 많이 모여 있으므로, 수소는 과포화상태에 들어가고, 수소원자끼리 화학반응하여 수소분자를 생성하거나, 타원자들과 화학반응하여 수소화합물을 형성할 수 있다. 수화물이 형성되면 전위운동은 방해받게 되고 소성변형

에너지 및 파괴에너지가 감소하여 균열의 성장은 쉽게 이루어질 것이다. 일단 균열이 이지역을 통하여 성장하고 정지하면 새로운 crack tip 앞에 새로운 3축응력장이 생기고 상기한 과정이 되풀이되므로써 균열은 성장할 것이다.

수화물이 crack tip 앞에 생기는 과정에 대한 상기의 생각은 단지 하나의 제안이고 실제 어떻게 생기느냐는 것은 앞으로 해결되어야할 문제이나 응력이 가해진 재료에서는 여타 복잡한 현상이 생기고 이과정에서 수소의 파괴화상태의 발생과 수화물이 생기는 것은 충분한 가능성을 갖고 있다. 따라서 철강재료에서도 수화물의 형성이 수소취성의 원인이 되는 것은 확실하다.

5. 수소취성과 응력부식 파괴와의 관계

“수소취성은 응력부식파괴의 한 부분이고, 응력부식 파괴는 수소취성의 한부분이다”라는 것은 수소취성과 응력 부식파괴와의 관계를 잘 표현하고 있다. 양 현상이 동일한 경우는 현실적으로 매우 자주 일어나고 있으므로 내응력 부식파괴성 재료의 개발은 내수소 유기파괴성 재료의 개발과 동일한 경우가 많다.

수소취성과 응력부식파괴와의 관계를 보여주는 한 예를 들면 다음과 같다. 철강재료에 응력이 가해지고 표면이 수소가이온을 포함하고 있는 수용액과 접촉하고 있으면, 결정입계등 부식에 민감한 부분부터 부식이 일어난 것이다. 이때 생긴 표면흡은 일종의 notch 역할을 하여 흡의 tip 근처의 3축응력장에 높은 응력이 발생한다. 용액중의 수소가이온이 표면으로, 특히 흡의 tip 부근으로 많이 이동하여 재료내에 주입된다. 재료내에 주입된 수소는 흡의 tip 앞의 삼축응력으로 확산하고 이 지역의 수소농도가 증가하게 된다. 수소농도의 증가는 전위운동 및 소성변형을 촉진하여 소성변형을 증가시키고, dislocation blunting에 의해서 흡의 tip radius가 증가하고 이로 인하여 이지역의 응력이 감소하여 이 지역에 도었던 수소가 파괴화상태에 들어가고 각종 수화물을 형성한다. 수화물이 형성되면 전위운동이 방해되고, 소성변형에너지 및 파괴에너지는 감소하므로 균열의 성장이 용이하게 되어 균열이 성장한다. 수화물이 생성된 지역내에서 일단 균열이 쉽게 성장하면 균열은 정지하고, 상기한 과정이 반복되므로써 균열은 불연속적으로 장시간에 걸쳐 성장하게 되고, 균열의 성장이 없는 지역의 재료가 외부응력을 감당할 수 없을 정도로 균열이 성장하면 재료는 급격히 파괴될 것이다.

내수소유기 및 내응력 부식파괴성 철강재료의 개발은 최근 재료 표면에서의 수소주입제어, 비금속계재료

의 양 및 형상제어, 결정립미세화, 미세편석제어..... 등의 측면을 중심으로 행해지고 있다. 앞서 제안된 수소취성의 기구에 의하면 각종 결합주위의 삼축응력장에 수소농도가 증가한다는 점과 이지역에서의 수화물형성이 수소유기파괴 및 응력부식파괴의 주원인이 된다. 따라서 비금속계재료의 형상을 둔하게 만들어서 그 삼축응력장의 응력을 감소시키므로써 수소의 농도를 감소시키고, 격자내 고용된 불순원소를 감소시켜 수화물의 생성을 제어하는 것이 좋은 대책이 될것이다. 수소유기 및 응력부식파괴를 제어하기 위한 재료개발을 위하여 비금속계재료 형상제어에 대한 연구는 많이 되어 있으나, 고용불순원소농도의 감소에 대한 연구는 아직 이루어지지 않고 있으므로 이 방면의 연구가 요구되고 있다.

참 고 문 헌

1. R. B. McLellan, C. G. Harkins: Mater, Sci, Eng. 18, (1975) p. 5
2. R. J. Walter, W. T. Chandler: Mater. Sci. Eng. 5, (1969/1970) p. 98
3. I. M. Bernstein, A. W. Thompson: Proceedings of an international conference on mechanisms of environment sensitive cracking of materials, The Metals Society, (1977) p. 412.
4. M. Cornet, S. Talbot-Besnard: ibid, p. 538
5. J. P. Hirth: Met. Trans. 11A (1980) p. 861
6. W. Pitsch: Grundlagen des Festigkeits- und Bruchverhalten, Verlag Stahleisen M. B. H., Dusseldorf, p. 42
7. Y. T. Chou, J. C. M. Li: Proc. Intern. Sym. on Interaction between Dislocation and Point Defects, Harwell (1968)
8. R. Gibala: Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) p. 1574
9. W. R. Heller: Acta Met. 9 (1961) p. 600
10. E. Lunarska, A. Zielinski: Scr. Met. 12 (1978) p. 721
11. O. M. Sturgens, A. p. Miodownik: Acta Met. 17 (1969) p. 1197
12. H. C. Rogers: Acta Met. 5 (1957) p. 112
13. A. M. Adair, R. E. Hook: Acta Met. 10 (1962) p. 741
14. G. V. Karpenko, R. I. Krypyakeuych, I. S. Slabkobsky: L' Hydrogène dans les Métaux I, Congrès international, paris, (1972) p. 57

15. N.N. Engel, J.E. Johnston: *ibid*, p.60
16. S.H. Hwang: Diss. (1977), Aachen, W-Germany
17. R.A. Oriani: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **76**(1972) p.848
18. C.D. Beachum: *Met. Trans.* **3**(1972) p.437
19. W.Y. Chu, C.M. Haiao, S.Q. Li: Mechanism of HIC in Steels, Dept. of Metal Physics, Beijing University, China
20. T.D. Lee, T. Goldenberg, J.P. Hirth: *Fracture 1977*, Pergamon, Oxford, **2** (1977) p.243
21. H. Matsui, A. Kimura, H. Kimuras: *Strength of Metals and alloys*, Pergamon, Oxford, **2** (1979) p.977
22. J.B. Boyd: *Trans. ASM* **62** (1969) p.977
23. G.H. Koch, A.J. Burste, E.N. Pugh: The 2nd International Congress, Hydrogen in Metals, Paris, **5**(1977) 3D4
24. R. Dutton, C.H. Woo, K. Nuttal, L.A. Simpson, M.P. Puls: *ibid*, C36
25. K. Nuttal: *ibid*, C37
26. B.A. Cheadle, C.E. Ells: *ibid* 3C8
27. D.G. Westlake: *Trans ASM*, **62**(1969) p.1000
28. S. Gahr, M.L. Grossbeck, H.K. Birnbaum: *Acta Met.* **25**(1977) p.125
29. K. Kamachi: *Transactions ISIJ*, **18**(1978) p.485
30. J. Saga, S. Miyata: *Transactions ISIJ*, **18**(1978) p.207
31. M.L. Wayman, G.C. Smith: *Acta Met.* **19**(1971) p.227
32. M.R. Louthan, G.R. Caskey, J.A. Donovan. D. E. Rawl: *Materials Science and Engineering*, **10** (1972) p.357
33. H. Matsui, H. Kimura, S. Moriya: *Mater. Sci. Eng.* **40** (1979) p.207
34. S. Asano, R. Otsuka: *Scr. Met.* **10** (1976) p.1015
35. A.M. Adair: *Trans. TMS-AIME*, **236** (1966) p.1613
36. Y. Tobe, W.R. Tyson: *Scr. Met.* **10** (1977) p.849
37. M.R. Louthan, G.R. Caskey, J.A. Donovan, D.E. Rawl: *Mater. Sci. Eng.* **10** (1972) p.357
38. J. Clum: *Scr. Met.* **9** (1975) p.51
39. M.B. Whiteman, A.R. Troiano: *Phy. Stat. Sol.* **7** (1964) p.109
40. R.H. Windle, G.C. Smith: *Metal Sci.* **2** (1968) p.187
41. J.A. Donovan: *Met. Trans.* **7A** (1976) p.145
42. J.K. Tien, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, R.J. Richard: *Met. Trans.* **7A** (1976) p.821
43. H.H. Johnson, J.P. Hirth: *Met. Trans.* **7A** (1976) p.1543
44. B. Baranowski: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische chemie*, **76**(1972) p.714
45. S.P. Lynch: *Metals Forum*, **2**(1979) p.189
46. M.R. Louthan, R.P. McNitt: *Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, TMS-AIME, New York, (1976) p.496