한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 14, No. 1, Mar. 1985.

総説 (Review)

磨耗 誘起 水素 透過 現象에 對한 考察

白光基 · 邊秀一 · 金鍾常

韓国科学技術院 材料工学科

A Review of Wear-Induced Hydrogen Permeation (Effusion and Penetration)

Kwang-Gi Baeck, Su-Il Pyun and Jong-Sang Kim

Department of Materials Science
Korea Advanced Institute of Science and Technology

수소 저장 금속 및 합금에 대한 활발한 연구외에도 철-수소계에 대한 연구는 이론적으로나 공업적으로 중요한 과제라고 할 수 있겠다. 일반적으로 鋼材내에 함유된 수소는 전기화학적인 원인(예를 들면 酸洗 과정중에)이나 물리적인 원인(예를 들면 용접시에) 등으로 인하여 존재하게 되는데, 수소 취성등의 바람직하지 못한 현상을 수반하게 되어 鋼材의 제조, 가공 및 소비 과정에서 많은 문제를 야기시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 액상 또는 고상의 鋼에서 degassing 과정을 통하여 재료내의 수소 함량을 有害한 수준 이하로 저하시키는 것이 요구된다. 이러한 脫水素과정은 경우에 따라서는 매우 복잡하고도 비용이 많이 드는 열처리를 필요로 한다.

최근의 연구에 의하면[1-3] 磨耗 過程을 통하여 鋼材내의 수소를 상온에서 전부 제거할 수 있는 가능성이 보고된 바 있으며, 따라서 이런 磨耗 誘起 水素 透過 現象에 対한 연구는 脫水素 過程의 열처리 대체 공정으로의 가능성 때문에 많은 주목을 받고 있다. 또한 이와는 별도로 磨耗 過程동안에 첨가된 윤활제나 연료, 플래스틱 재료의 분해 결과 발생된 수소가 재료의 표면에서 흡착되어 그 내부로 확산해 들어가게 되어 재료의 磨耗 저항성과 磨耗 기계 부품의 강도에 많은 영향을 미치게 되는 현상에 대한 연구도 활발히 진행되고 있기도 하다[4-7].

그래서 本 稿에서는 이러한 磨耗에 의한 수소의 재료 표면에서의 거동 및 그 효과에 대한 지금까지의 연구 결과를 검토해보고 아울러 앞으로 해결되어야할 문제점을 제시하고자 한다. 한편 本 稿에서는, 수소의 이동을 나타내는 용어인 放出(effusion)은 재료내의 수소가 재료 외부의 gas분위기로 拡散해 나가는 현상을, 浸透(penetration)는 그 逆의 반응 현상을 말하며 이러한 放出 및 浸透 현상을 포괄적으로 지칭하여 透過(permeation)라고 한다.

1) 磨耗 誘起 水素 放出 및 浸透現象에 대한 연구

상온에서 재료의 수소 装入 및 放出 현상의 연구를 행하는 과정에서 試片의 표면을 거칠게한 경우가 研磨된 경우보다 훨씬 더 수소의 放出속도의 증가와 흡착속도(adsorption rate)의 감소를 보이는 것이 보고된 바있다[8], 이는 研磨된 표면과 거친 표면을 통한 수소 拡散의 potential모델이라는 개념으로 다시 해석되는데[9], 상온에서는 수소의 재료내의 拡散보다는 계면 반응(즉 수소의 recombination과 desorption)이 律速 段階이므로 표면을 거칠게한 경우가 desorption 장소의 수가 증가되어서 경계면에서 水素의 放出을 촉진하게 되는 것이다. 그림 1은 수소의 放出 現象을 Lennard-Jones model로 표현한 것으로 위의 효과를 잘 설명해 주고 있다.

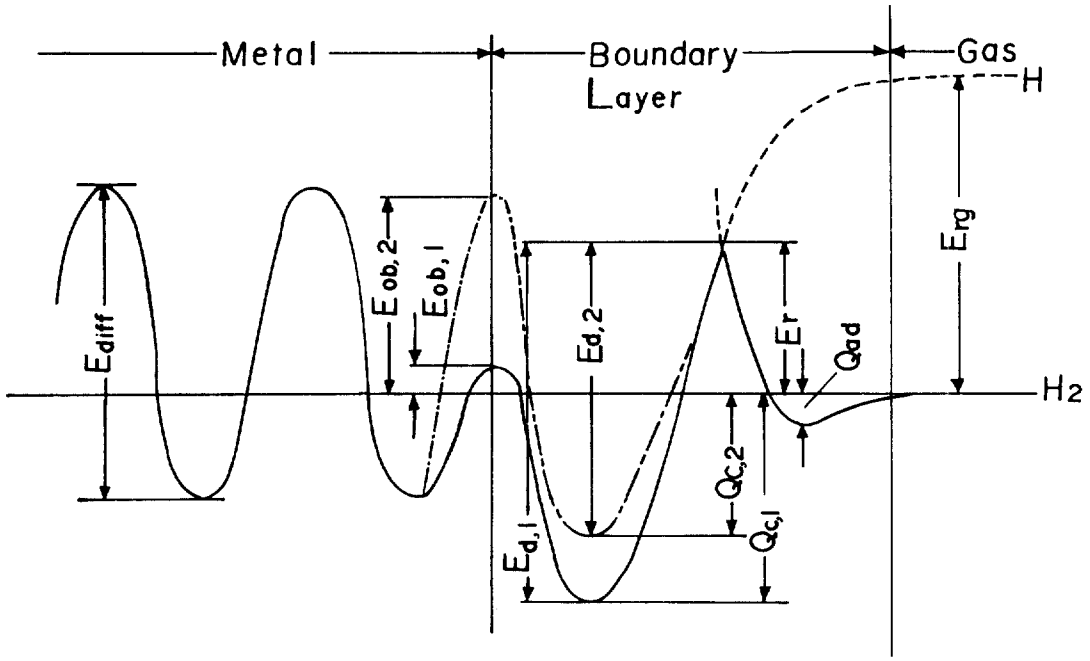

Fig. 1 Model of the effusion of hydrogen from iron, schematically[9].

——— line 1 : Polished surface
—·— line 2 : Roughened surface
····· hypothetical line
E_{diff} : Activation energy of diffusion
E_d : Activation energy of desorption
E_{ob} : Activation energy of hydrogen transfer (surface energy)
E_{rg} : Activation energy in the gas phase
E_r : Recombination energy in the boundary layer
Q_{ad} : Physisorption heat
Q_c : Chemisorption heat

또한 재료의 tribochemical 반응을 연구하는 과정에서[10] tribodesorption된 수소 gas와 연마제의 silicon carbide와 결합하여 hydrocarbon을 생성하게 되는데, 이는 磨耗 過程 동안에 생성된 마찰열(frictional heat와 많은 관련성이 있다고 알려져 있다[11-13].

실제 수소의 透過 실험에서 미약한 磨耗 過程을 도입한 경우[14]도 있는데, 이때 실험의 수소 공급원으로 사용된 물이 試片인 鉄과 반응하여 생성된 酸化 皮膜이 일반적으로 알려진 것처럼 水素 浸透 抑制 作用을 하게 된다. 이때에 약한 정도의 磨耗를 試片의 표면에 가해준 결과(grinder grain size는 #220 研磨紙, 전체 중량은 약 300g, 磨耗 速度는 20 rpm), 装入 水素의 농도가 상당히 증가하여 표면에 磨耗를 가해주지 않은 경우보다 재료내에서의 포화 수소 농도에 이르는 시간이 약 2/5정도의 값으로 단축되었다. 이러한 경우도 磨耗에 의해 수소의 浸透가 더욱 가속화되었음을 알 수가 있다.

보다 포괄적이고 직접적인 연구는 Frisch 등에 의해[1-3] 연구되어졌다. 즉 불활성 분위기에서 試片을 磨耗 過程에 노출시키게 되면 재료내의 수소가 放出(effusion)되어 나가고, 磨耗 過程을 멈추게 되면 그에 따라 수소의 放出도 중지하게 되며, 다시 磨耗 過程을 계속 유지하게 되면 鋼중의 수소가 완전히 放出해나가게 된다. 또한 수소 분위기에서 試片을 磨耗 過程에 노출시키게 되면 동일한 수소 분위기에서 그냥 방치시킨 경우보다 더 많은 수소가 鋼중으로 浸透해 들어가는 것을 정량적으로 관찰하였다. 그림 2는 磨耗를 통해 수소가 放出해 나오는 것을 나타내는 것으로 일정 시간의 磨耗를 가해준 결과, 재료내의 수소가 거의 완전히 放出되는 것을 나타내준다. 그림 3은 그 반대 과정으로서 磨

耗 過程에 노출된 경우가 그렇지 않은 경우보다 훨씬 더 많은 수소 浸透量을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 磨耗 過程이 어떤 의미에서는 수소의 浸透, 放出 過程의 창문을 제공하는 역할(hydrogen window)을 한다고 해석할 수 있을 것이다.

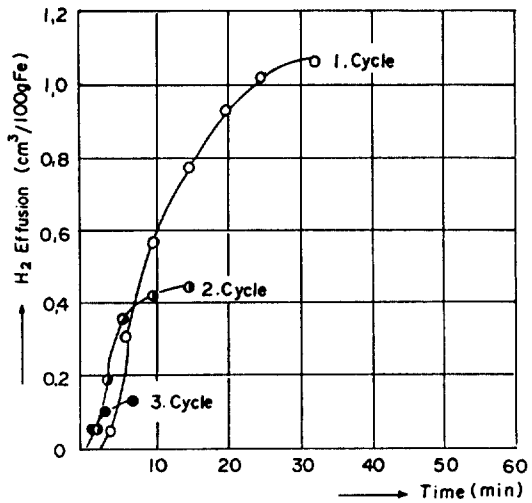

Fig. 2 Hydrogen effusion during the first three wear cycles[3].

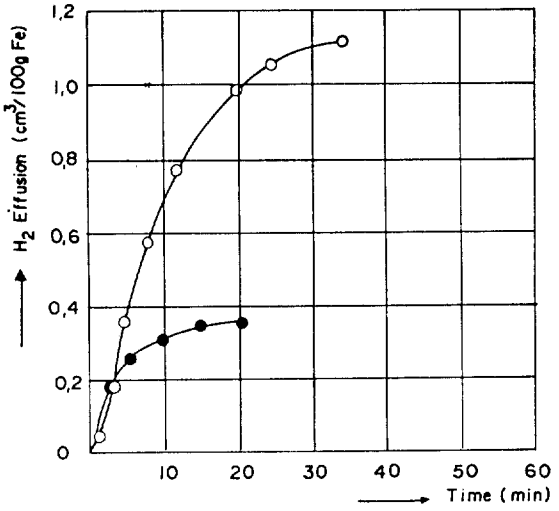

Fig. 3 Effusion after hydrogen charging of hydrogen-free samples: ●, static hydrogen penetration; o, hydrogen penetration under the influence of wear[3].

2) 磨耗에 의한 수소의 분해 및 재료내로의 浸透

磨耗 過程 동안에 윤활제나 연료, 플래스틱 재료가 분해되어 그 결과 발생되는 수소와 磨耗되는 재료내로의 浸透에 관한 연구는 Garkunov등에 의해 행해졌다[4-7]. 磨耗 過程 동안의 수소의 분리(separation)는 촉매, 분해나 전기화학적 반응에 의하여 진행되는데 표면에 흡착되어 재료내로 들어가는 수소의 량은 磨耗 部位에 접촉되는 재료와 수소의 拡散을 촉진시키는 변형량, 표면층의 온도 등에 의존하게 된다. 글리세린을 hydrocarbon의 모델 액체로 선정하여 직선 반복 磨耗系에 적용시켜본 결과, 사용된 鋼 試片내중 수소 함량은 磨耗 過程에 노출되었을 경우가 그렇지 않을 경우보다 약 5배 정도 더 높은 것을 알 수가 있었다. 또한 포름 알데히드 수지와 $BaSO_4$를 혼합하여 hydrocarbon의 모델 액체로 선정하여 회전 磨耗系에 적용시켜본 결과, 역시 磨耗 過程에 노출시키게 되면 재료내의 수소 함량이 3배 가량 증가함을 알 수 있었다. 이 경우 磨耗 실험을 끝낸 試片을 즉시 알콜과 글리세린 혼합 용액에 냉각시킬 경우 磨耗 실험 試片 표면에서 기포가 상당한 정도로 발생되는데 이를 마이크로 뷰렛으로 포집하여 gas chromatograph로 분석해본 결과 75%이상의 수소로 구성되어 있다는 것도 보고되었다. 以上의 경우에서 나타난 수소가 윤활 첨가제에서부터 磨耗 作用에 의해 분리되어 나오는 과정은 그림 4에 block diagram으로 나타나 있다.

이러한 실험 결과로 분류된 각 磨耗系에서의 수소 분해 및 浸透에 따른 영향은 다음과 같이 요약된다.

① 항공기, 철도 차량, 자동차, 드릴링 기계등의 경우 磨耗 계면의 온도가 300~400℃까지 상승하게 되어, 금속의 移動 및 계면에서의 물의 분해에 의한 수소의 생성 및 浸透가 급격하게 일어난다.

② 청동-강철 磨耗界에서 알콜 불순물을 함유한 hydrocarbon media를 윤활제로 사용할 경우, 일정한 농도 以上의 알콜을 사용하게 되면 磨耗 界面의 온도가 임계치를 초과함에 따라 재료에 chemisorption 되었던 알콜이 desorption 되면서 분해·발생된 수소에 의해 磨耗 저항성이 급격히 감소하여 표면층의 파괴를 초래하게 된다.

③ 일반적인 磨耗系에서도 유기산을 포함한 hydrocarbon 액체를 첨가할 경우 鋼材 표면의 파괴가 磨耗 誘起 装入된 수소에 의해 촉진되어진다.

3) 앞으로의 연구 방향에 대한 고찰

일반적으로 磨耗 현상은, 시간에 의존하는 3축 응력

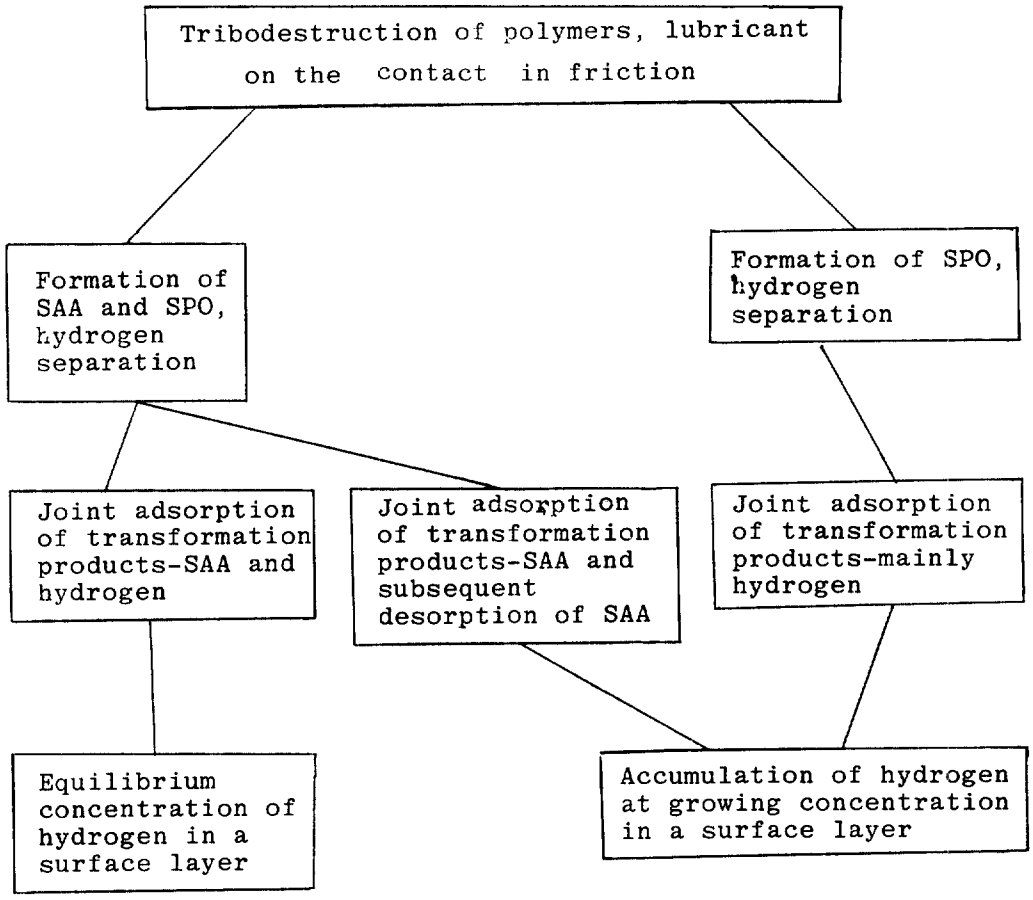

Fig. 4 Diagram of physical-chemical processes stipulating hydrogen wear of steel[6]

(SAA: surface active agents,
SPO: secondary products of oxidation)

상태하에서 극히 제한된 영역에서의 塑性 変形 현상으로 해석되어지는데, 이러한 현상은 表面 化学과 기계역학의 제반 현상을 복합적으로 적용하여 설명할 수가 있다. 즉 상호 접촉되는 磨耗 界面에서의 소성 변형이 축적됨에 따라서 표면층의 미세 조직과 화학 성분이 변화를 일으키게 되는 것이다. 결국 이러한 磨耗 현상의 연구는 磨耗 界面 및 그 根低의 실제 상태가 상당히 복잡하므로 이를 해석하기 위해서는 각 기구(mechanism)를 상호 분리하여 연구를 진행하게 된다. 따라서 해당 기구가 전체 磨耗 과정 중에서 차지하고 있는 비중이 과도하게 강조되는 경향이 있어서 많은 어려움이 있는 실정이기도 하다.

실제 磨耗 実験에 있어서 재료의 磨耗는 가해주는 重量과 磨耗 界面의 移動 速度, 磨耗 時間등에 따라 변화하게 되며[15], 이때 磨耗 程度는 磨耗量, 磨耗 接觸面의 온도 증가, 磨耗 界面의 형태 등에 의하여 특징지워지게 된다. 따라서 각 磨耗 조건을 선택적으로 변화시킨 뒤 그에 따른 放出 水素量[3] 또는 残留 水素量[16]을 상호 비교하거나 각 磨耗 정도에 따른 재료의 겉보기 水素 拡散 係数의 변화를 평가함으로써[16] 이러한 磨耗 誘起 水素 放出 現象의 원인과 기구(mechanism)을 연구할 수 있을 것이다.

參 考 文 獻

1. B. Frisch, Ber. Dtsch. Keram. Ges., **42** (1965) pp 149 – 160.
2. B. Frisch, Adhesive wear, E. Hornbogen and K.-H. Zum·Gahr, eds., Metallurgical Aspects of Wear, Deutsche Gesellschaft für Metall-kunde, Oberursel, 1981, pp 51 – 72.
3. B. Frisch and W.-R. Thiele, Wear, **95** (1984) pp 213 – 227.
4. A. A. Polyakov, I. V. Kragelskii, and D. N. Garkunov, Papers of the Academy of Science of the USSR, **195**(3) (1970).
5. D. N. Garkunov, V. Y. Matjushenko, A. A. Polyakov and G. P. Shpenkov, Physical-chemical mechanics of materials., No. 3 (1972).
6. V. A. Belyi, D. Y. Garkunov, I. V. Kragelskii and A. A. Polyakov, Wear of Materials, W. A. Glaeser, K. C. Ludema and S. K. Rhee, eds., ASME, (1977) pp 116 – 119.
7. P. A. Kharim, G. E. Lazarev and L. A. Andreev, Fiz.-Khim. Mekh. Mater., **17** (1981) pp 30 – 33.
8. H. Betz, Z phys., **117** (1940) pp 100 – 118.
9. H. J. König and K. W. Lange, Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975) pp 237 – 243.
10. G. Heinicke and H. Harenz, Technik, **23** (1968) pp 236 – 242, **24** (1969) pp 252 – 258, pp 313 – 319; N. K. Baramboim and W. G. Protasow, Technik, **30** (1975) pp 73 – 81; G. Heinicke and G. Fleischer, Technik, **31** (1976) pp 458 – 464; G. Heinicke, Technik, **32** (1977) pp 628 – 632, pp 668 – 674.
11. H. P. Henning, Dissertation, Humboldt University, Berlin, 1970.
12. G. Hennicke, H. P. Hennig and U. Steinicke, Krist. Tech., **8** (1973) pp 379 – 391.
13. V. V. Boldyrev and G. Hennicke, Z. Chem., **19** (1979) pp 353 – 362.
14. J. Y. Choi, Met. Trans., **1** (1970) pp 911 – 919.
15. A. D. Sarkar, Wear of Metals, Pergamon, England, (1976) pp 49 – 51.
16. 白光基, 碩士学位論文, KAIST (1985)