

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 14, No.2, June 1985.

〈研究論文〉

電氣化學的 검출법을 이용한 25°와 65°C에서 純鐵중의 空孔과 水素의 상호작용에 관한 研究*

邊 秀一 · 金 基太

韓國科學技術院 材料工學科

A Study on the Interaction of Vacancies with Hydrogen
in Pure Iron at Temperatures of 25° and 65°C

Su-Il Pyun and Ki-Tae Kim

Dept. of Materials Sci. and Eng.
Korea Advanced Institute of
Science and Technology

ABSTRACT

The interaction of vacancies and hydrogen in pure iron has been investigated by employing the gas charging and electrochemical detecting permeation methods at 25° and 65°C. The trap binding energies of hydrogen with lattice vacancies were found to be about -52 ± 1 (kJ/mol) at both temperatures. These results indicate that vacancies may act as deep trap sites for hydrogen trapping. The trap densities were calculated to be 7×10^{-8} (mol/cm³) and 5×10^{-8} (mol/cm³) at 25° and 65°C, respectively. And it was found that vacancies were filled up to about 80 and 58% at 25° and 65°C, respectively, at the input hydrogen activity of 1. In the present work, the large scattered values of time lag, t_T , may possibly result from the misdetermining the t_S values.

1. 序 論

재료내에서 수소가 일으키는 여러가지 유해한 현상들을 이해하기 위하여 기초 연구로써 水素擴散現象에 관하여 많은 연구가 수행되었다. 그런데 철에 있어서 水素의 擴散係數가 약 300°C 이하에서는 고온에서의 값을 外插한 값보다 훨씬 작으며 또 연구

자에 따라 그 값의 偏差가 매우 큰 것으로 보고되고 있다.^{1,2)} 이와같은 수소확산의 特異現象이 나타나는 이유는 넓은 온도 구간에 걸친 수소의 확산계수 측정 방법이 확립되지 않은 때문이기도 하지만 재료내의 構造의 缺陷이 수소의 trap 장소로 작용하기 때문인 것으로 알려졌다. 즉 轉位나^{3,7)} 미세공공(microvoid)^{2,3,5)}, 粒界 또는 相界面^{4,8,9)} 등의 격자 결함들에 수소가 trap 됨으로써 擴散係數의 값이 작아지고 위에 열거한 여러가지의 trap의 종류와

* : 본 연구는 1984년도 韓國腐蝕學會 秋季學術發表會(1984. 11. 9, 전북대학교)에서 발표한 내용이다.

양에 따라 trap 장소가 수소 확산에 미치는 영향이 각각 다르기 때문에 수소 확산계수의 값이 크게 차이가 나게 된다. 따라서 지금까지 이들 trap 장소들에 대하여는 수소와의 결합에너지(trap binding energy)내지 trap 장소에서 수소가 존재하는 형태 등(H, H₂, CH₄ 등)에 대하여 많은 연구 결과들이 발표되어있다.

한편 格子空孔(vacancy)도 수소 확산의 trap 장소로 작용할 것이라는 생각은 있었으나 그에 대한 정량적인 연구 결과 등은 거의 발표된 바 없었다. 그러나 최근들어 Riecke¹⁰⁾는 공공도 trap 장소로 작용할 것이며 그것의 trap 결합 에너지는 대략 -40~-50 (kJ/mol) 정도일 것이라 추정하였다. 한편 이와는 독립적으로 김광범등¹¹⁾은 電氣化學의 檢出法에 의하여 수소의 透過 實驗(permeation experiment)을 수행하여 공공의 trap 결합에너지등을 구하였다. 김기태등¹²⁾은 수소의 기체상 주입법과 전기화학적 검출법에 의하여 수소 투과 실험을 수행한 결과 공공과 수소의 상호 결합 에너지가 약 -53~-54 (kJ/mol)의 큰 값을 나타내는 것으로 보아 공공이 수소의 deep trap 장소로 작용할 것이라 주장하였다.

본 연구에서는 김기태등¹²⁾의 결과를 보완하기 위하여 공공과 수소의 상호작용이 온도에 따라 어떻게 달라지는지를 조사하고자 하였다. 즉 前연구¹²⁾에서와 마찬가지로 순철내의 과잉 공공을 열처리하여 형성시킨 후 다른 구조적 결함들을 고정시키고 오직 공공의 농도만을 변화시키는 방법으로 시편을 준비하였다. 공공의 농도 변화에 따른 trap 결합 에너지 및 trap 장소의 밀도등을 얻기 위하여 25°와 65°C에서 수소의 氣體相 주입과 전기화학적 검출법을 이용하여 투과 실험을 시행하였다.

2. 水素 透過 實驗의 理論的 解釋

일반적으로 trap을 크게 2 가지 종류로 분류할 수 있다. 하나는 trap 결합에너지가 높은 deep trap 으로서 수소와의 상호 작용력이 커서 수소가 일단 trap 되면 거의 trap을 벗어나기(detraping)가 힘든 非可逆的(irreversible) trap을 의미한다. 보통 轉位の 중심부분(dislocation core) 등이 이에 해당

된다고 알려졌다. 다른 하나는 shallow trap 으로서 비교적 낮은 trap 결합 에너지를 가지기 때문에 수소의 trapping 현상이 可逆的(reversible)인 trap을 나타낸다. McNabb-Foster¹³⁾는 trap 장소에 수소가 trap 되는 속도와 detrap 되는 속도가 다르다는 가정하에서 얇은 판상 시편에서 permeation시 수소의 trapping 관계식을 deep trap과 shallow trap을 모두 고려하여 다음의 식(1)과 같이 유도하였다.

$$\frac{t_r}{t_L} - 1 = \frac{3\alpha_1}{\beta_1} \left\{ 1 + \frac{2}{\beta_1} - \frac{2}{\beta_1^2} (1 + \beta_1) \ln(1 + \beta_1) \right\} + \sum_{i=2}^m \alpha_i \dots\dots\dots(1)$$

이때, t_r = trapping이 있는 경우의 permeation time lag, $t_r = d^2 / 6 D_A$,

t_L = trapping이 없는 경우의 permeation time lag, $t_L = d^2 / 6 D_L$.

여기서 d = 시편의 두께,

D_A = 수소의 결보기 확산계수,

D_L = 수소의 격자간 확산계수.

$$\alpha = N_T \cdot \frac{K}{N_L}$$

$$\beta = C_0 \cdot \frac{K}{N_L} = \frac{n}{1-n}$$

여기서 N_T = trap 밀도,

N_L = 격자간 수소 위치의 밀도(상온에서 bcc 철의 경우는 tetrahedral 위치 밀도),

C_0 = 수소 주입 표면에서의 格子間 水素 濃度,

n = 수소의 trap 占有 分率
($0 \leq n \leq 1$).

$$K = \exp(-E_b/RT)$$

여기서 E_b = trap 결합 에너지,

R = 기체상수, T = 절대온도.

(식(1)의 우변에서 하부 첨자 1로 표시한 제1항은 deep trap을, $i=2 \sim m$ 으로 표시되는 제2항은 shallow trap을 나타낸다. 그리고 하부 첨자 L은 수소가 격자간에 있는 상태를, T는 trap 장소에 trap된 상태를 나타낸다. 따라서 N_L 은 N_T (trap 밀도)중에서 deep trap의 밀도를, $\sum_{i=2}^m N_i$ 은 shallow trap의

밀도를 나타낸다).

위의 (1)식을 2 가지 극단적인 경우로 검토하면 먼저 shallow trap의 경우, $\beta, n \ll 1$ 이 되어 다음의 (2)식으로 간략히 되며 대개 수소 활동도(activity)가 10 이상으로 높은 경우에 성립된다.

$$\frac{t_T}{t_L} - 1 = \sum_{i=2}^m \alpha_i = \frac{D_L}{D_A} - 1 \dots\dots\dots (2)$$

반면 deep trap의 경우는 $n \approx 1, \beta \gg 1$ 로써 아래의 (3)식으로 줄어지며 이것은 낮은 수소 활동도 조건에서 적용될 수 있다.

$$\frac{t_T}{t_L} - 1 = \frac{3N_T}{C_0} \dots\dots\dots (3)$$

(3)식은 Sievert의 법칙에 따라 다음 (4)식과 같이 수소 注入 圧力과 수소의 permeability, ϕ_H , 및 격자간 확산계수, D_L , 에 관한 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{t_T}{t_L} - 1 = \frac{3D_L N_T}{\phi_H} \cdot P_{H_2}^{-1/2} \dots\dots\dots (4)$$

따라서 수소의 permeation 실험으로 부터 구한 time lag data는 (1)식에 의하여 $\{(t_T/t_L) - 1\}$ 을 $P_{H_2}^{-1/2}$ 에 관하여 plot할때 Fig. 1과 같은 모양을 나타낸다. Fig. 1의 초기 기울기 값, 전체 概形 및 절편 값으로부터 각각 trap 밀도, 결합 에너지 및 shallow trap density 등을 구할 수 있게 된다.

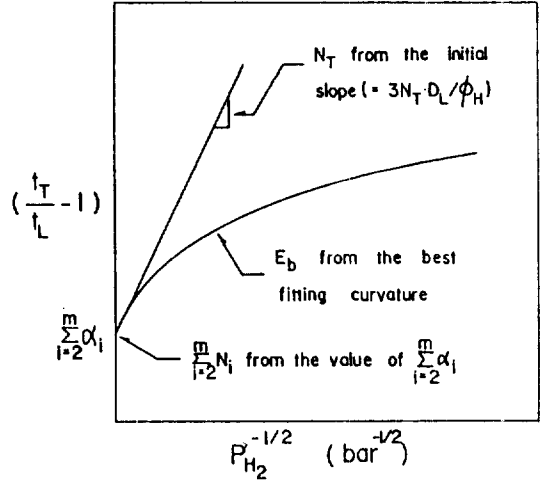


Fig. 1. Schematic diagram of variation of time lag parameter $((t_T/t_L) - 1)$ with input hydrogen pressure parameter $(P_{H_2}^{-1/2})$.

3. 實驗 方法

3-1 시편의 제작

본 연구에 사용된 순철 시편은 다음과 같이 제작되었다. 먼저 전해철을 진공 용해한 후 950°C에서 1시간 동안 열처리 하였다. 이어서 단조의 과정을 거친 다음 50~60% 정도의 冷間加工을 행하여 두께가 약 0.04cm가 되도록 하였다. 이 시편의 화학적 조성을 다음의 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Chemical composition of the pure iron specimen in weight percent.

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Fe
0.006	0.007	0.001	0.005	0.004	0.0020	0.0012	0.0019	balance

시편내에 過剩孑孔을 형성하기 위하여 진공로를 써서 1100°C에서 1시간 동안 열처리를 한 후 상온의 기름(증기압이 낮은 diffusion pump용 oil) 속으로 급냉시켰다. 이후 연마지를 사용하여 연마하면 시편에 구조적 결함을 첨가할 가능성이 있으므로 이를 배제하기 위하여 화학적 연마(chemical polishing)를 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 먼저 시편을 HF와 H₂O₂가 1:10의 비율로 혼합된 용액에

수초간 남는다. 이를 꺼내어 水洗와 酸洗(HCl과 H₂O가 1:1의 비율로 혼합된 용액으로)를 교대로 행한다. 이러한 전 과정을 수회 반복하여 원하는 정도의 연마상태 및 시편 두께가 얻어지면 methanol 속에 시편을 보관한다.

기체상의 수소를 시편에 주입시킬 때는 시편 표면을 Pd으로 도금하는 것이 좋다(시편의 cathodic 側). 이것은 도금된 Pd층이 시편 표면의 산화를

방지하고 또 시편내로의 수소의 浸透率을 증가시키기 때문이다. 또한 일정한 potential을 가하여 이에 따른 수소의 산화반응에 의한 전류량으로써 수소 투과량을 측정할 때(시편의 anodic側) 시편 자체의 酸化反應(부식)이 일어나서도 안된다. 이를 방지하기 위하여 시편의 수소 검출면은 보통 Pd를 도금시킨다. 이상과 같은 이유에서 시편의 수소 주입면(cathodic側)과 검출면(anodic側)모두에 PdCl₂ 용액을 이용한 전기화학적 방법을 써서 Pd를 鍍金시켰다. 도금 조건은 약 60°C 정도의 온도에서 2mA/cm²의 전류를 30초~2분간 흘려주었다.

공공 이외의 격자 결함을 고정시키고 공공의 농도를 소둔시간에 따라 감소시키기 위하여 80°C에서 1시간 및 145시간 동안의 두가지로 소둔을 시켰다. 80°C에서 소둔 시간에 따른 공공의 농도 감소는 김광범¹¹⁾이 전기 저항 측정방법을 이용하여 이미 확인하였다. 이 결과에 따라 80°C에서 145시간 동안 소둔한 시편을 완전 소둔(fully annealed)된 것으로 생각하였다.

3-2 투과 실험

수소 투과 실험은 수소의 氣體相 注入과 電氣化學的 검출 방법을 이용하였다. 수소의 기체상 주입법은 전기화학적 주입법에 비하여 수소의 input fugacity를 정확히 결정할 수 있으며 또 질소나 不活性 기체들을 섞어 사용함으로써 大氣壓보다 낮은 수소 압력을 필요로 할 때 사용된다. 이에 반하여 전기화학적 주입법을 사용하면 수소의 input fugacity가 대개 수백 기압 이상의 것을 얻을 수 있다. 한편 전기화학적 검출 방법은 수소 검출을 위한 장치가 비교적 간단하고 또 기존의 다른 수소 측정 방법들(예를들면 gas chromatograph법등)에 비하여 매우 적은 양의 수소의 정량적 검출이 가능하다.

수소 투과 실험 장치는 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 시편을 사이에 두고 가스 注入部分과 水素檢出部分으로 나누어진다. 시편은 O-ring joint를 이용하여 설치하였으며 시편의 두께는 약 300~400 μm였고 실제 수소 투과가 이루어지는 면적은 8.17 cm²이었다. 검출 부분의 전기 화학적 cell은 0.1N NaOH 수용액을 사용하여 구성하였으며 reference electrode와 counter electrode로는 각각 Hg/HgO/

NaOH 전극과 Pt 전극을 이용하였다. 수소투과 실험은 25°와 65°C의 두가지 조건에서 행했으며 fan을 이용하여 일정한 온도 조건을 유지하도록 하였다. 투과실험은 다음과 같은 一聯의 과정으로 이루어졌다. 먼저 수소 검출 부분에 +200mV_{SHE}의 anodic potential을 가하면서 가스 주입 부분에는 질소 가스를 유입시켜 Pd도금시 등에 시편내부에 존재하게 된 수소를 뽑아내어 基底電流(background current, I_b)를 얻는다. 안정상태의 기저전류(대개 1.2 × 10⁻¹ μA/cm² 이하)가 얻어진 후 3-way valve를 이용하여 주입시키던 질소 가스를 分壓이 조절된 수소 가스로 순간적으로 바꾸어 주었다. 이때 수소 농압은 이미 질소 가스와 혼합된 가스를용을 이용하여 1, 0.36, 0.05, 0.01 bar의 4가지로 하였다.

투과되는 수소의 양(current, I_F)은 recorder에 기록하고 투과된 수소의 총량(Q)이 되는 곡선 아래 부분들의 面積은 planimeter로 측정하였다. 이들의 전형적 예를 Fig. 3에 나타냈으며 이들결과로 부터 permeation time lag, t_r,를 구한다. Fig. 3으로부터 t_r를 계산할 때 어느 면적을 측정 하느냐에 따라 2가지 방법이 있을 수 있다. (Fig. 3 참조) 즉, Q_s를 측정하면 t_r = t_s - $\frac{Q_s}{I_F}$ 의 식으로 나타내지는 반면 \bar{Q}_s 를 측정하면 t_r = $\frac{\bar{Q}_s}{I_F}$ 로 구해질 수 있다.

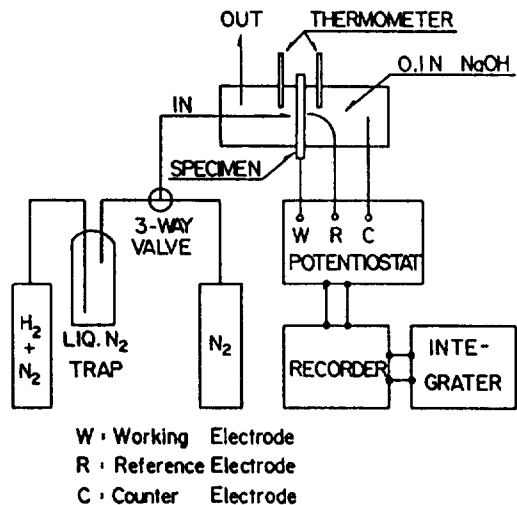


Fig. 2. Schematic diagram of gas input and electrochemical detection system:

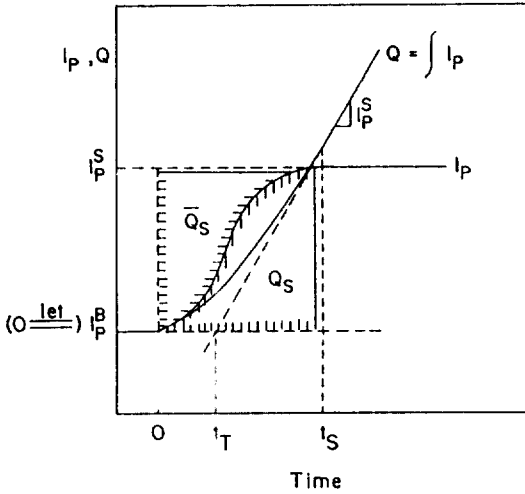


Fig. 3. Schematic representation of permeation current, I_p , and integrated permeation current, Q , as a function of permeation time.

- I_p^B ; background current ($\frac{let}{0}$),
- I_p^S ; steady state current,
- t_T ; time lag, t_S ; time to the steady state current
- Q_S, Q_S ; area

4. 結果 및 考察

먼저 水素 透過 실험에 미치는 수소擴散의 영향을 검토하기 위해 수소 분압의 제곱근 ($P_{H_2}^{1/2}$) 과 시편의 두께에 따른 steady state hydrogen permeation flux를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타냈다. 두가지 경우 모두 직선성이 잘 만족되며 계산값과 일치함을 보인다. Fig. 4에서 수소의 steady state flux는 시편의 소둔 조건에 관계없이 25°와 65°C의 두가지 실험온도 조건 모두에서 Sievert의 法則이 잘 만족됨을 나타내고 있다. 또 Fig. 5로 부터는 순철내의 수소 확산 과정이 volume diffusion controlled process일 것이라는 가정이 맞는 것을 확인할 수 있다.

수소 투과 실험으로 부터 구한 time lag, t_T , 값으로부터 식 $t_T = d^2 / 6 D_A$ 에 의하여 수소 1기압 하에서 수소의 결보기 확산계수, D_A ,를 실험 溫度 및 시편의 熱處理 조건에 따라 구할 수 있다. 이들 결과 Fig. 6에 나타냈으며 수소와 공공간의 상호 작용

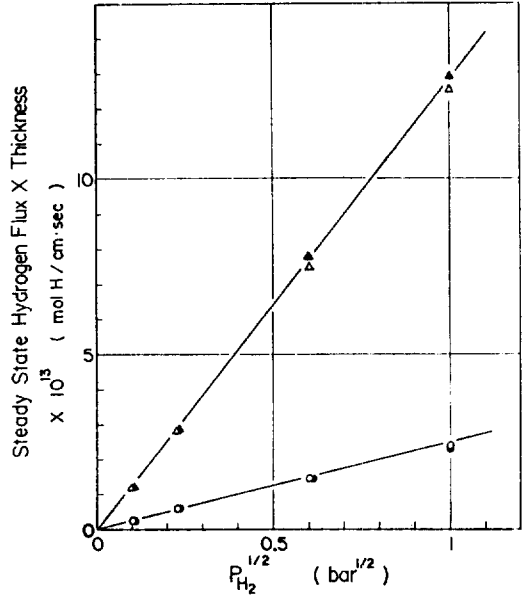


Fig. 4. Thickness-normalized steady state hydrogen flux as a function of the square root of input hydrogen pressure.

- ; T = 25°C, annealed at 80°C for 1 h
- ; T = 25°C, annealed at 80°C for 145 h,
- △ ; T = 65°C, annealed at 80°C for 1 h,
- ▲ ; T = 65°C, annealed at 80°C for 145 h.

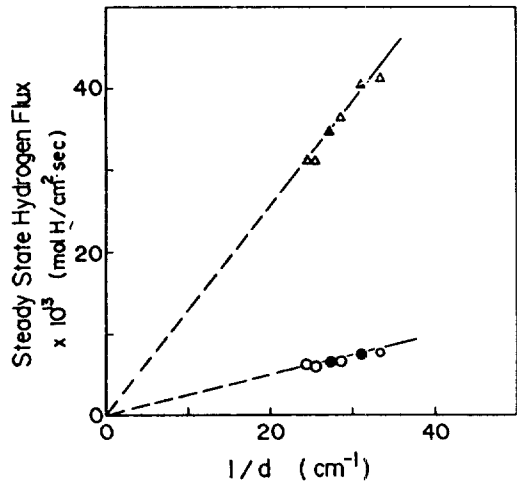


Fig. 5. Steady state flux as a function of inverse thickness at $P_{H_2} = 1$ bar.

- ; T = 25°C, annealed at 80°C for 1 h,
- ; T = 25°C, annealed at 80°C for 145 h,
- △ ; T = 65°C, annealed at 80°C for 1 h,
- ▲ ; T = 65°C, annealed at 80°C for 145 h.

용을 연구한 다른 연구자들^{7, 11, 12}의 결과도 또한 Fig. 6에 함께 나타내었다.

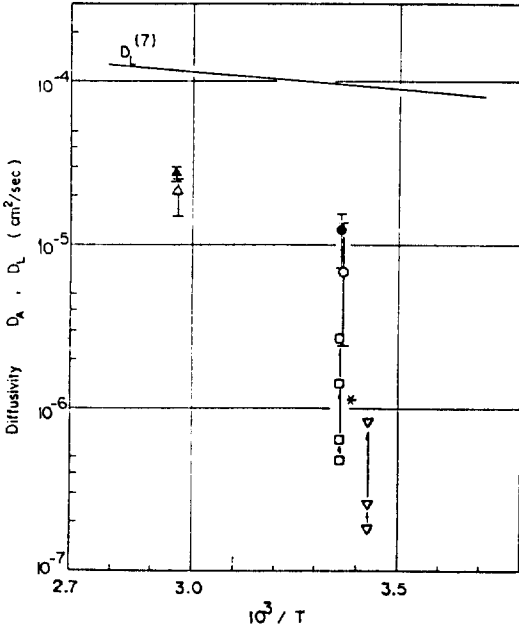


Fig. 6. Effects of annealing time and experiment temperature on the apparent hydrogen diffusivity, D_A .

- , △; annealed at 80°C for 1 h.
- , ▲; annealed at 80°C for 145 h.
- ; study by Kim et al¹¹,
- ▽; study by Kim et al¹²,
- *; arrow indicates the increase of D_A by annealing; see the references.

Fig. 6에서 보듯이 수소의 겉보기 확산계수는 격자간 수소 확산 계수, D_L ,보다 작은 값을 나타내고 또 시편의 소둔이 진행됨에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 전자는 시편 내에 과잉 공공을 형성하기 위한 열처리시에 생성된 공공과 격자결함들이 수소 확산을 저지시키는 trap 장소로 작용하기 때문이며 후자는 80°C 소둔에 의하여 空孔의 농도가 감소함에 따라 trap 장소의 농도가 감소하여 나타나게 된다. 이러한 결과는 공공이 水素 확산의 trap 장소로 작용함을 보여주고 있다. 한편 본 연구 결과는 다른 두 연구 결과보다 큰 D_A 값을 보여주고 있다. 이는 본 연구에서 시편의 quenching 온도가 다른 두

연구의 경우 보다 낮아 생성된 格子 缺陷들의 농도가 작기 때문이라 생각된다.

한편 permeation time lag, t_r , 값을 포함하는 $(t_r/t_L) - 1$ 을 $(P_{H_2}^{1/2})$ 에 관하여 plot한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그런데 식(1)에 의하여 이 결과로부터 해석하고자 할 때 수소의 格子間 擴散 계수, D_L , 및 permeability, ϕ_H , 등의 값이 필요하게 된다. 이 값들은 Riecke의 연구결과¹⁰로부터 $D_L = 5.1 \times 10^{-6} \exp\{- (4.15 \pm 0.3) \text{kJ/mol} \cdot RT\}$ (cm^2/sec), $\phi_H = 2.6 \times 10^{-7} \exp\{- (34.3 \pm 0.4) \text{kJ/mol} \cdot RT\}$ ($\text{mol} \cdot \text{H}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{bar}^{1/2}$)을 이용하였다. 이는 Riecke의 연구결과가 2단계 수소 투과법을 써서 常溫 근처에서의 순수한 格子間 水素 擴散 계수 값에 비교적 근사한 값을 얻었다고 여겨지기 때문이다. 2단계 수소 투과법이란 전기화학적 방법으로 수소 투과 실험을 할 때 먼저 작은 전류값(예를 들면 $-0.12 \text{mA}/\text{cm}^2$)의 수소를 투과시켜 재료내의 deep trap을 saturation 시킨 후 보다 큰 전류값(예를 들면 $-3 \text{mA}/\text{cm}^2$)의 수소를 투과시키면서 그때의 透過 曲線으로부터 擴散 계수 값을 구하는 방법이다².

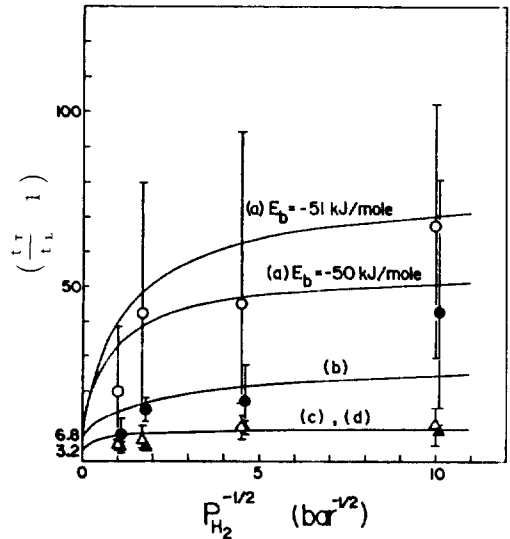


Fig. 7. Plots of $((t_T/t_L) - 1)$ vs $(P_{H_2}^{1/2})$ for various specimens.

- ; $T = 25^\circ\text{C}$, annealed at 80°C for 1 h,
- ; $T = 25^\circ\text{C}$, annealed at 80°C for 145 h,
- △; $T = 65^\circ\text{C}$, annealed at 80°C for 1 h,
- ▲; $T = 65^\circ\text{C}$, annealed at 80°C for 145 h.

Fig. 7에서 알아낼 수 있는 것 중 먼저 shallow trap parameter, $\sum_{i=1}^m \alpha_i$, 는 수소 1기압하의 t_r 값으로부터 식(2)를 써서 25° 및 65°C에서 각각 6.8 및 3.2로 구하여졌다. 보다 정확한 $\sum_{i=1}^m \alpha_i$ 값은 좀더 높은 수소 활동도조건 하에서 구하여야 할 것이다. 이때 $\sum_{i=1}^m \alpha_i$ 의 값으로부터 계산한 D_A 값은 실제로 구한 값과 잘 일치한다. 다음 25°C에서 透過 실험을 한 경우를 보면 80°C에서 1시간 소둔한 시편(Fig. 7의 (a))으로 부터는 data의 편차가 굉장히 큰 편이긴 하나 대략 $N_T = 7 \times 10^{-8}$ (mol/cm³), $E_b = -50 \sim -51$ (kJ/mol) 정도로 구해졌으며 80°C에서 145시간 소둔한 경우 (Fig. 7의 (b))도 역시 data의 큰 편차로 인하여 정확한 N_T 및 E_b 값을 구하기는 힘들다. 대략 $N_T = 1.0 \times 10^{-8}$ (mol/cm³), $E_b = -53$ (kJ/mol) 정도로 구해졌다. 여기서 보듯이 소둔이 진행됨에 따라 trap 농도의 減少가 일어나고 있으며 그때의 trap 결합에너지는 약 -51 (kJ/mol) 내외의 상당히 큰 값을 보여주고 있다. 이러한 결과는 다른 연구 결과^{11,12)} 와도 일치하는 것이다.

한편 Fig. 4 및 Fig. 5에서 직선성이 잘 만족됨에도 불구하고 위의 경우와 같이 data의 偏差가 크게 나온 이유중의 하나는 수소 透過 실험시 (Fig. 3 참조), steady state에 도달될 때의 시간을 정확히 결정하는 과정에서 오차가 생길 수 있다는 것이다. 다시 말해서 permeation curve에서 거의 steady state에 도달했다고 생각했을 때 시간에 대한 current의 변화가 굉장히 작아져서 I_s 의 변화는 거의 없어도 t_s 의 값은 실제보다 훨씬 적은 값을 취했을 수 있게되기 때문이다. (Fig. 3 참조). 김기태 등¹²⁾의 결과에서는 t_s 값을 구하는데 본 연구에서 보다 충분한 시간을 두고 관찰하였기 때문에 偏差 범위가 적게난 것으로 思料된다.

반면 65°C에서 실험한 경우는 80°C에서 1시간 소둔한 시편(Fig. 7의 (c))과 80°C에서 145시간 소둔한 시편(Fig. 7의 (d))이 모두 대략 $N_T = 5 \times 10^{-8}$ (mol/cm³), $E_b = -52$ (kJ/mol) 정도로 구해져서 이 경우 80°C 소둔의 효과가 거의 없게 나타났다. 이것은 시편의 quenching 온도가 비교적 낮음으로 인해서 생성된 과잉 공공의 농도가 적어서 소둔효과가 graph상의 誤差 범위내에 포함되기 때문으로 보인다.

이상의 경우에서 보듯이 공공의 수소 trap 결합 에너지는 약 -52 ± 1 (kJ/mol)로써 空孔과 水素간에는 큰 상호 작용이 존재함을 알 수가 있다.

$$\text{또한 } \beta = C_o \cdot \frac{K}{N_i} = \frac{n}{1-n} \text{의 관계로 부터 } 25^\circ \text{와 } 65^\circ$$

에서 注入 水素 壓力이 1기압일 때 수소의 trap占有率을 구할 수 있다. trap 결합 에너지가 약 -52 (kJ/mol)로 구하여졌으므로 이 값과 다른 상수들은 代入하면 25°와 65°C에서의 수소 trap 점유율은 각각 약 80 및 58%로 구하여 졌다.

5. 結 論

1. 25 및 65°C에서 格子空孔과 水素와의 相互 작용은 매우 커서 그 結合 에너지는 약 -52 ± 1 (kJ/mol) 정도로 구하여졌다. 이로보아 空孔이 水素의 deep trap 장소로 작용함을 알 수 있다.
2. 1100°C에서 소둔한 후 急冷시킨 시편에 생성된 水素 擴散의 trap 장소의 濃度は 25°와 65°C에서 각각 약 7×10^{-8} 및 5×10^{-8} (mol/cm³)으로 측정되었으며 25°C에서의 경우 이 값은 80°C 소둔에 의하여 공공의 농도가 감소함에 따라 줄어들었다. 한편 25°와 65°C에서 구한 수소의 길보기 擴散계수는 소둔에 따른 空孔의 濃度가 감소함에 따라 증가하였다.
3. 水素 1氣壓하에서 25°와 65°C에서의 水素의 空孔 占有率은 각각 약 80 및 58%였다.

參 考 文 獻

1. R.A. Oriani, "Hydrogen in Metals", Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Columbus, Ohio, 1967, NACE, p. 32 (1969).
2. D.M. Allen-Booth and J. Hewitt, Acta Met., 22, 171 (1974).
3. A.J. Kummick and H.H. Johnson, Met. Trans., 5A, 1199 (1974).
4. Y. Sakamoto and T. Mantani, Trans. Japan Inst. Metals, 17, 743 (1976).

5. W.Y. Choo and J.Y. Lee, *Met. Trans.*, *13A*, 135 (1982).
6. A.J. Kumnick and H.H. Johnson, *Acta Met.*, *28*, 33 (1980).
7. E.M. Riecke, *Proc. of 3rd Int. Congress on Hydrogen and Materials*, Paris, p. 497 (1982).
8. R.A. Oriani, *Acta Met.*, *18*, 147 (1970).
9. G.M. Pressouyre, *Acta Met.*, *28*, 895 (1980).
10. E.M. Riecke, *Vortrags – und Diskussions-tagung des Gemeinschaftsausschusses, “Gas in Metallen”*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Darmstadt, (1982).
11. K.B. Kim and S.I. Pyun, *Arch. Eisenhüttenwes.*, *53*, 397 (1982).
12. K.T. Kim, S.I. Pyun and E.M. Riecke, *J. Mat. Sci. Letters*, *4*, 624 (1985); 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Tokyo, p. 286 (1985).
13. A. McNabb and P.K. Foster, *Trans. Met. Soc. AIME*, *227*, 618 (1963).