

3.3 Ni-1.6 Cr강에서 움직이는 전위에 의한 수소의 수송 현상에 대한 문제점

金基太 · 邊秀一 · 姜仁遠

한국과학기술원 재료공학과

Some Problems in Transport of Hydrogen in 3.3 Ni-1.6 Cr Steel by
Moving Dislocations*

Ki-Tae Kim, Su-Il Pyun and In-Won Kang

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology

Some problems in transport of hydrogen in 3.3 Ni - 1.6 Cr steel by moving dislocations have been presented and discussed. Hydrogen permeation flux with concurrent plastic deformation was experimentally determined as a function of permeation time at 29 C. At the strain rate of 1.0×10^{-6} /s, the stress-strain curves both with and without hydrogen permeation showed the dynamic strain ageing. The corresponding permeation measurements allow to distinguish the contribution of dislocations generated by plastic deformation to hydrogen transport from that to hydrogen trapping. The release rate of the dislocations moving out from the surface is calculated as 2.11×10^3 /cm²s in average from a quantitative analysis. It is also suggested from the analysis that 1-2 hydrogen atoms trapped to a dislocation is transported by a dislocation at a constant strain rate of 1.0×10^{-6} /s.

1. 서 론

재료공학적 많은 문제점들 가운데 수소와 전위(dislocation) (특히 움직이는)와의 상호 작용에 대한 것만큼 중요하고도 광범위한 영향력을 미치는 것은 많지 않다. 예를들면 부식이 일어나는 금속재료의 경우, 금속의 부식(산화)반응의 상대반응(counterreaction)으로서 주로 수소의 발생이 일어나게

되는데 이렇게 발생된 수소는 미량일지라도 재료내부로 침투하게 되면 응력 부식, 수소 취성 등의 취화 현상을 일으키게 된다. 이때 재료내의 균열 선단 부위로 수소의 수송(transport; diffusion과 migration)이 일어나게 되는데 이러한 수송의 기구의 한 가지로서 움직이는 전위에 의한 수소의 수송(transport)이 제시되고 있다.

따라서 이러한 현상들의 기구와 관련하여 수소와 전위, 특히 움직이는 전위와의 관계에 대하여 많은

*1988년도 한국부식학회 춘계학술강연 및 연구발표회(1988. 4. 29~4. 30. 포항공과대학)에서 발표한 내용을 정리한 것임.

논의가 되어왔으나 아직도 연구자에 따라 서로 상이한 결과들이 보고되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 먼저 움직이는 전위와 수소와의 상호작용에 대한 기존의 연구들을 개관하고, 저속 일정 변형율 속도(strain rate)에 의한 시편의 소성 변형과 수소 투과 실험을 병행시켜 소성변형에 의해 생성, 이동되는 전위들이 3.3 Ni-1.6 Cr강의 수소 투과에 미치는 영향을 밝히고 그로부터 전위의 수소 trapping과 수송 효과를 구분해 보고자 한다.

2. 전위(dislocation)에 의한 수소 수송(transport)에 대한 문헌 개요

보통의 경우 전위는 수소의 trapping장소로 작용을 하여 상온 근처의 비교적 낮은 온도에서 수소의 확산 계수를 낮추고 수소 용해도를 높인다는 것 등이 매우 잘 알려져있다.¹⁾ 그러나 이러한 전위가 특히 소성 변형에 의하여 움직이게 될 때, 새로운 전위의 생성에 의한 수소 trapping과 전위의 이동에 따른 수송 효과가 동시에 일어날 수 있기 때문에 전위가 매우 복잡한 현상들을 야기시키게 된다.

Bastien과 Azou^{2, 3)}에 의해 움직이는 전위가 수소를 "Cottrell분위기"형태로 수송(transport)할 것이라는 생각이 최초로 제기된 이후 전위에 의한 수소의 수송에 대하여 많은 연구가 행해져 왔으며 그에 대한 이론적 모델들도 많이 제안되어있다.⁴⁻⁷⁾ 그러나 아직까지도 연구자에 따라 전위의 수소의 수송 효과가 뚜렷이 나타난다는 견해와⁸⁻¹⁶⁾ 거의 없다는 견해로¹⁷⁻²¹⁾ 나뉘어지고 있다. 이것은 전위의 수소의 수송 효과가 재료의 결정 구조, 수소 장입 방법, 변형율 속도 등의 실험 방법에 따라 다르게 나타나기 때문이라 생각된다. 따라서 기존의 연구 결과들을 실험 방법을 중심으로 이들을 비교해 보는 것이 매우 의미있는 것이라 생각된다.

움직이는 전위에 의한 수소의 수송 효과를 알아보는 실험적인 방법으로 이제까지 제시된 것 들은 대략 다음의 4가지로 구분될 수 있다.

2-1 소성변형에 의한 재료내 수소 농도 분포의 변화 측정

Louthan등⁹⁾은 Ni시편을 인장 변형 시키면서 tritium을 장입시킬 때 주입 표면으로 부터의 거리에 따른 수소 농도 분포가 변형없이 수소 장입만 시킬 경우에 비해 훨씬 크다는 것을 autoradiographic sectioning방법으로 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 1.에 나타내었다. 이것은 소성 변형에 의해 움직이는 전위가 시편내부로 tritium을 단순한 확산에 의한 것 보다 더욱 빨리, 그리고 더 멀리 이동시키기 때문이라 생각하였다.

그러나 최근 Ladna와 Birnbaum이 스테인레스 강과 Ni등에서 Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)로 소성 변형에 따른 deuterium의 농도 분포를 조사한 결과²¹⁾는 위의 경우와는 달리 소성 변형이 없을 때와 거의 차이를 보이지 않았으며, 이러한 농도 분포곡선으로부터 구한 수소확산 계수는 거의 증가하지 않았다. 다만 304 스테인레스 강의 경우 소성 변형에 의한 마르텐사이트 형성 등의 구조 변화에 의한 농도 분포의 증가 등은 관찰되었다.

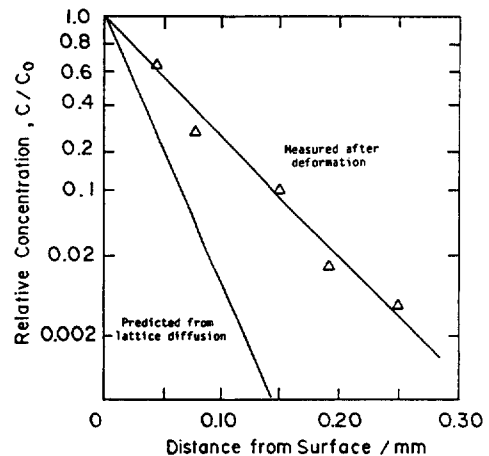


Fig. 1. Relative hydrogen concentration (on a probability scale) as a function of penetration distance into a deformed nickel tensile specimen, comparing measured values with the diffusion prediction⁹⁾

2 - 2 소성변형에 의한 수소방출속도 (release rate) 또는 정상상태 투과 전류 (steady state permeation flux)의 변화 측정

Donovan^{10,11)}은 철, 강, Ni, Al합금 등의 시편에 수소를 장입시키고 소성변형을 가함에 따라 시편 밖으로의 수소 방출 속도가 소성변형이 됨에 따라 증가됨을 관찰하였다. 특히 Al합금의 경우는 Fig.2

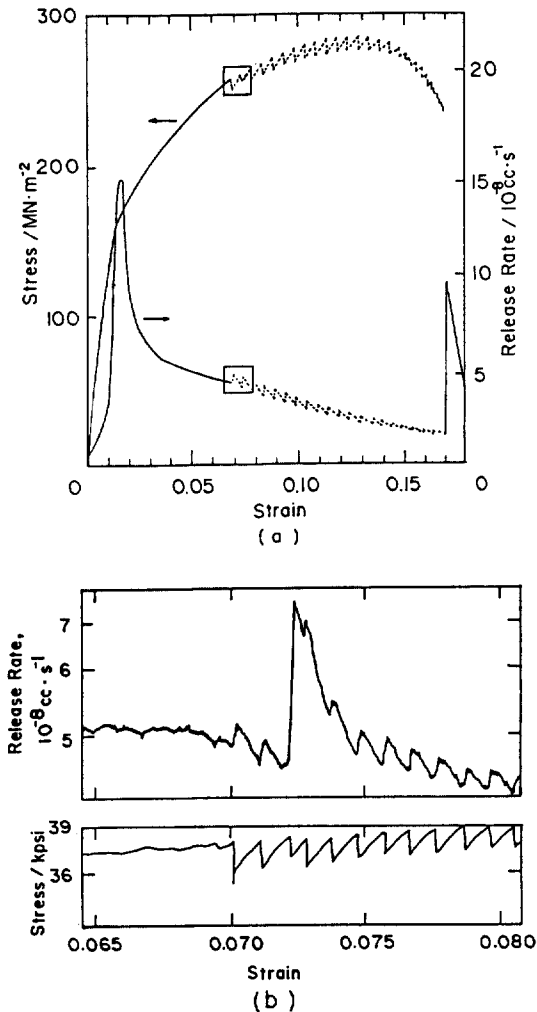


Fig. 2. (a) Stress-strain curve and corresponding tritium release rate during tensile test of 5086 aluminium alloy. (b) The correspondence of the serrations in tritium release rate with serrated yielding of 5086 aluminium alloy¹¹⁾

에 나타낸 것과 같이 소성변형시의 serrated yielding (dynamic strain ageing)이 수소 방출속도와 정확히 대응함을 발견하였다. 그는 이러한 현상들이 움직이는 전위에 의한 수소의 수송의 불연속성 때문에 발생한다고 보았다.

한편 수소 투과 실험을 하여 정상 상태를 얻은 후 소성 변형을 가함에 따른 변화를 살펴보면 증가한다는 보고와 감소한다는 것으로 상충되고 있다. Kurkela와 Latanision²²⁾은 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 Ni의 경우 소성 변형을 하지 않은 시편 (Fig. 3. a)의 수소 투과 전류값에 비해 소성 변형을 한 시편 (Fig. 3. b)의 수소투과 전류값이 매우 빨리 나타나고, 이 효과는 변형률 속도가 빠를 때 더 현저한 것으로 부터 전위에 의한 수소의 수송을 주장한 바 있다. 그러나 이 경우 실험방법적인 문제로서 전기

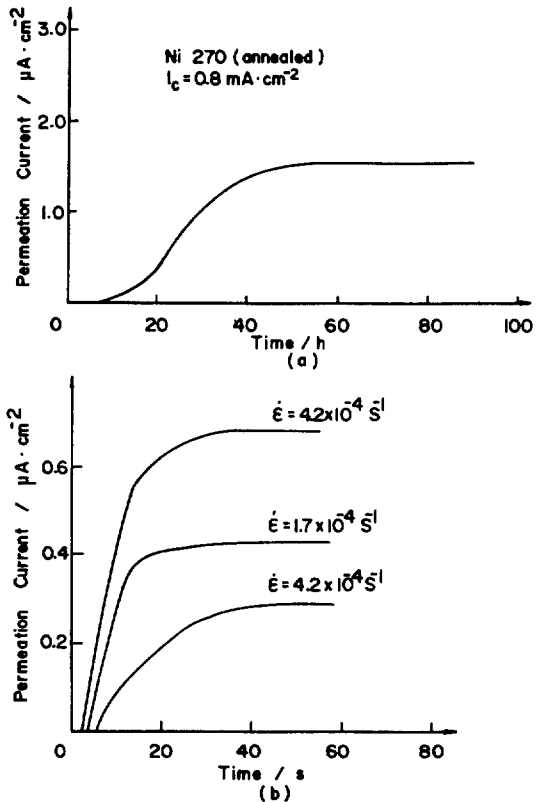


Fig. 3. (a) Permeation transient in unstrained Ni. (b) Effect of plastic deformation with different strain rates on permeation behaviour ($I_c = 50 \text{ mA}$)²²⁾

화학적 수소장입을 행할때 과도한 장입 전류에 의한 Joule열이 발생할 가능성이 있고 이에 따라 투과 전류가 증가하는 경우도 존재한다.²³⁻²⁶⁾

반면 Ni, 철, 강 등의 경우에, 소성 변형에 의해 정상 상태 수소 전류값이 감소한다고 알려져 있으며¹⁷⁻²⁰⁾ 이러한 경우는 전위에 의한 수소의 수송보다도 trapping이 일어나는 것으로 해석되었다. 그러나 투과 전류의 감소 후 증가²⁷⁾ 또는 감소 도중의 불연속적 증가(spikes)¹⁵⁾ 등의 수소의 trapping과 수송 등이 복합적으로 나타나는 경우²⁸⁾도 보고되어 있다.

2-3 소성변형 도중의 수소 확산 계수 측정

Zakrozymski¹⁹⁾는 소성 변형 도중에 수소 투과의 build-up과 decay곡선으로부터 직접 수소 확산 계수를 구해본 결과 변형량에 따라 감소함을 알 수 있었으며, 이로부터 전위에 의한 수소의 수송보다는 trapping이 잘 일어난다고 주장하였다. 그러나 이 경우 수소의 수송 효과는 유사한 전위 구조와 전위 밀도의 조건하에서 비교하여야 된다는 전체 조건이 만족되어야 한다. 강 인원 등의 연구결과²⁹⁾에 의하면 3.3 Ni-1.6 Cr강에서 소성 변형 도중의 수소 확산 계수는 변형을 전혀 가하지 않은 것 보다는 감소하나 유사한 전위 구조와 전위 밀도를 가진 시편에 비해서는 증가한 것으로 나타났다. 이로 볼 때 소성 변형에 의해서는 전체적으로는 수소 trapping 현상이 나타나게 되나 수소의 수송 효과도 동시에 존재함을 알 수 있다.

2-4 파단면의 파괴 양상 변화

재료내의 수소는 수소 취성 등의 취화 현상을 유발시키기 때문에 그에 따른 파단면의 변화가 나타나게 된다. 즉 수소가 없는 경우에 연성의 dimpled rupture가 일어나던 것이 수소가 존재할 경우는 입계 파단(intergranular fracture) 또는 벽개(cleavage) 등으로 파면의 천이가 일어나게 된다. 따라서 수소를 장입하며 파괴를 일으킬 경우 전위에 의한 수소 수송에 의하여 전체 파면중 입계 파단면의 비율들이 증가하게 된다¹³⁾.

한편 움직이는 전위에 의한 수소의 수송 현상과는 약간 다른 문제이기는 하나 깊은 연관이 있는 것으로서 수소에 의한 재료의 경화(hardening)와 연화(softening)현상이 있다. 즉 시편에 수소 장입을 함에 따라 재료의 연성(ductility)의 감증, 항복 또는 인장 강도의 증감 또는 전위의 생성과 이동의 난이 등이 관찰되는데 이 문제에 대하여도 아직까지 명확한 구분과 이해는 이루어지지 않고 있다.

순철의 경우 단결정과 다결정 모두, 수소 첨가에 의하여 연화가 일어나는 것으로 알려져 있으며³⁰⁾ 이것은 C, N, B 등의 침입형 원소가 첨가될 때 일어나는 경화 현상과는 정반대되는 것이다. 이러한 차이가 생기게 되는 것은 수소가 소성 변형 초기에 전위의 발생을 용이하게 할 뿐만 아니라(전위 발생원으로 작용)수소에 의해 생성된 전기적 potential field가 전위의 응력장(stress field)에 부가됨으로써, 전위가 움직이는데 필요한 Peierls-Nabarro 응력을 쉽게 극복하게 만들기 때문으로 알려져 있다.³¹⁾

한편 Hirth는 순철에서도 실험 온도에 따라 수소의 연화와 경화현상이 일어날 수 있다고 주장하였다.⁷⁾ 즉 온도가 낮아지게 되면 소성 변형시 전위의 double kink의 형성이 어려워져서 전위의 이동이 어렵게 되는데, 나선 전위(screw dislocation)의 이동은 약 300K이하의 온도에서부터 어려워지는 반면, 칼날 전위(edge dislocation)의 움직임은 약 25K이하에서부터 어려워진다. 그런데 수소는 칼날 전위의 double kink생성을 더욱 어렵게 만든다. 따라서 수소 장입에 따라 칼날 전위의 경우 이동이 어렵게 되기 시작하는 온도가 약 200K정도로 높아지게 된다. 그러나 이와는 반대로 수소는 나선 전위의 double kink생성을 더욱 쉽게 만든다. 따라서 이 경우 수소 장입에 따른 나선 전위 이동의 임계 온도값은 약 200K정도로 낮아지게 된다. 따라서 전체적으로 볼 때 수소를 장입하게 되면 상온에서 약 200K까지는 나선 전위의 이동이 비교적 용이하게 되어 수소에 의한 연화 현상이 일어나게 되나 그 이하 온도에서는 나선 전위와 칼날 전위의 이동이 모두 어려워져서 경화 현상이 나타나게 된다.

한편 순철이 아닌 강의 경우에는 보통 수소 장입

에 의하여 경화현상이 나타나는데 Oriani³²⁾에 의하면 AISI 1045강에 수소를 장입시킬 때 낮은 수소 압력하에서 Luders band의 생성과 전파가 일어나게 되는 응력값(즉 lower yield strength값)이 증가한다. 그리고 장입 수소 압력이 증가함에 따라 그 응력값도 따라서 증가하는 경화 현상이 관찰되었다. 그러나 어느 임계값 이상의 수소 장입이 이루어지면 입계나 상 경계면(예를 들면 석출물과 기지 사이 등)등에서 수소에 의한 미소공동(microvoid)이 형성되고 이로인한 시편의 단면적 감소가 생겨 최대 인장 강도값 등이 감소하는 연화현상이 일어나게 된다. 그러나 이러한 최대 인장 강도값 등의 감소는 전위의 이동 억제 등이 아닌 또 다른 결합 구조의 형성에 의한 것이므로 진정한 의미의 수소에 의한 연화 현상이라 할 수 없다.

3. 실험방법

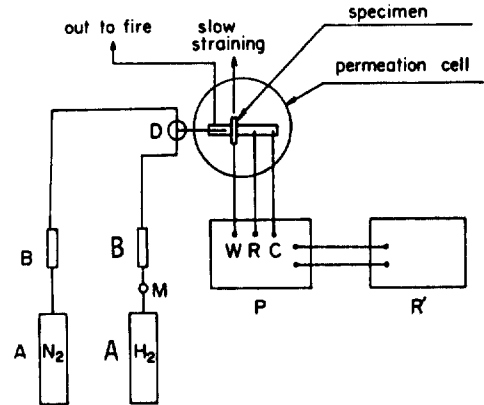
3-1 시편의 준비

실험에 이용된 시편은 3.3 Ni-1.6 Cr강(C, 0.005; N, 0.003; Mn, 0.02; P, 0.002; S, 0.002; Ni, 3.3; Cr, 1.6; Fe, balance : 중량%)이었으며 두께가 약 2mm가 되도록 열연한 후 다시 두께 0.5mm까지 냉연하였다. gauge부분의 길이가 20mm, 폭이 23mm가 되도록 인장 시편 형태로 가공한 후 진공하의 1050°C에서 1시간 동안 열처리 한 후 공기중에 급냉시켰다. 그 후 500°C에서 72시간 진공 annealing하였다. 이렇게 열처리한 시편의 최종 결정립 크기는 약 100 μ m였다. #1200까지 SiC연마지로 연마한 후 HF : H₂O₂가 1 : 9인 용액으로 chemical polishing을 하고 PdCl₂ 용액을 써서 시편의 양쪽면에 Pd전기 도금을 하였다.³³⁾

3-2 수소 투과 실험

수소 투과 실험은 수소 기체상 장입 및 전기화학적 검출법(electrochemical detection method)을 이용하였다. Fig. 4에 수소 기체상 장입 및 전기화학적 검출 방법의 장치도를 개략적으로 나타내었다. 실험 장치 및 원리는 Lin과 Johnson³⁴⁾이 이용한 것

과 근본적으로 같으며, 수소 투과와 동시에 저속 일정 변형률 속도로 변형을 가할 수 있도록 하였다. 수소 장입 압력은 1기압으로 하였으며 사용된 수소 가스의 순도는 99.999%이었다.



A : N₂, H₂ gas P : potentiostat
 B : rotameter W : working electrode
 D : 3-way valve R : reference electrode
 R' : recorder C : counter electrode
 M : metering valve

Fig. 4. Schematic diagram of gas phase charging and electrochemical detection system.

전기화학적 검출측면(cathodic compartment)은 고순도의 0.1N NaOH용액을 사용하였으며 potentiostat(Wenking, model LT 78)와 saturated calomel electrode를 이용하여 +200 mV_{SHE}의 양극전위를 가하여 주었다. 시편의 gauge length부분중 수소 투과 시험 셀과 실제로 닿는 부분의 면적은 약 1.54 cm²이었다.

3-3 실험순서

모든 수소 투과 실험은 온도 조절이 가능한 아르킬 상자 안에서 행하였다. 실험 온도는 29 \pm 0.5°C였다. 시편을 수소 투과 시험 셀과 저속 일정 연신 장치(Fritz Fackert, Type KSM 1.1-044S)에 장착을 한 후 +200 mV_{SHE}의 양극 전위를 가하여 시편 내부에 이미 존재하였던 수소 등을 뽑아내며 안정

된 기저 전류(background current) (대개 $2 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하)를 얻었다. 그런후 2종류의 실험을 행하였는데, 첫째는 시편에 변형을 가하지 않은 상태에서 정상상태의 수소 투과 전류를 얻은 후 변형(straining)을 시작하며 투과 전류의 변화를 관찰하였다. 또한 두번째로는 수소 투과 실험을 시편의 소성 변형과 동시에 시작하였다.

한편 기저 전류값은 소성 변형에 의해 변할 수 있는데 소성 변형이 관련된 수소 투과 실험시의 양극 투과 전류값은 이러한 소성변형에 의한 기저 전류값의 변화를 포함하고 있으므로 순수한 수소투과 전류값만을 얻기 위하여 먼저 수소 장입 없이 소성 변형만을 시켜 기저 전류값의 변화를 측정 한 후 이 기저 전류 값을 이후의 모든(수소 투과)+(소성 변형) 실험시의 수소 투과 전류값에서 빼주었다. 소성 변형에 따른 기저 전류값 변화들의 재현성은 실험에 이용된 변형한도내에서는 매우 좋았다.

4. 결과 및 고찰

수소 투과가 정상 상태에 이른 다음 $1.0 \times 10^{-6} / \text{s}$ 의 변형율속도(strain rate)로 변형(straining) 시킴에 따른 수소 투과 전류의 변화를 응력의 변화와 함께 Fig.5에 나타내었다. 정상 상태 수소투과 전류는 탄성 변형시에는 약간 증가하다가 소성 변형이 시작되면서 감소하기 시작했다가 약 3.7%의 변형부터 서서히 증가하였다. 그러나 실험한 변형 한도이내(소성 변형에 의해 시편 표면의 Pd 도금층이 손상되어 기저 전류가 급격히 불규칙적으로 증가하기 이전 변형)에서는 원래의 정상상태 수소 투과 전류 수준을 회복하지는 못했다. 그리고 응력-변형을 곡선상에 serration 이 나타났으며 이 serration 에 따라 수소투과 전류에도 serration 이 나타났다. 그러나 동일한 변형율 속도에서 수소 투과를 하지 않고 변형만을 하였을 경우에는, 응력-변형을 곡선에는 serrated yielding 현상이 나타난 반면 기저 전류에는 serration 이 나타나지 않았다

소성 변형 초기에 수소 투과 전류값이 감소하는 것은 소성 변형 초기에 재료내의 전위의 생성속도가 매우 크므로 이러한 생성된 전위들이 수소의 tr-

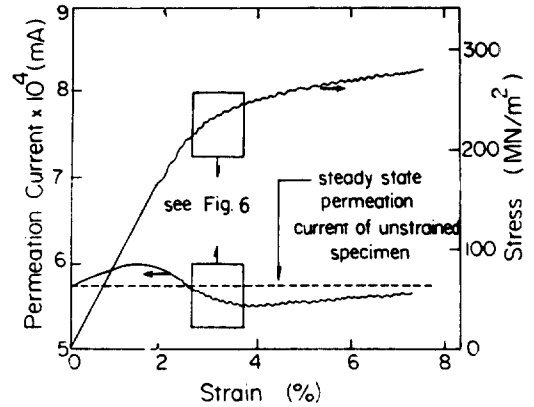


Fig. 5. The hydrogen permeation current vs strain during plastic deformation and the corresponding stress-strain curve at the strain rate of $1.0 \times 10^{-6} / \text{s}$. The permeation area exposed to electrolyte is 1.54 cm^2

ap site로 작용하여 시편 내부의 수소 농도 기울기를 낮추기 때문이라 여겨진다. 그리고 전위의 생성속도가 어느정도 변형(strain)이 증가한 후 감소하기 시작함에 따라 수소 투과 전류가 서서히 증가하는 것으로 보여진다. Hwang과 Bernstein²⁷⁾은 순철에서 이와 유사한 수소 투과 전류의 거동을 관찰하고 이러한 전류의 증가가 전위 셀 구조(dislocation cell structure)의 포화에 따른 전위의 수송 효과라고 주장하였으나 본 연구와 같이 작은 변형하여서는 아직 전위의 셀 구조가 생성되어가는 과정이므로 이러한 투과 전류의 증가가 전위의 수송 때문이라고 보기는 어렵다.

Fig.6에 Fig.5에 나타난 두 serration의 일치를 확대하여 나타냈다. 그림에서 보듯이 응력이 감소할 때 투과 전류는 증가하고, 응력이 증가할 때 투과 전류는 감소한다.

응력-변형을 곡선의 serration은 재료내의 침입형 불순물 분위기를 전위가 벗어날 때 응력 감소가 생기고 다시 분위기가 형성됨에 따라 응력의 증가가 일어나고 함에 따라 나타나는데, 이와같은 응력의 증감이 수소 투과 전류의 감소와 정확히 일치하고 있다. 이것은 전위 심(dislocation core) 등에 deep trap된 수소¹⁾가, 전위가 시편 표면으로 빠져나오에 따라 함께 나오기 때문이라 생각된다.

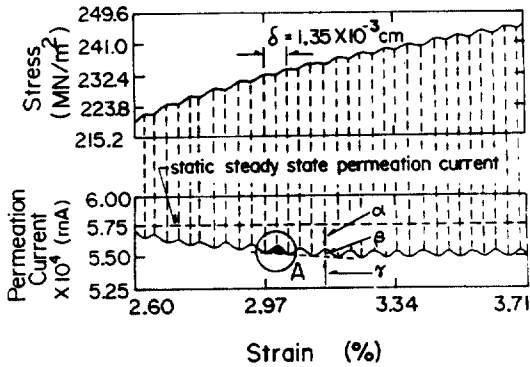


Fig. 6. The correspondence of the serration in hydrogen permeation current with the serrated yielding at the strain rate of $1.0 \times 10^{-6}/s$. The permeation area exposed to electrolyte is 1.54 cm^2 .

따라서 Fig. 6에 나타난 serration 중 대표적으로 한 주기 (Fig. 6, A)에 대하여 시편을 빠져나온 수소의 양과 변형에 의해 빠져나오는 전위의 수를 계산해 보았다. Fig. 6, A의 한 주기 동안의 시편의 연신 (elongation), δ , 는 $1.35 \times 10^{-2} \text{ mm}$ 이고 이것에 의해 시편 표면으로 슬립 계단 (slip step)을 형성하며 나오게 되는 Fe원자의 수는 $8.04 \times 10^{-12} \text{ mole}$ 이 된다 (부록: 일정 변형 동안 시편 표면으로 빠져나오는 전위수의 계산을 참조). 이때 수소 투과 전류의 양은 $1.59 \times 10^{-11} \text{ mole}$ 이었다. 이와같은 수소 투과 곡선의 serration중 몇 개 주기의 평균 수소 투과 전류의 양은 대략 $1.63 \times 10^{-11} \text{ mole}$ 로 구해졌다. 물론 이 때 소성 변형에 의해 시편 표면으로 빠져나온 전위의 수 계산은 대략적인 것이기는 하지만 빠져나온 전위와 수소의 수가 order상으로 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 이로부터 전위의 Fe원자 1개 당 1-2개의 수소가 trap되어 수송되는 것으로 추정된다.

따라서 소성 변형에 의해 생기는 투과 전류의 변화는 Fig. 6에 나타난 것 처럼 새로 생성된 전위에 의해 trapping된 양 α , trapping된 후 움직이는 전위에 의해 수송된 양 β 와 정상 격자 확산에 의한 양 γ 로 구분될 수 있다.

이상의 결과로 볼 때 시편내에 수소 투과의 정상 상태가 얻어져 일정한 농도 구배가 존재하는 경우,

소성 변형을 가하면 변형 초기에는 수소의 trap site로 작용을 하게되는 전위의 증식 속도가 매우 커서 전체 수소 투과 전류는 감소하나, 개개의 전위에 trap된 수소는 전위의 이동에 의하여 수송됨을 알 수 있다. 단, 이때 전위에 의해 시편 표면으로 나오게되는 수소 투과 전류는 전체 수소 투과 전류에 비해 그 양이 매우 작고, 또 응력-변형률 곡선상의 serration등의 특별한 현상이 나타나지 않을 경우는 수소가 수송되는 현상을 잘 분리할 수가 없다.

한편 시편의 변형을 먼저시키고, 수소 투과 실험을 시편의 소성변형 초기부터 시작할 때 (즉 소성 변형과 수소 투과를 동시에 시킬때) 투과 전류의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이 때 변형률 속도는 $3.4 \times 10^{-6}/s$ 과 $5.2 \times 10^{-6}/s$ 의 두가지였다. 그림에서 볼수 있듯이 변형률 속도가 빠를 수록 변형을 가하지 않았을 때의 투과 전류 모양으로부터 심하게 벗어나고 있으며 특히 변형률 속도가 $5.2 \times 10^{-6}/s$ 인 경우는 투과 곡선 도중에 언덕 (hump)

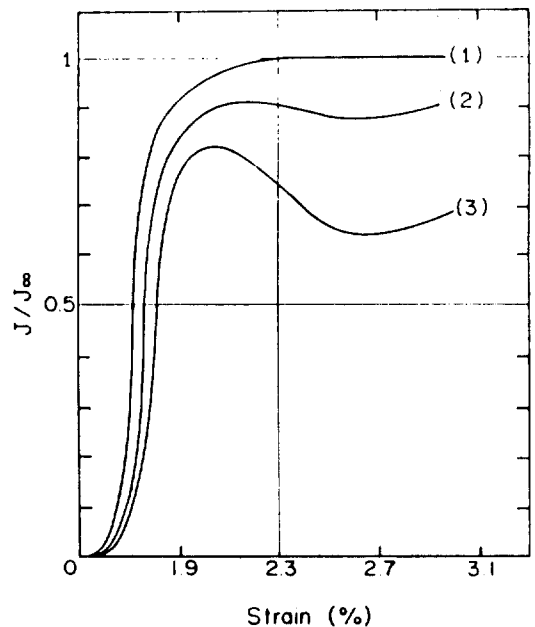


Fig. 7. Normalized hydrogen permeation current during plastic deformation: 1) static permeation, 2) $\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-6}/s$, 3) $\dot{\epsilon} = 5.2 \times 10^{-6}/s$.

이 나타났다. 이러한 언덕은 소성 변형에 의한 전위의 생성 속도와 수소의 장입속도가 서로 경쟁적으로 작용하기 때문에 생긴다고 보여진다.

즉 5.2×10^{-6} /s의 변형률 속도로 소성 변형 시키며 수소를 장입할 때 초기의 수소 투과 전류가 소성 변형을 가하지 않고 실험한 경우의 투과 전류보다 늦게 나타나기 시작하고 또 서서히 증가하는데 이것은 소성 변형에 의해 새로 생성되는 전위에 수소가 계속 trapping이 되기 때문이다. 그러나 이 때도 전체적으로는 수소 장입속도가 전위의 생성 속도 보다는 크기 때문에 투과 전류의 증가가 일어난다.

그러나 변형량이 커짐에 따라 전위의 생성 속도가 수소의 장입속도보다 커지기 시작함에 따라 투과 전류는 감소하기 시작하여 언덕이 나타나게 된다. 이후 변형량의 증가에 따라 전위의 생성속도가 감소하기 시작함에 따라 상대적으로 수소의 장입속도가 증가된 효과가 나타나게 되어 투과 전류는 다시 증가하게 된다. 따라서 3.4×10^{-6} /s의 변형률 속도로 소성 변형하며 투과 시킨 경우는 변형률 속도가 5.2×10^{-6} /s일 때에 비해 전위의 생성 속도 및 생성된 전위 밀도가 작게 되므로 변형없이 수소 투과 시켰을 때의 모양과 더욱 비슷하게 되며 투과 중간에 언덕의 모양도 분명하지가 않다.

5. 결 론

3.3 Ni-1.6 Cr강의 수소 투과에 미치는 소성 변형의 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 변형률 속도가 1.0×10^{-6} /s일 때 응력-변형률 곡선과 수소 투과 전류에는 serration 현상이 발견되었으며 두 serration간에는 골과 마루, 마루와 골이 정확히 일치하였다. 이것은 수소가 전위에 trap되어 전위가 시편 표면으로 빠져 나올 때 함께 나오기 때문이다.
2. 이러한 응력과 수소 투과 전류의 serration 현상의 해석으로 부터 소성 변형에 따라 생성된 전위에 의한 trap양, 수송(transport)된 양 및 정상 격자 확산 양 등의 정성, 정량적 구분이 가능하였다.

3. 변형률 속도가 5.2×10^{-6} /s인 경우 소성 변형 초기에 생성되는 전위의 농도가 높아 전체적으로는 trapping효과만이 나타난다. 그러나 이 경우도 수송 효과는 포함되어 있다. 다만 serration과 같은 특수한 현상이 없기 때문에 가시화되지 않았을 뿐이다.
4. 이상의 결과와 소성 변형과 수소 투과를 동시에 행할 때의 투과기동 및 decay curve에 미치는 소성 변형의 영향의 결과로 볼 때 소성 변형에 의해 생성되는 전위는 Fe원자 한개당 1-2개의 수소를 trap하여 수송하는 것으로 보인다.

6. 참고문헌

1. J. P. Hirth, *Met. Trans.*, **11A**, 861 (1980)
2. P. Bastien and P. Azou, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **232**, 1845 (1951)
3. Idem, Proc. 1st World Metallurgical Congress, 535, ASM, Cleveland (1951)
4. J. K. Tien, A. W. Thompson, I. M. Bernstein and R. J. Richards, *Met. Trans.*, **7A**, 821 (1976)
5. H. H. Johnson and J. P. Hirth, *ibid*, **7A**, 1543 (1976)
6. J. K. Tien, S. V. Nair and R. R. Jensen, "Hydrogen Effects in Metals," I. M. Bernstein and A. W. Thompson, eds., TMS - AIME, Warrendale, PA, pp 37 - 56 (1981)
7. J. P. Hirth and H. H. Johnson, "Atomistics of Fracture," R. M. Latanision and J. R. Pickens, eds., Plenum Press, New York, pp 771 - 87 (1983)
8. L. M. Foster, T. H. Jack and W. W. Hill, *Met. Trans.*, **1**, 3117 (1970)
9. M. R. Louthan, Jr., G. R. Caskey, Jr., J. A. Donovan and D. E. Rawl, Jr., *Mater. Sci. Eng.*, **10**, 357 (1972).
10. J. A. Donovan, *Met. Trans.*, **7A**, 145 (1976)
11. Idem, *ibid*, **7A**, 1677 (1976)
12. A. J. West and M. R. Louthan, Jr., *ibid*, **10A**, 1675 (1979)

13. J. Albrecht, I. M. Bernstein and A. W. Thompson *ibid*, **13A**, 811 (1982)
14. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, "Atomistics of Fracture," R. M. Latanision and J. R. Pickens, eds., Plenum Press, New York, pp 813-21 (1983)
15. C. Hwang and I. M. Bernstein, *Scrip. Met.*, **17**, 1299 (1983)
16. G. S. Frankel and R. M. Latanision, *Met. Trans.*, **17A**, 869 (1986)
17. M. Kurkela, G. S. Frankel, R. M. Latanision, S. Suresh and R. O. Ritchie, *Scrip. Met.*, **16**, 455 (1982)
18. B. J. Berkowitz and F. H. Heubaum, "Atomistics of Fracture," R. M. Latanision and J. R. Pickens, eds., Plenum Press, New York, pp 823-27 (1983)
19. T. Zakroczymski, *Corrosion(NACE)*, **41**, 485 (1985)
20. G. S. Frankel and R. M. Latanision, *Met. Trans.*, **17A**, 861 (1986)
21. B. Ladna and H. K. Birnbaum, *Acta Met.*, **35**, 1775 (1987)
22. M. Kurkela and R. M. Latanision, *Scrip. Met.*, **13**, 927 (1979)
23. R. Otsuka and M. Isaji, *ibid*, **15**, 1153 (1981)
24. M. Kurkela and R. M. Latanision, *ibid*, **15**, 1157 (1981)
25. R. W. Lin and H. H. Johnson, *ibid*, **16**, 1091 (1982)
26. G. S. Frankel and R. M. Latanision, *ibid*, **16**, 1097 (1982)
27. C. Hwang and I. M. Bernstein, Proc. 3rd Int. Congress on Hyd. and Materials, Paris, 515-20 (1982)
28. R. Zhu, J. Tong and W. Zhang, *Corrosion(NACE)* **43**, 15 (1987)
29. I.-W. Kang, S. -I. Pyun and K. -T. Kim, *Scrip. Met.*, **23**(2), in press (1989)
30. A. Kimura, H. Matsui, H. Kimura, T. Kimura and T. Oguri, "Hydrogen Effects in Metals," TMS - AIME, Warrendale, Pa, pp 191-208 (1981)
31. M. V. Rodriguez and P. J. Ficalora, *Scrip. Met.*, **20**, 621 (1986)
32. R. A. Oriani, "Atomistics of Fracture," R. M. Latanision and J. R. Pickens, eds., Plenum Press, New York, pp 795-98 (1983)
33. K. -T. Kim, MS Thesis, KAIST (1984)
34. R. -W. Lin and H. H. Johnson, "Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metals," N. F. Fiore and B. J. Berkowitz, eds., TMS - AIME, Warrendale, Pa, pp 105-18 (1982)

부록 : 일정 변형 동안 시편 표면으로 빠져나오는 전위 수의 계산

Fig.6에 나타난 수소 투과 전류의 serration중 1 주기 (Fig.6, A)에 해당되는 변형량 (elongation)에 의하여 시편 표면으로 빠져나오는 전위 (Fe원자)의 수는 다음과 같이 계산하였다. 먼저 시편을 변형후 관찰한 결과 시편 표면의 슬립 계단 (slip step)은 인장축의 수직 방향과 약 30도를 이루는 것을 알 수 있었다. 따라서 Fig.6의 A의 경우, 시편의 변형량 0.0135mm에 의해 일어나게되는 슬립 계단 이 전부 1개의 슬립 계단으로 일어난다고 가정하면 슬립 계단에 의한 표면 노출 길이, t , 는 $((0.0135)/\sin(30^\circ)) = 2.70 \times 10^{-2}(\text{mm})$ 으로 된다.

한편 시편이 BCC구조의 다결정 이므로 일정한 슬립계를 결정할 수는 없지만 BCC구조의 일반적인 슬립계인 $\{101\} \langle 111 \rangle$ 를 가정하고, 또 시편의 격자 상수, a , 는 X-선 회절법으로 구한 결과 순철의 그것 보다는 약간 작은 $2.848 \times 10^{-7} \text{mm}$ 로 측정되었으므로 Fe 원자간의 거리는 $(\sqrt{3} \times a)/2$ ($a = 2.848 \times 10^{-7} \text{mm}$, unit cell length) 이 된다. 따라서 약 $(2.70 \times 10^{-2})/(\sqrt{3} \times a/2) = 1.09 \times 10^5$ 개의 전위선 (dislocation line)이 시편 표면으로 나온것이 된다.

한편 전위선의 길이 l 은 $l = w / \cos(30^\circ)$ ($w = 23$ mm, 시편의 폭)의 관계로 부터 약 26.6 mm 이므로 전체적으로 빠져나온 전위선 길이는 $26.6(\text{mm}) \times 1.09 \times 10^5 = 2.89 \times 10^6(\text{mm})$ 가 된다. 이 값들에 의해 투과 실험 부위의 시편 표면으로 빠져나온 Fe 원자 수로 환산하면 8.04×10^{-12} mole Fe가 된다.

이 값들에 의해 단위시간 당 시편 표면으로 빠져나오는 전위의 농도를 계산할 수가 있다. 전체 시편 표면으로 빠져나오는 전위의 밀도는 시편의 ne-

ck부분의 부피 $V (= 20 \times 23 \times 0.45(\text{mm}^3))$ 으로 나누어 주면 약 $1.38 \times 10^6 (/ \text{cm}^2)$ 이 된다. 또한 실험 장치인 투과 cell의 시편 접촉 부분이 전체 슬립 계단 형성 부분중 차지하는 분율(약 0.41)을 곱해주면 실제 측정되는 전위 밀도는 $1.38 \times 10^6 (/ \text{cm}^2) \times 0.41 = 5.67 \times 10^5 (/ \text{cm}^2)$ 이 된다.

이 값을 단위시간 당 시편 표면으로 빠져나오는 전위의 농도로 환산을 하면 약 $2.11 \times 10^3 / \text{cm}^2 \text{ s}$ 가 된다.