

■ 수소투과 [Hydrogen Permeation] & 수소취성 [Hydrogen Embrittlement]

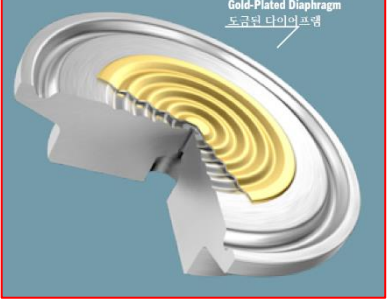
A. 소개 [Introduction]

수소는 가장 단순하고 가장 작은 원자 원소이며, 물(Water), 산(acids), 염기(bases), 순수 수소 서비스는 수소침투가 존재할 수 있는 환경조건이다. 즉, 수소 원자(H^+)는 가장 작으며 고체 금속을 투과할 수 있다. 일단 금속에 흡수되면 수소로 인해 금속에 균열이 시작되고 또한, 균열이 확장되며, 취화가 되어서금속이 갖고 있는 응력이 매우 약해진다.

수소취성은 강철, 철, 니켈, 티타늄, 코발트, 그 합금에서 가장 두드러지게 발생한다. 구리, 알루미늄, 및 스테인레스 강은 수소취성에 덜 민감하다. 이러한 수소취성의 특성에 대한 기본적인 사실은 19 세기부터 알려져 왔으며, 수소취성은 강철의 상온 부근에서 최대이며, 일반적으로 고강도 재료는 수소 취성에 더 취약하고, 순수한 형태가 아닌 곳에서는 수소투과가 언제든지 일어날 수 있다.

수소는 부식성은 없지만 수소와 관련한 제조생산공정과 수소자동차에 수소공급을 위한 수소 충전소와 같은 설비 구축에서는 수소취성으로 인한 그 안전성과 신뢰성을 유지하고 요구되는 계측관리를 하기 위해 적용하는 압력계측기는 수소와 접촉하는 금속물질에 금으로 도금된 격리 다이아프램(Isolation diaphragm)을 적용하는 것이 특수 합금 물질인 Monel 이나 Hastelloy C-276 보다 수소취성에 5 배 이상의 신뢰성을 가져간다는 관련 분야 기술자료 문헌들과 함께 정리해 본다.

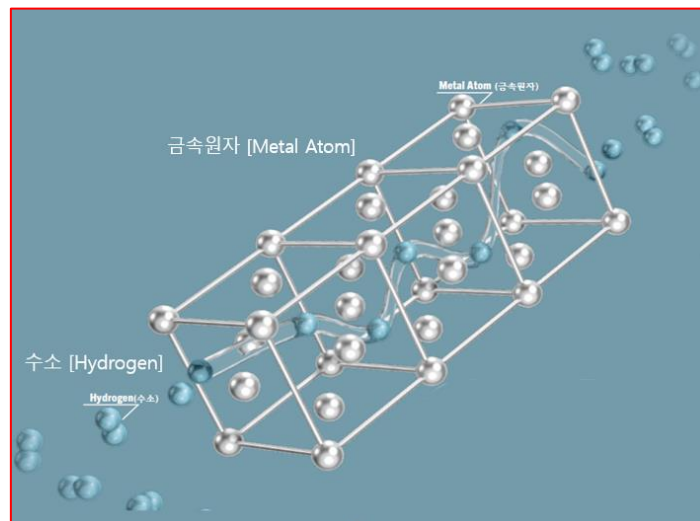
아울러, 아래 사진은 수소공정에서 수소투과와 수소취성에 저항하기 위해 압력계측기에 적용되는 "Chemical diaphragm" 기구 중에 "wetted parts(수소와 직접적으로 닿는 부위)"에 금 도금(Gold Plated)을 적용한 경우를 보여준 것이다. 이러한 방식은 압력측정분야에서 수소가 직접적으로 닿는 격막(isolation diaphragm)에 금 도금을 하는 방식이 수소투과에 대한 가장 적합한 저항 방식으로 실제적으로 적용되고 있다.

		
금속 격리다이아프램의 금 도금 thickness 40 micrometer	Flush Diaphragm 에 금 도금 thickness 25 micrometer	Pressure Sensors thickness 25 micrometer

이제, 수소가 강철, 철, 니켈, 티타늄, 코발트 등의 합금에서 수소투과가 발생하는 내용을 살펴본다.

B. 수소투과 [Hydrogen Permeation]

수소분자는 일반적으로 금속표면에서 수소원자로 분해되어지고 이것들은 금속을 관통하여 확산될 수 있다. 먼저, 수소분자는 수소원자로 분해되고, 그 다음에 원자는 금속격자(metal lattice)의 사면체(Tetrahedral)와 팔면체(Octahedral)의 틈을 통해 이동하여 반대쪽의 분자로 재 결합한다. 이 모든 과정[그림 1]을 "수소투과" 또는 "수소침투"(hydrogen permeation)라고 부른다.



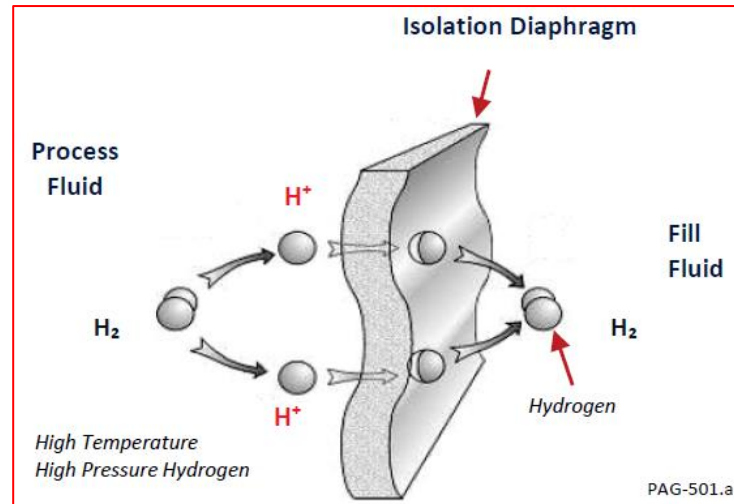
[그림 1]

예를 들어, [그림 2], 압력트랜스미터(pressure transmitter)의 얇은 금속 격리다이어프램 (thin metal isolation diaphragms)을 통해 수소원자가 침투하는 것을 "수소투과"라 한다. 그리고 수소투과가 발생하고 난 후에 시간이 지남에 따라 이러한 침투로 인해 측정에 오류가 발생한다. 수소는 일반적으로 이원자 상태의 자연에서 발견되고 (H_2) 분자 원자 상태에서 수소는 얇은 금속 격리다이어프램 (0.0508mm to 0.0762mm, thick)을 통과할 수 없다. 왜냐하면 수소분자(H_2)의 크기는 금속 격리다이어프램의 격자 구조를 통과하기에 에너지가 충분하지 않기 때문이다.

그러나 수소 분자가 두 개의 수소 원자(H^+)로 분할되면 크기가 줄어들기 때문에 이온은 금속 격자구조를 통해 밀고 나갈 수 있는 충분한 에너지를 공정에서 끌어낼 수 있다. 일단 금속 격리다이어프램의 반대편에 있는 수소 원자(H^+)는 통과한 다른 수소원자(H^+)와 결합하여 다시 수소분자(H_2)로 재구성된다.

이때, 통과한 수소이온(H^+) 분자는 너무 커서 금속 격리다이어프램을 통해 다시 한번 통과할 수 없기 때문에 압력트랜스미터(pressure transmitter)의 충전액 내부에 갇히게 된다. 점차,

수소분자(H_2)는 충전액으로 용해된다. 시간이 지남에 따라 충전액이 포화 상태가 되고, 수소 거품이 형성된다. 이 수소 버블은 "0"(zero) 및 스팬 시프트(span shift)를 유발하여 압력트랜스미터(pressure transmitter)의 성능을 저하시킨다.



[그림 2]

극단적인 경우, 수소거품은 금속 격리다이어프램의 외부로 확장되어 금속 격리다이어프램의 균열을 유발할 수 있을 만큼 충분한 부피를 축적할 수 있다. 이 현상은 "지피팝(Jiffy-Pop)"으로 알려져 있다. 이러한 균열로 인해 주입액이 생산라인 공정으로 누출되고 압력트랜스미터(pressure transmitter)가 완전히 고장 날 수도 있다.

[설명 1]	[설명 2]
순수한 수소 서비스에서 수소투과는 운동에너지에 의해 발생한다. 그 공정처리가 높은 온도나 높은 압력에 있을 때, 수소분자들은 운동에너지를 방출하면서 서로 충돌한다. 이 운동에너지는 수소분자의 결합을 깨고 수소이온을 생성한다. $H_2 \rightarrow 2H^+$	수소투과는 갈바닉에너지(Galvanic energy)에 의해 발생할 수 있다. 갈바닉에너지는 서로 다른 금속 사이의 전해반응(electrolytic reaction)이다. 예를 들어, 해수(약한 전해질)와 아연도금 임펄스 배관(zinc-plated impulse piping)을 사용하는 공정은 부식을 통해 갈바닉에너지를 생성한다. 이 갈바닉에너지는 수소이온을 생성하는 수소(이 경우에는 "물")를 포함하는 분자의 결합을 깨뜨린다. $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

C. 수소취성 [Hydrogen Embrittlement] 이란?

수소취성은 수소원자가 균열선단(Crack tip)¹⁾ 등, 수소가 흡착하기 쉬운 금속내부로 확산하여 취성(脆性, brittleness)이 강한 수소화합물을 만들거나 원자의 결합력이 약화되어 인장강도 및 연성(延性, 무르게 만들, 부서지기 쉬움)을 약하게 만들어 쉽게 파괴되는 현상이다.

균열선단(Crack tip)¹⁾ :

외부로부터 하중을 받는 내부 특정부위에 발생한 균열을 균열이라고 부른다. 균열은 유리나 콘크리트와 같이 취성이 강한 재료일수록 발생하기 쉬우며, 응력이 집중되거나 시간에 따라 변동이 심한 사이클 하중을 받는 경우에 특히 잘 생긴다. 이와 같이 초기 미세한 균열이 점차적으로 주위로 확장되어 나가는 현상을 균열진전이라고 부른다. 이러한 균열진전이 균열이 진행되는 방향의 선단부를 균열선단이라고 부른다.

1. 정의

- ① 전처리나 도금처리의 과정에서 피도금물이 수소를 흡입/저장하여 무르게 되는 현상.
- ② 철강 중에 흡수된 수소에 의하여 강재의 연성과 인성이 저하하고 소성변형 없이도 파괴되는 현상이 발생.

2. 특징

- ① 수소흡수에 의한 파괴를 지연파괴라고 부르며, 이는 주로 결정입계나 응력집중부위 또는 인장응력이 걸리는 부위에서 주로 일어난다.
- ② 비커스 경도 400 이상 열처리한 고탄소강 또는 저합금강(Cr 강, Mo 강, Ni-Cr-Mo 강)이나 마르텐 사이트형 스테인레스강(13 크롬 스테인레스)등은 수소취성을 일으키기 쉽다.
 - $H_2O + e \rightarrow H + OH$ (neutral & alkali solution)
 - $H^+ + e \rightarrow H$ (acid solution)

D. 수소취성의 발생원인

1. 수소취성의 원인은

- ① 공정에서 발생된 수소가 철강제품에 침투하여 취성과 부식을 유발하는 것으로 수소는 원자 중에서 가장 작아 (1.06Å) 금속격자(2~3Å) 사이를 쉽게 원자상태로 뚫고 들어가기 때문이다.

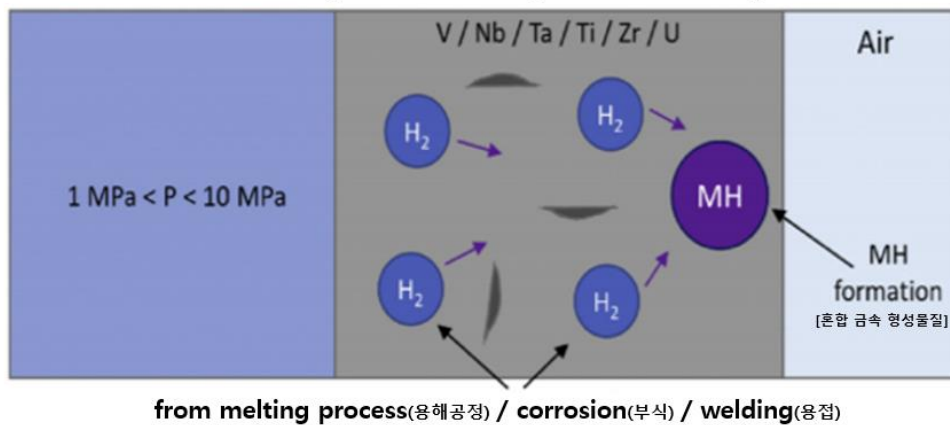
길이 단위인 Å(옹스트롬)은 1mm 의 1/1000 은 마이크로(μ)이며, 1 마이크로(μ)의 1/1000 은 1Å(옹스트롬)이다.

- ② 그리고 강에는 MnS, Al₂O₃, SiO₂ 와 같은 금속 개재물이 있는데 그 개재물 속에 모여 수소분자의 압력으로 금속의 갈라짐의 원인이 된다.
- ③ 일반적으로 수소취성이 발생하는 공정은 음극전해탈지, 산세, 전기도금이다.

2. 수소취성에 미치는 요소.

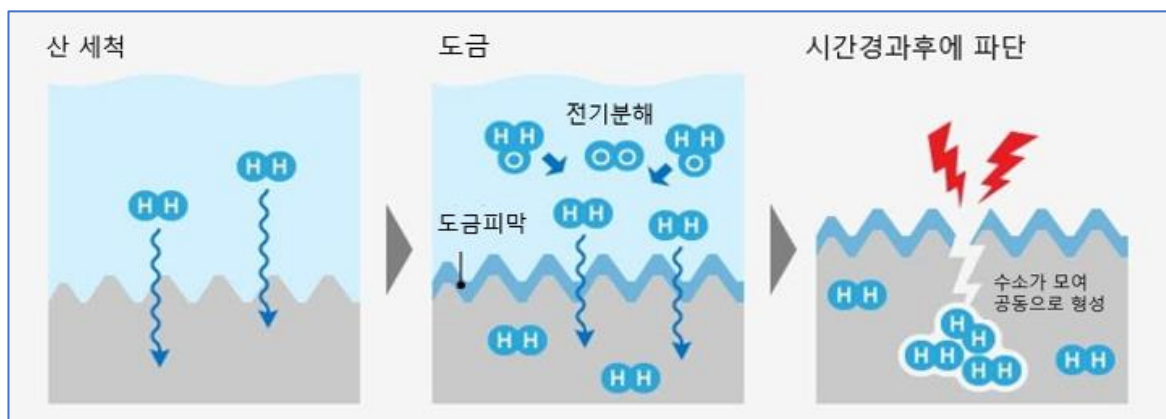
조직과 강도	미세조직과 고강도일수록 수소취성에 약하다.
온도	온도가 증가하면 수소취성은 감소한다. 약 70℃ 정도에서 취성에 대한 변화가 크게 일어난다
응력	인장응력이 클수록 수소취성이 쉽게 발생한다.
부식분위기	수소를 흡착시키는 AS_2O_3 , CN^- 이 존재하면 수소취성을 받기 쉽다.

Metal Hybrid Formation [혼합 금속 형성물질]



E. 수소취성으로 인한 균열원인

수소를 흡수함으로써 취약해지는 원인은 수소 원자가 모여 분자가 될 때, 내부 압력이 상승하기 때문과 수소 원자들이 철의 결합을 저해하고 재료의 강도를 낮추는 원인이라는 여러가지 설이 있지만 정확한 원인은 현재 정설로 정해져 있지는 않다.



또 수소취성 균열은 지연파괴도 일으킬 가능성이 있다. 지연파괴는 인장하중이 걸린 강재에 소성 변형²⁾이 없는 것의 응력이 집중된 부분에 균열이 발생하며 나중에 급속히 파괴하는 현상을 말한다. 지연파괴³⁾는 교량 등과 같이 건축물에 사용되는 고강력 볼트에 보여지기 쉬운 현상이다.

소성변형²⁾:

탄성을 가진 물체는 힘을 가하면 형상이 바뀌었다가 힘을 제거하면 원래 상태로 돌아간다. 하지만 금속 등의 많은 고체재료는 탄성한계가 작아 강한 힘을 주면 돌아오지 않는 영구변형 [소성변형] 성질을 가지고 있다.

지연파괴³⁾:

금속재료가 인장강도 이하의 부하응력이나 잔류응력에 의해 일정 시간이 경과한 후에 갑자기 파괴를 일으키는 것을 지연파괴라고 한다.

수소취성 균열과 지연 파괴는 산(acid) 세척이나 도금 등의 과정에서 수소를 흡수할 우려가 있기 때문에 교량의 현장에서 1 개의 볼트가 지연파괴를 일으키면 같은 곳에서 제조된 볼트의 전량 점검 및 교환을 필요로 하는 경우가 있다.

F. 수소취성의 발생 메커니즘

1. 위 항목 D에서 언급했던 수소취성의 발생원인과 수소취성으로 인한 균열의 발생원인을 구체적으로 정리하면 다음과 같다.

- ① 수소원자(H)에 기인함.
 - 수소원자는 다른 원자들에 비해 원자반경이 1Å(옹스트롬) 이하로 매우 작다.
 - 수소원자크기는 금속 격자 크기(2~3%옹스트롬)보다 작아서 내부로 침투가 용이하다.
- ② 격자결함의 수소흡착에 의한 흡착에너지설, 격자결함내의 수소압력설, 격자원자와 수소원자의 상호작용설 등이 제안되고 있으나 아직 일반적으로 인정되는 정설은 없다.
- ③ 수소원자가 수소분자로 전환을 방해하는 이온(P, As, Sb, S, Se, Te)들이 용액속에 존재할 때 더 많은 수소가 금속내부로 침투하여 재료의 취약부위를 확대시킨다.
- ④ 수소취성은 부식, 용접, 산세, 전기도금 등과 관련되어 자주 나타나며, 재료에서는 스테인리스강이나 고장력강에서 현저하게 나타난다. 최근 철강의 고강도화와 구조부품의 고응력설계의 추세에 따라 수소취성에 대한 문제점이 재인식되고 있다.
- ⑤ 취성을 일으키는 영향인자로 확산성 수소가 주요하다. 확산의 요인이 되는 시간, 온도, 응력상태 그리고 스트레인 등에 따른 확산성 수소의 거동에 관한 연구가 필요하다.

2. 수소취성이 발생하는 일반산업의 공정 예시

- ① 탈지 (cleaning, degreasing)
- ② 산처리 (acidic pickling)
- ③ 전해탈지 (electrolytic degreasing)

④ 전기도금 (electrolytic plating)

G. 수소취성의 제거

■ 국제규격

- ▶ ISO의 국제규격에서는 수소취성을 제거하기 위해 베이킹(baking)을 권고한다.
 - 1050MPa 이상의 철강부품은 190°C ~220°C 에서 8~24 시간
 - 표면경화부품은 130°C~150°C 에서 2 시간의 열처리를 규정한다.
- ▶ 1200MPa 이상의 철강부품에 대해
 - ASTM에서는 190°C
 - JIS에서는 190°C~230°C의 베이킹 처리를 규정하고 있다

※ 수소취성 균열의 대책, 베이킹 처리의 예시

가) 수소취성 균열을 방지하려면 베이킹 처리하는 것이 유효하다. 베이킹 처리는 철자인 "baking"의 이름대로, 200°C 정도의 온도에서 8-24 시간 정도 가열하는 탈수소처리를 한다. 적정 온도와 가열 시간은 강재나 도금 처리 내용에 따라서 다양하다.

예를 들면, 고온 처리를 함에 따라 경도가 떨어지는 강재에 대해서는 높은 온도에서 처리를 피해야 하며, 낮은 온도로 긴 시간을 두고 처리하는 것이 좋다. 도금 피막이 두터운 것은 강재에 흡수된 수소가 제거되기 어려우니 이 역시 베이킹 처리 시간을 오래 할 필요가 있다.

나) 그 밖에 베이킹 처리에 주의하고 넘어갈 포인트로서, "도금 후 바로 베이킹 처리를 하지 않았다." "열 처리 효과가 낮은 아연 도금 광택 도금을 실시했다." "산 세척 시간이 오래 또는 고농도의 처리 용액을 사용하여 많은 수소를 흡수하였다" 등의 경우에는 수소가 제거되기 어렵고, 수소취성 균열이 일어나는 경우도 있다.

다) 베이킹 처리 이외의 대책으로는 도금 공정에서 산 세척을 할 때에는, "저 농도의 산을 쓴다", "단시간에서 산 처리를 마친다", "쇼트 블라스팅 등의 기계적 처리를 이용하고 장시간의 산 처리를 피한다" 라고 하는 방법도 효과적이다.

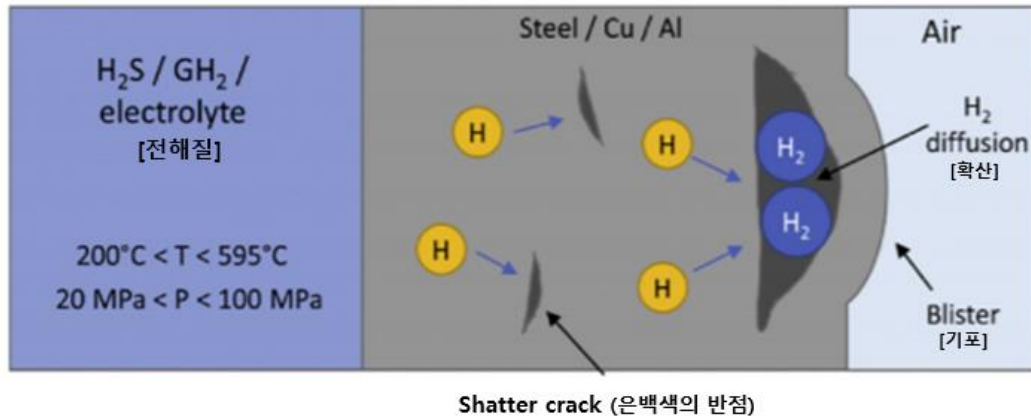
H. 수소에 의한 재료손상 (Hydrogen Damage)

수소 블리스터링(Hydrogen Blistering)⁴⁾은 금속 내부에 갖고 있는 수소가 확산해서 수소가 분자가 되고 고온 등의 사용조건에 따라 축적된 수소가 큰 압력으로 작용하여 재료를 파괴시키는 현상을 말한다.

블리스터링 [Hydrogen Blistering]⁴⁾:

1. 적층된 기자재층 사이나 기자재 층과 도체회로층(동박) 사이가 부분적으로 분리되어 들뜨거나 부풀음.
2. 도막(塗膜)의 내부에 공간이 생겨 빵 모양으로 부풀어 오른 현상.
3. 고체재료에 불활성기체 이온을 조사(照射, irradiation)시키면 화상처럼 표면손상이 생기는 현상. 일반적으로는 재료표면에 부풀음이 생기는 것.

Hydrogen blistering [수소투과로 인한 부풀림 현상]

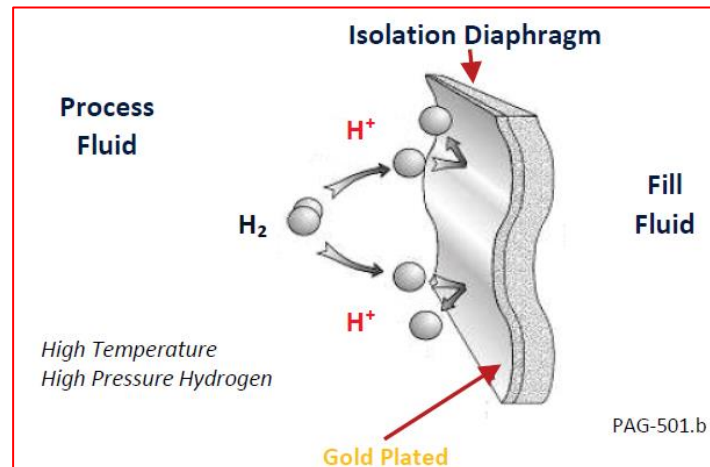


Shatter crack (은백색의 반점):

강재(鋼材)의 파면(破面)에 나타나는 은백색(銀白色)의 광택을 지닌 반점. 강재의 열간가공 후의 냉각과정에 생긴 변태응력이나 수소의 석출에 따른 내부 스트레인 등으로 유발된다고 알려져 있다.

I. 산업체에서 압력측정의 수소침투와 수소취성에 대한 해결방식

올바른 금속 격리다이어프램(isolation diaphragm)재료를 선택하면, 수소침투 속도를 줄일 수 있다. 과거에는 일반적으로 Stainless Steel 재료는 수소침투 방지를 위해 선택된 재료였고, Hastelloy C-276 및 Monel 과 같은 니켈 기반의 재료는 Stainless Steel(스테인레스강)보다 우수한 부식 방지기능을 제공했다. 하지만 “느슨한” 격자구조 때문에 수소적용 및 생산공정환경에서는 적용을 피해야 하는 것이 일반적이다.



1. 부동태 (passivated) Hastelloy C-276 diaphragm

일반적으로 표준재료로 사용되는 Stainless steel 재료가 부동태화(不動態化, 화학적으로 용해나 반응이 되지 않도록 얇은 보호막)로 얇은 CR 산화물(CR-oxide) 층을 추가한다. 이 층은 좀 더 촘촘한 격자구조를 생성하며 Hastelloy C-276 재질의 격리 다이어프램은 stainless steel 316 계열과 동등한 침투 저항을 제공하고, Hastelloy의 우수한 내식성을 유지한다.

2. 금 도금된 (Gold plated) 격리 다이어프램(diaphragm)

“금으로 도금된 압력트랜스미터(Pressure transmitter)의 격리다이어프램(diaphragm)을 표준으로 사용하는 것을 권장하며, 금으로 도금된 금속 격리다이어프램은 부동태화(不動態化)된 Hastelloy 다이어프램에 비교하여 5 배 이상의 수소침투 저항을 제공한다.” 라고 일본 YOKOGAWA PAG-501 3rd Edition 04/2013, EJA-E Series and EJX-A Series Pressure Transmitters 에 기술되어져 있다.

※ 자료 출처

[1] 독일 Labom Mess- und Regeltechnik GmbH, MD_014_en Folder LABOM_Hydrogen_23015

[2] 일본 YOKOGAWA PAG-501 3rd Edition 04/2013, EJA-E Series and EJX-A Series Pressure Transmitters

[3] wikipedia 자료 참고