불활성 가스하 열건조에 따른 금속시험편의 수소잔류물 거동 분석

이윤희[†] · 박종서 · 백운봉 · 남승훈
한국표준과학연구원 산업측정표준부

Variation of Hydrogen Residue on Metallic Samples by Thermal Soaking in an Inert Gas Environment

YUNHEE LEE[†], JONGSEO PARK, UNBONG BAEK, SEUNGHOON NAHM

Division of Industrial Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science, 267 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 305-340, Korea

Abstract >> Hydrogen penetration into a metal leads to damages and mechanical degradations and its content measurement is of importance. For a precise measurement, a sample preparation procedure must be optimized through a series of studies on sample washing and drying. In this study, two-step washing with organic solvents and thermal soaking in inert gas were tried with a rod-shaped, API X65 steel sample. The samples were machined from a steel plate and then washed in acetone and ethyl-alcohol for 5 minute each and dried with compressed air. After then, the samples were thermally soaked in a home-made nitrogen gas chamber during 10 minute at different heat gun temperatures from 100 to 400°C and corresponding temperature range in the soaking chamber was from 77 to 266°C according to the temperature calibration. Hydrogen residue in the samples was measured with a hot extraction system after each soaking step; hydrogen residue of 0.70 ± 0.12 wppm after the thermal soaking at 77°C decayed with increase of the soaking temperature. By adopting the heat transfer model, decay behavior of the hydrogen residue was fitted into an exponential decay function of the soaking temperature. Saturated value or lower bound of the hydrogen residue was 0.36 wppm and chamber temperature required to lower the hydrogen residue about 95% of the lower bound was 360°C. Furthermore, a thermal desorption spectroscopy was done for the fully soaked samples at 360°C. Weak hydrogen peak was observed for whole temperature range and it means that hydrogen-related contaminants of the sample surface are steadily removed by heating. In addition, a broad peak found around 400°C means that parts of the hydrogen residue are irreversibly trapped in the steel microstructure.

Key words : Hydrogen residue(수소잔류물), Thermal soaking(열건조), Hot extraction test(가열탈가스시험), Thermal desorption spectroscopy(열탈착분석), Sample preparation(시험편준비)

Nomenclature

[†]Corresponding author : uni44@kriss.re.kr

[접수일 : 2012.11.09 수정일 : 2013.2.22 게재확정일 : 2013.2.28]

Copyright © 2013 KHNES

H : hydrogen residue, wppm

T : soaking temperature, °C

Subscripts

cmb : an inert gas chamber

gun : a heat gun

0 : the initial state

L : the lower bound

1. 서 론

최근들어 신에너지의 하나로 수소의 특징점들이 부각되면서, 이를 항공우주와 같은 국가기간산업은 물론 교통과 주거와 같은 민간산업분야에도 활용하고자 하는 노력들이 활발히 진행 중에 있다. 그러나 존재하는 원소 중에 가장 작은 원자반경을 갖는 수소는 금속재료에 침투하여 취화손상을 야기하고 궁극적으로 소재와 부품의 역학적인 열화를 가속화시킨다^{1,4)}. 따라서 금속 내로 수소의 침투량 측정과 손상기구 해석은 수소안전을 위한 필수적인 정보가 되고 있다. 금속표면에 흡착되거나 내부로 침투한 수소는 가열 탈가스 방식(hot extraction method)으로 측정한다. 이 방법은 소규모 도가니 내에 금속시험편을 투입한 이후 유도가열 등의 방법으로 융점까지 가열함으로써 시험편으로부터 수소가스를 배출시킨다. 열전도도검출기(thermal conductivity detector), 펄스방전검출기(pulsed discharge detector), 불꽃이온화검출기(flame ionization detector)로 배출된 수소를 검출하고, 수소기준물질(hydrogen reference materials)을 이용하여 검출기를 교정함으로써 정량적인 수소농도를 표시한다. 수소기준물질은 수소가스 및 헬륨가스를 정량적으로 혼합한 가스나 500℃ 이상의 고온에서 수소가스에 노출시켜 인위적으로 수소를 장입시킨 금속조각을 사용한다⁵⁾. 금속 내 수소원자의 분포가 불균일할 수 있기 때문에 일반적으로 고체기준물질에서 큰 불확도를 나타내며, 수소가스를 혼합한 기준물질은 위험도가 존재하기 때문에 열전도도로 수소농도를 교정하는 장비에서는 유사한 열전도도 거동을 나타내는 불활성 헬륨가스를 이용하여 교정을 진행하기도 한다⁶⁾.

이상과 같은 방법으로 측정되는 금속 내의 수소는

수 wppm 수준의 낮은 수소농도에서도 수소취화 현상^{3,4)}이 관찰되기 때문에 수소침투량의 정밀측정을 위해서는 수소환경 노출시험을 위한 시험편의 전처리가 매우 중요하다. 즉 일반적인 수소취화 연구는 금속시험편을 전기화학셀 내에 침지하거나 수소가스 및 액화수소 챔버에 장입하여 수소에 노출시키기 때문에 잘못된 전처리로 시험편 표면에 수소잔류물이 존재할 경우 예상치 못한 고농도의 수소가 측정될 수도 있다.

따라서 본 연구에서는 금속시험편의 세척이나 건조조건에 따른 수소잔류물을 정량적으로 측정함으로써 금속시험편 표면의 오염물을 최소화하는 수소취화용 시험편 준비과정을 제안하고자 하였다. 이를 위해 유기용매 세척과 자체 제작한 열건조 장치를 이용하여 시험편 표면의 수소잔류물이 제거되는 정도를 측정하였고, 온도교정 등을 통해 보다 정확한 시험편 전처리 조건의 확인은 물론 충분한 열건조 이후 시험편에 존재하는 수소잔류물의 존재 형태를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편 세척 및 열건조 처리

본 연구에서는 API X65강판에서 채취한 직경 4mm, 길이 8mm의 봉상 막대형 시험편을 사용하였다. 시험편은 아세톤과 에틸알코올에 침지하여 각 5 min씩 초음파 세척을 진행하고, 10 min 이상 압축공기를 불어서 완전히 건조하였다. 이후 시험편은 자체 제작한 열풍식 챔버에 투입하여 열건조를 진행하였다. Fig. 1의 그림과 개략도와 같이 내열 유리챔버의 하부에 LE-Mini 열풍기(Leister Tech., Switzerland)를 장착하고, 열풍기로 고순도 질소가스를 공급함으로써 고온의 불활성 가스분위기를 형성하였다. 열풍기의 목표온도를 100℃부터 50℃씩 상승시키면서 10 min 이상 열건조를 진행하였다. 열건조 이후 질소가스는 지속적으로 공급하면서 상온까지 냉각시켰다.

열풍챔버의 목표온도는 열풍기의 토출구 온도인

Fig. 1 A home-made heat soaking system under inert gas environment. Inset figures show thermocouple probe and samples located in the chamber

T_{gun} 이며, 실제 챔버 내의 온도인 T_{cmb} 와는 상이할 수 있기 때문에 투명챔버 내부에 열전대를 직접 장입하여 온도교정을 진행하였다. Fig. 1의 삽도와 같이 열풍식 챔버 내부에 열전대를 삽입하고, 열풍기에 목표 온도를 설정한 뒤 5 min 이상 열풍을 불어넣어 안정화된 투명챔버 내의 온도를 측정하였다. 열풍기의 목표 온도를 50℃부터 450℃까지 상승시키면서 챔버 내의 온도를 측정하여 목표온도 T_{gun} 와 측정온도 T_{cmb} 간의 관계를 확인하였다.

2.2 열건조 시험편의 수소잔류량 측정

세척 및 본 연구에서 고안한 열풍식 챔버에서 열건조한 시험편의 수소잔류량은 Fig. 2에 나타난 상용 수소분석기인 OH-900 시스템(Eltra GmbH, Germany)을 이용하여 측정하였다. OH-900의 정밀교정을 위하여 가스정량 주입장치(gas dosing unit)를 탑재하여 수소의 열전도도와 일정 비율을 갖는 헬륨가스로 검

Fig. 2 A commercial OH-900 hydrogen analyser used for the hot extraction tests

출기를 교정하였다⁶⁾. 99.999 %의 고순도 헬륨가스를 주입장치에 공급한 이후 열전도도검출기에서 측정되는 전압신호를 획득하였고, 이 전압신호에 이미 다수의 열물리 측정에서 확인된 수소가스와 헬륨가스의 열전도도비를 곱하여 수소가스의 정량치로 보정하였다. 가스정량 주입장치의 내부부피를 증가시키면서, 달리 말하자면 질소 캐리어가스에 혼합되는 헬륨가스의 농도를 상승시키면서 열전도도검출기에서 측정되는 전압신호의 증가를 확인하고 수소와 헬륨간의 열전도도 비를 보정해줌으로써 궁극적으로 열전도도검출기에서 표시되는 전압값과 수소농도 간의 선형적인 교정선을 확보하였다⁶⁾.

금속시험편에 잔류하는 수소량의 측정을 위해서 우선 4.5kW의 전력을 인가하여 시험편의 충전용기라 할 수 있는 흑연도가니의 불순물을 제거하였다. 이후 질소 캐리어 가스 환경에서 냉각과 퍼징(purging) 과정을 거친 후에 금속시험편을 도가니에 투입하였다. 투입이후 급속하게 3.5kW의 전력을 인가하여 금속시험편을 1500℃까지 급속 가열하여 수소가스를 배출시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 투명챔버 내의 온도교정

열전대를 내열 유리챔버 내에 투입한 뒤 목표온도

Fig. 3 Temperature calibration in the inert gas chamber

인 T_{gun} 을 상승시키면서 실제 투명챔버 내에 형성되는 온도인 T_{cmb} 를 측정하고 결과 Fig. 3과 같은 선형적인 비례관계가 확인되었다. Fig. 3에 나타난 선형관계를 통해서 챔버 내부의 실제 온도를 계산할 수 있으며, 열건조를 행할 때 시험편 표면의 오염물을 탈착시키는 온도 조건을 명확히 확인할 수 있다. 투명챔버의 단열 등이 미비한 관계로 측정온도는 목표온도에 못 미치는 값을 나타내었고 선형최적화 시의 기울기도 0.63으로 낮은 값을 나타내었다. 궁극적으로 열풍기의 목표온도를 100°C부터 400°C까지 설정하여 가열한 결과 챔버 내부에는 77°C부터 266°C에 이르는 열건조 온도가 발생했다.

3.2 시험편 처리 단계별 수소잔류물 변화

유기용매를 이용한 세척과 77°C에서 10 min 건조 이후 시험편에는 $0.70 \pm 0.12 \text{ wppm}$ 의 수소잔류물이 확인되었으나 Fig. 4와 같이 열건조 온도를 상승시키에 따라서 수소잔류물은 서서히 감소하는 거동을 나타내었다. 이것은 충분한 건조과정을 거쳤다 하더라도 시험편 표면에 흡착된 유기용매 잔류물들이 수소원으로 작동하기 때문인 것으로 파악되며, 가열에 의해서 흡착된 잔류물들이 제거되게 된다. Fig. 4의 하단에 실제 챔버 내부의 온도 T_{cmb} 를 표시함과 동시에 상단에는 열풍기의 목표온도 T_{gun} 을 병기하였다. 실

Fig. 4 Decay behavior of hydrogen residue in the steel rod samples

제 시험편이 노출되는 온도를 확인하면, 77°C의 열건조 이후 $0.70 \pm 0.12 \text{ wppm}$ 이던 수소잔류물은 열건조 온도가 266°C로 상승함에 따라서 $0.41 \pm 0.02 \text{ wppm}$ 까지 낮아짐을 확인할 수 있었다. Fig. 4의 수소잔류물 감소거동은 고온의 물체에서 대류 열전달(convective heat transfer)을 통해 주위온도로 수렴하는 온도감쇄 거동⁷⁾과 유사하며 수소잔류물의 감소거동을 Eq. (1)로 표현할 수 있다.

$$H_T(T_{cmb}) = H_L + (H_T^0 - H_L)e^{-T_{cmb}/\tau} \quad (1)$$

여기서 H_T 와 H_L 는 각 열건조 온도에서의 수소잔류물과 최저수렴치를 나타내고, τ 는 감소정도를 나타내는 특성화 상수이다. 특히 H_T^0 는 시험편 표면에 초기에 존재하는 수소잔류물을 의미한다. Fig. 4에 중첩하여 표시한 감소식에서 수소잔류물의 최저 수렴치는 0.36wppm으로 예측되었다. 최저수렴치의 95%까지 수소잔류물을 제거하기 위해서는 360°C에서 열건조가 필요함을 확인할 수 있다.

3.3 열건조 이후 수소잔류물의 존재 형태

충분한 열건조 이후에도 확인되는 수소잔류물은 시

Fig. 5 Hydrogen peak analysis from a thermal desorption spectroscopy

시험편 내부에 편재하는 수소관련 불순물이거나 시험편 표면의 부식이나 세척과정에서 흡착된 이후 제거되지 못한 오염물로 판단할 수 있다. 수소잔류물의 존재위치를 확인하는 방법으로 본 연구에서는 연속적인 온도 상승에 대응하여 발생하는 수소피크의 위치를 확인하는 열탈착 분석(thermal desorption spectroscopy)을 활용하였다. 시험편을 유기용매로 세척한 이후 95% 이상의 수소잔류물을 제거하는 온도인 360°C에서 10 min 이상 열건조하였다. 이후 튜브가열로에 시험편을 장입하여 4°C/min의 승온속도로 가열하면서 Fig. 5와 같이 온도에 대응한 수소피크의 발생 프로파일을 그렸다. 저온부부터 미량이지만은 하나 일정량의 수소가 지속적으로 열탈착됨을 확인할 수 있었고, 400°C 부근에서 폭넓은 피크가 추가적으로 확인되었다. 우선 배경신호처럼 전 온도구간에서 미량의 수소가 검출되는 것은 가열에 따라 표면에서 서서히 수소관련 오염물들의 탈착이 발생함을 의미한다. 200°C 이하의 낮은 온도에서 가역적인 트랩(reversible trap)에 대응하는 피크가 없고, 400°C 부근에서 급속하게 발생한 피크는 선행연구^{8,9)}와 비교해 볼 때 시험편 내부에 비가역적으로 트랩된 수소로 판단된다. 비가역적인 트랩은 API X65강에 존재하는 페라이트와 펄라이트 상 계면(phase boundary) 결함이나 강재 제조 시에 혼입된 수소관련 불순물의 영향일 수 있으며,

Fig. 5의 고온부에서 나타난 수소피크를 정량적인 수소농도로 환산할 경우 0.14wppm으로 확인되었다.

결론적으로 360°C 이상의 고온 열건조를 10 min 이상 불활성 가스 분위기에서 진행함으로써 효율적으로 시험편 표면에 흡착된 수소잔류물의 제거가 가능하며, 충분한 열건조 이후에도 확인되는 수소잔류물들은 표면에서 제거되지 못한 미량의 수소잔류물과 함께 강재의 미세조직 내에 예기치 않게 존재하는 수소관련 불순물로 판단할 수 있었다.

4. 결 론

수소 신에너지 산업을 뒷받침하는 수소설비의 경우 수소침투에 따른 손상과 예기치 않은 파손이 발생할 개연성이 크다. 본 연구에서는 수소손상 평가의 기본이 되는 수소침투량 측정용 시험편의 최적 준비 과정을 확인하는 연구를 수행하였다. 강재 시험편의 세척과 열건조 최적과정이 제시되었으며, 구체적인 측정과정과 결론은 아래와 같이 정리할 수 있다.

- 1) 강재시험편의 유기용매를 이용한 초음파 세척과 함께 열건조를 위한 불활성 가스챔버를 자체 제작하였으며, 열건조 시 챔버 안의 실제 온도는 열전대를 이용하여 교정하였다.
- 2) 구체적인 열건조 과정은 가스챔버 내로 불활성 질소열풍을 공급하여 목표온도에서 시험편을 10 min 간 유지한 이후에 질소가스는 지속적으로 공급하면서 열풍기의 전원을 차단하여 불활성 분위기에서 시험편이 상온까지 냉각될 수 있도록 하였다.
- 3) 세척 및 열건조 단계를 거친 후 가열 탈가스 시스템을 이용하여 측정한 시험편의 수소잔류물은 온도상승에 따라 급속히 감소하였으며, 최적화 결과 360°C 이상의 열건조를 통해 최저 수렴값인 0.36 wppm의 95% 이상 제거가 가능하였다.
- 4) 충분히 열건조가 진행된 시험편에 잔류하는 수소를 연속적인 가열 방식의 열탈착 분석을 진행한 결과 수소는 표면의 미량 수소잔류물과 함께 강

재 미세조직 내에 존재하는 수소관련 불순물의 형태임을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2012년도 휴먼인지환경사업본부-신기술융합형 성장동력사업(No. 2012K001424)과 기초기술연구회(KRCF) NAP과제의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

1. M. Nagumo, "Fundamental Aspects of Hydrogen Embrittlement of Iron", *Materia Jpn*, Vol. 33, 1994, p. 914.
2. Y. Takahashi, J. Sakamoto, M. Tanaka, K. Higashida, and H. Noguchi, "Effect of Hydrogen on Dislocation Structures around a Mixed-mode Fatigue Crack Tip in a Single-crystalline Iron-silicon Alloy", *Scr. Mater.*, Vol. 64, 2011, p. 721.
3. S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, and H. Marchebois, "Hydrogen Solubility, Diffusivity and Trapping in a Tempered Fe-C-Cr Martensitic Steel under Various Mechanical Stress Rates", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 64, 2012, p. 721.
4. J. Song, and W. A. Curtin, A Nanoscale Mechanism of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Acta Mater.*, Vol. 59, 2011, p. 1557.
5. Standard Reference Material for Hydrogen: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2452.pdf>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005.
6. Eltra GmbH, "Operation Manual for OH-900 Oxygen/Hydrogen Determinator", 2005, pp. 4.1.46-4.1.51.
7. M. I. Davidzon, "Newton's law of cooling and its interpretation", *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 55, 2012, p. 5397.
8. G. T. Park, S. U. Koh, H. G. Jung, and K. Y. Kim, "Effect of Microstructure on the Hydrogen Trapping Efficiency and Hydrogen Induced Cracking of Linepipe Steel", *Corros. Sci.*, Vol. 50, 2008, p. 1865.
9. J. H. Ryu, Y. S. Chun, C. S. Lee, H. Bhadeshia, and D. W. Suh, "Effect of Deformation on Hydrogen Trapping and Effusion in TRIP-assisted Steel", *Acta Mater.*, Vol. 60, 2012, p. 4085.