

《論 文》

17-4 PH 스텐레스강의 수소취화방지에 관한 연구

이헌봉* · 최상현 · 김인배

부산대학교 공과대학 금속공학과

A study on the Reardation Embrittlement in 17-4 PH Stainless steel

Hun-Bong Lee, Sang-Hyun Choi and In-Bae Kim

Department of Metall. Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

Effects of oxide film which is grown by heat treatment on the hydrogen embrittlement (HE) of 17-4 PH stainless steel were investigated. Specimens were tensile tested after cathodic hydrogen charging and the behaviors of HE were evaluated from the elongation change. It was found that specimens solution treated at 1040 °C for 1/2hour showed best retardation ability to HE for both aging conditions i.e. 480 °C × 1hr and 620 °C × 4hrs. X-ray and Auger study revealed that the major composition of oxide films are Cr₂O₃ and CuCr₂O₄.

1. 서 론

석출경화형 스텐레스강은 강도, 인성, 내식성 등이 좋아 원자로 구조재, 항공기 외각구조재, 제트 엔진 부품 등으로^{1,2)} 다양하게 사용되고 있으나, 응력부실 균열 및 수소취화등이 문제점으로 지적되고 있다.

수소취화 문제와 관련하여 취화의 현상 및 기구등에 관해서는 비교적 많은 연구결과가 보고되고 있으나^{3, 4, 5, 6)} 취화 방지대책에 관한 연구는 상대적으로 적은 실정이다. 석출 경화형 스텐레스강의 수소취화 방지에 대한 방안으로는 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Si₃N₄ 등의 산화물 또는 질화물을 sputtering 시키는 surface coating 방법⁷⁾과 열처리시 분위기를 조절하여 강의 표면에 oxide film

을 형성시키는 방법등이 제안되었다.^{8,9)} 이와 같은 수소취화방지 방법중에서 열처리 방법에 의한 수소취화방지에 관한 연구 결과로서 Maroni등은 Fe-Cr-Al합금에서 열적으로 성장한 산화 피막이 수소의 침투를 상당히 막아 주었다고 하였으며¹⁰⁾, Piggott등은 302와 347스텐레스강에서 열적으로 성장한 산화 피막이 산화 피막을 통한 수소의 확산 침투를 크게 저하시키는 역할을 한다고 하는 등¹¹⁾ 열처리에 의한 수소취화방지의 가능성을 제시하였다.

따라서 본 연구에서는 상대적으로 간편하고 경제적인 수소취화 방지 방안인 열처리 방법을 채택하여, 17-4PH 스텐레스강에 있어서 열처리시 형성되는 보호 산산화피막의 수소취화 방지효과와 수소취화방지를 위

한 최적 용체화처리 조건을 수소 주입 인장시험 방법에 의하여 조사하여, 열처리시 형성되는 산화피막의 성분을 Auger electron spectroscopy 및 X-선회절 방법으로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편

시편되고 있는 두께 6mm인 관재형 17-4 PH스테인레스강을 시료로 사용하여 1250℃에서 두께 1.1mm로 열간압연한 다음 표면 산화물을 제거하기 위해 표면 연마를 하여 두께 1mm인 인장시편을 제작하였다. Fig. 1은 인장시편의 형상과 치수를 나타낸 것이며 Table 1은 본 연구 시료의 화학조성을 나타낸 것이다.

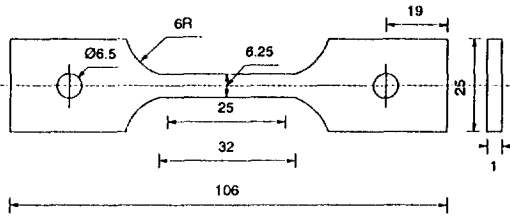


Fig. 1. Shape and dimensions of tensile specimens.

Table 1. Chemical composition (Wt%) of specimen.

Ni	Cr	Cu	Si	C	Mn	P	Fe
3.33	15.84	3.3	0.39	0.04	0.46	0.028	bal.

2.2. 열처리

수소취화 방지를 위한 최적 용체화처리 조건을 규명하기 위하여 용체화 처리온도를 1040℃로 고정하고 시간을 1/8시간에서 8시간으로 변화시켰다. 열처리에 의해 보호성 산화피막을 형성시킨 시료와 산화피막이 형성되지 않은 시료의 수소취화에 대한 저항력을 비교하기 위하여 용체화처리 분위기를 대기중과 Ar분위기로 달리 하였으며, 용체화처리후 시효처리는 가장 고강도가 얻어지는 480℃×1시간 및 가장 연신율이 우수한 620℃×4시간의 시효조건으로 공기중에서 시효

처리하였다.

2.3. 수소 주입 및 인장시험

산화 피막을 형성하지 않은 시편은 2, 6, 12, 20시간까지, 산화 피막을 형성시킨 시편은 12시간 간격으로 60시간까지 수소 주입하여 10분 이내에 인장시험을 하였다. Fig. 2는 수소주입 장치의 개략도인데 수소주입 장치의 전해액으로는 증류수와 1NaOH 1M/L을 사용하였으며 백금판과 magnetic 교반기를 이용하였다. 전류 밀도는 100mA/cm²으로 고정하였고 평행부 이외에는 테프론 테잎을 감아 전류를 통하지 못하게 하였다. 인장시험은 tensilon-UTM에서 행하였으며 cross-head speed는 1mm/min으로 고정하였다.

2.4 산화피막의 성분 분석

산화피막의 성분을 분석하기 위하여 Auger Electron Spectroscopy(AES)와 X-선 회절시험을 행하였으며 AES 분석은 시편 평행부의 증앙을 절단하여

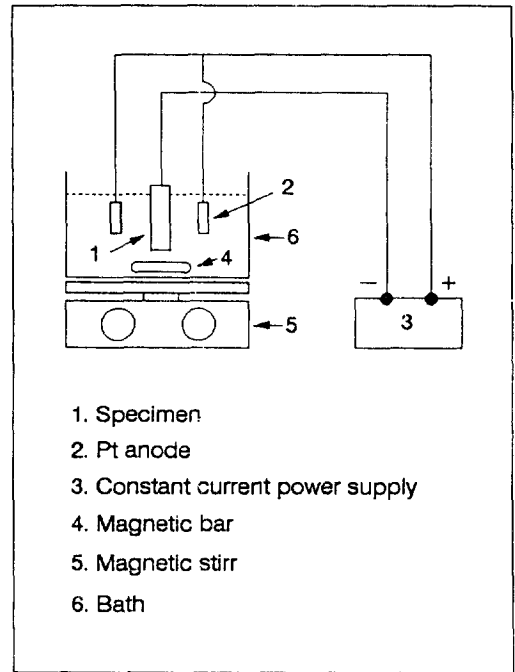


Fig. 2. Schematic diagram of hydrogen charging apparatus.

수행하였으며 X-선 회절시험은 Cu K α target 및 Ni filter를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 수소취화에 미치는 용체화처리의 영향

Fig. 3은 1040℃의 용체화온도에서 용체화처리 시간을 1/8시간에서 8시간까지 변화시킴으로써 산화 피막의 두께를 달리한 다음 24시간 수소 주입 후 연신율 변화를 나타낸 것으로써 480℃ 1시간 시효조건과 620℃ 4시간 시효조건 모두 1/2시간 용체화처리 조건에서 산화시킨 것을 기준으로 하여 연신율 값이 감소된다는 것을 알 수 있는데 이것은 용체화처리 시간이 1/2보다 적거나 많을 경우 모두 수소에 대한 저항력이 떨어진다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 용체화처리 시간이 1/4시간보다 적은 경우에는 적정두께의 산화피막이 형성되지 않았기 때문에 재료에 대한 수소 침투를 충분히 막을 수 없었으며 2시간 이상인 경우에는 적정두께 이상의 산화피막이 형성되어 인장시 산화피막에서의 균열 발생이 용이하여 수소가 쉽게 침투하였기 때문이라고 생각된다. 따라서 수소취화 방지를 위한 최적 용체화 처리 조건은 적정두께의 표면 산화층이 얻어지는 조건으로서 본 연구자료의 경우 1040℃ × 1/2시간의 조건이었다.

Fig. 4는 용체화처리 시간을 변화시킴으로써 산화피

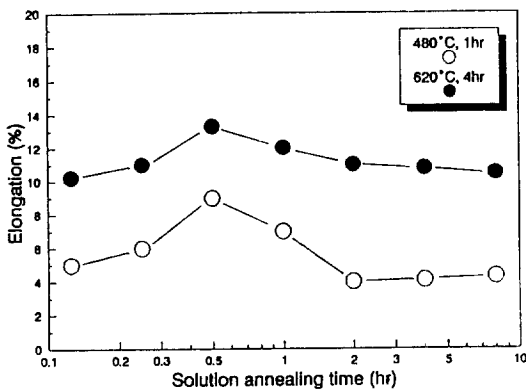


Fig. 3. Change of percent elongation by solution annealing time for 24 hours hydrogen charged 17-4 PH stainless steel.

막의 두께를 달리한 다음 24시간 수소 주입 후 인장강도의 변화를 나타낸 것으로서 큰 변화가 없다는 것을 볼 수 있다. Fig. 3의 결과에서 보았듯이 특정 용체화 처리 시간(1/2시간)전·후의 조건에서 인장강도의 변화를 예상하였으나 인장강도의 변화가 거의 없는 것으로 나타난 것은 인장강도의 변화폭이 실험오차 한계 이내의 범위에었기 때문이라고 생각된다.

3. 2. 산화피막이 수소 취화에 미치는 영향

Fig. 5는 산화피막이 형성되지 않은 시편 즉 Ar분위기하에서 열처리한 시편의 수소 주입시간에 따른 연신율의 변화를 나타낸 것으로서 수소주입시간이 6시간까지는 연신율의 감소가 크게 나타났으며 12시간 이후에는 연신율의 변화가 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 수소 주입시간이 12시간 이상이 되면 시편 내의 수소가 saturation되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 연신율이 가장 우수한 시효조건으로 알려진 620℃에서 시효처리한 경우가 480℃ 시효처리한 경우보다 수소 주입시간에 관계 없이 전반적으로 연신율이 크다는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과는 15-5 PH 스텐레스강에 대한 결과¹²⁾와 일치한다.

Fig. 6은 대기중에서 용체화처리하여 산화피막을 형성시킨 시편의 수소주입시간에 따른 연신율의 변화를 나타낸 것으로서 연신율이 가장 우수한 조건인 620℃, 4시간 시효조건으로 시효시킨 시편의 경우 수조주

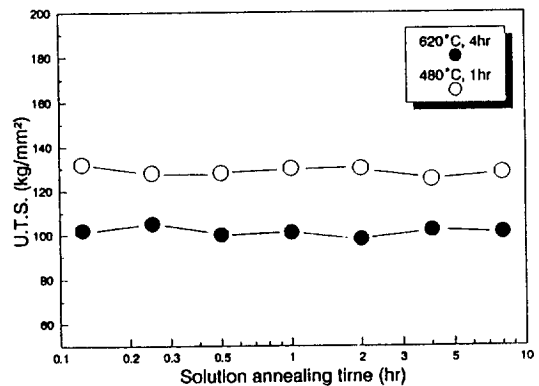


Fig. 4. Change of ultimate tensile strength by solution annealing time for 24 hours hydrogen charged 17-4 PH stainless steel.

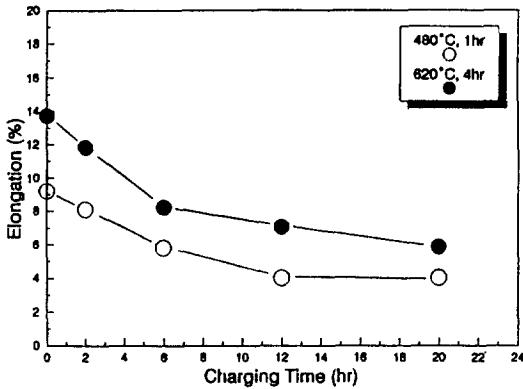


Fig. 5. Change of percent elongations by hydrogen charging time for non-oxidized 17-4

입시간의 증가에 따라 약간의 연신을 감소가 일어나지만 480°C, 1시간 시효조건인 경우 9%내외의 연신을 값으로 거의 변화가 없다는 것을 알 수 있다. 산화피막이 형성되지 않은 경우의 결과(Fig. 5)와 비교해 볼 때 보호성 산화피막이 형성되지 않은 시편은 수소주입 시간이 12시간 이후에는 연신율이 낮은 값을 나타내었으나 산화피막이 형성된 시편은 수소주입 시간이 60시간에서도 8%이상의 연신율 값을 나타낸 것으로 보아서 보호성 산화피막이 형성됨으로서 수소취화에 대한 저항력이 크게 향상된다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 15-5PH 스텐레스강을 5000Å 정도의 TiO₂ sputter coating한 경우¹³⁾보다 그리고 Murray가 보고한 17-4PH 스텐레스강의 보호성 산화피막의 효과보다도¹⁴⁾ 우수한 결과를 나타낸 것이다.

3. 3. 산화피막의 성분분석

Fig.7, 8은 1040°C에서 1/2시간 용체화처리한 후 620°C 시효처리한 시편의 표면부와 내부의 두께에 다른 주요성분의 concentration profile을 Auger electron spectroscopy에 의해서 조사한 것으로서 표면의 성분은 Fe, Cr, O, Cu, C 등이 주 peaks를 이루고 있으며 표면으로부터 (a) 800Å 및 (b) 2500Å의 깊이에서는 각 성분의 peak intensity가 표면에 비해 달라진 것을 관찰할 수 있다. 특히 표면부에서는 침탄이 많이 되어 C의 peak가 크게 나타났었지만 내부에서는 C의 peak가 거의 보이지 않는다. 그리고 용체화 처리 시간

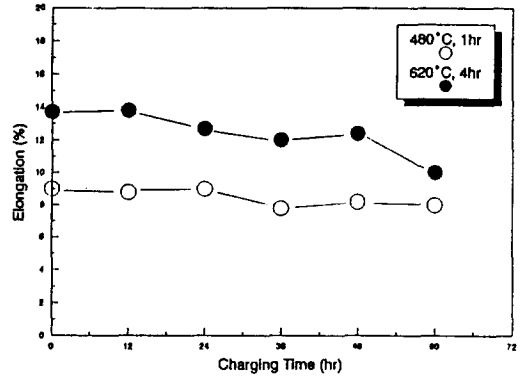


Fig. 6. Change of percent elongation by hydrogen charging time for surface oxidized 17-4 PH stainless steel solution heat treated at 1040°C for 1/2hr.

이 1, 2, 4시간인 시편의 경우에도 비슷한 결과가 얻어졌다.

Fig. 9는 Fe, Cr, O, Cu, C 다섯가지 성분에 대하여 Ar gas로 sputtering하여 50Å씩 벗겨 내면서 성분들의 상대치를 비교한 것으로서, 용체화처리 시간에 관계없이 표면부 근처에는 Fe의 산화물이 어느 정도 존재하지만 내부로 들어갈수록 Fe의 산화물은 적어져 나중에는 전체의 약 2%정도의 Fe가 존재한다. 반면 Cr은 표면부로부터 내부로 들어감에 따라 점차 그 양이 증대되어 나중에는 그 양이 28%내외가 되어 어느 정도 일정치를 유지하며, Cu의 경우도 내부로 들어감

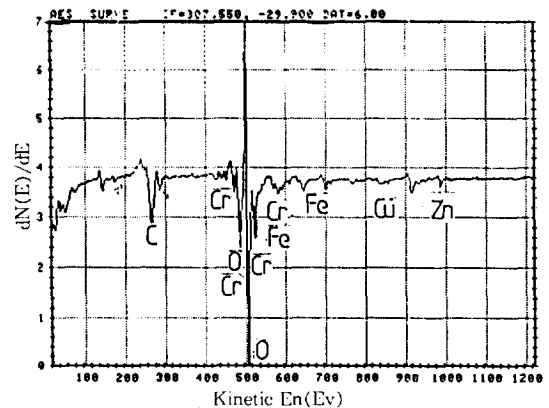


Fig. 7. Auger electron spectra of the surface of oxide films aged at 620°C in air after solution heat treated at 1040°C for 1/2 hour.

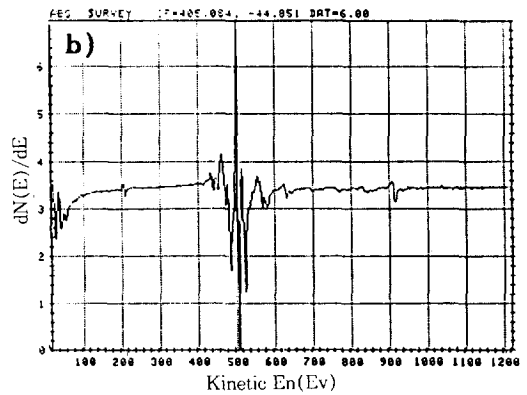
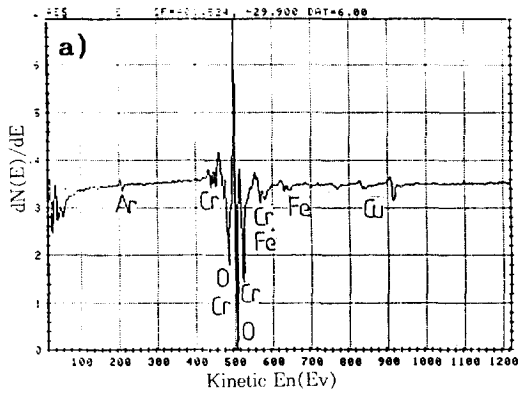


Fig. 8. Auger electron spectra of the interior. Same oxidized condition with Fig.7, but the survey depth is a) 800 Å b) 2500 Å

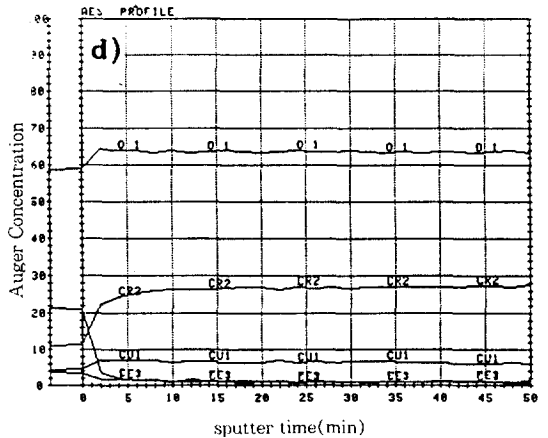
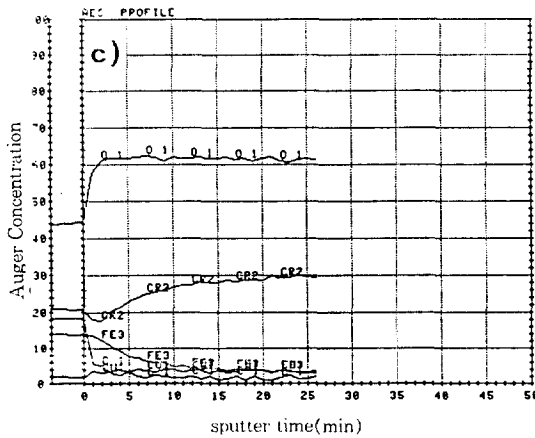
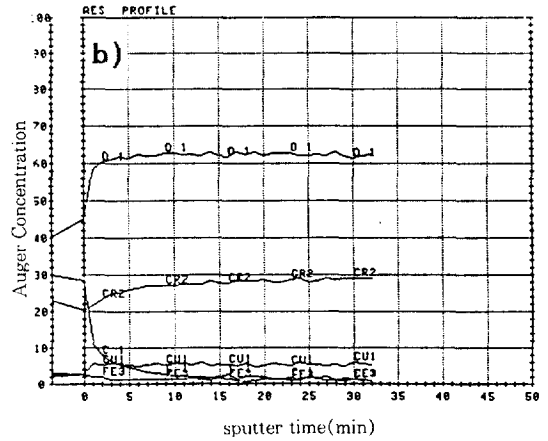
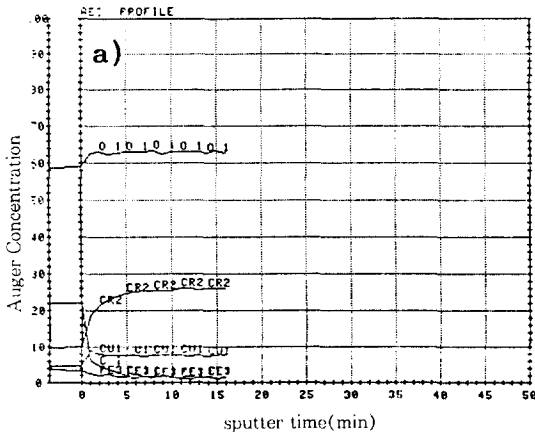


Fig. 9. Atomic concentration profile of AES. Sputtering speed by Ar is 50 Å/min. Specimens oxidized in air at 1040°C for a) 1/2hr b) 1hr c) 2hr d) 4hr

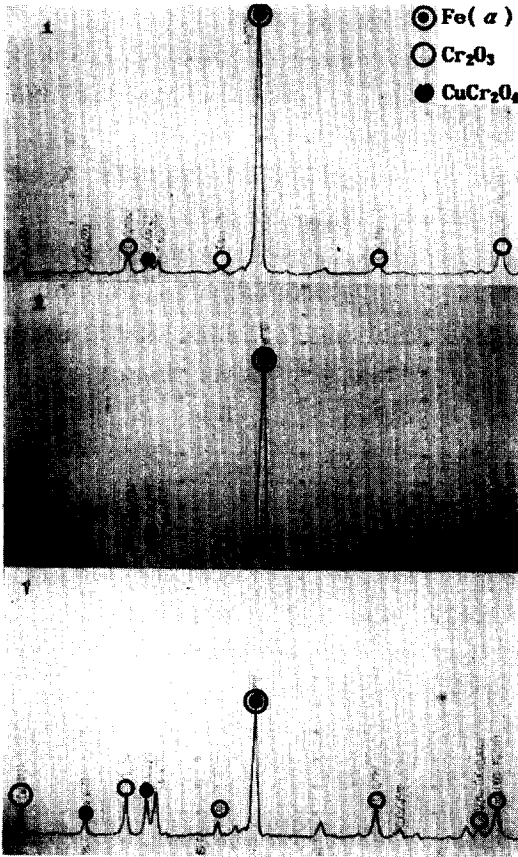


Fig. 10. X-ray diffraction pattern 480°C aging specimens oxidized in air at 1040°C for a) 1/2hr b) 1hr c) 4hr

에 따라 그 양이 증대된다. 따라서 본 실험에서 나타난 결과로는 Cr과 Cu가 내부로부터 확산되어져 나와 우선 산화가 되었다고 볼 수 있다. 이러한 결과는 Thomson등이 18-8 스테인레스강의 산화거동을 조사한 결과¹⁵⁾와 일치한다.

Fig. 10, 11은 480°C와 630°C 시효한 시료의 용체화 처리 시간에(1/2, 1, 4시간)따른 X-선 회절시험의 결과로서 용체화처리 시간이 증가할수록 산화물층의 peak강도는 커지고 반대로 α-Fe의 peak강도는 적어진다 것을 알 수 있으며 Cr 및 Cu 산화물의 존재를 확인할 수 있었다. 이상과 같은 AES 및 X-선 분석 결과 산화피막의 주성분은 우선 산화된 Cr₂O₃와 CuCr₂O₄인 것으로 판단된다.

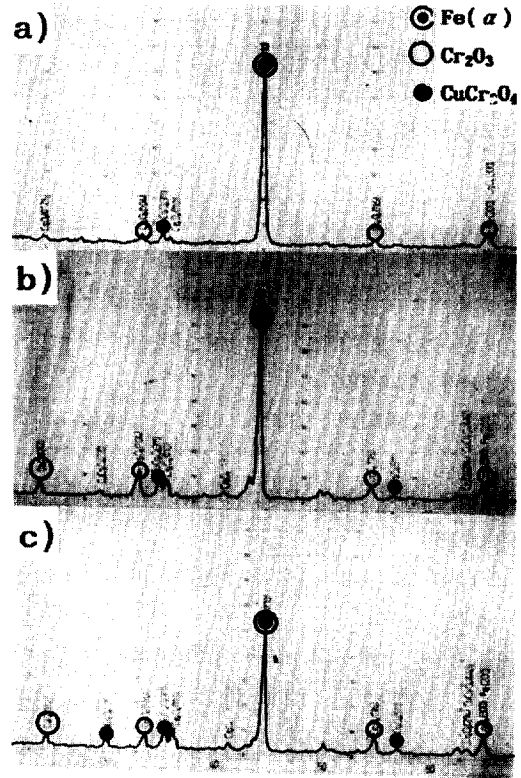


Fig. 11. X-ray diffraction pattern 620°C aging specimens oxidized in air at 1040°C for a) 1/2hr b) 1hr c) 4hr

4. 결 과

17-4PH 스테인레스강을 시료로 하여 용체화 처리시 형성되는 산화피막이 재료의 수소취화에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용체화 처리시 형성되는 보호성 산화피막이 수소취화에 대한 저항력을 크게 향상시킨다.
- 2) 수소취화 방지를 위한 최적 용체화처리 조건은 연신율이 가장 우수한 620°C × 4hr 시효조건과 강도가 우수한 480°C × 1hr 시효조건 모두 1040°C × 1/2시간이었다.
- 3) AES와 X-ray 회절시험의 결과 산화피막의 주성분은 Cr₂O₃와 CuCr₂O₄이었다.

「후 기」

본 연구는 부산대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

5. 참고 문헌

1. 長谷川正義 : 스테인레스鋼 便覽, pp.483
2. D. Cameron Perry : The Handbook of Stainless Steel, Chapter 7
3. 남수우 : 대한금속학회지, 1981, Vol. 19, no.11, pp.971
4. J. P. Hirth : Metall. Trans. A, 1980, Vol.11A, pp.160
5. 이재현 : 대한금속학회지, 1983, Vol.21, no.2, pp. 160
6. 飯野牧夫 : 鐵と鋼, 1988, 第5號, pp.24
7. G. R. Caskey : Material Science and Engineering, 1974, Vol. 14, pp.109
8. W. A. Swansiger, R. G. Musket, L. J. Weirick and W. Bauer : J. of Nuclear Materials, 1974, Vol. 53, pp.307
9. W. A. Swansiger and R. Bastaz : J. of Nuclear Materials, 1979, Vol. 85, pp.335
10. E. H Van Deventer and V. A Maroni : J. of Nuclear Materials, 1983, Vol. 113, pp.910
11. M. R Piggott and A. C Siarkowski : J. of Iron and Steel Institute, 1972, Vol. 210, pp.901
12. G. T Murray : Metall. Trans. A, 1981, Vol. 12A, pp.2138
13. J. G Nelson and G. T Murray : Metall. Trans. A, 1984, Vol. 15A, pp.597
14. G. T Murray, J. P Bouffard and D. Briggs : Metall. Trans. A, 1987, Vol. 18A, pp.162
15. Thompson, et al. : Auger electron spectroscopy, pp.311