

## 초강인 AISI 4340 강 의 부식 저항성 향상 및 응력부식균열

홍원식 · 박경순\* · 이상율 · 김광배

한국항공대학교 항공재료공학과

\*충주산업대학교 재료공학과

### Improvement on the Corrosion Resistance and Stress Corrosion Cracking of Ultra-high Strength AISI 4340 Steel

Won-Sik Hong, Kyeong-Soon Park\*, Sang-Yul Lee and Kwang-Bae Kim

Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University

\*Department of Materials Engineering, Chung-Ju National University

**초 록** 초강인 AISI 4340강을 850℃에서 2시간 동안 오스테나이트화 처리 후 수냉하고, 250, 400, 600℃에서 각각 2시간 동안 템퍼링 처리를 하였다. AISI 4340강의 인장 특성은 상온에서 측정되었다. AISI 4340강 위에 니켈 전해도금된 것과 도금되지 않은 시편의 분극 특성이 3.5 wt% NaCl 수용액과 인공해수에서 측정되었다. AISI 4340강 위에 니켈 전해도금된 시편은 500mV(vs. Ag/AgCl)이하의 전위에서 부식 저항이 크게 향상되었다. 그러나 1A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 30분 이상 니켈 전해도금된 시편은 도금층에 불순물과 기공이 형성되었기 때문에 AISI 4340강의 부식 저항은 감소되었다. AISI 4340강의 수소취화형 응력부식균열은 여러 작용 응력과 음극인가전류에서 U-bend 시편을 이용하여 1N 3.5 wt% NaCl 수용액에서 조사되었고, 수소취화형 응력부식균열 거동은 주사전자현미경으로 조사되었다.

**Abstract** Ultra-high strength AISI 4340 steel was austenitized for 2 hours at 850℃, water-quenched, and then tempered at 250, 400, and 600℃ for 2 hours. The tensile properties of the 4340 steel were measured at room temperature. The polarization characteristics of AISI 4340 steel with and without Ni electroplating were investigated in the 3.5 wt% NaCl electrolyte and synthetic sea water. The resistance to corrosion of the 4340 steel under a potential smaller than 500mV(vs. Ag/AgCl) was significantly improved with the Ni electroplating. However, the resistance to corrosion of the 4340 steel was degraded by the Ni electroplating at 1A/cm<sup>2</sup> for  $\geq 30$  min because of the formation of pores and impurities in the Ni film. The hydrogen-induced stress corrosion cracking (SCC) of the 4340 steel was also investigated using U-bend specimen under various applied cathodic current densities and strains in the 1 N 3.5 wt% NaCl electrolyte. The SCC failure behavior of the 4340 steel was investigated by scanning electron microscopy.

### 1. 서 론

AISI 4340강, 4340M강, 300M강 등은 고강도와 고인성을 요구하는 항공기 및 자동차 부품, 기계류, 구조물 등에 널리 사용되고 있는 구조용 고장력강이다. 이들 재료는 일반적으로 진공 아크 용해에 의해 제조되며, 황이나 인 등에 의한 비금속재물의 영향을 극소화하여 연성, 인성, 피로강도 등이 우수하다<sup>1)</sup>.

그러나 이들 재료는 수소취성(hydrogen embrittlement : HE)과 응력부식균열(stress corrosion cracking : SCC)에 민감하여 취성과 파괴와 지연파괴(delayed fracture)를 일으킬 수 있다. HE는 부식성 환경이나 양극 분극하에서 재료 내부 격자의 침입형 자리, 입계, 정합이나 부정합 석출물, 전위, 공동 등으로 침입한 수소가 일정한 잠복기를 거친 후 파괴를 일으키는 현상이다. 특히, 활성 금속에서는

blister hydrides가 형성되어 인장강도와 연성을 크게 저하시킨다<sup>2)</sup>. 이런 HE를 설명하기 위하여 제안된 기구들은 내부압(internal pressure)<sup>3,4)</sup>, 표면 흡착(surface absorption), 탈착(decohesion)<sup>2,5)</sup>, 균열 선단의 소성장(crack tip plasticity)<sup>6)</sup>, 수화물 형성(hydride formation)<sup>2,7)</sup>, 전위와의 상호작용<sup>8)</sup>, 가공에 의해 발생된 격자 결함과의 상호작용<sup>9)</sup> 등이 있다.

SCC는 외부에서 작용하는 인장응력이나 잔류응력을 가지고 있는 재료가 부식성 환경에 노출되었을 때 비교적 낮은 응력하에서 균열이 발생되어 취성과파괴를 일으키는 현상이다. 일반적으로, 합금의 강도가 증가됨에 따라 SCC에 대한 민감도는 증가된다. Streicher<sup>10,11)</sup>는 SCC의 발생 기구를 용해 이론과 기계 이론으로 나누었다. 용해 이론은 기계-화학적 이론(mechano-chemical theory), 슬립 스텝 이론(slip step theory), 무석출대 용해 이론(PZT dissolution theory), 피막의 연속 용해 이론 등이 있다. 또한 기계 이론은 재료가 국부적인 양극 용해에 의해 용해되어, 그 부분에 응력 집중으로 미세균열이 발생되고, 응력이 기계적으로 작용하여 균열이 전파된다는 이론이다. 이와 같이 SCC 발생 기구는 여러 학설이 있으나, SCC 발생은 위에서 언급한 요인이 복합적으로 결합되어 발생한다고 확인만 되었고, 정확한 발생 기구는 아직 규명이 안된 상태에 있다.

이러한 HE 및 SCC 문제를 해결하기 위한 방법으로써 고장력강 위에 Cd, Ni, Ti-Cd 등의 도금을 실시하여 사용하지만<sup>12)</sup>, Cd과 Ti-Cd 도금은 도금시 환경을 오염시키고 맹독성 가스를 발생시키는 문제점이 있기 때문에 Ni, Ni-Zn 도금을 사용하고 있다. 본 연구에서, Ni-Zn 도금을 위한 기초 자료를 얻고, 부식 저항성과 SCC 저항성 향상을 위하여 AISI 4340강 위에 니켈 도금이 분극 특성에 미치는 영향, 그리고 수소 함량과 변형률이 수소취화형 SCC에 미치는 영향을 조사하였다. 니켈 전해도금은 비교적 가격이 저렴하고 전해액의 순도를 유지하고 조정하기 간편한 Watts<sup>13)</sup>에 의해 제안된 nickel sulphate, nickel chloride, boric acid가 혼합된 전해액에서 많이 실시된다. 이 전해액에서 nickel sulphate는 니켈 이온의 근원으로 작용하고, 염소 이

온은 니켈 양극의 용해를 촉진시키며, 황 이온은 양극 용해를 촉진시키고 용액 중의 염소 이온을 제거하고, 또한 붕산은 용액의 산성화를 억제하고 도금층의 질을 향상시키기 위해서 첨가된다. 니켈 전해도금은 음극 피복이기 때문에 기전력 계열에서 니켈 도금층이 모재인 AISI 4340강에 비하여 더 귀(noble)전위를 가지고 있다. 따라서 니켈 전해도금시 도금층에 형성된 기공이나 스크래치는 갈바닉 전류에 의하여 AISI 4340강의 부식을 촉진시키며, 또한 도금층 밑에 공식을 일으킬 수 있다. 따라서 니켈 도금층에 있는 기공이나 스크래치는 도금층의 수명 및 외관에 매우 중요한 영향을 미친다.

## 2. 실험 방법

### 재료

본 연구에 사용된 재료는 삼미종합특수강에서 제조된 AISI 4340강(Fe-0.39 wt% C-1.61 wt% Ni-0.75 wt% Mn-0.70 wt% Cr-0.30 wt% Si-0.17 wt% Mo-0.14 wt% Cu-0.023 wt% S-0.014 wt% P) 환봉(30mm 직경, 1500mm 길이)을 사용하였다. 이 환봉을 1050℃에서 열간압연하여 두께 6mm의 판재로 만든 후 550℃에서 2시간 동안 균질화 처리를 하였다(이를 STP 시편이라 함). 그리고 850℃에서 2시간 동안 오스테나이트화 후 수냉하고, 250, 400, 600℃에서 각각 2시간 동안 템퍼링하였다.

### 미세조직 및 상온 기계적 성질

STP 시편과 템퍼링된 시편의 미세조직을 조사하기 위해서, 준비된 시편을 거친 연마와 정연마(polishing)를 한 후 5% Nital 용액으로 에칭하여 광학현미경으로 관찰하였다. 또한 이들 시편의 기계적 성질은 120.0 × 20.0 × 1.5mm<sup>3</sup> 크기로 기계가공후 0.5mm/min의 변형속도로 SHIMADZU 회사의 AZ-10TA 만능시험기를 사용하여 측정되었다.

### 분극 측정

STP시편과 250, 400, 600℃에서 템퍼링된 시편을 10 × 10 × 6mm<sup>3</sup> 크기로 절단하여 테프론 관으로 피복된 구리선과 연결한 후 에폭시로 마운팅하고 연마와 초음파 세척 및 증류수 세척을 한 후, pH = 7.0, 30℃의 1 N 3.5 wt% NaCl 수용액과 ASTM D1141에 따라

제조된 인공해수에서 분극을 측정하였다. 작업전극, 대전극, 기준전극은 각각 시험편, 백금, 은/염화은 전극이 사용되었다. 분극 측정용 수용액은 아르곤 가스 분위기에서 60분간 교반하여 탈기하였고, 또한 IR drop을 최소화하기 위하여 Rugin capillary 관을 사용하였다. Potentiostat에 백금 전극, 작업 전극 그리고 은/염화은 전극을 연결시킨 후 전원을 끄고 시험편을 수용액에 30분간 침치한 후 자연부식전위를 측정하였다(침지 후 30분 경과 후에 정상상태에 도달하여 안정화된 자연부식전위를 측정하였다). 그리고 스캐너(scanner)를 이용하여  $-2000 \sim 2000\text{mV}$ 의 전위에서  $0.8\text{mV/sec}$ 의 주사 속도로 전위를 변화시키며 분극을 측정하였다. 또한 양극 분극만을 측정할 경우는 자연부식전위로부터  $2000\text{mV}$  전위까지  $0.8\text{mV/sec}$ 의 주사속도로 전위를 변화시키며 측정하였다. 여기서 측정된 전위와 전류밀도를 X-Y 기록계에 기록하였고, 또한 분극을 측정할 후 시험편의 표면에 생성된 화합물은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer : XRD)를 이용하여 분석하였다.

#### 니켈 전해도금

STP 시험편과  $250, 400, 600^\circ\text{C}$ 에서 템퍼링된 시험편을  $20 \times 20 \times 6\text{mm}^3$  크기로 기계가공한 후 도금될 면을 거친 연마와 정연마(polishing)를 하였다. 그리고 50% 질산으로 산세 후 초음파 세척 및 증류수 세척을 하였다. 그리고 준비된 시험편을  $45^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4.2$ 의 산성 용액인 Watts type 전해액을 이용하여 자석 교반기로 교반하며 니켈 전해도금을 하였다<sup>13)</sup>. 이 전해액에 있는 붕산(boric acid)의 양은 양극의 분극을 촉진하기 위하여 일반적으로 사용되는 붕산의 양보다 많이 첨가되었다. 음극에는 도금될 시험편, 양극에는  $70 \times 60 \times 2\text{mm}^3$  크기와 99.99% 순도를 가지는 니켈이 사용되었다. 니켈 전해도금은 75, 100, 500, 1000,  $2000\text{mA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 각각 5, 10, 30, 60분 동안 실시되었다.

전해도금된 시험편은  $200^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 베이킹 처리를하여 전해도금중에 발생된 잔류응력과 재료 내부로 침투된 수소를 제거하여 수소취성의 영향을 최소화하였다. 또한 도금층의 표면 및 단면 미세구조를 광학현미경으로 조사하였고,  $50\text{kg/mm}^2$ 의 하중하에서 다이

아몬드 압입자를 이용하여 MATSUZAWA 회사의 미세경도 시험기로 니켈 전해도금층의 경도를 측정하였다. 양호한 도금 상태를 보여준  $0.1$ 과  $1.0\text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서 30분 동안 Ni 전해도금된 시험편이 분극 측정용 시험편으로 사용되었다.

#### 수소 함유량( $C_H$ ) 측정

템퍼링된 시험편을  $70 \times 60 \times 1\text{mm}$  크기로 절단, 기계가공, 표면연마하였다. 그리고  $30^\circ\text{C}$ 의  $100\text{g Cr}_2\text{O}_3 + 500\text{cc H}_3\text{PO}_4$  전해 연마욕에서 15~20분 동안 전해연마, 50% 질산으로 산세, 수세를 하였다. 그리고 Watts type 전해액으로  $3\text{mA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 2~4분간 니켈 전해도금을 하였다. 수소 공급 측에 전해액을 충전시키고, 정전류 전원으로 일정한 전류를 흘려서 시험편에 수소를 침투시키고, 전위계를 사용하여 전극 전위를 측정하였다. 또한 1 N NaOH 용액을 수소 방출 측에 넣고 정전류 전원으로 무저항 전류계를 이용하여 전류를 측정하였다. 대극에는 백금, 비교전극에는 은/염화은이 사용되었다. 이렇게하여 시험편의 수소 공급 측에서 발생된 수소 원자가 시험편으로 확산되어 수소를 방출하는 다른 면에 도달하며, 수소 방출 측에서는 수소 원자 1개 당 방출하는 1개의 전자에 의해 수소의 투과전류값을 구할 수 있다. 시험편에 침투된 수소 함유량( $C_H$ )은 Yamakawa와 Kim<sup>14)</sup>이 유도한 식을 이용하여 계산하였다.

#### 수소취화형 SCC 시험

템퍼링된 시험편을 압연 방향과 평행하게  $120.0 \times 20.0 \times 1.5\text{mm}^3$  크기로 절단, 기계가공, 표면연마한 후 16mm의 곡률 반경을 갖는 다이(die)와 펀치(punch)로 만능시험기를 이용하여 제작하였다<sup>15)</sup>(Fig. 1). 그리고 내식강으로 제작된 볼트와 너트를 사용하여 시험편에 일정한 응력을 가하였고, 수용액에 노출이 안되는 부분은 에폭시로 코팅하였다. SCC에 미치는 수소의 영향을 알아보기 위하여  $\text{pH} = 7.0, 30^\circ\text{C}$ 의 1 N 3.5 wt% NaCl 수용액에서 인가전류 없이, 그리고 10과  $20\text{mA/cm}^2$ 의 음극 인가전류를 가하여 파괴까지의 시간을 측정하였다. 사용된 수용액의 온도는 항온 수조를 이용하여 일정하게  $30^\circ\text{C}$ 로 유지되었고, 수용액의 pH가 6.8 이하일 때 용액을 교환하였다.

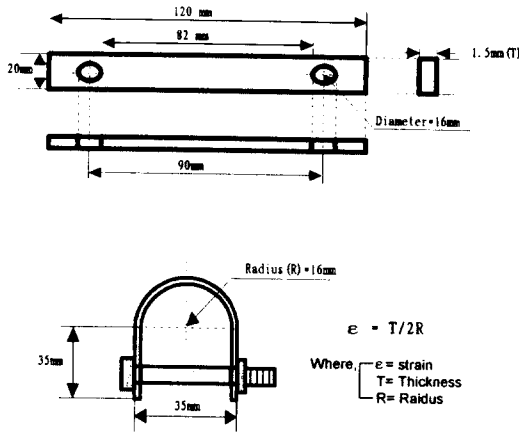


Fig. 1. Geometry and dimensions of U-bend specimen for hydrogen-induced SCC test.

그 후, 파괴된 시편의 파면 외부(인장 응력을 받은 영역)로부터 내부(압축 응력을 받은 영역)를 향하여 주사전자현미경으로 조사하여, 수소취화형 SCC의 거동을 연구하였다. 또한 파면의 입계에 석출물이 존재하는지 energy dispersive spectroscopy(EDS)로 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

열처리 조건에 따른 미세조직 및 기계적 성질

Fig. 2(a)는 AISI 4340강을 1050℃에서 열간압연한 후 얻은 미세조직을 보여준다. 열간압연된 이 강은 잔류 오스테나이트, 페라이트, 탄화물이 혼합된 조직을 보여주고 있다. 850℃에서 오스테나이트징 후 수냉한 AISI 4340강은 Fig. 2(b)에서 보여주는 바와 같이 침상의 마르텐사이트 조직을 가지고 있다. 2시간 동안 250, 400, 600℃에서 각각 템퍼링 처리 후 얻은 미세조직은 Fig. 3(a)-(c)에 나타나 있다.

이들 그림은 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 탄화물이 조대하여지는 것을 보여주고 있다.

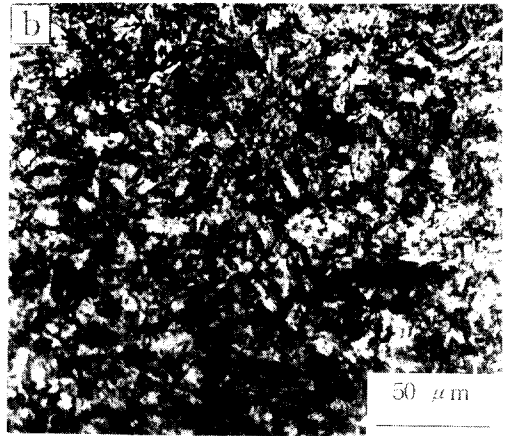
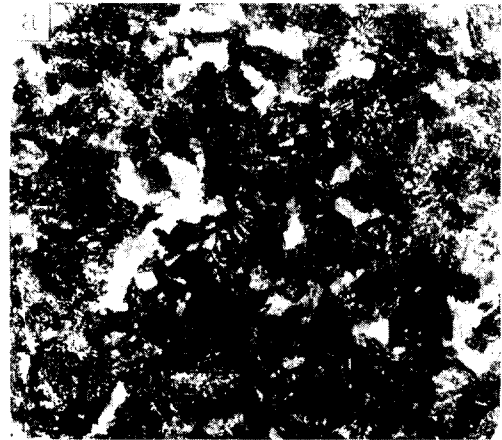


Fig. 2. Optical micrographs of AISI 4340 steel (a) after hot rolling and (b) after water quenching.

Table 1은 여러 온도에서 템퍼링된 AISI 4340강의 기계적 성질을 측정한 결과이다. 이 표에서, 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 항복강도 및 인장강도는 감소되고, 연신률은 증가되는 것을 알 수 있다. 이것은 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 탄화물이 조대하여져서 템퍼드 마르텐사이트에 있는 탄소 함량이 감소되었기 때문이라 생각된다.

Table 1. Mechanical properties of tempered AISI 4340 steel.

Tempering Temperature(℃)	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)
250	1550	1848	15.0	41.4
400	1275	1461	17.8	44.7
600	844	981	23.3	55.6

Table 2. Hydrogen content(ppm) of tempered AISI 4340 steel as a function of current density.

Tempering Temperature(°C)	Current Density(mA/cm <sup>2</sup> )		
	0	10	20
250	0.050	3.290	5.640
400	0.015	0.735	1.455
600	0.005	0.300	0.425

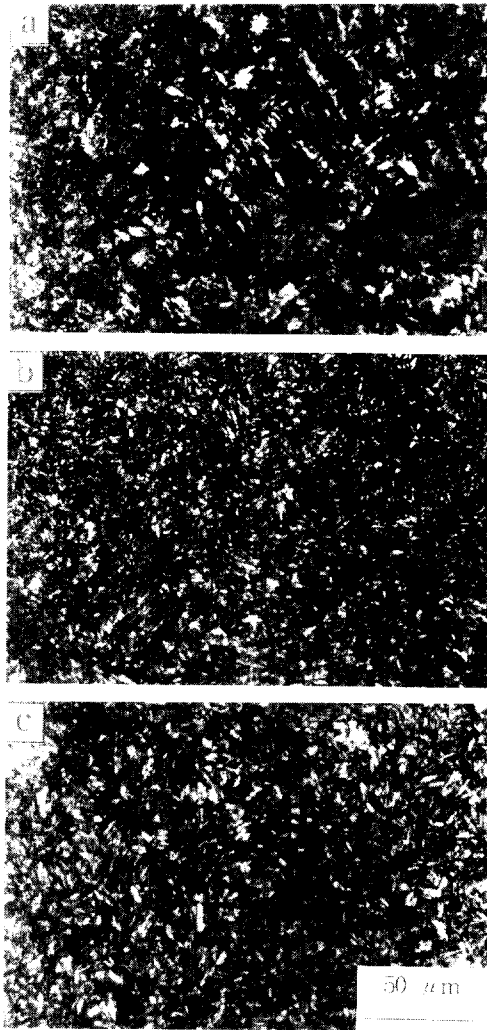


Fig. 3. Optical micrographs of AISI 4340 steel tempered at (a) 250, (b) 400, and (c) 600°C.

템퍼링 온도에 따른 수소 함유량 및 분극 특성

템퍼링 온도와 인가전류밀도에 따른 수소 함유량의 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 표는 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 수소 함유량이 감소되고, 또한 일정한 템퍼링 온도

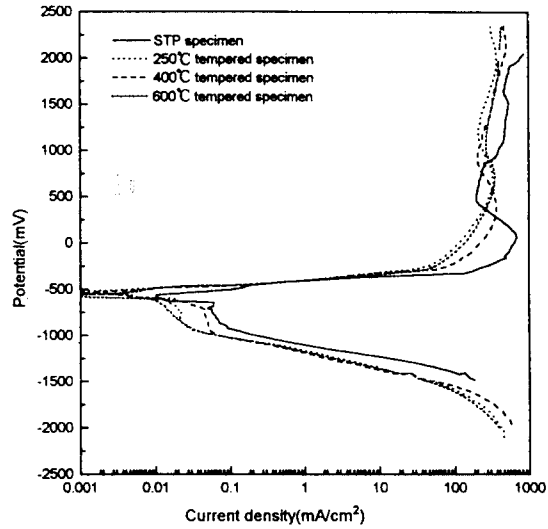


Fig. 4. Anodic and cathodic polarization curves of tempered 4340 steel measured in 1 N 3.5 wt% NaCl electrolyte (pH = 7.0, 30°C, vs. Ag/AgCl).

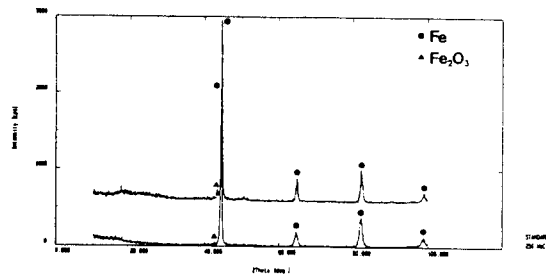


Fig. 5. XRD results of STP and 250°C tempered specimens after anodic polarization test in 1 N 3.5 wt% NaCl (30°C, pH = 7.0).

에서 인가전류밀도가 증가됨에 따라 수소 함유량이 증가되는 것을 보여주고 있다. 따라서 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 수소취성과 수소취화형 SCC에 대한 저항성이 증가될 것을 예측할 수 있다.

Fig. 4는 여러 열처리 조건에서 제조된 시편의 양극 및 음극 분극 특성을 pH = 7.0, 30°C

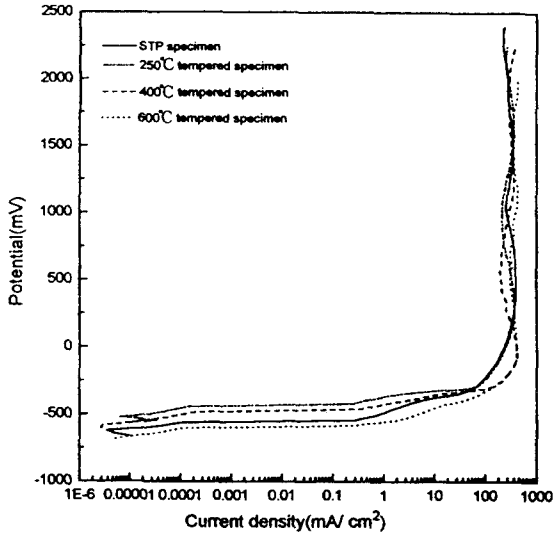


Fig. 6. Anodic polarization curves of tempered 4340 steel measured in synthetic sea water (pH = 8.20, 30 °C, vs. Ag/AgCl).

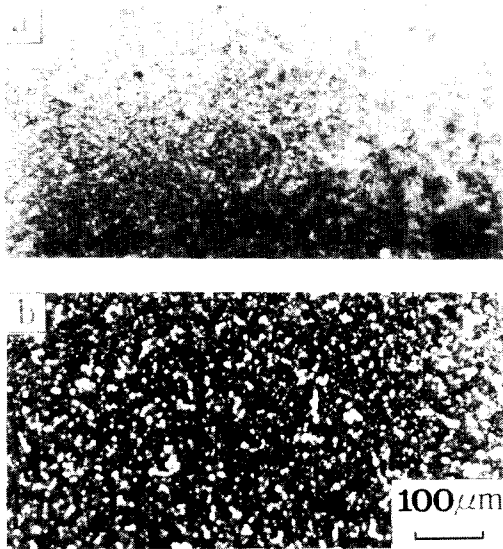


Fig. 7. Optical micrographs showing the surface morphology of Ni coating layer after Ni electroplating at a current density of (a) 0.1 and (b) 1.0A/cm<sup>2</sup> for 60min.

의 1 N 3.5 wt% NaCl 수용액에서 측정한 결과이다. 모든 시편에서 -560 ~ 575mV 정도의 자연부식 전위와  $-5 \times 10^2 \text{mA/cm}^2$  정도의 한계전류밀도를 보였으며, 템퍼링된 시편이 STP 시편보다 220mV의 인가전위 이하에서

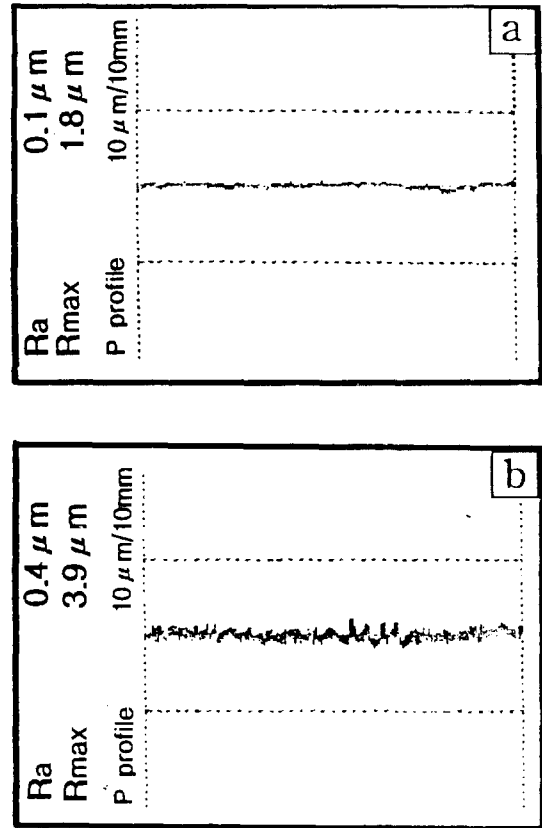


Fig. 8. Surface roughness profiles of the Ni layer electroplated at a current density of (a) 0.1 and (b) 1.0A/cm<sup>2</sup> for 30min.

금속의 용해 반응에 의한 전류밀도가 대략 200mA/cm<sup>2</sup> 낮게 나타났다. 분극 측정 후 부식된 시편의 표면에 형성된 화합물로부터 얻은 XRD 결과는 Fig. 5에 보여주고 있다. 이 결과로부터 시편의 표면에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 부동태 피막이 생성된 것을 알 수 있고, 이 부동태 피막으로 인하여 전류밀도가 감소되었다고 생각된다.

그리고 30°C, pH = 8.2의 인공해수에서 템퍼링 온도에 따른 양극 분극 특성을 측정한 결과는 Fig. 6에서 보여주고 있다. 자연부식전위는 -600 ~ -690mV이었으며, 200mV 정도의 인가전위 이하에서 템퍼링된 시편이 STP 시편보다 200 ~ 400mA/cm<sup>2</sup> 정도 전류밀도가 낮았다. 또한 양극 용해 반응의 결과는 1 N 3.5 wt% NaCl 수용액에서 측정한 것과 유사하였다.

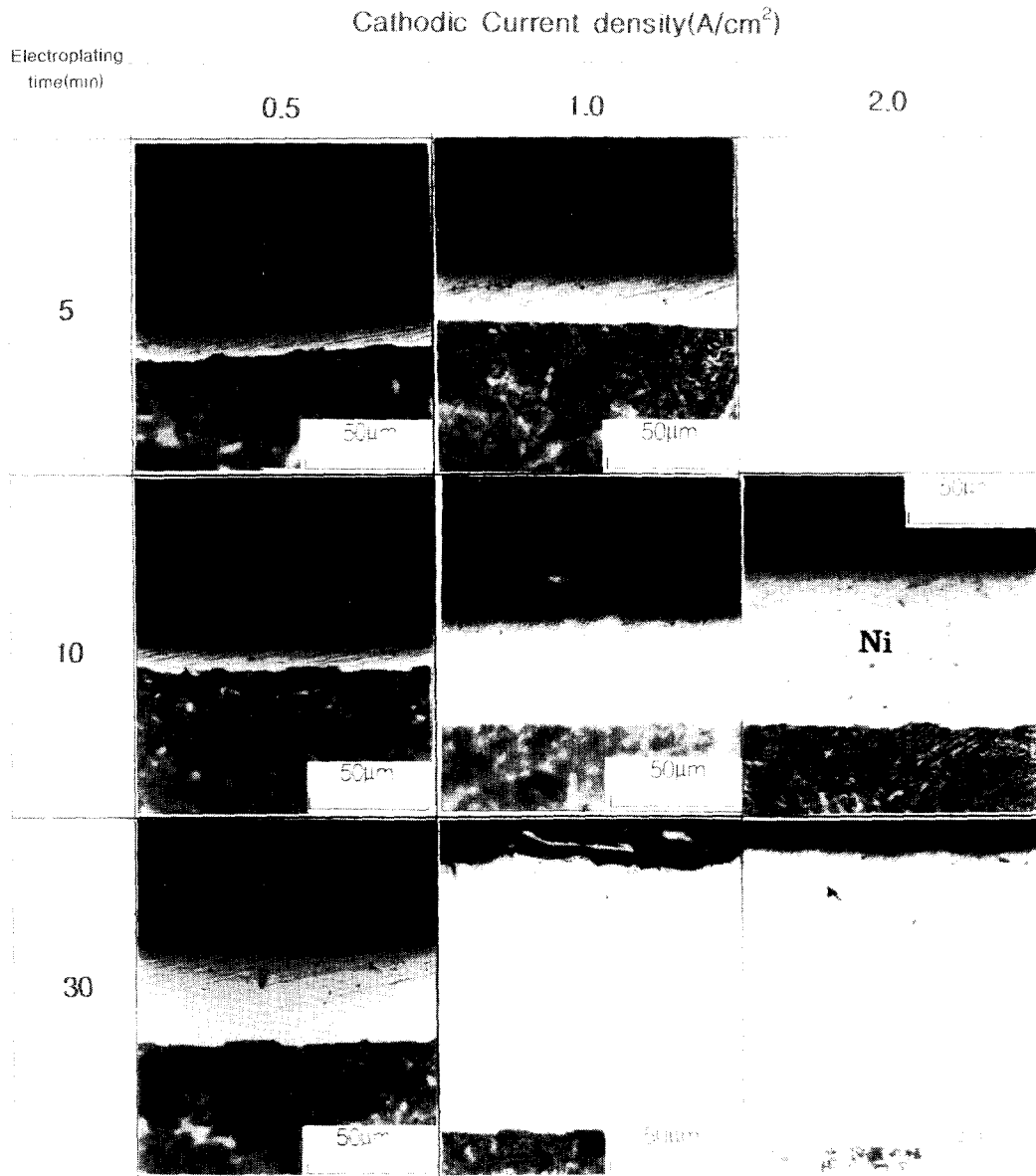


Fig. 9. Optical micrographs of Ni electroplated coating layer according to the current density(0.5, 1.0 and 2.0A/cm<sup>2</sup>) and electroplating time(5, 10, and 30min).

#### 니켈 전해도금

니켈 전해도금 조건에 따른 도금층의 미세조직 및 미세경도

양호한 니켈 전해 도금층을 얻기 위한 도금 조건을 도출하기 위하여 0.010, 0.075, 0.500, 1.000, 2.000A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 각각 5, 10, 30, 60분간 STP 시편과 텀퍼링된 시편위에 니켈 전해도금을 하였다. 여기서 사용된

전류밀도와 도금 시간에서 제조된 니켈 도금층은 대략 180~330HV의 경도를 가지고 있었고, 또한 비교적 균질한 미세조직과 표면조도를 가지고 있었다. Fig. 7(a)와 (b)는 0.1과 1.0A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 각각 60분 동안 전해도금한 도금층의 표면 미세구조를 보여주고 있다. 이 그림은 기공이나 균열등이 포함되지 않은 균질한 도금층이 형성된 것을 보여

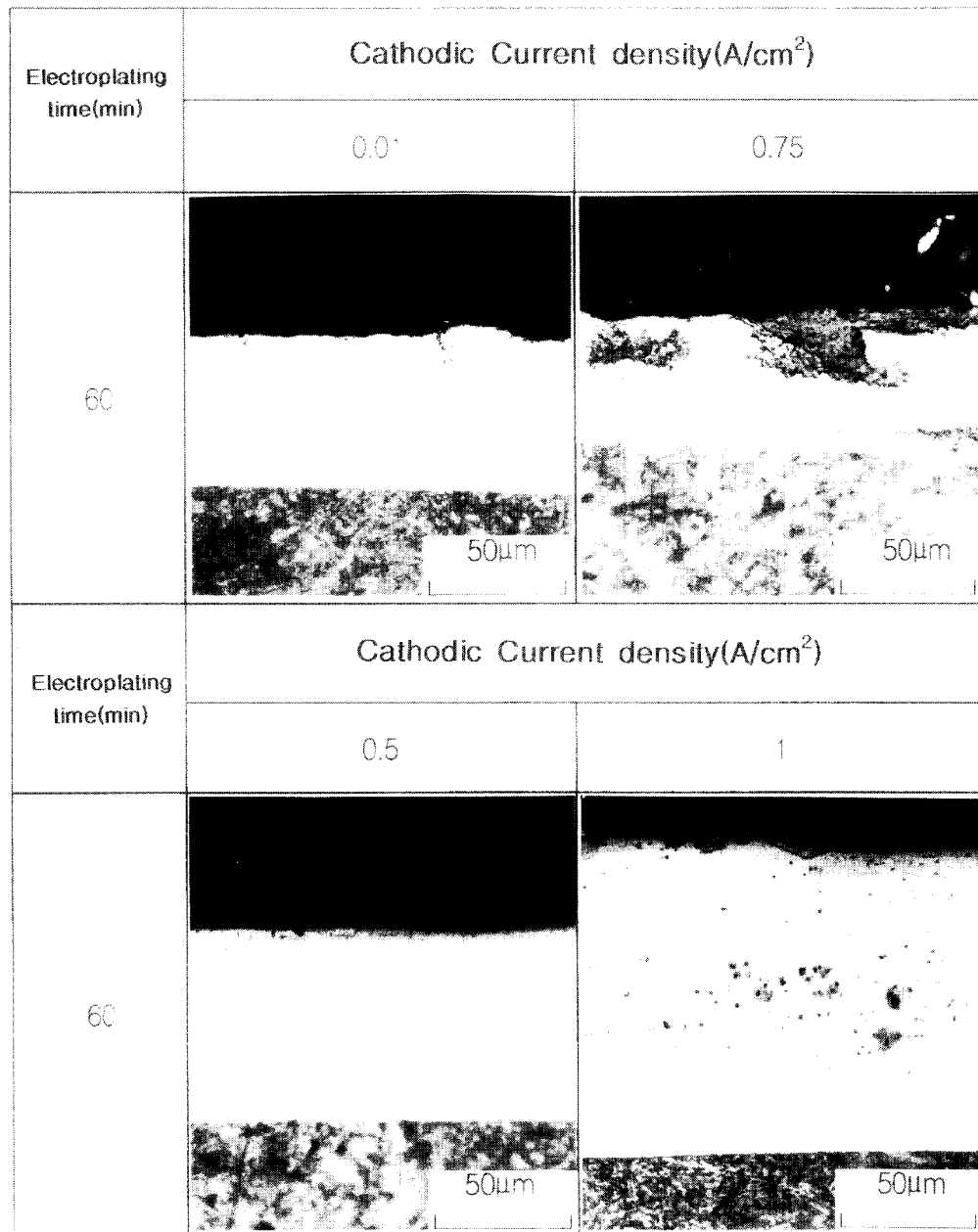


Fig. 10. Optical micrographs of Ni coating layer electroplated at a current density of 0.01 and 0.75A/cm<sup>2</sup> for 60min.

준다. Fig. 8(a)와 (b)는 0.1과 1.0A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 각각 30분 동안 전해도금한 도금층 표면의 조도를 보여 준다. 이 그림은 도금층 표면의 조도가 대체로 균일한 것을 보여 주고 있다.

여러 전해도금 조건에서 도금된 도금층의 단면 미세조직을 Fig. 9와 10에 나타내었다.

이들 그림은 여기서 사용된 전류밀도와 도금 시간에서 비교적 양호한 니켈 도금층이 형성된 것을 보여주고 있다. 그러나 2.0A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 5분 동안 전해도금 하였을 때 양호한 도금층이 형성되지 않았기 때문에, 도금층의 단면 미세조직을 얻지 못하였다. 전해도금시 전류밀도와 도금 시간이 증가할수록



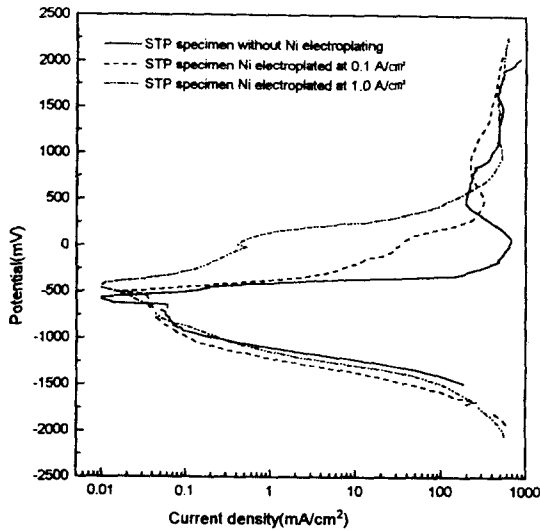


Fig. 11. Anodic and cathodic polarization curves of STP specimens with and without Ni electroplating measured in 1 N 3.5 wt% NaCl (pH = 7.0, 30°C, vs Ag/AgCl).

도금층의 표면과 내부에 많은 기공이 형성되었고, 도금층의 표면이 거칠어 짐을 알 수 있었다. 특히 1.0과 2.0A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 각각 30분 이상 도금한 경우, 도금층에 많은 양의 불순물과 기공이 존재하였고, 도금층의 표면이 아주 거칠었다.

니켈 전해도금 조건에 따른 분극 특성

Fig. 11은 STP 시편에 도금하지 않고, 그리고 0.1, 1.0A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 30분간 니켈 전해도금한 후 pH = 7.0, 30°C의 1 N 3.5 wt.% NaCl 수용액에서 측정된 양극 및 음극 분극 특성을 보여준다. STP 시편에서 자연부식전위는 대략 -460mV이었고, 대략 -1300mV의 전위까지 Tafel 영역을 보였고, 또한 -1300mV 이하의 전위에서 수소 환원 반응에 의한 수소농도분극 때문에 대략  $-3.0 \times 10^2$  mA/cm<sup>2</sup>의 한계전류밀도를 보였다. 이들 실험 결과로부터 대략 -500 ~ 500mV의 전위까지 도금층 두께가 증가됨에 따라 부식 저항이 크게 향상되었으나, 500mV 이상의 전위에서 도금층 두께가 증가됨에 따라 부식 저항이 오히려 감소되었음을 알 수 있다.

Fig. 12 (a) ~ (c)는 250, 400, 600°C에서 템퍼링된 시편에 각각 도금하지 않고, 그리고 0.1, 1.0A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 30분간 니켈

전해도금한 후 pH = 7.0, 30°C의 1 N 3.5 wt.% NaCl 수용액에서 측정된 양극 분극 곡선이다. 이들 실험 결과는 니켈 도금에 의하여 부식 저항이 오히려 감소되었음을 알 수 있다. 이것은 도금층에 많은 기공과 불순물이 존재하고, 불균질하였기 때문에, 공식에 의한 부식이 촉진되었기 때문이라 생각된다. 한 예로서, 400°C에서 템퍼링된 시편을 1A/cm<sup>2</sup>에서 30분간 니켈 전해도금하고 양극 분극 측정 후 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰한 미세조직이 Fig. 13에 나타나 있다. 이 그림은 불균질한 도금으로 인해 도금층 내에 존재하는 기공에서 공식이 시작되고, 모재 내부로 성장된 것을 보여주고 있다.

Fig. 14 (a) ~ (d)는 STP 시편과 250, 400, 600°C에서 템퍼링된 시편에 각각 도금하지 않고, 그리고 0.1, 1.0A/cm<sup>2</sup>에서 30분 동안 니켈 전해도금한 후 인공해수에서 양극 분극을 측정한 결과이다. 모든 시편에서, 대략 500mV 이하의 전위에서는 도금층 두께가 증가됨에 따라 최대 전류밀도는 감소하였지만, 대략 400 ~ 500mV의 전위부터 두꺼운 도금층을 가진 시편의 전류밀도는 급격히 증가하기 시작하였고, 그 이상의 전위에서는 도금된 시편이 오히려 도금되지 않은 시편보다 부식 저항이 감소되는 것으로 나타났다. 이것은 전류밀도나 도금 시간이 증가할수록, 도금층 내에 존재하는 기공이나 불순물의 함량이 증가되었고, 이것들이 공식을 일으키고, 공식이 진전됨에 따라 부식 전류밀도가 증가된 것으로 생각된다.

수소취화형 SCC에 미치는 수소 함유량(C<sub>0</sub>)의 영향

Table 3은 STP 시편과 250, 400, 600°C 템퍼링된 U-bend 시편에 음극인가전류를 부과하지 않고 0.030, 0.047, 0.075의 일정한 변형률을 가한 후 30°C, pH = 7.0의 1 N 3.5 wt% NaCl 수용액에서 시험하여 얻은 결과이다. 이 표는 사용된 모든 작용 응력하에서 모든 시편이 파괴되지 않은 것을 보여주고 있다. 수소 함유량과 변형률이 SCC에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 여러 온도에서 템퍼링된 시편으로 제조된 U-bend 시편에 0.06과 0.07의 변형률과 10과 20mA/cm<sup>2</sup>의 음극인가전류를

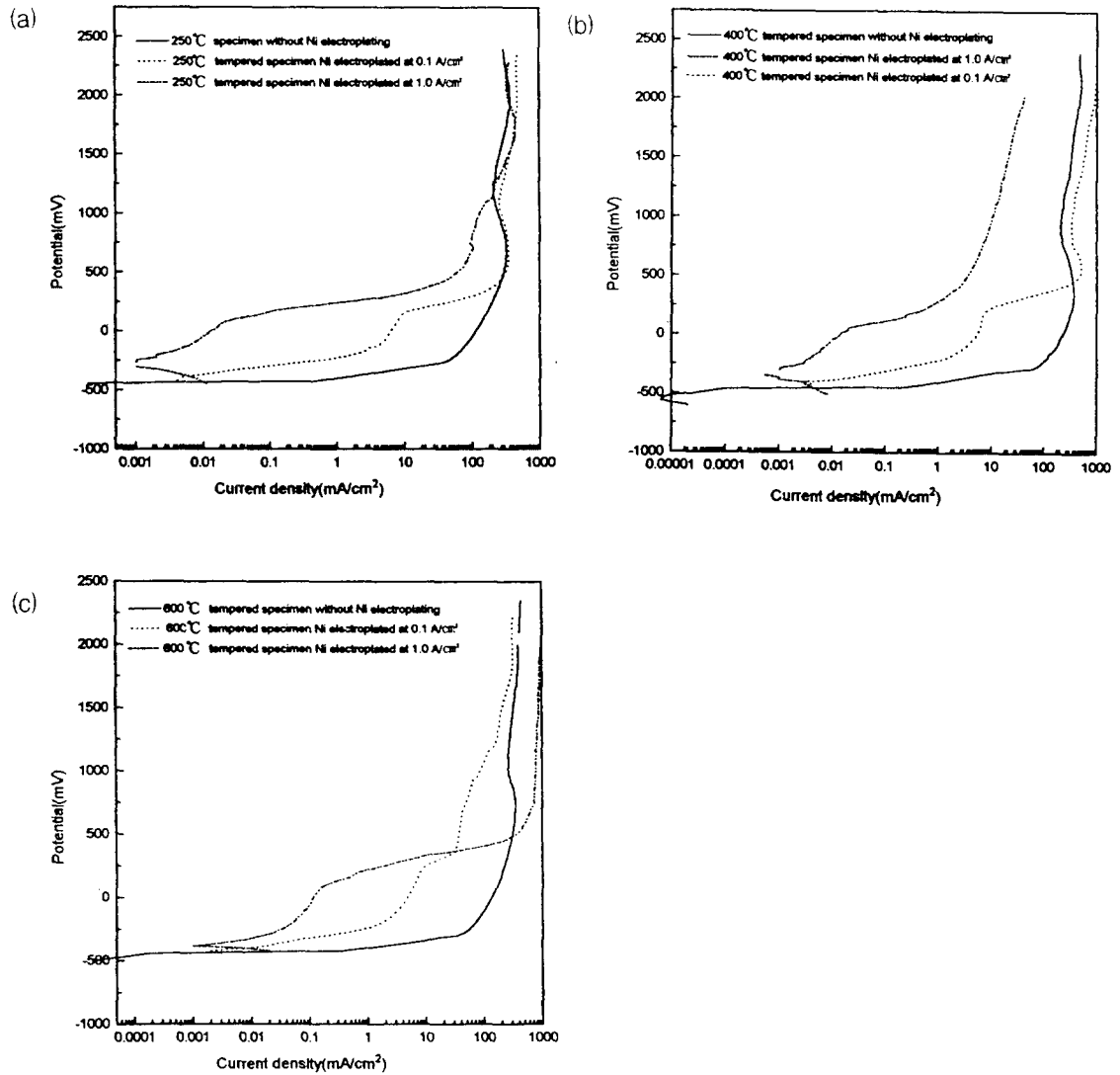


Fig. 12. Anodic polarization curves of (a) 250, (b) 400, and (c) 600°C tempered specimens with and without Ni electroplating measured in 1 N 3.5 wt% NaCl (pH = 7.0, 30°C, vs Ag/AgCl).

각각 가하고 수소취화형 SCC 시험을 하여, 파괴까지의 시간을 측정한 결과는 Table 4에 나타나 있다. 수소취화형 SCC 시험 동안 시편에 침투된 수소 원자는 격자 내부의 침입형 자리<sup>16)</sup>, 입계<sup>17)</sup>, 그리고 전위에 존재하는 것으로 생각된다. 시편에 10과 20mA/cm<sup>2</sup>의 음극인가전류밀도를 가한 경우, Yamakawa와 Kim<sup>14)</sup>이 보고한 식을 이용하여 구한 수소 함유량 ( $C_0$ )은 각각 0.74와 5.64ppm이다. 250°C 템퍼링된 시편에 20mA/cm<sup>2</sup>의 음극인가전류밀도

를 가한 경우, 0.06과 0.07의 변형률에서 각각 30.0분과 8.3분 지나서 파괴되었다. 또한 400°C 템퍼링된 시편의 경우, 변형률이 0.07일 때 10mA/cm<sup>2</sup>의 음극인가전류밀도에서 파괴되지 않았지만, 20mA/cm<sup>2</sup>의 음극인가전류밀도에서 2970.0분 지나서 파괴되었다. 그리고 600°C에서 템퍼링된 시편의 경우, 0.06과 0.07의 변형률에서 10과 20mA/cm<sup>2</sup>의 음극인가전류밀도에서 각각 2280.0과 2880.0분 지나도 파괴되지 않았다. 시편에 가해 준 변형률

Table 3. Results of immersion SCC test using U-bend specimen.

Specimen	Strain	Immersion Time(hr)	Results
STP	0.030	978.0	no failure
	0.047	812.5	no failure
	0.075	800.0	no failure
250°C tempered	0.030	978.0	no failure
	0.047	812.5	no failure
	0.075	800.0	no failure
400°C tempered	0.030	978.0	no failure
	0.047	812.5	no failure
	0.075	800.0	no failure
600°C tempered	0.030	978.5	no failure
	0.047	812.5	no failure
	0.075	800.0	no failure

Table 4. Time to failure(min) measured by hydrogen-induced SCC test using U-bend specimen.

Strain	0.06		0.07	
	10	20	10	20
Current Density(mA/cm <sup>2</sup> )				
Tempering Temperature(°C)				
250	110	30	—	8.3
400	2880*	2280*	4320*	2970
600	2280*	2280*	2880*	2880*

\* indicate no failure



Fig. 13. Optical micrograph of 400°C tempered 4340 steel and Ni coating layer electroplated at a current density of 1A/cm<sup>2</sup> for 30min after potentiostatic polarization test. This figure is showing a pitting corrosion.

과 인가전류밀도가 증가할수록, 시편에 침투되는 수소의 양이 증가되고, 침투된 수소는 주로 입계에 축적되었기 때문에, 파괴까지 시간이 감소되었다.

수소취화형 SCC의 거동

SCC 시험에 의해 파괴된 시편을 이용하여 파면의 인장 응력을 받은 외면으로 부터 압축 응력을 받은 내면을 향하여 주사전자현미경으로 조사하였다. Fig. 15는 400°C에서 템퍼링된 시편이 0.07 변형률, 20mA/cm<sup>2</sup> 인가전류 밀도하에서 SCC 시험에 의해 파괴된 후 파면으로 부터 얻은 결과이다. 시편의 외면으로부터 대략 0.8mm 정도까지(인장응력을 받은 영역) 입계파괴 되었고, 입계를 따라 2차 균열이 관찰되었다(Fig. 15(a)). 이 입계파괴는 수소가 입계에 침입하여 발생되었다고 생각된다. 그리고 시편의 외면으로부터 두께 방향으로 대략 0.8~1.0mm에서 미세 공동을 가지는 연성파괴가 관찰되었다(Fig. 15(b)). 또한 시편의 외면으로부터 두께 방향으로 대략 1.0mm 이상 떨어진 압축응력을 받은 영역에서 벽개파괴와 입계파괴의 혼합된 파괴가 보였다(Fig. 15(c)). 이 시편의 입계에 석출물이 존

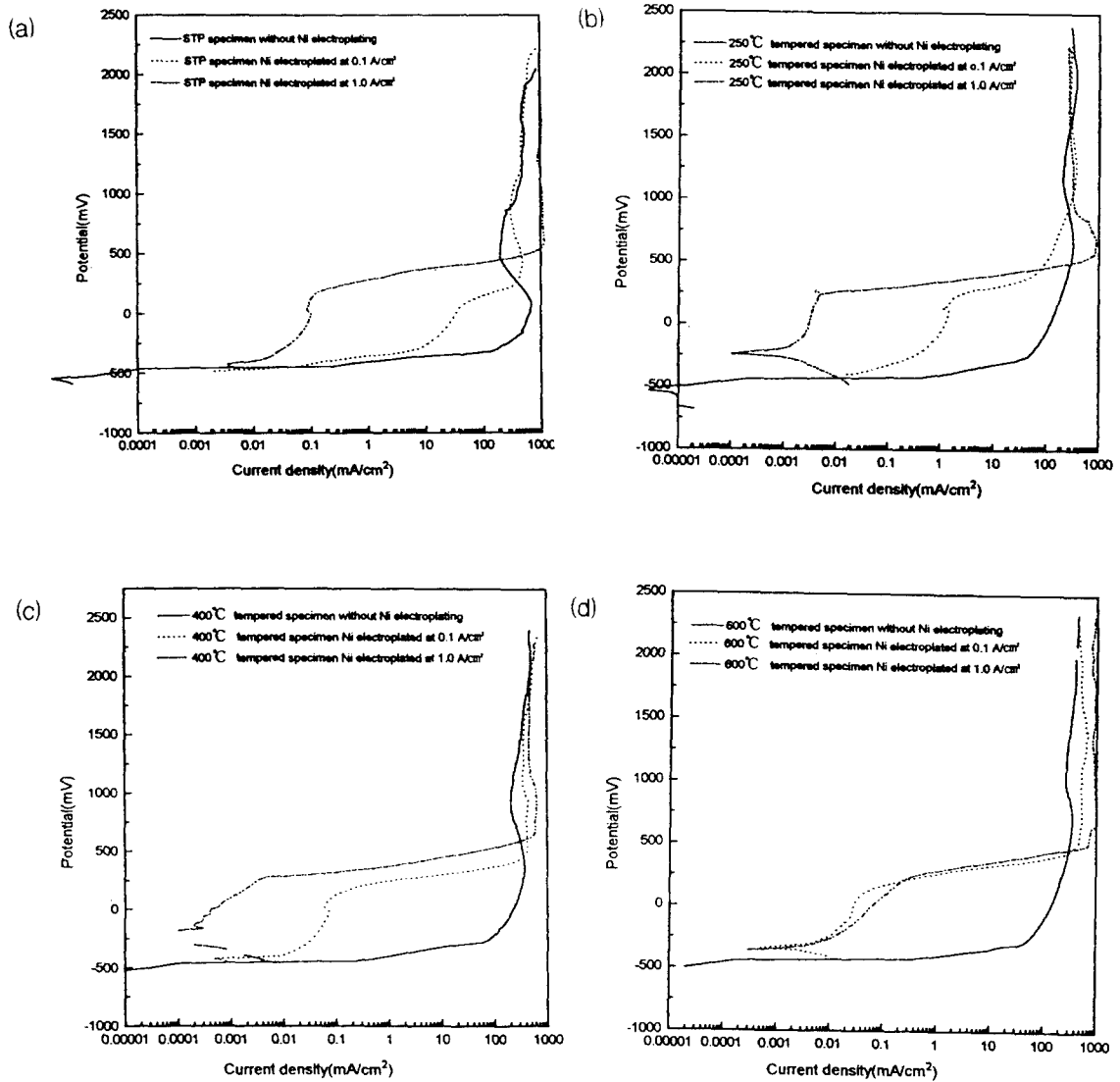


Fig. 14. Anodic polarization curves of (a) STP specimen, (b) 250, (c) 400, and (d) 600 °C tempered specimens with and without Ni electroplating measured in synthetic sea water (pH=8.2, 30°C, vs Ag/AgCl).

재하는지 EDS를 이용하여 분석한 결과, 입계에 어떤 석출물도 존재하지 않는 것을 확인하였다. Fig. 15(a)에 있는 한 입계로부터 얻은 EDS 결과가 Fig. 16에 보여주고 있다.

Fig. 17은 250°C 템퍼링된 시편에 0.06 변형률, 10mA/cm<sup>2</sup> 인가전류밀도를 가하여 SCC 시험시 파괴된 시편의 표면으로 얻은 결과이다. Fig. 17(a)에서, 입계파괴와 입계를 따라 2차 균열을 볼 수 있고, Fig. 17(b)에서, 미세 공동이 존재하는 연성파괴를 볼 수 있다. Fig. 18은 20mA/cm<sup>2</sup>의 인가전류밀도와 0.07의 변

형률에서 SCC 시험하여, 파괴된 250°C 템퍼링된 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 예상한 바와 같이, 인장응력을 받은 부분은 입계파괴, 압축응력을 받은 부분은 입계파괴와 벽개파괴가 혼합된 파괴를 볼 수 있다. 시편에 가해 준 변형률과 인가전류밀도가 증가할수록, 침투된 수소의 양이 증가되고 침투된 수소는 주로 입계에 축적되었기 때문에, 인장응력을 받는 영역에서 입계파괴의 정도는 더욱 증가되었다.



Fig. 15. SEM fractographs obtained from (a) tensioned, (b) neutral, and (c) compressed regions of the failed 400 °C tempered 4340 steel after hydrogen-induced SCC test under a cathodic current density of 20mA/cm<sup>2</sup> and strain of 0.07.

#### 4. 결 론

1) AISI 4340강의 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 항복강도 및 인장강도는 감소되었고, 연신율이 증가되었다. 이것은 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 탄화물이 조대하여져서 템퍼드 마르텐사이트에 있는 탄소 함량이 감소되었기 때문이라 생각된다. 또한 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 시편에 함유된 수소량이 감소되었

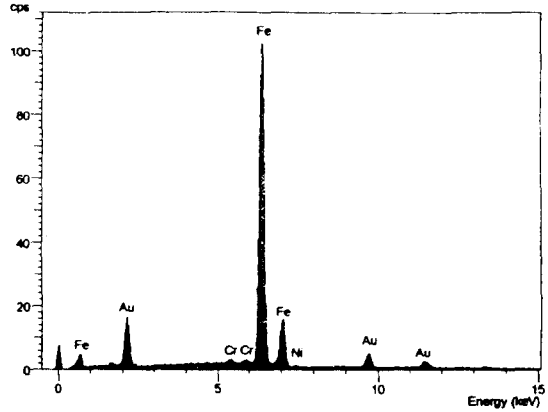


Fig. 16. EDS results obtained from the grain boundary of the tensioned region in the failed 400°C tempered 4340 steel after hydrogen-induced SCC test.

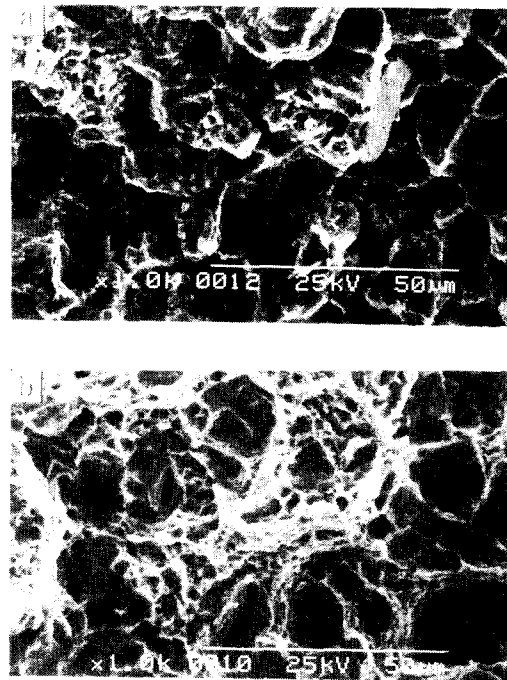


Fig. 17. SEM fractographs obtained from (a) tensioned and (b) neutral regions in the failed 250°C tempered 4340 steel after hydrogen-induced SCC test using U-bend specimen under a cathodic current density of 10mA/cm<sup>2</sup> and strain of 0.06.

다. 따라서 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 수소취성과 SCC에 대한 저항성이 증가되었다.

2) STP 시편과 250, 400, 600°C에서 템퍼링된 시편의 분극 특성을 pH = 7.0, 30°C의 1

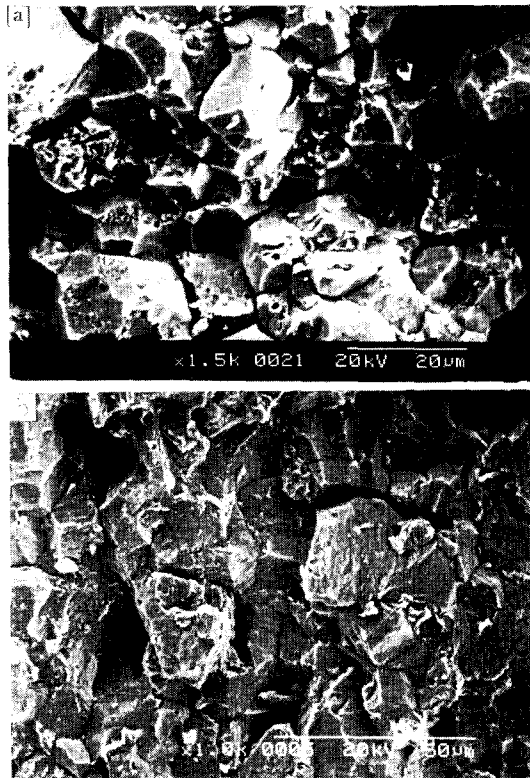


Fig. 18. SEM fractographs obtained from (a) tensioned and (b) compressed regions in the failed 250°C tempered 4340 steel after hydrogen-induced SCC test under a cathodic current density of 20mA/cm<sup>2</sup> and strain of 0.07.

N 3.5 wt% NaCl 수용액에서 측정된 결과, 모든 시편에서 -560 ~ -575mV의 자연부식전위와  $-5 \times 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  정도의 한계전류밀도를 보였다. 또한 템퍼링된 시편이 STP 시편보다 220mV의 인가전위 이하에서 금속의 용해 반응에 의한 전류밀도가 대략 200mA/cm<sup>2</sup> 정도 낮게 나타났다. 이것은 시편의 표면에 형성된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 부동태 피막으로 인하여 전류밀도가 감소되었기 때문이라 생각된다.

3) 인공해수에서 템퍼링 온도에 따른 분극 특성을 측정된 결과, 자연부식전위는 대략 -600 ~ -690mV이었으며, 200mV 정도의 인가전위 이하에서 템퍼링된 시편이 STP 시편보다 200 ~ 400mA/cm<sup>2</sup> 정도 전류밀도가 낮게 나타났다. 또한 양극 용해 반응의 결과는 1 N 3.5 wt% NaCl 수용액에서 측정된 것과 유사한 특성을 보였다.

4) 본 실험에서 사용된 전류밀도와 도금 시간에서 비교적 양호한 니켈 도금층을 얻을 수 있었다. 따라서 니켈 도금은 500mV 전위까지 부식 저항을 크게 향상시켰다. 그러나 1.0A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 30분 이상 도금한 경우, 니켈 도금은 500mV 이상의 전위에서 부식 저항을 오히려 감소시켰다.

5) 템퍼링 온도가 증가되고 전류밀도가 감소됨에 따라 수소취화형 SCC에 대한 저항이 증가되었다. 이것은 템퍼링 온도가 증가되고 전류밀도가 감소됨에 따라, 인장강도와 항복강도가 감소되고, 또한 수소 함유량이 감소되어 수소취성에 대한 저항성이 향상되었기 때문이라 생각된다. 그리고 시편에 가해 준 변형률과 인가전류밀도가 증가됨에 따라, 시편에 침투되는 수소의 양이 증가되었고, 침투된 수소는 주로 입계에 축적되었기 때문에, 파괴까지 시간이 감소되었다.

6) 수소취화형 SCC 시험에 의해 파괴된 시편은 인장 응력을 받은 영역에서 수소 침투에 의한 입계파괴, 시편 중심부에서 미세 공동이 존재하는 연성파괴, 압축 응력을 받은 영역에서 벽개파괴와 입계파괴의 혼합된 파괴를 보였다. 템퍼링 온도가 증가됨에 따라 입계파괴가 일어난 영역은 좁아지고, 입계를 따라 2차 균열의 발생이 감소되었고, 연성파괴가 일어난 영역은 넓어지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 템퍼링된 모든 시편의 입계에서 석출물이 존재하지 않았다.

#### 감사의 글

이 연구는 포항공대 항공재료연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. K. F. Best, *Aircraft Eng.*, **14**, (1986).
2. I. O. Shine and J. G. Bryne, *Mat. Sci. Engr.* **A123**, 169 (1990).
3. A. S. Tetelman, *NACE*, **446** (1969).
4. E. Quardini, *J. Mat. Sci.* **24**, 915 (1989).
5. D. P. Williams and N. G. Nelson, *Metall. Trans.* **1**, 3451 (1970).
6. C. D. Beachem, *Metall. Trans.* **3**, 437 (1972).

7. D. G. Westlance, *Trans. ASM* **62**, 1000 (1962).
8. T. Asaoka, in *Metal-Hydrogen Systems*, Pergaman, Oxford, p. 197, 1982.
9. L. S. Darken and R. P. Smith, *Corrosion* **15**, 1 (1949).
10. Mars G. Fontana, in *Corrosion Engineering*, edited by B. B. Michael, M. G. Stephen, and M. E. Shank, 3rd ed., McGRAW-HILL, 1987.
11. Troiano Frestschirft, in *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, 2nd Ed., ASM, p. 181, 1985.
12. 김광배, 박명과, 최원중, 이상율, “항공기 재료”, 한국항공대학교 출판부, p. 85, 1995.
13. L. L. Sheir., R. A. Jarman, and G. T. Burstein, in *Corrosion, Corrosion Control Vol. 2*, edited by L. L. Sheir, R. A. Jarman, and G. T. Burstein, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, British, p. 13 : 78, 1994.
14. 金光培, 三保秀幸, 山川宏二, *日本材料學會紙* **397**, 1182 (1986).
15. R. D. Davis, *Materials Performance* **22**, 21 (1983).
16. P. G. Shewmon, G. Meryrick, and S. Mishira, *Scr. Metall.* **17**, 1231 (1983).
17. S. M. Bruemmer, R. H. Jones, M. T. Thomas, and D. R. Baer, *Metall. Trans. A* **14**, 223 (1983).