

고압수소 저장용 Cr-Mo계 저합금강의 수소취성에 미치는 템퍼링 온도의 영향

정민섭¹ · 신희창² · 김상규³ · 황병철^{4,*}

Effect of Tempering Temperature on Hydrogen Embrittlement of Cr-Mo Low Alloy Steels for High-pressure Gaseous Hydrogen Storage

M. S. Jeong, H. C. Shin, S. G. Kim, and B. Hwang

(Received April 11, 2024 / Revised May 27, 2024 / Accepted May 27, 2024)

Abstract

This study examined how varying tempering temperatures affect the susceptibility of Cr-Mo low alloy steels to hydrogen embrittlement. A slow strain-rate test (SSRT) was carried out on the steels electrochemically pre-charged with hydrogen in order to examine the hydrogen embrittlement behavior. The results showed that the hydrogen embrittlement resistance of the Cr-Mo low alloy steels improved with increasing tempering temperature. Thermal desorption analysis (TDA) revealed that diffusible hydrogen content decreased with increasing tempering temperature, accompanied by a slight increase in the peak temperature. This decrease in hydrogen content was likely due to a reduction in dislocation density which served as reversible hydrogen trap sites. These findings underline the significant role of tempering temperature in enhancing the hydrogen embrittlement resistance of Cr-Mo low alloy steels.

Keywords : Cr-Mo low alloy steel, Tempered martensite, Hydrogen embrittlement, Slow strain-rate test (SSRT)

1. 서론

최근 수소 에너지에 대한 관심이 증대됨에 따라 미래 수소사회에서 수소의 생산, 저장, 운송, 활용에 필요한 인프라용 강재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 최근 수소충전소에 사용되는 고압수소 저장용기는 900 bar 까지의 높은 내압을 견딜 수 있도록 높은 강도와 내피로성, 파괴인성 등의 다양한 기계적 특성을 요구한다. 현재 고압수소 저장용기 소재로 널리 사용되고 있는 Cr-Mo계 저합금강은 급랭을 통하여 경한 마르텐사이트 조직을 형성한 후

템퍼링을 통해 연성을 회복시켜 우수한 강도와 인성의 조합을 갖도록 제조되고 있다[1, 2]. 그러나 이 강재를 수소환경 하에서 장시간 사용하면 수소가 강재 내부에 침투하여 다양한 결함들과의 상호작용으로 인해 강도와 연성이 감소하는 수소취성(hydrogen embrittlement) 현상이 발생할 수 있다. 실제로 수소는 전위, 공공, 결정립계, 탄화물 계면 등 미세조직 내 결함들에 트랩(trap)되며, 수소와 이들 결함 간의 결합에너지에 따라 가역적 또는 비가역적 트랩 사이트로 나누어 수소취성에 서로 다른 영향을 미친다[3, 4]. 그 중 전위는 수소의 가역적 트랩 사이트로 작용하며, 수소와의 상호작용으로 인해 전위의 이동도가 증가하는 것으로 알려져 있다[5-7].

한편 급랭 후 템퍼링은 강재의 강도를 감소시키지만 마르텐사이트 내 전위밀도를 감소시켜 연성, 인성 및 수소취성 저항성을 향상시킨다. 이에 따라 템퍼드 마르텐사이트강에서는 템퍼링에 의한 강도

1. 서울과학기술대학교 신소재공학과, 학사과정
2. 서울과학기술대학교 신소재공학과, 석사과정
3. 서울과학기술대학교 신소재공학과, 석박사통합과정
4. 서울과학기술대학교 신소재공학과, 교수
*Corresponding Author: Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Professor, E-mail: bhwang@seoultech.ac.kr, ORCID: 0000-0001-6330-4747

저하를 최소화하는 동시에 수소취성 저항성을 향상시키기 위한 연구들이 최근 활발히 진행되고 있다 [8]. 실제로 템퍼링 조건에 따라 전위밀도와 미세조직 내 석출되는 탄화물의 형태, 크기 및 분포 등이 달라지는데, 이에 따라 수소취성 저항성 또한 크게 변화될 수 있다[9]. 본 연구에서는 다양한 온도에서 템퍼링한 Cr-Mo계 저합금강에 대하여 전기화학적으로 수소를 주입한 후 수소취성 저항성을 평가하고, 그 차이를 미세조직적 관점에서 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 강재는 Fe-0.44C-0.22Si-1.02Mn-1.15Cr-0.34Ni-0.2Mo (wt.%)의 화학 조성을 갖는 Cr-Mo계 저합금강이다. 이 강재는 1,200 °C에서 오스테나이트화 처리 후 900 °C 이상에서 열간 압연을 통해 40 mm의 두께로 제조되었다. 이 강재를 다시 830 °C에서 90분 동안 오스테나이트화 처리 후 수냉을 실시하여 마르텐사이트 단상 조직을 가지게 한 후 템퍼링을 550 °C, 600 °C 그리고 650 °C에서 120분 동안 유지 후 공랭하였다. 템퍼링 온도에 따른 미세조직은 열처리된 시편의 L-S (longitudinal-short transverse) 면을 기계적 연마하고 3 % 나이탈 용액으로 에칭한 후 주사전자현미경 (SEM, scanning electron microscope, Model: EVO10, Carl Zeiss, Germany)으로 관찰하였다. 미세조직 및 결정학적 특성을 보다 자세히 관찰하기 위해 전자후방산란회절(EBSD, electron back-scattered diffraction, Model: TEAM XP, TSL, USA) 분석을 실시하였고 TSL사 (TexSEM Laboratories, Inc. Draper USA)에서 제공하는 OIM (orientation imaging microscopy) 소프트웨어를 이용해 그 결과를 분석하였다. EBSD 분석 시 step size는 0.13µm를 사용하였으며 KAM 값의 도출은 1차 최인접 픽셀 (1st neighboring point) 조건을 사용하여 계산하였다. 또한 X선 회절분석(XRD, X-ray diffraction, Model: DE/D8 Advance, Bruker, Germany) 결과를 바탕으로 Williamson-Hall plot 법으로 템퍼링 온도에 따른 시편의 전위밀도를 계산하였다[10].

템퍼링 온도에 따른 시편들의 전기화학적 수소 주입 전후 인장 특성을 평가하기 위해 10톤 용량의 만능 시험기(Model: UT-100E, MTDI, Korea)를 사용하여 저속변형률시험(SSRT, slow strain-rate test)을 실시하였다. 인장 시편은 판상 형태의 무노치(plate-type

unnotched), 봉상 형태의 노치(round-type notched) 시편을 사용하였다. 판상 무노치 시편은 ASTM E8 표준 시험법에 따라 표점 거리 25.0 mm, 직경 6.3 mm의 sub-size로 가공하였고 봉상 노치 시편은 ASTM G142 규격에 따라 가공하였다. 수소취성 평가를 위해 전기화학적 수소 주입은 1M NaOH + 3 g/L NH₄SCN 수용액 내에서 25 A/m²의 전류 밀도로 24 시간동안 유지하였다. SSRT의 경우 판상 무노치 시편은 5.0×10⁻⁵ s⁻¹의 변형률 속도 조건으로, 봉상 노치 시편은 0.015 mm/min의 속도로 상온에서 실시하였다. 인장 시험 후 시편의 파면은 SEM으로 분석하였다. 시편의 종류에 따른 수소취성 저항성 비교를 위한 지표로는 판상 무노치 시편의 경우 수소/일반 상대단면적감소율(RRA, relative reduction of area), 봉상 노치 시편의 경우 수소/일반 상대노치인장강도(RNTS, relative notch tensile strength)를 사용하였다. 각 시편들에 대한 수소취성 저항성 값은 아래 식 (1), (2)로 계산하였다.

$$\text{Relative Reduction of Area} = \frac{\text{Reduction of Area}_{\text{H-charged}}}{\text{Reduction of Area}_{\text{Non-charged}}} \quad (1)$$

$$\text{Relative Notch Tensile Strength} = \frac{\text{Notch Tensile Strength}_{\text{H-charged}}}{\text{Notch Tensile Strength}_{\text{Non-charged}}} \quad (2)$$

또한 수소 주입 후 시편 내부에 주입된 확산성 수소의 분석을 위해 열탈착 분석(TDA, thermal desorption analysis)을 실시하였다. 수소 주입은 전기화학적 방법으로 동일한 수용액 내에서 25 A/m²의 전류 밀도로 24 시간 동안 주입하였고 100 °C/h의 승온 속도로 600 °C까지의 수소 탈착 속도 피크를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

본 연구에서 사용한 템퍼드 마르텐사이트강의 미세조직을 SEM을 통해 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 모든 강들은 템퍼링을 통해 래스 형태의 마르텐사이트로부터 필름형/침상형(film & needle like) 및 구형(spheroidal) 등 다양한 형태의 탄화물들이 석출된 것으로 확인되었다. 템퍼링 온도 증가에 따라 침상형 탄화물에서 구형 탄화물로 석출 양상이 변하는 것을 볼 수 있는데, 이는 템퍼링 온도가 높을수록 기지와 탄화물의 계면 에너지 감소를 위해 구상화에

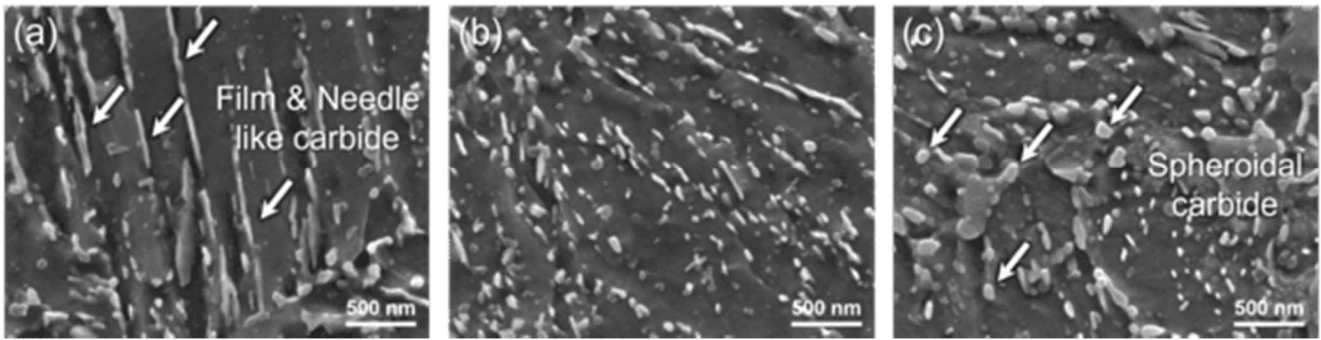


Fig. 1 SEM micrographs of the Cr-Mo low alloy steels tempered at the temperature of (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C. White arrows indicate carbides.

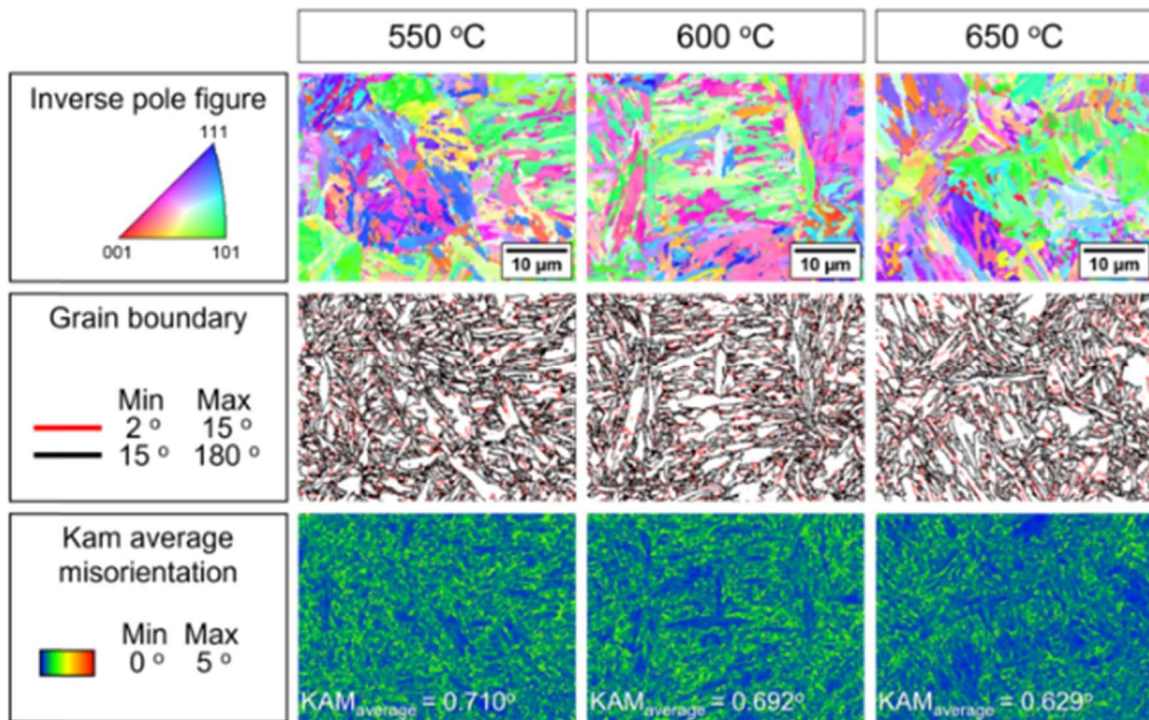


Fig. 2 Inverse pole figure (IPF), grain boundary (GB), and kernel average misorientation (KAM) maps obtained from EBSD analysis for the Cr-Mo low alloy steels tempered at the temperature of 550 °C, 600 °C, and 650 °C.

필요한 구동력을 제공하기 때문이다[11]. 또한 EBSD로 분석된 inverse pole figure (IPF), grain boundary (GB) 및 kernel average misorientation (KAM) map을 Fig. 2에 나타내었다. IPF map과 GB map 결과를 비교해보면, 구오스테나이트 결정립 내에 패킷들이 존재하고 패킷 내부에는 블록들로 이루어져 있는 침상형의 마르텐사이트 조직을 확인할 수 있다. 일반적으로 저경각계와 고경각계는 15°의 방위차(misorientation angle)를 기준으로 구분되는데, 결정립계의 방위차가 15° 이상일 경우 흔히 고경각계로 분류한다[12]. 각

시편의 저경각계 및 고경각계 분을 측정 결과 모두 유사한 양상을 나타내었다. 한편 KAM 값은 개별 측정 지점에서 이와 인접한 측정 지점들 사이의 국부적인 방위차에 대한 평균값을 나타낸 것으로, 일반적으로 시편에 축적된 전위의 밀도 또는 내부 변형에너지가 증가함에 따라 증가한다[13]. 본 연구에서 제조된 강재의 경우 템퍼링 온도가 증가함에 따라 시편 내 전위밀도가 감소하여 KAM 값이 감소하였다. 실제로 강재의 geometrically necessary dislocation (GND) 값을 측정한 결과 4.86×10^{14} , 4.83

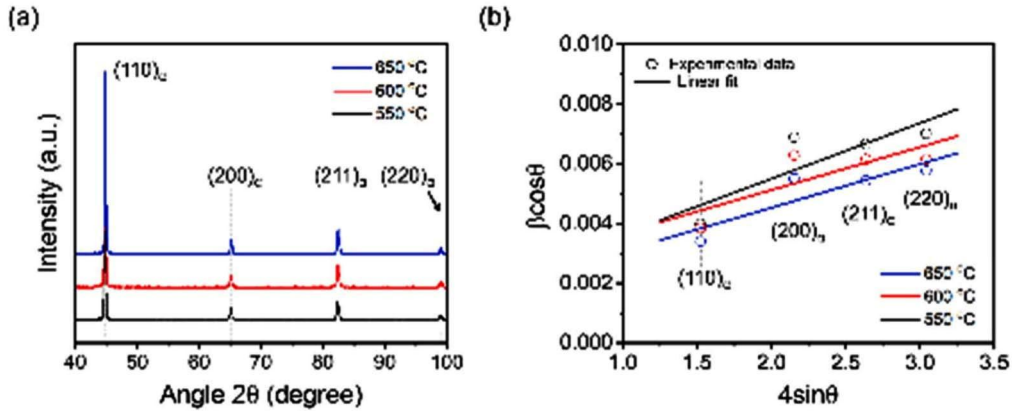


Fig. 3 (a) XRD patterns of the Cr-Mo low alloy steels tempered at the temperature of 550 °C, 600 °C, and 650 °C; (b) Variation in dislocation density as a function of tempering temperature calculated through Williamson-Hall plot method.

$\times 10^{14}$, 4.24×10^{14} m^{-2} 로 템퍼링 온도가 증가함에 따라 GND 값도 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3(a)에 나타난 XRD 패턴을 보면 템퍼링 온도에 관계없이 모든 시편에서 체심 입방 구조(BCC, body-centered cubic)의 회절 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 면심 입방 구조(FCC, face-centered cubic)의 회절 피크가 나타나지 않은 것을 통해 모든 시편 내 오스테나이트가 남아있지 않음을 확인할 수 있었다. 각 시편의 전위밀도를 정량적으로 비교하기 위해 XRD 회절 피크와 Williamson-Hall plot 법을 이용하여 전위밀도를 계산하였다. 결정립 크기와 격자 변형에 의한 XRD 피크 폭의 증가를 모두 포함하는 식은 다음과 같다[14, 15].

$$\beta_{total} = \beta_{crystallite\ size} + \beta_{strain} \quad (3)$$

$$\beta_{total} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon \cdot \tan\theta \quad (4)$$

$$\beta_{total} \cdot \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \cdot \sin\theta \quad (5)$$

β 는 각 피크 최대강도의 절반이 되는 두 θ 값 사이의 폭, full width at half maximum (FWHM)을 나타내며 상수 K 는 피크의 모양에 따라 달라지는 shape factor로서 일반적으로 1에 가까운 값을 가지며 λ 는 X선 파장($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), D 는 결정립 크기를 나타내고 θ 는 회절이 일어난 각도를 나타낸다. Fig. 3(b)는 Williamson-Hall plot 법을 이용하여 나타낸 $\beta_{total} \cdot \cos\theta$ 대 $4\sin\theta$ 의 그래프이다. 직선의 기울기

를 통해 micro-strain (ϵ)을 구할 수 있고 이를 식 (6)에 대입해 전위밀도 (ρ)를 계산하였다.

$$\rho = \frac{k}{F} \cdot \frac{\epsilon^2}{b^2} \quad (6)$$

이때, k 는 dislocation factor ($k = 14.4$), F 는 model factor ($F = 1$), b 는 Burgers vector ($b = 0.248 \text{ nm}$)를 나타낸다. 550 °C, 600 °C 그리고 650 °C에서 템퍼링된 시편의 전위밀도 측정 결과 각각 8.0×10^{14} , 4.8×10^{14} , $4.9 \times 10^{14} m^{-2}$ 로 계산되었다.

3.2 템퍼링 온도에 따른 수소취화 거동

판상 무노치 시편의 수소 주입 전후 SSRT 시험 결과를 Fig. 4(a)-(c)에 나타내었으며, 인장 특성 및 수소취성 저항성을 Table 1에 정리하였다. 템퍼링 온도 증가에 따라 항복 및 인장 강도는 감소하고 연신율은 증가하였다. 이는 마르텐사이트 내부의 탄소가 템퍼링으로 인해 확산되어 마르텐사이트의 격자 상수 및 전위밀도가 감소하면서 마르텐사이트 조직이 연화되었기 때문이다. 한편 수소 주입 전후 모든 강제에서 강도와 연성이 감소하였는데, 이는 수소취화의 전형적인 특징이다. 대표적인 수소취화기구 중 하나인 hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP) 이론에 따르면, 인장 시험 시 소성변형 과정에서 대량의 전위가 발생하는데 수소가 전위 이동에 대한 에너지 장벽을 낮춤으로써 전위의 이동성이 향상된다. 이로 인해 결정립계 및 탄화물과 같은 결합에 전위가 빠르게 집적되어 국부적인 변형 및 조기

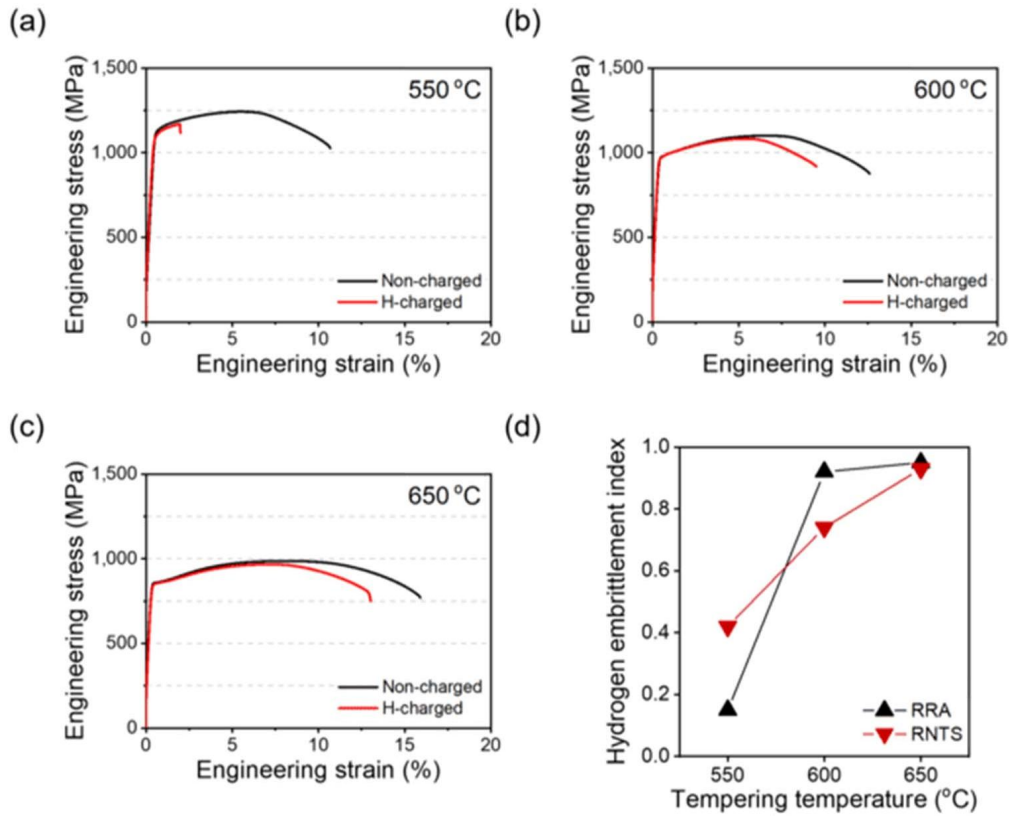


Fig. 4 (a)-(c) Slow strain-rate test (SSRT) results of the plate-type unnotched Cr-Mo low alloy steels tempered at the temperature of (a) 550 °C; (b) 600 °C; (c) 650 °C. The specimens before electrochemical hydrogen charging were marked as ‘non-charged’, and the specimens after electrochemical hydrogen charging were referred to as ‘H-charged’; (d) The hydrogen embrittlement index measured from SSRT results of the Cr-Mo low alloy steels as a function of the tempering temperature. Relative reduction of area (RRA) is measured by plate-type unnotched specimens and relative notch tensile strength (RNTS) is measured by round-type notched specimens.

Table 1 Tensile properties and hydrogen embrittlement resistance of the Cr-Mo low alloy steels tempered at different temperatures.

Steel		Tensile Properties				Hydrogen Embrittlement Resistance	
		Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Reduction of Area (%)	Notch Tensile Strength (MPa)	Relative Reduction of Area ¹⁾	Relative Notch Tensile Strength ²⁾
550 °C	Non-charged	1,114 ± 2	1,235 ± 9	33 ± 3	1,648	0.15	0.42
	H-charged	1,113 ± 1	1,153 ± 18	5 ± 2	698		
600 °C	Non-charged	976 ± 2	1,098 ± 3	39 ± 2	1,767	0.92	0.74
	H-charged	981 ± 5	1,084 ± 1	36 ± 1	1,310		
650 °C	Non-charged	833 ± 9	983 ± 4	44 ± 1	1,474	0.95	0.93
	H-charged	815 ± 3	965 ± 2	42 ± 2	1,376		

¹⁾measured by plate-type unnotched specimens

²⁾measured by round-type notched specimens

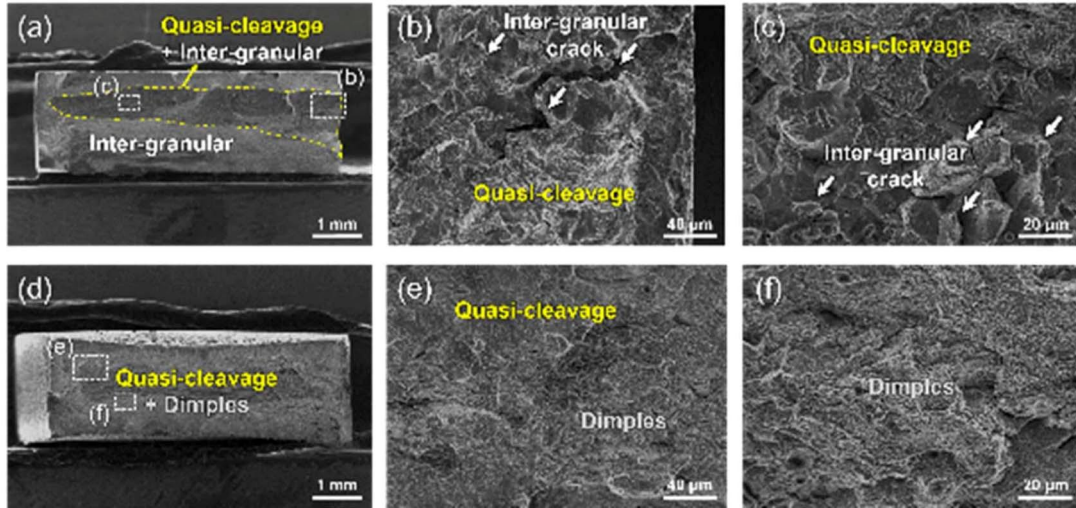


Fig. 5 SEM fractographs of H-charged specimens for the Cr-Mo low alloy steels tempered at the temperature of (a)-(c) 550 °C; (d)-(f) 650 °C. (b)-(c) are high-magnification images of (a), (e)-(f) are high-magnification images of (d). White arrows indicate intergranular crack.

파단이 발생하게 된다[16, 17].

수소취성 저항성 평가 지표로 사용된 수소/일반 상대단면적감소율(RRA) 및 수소/일반 상대노치인장 강도(RNTS)를 비교해 보면(Fig. 4(d)), 템퍼링 온도가 증가할수록 높은 수소취성 저항성을 나타내었다. 이는 템퍼링 온도가 증가함에 따라 수소의 가역적 트랩 사이트인 공공 및 전위밀도가 감소하였기 때문이다. 가역적 트랩 사이트에 트랩된 수소는 상온에서도 쉽게 탈착되어 수소취성에 직접적인 영향을 미친다[4]. 일반적으로 템퍼드 마르텐사이트강에서 템퍼링 온도가 증가하면 수소의 가역적 트랩 사이트로 작용하는 전위의 밀도가 감소하여 수소취성 저항성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[18].

수소 주입된 550 °C 및 650 °C 템퍼링 시편의 SSRT 시험 후 파면을 살펴보면(Fig. 5), 550 °C 템퍼링 시편에서는 준벽개(quasi-cleavage)와 입계(intergranular) 형태의 파면을 나타내었다. 준벽개 파괴 양상은 HELP 이론에 의해 전위의 이동성이 증가되어 (110) 방향과 같은 특정면을 따라 균열이 전파됨으로써 나타난다[19]. 한편 입계 파괴 양상은 hydrogen-enhanced decohesion (HEDE) 이론에 의해 구오스테나이트 결정립계에 트랩된 수소가 철 원자의 원자간 결합력을 약화시킴으로써 인장 시험 시 생성된 균열이 경계를 따라 전파하여 나타난 것으로 볼 수 있다[20]. 일반적으로 템퍼드 마르텐사이트강에서 수소가 구오스테나이트 결정립계에 과도하게 집적되

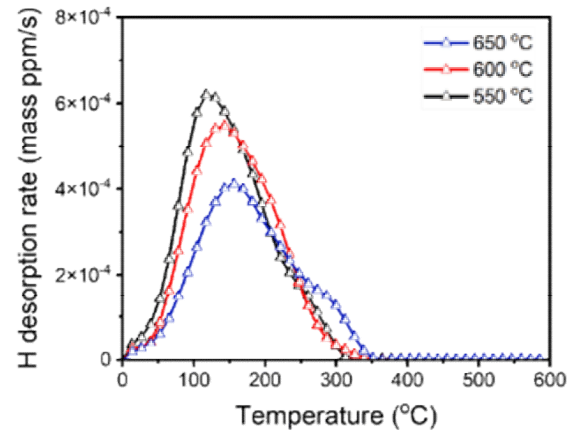


Fig. 6 Hydrogen desorption curves at the heating rate 100 °C/h of the Cr-Mo low alloy steels tempered at the temperature of 550 °C, 600 °C, and 650 °C.

면 결정립계를 따라 배향된 필름 형태의 탄화물이 균열의 개시점으로 작용할 수 있다고 알려져 있다 [21]. 이러한 파면 결과는 조기 파단이 발생한 Fig. 4(a) 인장 곡선과 일치하는 경향을 보인다. 반면 650 °C 템퍼링 시편에서는 준벽개 파괴와 미소 공동(microvoid)의 생성과 합체에 의해 형성된 딴플을 포함한 연성파괴 형태의 파면을 나타내었다.

템퍼링 온도에 따른 수소취화 거동을 평가하기 위해 수소 열탈착 거동을 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 300 °C 이하의 저온 피크는 수소취성에 직접적인 영향을 미치는 확산성 수소로

볼 수 있는데, 전위 및 공공에 트랩된 수소가 이에 해당한다[22, 23]. 템퍼링 온도가 증가함에 따라 수소의 가역적 트랩 사이트인 전위 및 공공의 양이 감소하여 확산성 수소 함량이 감소하였다. 650 °C 템퍼링 시편은 300 °C 부근에서 피크가 나타났는데, 이는 일반적으로 템퍼링 온도가 증가함에 따라 상대적으로 많은 양의 탄화물들이 석출되었기 때문으로 판단된다[14].

4. 결론

본 연구에서는 다양한 템퍼링 온도에서 열처리된 Cr-Mo계 저합금강의 수소취화 거동을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 템퍼링된 강재들은 모두 마르텐사이트 조직에 탄화물이 분포된 미세조직을 나타내었는데, 템퍼링 온도 증가에 따라 필름형/침상형의 탄화물에서 구형의 탄화물로 석출 거동이 변화하였고 전위밀도가 감소하였다.

(2) 수소취성 시험 결과 템퍼링 온도가 높아짐에 따라 수소/일반 상대단면적감소율 및 수소/일반 상대노치인장강도가 증가하였다. 이는 템퍼링 온도가 높을수록 가역적 수소 트랩 사이트로 작용하는 전위 및 공공의 양이 감소하여 수소취성 저항성이 향상되기 때문이다.

(3) 전기화학적으로 수소 주입된 인장 시편에 대하여 저속변형률시험 후 파면 분석한 결과 550 °C 템퍼링 시편에서 준벽개 파괴와 입계 파괴 양상이 나타나지만, 650 °C 템퍼링 시편에서는 준벽개 파괴와 덤플을 포함한 연성 파괴 양상이 관찰되었다.

(4) 열탈착 거동 분석 결과 템퍼링 온도 증가에 따라 가역적 수소 트랩 사이트로 작용하는 전위 및 공공의 양이 감소함으로써 확산성 수소 함량이 감소하였다.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the Technology Innovation Program (Grant No. 20015945) funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE) and by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF-2022R1A2C2004834).

REFERENCES

- [1] S. G. Kim, J. Y. Kim, H. C. Sin and B. Hwang, 2022, Effect of Cr and Mo Contents on Hydrogen Embrittlement of Tempered Martensitic Steels, *Korean J. Mater. Res.*, Vol. 32, No. 11, pp. 466~473. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2022.32.11.466>
- [2] T. T. Nguyen, H. M. Heo, J. Park, S. H. Nahm and U. B. Beak, 2021, Damage assessment and mechanical performance of Cr-Mo steel used in hydrogen storage vessels, *Eng. Fail. Anal.*, Vol. 120, 105031. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.105031>
- [3] H. C. Shin, S. G. Kim, J. Y. Kim and B. Hwang, 2023, Influence of Specimen Geometry and Notch on Hydrogen Embrittlement Resistance of SA372 Steel for Pressure Vessel, *Korean J. Mater. Res.*, Vol. 33, No. 7, pp. 302~308. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2023.33.7.302>
- [4] R. Shi, L. Chen, Z. Wang, X. S. Yang, L. Qiao and X. Pang, 2021, Quantitative investigation on deep hydrogen trapping in tempered martensitic steel, *J. Alloys Compd.*, Vol. 854, 157218. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157218>
- [5] H. K. Birnbaum and P. Sofronis, 1994, Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 176, No. 1, pp. 191~202. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- [6] Y. Liang, P. Sofronis and N. Aravas, 2003, On the effect of hydrogen on plastic instabilities in metals, *Acta Mater.*, Vol. 51, No. 9, pp. 2717~2730. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00081-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00081-8)
- [7] Y. Jagodzinski, H. Hanninen, O. Tarasenko, and S. Smuk, 2000, Interaction of hydrogen with dislocation pile-ups and hydrogen induced softening of pure iron, *Scr. Mater.*, Vol. 43, No. 3, pp. 245~251. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00398-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00398-5)
- [8] J. W. Jo, J. N. Kim and C. S. Lee, 2022, Increasing the resistance to hydrogen embrittlement in martensitic steel by partial phase transformation and tempering, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 856, 143960. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143960>
- [9] H. J. Seo, J. N. Kim, J. W. Jo and C. S. Lee, 2021,

- Effect of tempering duration on hydrogen embrittlement of vanadium-added tempered martensitic steel, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 46, No. 37, pp. 19670~19681.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.109>
- [10] X. Wang, C. Liu, Y. Qin, Y. Li, Z. Yang, X. Long, M. Wang and F. Zhang, 2022, Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of nanostructured bainitic steel, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 832, 142357.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142357>
- [11] A. Saastamoinen, A. Kaijalainen, J. Heikkala, D. Porter and P. Suikkanen, 2018, The effect of tempering temperature on microstructure, mechanical properties and bendability of direct-quenched low-alloy strip steel, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 730, pp. 284~294. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.014>
- [12] M. F. Yan, Y. Q. Wu and R. L. Liu, 2013, Grain and grain boundary characters in surface layer of untreated and plasma nitrocarburized 18Ni maraging steel with nanocrystalline structure, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 273, pp. 520~526.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.073>
- [13] S. H. Kim, J. H. Lee, C. S. Lee, J. H. Yoon, and S. H. Park, 2019, Dynamic deformation behavior and microstructural evolution during high-speed rolling of Mg alloy having non-basal texture, *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol 35, No. 4, pp. 473~482.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.010>
- [14] S. G. Kim, J. Y. Kim and B. Hwang, 2023, Effect of Tempering Temperature on Hydrogen Embrittlement of SCM440 Tempered Martensitic Steel, *Materials*, Vol. 16, 5709. <https://doi.org/10.3390/ma16165709>
- [15] H. Irfan, Mohamed Racik K and S. Anand, 2018, Microstructural evaluation of CoAl₂O₄ nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods, *J. Asian Ceram. Soc.*, Vol. 6, No. 1, pp. 54~62.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1439606>
- [16] H. Yang, H. Zhang, C. Liu, C. Wang, X. Fan, Y. F. Cheng and Y. Li, 2024, Effects of defect on the hydrogen embrittlement behavior of X80 pipeline steel in hydrogen-blended natural gas environments, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 58, pp. 158~173.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.107>
- [17] M. A. Stopher, P. Lang, E. Kozeschnik and P. E. J. R. Castillo, 2016, Modelling hydrogen migration and trapping in steels, *Mater. Des.*, Vol. 106, pp. 205~215.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.051>
- [18] Z. Wang, B. Kan, J. Xu and Jinxu Li, 2020, The Effect of Second Tempering on Hydrogen Embrittlement of Ultra-High-Strength Steel, *MMTA*, Vol. 51, pp. 2811~2821.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05749-6>
- [19] L. Cho, P. E. Bradley, D. S. Lauria, M. L. Martin, M. J. Connolly, J. T. Benzing, E. J. Seo, K. O. Findley, J. G. Speer and A. J. Slifka, 2021, Characteristics and mechanisms of hydrogen-induced quasi-cleavage fracture of lath martensitic steel, *Acta Mater.*, Vol. 206, 116635.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116635>
- [20] A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis and Ian M. Robertson, 2012, The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel, *Acta Mater.*, Vol. 60, No. 13, pp. 5182~5189.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.040>
- [21] J. S. Kim, Y. H. Lee, D. L. Lee, K. T. Park, and C. S. Lee, 2009, Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 505, No. 1, pp. 105~110.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.040>
- [22] P. Gong, A. Turk, J. Nutter, F. Yu, B. Wynne, P. R. D. Castillo and W. M. Rainforth, 2022, Hydrogen embrittlement mechanisms in advanced high strength steel, *Acta Mater.*, Vol. 223, 117488.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117488>
- [23] M. Kaneko, T. Doshida and K. Takai, 2016, Changes in mechanical properties following cyclic prestressing of martensitic steel containing vanadium carbide in presence of nondiffusible hydrogen, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 674, pp. 375~383.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.012>