



자동차 박강판용 고강도 DP강 표면층의 수소거동

박재우 · *강계명

서울과학기술대학교 신소재공학과

(2010년 11월 1일 접수, 2010년 12월 27일 수정, 2010년 12월 27일 채택)

The Hydrogen Behavior of Surface Layers of High Strength DP Thin Sheet Steels for Automobile

Jae Woo Park · *Kae Myung Kang

**Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul, 139-743, Korea*

(Received 1. November. 2010, Revised 27. December. 2010, Accepted 27. December. 2010)

요 약

자원 부족과 환경규제의 강화에 따라 자동차 강판재의 고강도화와 박강판화가 주요 이슈로 대두되고 있다. 그러나 고강도 강판재 사용에 있어 수소취성은 기계적 성질 저하의 문제가 되고 있다. 본 연구에서는 개발중인 590MPa급 DP강을 대상으로 조성 및 조직특성에 따른 표면층에서의 수소의 거동에 대해 연구하였다. 수소주입은 음극전기분해법을 이용하여 강제 주입시켰고, 수소주입조건에 따른 수소주입량과 표면층 조직관찰 및 미소경도시험 결과의 관계로부터 표면층의 수소거동을 평가하였다.

Abstract - According to the lack of resources and the stringency of environmental regulations, a study of the high strength thin plate sheet steels for automobile have been become an important issue for automobile industry. However, the problem of hydrogen embrittlement of high strength sheet steels was concerned with the degradation of mechanical properties. Therefore, we studied the hydrogen behavior of surface layers of 590MPa DP sheet steels on development using by relationship the microstructure of subsurface and the distribution of micro hardnesses. Hydrogen was charged into the specimens using by the cathodic electrolytic method. The behaviors of under surface layers were investigated by the observation of microstructures and the micro vickers hardness test with the amount of hydrogen charging with hydrogen charging conditions.

Key words : hydrogen embrittlement, DP sheet steels, cathodic electrolytic method

1. 서 론

최근 차체 경량화를 위한 자동차 강판재의 박강판화에 따른 고강도화는 화석연료 고갈에 따른 에너지 자원의 부족과 CO₂ 저감 등의 환경규제 강화에 따라 그 중요성이 한층 부각되고 있다. 이들 박강판재가 고강도화됨에 따라 수소취성(Hydrogen embrittlement)에 기인한 사용 강판재의 life time이 감소되는 것이 문제점으로 지적되고 있다[1-3].

즉 외부에 노출된 강판재의 경우, 강판재 표면을 통해 침투한 수소가 미소균열 생성 site로 작용하여, 이들 미소균열이 성장, 전파하여 결국은 파괴로 나타나기 때문이다. 이와같은 수소취성파괴현상은 강판재의 조직특성과 사용환경 등에 그 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[4,5].

개발중인 고강도 박강판재는 조직제어에 의한 이상조직강(Dual Phase steel, 이하 DP강)으로서, 이들 DP강의 경우, 마르텐사이트가 고강도 강판재의 주요 강화기구이다. 그러나 BCT 구조인 마르텐사이트 조직은 수소를 고용하는 조직적 특성에 따라,

*주저자:littbird@snut.ac.kr

수소에 의한 취성과파괴의 원인이 되고 있다. 이에 고강도 DP강판재의 주요문제인 수소취성의 문제는 마르텐사이트의 조직분율과 수소주입량 및 수소침투에 따른 표면층의 조직적 취성이 주요 연구의 대상이다[6-9].

본 연구에서는 자동차용 고강도 박강판재로 개발중인 590MPa급 DP강의 마르텐사이트 조직분율에 따른 수소주입 표면층의 수소취성현상을 연구하였다. 이를 위하여 화학적 조성이 각기 다른 590MPa급 DP강재를 본 연구의 시료강으로 하여, 각각의 시료강에 전기화학적 방법으로 수소를 강제 주입시켰다. 주입된 시료강의 주입조건에 따라 수소주입량을 측정하였고, 수소주입량과 강재 표면층, 표면하 subsurface zone에 관한 수소취성의 기초적 연구로서, 미세경도의 변화를 조사하였다. 또한 표면층하의 수소침투깊이를 수소주입에 기인한 미세경도변화와 이들 subsurface zone의 미세조직과의 관계를 수소에 의한 지연파괴의 기반 연구를 하고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

2.1. 시험편 준비

본 연구에 사용된 시료강은 자동차용 고강도 박강판재로 개발중인 590MPa급 DP강재로서, Table 1과 같은 조성의 시료강을 Fig. 1에 나타낸 바와

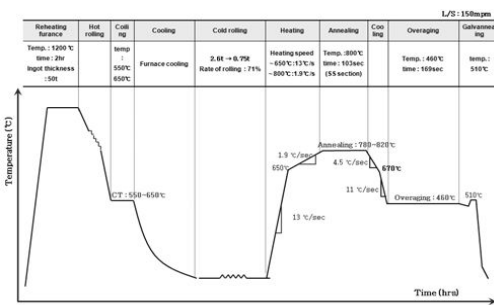


Fig. 1. Manufacturing process of DP sheet steels.

Table 1. The chemical compositions of DP sheet steels.

	Chemical compositions (wt.%)								
	C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	B(ppm)	F
No.1	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	-	-	bal.
No.2	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	-	bal.
No.3	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	0.3	0.2	-	bal.
No.4	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	10	bal.
No.5	0.06	0.03	2.0	0.01	0.3	-	0.2	-	bal.

같이 열처리 공정에 따라 본 연구의 시험편인 5종의 DP강을 제작하여 수소주입용 시험편으로 사용하였다.

수소주입전 시험편 DP강판재의 오스테나이트 부피분율을 측정하여 조직분태에 따른 마르텐사이트 조직분율을 확인하였다. 이때 부피분율의 측정은 Theta사의 transformation dilatometer를 사용하여 선펡창 곡선 분석(dilatometric analysis)으로 정량 분석하였다. 이때 오스테나이트 부피분율은 800°C 변태전 오스테나이트 부피분율로 있다.

2.2. 수소 charging 실험

5종의 DP강 시험체에 수소주입량의 정량적 평가를 위해, 시험편에 수소를 강제 주입시키고자 하였다. 이때 수소주입용 시험편은 10 mm × 15 mm의 크기로 절단하고, 상부 5mm는 전극으로 사용하기 위하여 테프론테이프로 차단 후, 수소주입면은 10×10(mm)을 본 실험의 수소주입시험편으로 사용하였다. 수소의 주입은 전기화학적 방법인 음극전기분해법(cathodic electrolytic method)을 이용하였다. 주입조건은 전류밀도 150 mA/cm²와 200 mA/cm²의 조건하에서 각각 5시간, 10시간, 50시간, 100시간의 주입시간으로 수소를 강제 주입하였다. 이들 수소주입조건을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2는 본 실험에 적용된 수소주입 실험장치로서, 그림에서 볼 수 있듯이 전해질은 0.5 몰농도의 황산 수용액(0.5 mol H₂SO₄)을 사용하였고, 음극으로 DP강 시험편, 양극으로는 반응 촉매재인 백금망(Pt)을 사용하여, 포화칼로멜 기준전극으로 그 전위차를 본 실험에 적용하였다. 모든 시험편의 표면적은 일정 표면적인 10×10mm를 제외한 부분은 테프론 테이프와 에나멜 페인트로 피복·절연시켰다. 또한 전류밀도와 전압은 EGANDG사의 Potentiostat/Galvanostat Model 263A장치를 사용하여 수소주입 실험시 일정전류 조건이 부여되도록 하였고, 사용된 Corrosion cell kit은 Princeton Applied Research사의 초차장치를 사용하였다.

수소주입량 측정은 수소 주입된 각각의 시험편

Table 2. The experimental conditions for hydrogen charging.

Experimental conditions	
Electrolyte	0.5 mol H ₂ SO ₄
Temperature	room temperature
Current density (mA/cm ²)	150
	200
Time(hrs)	5
	10
	50
	100

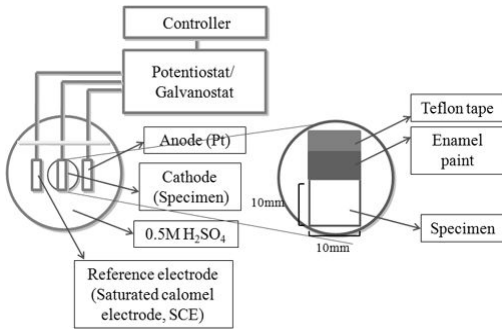


Fig. 2. The experimental diagram for hydrogen charging.

의 표면을 물로 세척한 다음 건조시켜, 각 시험편의 중심과 가장자리를 분석부위로 수소 정량분석에 사용하였다. 수소정량분석은 각 부위를 3×3(mm)로 절단하여, Leco사의 RH 600 hydrogen determinator를 이용하여 정량분석하였고, 각 부위의 평균값을 본 실험의 수소주입량으로 결정하였다.

2.3. 미소경도 측정 및 조직관찰

각각의 수소주입조건에 따른 표면하 subsurface zone의 수소침투깊이를 평가하기 위하여 미소경도와 현미경 조직관찰을 하였다. 먼저 미소경도측정은 각각의 수소주입된 시험편 단면의 미소경도를 측정하였다. 이를 위하여 연마지 #1500 까지 연마시킨 수소주입시험편을 3% 나이탈로 에칭시킨 후, Future-Tech 사의 FM-700 마이크로 비커스 경도기를 사용하여 배율 ×1000배, 하중 25gf, 부하시간 15sec의 조건하에서 DP강 표면하 subsurface zone의 단면깊

이에 따라 60μm 간격으로 하여 미소경도를 시험하였다. 현미경 관찰은 Olympus사 GX41 광학현미경과 JEOL사 JSM-6400 주사전자현미경(SEM)으로 각각의 시험편의 조직을 관찰·조사하였다. 또한 미소경도시험편 각각의 시험편의 단면깊이에 대한 수소침투깊이를 광학현미경으로 단면을 관찰하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1. DP강 조직관찰

수소주입실험에 사용된 5종 시험편의 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰한 조직사진을 Fig. 3에 나타내었다. 광학사진에서 흰부분은 페라이트 상이며, 검은 부분은 마르텐사이트 조직의 전형적 DP조직을 알 수 있었다. 이들 각 시료강의 DP조직분율은 변태전 오스테나이트 부피분율과 동일 부피분율로 구성됨을 알 수 있었다. 이때 변태전 오스테나이트 부피분율을 Table 3에 나타내었다. 5번 시료강의 경우, 오스테나이트 부피분율은 50%로 가장 컸으며, 1번 시료강이 35%로 가장 작았다. 이를 광학 조직 사진인 Fig. 3의 (a)에서 볼 수 있듯이, No. 1에서 No. 5로 갈수록 검은색의 마르텐사이트 조직이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이를 SEM으로 관찰한 사진(b)의 경우, 명확한 마르텐사이트 조직특성을 볼 수 있었으나, 1번 시료강 조직에 비하여 5번 시료강으로 갈수록 과상형태의 고루 분포된 조직형태로 조사되었다.

3.2. 수소 주입량 측정

전류밀도 150mA/cm² 조건하에서 각각의 수소주입시간에 따른 수소주입량의 변화를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 오스테나이트 부피분율의 변화에 따라 수소주입량이 다르게 조사되었고, 주입시간의 증가는 전 시험편 모두에서 수소주입량의 증가로 나타났다. 또한 수소주입량은 150mA/cm² 전류밀도에서 50시간부터 포화상태인 것으로 조사되었다. 이에 200mA/cm²의 수소주입시간을 50시간으로 정하여 포화수소주입량을 분석하여 이들 결과를 Table 3에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 수소주입량은 150mA/cm²의 경우 56μm~ 74μm, 200mA/cm²의 경우 59μm~ 70μm로 분석·조사되었다. 따라서 수소주입량은 전류밀도의 영향보다는 수소주입시간에 의존하며, 그 주입량도 포화단계가 있음을 관찰할 수 있었다.

한편 마르텐사이트 부피분율인 오스테나이트부피분율이 증가할수록 수소주입량은 1번 시험편의 56μm에서 5번 시험편 74μm로 증가하는 것을 알 수

Table 3. Austenite volume fractions of DP sheet steels before hydrogen charging.(at 800℃)

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Austenite volume fractions (vol.%)	35	48	46	49	50

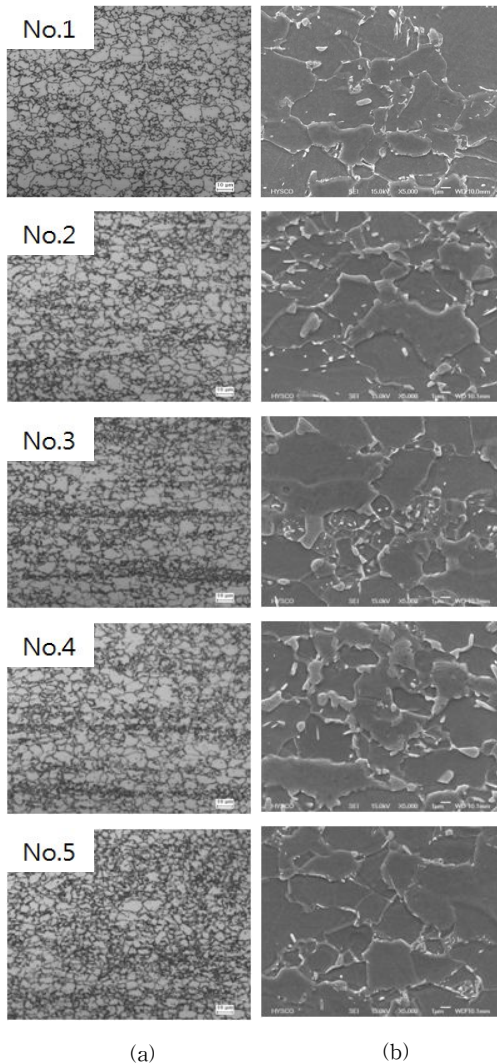


Fig. 3. (a) Optical and (b) SEM Micrographs of DP sheet steels.

Table 4. Hydrogen amount of specimens with charging conditions.(µg/g)

Charging condition (mA/cm ² -hrs)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
200 - 50	68	66	68	59	70

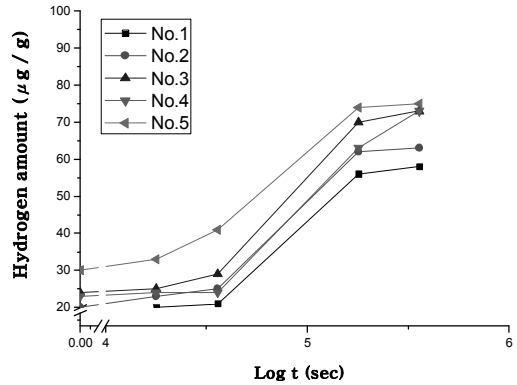


Fig. 4. The hydrogen amounts charged in 150mA/cm² specimens with holding times.

있었다. 즉 마르텐사이트 부피분율이 클수록 강제로 주입되는 수소의 양은 증가한 것으로 나타났다. 이는 DP강재에 주입된 수소는 표면층으로부터 조직내로 침투하여 체심정방구조(body-centered tetragonal; BCT)인 마르텐사이트 수소확산 사이트인 침입형자리로 수소가 확산되기 때문이다. Morris 등도 DP강 연구에서 마르텐사이트변태시 마르텐사이트 내로 수소가 확산되어 trapping된 것으로 연구보고하고 있다[10-12]. 더욱이 수소의 포화상태에 관한 본 연구의 결과는 Murakami 등이 제시한 수소농도와 확산계수와의 관계에 관한 연구내용과도 합치되는 것을 알 수 있었다[13,14].

3.3. 표면하 subsurface zone의 경도시험

수소주입 시험편의 표면층 깊이의 미소경도의 변화를 조사하고자, 수소주입량분석에서 중간값을 갖는 오스테나이트 46%인 3번 시험편을 대상으로 주입시간별 표면층하 subsurface zone의 미소경도 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 주입시간이 5시간, 10시간, 25시간, 50시간으로 길어짐에 따라 시험편의 표면경도는 197 Hv에서 220 Hv로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 주입시간의 증가가 수소주입량의 증가로 나타난 앞서 Fig. 4의 결과와

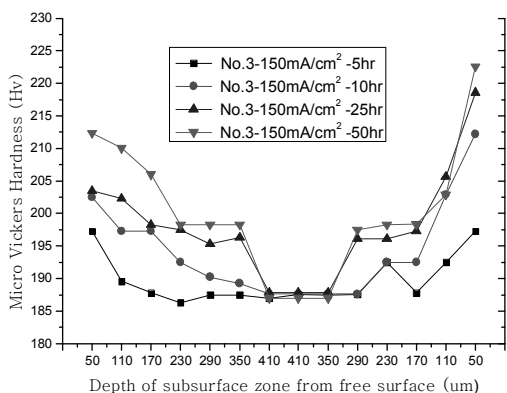


Fig. 5. The distribution of Micro-Vickers hardnesses with the depth of surface of the hydrogen charged No. 3 specimens.

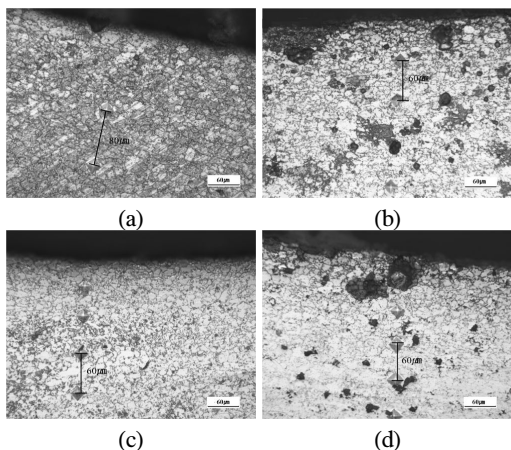


Fig. 6. Optical micrographs of transverse section under the 150mA/cm² with charging time -(a) 5hrs, (b) 10hrs, (c) 25hrs, (d) 50hrs charging condition. No.3 specimen (×200)

일치하는 것으로서, 수소주입과 함께 표면하 subsurface zone이 경화되는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 수소주입은 수소취성을 야기시켜 고강도 박강판재의 수명을 단축시키는 지연파괴의 원인으로 생각할 수 있다.

한편 주입시간에 대한 표면하 subsurface zone의 광학현미경 사진을 Fig 6에 나타내었다. 그림에는 앞서 미세경도의 압흔자를 볼 수 있으며, 이들 결과로서 표면경화층, 취화된 표면층의 깊이를 평가할 수 있는 것으로 생각된다. subsurface zone의 미세경

도분포 측정결과와 미세조직 관찰결과로부터, 수소주입에 의해 조직내로 수소가 침투·확산되어 취화된 깊이까지를 수소침투깊이로 판단하였다. 3번 시험편의 경우에서 수소침투깊이는 주입시간의 변화에 따라 170μm, 350μm 로 조사되었다. 이는 주입시간의 증가가 수소주입량의 증가로 나타나 조직내 침투깊이를 증가시키며, 일정시간까지 수소가 증가하다가 포화단계를 보이는 것으로 생각할 수 있겠다.

V. 결 론

본 연구에서는 590MPa급 DP강재의 수소주입조건에 대한 수소주입량과 미세경도분포 분석 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 수소주입량은 주입시간의 증가와 오스테나이트조직의 부피분율의 변화 및 전류밀도와 상관관계를 가지는 것으로 조사되었다. 본 실험의 경우, 전류밀도 보다는 주입시간이 수소주입량에 주요 인자임을 확인할 수 있었다. 50시간의 주입조건에서 수소주입량은 주입시간에 따라 56μg/g부터 74μg/g까지로 조사되었다. 또한 DP강의 오스테나이트 부피분율 증가는 수소주입량의 증가로 나타나는 선형적 관계로 조사되었다. 이는 마르텐사이트 부피분율의 변화에 기인한, 마르텐사이트 조직이 수소를 저장하는 주요 상임을 알 수 있었다. 표면층 깊이에 따른 미세경도분포 결과는 수소주입조건과 수소침투깊이와 상관관계를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Maroef, D. L. Olson, M.Eberhart and G.R.Edwards, Int. Mat. Reviews, 47, 191 (2002)
- [2] J. Watanabe, T. Takai, M. Nagumom and Tetsu-to-Hagané., 82, 947 (1996)
- [3] Hagiwara. N., "Variation of the fracture toughness of a high strength pipeline steel under cathodic protection.", Corrosion, Vol. 57, No. 8, 721-729 (2001)
- [4] H. Matsumoto, F. Nakassato, N. Kiratomi, T. Kushida and T. Tsumura, CAMP-ISIJ, 7, 1602 (1994)
- [5] D. P. Dantovich and S. Floreen, Metall. Trans., 4A, 2627 (1973)
- [6] A.R. Troiano, ASM Trans., 52, 54 (1960)
- [7] H.K. Birnbaum and P. Sofronis, Mater. Sci. Eng.,

- A176, 191 (1994).
- [8] I. Maroef, D. Olson, M.Eberhart and G.R.Edwards, *Int. Mat. Reviews*, 47, 191 (2002)
- [9] 박재우, 최중운, 강계명, 한국재료학회 추계학술대회 초록집, 133 (2009)
- [10] R. A. Kot, J. W. Morris, "Structure and properties of dual-phase steels", *The Metallurgical Society of AIME*, pp. 40~61. (1979)
- [11] G. R. Speich, "Fundamentals of Dual Phase Steels", R. A. Kot and B. L. Brahmfitt (Ed), *Metallurgical Society of AIME.*, New York, 3 (1981)
- [12] H. Matsumoto, F. Nakassato, N. Kiratomi, T. Kushida and T. Tsumura, *CAMP-ISIJ*, 7, 1602 (1994)
- [13] Kota Murakami, Nobuaki Yabe, *ASME.*, 6, 563 (2006)
- [14] Valentini, R. and Solina, A. *Mat. Sci. Eng.*, 10, 914. (1994)