수소주입시킨 DP박강판의 SP시험과 수소취성 관계 해석

박재우 · *강계명*

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과,

*서울과학기술대학교 신소재공학과

(2014년 1월 9일 접수, 2014년 2월 24일 수정, 2014년 2월 24일 채택)

Analysis of Correlation between the Hydrogen Embrittlement and the Small Punch Test for Hydrogen-charged Dual Phase Steels

Jae-Woo Park · *Kae-Myung Kang*

Dept. of New Energy Engineering, Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology, Seoul, 139-743, Korea

**Dept. of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul, 139-743, Korea*

(Received January 9, 2013; Revised February 24, 2014; Accepted February 24, 2014)

요약

고강도 DP강의 수소취성 거동을 소형편치시험을 통해 평가하였다. 이를 위해 첨가원소가 각기 다른 3종의 DP 강 시험편에 전기화학적 방법으로 수소를 강제 주입시켰다. 수소주입 후, 수소주입량을 측정하였다. 수소주입량은 마르텐사이트 부피분율에 크게 의존하는 것으로 조사되었다. 전류밀도 150, 200mA/cm² 조건에서 25시간이 포화상태에 도달하는 수소주입조건으로 나타났다. SP시험 후 SP에너지와 SP bulb 형상을 비교한 결과, 수소주입량의 증가에 따라 SP에너지와 SP bulb 높이가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 SP bulb 파단면에서는 뚜렷한 facet와 층상형태의 벽개 파단면이 관찰되어 수소취성화를 관찰할 수 있었다.

Abstract - Small punch(SP) tests were performed on high strength Dual Phase(DP) steels in order to evaluate the behavior of hydrogen embrittlement. For this purpose, three different kinds of DP steel specimens were charged with hydrogen by electrochemical hydrogen charging experiment. After charging with hydrogen, the amount of charged hydrogen was measured. The measurement results showed that amounts of charged hydrogen were largely dependent on the martensite volume fraction of DP steel. The hydrogen charging time of 25 hrs with current densities of 150 and 200 mA/cm² was investigated as saturation condition with hydrogen. The analysis results on the SP energy and height of SP bulbs after SP tests showed that those were decreased as the amount of charged hydrogen increased. Fractographs of SP bulbs were observed a brittle fracture mixed with quasi-cleavage fractures, layered structures and clear facets.

Key words : SP test, hydrogen embrittlement, SP energy, SP bulb

[†]Corresponding author: littbird@seoultech.ac.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

최근 고연비와 차량안정성을 위한 고강도 강재의 적용 파트가 증가함에 따라 고강도 강재의 제조과정 및 사용환경에서 야기될 수 있는 수소화산에 의한 기계적 물성저하, 즉 수소취성 문제에 대한 우려가 커지고 있다. 특히 고강도 강재의 경우, 수소취성 문제는 적은 양의 수소에도 민감하게 반응하여 제품의 성능 열화와 안전성에 크게 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[1-3].

고강도 강재의 수소취성현상은 외부로부터 침입된 수소가 강재 내 공공, 전위 및 상경계 등의 결함 부위 또는 탄화물, 개재물 등에 집적되고, 부가되는 하중에 의해 이들 부위로 응력이 집중되면서 균열의 생성과 성장으로 결국에는 파괴에 이르게 된다[4,5]. 더욱이 열악한 사용 조건과 강재의 경량화 추세는 고강도 강재의 수소취성 발생을 가속시키게 된다. 그러므로 강재의 수소취성 연구와 병행하여 수소취성의 원인 규명은 고강도 강재 개발의 주요 연구의 대상으로 있다.

그러나 수소취성 특성 연구는 수소주입과 수소주입량의 분석 및 수소주입된 시험편의 기계적 성질에 대한 평가의 어려움은 물론이거니와 이들의 상관관계 연구의 비선형적 결과로 수소취성 연구는 현재까지도 현상학적 연구에 머물고 있다. 특히 다상조직으로 구성된 복합조직강에서의 조직구성에 따른 수소거동해석은 소수의 연구자들에 의해 연구되고 있는 것으로 저자는 알고 있다. 앞서 저자들은 고강도 박강판재의 수소취성 연구에서 수소주입량과 수소주입조건과의 상관관계, 수소주입된 고강도강의 기계적 물성평가 및 소형편치시험의 적용 등 고강도강판재의 수소취성에 대한 다양한 연구결과를 발표한 바 있다[6-12]. 최근 논문에서는 수소주입시킨 고강도 DP강 시험편에 소형편치(Small Punch, SP)시험 후 생성된 bulb의 직경과 변형높이를 비교하여 재료 내부로 주입된 수소가 파괴양상에 미치는 영향을 분석, 평가하였다[12].

본 연구에서는 DP강의 미세조직에 따른 수소취성 특성과 SP bulb의 높이변화와 bulb 형상 및 균열 관찰을 통하여 수소침투에 의한 재료의 수소취성거동을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 고강도 DP강 시험편에 전기화학적 방법으로 수소를 강재 주입시킨 후, 수소주입량 측정과 조직구성을 비교분석하였다. 또한 SP시험을 후, 수소주입량에 따른 SP에너지를 조사하여, SP시험에 의해 생성된 bulb의 높이변화 및 균열 형상과의 상관관계를 비교, 조사하였다.

II. 실험 방법

본 연구에 사용된 시험편은 자동차 외판재용 590 MPa급 DP(Dual Phase)강을 시험재료로 수소취성평가 시험하였다. 실험에 사용된 DP강의 화학적 조성 및 기계적 성질을 Table 1에 나타내었다. 각각의 DP강 판재는 워터젯 커팅을 이용하여 $10 \times 10 \times 1(t)$ mm의 크기로 절단하였고, 이를 절단면과 표면을 연마지로 연마하여 0.5 mm의 두께를 갖는 수소주입용 시험편으로 준비하였다.

수소주입은 제작된 시험편에 Fig. 1에 나타난 바와 같은 방법으로 수소를 강재 주입시켰다. 이때 수

Fig. 1. A schematic diagram of hydrogen charging method

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of DP steels.

Specimens	Chemical compositions (wt.%)								Mechanical properties		
	C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	B (ppm)	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	EL. (%)
DP1	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	-	563	323	30
DP2	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	0.3	0.2	-	603	376	26.9
DP3	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	10	624	405	27.1

Fig. 2. A schematic diagram of SP testing apparatus

Fig. 3. A drawing of the measurement of bulb shape and height after SP tests

소주입 실험장치는 3전극 셀로 구성되었으며, 음극에는 시험편을 테프론 테이프로 고정시키고, 양극에는 백금(Pt)와이어를 연결하였다. 기준전극은 Ag/AgCl 기준전극을 사용하여 일정전류가 유지될 수 있도록 하였다. 플라스크 내 전해질은 0.5M의 황산수용액을 사용하였고, 3전극 셀과 함께 Potentiostat/Galvanostat으로 수소주입시간과 전류밀도를 설정하여 상온에서 수소주입시켰다.

수소주입에 따른 수소취성화 정도를 평가하기 위하여 SP시험은 Fig. 2와 같은 장치로 상온분위기 하에서 SP 시험하였다. SP시험은 상부 die와 하부 die 사이에 위치시킨 시험편 위에 $\Phi 24$ mm의 강구를 시험편의 중앙에 위치하도록 하여 die를 만능인장시험기에 연결한 후, 0.5 mm/min의 일정 부하속도로 펀치하중(punch load)을 가하여 시험하였다. SP시험은 SP시험에 부과된 펀치하중을 시험편의 변위와 함께 하중-변위를 측정하여 최대하중점을 지난 직후 SP시험을 종료하였다. SP시험 후 변위-하중곡선에서의 최대하중점까지의 면적을 SP에너지로 구하였다.

SP시험 후, bulb의 변형거동을 평가하기 위하여 SP시험에 의해 생성된 bulb 형상과 그 변화를 실체현미경을 사용하여 Fig. 3과 같이 bulb의 직경과 높이를 관찰, 조사하였다. 즉, 수소주입량에 따른 각 SP시험편의 bulb형상과 bulb 높이변화로 측정하였고, 이때 bulb에 파단된 파단면상의 균열분포 및 파단면을 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL Ltd)으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 4는 수소주입시험 전 광학현미경으로 각 시험편의 미세조직을 관찰한 조직사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 ferrite의 기지상에 martensite가 분포한 전형적인 DP강 조직사진으로, 본 현미경 조직사진으로 검은 부분은 마르텐사이트 조직이고, 바탕은 페라이트 기지조직으로 구성되어 있다. 이에 현미경 사진 상의 검은 화소를 martensite pixel로 구분하여 martensite 부피분율을 측정하였다. 측정 결과, DP1 시험편의 martensite 부피분율은 3.9%, DP2 시험편은 9.8%, DP3 시험편은 11.2%로 조사되었다. 이는 DP3 시험편에 미량 첨가된 B의 영향과 DP2 시험편의 Cr 첨가에 따른 미세 카바이드 형성에 기인한 마르텐사이트 변태 구역의 확장에 따른 조직분율로 생각된다. 이에 관하여는 Chatterjee 등의 카바이드 형성원소의 첨가가 마르텐사이트 변태를 활성화시킨다는 연구결과에서도 이를 언급하고 있다[13]. 이들 미량원소 첨가의 영향은 DP강 내 마르텐사이트 조직 변태 및 기계적 성질 향상의 한 인자로 작용함을 알 수 있다.

한편 수소주입조건을 달리하여 수소주입시킨 3종의 DP강 시험편의 수소주입량을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 전류밀도 150 mA/cm^2 의 경우, 수소주입시간의 증가와 함께 DP1 시험편은 23 ppm에서 63 ppm으로, DP2 시

Fig. 4. The optical micrographs of (a) DP1, (b) DP2 and (c) DP3 specimen

Fig. 5. Charged hydrogen amounts in DP steel specimens as a function of charging time at a current density of (a) 150 mA/cm² and (b) 200 mA/cm²

시험편은 24 ppm에서 73 ppm으로, DP3 시험편에서는 25 ppm에서 73 ppm으로 각각 증가하는 것으로 조사되었다. 전류밀도 200 mA/cm²에서도 수소주입시간의 증가가 수소주입량의 증가로 나타났으며, 수소주입량은 각 시험편에서 주입시간 증가에 따라 22 ppm에서 65 ppm, 26 ppm에서 70 ppm, 27 ppm에서 74 ppm으로 조사되었다. 이들 수소주입조건에 따른 수소주입량 조사결과는 앞서 저자들의 연구 결과에서도 밝혔듯이[6], 수소주입시간의 증가와 전류밀도의 증가는 수소주입량의 증가로 나타나며, 더욱이 동일한 수소주입조건의 경우, 마르텐사이트 부피분율이 증가할수록 수소주입량이 증가한다는 연구내용과도 일치하는 결과로 나타났다. 본 실험의 수소주입시킨 시험편을 SP시험의 시험편으로 하여 SP시험 후 시험편에 형성되는 bulb 형상과 균열 및 그 파단면 관찰에 사용하였다.

SP시험에 의해 구해진 변위-하중 곡선의 아랫부분 면적을 적분하여 파괴에 필요한 에너지, E_{SP} 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 전류밀도 150 mA/cm²에서 SP에너지는 DP1 시험편의 경우, 수소주입 5시간에서 297 kgf-mm, 10 시간에서 253 kgf-mm, 25시간에서 180 kgf-mm, 50시간에서 186 kgf-mm로 감소되는 것을 알 수 있다. 이들 SP에너지 감소율은 5시간의 수소주입시킨 시험편에 비해 50시간의 경우 최대 37%의 SP에너지가 감소하는 것으로 조사되었다. DP2 시험편의 경우에서도 수소주입 5시간에서 338 kgf-mm, 50시간에서 206 kgf-mm로 최대 39%, DP3 시험편은 수소주입 5시간에서 378 kgf-mm, 50시간에서 231 kgf-mm로 최대 43%의 감소율로 각각 조사되었다.

또한 전류밀도 200 mA/cm²의 경우에서도 앞서 전류밀도 150 mA/cm²에서 DP강 시험편의 SP에너지

Fig. 6. The distribution of SP energy of DP specimens with H_2 charging times at a current density of (a) 150 mA/cm² and (b) 200 mA/cm²

Fig. 7. A changes of bulb height with H_2 charging time at a current density of (a) 150 mA/cm² and (b) 200 mA/cm²

지 분포결과와 유사한 결과로 나타났다. 이들 200 mA/cm²의 전류밀도로 수소주입된 DP강 시험편의 경우, SP에너지의 감소는 DP1, 2, 3 시험편에서 각각 40%, 40%, 42%로 조사되었다. 앞서의 DP강 조직 관찰 결과에서도 언급하였듯이 합금원소가 미량 첨가됨에 따라 DP2, 3 시험편에서 SP에너지 감소율이 큰 것으로 조사되었다. 이는 미량 첨가된 합금원소의 영향으로 생각되며, 마르텐사이트 변태 시 미량 합금원소에 기인한 카바이드 형성 또는 이들 미세 카바이드에 의한 마르텐사이트 변태핵으로의 적용 및 미세 카바이드가 변태 전 오스테나이트 입계에 편석된 결과로 생각된다. 이들 결과는 합금원소 첨가

에 의한 입계편석이 ferrite 결정립 성장을 방해함에 따라 미세 martensite 조직 변태의 증가와 이들 입계에 수소가 트랩 site로 작용되어 수소의 집적을 증가시켜 수소취성을 조장한다는 Marchetti와 Chatterjee의 연구결과에서도 이를 설명하고 있다[13,14].

SP시험 후 생성된 bulb의 높이를 측정하여, bulb 변형에 미치는 수소의 영향을 현상학적으로 평가하였다. bulb 높이 측정은 앞서 Fig. 3에 나타난 바와 같이 측면이 고정된 SP 시험편을 실체현미경으로 관찰하여 이의 높이를 측정하였다. 수소주입조건에 따른 각 시험편의 bulb 높이 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. bulb의 변형높이는 SP에너지 결과와 그

Fig. 8. SEM fractography of bulb fractal facets in DP2 specimen after SP tests at a current density of 150mA/cm² for (a) 5hrs, (b) 10hrs, (c) 25hrs and (d) 50hrs charging time

경향이 유사한 것을 알 수 있었다. 즉, 수소주입량이 증가함에 따라 bulb의 높이는 감소하는 경향으로 조사되었다. 본 연구에서는 포화수소주입량에 대한 언급을 하지 않았으나, 앞서 저자들의 수소주입량의 포화주입조건에서 논의한 바와 있듯이, 특히 수소포화상태로 평가되는 25시간의 수소주입시간 조건에서 bulb 높이 감소가 큰 것을 알 수 있었다. 즉, 전류밀도 150 mA/cm²의 경우 bulb 높이 감소율은 5시간 수소 주입한 시험편에 비하여 4.2%, 전류밀도 200 mA/cm²의 경우 4.8%의 감소로 그 감소율이 큰 것으로 나타났다. 이후 50시간 수소를 주입한 시험편의 경우, 두 전류밀도조건의 bulb 시험편 높이변화는 동등내지는 다소 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 앞서 저자들이 제시한 포화수소 주입량의 시험결과와도 유사한 경향을 보이는 것임을 고려할 때, SP시험 후 bulb 파단높이 평가로도 수소포화 정도의 평가가 가능하며, 나아가서는 수소취성의 최대 기준점으로 작용할 것으로 생각된다. 향후 이의 정량적, 정성적 연구가 요구되는 것으로 저자들은 판단한다.

Fig. 8과 9는 각각의 수소주입조건에 따라 수소주

입시킨 3종의 DP2 시험편의 소형편치시험에 의해 생성된 bulb 표면상의 파단부위를 SEM으로 관찰한 파단면 사진이다. Fig. 8은 150mA/cm² 전류밀도 조건에서의 수소주입시간에 따른 DP강 시험편의 SP 시험 후 bulb 표면에 bulging된 파단면을 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 수소주입시간이 5시간에서 50시간까지 증가함에 따라 bulging된 파단 폭은 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 5시간 수소주입한 경우 dimple이 방향성이 부여된 facet 형태로 파단이 일어남을 관찰할 수 있다. 수소주입시간이 25시간으로 증가할수록 cleavage facet 형태를 가지며 facet이 다소 증가한 형태로 관찰되었다. 50시간 수소주입한 시험편의 파단면은 전 파면이 facet의 층을 지며 파단된 형태로 facet별 주입수소량 증가에 따른 층상구조의 파면현상으로 조사되었다. 앞서 광학현미경 조직과의 facet 크기 대비는 bulb bulging에 의한 파면으로 그 연관성 판단은 어려웠으나, facet 크기와 마르텐사이트 조직구성과 관계가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 200mA/cm²의 전류밀도와 25시간의 수

Fig. 9. SEM fractography of bulb fractal facets in (a) DP1, (b) DP2, (c) DP3 specimen after SP tests at a current density of 200mA/cm² for 5hrs charging time.

소주입조건 하에서 수소주입시킨 3종의 DP강 bulb bulging 파단면 관찰사진이다. 앞서 Fig. 8의 경우와 유사한 형태의 facet이 한방향으로 bulging된 파단면의 형상으로 관찰되었다. 또한 dimple이 관찰되기 보다는 facet가 구별되는 cleavage에 유사한 형태의 취성파단면으로 판단할 수 있었다. 더욱이 앞서 전류밀도 150mA/cm²의 파단면에 비하여 다소 큰 facet이 관찰되었다. 그림에서 보는 바와 같이 SP bulb의 파단면은 딴플이 존재하는 연성파괴 특성에서 수소주입량의 증가에 따라 파단면은 미세 void가 합쳐진 유사벽개 파괴면과 함께 층상형태의 파괴거동을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 첨가원소가 각기 다른 3종의 고강도 DP강 시험편에 각기 다른 수소주입조건 하에서 수소에 기인한 취성화 정도를 SP시험으로 조사, 분석하였다. 수소취성평가는 SP시험의 SP에너지와 SP시험에 의해 생성된 bulb 형상과 bulging된 파단면을 조사하여 이를 상호관계지어 분석하였다. 먼저 수소주입량은 마르텐사이트 부피분율에 크게 의존하는 것을 알 수 있었다. 또한 동일 전류밀도의 경우, 주입시간 증가에 따라 주입수소량도 증가하였으나, 25시간 이상의 수소주입시간에서는 각 시험편에서 수소포화상태의 수소주입량으로 조사되었다. SP에너지와 SP bulb의 높이 변화를 측정하여 수소취성을 분석한 결과, 수소주입량의 증가는 SP에너지의 감소, SP bulb 높이 또한 감소하는 것으로 관찰되었다. 또한 SP bulb 파단면에서는 수소주입량의 증가에 따라 bulging된 파단면으로 facet가 뚜렷한 형태를 띠며 층상 형태의 벽개 파단면을 가진 수소취성화 거동 파단면임을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 서울과학기술대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. P. Hirth, Metall. Trans. A, 11, 861 (1980).
- [2] R. G. Davies, Metall. Trans. A, 12, 1667 (1981).
- [3] T. Alp, F. I. Iskanderani, A. H. Zahed, J. Mater. Sci., 26, 5644 (1991).
- [4] J. Watanabe, T. Takai, M. Nagumo, J. Iron Steel Inst. Jpn., 82, 947 (1996).
- [5] G. Katano, K. Ueyama, M. Mori, J. Mater. Sci., 36, 2277 (2001).
- [6] K. M. Kang, J. W. Park, Kor. J. Mater. Res. 20, 581 (2010).
- [7] J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 21, 581 (2011).
- [8] C. C. Lee, J. W. Park, K. M. Kang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 45, 130 (2012).
- [9] J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res. 22, 29 (2012).
- [10] K. M. Kang, J. W. Park, J. U. Choi, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 46, 48 (2013).
- [11] J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 46, 126 (2013).
- [12] Y. C. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 46, 229 (2013).
- [13] A. Chatterjee, R. G. Hoagland and J. P. Hirth, Mater. Sci. Eng. A, 142, 235 (1991).
- [14] L. Marchetti, E. Herms, P. Laghoutaris, J. Chene, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 15880 (2011).