<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 45, No. 5, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.5.212>

전기화학적 방법으로 수소장입시킨 자동차 강판재의 수소 영향

박재우^a, 강계명^{b*}

^a서울과학기술대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과, ^b서울과학기술대학교 신소재공학과

The Effect of Hydrogen in Automobile High Strength Steel Sheets Charged with Hydrogen by Using Electrochemical Method

Jae-Woo Park^a, Kae-Myung Kang^{b*}

^aDept. of New Energy Engineering, The Graduate School of Energy & Environment, SNUST

^bDept. of Materials Science & Engineering, SNUST

(Received October 23, 2012 ; revised October 30, 2012 ; accepted October 30, 2012)

Abstract

High strength steel sheets used for automobile outer-panels have been intensively studied for developing a lightweight automobile under a strong pressure of the requirements for enhancing the mileage and energy saving in production of automobile parts. It is known that high strength steels are susceptible to hydrogen embrittlement. The susceptibility to hydrogen embrittlement increases with increasing its strength. However, the effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steels, though investigated extensively, has not been fully understood. In this paper, hydrogen was charged with 590DP steels by electrochemical method and its content was measured by hydrogen determinator with the different charging conditions. It was shown that the SP energy and maximum load decreased with increasing charging time. The results of SEM-fractography investigation for the hydrogen contained samples showed that a small portion of dimples on cleavage-fractured surface were observed and the size of the dimples were decreased with increasing hydrogen charging time.

Keywords: Automobile outer panels, Hydrogen charging, Small punch test, Hydrogen embrittlement, DP steel

1. 서 론

자동차의 환경문제와 생에너지화에 대한 요구가 증대하면서 이에 대응하고자 자동차 차체의 경량화와 고강도화 기술을 통한 연비향상과 부품생산 에너지 저감효과를 꾀하고자 하는 노력이 집중되고 있다. 이에 따라 자동차 외판재의 경량화와 고강도화에 대한 연구가 주목받고 있으며, 특히 자동차 강판재 고강도화 연구로 합금설계 및 열처리 공정기술을 통한 미세조직제어 연구가 최근 부각받고 있다¹⁻³⁾.

강판재의 고강도화는 수소에 의한 취성파괴 문제가 그 사용을 제한하고 있다. 즉 고강도 강판재의 제조공정 및 사용 환경에서 발생된 수소가 외부에 노출된 강판재에 재료 내부로 침투·확산하여 취성이 발생하게 된다. 이는 재료 내 수소의 확산속도와 수소함량, 농도 및 기지조직 내 수소의 거동에 기인한 것으로서 이에 대한 해석이 중요한 연구의 대상이다. 더욱이 소재의 강도가 고강도화 될수록 수소저항성이 떨어져 수소취성에 취약한 것으로 보고되고 있다^{4,5)}.

수소취성은 재료의 미세조직 및 표면 상태, 내부 균열 등의 복합적인 요인에 기인한 것으로서, 정확한 원인 규명을 위한 연구가 필요한 실정이다. 따

*Corresponding author. E-mail : littbird@seoultech.ac.kr

라서 고강도 강판재의 사용에 있어, 수소취성 및 수소침투에 따른 적용재료의 물성평가가 선행되어야 한다. 즉, 적용재료 및 사용환경에 따른 수소 확산 및 수소 취성 거동에 대한 DB화 연구가 이루어져야 한다.

본 연구에서는 자동차 외판용 강판재로 개발 중인 590 MPa급 DP강을 시험편으로 선정하여, DP강에 미치는 수소취성의 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 전기화학적 방법인 음극 전기분해법으로 수소를 강제 주입시킨 후, 장입조건에 따른 수소함량 분석 및 소형 펀치시험, 미세조직관찰을 통해 590DP강의 수소취성 특성 및 파괴거동을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시험편은 자동차 외판재로 개발 중인 590 MPa급 DP강으로서, 각각의 화학적 조성 및 기계적 특성은 표 1에 나타난 바와 같다. 시험편은 수소장입 실험 및 소형펀치 시험에 용이하도록 Wire-cutting을 이용하여 10×10 mm의 크기로 가공하였고, 가공 시 생성된 표면 경화층을 제거하였고 표면을 균일하게 하고자 연마지 800grit 까지 연마하여 최종 0.5 mm 두께로 시험편을 제작하였다.

수소장입은 전기화학적 방법인 음극전기분해법(Cathodic Electrolytic Method)을 이용하여 장입하였다. 음극전기분해법은 전기화학 반응에 의해 분극장치의 음극(Cathode)에서 생성된 수소가 시험편 내에 강제로 주입되도록 하는 실험법으로서, 이때의 수소장입 실험장치 개념도를 그림 1에 나타내었다.

그림 1에서 볼 수 있듯이 수소장입 실험장치는 분극장치와 전기화학 계측장비(Potentiostat/Galvanostat, 263A, EG&G)로 구성하였고, 전기화학 계측장비를 이용하여 일정 전류가 인가되도록 하였다. 분극장치는 3전극계 셀 구성으로서, 0.5 M 황산(H_2SO_4) 전해액(Electrolyte)내에 음극에는 DP강 시험편을, 양극(Anode)에는 백금(Pt)망을 연결하였고, 기준전극으로는 포화칼로멜전극(Saturated Calomel Electrode; SCE)을 사용하였다. 이때 수소장입 실험은 상온에

Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen charging by electrochemical polarization method.

Fig. 2. Schematic diagram of SP test jig and specimen.

서 전류밀도 150 mA/cm², 200 mA/cm² 조건으로 장입시간을 5 h, 10 h, 25 h, 50 h로 변화시켜 수행하였다.

수소장입시킨 시험편의 수소장입량 측정을 위하여 수소장입실험 직후 수세 및 건조시킨 뒤, 시험편의 가장자리 부위를 3×3 mm 크기로 재차 절단하였고, Hydrogen Determinator(LECO, RH600)를 사용하여 수소장입량을 정량분석하였다. 이 장비는 시험편에 순간적으로 열을 가해 용융시켜, 이때 방출되는 수소를 적외선 흡수방식의 IR 검출기를 통해 정량 분석하는 실험장치로서, 측정된 데이터의 평균을 계산하여 본 연구의 측정값으로 적용하였다.

소형펀치시험법(Small Punch; SP test)은 박막 및 두께가 얇은 재료의 표면물성을 측정하는 시험법으

Table 1. The chemical compositions and mechanical properties of 590 DP sheet steels

	Chemical compositions (wt.%)								Mechanical properties		
	C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	B (ppm)	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	EL. (%)
No.1	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	-	-	475	329	30.9
No.2	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	0.3	0.2	-	603	376	26.9
No.3	0.06	0.03	2.0	0.01	0.3	-	0.2	-	681	405	23.3

로서, 본 연구에서는 그림 2에 나타난 바와 같이 ASTM E 643 규격에 준해 직접 제작한 die와 만능 재료시험기(Universal testing machines, Instron 8516)를 이용하여 0.5 mm/min의 일정 부하속도로 하중을 가해 압입하중에 따른 변위를 측정하여 SP시험을 수행하였다⁶⁾.

수소장입시킨 시험편의 SP 시험으로부터 변위-하중 곡선을 측정하였고, 변위-하중의 면적, 즉 변형과 파괴에 소모되는 에너지를 계산하여 SP 에너지(E_{sp})를 비교하였다. 이때 최대 하중점까지의 면적을 고려하였는데, 이는 최대 하중점 이후의 실험결과를 넥킹(Necking)에 의한 것이 아닌 균열 성장에 따른 결과이기 때문이다. 또한 SP시험에 의한 파단너비 및 높이를 측정하여 비교하였다.

SP 시험 후, 파단부위의 조직변화를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 정확한 관찰을 위하여 파단형태에 따라 틸팅(Tilting) 하면서 미세조직 변화를 비교하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

수소장입시간 및 전류밀도에 따른 수소장입량의 측정은 앞서 수행한 선행연구에서의 실험결과인 그림 3에서와 같이, 수소장입시간이 증가함에 따라 수소장입량은 증가하는 것으로 조사되었고, 전류밀도의 변화에 따른 수소장입량 변화는 미미한 것을 확인할 수 있었다^{7,8)}.

No. 1 시험편에 비해 Cr 또는 Mo 합금원소가 추가로 첨가된 No. 2, No. 3 시험편에서 수소장입량이 높게 조사되었고, 수소장입 25 h 이후에는 수소장입량이 더 이상 증가하지 않고 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 시험편에 침투·확산된 수소가 포화상태에 이르러 더 이상 수소장입량이 증가하지 않는 것으로 판단되었다.

그림 4와 그림 5는 수소장입시킨 DP강의 SP시험 결과를 통해 얻어진 최대하중(P_{max})과 최대변위(δ_{max})를 장입시간 변화에 따라 나타낸 그림이다. P_{max} 와

Fig. 3. The hydrogen amounts charged in current density of (a) 150 mA/cm², (b) 200 mA/cm² with charging times.

Fig. 4. The relationship of maximum load vs charging time of specimens after small punch test at each current density of (a) 150 mA/cm² and (b) 200 mA/cm².

Fig. 5. The relationship of maximum displacement vs charging time of specimens after small punch test at each current density of (a) 150 mA/cm² and (b) 200 mA/cm².

Fig. 6. The distribution of SP energy with the charge of current densities.

$\delta_{\max}$ 의 변화를 보면 전류밀도와 무관하게 수소장입 시간이 증가함에 따라 강도값이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DP장 내부로 침투·확산된 수소가 재료의 파괴강도 저하에 영향을 미친 것으로서, 재료의 기계적 물성에 수소가 미치는 영향에 대한 앞서 연구에서의 실험 내용과도 부합하는 것으로 나타났다⁸⁻¹⁰⁾.

그림 6은 SP 에너지(E_{SP})를 비교하여 나타낸 그림이다. 수소를 장입하지 않은 시험편에서 SP 에너지는 인장강도와 유사하게 나타나 SP 에너지는 초기 기계적 물성에 의존하는 것으로 판단된다. 수소 장입시간에 따라 수소농도에 따라 SP 에너지는 모든 시험편에서 감소하였고, 이는 수소 취화현상이 현저하게 나타난 결과라 판단된다.

SP 시험 후, 파단이 발생한 부위의 너비와 높이를 측정하여 그림 7에 나타내었다. 수소장입시간이 증가함에 따라 균열의 너비와 높이가 점차적으로

Fig. 7. The crack length and width with hydrogen charging time at a current density of (a) 150 mA/cm², (b) 200 mA/cm².

증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 25 h 이후부터 균열의 너비가 급격히 증가하여 파단이 되는 것으로 조사되었다.

그림 8과 9는 150 mA/cm² 조건하에서 시험한 여

Fig. 8. SEM fractography of No. 3 specimen at 150 mA/cm²-25 hr after SP test.

Fig. 9. SEM fractography of No. 3 specimen at 150 mA/cm²-50 hr after SP test.

러 시험편 중 No. 3 시험편을 대상으로 파단면을 관찰하여 나타내었다. 그림 7은 전류밀도 150 mA/cm² 조건하에서 25 h 동안 수소장입시킨 No. 3 시험편의 파면을 나타내고 있다. 균열부 외의 다른 영역에서 소형변형으로 인해 시험편 표면에 원주방향의 잔주름과 함께 두께방향으로의 넥킹(Necking)이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 그림 9는 150 mA/cm²-50 h의 실험 조건하에서 수소장입시킨 No. 3 시험편의 소형편치시험 파면으로서, 앞서와 마찬가지로 원주방향의 균열이 발생한 후 균열이 진전하는 파면양상으로 조사되었다. 수소장입시간에 따라 시험편에 장입된 수소가 증가하여 소형편치시험에 의해 시험편의 균열의 깊이와 크기가 크고, 균열이 재료 내부로 전파되는 것을 확인할 수 있었다. 25 h 동안 수소장입시킨 시험편은 큰 소성유동 정도와 반구 정점에서 멀리 떨어진 부위에서 원주방향으로 주 균열이 형성된 연성적 파괴거동을 관찰할 수 있다. 이에 반해 수소농도가 상대적으로 큰 50 h 장입시킨 시험편의 경우, 보다 적은 소성유동과 벽개 파면의 불연속적인 균열 형성이 관찰되어 수소취화에 따른 시험재의 파괴거동을 확인할 수 있었다^{11,12)}.

또한 이들 수소농도가 증가할수록 벽개파면 내에 일부 존재하는 덤플(Dimple)의 크기와 분포 면적이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 수소농도가 높은 50 h 동안 수소장입시킨 시험재의 경우는 벽개 파단 면상에 덤플은 거의 존재하지 않으며 대신 부분적으로 micro void를 관찰할 수 있는데 이는 수소화물(Hydride) 형성에 기인한 것으로 판단된다. 이러

한 현상은 수소함량이 증가할수록 더욱 분명하게 관찰되었다¹³⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 자동차 강판재 590DP강에 음극전기분해법을 통해 수소를 강제 장입시켜 수소취성 특성을 평가하고자 하였다. 전류밀도와 수소장입시간의 수소장입조건을 달리하여 수소장입시킨 DP강의 수소장입량과 소형편치시험 및 파단면 관찰을 통해 얻은 결과는 다음과 같다. 수소장입시킨 시험편의 SP 시험 결과, 장입시간 5 h에서 412 kgf-mm, 장입시간 50 h에서 211 kgf-mm로 SP 에너지가 급격히 저하되는 것으로 조사되었고, SP 시험 후 파단면 관찰에서 수소장입량이 증가함에 따라 벽개파단면에 존재하는 덤플의 크기와 분포면적이 감소하는 것이 관찰되었으며, 이를 통해 고강도 강판재 590DP강의 수소에 의한 취성파괴 거동을 판단할 수 있었다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. O. Pocha, T. M. F. Melo, E. V. Peroloma, D.

- B. Santos, Mater. Sci. Eng., 391A (2005) 296.
2. K. Yokoyama, M. Tomita, J. Sakai, Acta Mater., 57 (2009) 1875.
3. K. M. Kang, J. W. Park, Kor. J. Mater. Res., 20(11) (2010) 581.
4. J. Watanabe, T. Takai, M. Nagumo, J. Iron Steel Inst. Jpn., 82 (1996) 947.
5. C. H. Yang, M. F. Huang, J. Nucl. Mater., 335 (2004) 395.
6. Standard Test Method for Ball Punch Deformation of Metallic Sheet Material, ASTM E643-84 (2000).
7. G. E. Lucas, Metall. Mater. Trans., 21A (1990) 1105.
8. J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 21(11) (2011) 581.
9. J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 22(1) (2012) 29.
10. J. W. Park, K. M. Kang, KIGAS, 14(6) (2010) 38.
11. C. C. Lee, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 45(3) (2012) 128.
12. T. Zhang, W. Chu, K. Gao, L. Qiao, Mater. Sci. Eng. A, 347 (2003) 291.
13. K. Murakami, N. Yabe, ASME, 6 (2006) 563.