<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 46, No. 1, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.1.042>

소형펀치시험에 의한 TRIP강의 수소 지연파괴 거동

최종운^a, 박재우^b, 강계명^{a*}^a서울과학기술대학교 신소재공학과, ^b서울과학기술대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과

Hydrogen Delayed Fracture of TRIP Steel by Small Punch Test

Jong-Un Choi^a, Jae-Woo Park^b, Kae-Myung Kang^{a*}^aDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea^bDepartment of New Energy Engineering, Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received February 8, 2013 ; revised February 27, 2013 ; accepted February 28, 2013)

Abstract

The strain-induced phase transformation from austenite to martensite is responsible for the high strength and ductility of TRIP steels. However high strength steels are susceptible to hydrogen embrittlement. This study aimed to evaluate the effects of hydrogen on the behavior of hydrogen delayed fracture in TRIP steel with hydrogen charging conditions. The electrochemical hydrogen charging was conducted at each specimen with varying current density and charging time. The relationship between hydrogen concentration and mechanical properties of TRIP steel was established by SP test and SEM fractography. The maximum loads and displacements of the TRIP steel in SP test decreased with increasing hydrogen charging time. The results of SEM fractography investigation revealed typical brittle mode of failure. Thus it was concluded that hydrogen delayed fracture in TRIP steel result from the diffusion of hydrogen through the α' phase.

Keywords: TRIP steel, Hydrogen embrittlement, Hydrogen delayed fracture

1. 서 론

자동차 판넬의 최근 연구는 차체안정성 향상과 경량화에 집중되고 있다. 이에 자동차용 판넬재료 고강도 박강판재의 개발연구가 중요 연구과제로 부각되고 있다. 이들 고강도 판넬재 연구로는 강재의 합금화와 열처리 공정 및 열처리와 가공이 결합된 가공열처리(TMT, Thermo Mechanical Treatment) 등이 응용되고 있다. 합금화의 경우, 고가의 고용강화 및 석출형 합금원소인 Nb, V, Ti 등의 전략금속 사용에 따른 경제성 문제가 걸림돌로 있다^{1,2)}. 열처리공정의 경우, 항온 등온변태시킨 DP강이 있고, 열처리공정에 가공공정이 결합된 TMT 조직제어 공

정이 고강도 강재로 다시금 주목받고 있다.

차세대 자동차용 고강도 박강판재로서 상변태를 이용한 DP강의 경우, 본 연구자들은 조직제어로 이상조직강인 DP강재의 고강도화의 연구결과 및 DP강재의 수소취성 영향에 관한 연구결과를 기 발표한 바 있다³⁻⁵⁾. 더욱이 열처리공정에 가공공정이 결합된 TRIP(TRIP, Transformation Induced Plasticity)강의 연구는 아직까지 소수의 연구자에 의해 연구되는 초기 연구단계로 있다.

TRIP강은 일반 냉연강판과 달리 인장강도가 증가하여도 연성의 저하가 적은 특성을 지닌 변태유기소성 조직강으로서, Fe-Mn-Si-C 계를 기본조성으로 설계되어 이상영역 열처리 구간에서 항온열처리 후, 소성가공을 적용하여 제조된 다상조직강이다. 항온 변태유기된 오스테나이트 상이 소성가공에 의

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

해 변태유기 마르텐사이트상으로 변태되어진 TRIP강은 높은 강도와 우수한 연신율의 기계적 성질을 나타내는 것으로 보고되고 있다⁶⁾.

그러나 강재의 고강도화와 박강판화에 따라 나타나는 수소취성파괴는 자동차용 판넬재 사용에 주요 문제점으로 지적되고 있다. 강재가 고강도화됨에 따라 환경적 인자에 의한 수소침투에 기인하여 발생하는 수소취성파괴는 자동차의 내구성과 안정성에 큰 변수로 작용한다. Dantovich 등은 강재 내에 존재하는 수소 또는 사용 환경으로부터 재료 내부로 침입한 수소가 강재의 기계적 성질의 저하 즉, 지연파괴를 야기시킨다는 연구를 보고하고 있고⁷⁾, Price 등은 수소량이 수 ppm의 극히 미량에서도 강재내 수소가 빠른 확산속도를 보이며 국부적으로 집중되어 파괴에 이르게 된다고 보고하고 있다⁸⁾. 사용환경의 다변화에 따른 수소 지연파괴현상의 해석은 새로운 고강도 자동차 판넬용 박강판재의 적용에 선행되어야 할 주요 연구과제이다. 이에 따라 고강도 박강판재의 수명 및 신뢰성 확보를 위한 개발소재의 경우, 수소 취성거동에 대한 연구는 필수적 연구과제로 남아 있다⁹⁻¹¹⁾.

따라서 본 연구에서는 소성유기변태 마르텐사이트 상으로 구성된 고강도 TRIP강에 전기화학적 방법을 이용하여 강제로 수소를 주입시킨 후, 수소주입량을 정량분석하였다. 수소정량분석된 TRIP강의 수소취성평가를 위하여 ASTM E 643 규격에 의거하여 소형펀치(Small Punch) 시험하였고, SP시험 후, 시험편의 형상 조사 및 시험편의 파단면 관찰을 실시하여 수소주입조건에 따른 고강도 TRIP강의 수소지연파괴거동을 조사, 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시험재는 국내 P사에서 개발 중인 고강도 TRIP강재로서, 그 화학적 조성 및 기계적 성질을 표 1에 나타내었고, TRIP강의 광학현미경 조직사진은 그림 1과 같다. 수소주입시험을 위하여 그림 2에 나타낸 바와 같은 수소주입용 시험편을 제작, 가공하였다. TRIP강의 수소취성평가를 위한 수소주입시험은 앞서 발표된 논문에서 보고한

Fig. 1. Microstructure of TRIP steel (OM, 3% Nital etch).

Fig. 2. Schematic diagram of specimen for charging hydrogen.

바와 같이 전기화학적 방법에 의한 시험장치로 수소를 강재 주입시켰다¹²⁾. 이때 전해액은 0.5 mol의 황산수용액(H_2SO_4)을 사용하였고 음극에 시험편을, 양극에 백금망을, 기준전극으로 은-염화은(Ag-AgCl) 기준전극을 연결하여 3분극 셀(Cell)을 구성하였다. 또한 수소주입은 전류밀도 150 mA/cm^2 , 200 mA/cm^2 하에서 5시간, 10시간, 25시간, 50시간의 주입시간에 따라 시험하였으며, 수소주입시험 직후 수소분석기(hydrogen analyzer, LECO, RH600)를 사용하여 수소량을 정량분석하였다.

수소주입시킨 시험편의 SP 시험은 펀치(punch), 상부 및 하부 다이(die), 강구(steel ball)로 이루어진 SP 시험장치를 이용하여 시험편을 고정시켰고 네 개의 나사로 상부 다이와 하부다이를 체결한 후, 만능인장시험기(Instron 8516)에 부착하여 시험하였다. SP 시험은 ASTM E 643 규격에 준하여 시험하였으며, SP 시험장치의 개략도와 실시시험 사진을 그림 3에 각각 나타내었다. 본 연구에서 사용된 강구는

Table 1. Chemical compositions and Mechanical properties of TRIP steel

	Chemical compositions unit: wt.%									Mechanical properties		
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Cu	Al	Yield strength YS (MPa)	Tensile strength TS (MPa)	Elongation A (%)
TRIP	0.14	2.10	0.91	0.010	0.008	0.018	0.001	0.04	0.04	518.2	829.2	26.2

(a) Schematic diagram of SP test apparatus.

(b) Photograph of SP test apparatus.

Fig. 3. Small punch test apparatus.

지름 2.4 mm, HRC 50의 경도를 갖는 강구로서, 고정시킨 시험편 위에 강구를 올려놓고 0.5 mm/min의 일정 부하속도로 펀치를 가압하여 SP 시험하였다. 최대펀치하중 P_{max} 가 나타난 직후 실험을 종료하였고, Origin 분석프로그램을 이용한 SP 에너지를 구하였다. SP시험 후, 시험편의 파단면 관찰은 FE-SEM(JEOL Ltd., JSM-6700F)으로 관찰하여 고강도 TRIP강의 수소취성 거동현상을 평가하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

앞서 그림 1은 본 실험에 사용된 TRIP강의 광학 현미경 조직사진으로서, 3% 나이탈(nital)로 부식시켜 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이, 흰색의 페라이트 기지 상과 베이나이트 상 및 소성유기 변태된 마르텐사이트 상이 혼재한 조직사진으로 관찰되었다. 이는 앞서 연구보고한 DP강의 조직사진과 유사한 조직특성을 보이고 있으나^{3,4,13}, 소성변형에 따라 방향성을 지닌 소성유기 조직변태가 일어

Fig. 4. Hydrogen amounts of hydrogen charged TRIP steel with current density.

나 집합한 조직양상을 띠을 알 수 있었다.

그림 4는 수소주입조건에 따라 TRIP강에 강제 수소주입시킨 각각의 수소주입시험편의 수소정량분석 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 수소주입시간이 5시간에서 25시간까지 증가한 경우에는 150 mA/cm²와 200 mA/cm²의 전류밀도 조건 모두에서 수소주입량의 증가가 큰 것을 볼 수 있었다. 그러나 50시간의 경우 수소주입량은 25시간의 주입량인 50 ppm, 54 ppm에서 50시간 54 ppm, 62 ppm으로 수소주입량의 증가가 한계점에 도달하는 것으로 나타났다. 이는 앞서 본 연구자들에 의하여 연구보고한 DP강재에서의 수소주입조건과 수소포화량과도 일치하는 것으로 조사되며⁴, TRIP강재 내 수소주입량의 포화단계는 50시간으로 사료된다.

수소주입량에 따른 TRIP강의 취하정도를 평가하기 위한 SP시험 결과를 그림 5와 그림 6에 각각 나타내었다. 그림 5는 전류밀도 조건에 따른 하중-변위곡선으로서 두 전류밀도 조건 모두 수소주입량이 가장 컸던 50시간의 시험편에서 최대 하중점의 감소와 변위의 감소로 나타났다. 이는 수소 측정량에 따라 강도와 인성이 함께 변하는 것을 알 수 있었다. 그림 6에서 볼 수 있듯이, 수소 축적이 큰 25시간과 50시간의 경우, 최대 하중점은 150 mA/cm²에서 324.4 kgf, 314.2 kgf로, 200 mA/cm²에서 320.8 kgf, 315.7 kgf로 5시간 조건에 비해 현저히 감소한 것으로 조사되었다. 또한 최대 하중점 저하와 함께 변위량도 감소하여 전류밀도 150 mA/cm²의 경우, 1.8 mm에서 1.4 mm로, 200 mA/cm²의 경우, 1.95 mm에서 1.48 mm로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 소성유기변태 마르텐사이트상이 전 영역에 걸쳐 미세하게 분산되어 분포함으로서 수소의 주입에 따른 수소화산경로의 발달로 수소취성효과가 크게 영향을 미쳐 강도와 인성의 감소가 동시에 나타난 것으

Fig. 5. Load-displacement curves of SP test with current density (a) 150 mA/cm², (b) 200 mA/cm².

Fig. 6. Maximum load and displacement after SP test with hydrogen charging time and current density (a) 150 mA/cm², (b) 200 mA/cm².

Fig. 7. The variation of SP energy with SP test specimens (a) 150 mA/cm², (b) 200 mA/cm².

로 사료된다.

이는 본 연구자의 앞서 연구한 DP강의 SP 시험 결과와도 유사한 경향으로 나타났으나, TRIP강의 경우 DP강에 비하여 수소주입량 증가에 따라 최대 하중의 감소와 변위의 감소가 큰 것으로 조사되었다. 이는 TRIP강의 조직구성에 기인한 현상으로 사료된다⁵⁾. 이에 관하여는 Sojika 등의 TRIP강 파괴 거동에 미치는 수소의 영향에 관한 연구에서도 페라이트, 베이나이트와 마르텐사이트 조직으로 구성

된 TRIP강에 수소가 예민하게 반응하여 파괴인성이 저하된다는 연구보고가 있다¹⁴⁾.

그림 7은 Origin 분석프로그램에 의거하여, 수소 주입조건에 따른 SP 시험 후 계산한 SP 에너지 변화도이다. 앞서 그림 5의 최대하중과 변위 곡선에서도 알 수 있듯이 SP 에너지는 전류밀도 두 조건 모두에서 50시간의 경우, 298.34 kgf-mm와 276.72 kgf-mm로 5시간의 431.41 kgf-mm와 434.23 kgf-mm에 비해 현저하게 적은 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 이는 고강도 복합조직강인 TRIP강이 DP강에 비하여 수소의 영향이 컸음을 알 수 있었다. 따라서 고강도-고인성강의 연구 개발시 수소취성평가가 고강도-고인성강의 상용화를 위한 환경과 강도 특성간 유관관계 지표임을 재차 확인할 수 있었다. 이는 Mao 등의 탄소성파괴 특성치인 J_{IC} 를 구하여 파괴특성을 평가한 연구에서도 이를 설명하고 있다¹⁵⁾.

표 2는 SP 시험 후 관찰된 SP 시험편 bulb의 높이와 폭을 버니어캘리퍼스(vernier calipers)로 조사한 변형정도를 나타낸 도표이다. 앞서 그림 7의 SP 에너지 결과에서와 같이 수소주입량이 커 응력 흡수에너지가 적은 50시간의 시험편 경우 150, 200 mA/cm² 모두에서 bulb의 높이와 폭이 큰 것을 알 수 있었다. 즉, 재료의 파괴인성인 응력흡수에너지

Table 2. The dimensions of bulb of SP specimens with hydrogen charging conditions after SP test

Holding times (hrs)	Height of bulb (mm)		Width of bulb (mm)
	150 mA/cm ²	200 mA/cm ²	150 mA/cm ²	200 mA/cm ²	
5	2.44	2.48	4.03	4.05	
10	2.58	2.60	4.04	4.05	
25	2.60	2.58	4.11	4.16	
50	2.59	2.59	4.21	4.22

Fig. 8. SEM micrographs of SP specimens with hydrogen charging conditions.

의 감소에 따라 재료의 파괴거동이 취성화되는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 조사된 그림 5의 하중-변위곡선 결과와도 일치하는 것으로서 수소가 고강도 박강판재 TRIP강의 취성화 및 지연파괴에 크게 기여함을 알 수 있겠다.

그림 8은 SP 시험 후 파단된 각 시험편 bulb를 SEM으로 관찰한 파단면 사진이다. 사진 상에서 볼 수 있듯이, 5시간의 경우, 미세한 딴플(dimple)이 전체적으로 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있다. 50시간의 수소주입조건하에서는 딴플의 크기가 집단화되어 커져가고, 분포 또한 불균일한 것으로 조사되었다. 이는 주 파괴 양상이 연성파괴 형상이었지만, 수소주입 및 수소주입량의 증가에 따라 마르텐사이트 상 내 수소트랩(trapping)에 기인하고, 더욱이 소성유기변태 마르텐사이트 상의 계면에도 수소가 확산되어 연성파단면이 취성화되는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 이에 관하여는 Hirth 등의 연구결과인 철강에서의 수소트랩 거동과도 합치되는 결과이나¹⁶⁾, TRIP강의 경우 방향성 조직을 보이는 것으로 미루어 수소확산 경로의 확대가 더욱 수소주입에 예민한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고강도 TRIP강의 수소주입에 따른 수소취성 및 지연파괴 거동을 평가하였다. 수소주입시간이 증가함에 따라 수소주입량은 전류밀도 150 mA/cm²의 경우, 18 ppm에서 54 ppm으로 200 mA/cm²의 경우, 19 ppm에서 62 ppm으로 증가하였고, 수소주입량의 증가는 SP 시험시 최대하중과 변위량의 감소를 유발하였다. 또한 SP 에너지 변화에서도 두 전류밀도 조건하에서 수소주입시간이 5시간에서 50시간으로 증가함에 따라 431.41 kgf-mm에서 298.34 kgf-mm로, 276.72 kgf-mm에서 2434.23 kgf-mm로 현저하게 나타났다. 주입 수소량의 증가가 재료의 응력흡수에너지를 저하시키고 취성화 및 지연파괴거동에 크게 기여하는 것을 확인할 수 있었다. SP시험 후 관찰한 시험편 bulb의 파단면은 수소주입시간이 증가함에 따라 딴플의 크기가 커지고 불균일한 분포를 보이는 것으로 나타났다. 고강도 TRIP강은 소성유기변태 마르텐사이트 상이 수소트랩 site로 작용하여 수소취성에 취약한 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. G. Hong, H. J. Jun, K. B. Kang, C. G. Park, Scripta Mater., 48 (2003) 1201.
2. J. Rassizadehghani, H. Najafiy, M. Emamy, G. Eslami-Saeen, J. Mater. Sci. Technol., 23 (2007) 779.
3. J. W. Park, K. M. Kang, KIGAS, 14 (2010) 38.
4. K. M. Kang, J. W. Park, Kor. J. Mater. Res., 20 (2010) 581.
5. J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 22 (2012) 29.
6. V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr, R. Bush, Trans. ASM, 60 (1967) 252.
7. D. P. Dantovich, S. Floreen, Metall. Trans., 4A (1973) 2627.
8. C. E. Price, R. G. Norman, Acta Metall., 35 (1987) 1639.
9. Thorsten Michler, Michael P. B, Int. J. Hydrog. Energy, 35 (2010) 9746.
10. M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki, Corrosion Sci., 54 (2012) 1.
11. I. Moro, L. Briottet, P. Lemoine, E. Andrieu, C. Blanc, G. Odemer, Mater. Sci. Eng., A 527 (2010) 7252.
12. C. C. Lee, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 45(3) (2012) 128.
13. J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 21(11) (2011) 581.
14. J. Sojka., V. Vodarek, I. Schindler, C. Ly, M. Jerome, P. Vanova, N. Ruscassier, A. Wenglorzova, Corrosion Sci., 53 (2011) 2573.
15. X. Mao, H. Takahashi, J. Nucl. Mater., 150 (1987) 42.
16. J. P. Hirth, Metallurg. Trans., 11A (1980) 861.