<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 1, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.1.033>

수소주입시킨 680MPa DP강의 나노인덴터 시험

최종운^a, 박재우^b, 강계명^{a*}

^a서울과학기술대학교 신소재공학과, ^b서울과학기술대학교 에너지환경대학원

Nanoindenter Test of 680MPa Dual Phase Steel Charged with Hydrogen

Jong-Woon 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 6, 2014 ; revised February 20, 2014 ; accepted February 24, 2014)

Abstract

Nanoindentation tests were conducted to conduct nanoindentation microhardness of the individual phase of ferrite and martensite of 680MPa dual-phase (DP) steel charged with hydrogen. Hydrogen was charged by electrochemical method with current densities of 150, 200 mA/cm² for charging times of 5, 10, 25, 50 hours, respectively. Nanoindenter test results showed that the nanoindentation microhardnesses of ferrite phase of DP steel were varied from min. 1.58 GPa to max. 2.82 GPa, and the nanoindentation microhardnesses of martensite phase varied from min. 3.19 GPa to max. 5.16 GPa with the variation of hydrogen charging conditions. It was observed that the variations of the nanoindentation microhardnesses of martensite phase were higher than those of ferrite phases. It was thought that martensite phase in the 680MPa DP steel was more sensitive than ferrite phase to hydrogen embrittlement.

Keywords : Nanoindentation test, Electrochemical method, 680MPa DP steel, Hydrogen embrittlement

1. 서 론

고연비 자동차 개발연구에서 차체경량화 효과는 차체 무게를 10% 줄일 경우, 8%의 연비향상으로 보고되고 있다¹⁾. 더욱이 강판재의 무게비 고강도화는 차체 경량화와 함께 차체 안전성의 지표가 되고 있어, 고효율의 자동차 연구 개발을 위한 고강도 경량강판재의 연구는 그 중요성을 더하고 있다. 이들 자동차 강판재 고강도화 연구에서 조직구성을 조절, 제어하는 복합조직강 연구는 고강도 강재 개발을 위한 연구의 선두 연구로 있다.

고강도 박강판재로 연구되고 있는 DP(Dual Phase)강은 연질의 페라이트상과 경질의 마르텐사이트상

이 혼합된 복합조직강이면서 우수한 가공성도 겸비하여 자동차용 고강도 박강판재로 주목받고 있다^{2,3)}. 이에 따라 미량첨가원소의 영향에 관한 연구와 다양한 열처리 공정 및 가공공정이 도입된 TMT (Thermo-Mechanical Treatment) 연구 등이 고강도 DP강의 주요 연구과제중 하나이다⁴⁾.

한편 강재가 고강도화됨에 따라 고강도 강재는 수소에 예민화되어, 환경에 기인한 수소취성에 취약한 것이 이들 강재연구의 주요 이슈로 지속적으로 보고되고 있다^{5,6)}. 그러므로 고강도 경량박강판재의 적용 및 소재부품의 신뢰성을 확보하기 위해서는 수소취성 평가를 통한 수소취성기구 해석이 고강도 경량박강판재 연구의 중요 연구대상이다.

저자들은 고강도 복합조직강의 수소취성파괴에 관한 선행 연구에서 마이크로 비커스경도시험을 적

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

용하여 subsurface zone 내 수소침투 깊이의 상관관계를 제안하였고, 소형편치시험으로 생성된 파단면 관찰 및 bulb 형상높이를 비교 평가하여 수소주입 조건과 복합조직강의 파괴거동에 관한 연구 결과 등을 다수 보고한 바 있다⁷⁻¹³⁾. 그러나 이들 연구는 거시적 수소취성 지표의 연구결과로서, 고강도 복합조직강 각각의 조직 구성에 대한 수소취성화 정도를 평가하여, 복합조직강 내 각 조직특성과 구성 비율에 따른 각 상의 영향에 의한 수소취성 민감도 평가연구가 향후 복합조직강의 고강도 고경량화 연구 개발의 방향이라 생각된다.

본 연구에서는 Fe-2.0Mn-0.3Al-0.2Mo의 조성으로 이루어진 680MPa의 DP강의 수소취성평가를 위하여 각각의 조직구성에 대한 나노인덴터(Nanoindenter) 시험으로 수소취성화 정도를 각각의 조직별로 조사, 평가하고자 하였다. 이를 위하여 DP강에 전기화학적 방법으로 수소주입조건을 달리하여 수소를 주입시킨 후, 나노인덴터를 이용하여 시험재 구성조직인 페라이트와 마르텐사이트 각 상의 나노인덴터 미소경도를 측정하고, 수소주입조건과 각 상과의 취성화 정도를 규명하고자 하였다. 또한 나노인덴터 시험 후, 나노압입자의 압흔과 미세조직을 주사전 자현미경(SEM)으로 관찰, 조사하였다.

2. 실험 방법

앞서 연구보고한 Fe-2.0Mn-0.3Al-0.2Mo의 조성으

로 이루어진 680MPa의 DP강을 본 실험의 시험재로 사용하였다. DP강 내 페라이트 상과 마르텐사이트 상의 수소취성화 정도를 평가하기 위하여, 수소주입시간과 전류밀도의 수소주입조건을 달리하여 680MPa의 DP강에 수소를 강제 주입시켜 각 상에 나노인덴터 시험하였다. 본 실험에 사용된 680MPa의 DP강 박강판재의 화학조성과 기계적 성질을 표 1에 나타내었다. 본 실험의 수소주입용 시험편은 $10 \times 10 \times 1$ (t) mm의 시험편을 #1200 연마지로 최종 연마하여 두께 0.5 mm의 시험편을 수소주입용 시험편으로 사용하였다.

수소주입은 3전극 셀 구성의 전기화학적 방법을 이용하여, 0.5 M의 H_2SO_4 전해액 내에서, 150 mA/ cm^2 와 200 mA/ cm^2 의 전류밀도 조건과 5, 10, 25, 50 시간의 주입시간 조건으로 수소주입조건을 각기 달리하여 수소를 강제 주입하였다. 각각의 수소주입조건에 따라 수소주입된 각 시험편의 주입수소량은 LECO사의 수소분석기(Hydrogen Determinator, ONH836)를 이용하여 측정하였다. 또한 수소주입에 따른 DP강 시험편의 각각의 조직에 미치는 수소의 영향을 평가하기 위하여 Micromaterials사의 나노인덴터를 사용하여 페라이트상과 마르텐사이트상의 나노인덴터 미소경도시험을 수소주입 조건별로 각 3회 측정, 조사하였다. 본 연구의 나노인덴터 시험장치는 그림 1에 나타난 바와 같이 나노인덴터 베르코비치(Berkovich) 압입자로 시험편을 압입하면서 연속적으로 하중-변위 곡선을 측정하여, 이들 결과

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of 680MPa DP steel specimen

	Chemical compositions (wt.%)								Mechanical properties		
	C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	B (ppm)	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	EL. (%)
DP steel	0.06	0.03	2.0	0.01	0.3	-	0.2	-	681	405	23.3

(a)

(b)

Fig. 1. A schematic diagram of (a) experimental apparatus and (b) a photo of the nanoindentation tester.

로부터 측정된 각 조직의 나노인덴터 미소경도값을 측정하였다¹⁴⁾. 이때 나노인덴터 미소경도 시험조건은 100 mN의 최대하중까지 0.5 $\mu\text{m/s}$ 의 압입하중 속도조건에서 시험하였고, 나노인덴터 미소경도 시험시 대기분위기를 25°C로 유지하여 온도 안정성을 확보하였다. 나노인덴터 미소경도시험 후, Tescan사의 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 DP강 내 페라이트상과 마르텐사이트상의 조직 및 각 조직에 생성된 나노인덴터 미소압흔을 관찰, 조사하였다.

Fig. 2. The amounts of hydrogen in 680MPa DP steel with charging conditions.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전류밀도 150 mA/cm², 200 mA/cm²의 조건에서 수소주입시간을 달리하여 수소주입시킨 DP강 수소주입 시험편의 수소주입량을 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 수소주입시간이 증가함에 따라 수소주입량은 전류밀도 150 mA/cm²의 경우, 30 ppm에서 71 ppm으로, 전류밀도 200 mA/cm²의 조건에서는 33 ppm에서 74 ppm으로 측정되었다. 또한 5시간, 10시간, 25시간의 주입시간까지는 수소주입량이 가파르게 증가하다가, 25시간 이후부터 수소주입량의 변화는 일정값을 유지하는 것으로 조사되었다. 이는 앞서 저자들의 수소주입조건에 따른 수소주입량의 연구결과 보고에서도 언급하였듯이⁷⁾, 수소포화 주입량의 수소주입조건이 본 연구의 Fe-2.0Mn-0.3Al-0.2Mo강의 수소주입조건에서는 25시간으로 나타났다.

그림 3과 4는 전류밀도와 장입시간의 수소주입조건을 달리하여 수소주입시킨 DP강 시험편의 나노인덴터 미소경도시험 결과로부터 얻어진 변위-하중 곡선이다. 이들 변위-하중 곡선으로부터 구한 각 상의 나노인덴터 미소경도 값을 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 수소주입시간이 증가함에

Fig. 3. Load versus displacement curve recorded during nanoindentation test on each phase with hydrogen charging conditions; (a) Ferrite phase-5 hrs, (b) Martensite phase-5 hrs, (c) Ferrite phase-50 hrs, and (d) Martensite phase-50 hrs at 150 mA/cm² current density.

Fig. 4. Load versus displacement curve recorded during nanoindentation test on each phase with hydrogen charging conditions; (a) Ferrite phase-5 hrs, (b) Martensite phase-5 hrs, (c) Ferrite phase-50 hrs, and (d) Martensite phase-50 hrs at 200 mA/cm² current density.

따라 페라이트상의 나노인덴터 미소경도값은 최소 1.58 GPa에서 최대 2.82 GPa로 조사되었고, 마르텐사이트상의 경우에는 최소 3.19 GPa에서 최대 5.16 GPa의 나노인덴터 미소경도값으로 조사되었다. 마르텐사이트상이 페라이트상에 비해 변화의 크기가 큰 것을 알 수 있었다. 즉, 전류밀도 150 mA/cm²의 경우에는 수소주입시간이 5시간에서 50시간으로 증가함에 따라 페라이트상의 나노인덴터 미소경도값은 1.58 GPa에서 2.78 GPa로 1.2 GPa 증가하였으나, 마르텐사이트상의 경우에는 3.19 GPa에서 4.47 GPa로 1.28 GPa 증가한 것으로 조사되었다. 또한 전류밀도 200 mA/cm²의 경우에서, 페라이트상의 나노인덴터 미소경도 변화는 1.64 GPa에서 2.82 GPa로 1.18 GPa 증가하였으나, 마르텐사이트상의 경우에는 3.32 GPa에서 5.16 GPa로 1.84 GPa 증가하는 결과로 조사되었다. 두 전류밀도 조건 모두에서 마르텐사이트상의 나노인덴터 미소경도값의 증가와 그 변화 폭이 페라이트상의 나노인덴터 미소경도값 결과에 비하여 그 변화 정도가 큰 것을 알 수 있다. 이는 앞서 저자들의 연구결과인 subsurface zone 내 수소주입조건에 따른 미소경도변화에서 수소주입량의 증가가 미소경도값의 증가를 보고한 바 있다¹¹⁾. 본 연구결과는 각 상 구성에 따른 수소취성 영향평

Fig. 5. The comparison of nanoindenter microhardness with calculated hardness from each phase.

가로서, 두 상으로 구성된 DP강의 경우, bcc 구조의 마르텐사이트상이 bcc 구조의 페라이트상에 비해 확산수소의 트랩자리 역할로 작용하여 수소확산에 의한 영향이 모재 강재에 크게 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 각각의 구성상에 대한 나노인덴터 미소경도시험은 구성상별 수소에 기인한 취성화 정도의 영향평가 지표가 됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 6. A schematic graph of load versus indenter displacement data for an indentation experiment.

한편 나노인덴터 미소경도시험은 하중 부하와 제거에 따른 하중-변위 변화를 측정하는 시험으로서, 본 실험에서 측정된 실제 나노인덴터 시험결과를 앞서 그림 3과 그림 4에 나타내었듯이 이들 실험적 결과를 이론적 미소경도 측정치와 비교분석하여 각 상에 대한 경화능 평가의 신뢰성을 확인하고자 하였다. 나노인덴터 미소경도시험시, 하중부하에 따른 변위곡선은 그림 6과 같은 도표로 구하여진다. 본 실험의 경우, 압입자는 베르코비치 압입자로 그 면각(face angle)이 65.3° 이며, 아래 식 (1)과 같이 접촉투영 면적(A)을 구할 수 있다. 식 (1)로부터 계산된 접촉투영 면적과 실측정 최대 압입하중(P)으로부터 식 (2)로 이론적 미소경도값(H)을 구할 수 있다.

Table 2. The comparison data of experimental and theoretical nanoindenter microhardnesses

Experimental conditions			Experimental nanoindenter microhardnesses (GPa)	Theoretical nanoindenter microhardnesses (GPa)
Ferrite	150 mA/cm ²	5 hrs	1.5822	1.7708
		50 hrs	2.7847	2.8638
	200 mA/cm ²	5 hrs	1.6425	1.5951
		50 hrs	2.8239	3.1644
Martensite	150 mA/cm ²	5 hrs	3.1984	3.6032
		50 hrs	4.7267	5.3271
	200 mA/cm ²	5 hrs	3.3227	3.4245
		50 hrs	5.1645	5.8484

(a)

(b)

(c)

(d)

Fig. 7. SEM image of indentation impression on each phase with hydrogen charging conditions; (a) Ferrite phase, 150 mA/cm²-5 hrs, (b) Martensite phase, 150 mA/cm²-50 hrs, (c) Ferrite phase, 150 mA/cm²-5 hrs, and (d) Martensite phase, 150 mA/cm²-50 hrs.

$$A = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 65.3 \quad (1)$$

$$H = \frac{P}{A} \quad (2)$$

표 2는 나노인텐터 미소경도시험을 통해 얻은 실험 경도값과 식 (2)의 이론식을 이용하여 계산한 이론 경도값을 비교한 결과이다. 표에서 알 수 있듯이, 이론 경도값이 실험 경도값보다 높은 것으로 나타났다. 두 경우에서 나노인텐터 미소경도 측정값의 경향은 일치하는 것으로 조사되었다. 다만 전류밀도 200 mA/cm²에서 5시간 수소주입시킨 DP강의 페라이트상에서 이론 경도값이 실험 경도값보다 낮게 나타났다. 이는 페라이트상이 연질이며, 실험 시 베르코비치 압입자의 끝부분 라운드 형상과 시험편의 표면 거칠기의 영향으로 실제값과 차이가 발생한 것으로 사료된다.

DP강 미세조직 및 미소경도 측정에 의해 생성된 압흔을 SEM으로 관찰하여 그림 7에 나타내었다. 앞서 그림 5와 표 2의 나노인텐터 미소경도 결과에서 알 수 있었듯이, 연질의 페라이트상 압흔자국이 경질의 마르텐사이트상 압흔자국보다 그 형상이 더 크고 깊게 생성된 것을 알 수 있었다. 또한 압흔으로부터 압입자의 끝부분 라운드 형상이 관찰되었고, 이로 인해 실험 경도값과 이론 경도값의 차이가 발생한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노인텐터를 이용하여 고강도 박강판재중 Fe-2.0Mn-0.3Al-0.2Mo의 조성으로 이루어진 680MPa의 DP강의 수소주입조건에 따른 각 미세조직의 나노인텐터 미소경도를 측정하였고, 이를 통해 수소취성 거동을 평가하고자 하였다. 수소주입량의 증가에 따라 페라이트상의 미소경도값은 1.2 GPa, 마르텐사이트에서 미소경도값이 1.8 GPa 증가하는 것으로 조사되었다. 또한 주입전류밀도에 따른 나노인텐터 미소경도값의 변화도 동일한 경향으로 나타났다. 페라이트상에 비하여 마르텐사이트상의 나노인텐터 미소경도값의 변화폭이 큰 것으로

조사되었다. 이는 bct 마르텐사이트상이 bcc 페라이트상에 비하여 수소확산과 다수의 수소트랩자리에 기인한 현상에 기인하는 것이라고 사료된다. 따라서 Fe-2.0Mn-0.3Al-0.2Mo강에서 마르텐사이트상이 페라이트상보다 수소취성화에 크게 기여할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 서울과학기술대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. H. Hashimoto, K. Kibe, Y. Nouno, T. Sasaki, Toyota Tech. Rev., 52 (2002) 1.
2. M. Sarwar, R. Priestner, J. Mater. Sci., 31 (1996) 2091.
3. A. Kumar, S. B. Singh, K. K. Ray, Mater. Sci. Eng., 474A (2008) 270.
4. S. Sun, M. Pugh, Mater. Sci. Eng., 335A (2002) 298.
5. R. G. Davies, Metall. Mater. Trans., 12A (1981) 1667.
6. T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato, T. Kudo, Tetsu-to-Hagane, 82 (1996) 297 (in Japanese).
7. K. M. Kang, J. W. Park, Kor. J. Mater. Res., 20 (2010) 581.
8. J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 21 (2011) 581.
9. C. C. Lee, J. W. Park, K. M. Kang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 45 (2012) 130.
10. J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 22 (2012) 29.
11. K. M. Kang, J. W. Park, J. U. Choi, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 46 (2013) 48.
12. J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 46 (2013) 126.
13. Y. C. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 46 (2013) 229.
14. W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7 1564 (1992).