미소경도 측정에 의한 590DP강 Subsurface Zone 내 수소취성 평가

최종운 · 박재우 · 강계명[†]
서울과학기술대학교 신소재공학과

Hydrogen Embrittlement Evaluation of Subsurface Zone in 590DP Steel by Micro-Vickers Hardness Measurement

Jong-Un Choi, Jae-Woo Park and Kae-Myung Kang[†]

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

(2011년 9월 5일 접수 : 2011년 10월 14일 최종수정 : 2011년 10월 15일 채택)

Abstract This study describes a hydrogen embrittlement evaluation of the subsurface zone in 590DP steel by micro-Vickers hardness measurement. The 590DP steel was designed to use in high-strength thin steel sheets as automotive materials. The test specimens were fabricated to 5 series varying the chemical composition through the process of casting and rolling. Electrochemical hydrogen charging was conducted on each specimen with varying current densities and charging times. The relationship between the embrittlement and hydrogen charging conditions was established by investigating the metallography. The micro-Vickers hardness was measured to evaluate the hydrogen embrittlement of the subsurface zone in addition to the microscopic investigation. The micro-Vickers hardness increased with the charging time at the surface. However, the changing ratio and maximum variation of hardness with depth were nearly the same value for each test specimen under the current density of 150 mA/cm² and charging time of 50 hours. Consequently, it appears that hydrogen embrittlement in 590DP steel can be evaluated by micro-Vickers hardness measurement.

Key words hydrogen embrittlement, DP steel, hydrogen charging, micro-Vickers hardness.

1. 서 론

국내외적으로 부족한 자원 및 에너지 문제는 여러 산업에 걸쳐 과학기술의 패러다임을 변화시키고 있다. 특히, 자동차산업에 있어 연비와 자동차사고의 관점에서 고강도강판을 사용함으로써 안전성을 향상시키고 동시에 차체 무게를 감소시키는데 큰 관심이 집중되고 있다. 자동차용 강판재가 경량화 및 고강도화 됨에 따라 고강도강의 주요 문제점으로 수소취성이 주요 연구의 대상으로 부각되게 되었다.^{1~3)} 수소취성 현상은 강재에 부가되는 외부응력 및 온도, 침투·확산된 수소량 등에 따라 재료의 강도특성을 저하시키므로, 수소취성파괴 거동에 따른 미세조직특성과 기계적 물성 변화와의 관계에 관한 연구는 급후로도 규명하여야 할 연구과제이다.^{4~6)}

고강도 강에 있어 더욱 활발히 발생하는 것으로 보고되고 있는 수소취성현상은 열처리 과정이나 수소 분위기

기 (도금) 중에서 주입될 수 있다. 강재 표면으로부터 침투·확산된 수소에 의해 재료는 취화되고, 인장강도와 연성 등의 기계적 특성을 크게 저하시키는 요인이 된다. 현재 자동차 외판재용 고강도강으로서 이상조직강(dual phase steel, DP강)은 좋은 성형성과 높은 충돌 내구성으로 인해 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 DP강은 연질의 페라이트에 경질의 마르텐사이트 및 약간의 잔류 오스테나이트가 분산·혼합된 조직으로 이루어진 고강도 강재이다. 페라이트와 마르텐사이트를 함유한 이상조직강은 높은 가공 경화율과 균일 연신율을 갖고 있다. 또한 연속항복거동을 보며, 항복강도는 낮으나 인장강도가 높은 기계적 특성이 있다. 하지만 수소취성에 민감한 마르텐사이트의 존재로 사용 환경이나 분위기 및 강도가 증가할수록 미량의 수소량에도 수소취성 파괴감수성이 높아져 인장강도 및 연신율을 크게 저하시키는 것으로 보고되고 있다.^{7,8)}

본 연구에서는 자동차용 고강도 박강판재로 개발된 590 MPa급 DP강의 수소취성 현상을 연구하고자 하였다. 이를 위하여 합금의 조성이 서로 다른 5 종류의 590 DP강

[†]Corresponding author
E-Mail : littbird@seoultech.ac.kr (K. M. Kang)

재를 용해주조하여 제작하였다. 수소취성 실험을 위해 각각의 시편에 전기화학적 방법으로 수소장입을 하였다. 수소 주입된 시편의 장입조건에 따라 수소 주입량을 측정하고 수소 주입량과 강재 표면적하에 관한 수소취성의 기초적 연구로서 미소경도의 변화를 조사하였다. 또한 표면적하의 수소 침투깊이를 수소 주입에 기인한 미소경도 변화와 이들 표면적하의 미세조직과의 관계를 통하여 수소에 의한 지연파괴에 관한 기초적인 자료를 구축하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 시험편은 자동차용 고강도 박강판재로 개발 중인 590 MPa급 DP강재이다.^{9,10)} DP강의 합금 조성은 기본합금 (No.1) 조성을 기준으로 하여 5종의 시편을 합금 설계하였다. 기본합금 조성은 0.06 C, 0.03 Si, 2.0 Mn, 0.3 Cr, 0.01 P, 0.03 Al으로 하여 을 No. 1으로 하고 0.2 Mn을 첨가하여 No. 2, 0.3 Cr과 0.2 Mo를 첨가하여 No. 3, 0.2 Mo와 10 ppm B를 첨가하여 No. 4, 그리고 0.3 Al과 0.2 Mo를 첨가하여 No. 5를 설계하고 명명하였다. 이렇게 합금 설계하여 두께 50 mm의 잉곳으로 용해주조한 합금을 1200°C에서 2 h 유지 후, 두께 2.6 mm로 열간압연하였다. 열간압연후 두께 0.75 mm로 냉간압연하였고, 다시 800°C에서 용체화처리한 후, 480°C에서 소둔처리하였다. 최종 제작되어진 DP강 시편의 상온에서의 기계적 성질 및 800°C에서의 오스테나이트 부피분율은 Table 1에 나타낸 바와 같이 475 MPa에서부터 681 MPa까지로 조사되었고, 이때 오스테나이트 부피분율도 36%에서 50%로 조사관찰 되었다. 부피분율의 측정에는 Theta사의 transformation dilatometer를 사용하여 선팽창 곡선 분석(dilatometric analysis)으로 정량 분석하였다. 추가적인 첨가원소가 함유되지 않은 기본합금의 경우 오스테나이트 분율이 800°C에서 35%로 계산되었고, 상온에서 인장강도 475 MPa, 항복강도 329 MPa, 그리고 연신율 30.9%로 측정되었다. 합금설계한 DP강재는 Cr,

Mo, B 그리고 Al이 첨가되므로 인장강도와 항복강도가 크게 증가하고 연신율은 감소하였다. 계산된 오스테나이트 분율 또한 증가하였다. 특히, Al 조성을 크게 향상시킨 No. 5에서 현저한 인장강도의 증가와 가장 높은 오스테나이트 분율 (50%)을 나타내었다.

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 590 DP강 No. 1 시편의 미세조직으로 광학현미경 (OM)과 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰한 이미지이다. 현미경 관찰을 위해서, 먼저 기계적 연마로서 연마지를 이용하여 #200, #400, #800, #1200으로 시편을 주위 깊게 표면 연마 후, 0.3 µm 알루미나 파우더를 이용하여 경면으로 연마하였다. 표면 연마 후, 3% 나이트로 부식하여 미세조직을 관찰하였다. Fig. 1(a)에서 보는바와 같이 흰색 부분의 페라이트와 페라이트상 경계부에서 검은색 부분의 마르텐사이트가 관찰되었다. 페라이트의 경우 결정립 크기는 약 10 µm로 측정되었지만, 마르텐사이트의 분포가 명확치 않아 이를 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 1(b)에 나타내었다. 광학현미경 이미지에서 관찰한 바와 같이 마르텐사이트는 페라이트의 상간 경계부에 존재하며, 주사전자현미경상에서 밝게 나타나 명확하게 관찰되었다.

수소장입 시편은 10 × 10 × 1 mm의 크기로 절단하여 제작하였고, 시편표면을 연마지 #800까지 연마한 후, 수소장입시험을 수행하였다. 수소장입시험은 음극전기분해법

Fig. 1. The surface micrograph of 590DP steel (No.1): (a) optical micrograph and (b) scanning electron micrograph.

Fig. 2. Schematic diagram of hydrogen charging by electrochemical polarization method.

Table 1. Mechanical properties at room temperature and austenite volume fraction of 590DP steel at 800°C.

	Mechanical properties			Austenite volume fraction (vol.%) (at 800°C)
	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	EL. (%)	
No.1	475	329	30.9	35
No.2	563	323	30	48
No.3	603	376	26.9	46
No.4	624	405	27.1	49
No.5	681	405	23.3	50

Table 2. The experimental conditions for hydrogen charging.

Experimental conditions	
Temperature	room temperature
Current density (mA/cm ²)	150
Time(h)	5
	10
	25
	50

을 이용하여 전기화학적으로 수소를 장입하였다. 수소장입을 위한 시험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 시험장치를 보면, 음극에는 시편을, 양극에는 백금망을 사용하였고, 전해액으로 0.5 mol의 H₂SO₄ 수용액을 사용하였다. Potentiostat/Galvanostat (263A, EGANDG)를 사용하여 전류밀도를 150 mA/cm² 로 일정하게 유지하면서 안정적으로 수소가 시편면에 주입되도록 하였다. 수소의 장입량을 달리하기 위해서 각각의 시편에 대해 5시간, 10시간, 25시간, 50시간으로 장입시간을 변수로 하여 수소장입시험을 수행하였다. 이때의 수소장입조건을 Table 2에 나타내었다.

장입조건에 따라 수소를 장입시킨 시험편의 표면적하의 수소거동을 평가하기 위하여 미소경도변화를 조사하였다. 하중 25 gf, 부하시간 15 sec의 조건하에서 마이크로 비커스 경도계 (FM-700, Future-Tech)를 사용하여 표면깊이에 따른 미소경도변화를 측정하였다. 미소경도분포 측정은 양극산화법에 의해 수소장입시 시편의 표면 부식층을 고려하여, 표면으로부터 50 μ m 지점에서 최초 경도를 측정하였다. 이후 표면깊이에 따라 60 μ m 간격으로 동일 깊이에서 횡방향으로 압입자의 크기에 10배이상 거리에서 5 번의 경도를 측정하여 평균하였다. 그리고 이들 결과로부터 표면적하 영역의 수소 침투깊이를 측정하였다. 50시간의 수소포화 주입조건을 고려하여, 수소주입시간에 따른 임계침투깊이의 확산성 수소의 거동을 조사하고자 하였다. 또한 수소장입에 따른 시편의 미세조직특성 변화를 관찰하기 위하여 광학현미경 (GX41, Olympus)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 장입조건을 달리하여 수소 장입시킨 DP강 단면의 깊이방향에 따른 경도값으로서, 표면으로부터 내부 중심 깊이방향으로 시편의 양쪽 표면으로부터 측정된 경도값의 평균을 계산하여 나타내었다. 각각의 DP강 시편의 미소경도변화를 비교해보면, 시편의 종류에 상관없이 모두 표면으로부터 시편 중심부로 갈수록 경도는 현저하게 저하되다가 일정경도, 즉 모재 경도값을 갖는 것으로

조사되었다. 장입시간에 상관없이 각각의 시험편 중심부에서 측정된 경도값은 초기 모재의 기계적 특성 (Table 1)에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 즉, Cr, Mo, B 그리고 Al 이 첨가되고 오스테나이트 분율이 증가할수록 경도값은 증가하였다. 또한 주입시간이 5시간, 10시간, 25시간, 50시간으로 증가함에 따라 DP강 시편의 경도값도 시편의 종류에 상관없이 크게 증가하였다. 주입시간이 5시간에서 50시간으로 증가함에 따라서 No. 1에서 No. 5까지 각각의 시편 표면부 (50 μ m지점)의 경도변화는 약 14%, 15%, 10%, 9%, 6% 증가하였다.

이렇듯 주입시간에 따라서 No. 4와 No. 5는 다른 시편에 비해 비교적 작은 경도증가를 나타내었다. 5시간동안 수소를 주입시킨 DP강 시편의 표면적하 영역의 경도는 174 Hv ~ 227 Hv로 조사되었고, 10시간 수소주입시킨 경우 187 Hv ~ 232 Hv로 다소 증가하였다. 이는 주입시간의 증가에 따라 재료 내부로 주입되는 수소량이 증가하고, 이들 수소에 의해 표면적하 영역의 경화현상이 일어나는 것으로 사료된다. 25시간, 50시간 수소를 주입시킨 DP강 시험편의 경우도 역시 각각 193 Hv ~ 235 Hv, 198 Hv ~ 239 Hv로 증가하는 것으로 조사되었다.

Fig. 4는 일정 전류밀도 150 mA/cm²의 조건하에서 50시간동안 수소를 주입시킨 DP강 시편의 표면으로부터 재료 내부로의 깊이 방향으로 미소 경도변화를 모든 시험편에 대해 나타낸 것이다. 모든 시험편에서 재료 내부 깊이가 방향으로 경도값이 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 이미 Fig. 3에 설명하였듯이 수소가 재료 내부로 장입되면서 깊이 방향으로 수소가 침입해 들어가는 정도가 상이함으로 나타나는 결과라 판단된다. 이렇듯 다양한 고용원소를 이용하여 설계한 합금재료들은 초기 모재에서 서로 다른 기계적 성질과 오스테나이트 분율을 나타내므로 수소장입시 동일한 조건이라 하더라도 서로 다른 수소 침입으로 인해 수소취화에 미치는 영향이 상이할 것이라 생각된다. 따라서 수소 장입에 의한 수소취화정도를 살펴보고자 동일한 전류밀도와 장입시간에 대해서 고려하였다. 그리고 시험편 내부 깊이 방향으로 거리에 따른 각 시험편에서의 경도변화정도를 평가하여 Table 3에 시험편의 외부와 내부의 최대 경도 변화량과 같이 나타내었다. 시험편 내부 깊이 방향으로 거리에 따른 각 시험편에서의 경도변화정도 (Δ (Hv/x), 기울기)에는 큰 변화를 보이지 않는 것으로 판단된다.

거리에 따른 미소경도 변화율 (Hv/ μ m)은 일정 전류밀도 150 mA/cm²의 조건하에서 0.09에서 0.1로 나타났으며 각 합금재료에서의 수소의 침투·확산된 수소에 의한 경도변화는 유사한 것으로 평가되었다. 그리고 중심부와 표면층간의 최대 경도변화량을 비교해보면 No. 1, No. 3, No. 5 시험편에 비해 No. 2와 No. 4에서 최대 경도변화

Fig. 3. The variation in micro-Vickers hardness with depth from the surface at each charging time: (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3, (d) No. 4 and (e) No. 5.

Fig. 4. The variation of micro-Vickers hardness with depth from the surface at each specimen (150 mA/cm², 50h).

량이 다소 큰 것으로 조사되었으나, 이는 측정의 오차를 고려할 경우 최대 변화량도 각각의 합금재료에서 큰 차

Table 3. Changing ratio of micro-Vickers hardness with distance and maximum variation of micro-Vickers hardness.

Specimens No.	$\Delta(Hv/x) \text{ Hv}/\mu\text{m}$	ΔHv
No. 1	0.1	30
No. 2	0.1	33
No. 3	0.09	30
No. 4	0.1	34
No. 5	0.09	30

이를 보이지는 않는 것으로 판단된다. 각각의 합금재료는 초기의 합금조성과 마르텐사이트 분율의 차이가 존재하므로, 수소장입시 기지격자로 침입하는 수소량이나 마르텐사이트 혹은 페라이트 내부로 침입해 트랩되는 수소의 정도는 다른 것으로 생각된다. 하지만 미소경도 측정결과와 확인한 변화를 관찰할 수가 없었다. 따라서 이들의 원인규명을 위해 각각의 상들에 대한 면밀한 조사가 추후에 연구되어야 할 것으로 판단된다. Fig. 5는 미소경

Fig. 5. Optical micrographs of transverse section under the current density of 150 mA/cm²: (a) 5h, (b) 10h, (c) 25h and (d) 50h.

도를 측정한 각각의 DP강 시편을 표면 부식을 한 후, 미세조직을 관찰한 대표적인 결과들이다. 단면 광학현미경 관찰로는 수소 장입량에 따른 미세조직의 변화를 명확하게 관찰할 수는 없었다. 추후 이들 수소 침투깊이에 따른 미세조직 변화를 면밀하게 조사·연구할 것이다.

DP강은 페라이트와 마르텐사이트의 이상조직강으로서, 오스테나이트상이 마르텐사이트상으로 변태하는 것을 고려할 때, 오스테나이트의 부피분율이 마르텐사이트의 부피분율로 변환한 것이라 생각할 수 있다. 또한 미량원소가 첨가됨에 따라 페라이트 기지 내에서의 금속간화합물의 형성에 따른 마르텐사이트 핵생성의 사이트로 작용할 것을 쉽게 예상할 수 있다. 이는 오스테나이트의 상변태가 마르텐사이트상임을 고려할 때, 800°C에서의 오스테나이트상의 부피분율은 변태후 마르텐사이트의 부피분율로 평가할 수 있다. 따라서 마르텐사이트 부피분율이 클수록 강제로 주입되는 수소의량은 증가하리라는 것을 알 수 있다. 이는 강제 주입되는 수소는 이상조직강의 마르텐사이트상 체심정방구조(body-centered tetragonal ; BCT)의 침입형 자리로 수소가 확산되기 때문이다. 이에 관하여는 Morris 등의 오스테나이트상의 마르텐사이트 변태에 따른 수소확산에 관한 DP강 연구논문에서도 마르텐사이트 조직내로 수소가 트랩된다고 보고되어 있다.^{11,12)} 수소주입에 의한 재료의 경도변화는 재료 내부에 주입된 수소가 트랩되므로 나타나게 된다. 재료 내부로 침투된 수소는 일

반적으로 마르텐사이트와 페라이트의 경계와 래스(lath) 마르텐사이트에 트랩된다. 이로 인해 기계적 물성의 변화가 나타나게 된다. 이러한 경향은 수소의 주입밀도와 밀접한 관계가 있게 된다. 또한 수소는 철(Fe)의 격자사이로 침입형으로 용이하게 고용되어 고용강화효과를 나타내면서 경도가 증가한 것으로 판단된다. 추후 수소 침투깊이에 따른 미세조직 변화를 면밀하게 조사하여 수소취화에 대한 폭넓고 다양한 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 자동차용 고강도 박강판재로 개발 중인 590 MPa급 DP강의 마르텐사이트 조직분율에 따른 수소주입 표면직하의 수소취성현상을 미소경도 측정으로서 평가하였다. 장입시간이 증가함에 따라서 장입되어진 수소가 재료 내에 트랩되어 경도가 크게 증가하였다. 하지만 5종의 시험편 모두에서 내부 중심 깊이 방향으로의 경도변화율은 유사한 결과를 나타내어 각 시험편에서의 수소장입에 따른 수소취화의 차이를 보이지는 않았다. 이상의 연구결과, 수소주입조건에 미소경도의 변화를 이용하여 표면직하 영역에서의 수소취화정도를 평가하는 것이 가능하며 이를 추후 수소에 의한 수소지연파괴 연구의 기초적인 자료로 이용 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. P. Gangloff and R. P. Wei, Metall. Mater. Trans., **8A**, 1043 (1977).
2. D. P. Williams and H. G. Nelson, Metall. Mater. Trans., **1B**, 63 (1970).
3. H. G. Nelson, D. P. Williams and A. S. Tetelmen, Metall. Mater. Trans., **2B**, 953 (1971).
4. I. Maroef, D. L. Olson, M. Eberhart and G. R. Edwards, Int. Mater. Rev., **47**(4), 191 (2002).
5. J. P. Hirth, Metall. Mater. Trans., **11A**, 861 (1980).
6. W. Y. Choo and J. Y. Lee, Metall. Mater. Trans., **13A**, 135 (1982).
7. T. Kushida, H. Matsumoto, N. Kuratomi, T. Tsumura, F. Nakasato and T. Kudo, Tetsu-to-Hagane, **82**, 297 (1996) (in Japanese).
8. R. G. Davies, Metall. Mater. Trans., **12A**, 1667 (1981).
9. J. W. Park and K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., **20**(11), 581 (2010) (in Korean).
10. J. W. Park and K. M. Kang, J. KIGAS, **14**(6), 38 (2010) (in Korean).
11. Y. H. Kim and J. W. Morris, Metall. Mater. Trans., **14A**, 1883 (1983).
12. K. Yokoyama, M. Tomita and J. Sakai, Acta Mater., **57**, 1875 (2009).