소형편치시험을 이용한 자동차용 고강도강 수소취성 평가

박재우 · 강계명[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Evaluation of Hydrogen Embrittlement of High Strength Steel for Automobiles by Small Punch Test

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 10월 18일 접수 : 2011년 11월 29일 최종수정 : 2011년 11월 30일 채택)

Abstract The hydrogen embrittlement of high strength steel for automobiles was evaluated by small punch (SP) test. The test specimens were fabricated to be 5 series, having various chemical compositions according to the processes of heat treatment and working. Hydrogen charging was electrochemically conducted for each specimen with varying of current density and charging time. It was shown that the SP energy and the maximum load decreased with increasing hydrogen charging time in every specimen. SEM investigation results for the hydrogen containing samples showed that the fracture behavior was a mixed fracture mode having 50% dimples and 50% cleavages. However, the fracture mode of specimens with charging hydrogen changed gradually to the brittle fracture mode, compared to the mode of other materials. All sizes and numbers of dimples decreased with increasing hydrogen charging time. These results indicate that hydrogen embrittlement is the major cause of fracture for high strength steels for automobiles; also, it is shown that the small punch test is a valuable test method for hydrogen embrittlement of high strength sheet steels for automobiles.

Key words hydrogen embrittlement, high strength steel, hydrogen charging, small punch test.

1. 서 론

최근 자동차용 고강도 강판재로 이상조직강(Dual Phase Steel, DP강)이 환경문제, 에너지 자원문제 및 안전성 향상에 우수한 강재로 부각되어, 이들 DP강에 관한 연구가 관심의 대상이 되고 있다. DP강은 조직적으로 우수한 연성의 페라이트 기지 내에 약 5~20% 정도의 경질의 마르텐사이트 입자가 페라이트의 경계부에 미세하게 분산되어 있는 이상조직강으로서, A₁과 A₃의 이상온도영역으로 가열 후 급랭을 통하여 오스테나이트를 마르텐사이트로 변태시킴으로써 얻게 된다. 또한 항복점 강하 현상이 없는 연속항복거동을 보이며, 가공경화가 크고 열경화성이 우수하여 우수한 가공성과 높은 강도를 동시에 확보할 수 있는 특징을 가지고 있다.

DP강은 이상의 우수한 기계적 특성을 갖지만, 열처리 과정이나 제품 제조공정 중 강재 내부로 침투된 수소가

대개 전위코어에 트랩되어 유동응력 감소에 그 인자로 작용을 하게 된다.^{1,2)} 더욱이 수소는 균열의 생성원이 되어 균열성장을 촉진하게 되고, 인장강도 및 연신율의 감소를 유발하게 된다. 즉 수소는 재료내 전위코어에 쉽게 이끌리는 경향으로 소성변형 중 전위의 이동과 함께 변형하게 되어, 전위에 포획된 수소는 국부적으로 과포화상태를 이루며 압력을 증가시켜 수소에 기인한 파괴를 조장하는 취성파괴의 주요 원인이 되기도 한다.^{3,4)} 특히 수분환경에 노출된 강판재의 경우, 수분이 모재인 철(Fe)로부터 방출되는 전자들의 이동에 의해 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 의 환원반응을 일으키게 된다. 이 환원반응에 의해 생성된 수소(H₂)는 저온에서도 입계를 통해 빠른 속도로 모재 내부로 침투·확산되어 원자간 결합력을 약화시키고, 결국에는 파괴에 이르게 된다. 더욱이 수소취성파괴는 강의 강도가 높을수록 수소취성 파괴에 민감하여, 고강도 강판재에서 더욱 빈번하게 발생하는 것으로 보고되고 있다.⁵⁾

수소취성 파괴에 대하여 Liu 등은 충격시험을 통해 Ti-Al-Zr 합금의 수소취성 연구에서 수소농도와 충격흡수 에너지와의 상관관계를 조사하여 수소농도 증가에 따라 충

[†]Corresponding author

E-Mail : littbird@seoultech.ac.kr (K. M. Kang)

격흡수에너지가 감소함을 보고하였다.⁶⁾ Barnoush와 Vehoff는 전기화학적 나노인텐테이션을 이용하여 니켈과 구리의 수소취성을 평가하였고,⁷⁾ Lelièvre 등은 지르코늄합금에 미치는 수소취성의 영향을 중성자회절을 이용하여 평가하였다.⁸⁾ 또한 Yang과 Huang은 음향현미경을 이용한 지르코늄합금의 수소농도 연구에 관하여 발표하였다.⁹⁾ 그러나 현재까지 수소취성에 관한 재료물성평가는 지속적으로 연구, 진행되고 있음에도 불구하고, 수소주입량과 조직과의 상관관계와 수소취성 파괴거동 현상 및 수소취성에 미치는 조직 인자에 대한 명확한 규명이 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 590 MPa급 자동차용 강판재의 수소주입에 따른 개발강판재의 수소취성을 정성적으로 평가하고자 하였다. 이는 경량화·고강도화에 따른 자동차의 안정성이 개발강판재의 수명과 밀접한 관계를 가지므로, 재료의 수소취성 파괴거동을 이해하고 나아가서는 예측 및 평가할 수 있는 시험기술과 정성적 수소취성 평가를 하고자 하였다. 이를 위하여 개발 중인 590 MPa급 DP강에 전기화학적 방법으로 수소를 강제 장입시키고, 수소장입된 DP강재의 수소취성 거동을 정성적으로 평가하고자 수소취성 평가시험으로 ASTM E 643 규격의 소형편치(Small Punch, SP)시험하여 수소가 재료의 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 SP시험 후, 소성변형된 가공면을 SEM으로 비교·관찰하여, 수소장입조건에 따른 DP강의 수소취성 파괴거동을 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 시험편은 590 MPa급 DP강재로서, DP강의 합금 조성은 기본합금(No.1) 조성을 기준으로 하여 5 종의 시험편을 합금 설계하였다. 각각의 합금은 Mo, Cr, B 그리고 Al을 변수로 하여 합금 설계하였다. 먼저 용해주조한 두께 50 mm의 잉곳을 1200°C에서 2 h 유지 후, 두께 2.6 mm로 열간압연하고 두께 0.75 mm로 냉간 압연하였다. 그리고 800°C에서 용체화처리 후 480°C에서 소둔처리하여 최종 시험편을 제작하였다. 각각의 시험편에

대해 상온 인장시험을 통해 인장특성을 평가하였고, 800°C에서의 오스테나이트 부피분율을 590DP 강 of 화학적 조성, 기계적 특성과 함께 Table 1에 나타내었다. 불순물 원소를 첨가한 합금에서 더 높은 항복강도와 인장강도를 나타내었고 연신율은 감소하였다. 특히, 0.3 wt% Al인 No. 5 시험편은 가장 높은 항복강도와 인장강도로 조사되었지만 가장 낮은 연신율을 보였다. 이러한 결과는 800°C에서의 오스테나이트 부피분율에서 보듯이 No. 5에서 가장 높은 오스테나이트 부피분율을 나타내는 것과 관련이 있다. 이상조직강의 강화는 미세조직적으로 여러 인자가 복잡하게 작용하게 된다. 즉, 마르텐사이트의 부피분율 및 분포양상, 잔류오스테나이트의 변태, 페라이트 내의 전위 그리고 페라이트 결정립의 크기 등이 기여하게 된다. 이들의 상호작용에 의해서 항복거동이 크게 영향을 받게 된다. 이상온도영역(A₁~A₃)으로 가열 후, 급랭을 통하여 오스테나이트를 마르텐사이트로 변태시킴으로서 얻게 되므로 DP강의 특성상 초기 오스테나이트의 분율이 높은 No. 5 시험편이 열처리 후 가장 많은 마르텐사이트로 변태될 것으로 판단되며, 이로 인해 강도가 가장 높은 것으로 판단된다.

시험편은 와이어 절단으로 가로 10 mm, 세로 10 mm, 그리고 두께 1 mm의 박판으로 기계가공하여 준비하였다. 절단, 가공된 시험편은 연마지를 이용하여 0.5 mm 두께로 표면을 연마하여 최종 시험편으로 제작하였다. 제작한 시험편에 전기화학적 방법으로 Potentiostat/ Galvanostat 263A (EGANDG) 장비를 이용하여 수소가 재료 내부로 침투되도록 하였다. 이때 전해액으로는 0.5 mol의 황산용액(H₂SO₄)을 사용하였으며, 양극에는 백금망(Pt)을, 음극에는 시험편을 연결하였다. 수소장입조건은 전류밀도 150 mA/cm²의 일정한 전류밀도 조건하, 상온에서 각각 5시간, 10시간, 25시간, 50시간의 주입시간으로 설정하여 실험하였다. 이때 금속표면에서 일어나는 반응은 다음 식 (1)과 같다.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties and austenite volume fractions of 590DP steels at 800°C.

	Chemical compositions (wt.%)								Mechanical properties			Austenite volume fraction at 800°C (vol.%)
	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	35
No.2	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	-	563	323	30	48
No.3	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	0.3	0.2	-	603	376	26.9	46
No.4	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	10	624	405	27.1	49
No.5	0.06	0.03	2.0	0.01	0.3	-	0.2	-	681	405	23.3	50

Fig. 1. Small punch testing specimens and testing apparatus; (a) Schematic diagram of SP test jig and specimen and (b) SP testing apparatus.

Fig. 2. Schematic illustration of load versus deflection curve obtained from SP test indicating the four deformation regimes.

식 (1)에서와 같이 작동전극에서 발생한 수소는 기포 형태로 용액에서 대기중으로 빠져 나가기도 하고 일부는 시험편 표면으로 침투하게 된다. 재료 내부로 침투·확산된 수소는 재료의 결정입계나 전위 등의 결함부위에 집적되어 재료의 기계적 물성 저하를 유발하는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾

수소장입시킨 각각의 DP강 시험편의 수소장입조건에 따른 수소취화 정도를 평가하기 위하여, SP시험을 본 실험에 도입하였다. SP시험은 소형시험편의 물성평가 기술로서, 소형판상의 시험편에 하중을 가해 하중-변위 곡선을 얻고, 이를 해석하여 재료의 물성치를 얻는 시험법이다. SP시험에 사용된 지그(jig)는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 시험편을 지지하는 상부다이(upper die)와 하부다이(lower die), 시험편에 하중을 부과하는 펀치(punch)와 강구(steel ball)로 구성되어 있다. SP시험은 ASTM E 643 규격에 준해 Instron 8516 만능재료시험기로 실험하였다. 먼저 $10 \times 10 \times 0.5$ mm 크기의 시험편을 상부다이와

하부다이 사이에 위치시키고, 그 위에 HRC 62~67의 경도를 갖는 직경 2.4 mm의 강구를 놓은 뒤, 0.5 mm/min의 일정 부하속도로 하중을 가해 압입하중의 변화에 따른 압입깊이 변화를 측정하였다. SP시험은 최대펀치하중 P_{max} 가 나타난 직후 실험을 종료하였고, SP시험 이후 시험편 파단면의 변형 및 파손 형태 관찰을 통해 DP강의 수소취화 특성을 보다 명확히 평가하고자 하였다.

Fig. 2는 SP시험에 의해 나타나는 대표적인 하중-변위 곡선을 나타낸 것이다. 여기서 P_y 는 SP시험 하중-변위 곡선의 초기 비선형 발생 시 하중이며, P_{max} 는 최대 펀치하중이다. 하중-변위 곡선상에서 재료의 변형특성은 시험편의 변형단계에 따라서 정성적으로 4단계, 즉 탄성급형영역 (I영역), 소성급형영역 (II영역), 소성막신장영역 (III영역), 소성불안정영역 (IV영역)으로 구분된다. 파괴거동 역시 I과 II의 영역에서 취성파괴, III영역에서 연성-취성 천이파괴, 그리고 IV단계에서 연성파괴로 구분되며 3단계의 파괴거동을 나타낸다. 이러한 하중-변위 곡선으로부터 파괴특성에 관계되는 두 가지 기계적 물성값을 얻게 된다. 하나는 하중-변위 곡선의 면적 즉, 변형과 파괴에 소모되는 에너지인 SP에너지를 얻을 수 있다. 이를 통해 온도 의존곡선을 작성하고, 이로부터 연성-취성 천이 온도를 구하게 된다. 다른 하나는 최대변위로부터 파괴 등가변형율을 측정하고 이로부터 탄소성파괴특성치인 J_{IC} 를 구하게 된다.¹¹⁾ 본 연구에서는 SP에너지를 측정하여 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

SP시험은 작은 크기의 금속재료에 대해 연성취성 천이온도를 평가하기 위해 개발된 시험법으로 최근에는 일축인장물성 및 크리프 파단 수명 평가에 다양하게 응용된다. Mao 등은 SP시험으로부터 측정된 하중-변위 곡선으로부터 항복 및 인장강도에 관한 예측식을 제안하였고,¹²⁾ 유럽공동연구에서는 인장강도 값을 평가하기 위해서 항복강도와 인장강도가 동일한 탄성-완전소성 재료에 대해 수치해석적으로 강도 예측식을 제안하였다.¹³⁾ Mao 등에 따라서 대부분의 금속의 구성방정식이 멱급수의 형태로 가정하여 항복강도와 인장강도를 수식화하였다. 즉, 항복강도는 $\sigma_y \propto P_y$ 이고 인장강도는 $\sigma_{uts} \propto P_{max}$ 로 나타낼 수 있다.

Fig. 3에 수소장입시간을 달리하여 수소장입시킨 DP강 시험편의 SP시험 수행한 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타난 하중-변위 곡선에서 곡선의 아래 면적으로 계산한 SP에너지는 기준합금인 No. 1보다는 인장강도와 항복강도가 가장 높았던 No. 5 시험편에서 SP에너지 역시 높았다. 그리고 다른 시험편에서도 기본합금보다 높

Fig. 3. Load-displacement diagram of small punch test for 590DP steel: (a) 0h, (b) 150 mA/cm², 25h and (c) 150 mA/cm², 50h.

은 SP에너지로 조사되었다. 이는 초기 상온 인장 물성치에 크게 의존하는 것으로 판단된다. Fig. 3(c)는 장입 시간 50시간에 대한 결과로 Fig. 3(b)의 장입 시간 25시간과 매우 유사한 경향으로 조사되었다. 하지만 장입 시간이 25시간에서 50시간으로 증가함에 따라 더욱 많은 수소가 재료 내부로 침투확산되어질 것으로 예측할 수 있다. 50시간의 장입시간에서 전체적으로 P_{max} 가 감소함을 관찰하였다. 이는 수소장입시간의 증가로 인해 수소

Table 2. SP energy (kgf-mm) at each specimen on 0h, 25h and 50h.

Charging time	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
0 h	297	348	378	412	394
25 h	110	179	328	349	380
50 h	106	161	233	248	291

Table 3. Maximum load and displacement at each specimen.

	Displacement(mm), Load _{max} (kgf)		
	0 h	25 h	50 h
No. 1	1.87, 191.0	1.56, 115.0	1.55, 104.1
No. 2	1.77, 230.0	1.87, 135.0	1.67, 131.9
No. 3	1.73, 246.8	1.87, 216.0	1.89, 163.6
No. 4	1.86, 265.2	1.93, 233.5	1.86, 172.0
No. 5	1.85, 262.1	1.73, 247.7	1.87, 196.5

Fig. 4. Variation in maximum load as a function of hydrogen charging time at each specimen.

장입량이 증가하고, 따라서 수소취화현상에 의한 인장강도의 저하가 나타난 것이라 판단된다. 또한 SP에너지 역시 시험 전체에서 크게 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 수소장입의 증가로 인한 재료의 수소취화에 기인하는 것으로 판단된다. 장입시간에 따른 각각의 시험편에서 구한 SP에너지를 Table 2에 나타내었다. 수소를 장입하지 않은 0h의 경우, SP에너지는 인장강도와 유사하게 나타나 이는 초기 기계적 물성에 의존하는 것으로 판단된다. 25h, 50h으로 수소장입시간이 증가함에 따라서 SP에너지는 모든 시험편에서 감소하였다. 이미 Fig. 3의 결과에서 설명한 바와 같이 수소장입시간의 증가로 인해 수소장입량이 증가하여 수소취화현상이 현저하게 나타나는 것이라 판단된다.

Table 3은 SP시험 결과에 따른 시험편별 장입시간에서의 최대변위와 최대하중을 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이, 모든 시험편에서 최대하중 역시 SP에너지의 변화와 유사하게 수소장입시간이 증가함에 따라 점

Fig. 5. SEM macrographs with hydrogen charging time at each specimen: (a) No. 1, 25h, (b) No. 2, 25h, (c) No. 4, 25h, (d) No. 1, 50h, (e) No. 2, 50h and (f) No. 4, 50h.

Fig. 6. SEM micrographs of No. 3 for 25h and 50h charging time: (a) 25h and (b) 50h.

차적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 하지만 최대하중점에서의 변위는 시험편 혹은 장입시간과는 밀접한 관계를 보이지 않았다. Fig. 4는 수소장입시간에 따른 최대하중의 변화를 각각의 시험편에 대해 나타낸 것이다. 전술한 바와 같이 장입시간에 따라 최대하중은 감소를 하였다. 특히, No. 1과 No. 2는 25h 장입시간동안 최대하중이 급격하게 감소하고, 이후 장입시간의 증가에도 큰 변화를 보이지 않았다. 하지만 그 외의 시험편은 장입시간에 대해서 최대하중은 서서히 감소하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 SP시험한 여러 시험편중 대표적인 시험편에 대한 거시적, 미시적 전자현미경 관찰사진을 나타낸 것이다. Fig. 5는 No. 1, No. 2, No. 4 시험편에 대한 거시적인 모습으로 이들 시험편에 모두 거시적 균열을 관찰하였다. 또한, 이들 균열은 수소장입시간이 증가함에 따라서 균열은 더욱 현저하게 나타났고, 파단이 관찰되었다. 각각의 시험편에서의 파괴는 No. 1에서 현저하게 나타났으며, 이는 초기 수소장입전 기계적 물성과 크게 관련된다. Fig. 6은 대표적으로 No. 3 시험편에 대

한 미시적 파단면을 나타내었다. 파단면의 관찰은 시험편 스테이지를 틸팅하므로써 관찰하였다. 25h의 장입시간 시험편은 균열사이가 크지 않아 파면의 관찰이 제한적이었지만, 50h 시험편은 파단이 많이 진전되어 틸팅으로도 파단면을 관찰하는 것이 가능하였다. 25h의 경우 많은 딥플을 관찰할 수 있었지만, 50h의 경우 25h의 시험편 보다 딥플의 수가 상당히 적어지며, 그 크기가 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 계면으로부터 트랩되는 수소에 의해 생성된 수소화물이 재료의 취화를 일으키고, 단면의 감소를 보이며, 수소장입에 의해 재료의 파면이 취성파면의 형태로 나타난다고 보고된 Zhang 등의 연구 결과와 일치함을 보였다.¹⁴⁾ 이러한 이유는 장입시간의 증가에 따라서 수소에 의해 생성된 수소화물의 증가가 미소 void의 생성과 증가에 기인하는 결과로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 자동차용 고강도 박강판재로 개발 중인

590 MPa급 DP강에 전기화학적 방법으로 수소를 강제 장입시켜 수소장입에 따른 수소취화 거동을 소형편치시험을 통해 평가하였다. 장입시간이 증가함에 따라서 장입되어진 수소가 재료 내에 트랩되어 SP에너지와 최대하중이 각각 412 kgf-mm에서 248 kgf-mm으로, 265.2 kgf에서 172.0 kgf으로 크게 감소하는 것으로 나타났다. SEM으로 관찰된 파단면에서 전반에 걸쳐 덤플파면으로 조사되었고, 수소장입시간이 증가할수록 덤플의 수가 감소되고, 그 크기는 커지는 것으로 나타났다. 이는 재료 내에 트랩된 수소에 의한 수소화물의 영향으로 사료된다. 따라서 SP시험을 통한 고강도강재의 수소취성 평가는 정성적으로 평가될 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 부품·소재기술개발사업(과제번호: 2009-0328)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

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. Tetelman, Metall. Mater. Trans., **2B**, 953 (1971).
4. W. Y. Choo and J. Y. Lee, Metall. Mater. Trans., **13A**, 135 (1982).
5. R. Kirchheim, X. Y. Huang and T. Mütschele, Hydrogen Effects on Materials Behavior, p. 85, ed. A. W. Thompson and N. R. Moody, The Minerals, Metals and Materials Society, TMS, Pennsylvania (1990).
6. Y. Z. Liu, X. T. Zu, C. Li, S. Y. Qiu, W. J. Li and X. Q. Huang, Scripta Mater., **52**, 821 (2005).
7. A. Barnoush and H. Vehoff, Corrosion Sci. **50**, 259 (2008).
8. G. Lelièvre, D. Fruchart, P. Convert and F. Lefèvre-Joud, J. Alloy Comp., **347**, 288 (2002).
9. C. H. Yang and M. F. Huang, J. Nucl. Mater., **335**, 359 (2004).
10. E. Lunarska and A. Zielinski, Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, p. 289, ed. R. A. Oriani, J. P. Hirth and M. Smialowski, Noyes Publications, New Jersey, USA (1985).
11. G. E. Lucas, Metall. Mater. Trans., **21A**, 1105 (1990).
12. X. Mao and H. Takahashi, J. Nucl. Mater., **150**, 42 (1987).
13. D. Brookfield, W. Li, B. Rodgers, J. E. Mottershead, T. K. Hellen, J. Jarvis, R. Lohr, R. Howard-Hildige, A. Carlton and M. Whelan, J. Strain Analysis, **34(6)**, 423 (1999).
14. T. Zhang, W. Y. Chu, K. W. Gao and L. J. Qiao, Mater. Sci. Eng., **347**, 291 (2003).