



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 46, No. 1, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.1.048>

## 수소주입시킨 다상조직강의 Subsurface Zone 내 취성화 거동

강계명<sup>a</sup>, 박재우<sup>b</sup>, 최종운<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>서울과학기술대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>서울과학기술대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과

## A Behavior of Embrittlement at the Subsurface Zones of Multiphase Steels Charged with Hydrogen

Kae-Myung Kang<sup>a</sup>, Jae-Woo Park<sup>b</sup>, Jong-Un Choi<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea

<sup>b</sup>Department of New Energy Engineering, Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received February 12, 2013 ; revised February 27, 2013 ; accepted February 28, 2013)

### Abstract

In the present work, it was investigated a behavior of hydrogen embrittlement at the subsurface zones of 590 DP steels by using the micro-Vickers hardness test. The micro-Vickers hardnessness of DP steels were measured to evaluate the degree of embrittlement as the effective hardening depths of subsurface zones with hydrogen charging conditions. The results showed that the distributions of micro-Vickers hardness in width varied from maximum hardness 239.5 Hv to minimum hardness 174 Hv, while the depth of effective hardening layer at the subsurface zones of DP steels was from 320  $\mu\text{m}$  to 460  $\mu\text{m}$  with hydrogen charging conditions, respectively. It was proposed that the distribution of microhardness be used as the evaluation index of the degree of embrittlement. But the variations of martensite volume fractions were not affected along depth of hardening at the same changing time, hydrogen charging times were appeared as an effective factor of the degree of embrittlement. Therefore, the micro-Vickers hardness test is an attractive tool for evaluation of hydrogen embrittlement at the subsurface zones of these DP steels.

*Keywords: Hydrogen embrittlement, Subsurface zones, Micro-Vickers hardness*

## 1. 서 론

강재의 고강도화는 적용부품 소재의 경량화 및 제품 원가 절감 효과에 지대한 영향을 주는 주요 인자로 철강업계의 중요 연구대상으로 대두되고 있다. 부품제조공정의 생에너지화 도모에 의한 자동차 강판재의 고강도화 효과는 자동차 차체의 경량화뿐만 아니라, 차체안전성 향상을 위하여 자동차 산업의 지속적인 연구개발 과제로 있다.

최근 자동차용 강판재의 고강도화 연구는 가공 열처리를 통하여 조직제어한 복합조직 강판재의 연

구가 활발하게 진행되고 있다. 이들 조직제어한 복합조직강으로는 DP강(Dual Phase Steel)과 TP강(Tri-Phase Steel) 및 TRIP강(Transformation Induced Plasticity Steel) 등이 있다. 복합조직강의 미세조직 제어는 오스테나이트의 조직변태를 이용한 페라이트와 마르텐사이트, 페라이트와 베이나이트, 마르텐사이트 및 페라이트와 베이나이트에 등온가공처리에 의해 얻어지는 조직의 혼합 제어 공정이다. 즉, 각 구성 조직상의 혼합율과 상비 및 상의 분포, 상의 형태 등을 이용하여 우수한 기계적 성질을 확보하는 열처리 및 가공열처리 공정 연구가 주로 행해지고 있다<sup>1-3)</sup>.

그러나 강재가 고강도화와 박강판화됨에 따라 필

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

연적으로 수반되는 수소취성현상은 이들 개발 중인 고강도 강재의 적용을 제한하게 되며, 이를 극복하려는 고강도 개발 강재에서 주요 연구과제이다. 그럼에도 불구하고 다상조직강 내 수소거동 해석은 분석장비 고정밀화와 in-situ 상태 내 수소의 분석의 어려움으로, 현재까지도 이론적 고찰과 함께 현상론적 연구 보고에 머무르고 있는 실정이다. 즉, 복합조직강의 구성조직과 수소주입량 및 주입된 수소의 취성거동에 대한 금속조직학적 연구 역시 초기단계에 머무르고 있다. 본 저자들도 앞서 발표하였던 수소취성에 관한 연구결과 보고에서도 수소주입조건에 따른 DP강재의 표면해석과 표면 바로아래 subsurface zone 내 미소경도 분포 및 수소취성화에 대한 상관관계에 관하여 단편적으로 연구, 보고하였다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 개발 중인 590 MPa급 DP강의 수소에 기인한 수소취성거동, 즉 표면으로부터 침투, 확산되는 수소에 의한 subsurface zone 내 경화의 정도를 정량적으로 해석하고자 하였다. 이를 위하여 먼저 전기화학적 방법에 의한 수소를 강제 주입하였다. 이때 수소주입조건은 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup> 와 200 mA/cm<sup>2</sup>에서 주입시간에 변화를 주어, 수소주입량의 변화를 주었다. 이들 강제 수소주입된 시험편의 수소주입량에 따른 수소 유효침투깊이의 정량화는 subsurface zone의 미소경도분포의 측정으로 해석하여, 측정된 미소경도 분포도로서 경화깊이, 즉 취화정도를 판단하여, 이를 수소주입량과의 상관관계로 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

자동차용 고강도 복합조직강으로서 연구, 개발 중인 590 MPa급 DP강 5종을 시험재로 선정하였고, 표 1에 각각의 시험재의 화학적 조성과 기계적 성질 및 800°C에서의 오스테나이트 부피분율을 나타내었다. DP강 시험재는 수소주입실험의 시험편으로 사용하기 위하여 10×10 mm의 크기로 수압절

단기(water jet, model 2652, OMAX)를 이용하여 가능한 조직변화에 영향을 미치지 않도록 절단하였다. 절단한 시험편의 표면조도는 emery paper, #800 까지 연마하여, 최종 시험편의 두께(t)는 1 mm가 되도록 제작하였다. 본 실험에 사용된 DP강재들의 오스테나이트 부피분율의 측정은 800°C에서 Theta사의 transformation dilatometer를 사용하여 선형환곡 선분석법으로 정량분석하였다.

수소주입은 전기화학적 방법인 음극전해법을 이용하여 실시하였다<sup>5,6)</sup>. 음극전해법은 자연전위 이하의 전위를 유지함으로써 음극반응이 일어나도록 인위적으로 조절하여 재료의 표면에서 수소가 발생하도록 하는 방법이다. 음극전해법의 cell kit은 작업전극(working electrode), 보조전극(counter electrode), 기준전극(reference electrode)으로 구성된 3전극계를 사용하였다. 작업전극에 DP강 시험편을 연결하였고, 보조전극으로는 백금(Pt)을 사용하였다. 기준전극은 은-염화은 전극(Ag-AgCl electrode)을 사용하였다. 이때 0.5 M의 황산수용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 전해액으로 사용하였고, 전기화학 계측장비 Potentiostat/Galvanostat(263A, EG&G)를 이용하여 일정전류밀도 조건하에서 수소가 주입될 수 있도록 하였다.

수소주입 후 수소분석기(Hydrogen Determinator, RH600, RECO)를 이용하여 DP강 시험편 내 수소량을 정량 분석하였다. 수소 분석된 수소주입 시험편의 침투깊이에 따른 경화정도를 평가하기 위하여 시험편은 두께방향으로 마운팅시킨 후 emery paper #1,500까지 연마하여, 3% 나이탈(nital)로 에칭(etching)시켜 미소경도시험하였다. 미소경도시험은 마이크로 비커스 경도계(FM700, Future-Tech)를 사용하여 하중 25 gf, 부하시간 15 sec에서 실시하였다. 이때 미소경도 측정은 표면 부식층을 고려하여 최초 측정점은 표면으로부터 40 μm 떨어진 부위에서 측정하였고, 이후 깊이방향으로 70 μm 간격을 주어 미소경도를 측정하였다. 또한 미소경도 측정시 각각의 시험편의 압흔자를 관찰하였고, 경도시험 후 광학현미경(GX41, Olympus)을 통하여 subsurface

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties and austenite volume fraction of DP steels

	Chemical compositions (wt.%)								Mechanical properties			Austenite volume fraction (vol.%) (at 800°C)
	C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	B (ppm)	T.S. (MPa)	Y.S. (MPa)	EL. (%)	
DP1	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	-	-	475	329	30.9	35
DP2	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	-	563	323	30	48
DP3	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	0.3	0.2	-	603	376	26.9	46
DP4	0.06	0.03	2.0	0.01	0.03	-	0.2	10	624	405	27.1	49
DP5	0.06	0.03	2.0	0.01	0.3	-	0.2	-	681	405	23.3	50

zone을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 150 mA/cm<sup>2</sup>과 200 mA/cm<sup>2</sup>으로 수소주입조건을 달리한 DP강 시험편의 수소주입량 측정 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 수소주입시간이 5시간에서 50시간으로 증가함에 따라 시험편 모두에서 수소주입량이 증가하는 것으로 조사되었다. 한편 오스테나이트 상은 열처리에 의해 마르텐사이트 상으로 변태되므로, 본 연구에서 오스테나이트 부피분율의 차이를 마르텐사이트 부피분율로 판단하였다. 그림 1(a)인 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup> 조건하 수소주입시간이 10시간의 경우, 각각의 시험편 내 수소주입량은 21 ppm, 25 ppm, 24 ppm, 29 ppm, 41 ppm에서 각각 조사되어, 5종의 DP강에서 800°C에서의 오스테나이트 부피분율이 DP1 36 v/o부터 DP5 49.7 v/o로 증가함에 따라 수소주입량도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 앞서 본 연구자들의 DP강 구성조직 분율에 따른 수소주입량 변화에서도 언급하였듯이<sup>6)</sup>, 주입된 수소는 DP강 조직 내 마르텐사이트 상 또는 페라이트와 마르텐사이트 계면으로 확산, 축적되는 것으로 판단되어 수소주입량이 증가하는 것으로 나타났다. 수소주입시간이 25시간인 경우, DP1 시험편에서 DP5 시험편은 각각 56 ppm, 62 ppm, 63 ppm, 70 ppm, 75 ppm으로 조사되어, 수소량의 증가가 빠르게 나타났다. 그러나 50시간의 경우에는 25시간의 수소주입량과 거의 변화가 적은 것으로 조사되었다. 이로부터 150 mA/cm<sup>2</sup> 수소주입 조건하에서는 25시간이 수소주입량의 포화상태로 판단되었다. 이들 수소주입량 분석결과는 그림 1의 (b)인 200 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건하 조건하에서도 비슷한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 즉, 수소주입시간이 10시간에서 25시간으로 증

가함에 따라 각각의 시험편에서 수소주입량은 25 ppm, 27 ppm, 29 ppm, 38 ppm, 39 ppm에서 각각 60 ppm, 62 ppm, 70 ppm, 70 ppm, 71 ppm으로 증가하였고, 마르텐사이트 부피분율이 가장 큰 DP5 시험편에서의 수소주입량 또한 가장 크게 나타났다. 이들 조직특성과 수소주입량의 관계는 앞서 본 연구자의 연구결과에서도 보고한 바 있고<sup>7)</sup>, Murakami 등이 제시한 수소농도와 확산계수와의 상관관계에 대한 연구와도 부합하는 결과로 나타났다<sup>9)</sup>. 또한 그림 1의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이, 본 실험의 경우, 전류밀도의 변화에 따른 수소주입량의 변화는 주입시간에 따른 수소주입량의 변화에 비하여 그 영향이 적은 것으로 나타났다. 수소침투깊이를 평가하기 위하여 시험편 단면 깊이 방향들 따라 미소경도 분포를 측정된 결과를 그림 2와 그림 3에 각각 나타내었다.

그림 2와 그림 3은 각각 150 mA/cm<sup>2</sup>와 200 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 조건에 따라 수소장입시킨 5종의 DP강의 표면하 subsurface zone의 미소경도값을 측정한 결과이다. 그림 2와 그림 3 모두에서 표면 경도값이 표면하 subsurface zone의 경도값보다 높은 것으로 조사되었다. 표면 직하 40 μm 지점의 미소경도값의 변화는 전류밀도의 영향보다는 5종의 DP강 내 마르텐사이트 상의 부피분율 변화에 더욱 민감하게 변하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 수소량 분석결과와도 동일한 경향을 보이며, DP강의 수소 취성은 마르텐사이트 조직 내 트랩핑되는 수소에 의한 결과임을 명확히 확인할 수 있는 시험결과로 판단된다. 즉, 그림 2의 150 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건에서 표면경도는 주입시간에 무관하게 표면층 내 최고 경도값으로 조사되었고, 주입시간이 증가할수록 그 표면경도값은 5시간 주입시간의 경우 174 Hv~227.9 Hv에서 25시간 주입시간의 경우, 193.1 Hv~235.8 Hv로 크게 증가하였다. 그러나 50시간의 경우, 198.3 Hv~239.5 Hv로 25시간과 큰 변화는 보이

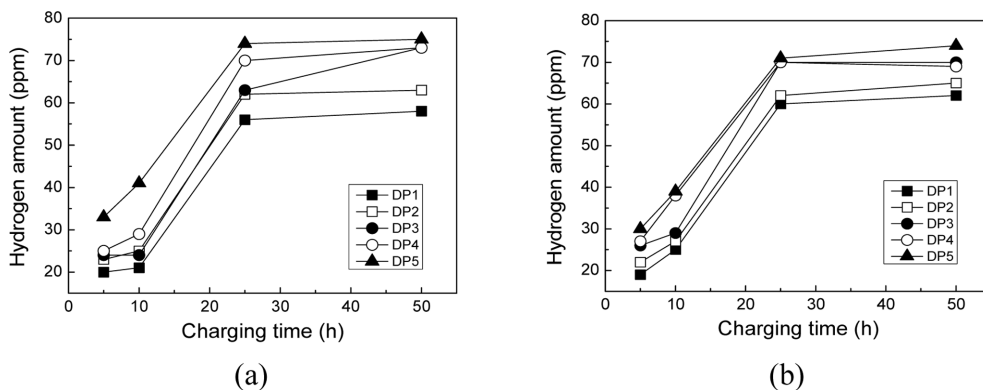


Fig. 1. Hydrogen amounts charged in DP Steels with charging times at each current density of (a) 150 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 200 mA/cm<sup>2</sup>.

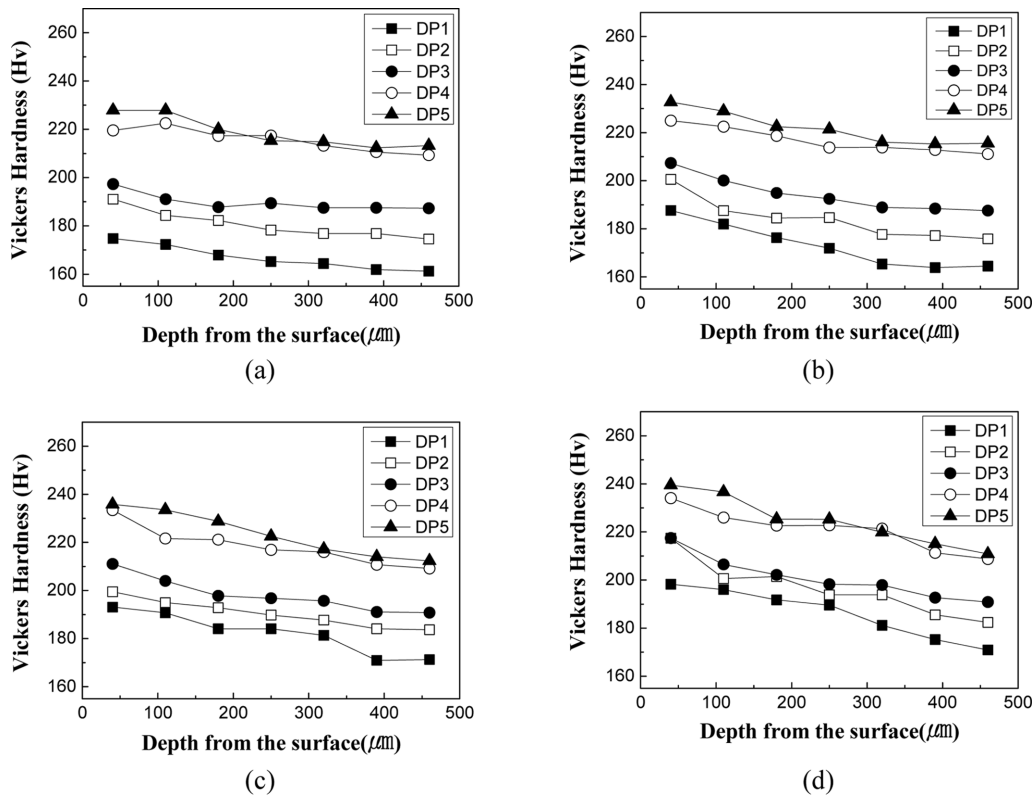


Fig. 2. The variation of micro-Vickers hardnesses with depths from the free surface at 150 mA/cm<sup>2</sup> current density with charging time: (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 25 h, (d) 50 h.

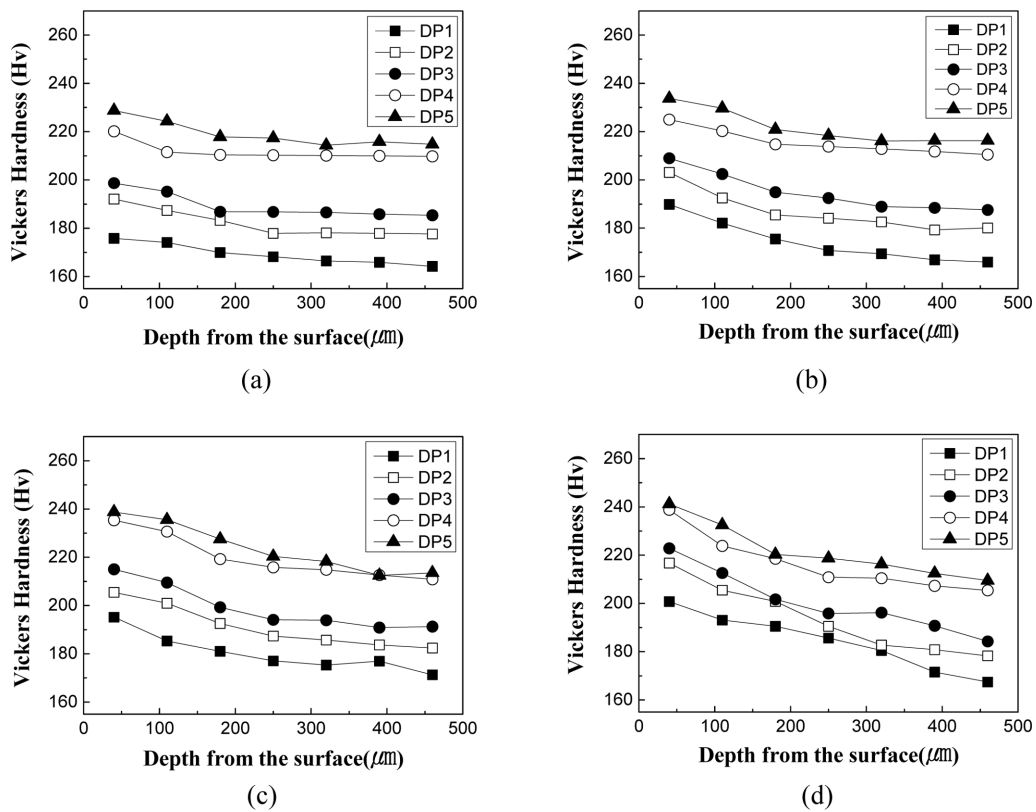


Fig. 3. The variation of micro-Vickers hardnesses with depths from the free surface at 200mA/cm<sup>2</sup> current density with charging time: (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 25 h, (d) 50 h.

지 않는 것으로 조사되었다. 이는 DP강의 조직분율에 따른 수소주입량과 수소주입시간이 미치는 유효경화깊이 분석이 가능할 것을 보여주고 있다.

그림 3은 200 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 조건하에서의 표면경도 변화로 DP5 시험편에서 가장 높은 경도값 분포로부터 마르텐사이트 분율이 적은 DP4, DP3, DP2, DP1 시험편으로 갈수록 표면층, subsurface zone 내 경도값은 비례적으로 낮은 값을 보이는 것을 알 수 있다. 또한 그림 3의 경도분포도 결과는 앞서 그림 2의 150 mA/cm<sup>2</sup>의 경우와 비슷한 경향으로 조사되어, 본 실험에서는 수소주입량은 전류밀도보다는 수소주입시간이 보다 효과적인 인자로 작용된 것으로 사료된다. 수소주입량은 DP강의 경우 마르텐사이트 부피분율의 증가가 주입량의 증가로 나타났고, 동일 주입시간의 경우, 수소주입되어 경화되는 경화층의 유효깊이 변화는 오차범위 내 동일 깊이로 조사되었다. 이들 결과를 유효경화깊

이로 정하여 주입시간에 따른 경화깊이와 조직분율에 따른 경화깊이로 분석한 결과를 표 2에 나타내었다. 앞서 DP강의 수소경화층, subsurface zone의 미소경도분포의 측정결과를 단편적으로 발표하였던 바 있었으나<sup>4)</sup>, 본 실험의 결과와 일부 유사한 경향으로부터 더욱 확연한 경화층 변화에 미치는 수소의 영향을 알 수 있었다. 이는 Morris 등의 마르텐사이트 변태에 따른 DP강 내 수소확산에 관한 연구결과와도 부합하는 것으로 생각된다<sup>8)</sup>.

수소주입량의 증가는 수소주입시간의 증가로 또한 유효경화깊이의 증가로 나타났다. 그러나 본 실험의 복합조직강인 DP강의 경우, 동일 주입시간 내에서는 마르텐사이트 조직분율의 영향이 유효경화깊이, 즉 취성화에는 영향이 적은 것으로 조사되었다. 주입전류밀도에서의 주입시간과 주입량에 따른 유효경화깊이의 관계는 증가하는 것으로 보고하지만, 추후 보완적 연구결과에서는 정량화의 수치해석적 관계식의 도출이 가능하리라 생각한다.

그림 4는 수소주입조건에 따른 subsurface zone 내 미소경도값 측정치와 측정 후 미소경도 시험부위를 광학현미경으로 관찰한 조직사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 표면층은 수소주입량의 증가에 따라 나이탈(nital) 부식 시 빠른 부식속도에 의해 검게 나타났다. subsurface zone 길이가 증가할수록 원모재 조직인 DP강 조직상을 띄는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 2. The effective hardening depths of each specimen with hydrogen charging conditions

Charging conditions		Effective hardening depths (mm)				
		DP1	DP2	DP3	DP4	DP5
150 mA/cm <sup>2</sup>	5h	390	320	320	390	390
	10h	390	320	320	390	390
	25h	390	460	390	390	390
	50h	460	460	460	460	460
200 mA/cm <sup>2</sup>	5h	390	390	390	390	390
	10h	390	390	390	390	390
	25h	460	460	460	460	460
	50h	460	460	460	460	460

### 4. 결 론

상분율이 각기 다른 5종의 고강도 DP강의 수소

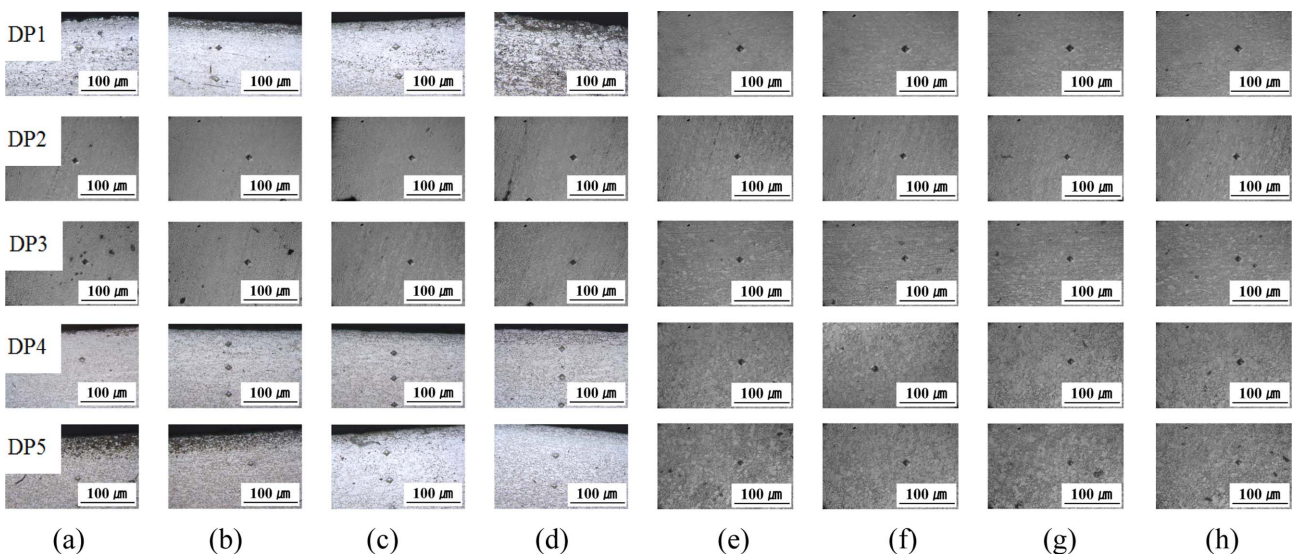


Fig. 4. Optical micrographs of transverse section under the current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 25 h, (d) 50 h, of 200 mA/cm<sup>2</sup> (e) 5h, (f) 10 h, (g) 25 h, (h) 50 h, respectively.

주입에 따른 subsurface zone 내 수소 취성거동 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다. 수소주입량은 전류밀도의 영향보다는 주입시간이 더 효과적인 인자임을 확인할 수 있었다. 이는 수소주입량이 증가함에 따라 경화층의 깊이도 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 마르텐사이트 상분율의 증가는 수소주입량의 증가로 나타나지만, 동일주입시간의 경우, 마르텐사이트 조직분율에 따른 subsurface zone 내 유효경화깊이는 그 변화의 폭이 적은 것으로 조사되었다. 따라서 수소주입에 따른 취성화 거동은 재료 내 마르텐사이트 조직분율과 함께 수소주입시간이 주요한 취성과괴 인자임을 확인할 수 있었다.

## 후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. M. Sarwar, R. Priestner, J. Mater. Sci., 31, 2091 (1996).
2. A. Kumar, S. B. Singh, K. K. Ray, Mater. Sci. Eng., 474A (2008) 270.
3. P. J. Jacques, F. Delannay, J. Ladrière, Metall. Mater. Trans., 32A (2001) 2759.
4. J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 21 (2011) 581.
5. H. Matsui, H. Kimura, Mater. Sci. Eng. 40 (1979) 227.
6. J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 22 (2012) 29.
7. K. Murakami, N. Yabe, ASME., 6 (2006) 563.
8. Y. H. Kim, J. W. Morris, Mater. Trans., 14A (1983) 1883.