



## 2종 전해질 분위기하 수소주입된 TRIP 강의 수소취성

최종운\*\* · 이상욱 · 이경민\* · †강계명\*\*

서울과학기술대학교 산업대학원 재료공학과,

\*산업대학원 생산기술융합프로그램, \*\*신소재공학과

(2015년 1월 8일 접수, 2015년 2월 24일 수정, 2015년 2월 25일 채택)

## Hydrogen Embrittlement of TRIP Steel Charged with Hydrogen Under Two Type Electrolytes

Jong-Un Choi\*\* · Sang-Wook Lee · Kyung-Min Lee\* · †Kae-Myung Kang\*\*

*Dept. of Materials Science & Engineering, Graduate School of Industry*

*\*Manufacturing Technology Convergence Program, Graduate School*

*\*\*Dept. of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science & Technology*

*(Received January 8, 2015; Revised February 24, 2015; Accepted February 25, 2015)*

### 요약

0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질과 0.5M NaOH 전해질 분위기하에서 전기화학적방법으로 수소주입시킨 TRIP 강의 수소주입과 수소침투에 따른 취성화 정도를 미소경도값의 변화로 조사하여, 각각의 전해질에 따른 취성화의 정도를 비교, 분석하였다. 실험결과, 2 종의 전해질에서 수소취성화의 정도는 산성전해질이 알칼리성전해질보다 수소침투와 확산에 더욱 민감한 것으로 조사되었다. 그러나 산성전해질이 알칼리성전해질에 비하여 빠른 수소침투의 영향으로 표면하 미소경도값이 높게 조사되었고, 두 전해질 모두에서 표면하 수소침투효과는 큰 것으로 나타났다. Subsurface zone에서의 수소취성화의 정도는 산성전해질의 경우 전류밀도의 영향보다는 주입시간이, 알칼리성 전해질의 경우 주입시간보다는 전류밀도가 수소취성화에 주요 인자로 생각되었다.

**Abstract** - The hydrogen was charged TRIP steel by electrochemical method under 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte and 0.5M NaOH electrolyte with hydrogen charging conditions respectively. The degree of hydrogen embrittlement of TRIP steel was evaluated by using micro Vickers hardness tests. These results showed that the degree of hydrogen embrittlement in acidic electrolyte with hydrogen penetration and hydrogen diffusion through the depth of specimen was more sensitive than its alkaline electrolyte between two type electrolytes. However, it was investigated that micro Vickers hardnesses of surface in acidic electrolyte under two electrolyte were higher than those of alkaline electrolyte. It was thought that in case of hydrogen embrittlement in acid-ice electrolyte, hydrogen charging time was more effective than current density, in case of alkaline electrolyte, hydrogen current density was more effective than charging time.

**Key words** : TRIP steel, hydrogen embrittlement, Vickers hardness, electrolyte

†Corresponding author: littbird@seoultech.ac.kr

Copyright © 2015 by The Korean Institute of Gas

## I. 서론

자동차 연비향상을 위한 차체경량화 및 안전성 확보를 위한 차체 고강도 강판재 연구는 자동차 산업의 근간을 이루는 주요 연구대상으로 있다. 연구 개발중인 자동차 차체경량화 강판소재는 합금강 개발로부터 시작하여 구성조직제어에 의한 DP 강(Dual phase steel)과 TP 강(Triple phase steel)의 다상복합조직강 연구, 나아가서는 가공열처리가 포함된 가공+복합조직강의 연구로 이어지고 있다[1-4]. 최근 전략물자인 합금원소의 저감효과 및 공정단축이 가능하여 생산 경제성이 높을 것으로 판단되는 가공열처리가 적용된 복합조직강인 TRIP 강(Transformation Induced Plasticity Steel)연구가 부각되게 되었다[5-7].

TRIP 강은 이상조직영역에서 항온변태열처리후, 소성가공이 적용되는 Ferrite + Bainite + Martensite 3상의 다상조직강으로서, 항온변태열처리후 유기된 오스테나이트상을 소성가공에 따라 마르텐사이트상으로 상변태되는 다상복합조직강으로 있다. 더욱이 개발중인 TRIP강은 다상조직구성비에 따라 고강도와 함께 높은 연신율을 지닌 고성형성과 우수한 기계적 성질의 강종으로 있다[8,9].

구조용 고강도강판재는 경년에 따라 야기되는 수소취성현상의 발생으로 수소취성은 개발 고강도강판재의 주요 문제점으로 있다. 그러므로 고강도 강판재개발에는 환경에 기인할 수 있는 수소취성의 영향평가는 필수불가결의 연구과제이다. 앞서 저자들은 자동차 차체용 고강도 강판재 개발과 개발중 강판재의 수소취성화 거동해석 및 수소 지연과피에 관한 다수의 논문을 발표한 바 있다[10-14]. 이들 연구 논문은  $H_2SO_4$  산성전해질수용액에서의 수소주입에 따른 복합조직강의 수소취성화거동 해석에 관한 연구내용이 주를 이루고 있다.

그러나 수소취성은 사용환경에 민감하게 영향을 받는 현상으로 보고되고 있다. 이에 저자들도 680 MPa DP강재의  $H_2SO_4$  산성수용액 전해질 분위기와  $NaOH$  알칼리성수용액 전해질 분위기에서 수소취성평가결과를 연구, 보고하였다.[15] 또한 Marchetti 등도 산성과 알칼리성 전해질분위기에서의 수소취성연구 결과에서 산성알칼리성 환경분위기에 따라 수소취성의 예민화 정도가 다른 것으로 보고하고 있다[16]. 산성도가 각기 다른 전해질 분위기의 수소취성관련연구는 그 중요도에 비하여 현재 연구는 미미한 실정으로 있는 것으로 저자들은 알고 있다.

본 연구에서는 개발중인 TRIP 강의 산성전해질과

알칼리성전해질에서 수소취성거동을 비교, 분석하고자 하였다. 이를 위하여  $H_2SO_4$  전해질과  $NaOH$  전해질에서 수소주입조건을 각각 달리하여 수소주입시킨 TRIP 강판재의 수소침투에 따른 취성화의 정도를 표면에서부터 내부깊이방향으로 미소경도 변화로서 수소취성화의 정도를 조사, 평가하였다. 즉, TRIP 강에 2종의 전해질분위기하에서 주입조건에 따라 각각 수소를 주입시킨 TRIP 강의 표면 / subsurface zone의 미소경도의 변화를 조사하여 전해질변화에 따른 고강도 TRIP 강의 수소취성화의 거동을 연구하고자 하였다.

## II. 실험방법

본 연구에 사용된 TRIP 강은 국내 P사에서 개발 중인 강재로서, 그 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 1과 같다. 또한 Fig. 1은 3% 나이탈에서 부식시킨 광학현미경 조직사진으로서, 사진에 나타내었듯이 결정입이 크고 밝은 회색의 페라이트상과 망상의 베이나이트상 및 검은색의 마르텐사이트상으로 구성된 3상의 복합조직강인 TRIP 강을 본실험의 시험재료로 사용하였다.

먼저 수소주입용 시험편의 준비는 Fig. 2와 같은 수소주입을 위한 수소주입용 시험편의 규격으로 시험편을 제작하여 수소주입실험에 사용하였다. Fig. 3은 수소주입을 위한 전기화학적 수소주입장치의 개략도를 나타내고 있다. 음극전극에 TRIP 강 시험편을, 양극전극에 백금망을 사용하였고, 이때 기준전극은 염화은 기준전극을 사용하였다. 즉, 3 전극셀로 구성된 수소주입장치를 본 연구의 수소주입에 적용

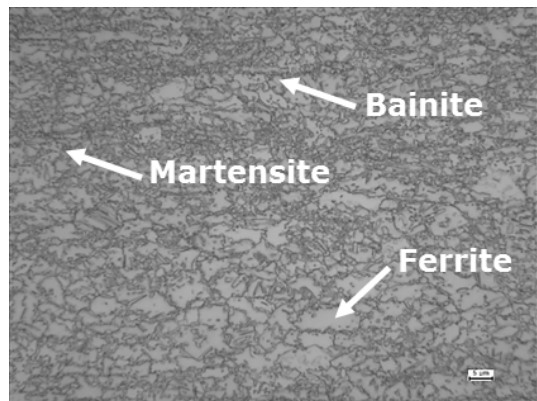


Fig. 1. Optical micrograph of the microstructure of TRIP steel.

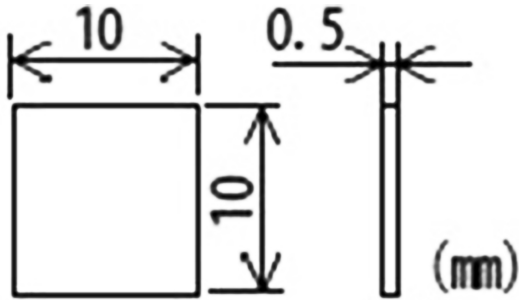


Fig. 2. The Dimension of TRIP steel specimen for hydrogen charging.

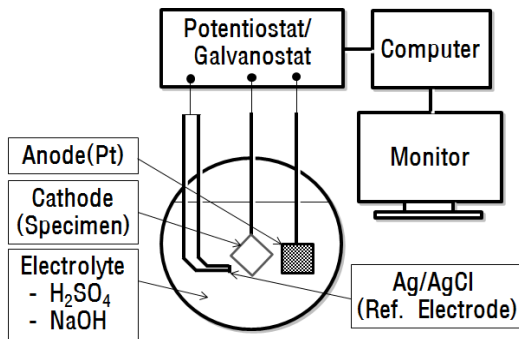


Fig. 3. A schematic diagram of electrochemical hydrogen charging method.

하였다. 전극이 침지될 전해질분위기는 0.5M  $H_2SO_4$  전해질과 0.5M  $NaOH$  전해질의 2 종의 전해질에서 강제 수소주입시켰다. 이때 수소의 주입조건은 각각의 전해질분위기하에서 전류밀도와 주입시간을 각기 달리하여 시험하였다.  $H_2SO_4$  전해질의 경우, 100, 150, 200  $mA/cm^2$  의 고전류밀도에서 각각 5 hrs, 10 hrs, 25 hrs, 50 hrs의 주입시간으로 수소주입시켰다.  $NaOH$  전해질의 경우에는 0.1, 0.5, 10  $mA/cm^2$  의 저전류밀도조건하에 앞서 주입시간과 동일한 5 hrs, 10 hrs, 25 hrs, 50 hrs의 주입시간으로 수소주입 시험하였다. 수소주입용 전극 셀은 Potentiostat/Galvanostat (EG&G, 263A)에 연결하여 일정전류밀도가 유지되도록 설정하여 실험하였다.

수소주입된 각각의 시험편은 표면(10×10mm)으로부터 깊이방향(0.5mm, t)으로 미소경도변화를 측정하기 위하여 재차 마운팅한 후 미소경도실험에 사용하였다. 미소경도시험은 마이크로비커스경도기(Future-Tech, FM700)를 이용하였고, 표면에서 대각선 깊이 방향으로 하여 표면부터 40 $\mu m$ 깊이를 표면하로 결정

하여 본 실험에서 적용하였고, 이후 70 $\mu m$  깊이 간격으로 subsurface zone의 미소경도의 변화를 측정하였다. 이때 적용된 하중은 25gf, 유지시간 15sec의 시험조건으로 미소경도시험하였다. 미소경도시험 후, 각각의 시험편의 조직과 압흔자의 관찰은 광학현미경을 이용하여 관찰, 조사하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 4는  $H_2SO_4$  전해질에서 수소주입시킨 TRIP 강 시험편의 미소경도분포를 나타내고 있다. 100  $mA/cm^2$ 의 전류밀도로 수소주입시킨 경우, 표면하 40 $\mu m$  미소경도는 수소주입시간이 5 hrs에서 50 hrs으로 증가함에 따라 304.1 HV에서 335.0 HV로 증가하는 것으로 조사되었다. 전류밀도 150  $mA/cm^2$ 의 경우, 미소경도는 주입시간의 증가에 따라 311.5 HV에서 342.2 HV로 증가하였고, 전류밀도 200  $mA/cm^2$  에서는 표면하 미소경도의 경우 312.2 HV에서 348.1 HV로 증가하는 것으로 나타났다. 5 hrs 주입시간의 경우 100  $mA/cm^2$ , 150  $mA/cm^2$ , 200  $mA/cm^2$ 로 전류밀도가 증가함에 따라 표면하 미소경도변화는 304.1 HV에서 311.5 HV, 312.2 HV로 각각 증가하는 것으로 조사되었다. 즉, 표면하 미소경도는 전류밀도의 증가와 주입시간의 증가 모두에서 미소경도값이 증가하는 것을 알 수 있다.

그러나 변화의 폭은 150  $mA/cm^2$ 과 200  $mA/cm^2$ 에서 100  $mA/cm^2$  미소경도값 대비 크게 증가하였으나, 150  $mA/cm^2$ 과 200  $mA/cm^2$ 의 미소경도변화는 적은 것으로 나타났다. 이는  $H_2SO_4$ 수용액을 전해질로 사용한 수소주입조건인 경우에는 전류밀도에 의한 미소경도 증가폭의 변화보다는 수소주입시간이 미소경도증가에 주요 인자로 작용하는 것으로 사료되며, 수소취성화정도가 큰 것으로 생각된다. 또한 이들 주입조건에 따른 취성화 정도는 앞서 보고한 DP강의 수소장입에 따른 취성화거동의 연구결과와도 합치하는 것으로 나타났다[2,6,17]. 즉,  $H_2SO_4$ 전해질에서 수소취성화 정도는 강종에 무관하게 비슷한 경향으로 조사되었다. 이는 Thakur 등이 연구보고한 수소주입된 강재의 미소경도는 증가하며 이로서 수소 취성화의 정도를 평가할 수 있다는 연구결과에도 언급되고 있다[18].

한편 수소주입시간의 증가와 전류밀도의 증가에 따라 미소경도값은 증가하였으나, 수소취성화에 미치는 미소경도변화는 100  $mA/cm^2$ 의 경우, 주입시간이 5 hrs의 경우 110  $\mu m$  subsurface zone에서 302.3 HV, 250  $\mu m$  중심에서 293.05 HV로 그 변화

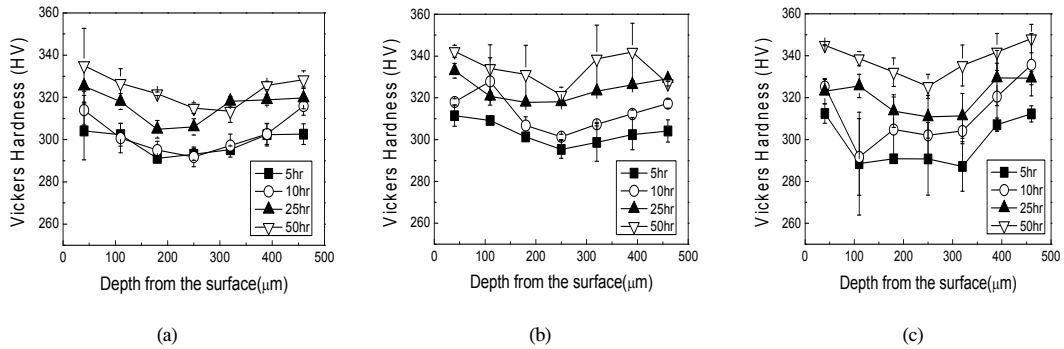


Fig. 4. The Variation of micro-Vickers hardnesses with the depth from the surface at current density of (a) 100 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 150 mA/cm<sup>2</sup>, (c) 200 mA/cm<sup>2</sup> in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte.

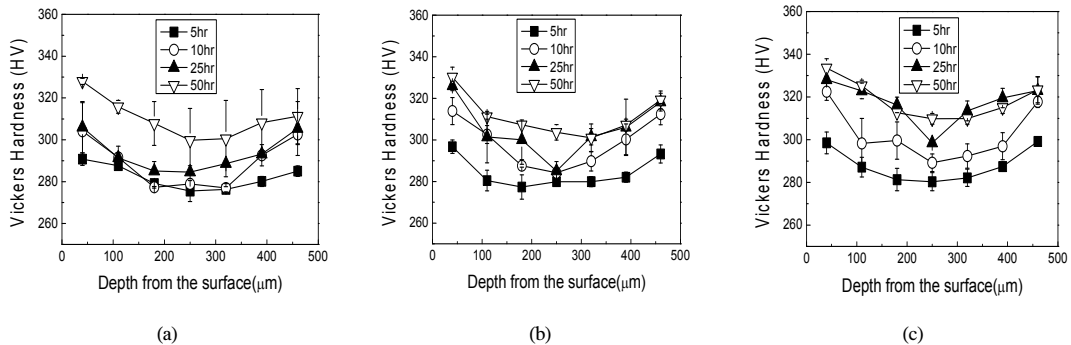
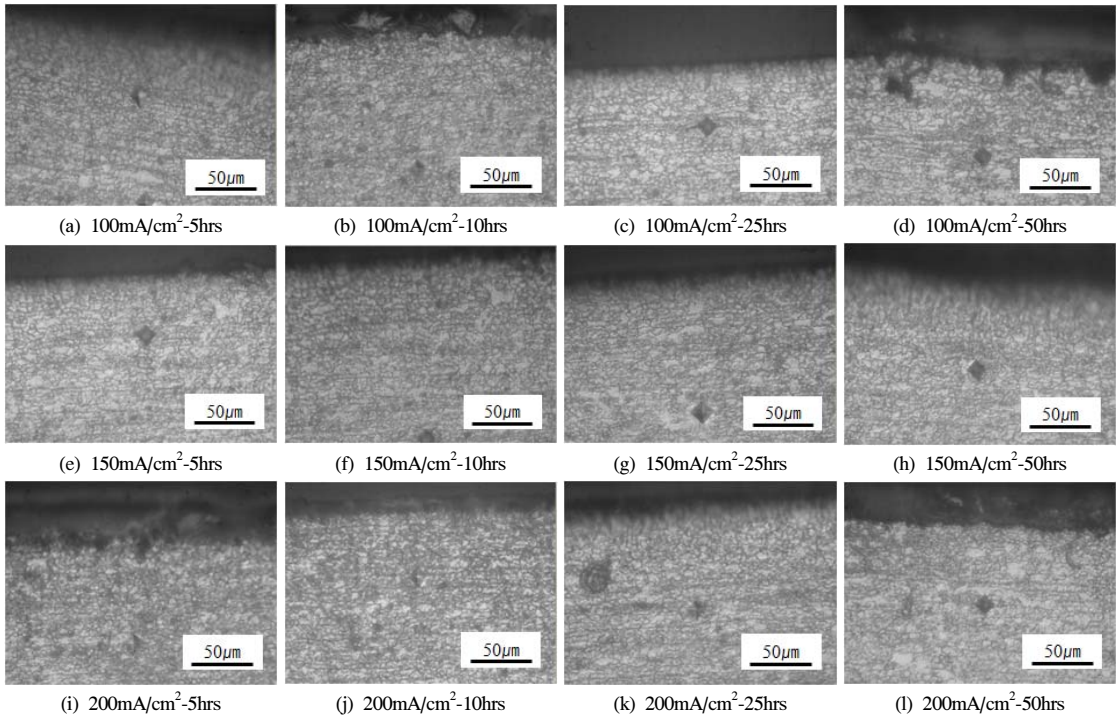


Fig. 5. The Variation of micro-Vickers hardnesses with the depth from the surface in 0.5M NaOH at current density of (a) 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, (c) 10 mA/cm<sup>2</sup> in 0.5M NaOH electrolyte.

폭은 9 HV로 조사되었으나, 50 hrs의 경우 110 μm subsurface zone에서 326.6 HV와 250 μm에서는 314 HV로 12 HV로 그 변화폭이 다소 큰 것으로 나타났다. 이들 변화폭의 경향은 150 mA/cm<sup>2</sup>와 200 mA/cm<sup>2</sup>에서는 그 폭의 크기가 더욱 커지는 것으로 조사되었다. 이는 앞서 표면하 40μm에서의 경향과는 다소 상이한 결과로서, 고전류밀도하에서의 주입시간의 증가는 침투된 수소의 활성화에 전류밀도가 크게 기여하는 것으로 사료된다. 이는 표면으로부터 침투되는 수소는 우선적으로 표면하에 집중된 후, 시간의 증가에 따라 표면하 subsurface zone으로 확산되는 과정과 고전류밀도로 갈수록 침투한 수소가 확산되는 확산과정의 구동력으로 작용하는 결과로 생각된다. 이는 앞서의 DP 강의 수소주입조건에 따른 수소주입량평가연구에서도 수소량의 증가는 전류밀도와 주입시간에 의존하는 연구결과로 설명할 수 있겠

다[6].

Fig. 5는 전해질이 알칼리수용액인 0.5M NaOH 수용액에서의 각각의 수소주입조건에 따라 측정된 표면하와 subsurface zone의 미소경도분포도이다. 앞서 Fig. 4의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 산성전해질에서보다는 수소주입에 따른 취성화의 정도가 적은 것을 볼 수 있다. 실험결과, 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도의 경우, 40 μm 표면하 미소경도는 5 hrs에서 50 hrs의 주입시간증가에 따라 각각 290.7 HV와 327.9 HV로 조사되었고, 0.5 mA/cm<sup>2</sup>에서는 293.2 HV와 330.2 HV로, 10 mA/cm<sup>2</sup>의 경우에는 298.5 HV와 333.5 HV로 각각 조사되었다. 앞서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우와는 달리 수소취성화의 정도는 상대적으로 적은 것으로 나타났으나, 전류밀도증가에 따른 미소경도변화의 폭은 NaOH 알칼리성전해질분위기에서 8 HV의 변화폭이었고, 50 hrs 주입시간에서의 미소경도변화의 폭은 5.4 HV



**Fig. 6.** Optical micrographs of subsurface zone with hydrogen charging conditions in 0.5M  $H_2SO_4$  electrolyte.

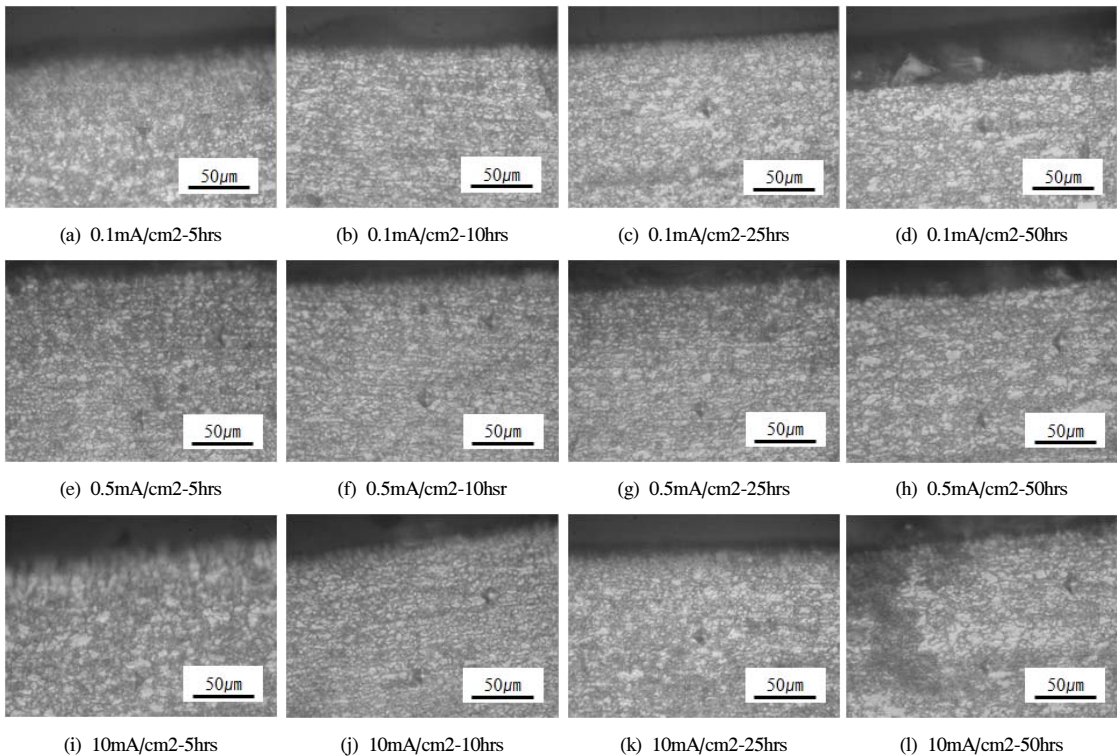
로 알칼리성수용액에서의 수소침투는 전류밀도의 증가가 주입시간의 증가보다 수소취성화동에 그 영향이 큰 것으로 나타났다. 이는 산성전해질분위기의 수소발생량과 수소주입량은 알칼리성분위기와 달리 전류밀도의 영향이 주입시간보다 수소 예민화 과정에 우선적 작용함을 본 연구결과로부터 알 수 있다.

subsurface zone에서의 미소경도값은 주입시간의 증가와 함께 미소경도값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 그 변화의 폭은 산성전해질분위기의 경도값 변화의 폭에 비하여 상대적으로 작게 나타났다. 앞서 연구보고한 수소주입된 DP강에서의 subsurface zone내 미소경도변화폭보다 그 변화의 폭은  $H_2SO_4$  산성수용액과  $NaOH$  알칼리수용액에서 모두 큰 폭의 경도변화로 조사되었다[15]. 이는 TRIP 강의 상구성애 따른 수소주입량과 수소침투깊이의 영향으로 생각되며, 이들 각 상 구성비와 수소취성화의 정도에 관한 상관관계를 가지는 것으로 생각된다. 구성상인 3 상 각각의 경도값은 본 연구에서는 조사하지 못하였으나, 향후 나노인덴터시험을 통한 이들 각각의 구성상 경도값의 조사로서 미소경

도변화에 대한 상분율의 기여와 각 상의 수소취성화 거동과의 관계로 해석이 가능하리라 생각한다. 결국,  $H_2SO_4$  산성수용액과  $NaOH$  알칼리성수용액의 전해질 분위기하에서의 미소경도변화 조사결과로부터 산성전해질이 알칼리성전해질보다 수소취성에 더욱 민감하게 반응하는 것을 알 수 있었다. 이는 Marchetti 등의 연구에서도 산성전해질이 알칼리성 전해질보다 수소취성의 효과가 크다는 연구결과와도 부합되는 결과임을 알 수 있다[16].

Fig. 6과 Fig. 7은  $H_2SO_4$  산성수용액과  $NaOH$  알칼리성수용액에서 각각의 수소주입 조건에 따라 미소경도시험한 각 시험편의 광학현미경조직 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 산성수용액인  $H_2SO_4$ 에서의 표면의 부식상태는 주입시간의 증가에 따라 표면이 상당량 부식이 진행된 것을 볼 수 있다. 또한 압흔자의 압흔 역시 뚜렷하게 관찰됨을 알 수 있다. 이에 비하여  $NaOH$  알칼리성수용액의 경우, 주입시간의 증가보다는 전류밀도의 증가의 영향이 큰 것 앞서의 미소경도값 변화에서도 지적하였듯이 알칼리성 분위기하 수소주입시험편의 표면 부식상태는





**Fig. 7.** Optical micrographs of subsurface zone with hydrogen charging conditions in 0.5M NaOH electrolyte.

산성전해질에 비해 작은 것을 확인할 수 있다. 따라서 알칼리성 환경보다는 산성 환경이 부식의 정도를 크게 진행하며, 이와 같은 연관관계인 적용소재로의 수소침투는 산성환경분위기에 더 의존적으로 생각한다. 또한 알칼리성 환경분위기의 경우에는 환경에 기인한 전류밀도가 주입시간보다 수소 침투와 확산에 주요 인자로 작용할 것으로 사료된다.

#### IV. 결론

$H_2SO_4$  산성전해질과  $NaOH$  알칼리성전해질에서 강제 수소주입시킨 TRIP강의 수소주입조건에 따른 수소취성화의 거동을 미소경도변화로 비교, 조사하였다. 수소취성화의 정도는 산성전해질이 알칼리성전해질에 비하여 빠른 수소침투 영향으로 표면하 수소취성이 크게 조사되었고, 두 수용액 모두 표면하 수소침투효과는 큰 것으로 나타났다. 그러나 subsurface zone에서의 수소취성화의 정도는 산성전해질의 경우 전류밀도의 영향보다는 수소주입시간이

수소취성화에 주요 인자로 작용하였고, 알칼리성전해질의 경우에는 수소주입시간보다는 전류밀도가 수소취성화에 주요 인자로 작용하였다. 2종의 전해질분위기의 수소취성의 정도는 산성분위기가 알칼리성분위기보다 수소침투와 확산에 더욱 민감한 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- [1] O. Matsumura, Y. Sakuma, H. Takechi, Trans. Iron and Steel Inst. Japan, 27, (1987) 570.
- [2] K. M. Kang, J. W. Park, Kor. J. Mater. Res., 20, (2010) 581.
- [3] J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J.

- Mater. Res., 21, (2011) 212.
- [4] J. W. Park, K. M. Kang, KIGAS 14, (2010) 38.
- [5] R. Zhu, S. Li, I. Karaman, R. Arroyave, T. Niendorf, H.J. Maier, Acta Mater., 60, (2012) 3022.
- [6] C. C. Lee, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 45, (2012) 128
- [7] J. U. Choi, J. W. Park, K. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 46 (2013) 42.
- [8] Y. Sakuma, O. Matsumura, H. Takechi, Met. Trans., 2A, (1991) 489.
- [9] I. Tsukatani, T. Kamei, S. Hashimoto, K. Hosomi, Microalloyed HSLA Steels, ASM International, Chicago, Illinois, 541 (1998).
- [10] J. W. Park, K. M. Kang, KIGAS 18 (2010) 61.
- [11] J. U. Choi, K. G. Han, J. W. Park, K. M. Kang, KIGAS 18 (2010) 40.
- [12] J. W. Park, K. M. Kang, Kor. J. Mater. Res., 22, (2010) 29.
- [13] J. W. Park, K. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 45, (2012) 212.
- [14] H. S. Kim, K. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 45, (2012) 284.
- [15] J. W. Park, K. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 47, (2014) 257.
- [16] L. Marchetti, E. Herms, P. Laghoutraris, J. Chene. Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 1588.
- [17] K. M. Kang, J. W. Park, J. U. Choi, Inst. Surf. Eng., 46, (2013) 48.
- [18] Ashish Thakur, R. Raman, S.N. Malhotra, Mater. Chemi. Phys. 101, (2007) 441.