탄소함량이 자동차용 초고강도 철강소재의 부식 및 수소 확산 거동에 미치는 영향

황은혜¹ · 성환구² · 김성진^{1,*}

¹순천대학교 신소재공학과
²포스코 기술연구원

Effect of Carbon Contents on Corrosion and Hydrogen Diffusion Behaviors of Ultra-Strong Steels for Automotive Applications

Eun Hye Hwang¹, Hwan Goo Seong², and Sung Jin Kim^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Sunchon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea
²POSCO Technical Research Laboratories, Gwangyang 57807, Republic of Korea

Abstract: Recently developed ultra-strong GIGA STEEL exhibits superior mechanical properties, with a high tensile strength of more than 1.5 GPa and good impact toughness. Nevertheless, its application to auto parts has been severely restricted, mainly due to a substantial reduction in the resistance to hydrogen embrittlement (HE) induced by aqueous corrosion. The susceptibility to this HE is closely associated with the carbon content, which leads essentially to the precipitation of iron carbides ($\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ / Fe_3C) with a low hydrogen overvoltage. This study focuses mainly on the effect of carbon content on the aqueous corrosion and hydrogen diffusion characteristics of ultra-strong steels. The hydrogen reduction reaction on the steel surface, and its diffusion kinetics in the steel matrix were evaluated using electrochemical polarization and hydrogen permeation tests, respectively. Furthermore, the HE indices of steels with different carbon contents were determined in a weakly acidic solution using the slow strain rate test (SSRT). This study demonstrates clearly that the hydrogen reduction rates were increased and its diffusion kinetics were decreased significantly, with increasing carbon content. Based on the present results, it is concluded that the critical technical issue for the development of ultra-strong automotive steels is the effective control of the carbide fractions in the microstructure.

(Received May 30, 2018; Accepted July 2, 2018)

Keywords: ultra-strong steel, carbide, corrosion, hydrogen diffusion, hydrogen embrittlement

1. 서 론

자동차의 주 동력원인 화석연료의 감소와 연료 연소로 인한 온실 가스 배출 문제 [1], 그리고 자동차 수요 급증으로 인한 교통사고의 위험성 증가로, 최근 자동차 시장에서는 자동차용 강재의 경량화를 통한 연비절감 및 차체의 안정성 확보가 크게 요구되고 있다 [2]. 자동차의 경량화를 위해 비철재료의 개발 및 연구 또한 활발히 진행되고 있지만, 강도, 성형성 및 가격 경쟁력 등의 측면에서 고강도

철강재료의 수준을 따라가지 못하는 추세이다 [3]. 이러한 이유로 인장강도 1 GPa 이상의 초고강도급 강재 (DP (Dual phase)강, CP (Complex phase)강, TRIP (Transformation induced plasticity)강, HPF (Hot-press forming)강, PHT (Post heat treatment)강 등)의 개발이 지속적으로 이루어지고 있으며, 그림 1(a)와 같은 자동차의 바디 프레임 [4] 및 그림 1(b, c, d)와 같은 다양한 샤시 부품 [5,6] 등에 적용되고 있다. 하지만 보다 높은 수준의 강도 확보를 위해 강재 내 탄소 (C)의 첨가가 불가피하며, 이는 필연적으로 iron carbide의 석출을 수반하게 된다. 전기화학적 관점에서 iron carbide는 음극 (cathode)의 역할을 하며 주변 matrix의 양극 용해반응을 촉진시키는 것으

*Corresponding Author: Sung Jin Kim
[Tel: +82-61-750-3557, E-mail: sjkim56@scnu.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Application of advanced high-strength steels to (a) body frame [4] and ((b), (c), and (d)) various chassis parts in a car [5,6].

로 알려져 있다 [7]. 뿐만 아니라, 미세조직 내 iron carbide의 분율 증가는 iron carbide의 낮은 수소 과전위 (hydrogen overvoltage) 특성 [8]에 기인해, 강재 표면에서의 수소 발생 및 흡착을 용이하게 하여 강재 내부로 유입되는 수소원자의 분율 증가에 기여할 가능성이 존재한다. 이는 결국 재료의 취성 파괴 저항성을 현저히 감소시킬 수 있는 것으로, 최근 개발되고 있는 높은 인장강도의 초고강도급 강재가 수소 취화 현상에 특히 민감하다는 선행 연구 결과들 [9-12]과 밀접한 관련성을 찾을 수 있다. 이렇듯, 초고강도급 강재의 내식성 및 수소 취화 저항성의 현저한 감소는 강재 자체의 우수한 물성에도 불구하고, 자동차용 소재로의 적용에 심각한 걸림돌로 인식되고 있다. 한편, 염화물을 비롯한 각종 부식환경에 노출되고 있는 자동차용 강재에 지속적인 인장응력이 인가될 경우, SCC (Stress corrosion cracking) 현상이 발생하여 차체의 안전성에 심각한 위협이 될 수 있다. SCC 현상 또한 표면에서 발생하는 국부부식 반응에 기인한 수소 취화 현상의 한 부분으로 이해될 수 있으며, 열처리를 통한 잔류응력 제거 [13] 및 강재 내부로 침투된 수소원자의 트랩효율 증가 [14-16] 등에 대한 연구가 이루어져 왔다. 하지만 강재의 표면 부식반응에 기인한 수소 환원반응과 강재 내부로의 수소 확산 거동 분석 등에 대한 근본적인 연구의 부재로 인해 우수한 내식성 및 수소 취화 저항성을 보증하는 초고강도급 자동차용 강재의 개발이 힘든 실정이다.

따라서 본 연구에서는 인장강도 1.5 GPa 이상의 초고강도급 자동차용 강재를 주 대상으로, 실용적 관점에서 강재의 고강도 확보에 필수적인 원소로 인식되고 있는 C가 부식 및 수소확산 거동에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 이를 위해 C 함량에 따른 전기화학적 분극 거동을 평가하

여 강재 표면에서의 수소 환원반응을 이해하고, 수소투과 실험을 통해 도출되는 다양한 수소 확산변수 값들을 토대로 수소 취화 특성을 심층적으로 고찰해 보고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편 준비

C 함량이 0.1~0.2 wt%인 저탄소강을 비교재 (시편 A)로 사용하였고, C 함량이 0.2~0.3, 0.3~0.4, 0.4~0.5 wt%로 각각 상이한 시편 B, C, D를 실험재로 사용하였다. 열간 및 냉간 압연에 의해 두께가 2 mm인 시편 B, C, D를 930 °C에서 7분간 노멀라이징 (normalizing)한 뒤 수냉 (water quenching, Q)하였고, 이후 200 °C에서 30분간 템퍼링 (tempering, T) 처리하여 준비하였다. 비교재의 인장강도는 500 MPa 급이지만, 시편 B, C, D의 경우 1500 MPa 이상의 인장강도를 가진다.

2.2 미세조직 관찰

각 시편을 1 µm까지 micro-polishing하였고, 에탄올로 세척한 뒤 3% Nital (3 ml HNO₃ + 97 ml ethanol) 용액에서 에칭하였다. 시편의 미세조직을 관찰 및 분석하기 위해 전계방사형 주사전자현미경 (Field emission-Scanning electron microscope, FE-SEM) 및 후방산란전자회절 (Electron backscatter diffraction, EBSD)을 사용하였고, 시편 내 존재하는 미세석출물의 형상관찰 및 분석을 위해 thin foil로 제작한 시편을 투과전자현미경 (Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰하였다.

2.3 동전위 분극 실험 (Potentiodynamic polarization test)

산성환경에서 C 함량에 따른 부식 특성을 평가하기 위해 0.5 M H₃PO₄ 용액에서 동전위 분극 실험을 수행하였다. 0.5 M H₃PO₄ 용액에 노출되어 있는 시편은 작업전극과 연결하였고, 포화 칼로멜 전극 (Saturated calomel electrode, SCE)을 기준전극으로 사용하였으며, 상대 전극으로는 백금 (Pt) 격자판을 사용하였다. 각 시편을 0.5 M H₃PO₄ 용액에 노출시킨 뒤 OCP (Open circuit potential) 대비 0.5~1.3 V 범위에서 0.2 mV/s의 속도로 전위를 변화시키며 양극 및 음극 전류밀도의 변화를 측정하였다.

2.4 전기화학적 수소 투과 실험 (Electrochemical hydrogen permeation test)

수소의 확산 및 트랩 거동을 분석하기 위해 ISO 17081

Fig. 2. Schematic illustration of the electrochemical permeation test cell.

표준 시험법 [17]에 따라 수소 투과 실험을 수행하였으며, 사용된 cell의 개괄적 모식도는 그림 2와 같다. 두 개의 cell 중앙부에 시편을 장착한 뒤, 수소 주입부 (charging side)인 우측 cell에는 3.5% NaCl+0.3% NH₄SCN 용액을 주입하고, 수소 검출부 (detection side)인 좌측 cell에는 아르곤 (Ar) 가스를 사용하여 산소를 제거시킨 0.1M NaOH 용액을 주입하였다. 이때, 수소 주입부에는 수소 charging을 위해 1 mA/cm²의 음극 전류밀도를 인가시켰고, 수소 검출부에는 확산되어 온 수소원자를 효과적으로 산화시킬 수 있도록 270 mV_{SCE}의 전위를 인가하였다. 실험을 수행하기 전, 수소 검출부에서 수소원자의 산화효율을 증가시키기 위해 시편 표면에 100 nm 두께의 팔라듐 (Pd) 도금층을 형성시켰다. 실험 종료 후 식 (1), (2), (3)을 통해 각 시편의 확산 변수 값을 도출하여 비교하였다.

$$D_{app} = L^2 / 15.3t_{bt} \quad (1)$$

$$J_{ss}L = i_{ss}L / nF \quad (2)$$

$$C_{app} = J_{ss}L / D_{app} \quad (3)$$

여기서 D_{app} 는 수소 확산 계수, L 은 시편의 두께, t_{bt} 는 수소투과 전류가 선형적으로 상승하는 구간에 외삽하였을 때의 시간을 나타내고, $J_{ss}L$ 은 수소원자의 투과도, i_{ss} 는 정상상태 (steady-state)일 때의 투과 전류 밀도, n 은 반응에 참여한 전자수, F 는 패러데이 상수를 나타내며, C_{app} 는 강재 내 수소원자의 용해도를 나타낸다.

뿐만 아니라, Fick's 2nd law를 기반으로 하되 가역 및 비가역 트랩 현상이 고려된 수정된 형태의 확산 방정식 (식 (4)와 (5) [18])의 경우, 수학적으로 정확한 해를 구할 수 없기 때문에 FDM (Finite difference method)을 이용해 수치적으로 계산하여, curve-fitting을 통해 다양한 확산 변수 값들을 도출하고자 하였다. Castaño-Rivera [19]에 의해 제안된 numerical solution은 다음 식 (6)와 (7)과 같다.

$$\partial C / \partial t = D_L (\partial^2 C_L / \partial x^2) - N_r (\partial \theta_r / \partial t) - N_{irr} (\partial \theta_{irr} / \partial t) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \partial C / \partial t &= D_{app} (\partial^2 C / \partial x^2) - N_{irr} (\partial \theta_{irr} / \partial t) \\ &= D_{app} (\partial^2 C / \partial x^2) - N_{irr} \{ K_{irr} C (1 - \theta_{irr}) \} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 C 는 수소 농도, D_L 은 격자 내 수소 확산계수, C_L 은 격자 내 수소 농도, x 는 membrane에서의 위치, N_r 과 N_{irr} 은 각각 가역 및 비가역 트랩 밀도, θ_r 과 θ_{irr} 은 각각 수소로 채워진 가역 및 비가역 트랩의 분율, t 는 확산 시간, K_{irr} 은 수소가 비가역 트랩으로 트랩되는 kinetic 상수를 의미한다.

$$\begin{aligned} C'_j &= C_j + D_{app} [(C_{j+1} + C_{j-1} - 2C_j) / (\Delta x)^2] \Delta t \\ &\quad - N_{irr} K_{irr} C_j (1 - \theta_{irr}) \Delta t \end{aligned} \quad (6)$$

$$\theta'_{irr} = \theta_{irr} + K_{irr} C_j (1 - \theta_{irr}) \Delta t \quad (7)$$

여기서 C_j 와 C'_j 는 각각 시간 t 및 $t + \Delta t$ 에 따른 부피당 확산 수소의 수, θ_{irr} 와 θ'_{irr} 는 각각 시간 t 및 $t + \Delta t$ 에 따라 수소로 채워진 비가역 트랩의 분율을 의미한다.

본 실험을 위해 각 시편은 가로 40 mm, 세로 40 mm 및 두께 1 mm로 가공하였으며, SiC paper #2000까지 grinding한 후, Pd 도금하기 전 HCl 용액으로 산세처리하였다.

2.5 Slow strain rate test (SSRT)

SCC에 대한 민감도를 평가하기 위해 시편 B, C, D를 대상으로 ASTM G129 [20] 평가법에 입각하여 SSRT 실험을 수행하였다. 실험재의 인장강도가 1.5 GPa 이상이고 표면 경도 값이 45 HRC 이상이므로, 인장실험 중 시편의 슬립현상에 따른 부작용을 전적으로 배제시키고자 시편을 고정하는 지그 (jig)를 그림 3(a)와 같이 제작 하였으며, 가공된 시편의 dimension은 그림 3(b)와 같다. 실험은 1

Fig. 3. (a) A zig designed for protecting against specimen sliding during SSRT, and (b) specimen dimension for the test.

$\times 10^{-6}$ /s의 매우 느린 변형률로 시편이 파단될 때까지 진행하였으며, 실험결과에 의한 연신율, 시편 단면적 및 인장 강도의 감소량을 토대로 SCC 민감도 지수를 도출하였다. 두 가지 환경 (대기 중 / 0.2M CH_3COONa + 0.185M HCl 용액 내 침지)에서 SSRT가 수행되었고, 침지조건의 경우, 시편을 용액 내에 6시간 동안 노출시킨 후에 인장응력을 인가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강종 별 미세조직 관찰

그림 4(a, b, c)는 QT 처리하기 전, 압연된 시편 B, C, D의 미세조직을 나타낸 것으로, 세 시편 모두 전형적인 페라이트 / 펄라이트 (ferrite / pearlite) 조직을 형성하고 있었고, C 함량이 증가할수록 펄라이트의 분율이 증가함을 알 수 있다. QT 처리 후에는 그림 4(d, e, f)에 나타낸 것과 같이 래스 (lath) 타입의 템퍼드 마르텐사이트 (tempered martensite) 조직이 관찰되었고, EBSD의 TSL analysis software (ver. 7.2)를 사용하여 측정한 각 시편의 결정립 크기는 시편 B ($5.55 \mu\text{m}$) > C ($4.25 \mu\text{m}$) > D ($2.7 \mu\text{m}$)의 순서로 확인되었다. 그림 5는 TEM을 통해 관찰된 이미지로, T 처리 후 마르텐사이트 기지 내에 있던 C가 약 100~200 nm 크기의 침상형의 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 형태로 석출되어 분포함을 짐작할 수 있다. Speich [22]가 지적한 바

Fig. 5. TEM observation of $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ particles distributed in steel C [21].

와 같이, 미세 침상형태를 가진 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 의 TEM spot pattern을 정확히 확인하기는 힘들지만, 일반적으로 탄소강을 수냉 이후, 200 °C 및 그 이하의 온도에서 템퍼링 할 경우, lath 계면으로 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 가 석출된다는 사실은 여러 선행연구 [23-25]를 통해 보고된 바 있으며, Fe_3C 의 석출이 보고된 바는 없다. 따라서 본 연구에서 제시된, Fe-C으로 구성된 미세 침상형태의 석출물을 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 로 간주하는 것이 타당하다고 판단된다. 한편, EBSD를 활용하여 시편 B, C, D 내에 분포하는 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 의 분율을 비교하였고, 이를 그림 6과 표 1에 나타내었다. EBSD 분석 결과, C 함량이 증가함에 따라 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 의 분율이 증가함을 확인하였다. 하지만, EBSD를 활용하여 100 nm 근방의 미세 석출물을 분석하는데에는 본질적으로 많은 오차를 수반할 수 있으므로, 표 1에서 제시된 정량 분석치의 경우, C 함량 증가에 따른

Fig. 4. Microstructures before (observed by FE-SEM: (a), (b) and (c)) and after QT treatment (observed by EBSD: (d), (e) and (f)). (a) and (b) steel B; (c) and (d) steel C; (e) and (f) steel D.

Fig. 6. EBSD phase colored maps using 0.1 μm step size, showing fractions of carbides in the microstructures of (a) steel B, (b) steel C [20], and (c) steel D. Red-Ferrite; Yellow green- $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$; Blue- Fe_3C .

Table 1. The fractions of $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ in the microstructures of three tested steels.

Phase	Frac. (%)		
	steel B	steel C	steel D
$\text{Fe}_{2.4}\text{C}$	2	2.1	4.3

Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of four tested steels in 0.5M H_3PO_4 solution.

할 것이다.

3.2 강종 별 부식 거동 관찰

산성 분위기에서 측정한 각 시편의 동전위 분극 실험의 결과는 그림 7과 같다. C 함량이 증가할수록 양극 산화반응과 음극 환원반응이 증가됨을 알 수 있고, 특히 환원반응이 더 급격히 증가한 것을 확인할 수 있다. 음극전위가 인가되는 산성환경에서는 수소의 환원반응 ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$)에 의해 강재의 부식 거동이 제어되는데, carbide는 낮은 수소 과전압을 가지기 때문에 강재 내 carbide 증가에 의해 수소 발생반응이 보다 용이하게 일어날 수 있다 [8]. 따라서, carbide 분율이 가장 높은 시편 D에서 음극 환원반응, 즉 수소의 환원반응이 가장 높은 것으로 이해할 수 있다. 또한 전기화학적으로 안정한 carbide는 강재 내에서 음극 (cathode)의 역할 [7]을 하며, 인근에 존재하는 기지 (matrix)와 local galvanic cell을 형성하여 기지의 양극 용해반응을 증가시키는 데에 기여할 수 있기 때문에, carbide의 분율 증가가 음극 환원반응 뿐 아니라 양극 용해반응의 증가를 야기한 것으로 판단된다.

3.3 전기화학적 수소 투과 실험 및 확산 Parameter 도출

그림 8은 시편 A, B, C, D의 전기화학적 수소 투과 실험의 결과를 보여준다. 실험을 바탕으로 앞서 명시한 식 (1), (2), (3)을 통해 각 시편 내 확산변수 값들을 도출하였고, 이를 표 2에 나타내었다. C 함량이 증가할수록 수소 확산계수는 감소하고 수소 용해도는 증가한 것으로 나타났

Fig. 8. Hydrogen permeation curves of four tested steels: (a) rise and decay transients; (b) rise transients.

Table 2. Hydrogen diffusion parameters of four tested steels.

	D_{app} (m ² /s)	$J_{ss}L$ (mol/m ² ·s)	C_{app} (mol/m ³)
steel A	3.32×10^{-10}	9.02×10^{-10}	2.72
steel B	1.90×10^{-10}	1.12×10^{-9}	5.91
steel C	1.26×10^{-10}	8.48×10^{-10}	6.76
steel D	8.56×10^{-11}	5.65×10^{-10}	6.59

다. Chan [26]은 수소원자의 트랩 site 역할을 하는 석출물, 전위, 공공 등의 다양한 격자결함이 C 함량에 비례하여 증가하면서 수소의 확산이 제한되며 낮은 수소 확산계수를 가지게 됨을 보고한 바 있다. C 함량과 수소 용해도의 비례관계를 통해, 수소원자의 트랩 역할을 할 수 있는 carbide의 분율 증가가 강재 내 수소 확산계수의 감소와 수소 용해도 증가를 야기한 것으로 이해될 수 있고, 수소 용해도의 경우 확산성 수소에 대한 정보를 내포하고 있는 바, 이 경우 수소 취화 민감도가 가장 높을 것으로 예상된다.

뿐만 아니라, 실험을 통해 측정된 투과전류 곡선을 Numerical FDM이 도입된 수정된 확산 방정식을 바탕으로 도출된 이론적 투과전류 곡선과 fitting하여 수소원자의 확산 거동을 이해하고자 하였다. 앞서 명시된 식 (6) 및 (7)를 적용하여 획득한 data를 바탕으로 한 curve-fitting 결과를 그림 9 및 표 3에 나타내었고, 이는 실험을 통해 도출한 확산 변수 값과 경향성이 일치하는 것으로 확인되었다. C 함량이 증가할수록 수소원자의 확산계수인 D_{app} 는 감소하고 표면 수소 농도인 C_0 는 증가하는 경향을 보였는데, 이는 강재 표면에서 수소 과전압을 낮추는 데에 기여하고 강재 내부에서는 수소원자의 가역 트랩 역할을 할 수 있는 carbide [27,28]의 분율과 밀접한 연관이 있는 것으로 생각된다. K_{irr} 은 수소원자가 interstitial site에서 비가역 트랩 site로 트랩되는 확률적 / 속도론적 개념으로, 외부에서 인가되는 응력 값에 크게 의존하는 변수 값 [29]으로 알려진 바 있고, 본 실험에서는 강종 별로 큰 차이가 없는 것으로

Fig. 9. The curve-fitting with modified diffusion equation to the experimental permeation data of four tested steels.

Table 3. Hydrogen diffusion parameters determined by curve-fitting to the experimental permeation data of four tested steels.

	D_{app} (m ² /s)	K_{irr} (m ³ /mol·s)	N_{irr} (mol/m ³)	C_0 (mol/m ³)
steel A	1.45×10^{-10}	1×10^{-4}	2.3	6.3
steel B	1.39×10^{-10}	0.4×10^{-4}	0.1	7.8
steel C	1.12×10^{-10}	0.4×10^{-4}	0.15	8
steel D	6.0×10^{-11}	0.1×10^{-4}	0.25	11.1

보인다. N_{irr} 은 비가역 트랩 밀도를 의미하는데, C 함량이 가장 낮은 시편 A의 N_{irr} 이 현저히 높은 것으로 나타났다. 이는 그림 10에서 제시된 바와 같이, 시편 A 내부에 다수 분포하는 조대한 크기의 이차상 (Al-Ca-Mg 기반의 산화성 개재물 및 Ti-Nb(C,N) 석출물)이 수소원자의 비가역 트랩의 역할 [31]을 하여 높은 N_{irr} 값이 도출된 것으로 추측된다.

3.4 SCC 민감도 평가 및 파단면 관찰

그림 11은 두 가지 환경 (대기 중 / 0.2M CH₃COONa + 0.185M HCl 용액 내 침지)에서 SSRT를 통해 측정된 시편 B, C, D의 stress-strain curve를 보여주고 있다. 세 시편 모두 대기 중에서 측정된 연신율 및 항복강도 대비, 용액에 침지된 조건에서 측정된 연신율 및 항복강도 값이 현저히 낮은 것으로 확인되었다. 이는 시편이 주어진 산성 용액에 노출되면서 표면의 국부부식 발생 및 환원반응을 통해 형성된 수소원자의 유입에 의해 강재가 취화된 데에 따른 결과로 판단된다. 본 실험조건 하에서 강재 표면에 수소원자의 발생 메커니즘은 다음과 같은 강재의 anodic

Fig. 10. (a) Microstructure of steel A, and (b) 2nd phase particles contained in the steel [30].

Fig. 11. Stress-strain curves of three tested steels in air and acidic solution.

dissolution 반응 (식 (8)), hydrolysis 반응 (식 (9)) 및 hydrogen reduction 반응 (식 (10))으로 요약될 수 있다.

Tsuru [32]는 강재 표면의 hydrolysis 반응과 표면에 형성된 부식생성물 내부의 국부적 pH 감소가 수소 환원반응을 발생시키는 데에 기여함을 보고하였고, Akiyama [33] 또한 수소 투과 실험을 통해 부식이 진행됨에 따라 강재 내부로 침투하는 수소의 양이 증가한다는 것을 실험적으로 입증한 바 있다.

본 실험을 통해 강재 내 C 함량이 증가할수록, 대기 중에서 SSRT로 평가한 인장강도 값은 상승하였지만, 산성용액 내 침지된 조건에서는 파단강도 및 연신율이 현저히 감소되었고, SCC 민감도가 높아지는 것으로 확인하였다. SCC 민감도는 “선행 연구 [34]에서와 마찬가지로” 식 (11)을 통해 계산되었으며, 본 연구에서는 연신율, 인장강도 및 단면적 감소량으로 각각 SCC 민감도를 평가하여 그림 12에 나타내었다.

$$\text{Embrittlement index (\%)} = [1 - (\omega_s / \omega_a)] \times 100 \quad (11)$$

이때 ω_a 및 ω_s 는 각각 대기 중 및 부식용액 내에서 측정된 연신율 및 인장강도 값을 나타낸다.

또한, 식 (12)를 통해 부식용액 내에서의 단면적 감소율

Fig. 12. SCC susceptibility of three tested steels: (a) elongation loss rate, (b) strength loss rate, (c) area reduction rate.

Fig. 13. SEM images showing the fracture surfaces of steel B after SSRT tests: (a) in air, (b) in acidic solution.

Fig. 14. SEM images showing the fracture surfaces of steel C after SSRT tests: (a) in air, (b) in acidic solution.

Fig. 15. SEM images showing the fracture surfaces of steel D after SSRT tests: (a) evaluated in air, (b) evaluated in acidic solution, (c) magnified view of inset figure in (b), (d) magnified view of (c).

을 도출하여 그림 12에 나타내었다.

$$\text{Area reduction rate (\%)} = [1 - (A_{\text{solution}} / A_{\text{original}})] \times 100 \quad (12)$$

이때 A_{original} 및 A_{solution} 은 각각 SSRT 전과 후, 시편의 단면적을 나타낸다.

세 시편의 절대적인 민감도 지수 값에는 차이가 있지만 모든 조건에서 C 함량이 증가함에 따라 SCC 민감도가 상

승함을 알 수 있다. 그림 13~15는 각각 대기 중과 용액 내에서 SSRT 후 파단된 시편의 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 보여준다. 대기 중에서 수행한 SSRT 결과, 모든 시편에서 necking 및 micro-dimple 패턴의 연성 파괴 특성이 관찰되었다 (그림 12(a), 13(a), 14(a)). 반면, 용액 내 침지된 조건에서 SSRT 수행 시 파단면에서 quasi-cleavage 패턴의 취성 파괴 특성을 보였는데 (그림 13(b), 14(b), 15(b)), 특히 시편 D의 파단면에서 prior- γ 입계를 따른 입계 파괴 (intergranular fracture)의 양상 및 균열 (그림 15(c)와 15(d))이 뚜렷이 관찰되었다. 균열의 경우, 시편 표면부에서 개시되어 내부로 전파된 것으로 보이고, 시편에 작용하는 인장응력과 평행한 방향으로 균열전파가 이루어진 것으로 판단된다. 앞서 언급한 바와 같이, 시편 D의 경우, 높은 carbide 분율에 기인하여, 강재 표면에서 발생하는 음극 환원반응의 kinetics가 빨라, 기본적으로 수소 취화 민감도가 높을 것으로 예상되며, 강재 표면의 높은 양극 용해반응은 micro-pit 및 균열 개시를 촉진시킬 수 있음을 짐작할 수 있다. 즉, 시편 D의 높은 수소 취화 민감도는 결국 침지과정 중, 시편 내 존재하는 수소 농도 차이에 기인하는 것으로, 이는 Section 3.2의 산성환경 내에서 수행한 동전위 분극 거동의 음극환원 반응의 전류밀도 값과 Section 3.3의 전기화학적 수소투과실험을 통해 획득한 C_{app} 값을 통해 확인할 수 있다. 산성환경 내, 주된 음극환원 반응은 수소원자의 환원 반응 ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$)으로서 시편 중 C 함량 증가에 따른 수소 환원 반응의 전류밀도 값의 증가를 통해, 강재 표면에서 환원되어 집적되는 수소원자의 양이 증가함을 알 수 있고, 수소 투과 실험에서 획득한 C_{app} 값 (강재 내 수소원자의 용해도, mol/m^3) 역시, C 함량 증가에 따라 높아짐을 확인할 수 있다. 보다 명확한 검증의 일환으로 강재 표면의 양극 용해반응과 micro-pit의 형성 간 상관관계에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

자동차용 초고강도 강재의 C 함량에 따른 미세조직, 전기화학적 부식반응, 수소 확산 거동 및 SCC 민감도를 비교, 분석하였다. 각각 상이한 C 함량을 가지는 시편 B, C, D는 열처리 후 템퍼드 마르텐사이트 (tempered martensite)의 미세 조직으로 구성되었고, 래스 (lath) 내에 침상형의 미세 carbide (Fe_2C)가 석출되었으며, C 함량에 비례하여 시편 내 존재하는 carbide의 분율이 증가한 것을 확인하였다. 동전위 분극 실험 결과, 시편 내 C 함량이 증

가할수록 (시편 $A < B < C < D$) 산성환경 내 음극 환원반응 (수소 발생반응)과 양극 용해반응의 발생이 용이해졌는데, 이는 낮은 수소 과전압을 가지며 주변 기지 (matrix)와 비교하여 음극 (cathode)의 역할을 하는 carbide의 특성 및 분율 증가에 기인한 것으로 판단되었다. 전기화학적 수소 투과 실험 결과, 시편 내 C 함량 및 carbide의 분율이 증가할수록 수소원자의 확산계수가 감소하였고 용해도는 증가하였다. 이를 통해 C 함량이 증가할수록 수소 취화 저항성이 감소됨을 예상할 수 있다. 뿐만 아니라, SSRT를 통해 C 함량이 증가함에 따라 SCC 저항성 또한 감소되는 것으로 평가되었다. 이에 대해 carbide의 분율에 비례하여 수소 환원반응 및 시편 내부로의 수소 유입량이 증가하고, 높은 양극 용해반응에 기인해 슬립 밴드 (slip band)의 형성 또한 촉진될 수 있음을 주요 원인으로 추론하였다. 요컨대, C 함량의 증가는 필연적으로 강재 내 carbide의 석출을 수반하며, 전기화학적 부식반응과 이로 인해 발생하는 수소에 의한 취화 가능성을 높일 수 있는 중요한 금속학적 인자로 판단된다. 따라서 우수한 내식성 및 수소 취화 저항성 보증을 위한 초고강도급 자동차용 강재 개발에 있어 carbide의 석출 및 분율 제어 기술에 대한 추가적인 연구가 반드시 필요하다. 수소 취성에 대한 선행연구가 대부분 전기화학적 방식을 통한 인위적 수소 charging 후 인장실험을 수행하여 연신을 감소 정도를 평가하는 데에 초점을 두고 있다. 이에 반해 본 연구에서는 자동차용 강재의 경우, 보다 mild한 실제 부식조건 하에서 강재 표면의 환원반응 및 수소원자의 침투 / 확산 거동을 보다 명확히 이해할 필요가 있다는 점을 역설하고 있으며, 표면 부식반응과 수소 취화 특성 간 상관성에 초점을 두어 실험결과를 제시하였다는 점에서 그 의미를 찾을 수 있다.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported in part by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (grant number: 2016R1D1A3B03930523).

REFERENCES

1. C. S. Oh and S. J. Kim, *State of the art report* **22**, 32 (2010).
2. S. Brauser, L. A. Pepke, G. Weber, and M. Rethmeier, *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 7099 (2010).
3. T. K. Han, K. Y. Lee, and J. S. Kim, *Journal of KWJS* **27**, 131 (2009).
4. S. P. Bhat, *Advances in high strength steels for automotive applications*, <http://www.autosteel.org> (2011).
5. A. Tutu, Twin Channel Active Stabilizer Bar System Explained, <https://www.autoevolution.com/news/twin-channel-active-stabilizer-bar-system-explained-21009.html> (2010).
6. KOREA AUTOMOBILE SAFE DRIVING INSTITUTE (KASDI), <http://www.kasdi.co.kr/drivingcommon/2868> (2016).
7. N. Staicopolus, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1121 (1963).
8. A. V. Syugaev, N. V. Lyalina, S. F. Lomaeva, and S. M. Reshetnikov, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **48**, 429 (2012).
9. M. Wang, E. Akiyama, and K. Tsuzaki, *Scripta Mater.* **52**, 403 (2005).
10. M. Nagumo, K. Takai, and N. Okuda, *J. Alloy. Compd.* **293-295**, 310 (1999).
11. N. R. Raykar, R. K. Singh Raman, S. K. Maiti, and L. Choudhary, *Mater. Sci. Eng. A* **547**, 86 (2012).
12. N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal, and D. Eliezer, *Eng. Fail. Anal.* **9**, 167 (2002).
13. A. Bhattacharya and P. M. Singh, *Metall. Mater. Trans. A* **40**, 1388 (2009).
14. J. Li, J. Wu, Z. Wang, S. Zhang, X. Wu, Y. Huang, and X. Li, *Int. J. Hydrogen Energ.* **42**, 22175 (2017).
15. S. Komazaki, A. Koyama, and T. Misawa, *Mater. Trans.* **43**, 2213 (2002).
16. J. Lee, T. Lee, Y. J. Kwon, D. J. Mun, J. Y. Yoo, and C. S. Lee, *Met. Mater. Int.* **22**, 364 (2016).
17. ISO 17081, Method of Measurement of Hydrogen Permeation and Determination of Hydrogen Uptake and Transport in Metals by an Electrochemical Technique (2004).
18. A. Turnbull, M. W. Carroll, and D. H. Ferriss, *Acta Metall.* **37**, 2039 (1989).
19. P. Castaño-Rivera, V. P. Ramunni, and P. Bruzzoni, *Corros. Sci.* **54**, 106 (2012).
20. ASTM G129, Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking (2013).
21. S. J. Kim, J. S. Park, E. H. Hwang, S. M. Ryu, H. G. Seong, and Y. R. Cho, *Int. J. Hydrogen Energ.*, to be submitted (2018).
22. G. R. Speich, *Trans. Metall. Soc. AIME* **245**, 2553 (1969).
23. P. Bała, J. Pacyna, and J. Krawczyk, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **22**, 15 (2007).
24. X. Zhu, W. Li, T. Y. Hsu, S. Zhou, L. Wang, and X. Jin, *Scripta Mater.* **97**, 21 (2015).
25. J. Krawczyk, P. Bała, and J. Pacyna, *J. Microsc.* **237**, 411

- (2010).
26. S. L. I. Chan, H. L. Lee, and J. R. Yang, *Metal. Trans. A* **22A**, 2579 (1991).
27. G. W. Hong and J. Y. Lee, *J. Mater.Sci.* **18**, 271 (1983).
28. W. Y. Choo and J. Y. Lee, *Metall. Trans.* **13A**, 135 (1982).
29. S. J. Kim, D. W. Yun, H. G. Jung, and K. Y. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **161**, 173 (2014).
30. S. J. Kim, D. W. Yun, H. G. Jung, and K. Y. Kim, *Mater. Sci. Tech.* **33**, 149 (2017).
31. G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, *Metall. Trans.* **12A**, 835 (1981).
32. T. Tsuru, Y. Huang, M. R. Ali, and A. Nishikata, *Corros. Sci.* **47**, 2431 (2005).
33. E. Akiyama, K. Matsukado, S. Li, and K. Tsuzaki, *App. Surf. Sci.* **257**, 8275 (2011).
34. S. Y. Lee and B. Hwang, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 695 (2017).