[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 28, No. 7 (2018)

https://doi.org/10.3740/MRSK.2018.28.7.428

중성의 염화물 환경 내 자동차용 초고강도강의 부식반응에 기인한 수소원자의 발생 및 투과 메커니즘

황은혜 · 류승민 · 김성진†
순천대학교 신소재공학과

Mechanistic Studies on the Hydrogen Evolution and Permeation of Ultra-Strong Automotive Steel in Neutral Chloride Environments

Eun Hye Hwang, Seung Min Ryu and Sung Jin Kim†
Department of Advanced Materials Engineering, Sunchon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

(Received June 12, 2018 : Revised June 28, 2018 : Accepted June 28, 2018)

Abstract Hydrogen evolution on a steel surface and subsequent hydrogen diffusion into the steel matrix are evaluated using an electrochemical permeation test with no applied cathodic current on the hydrogen charging side. In particular, cyclic operation in the permeation test is also conducted to clarify the corrosion-induced hydrogen evolution behavior. In contrast to the conventional perception that the cathodic reduction reaction on the steel in neutral aqueous environments is an oxygen reduction reaction, this study demonstrates that atomic hydrogen may be generated on the steel surface by the corrosion reaction, even in a neutral environment. Although a much lower permeation current density and significant slower diffusion kinetics of hydrogen are observed compared to the results measured in acidic environments, they contribute to the increase in the embrittlement index. This study suggests that the research on hydrogen embrittlement in ultra-strong steels should be approached from the viewpoint of corrosion reactions on the steel surface and subsequent hydrogen evolution/diffusion behavior.

Key words automotive steel, corrosion, hydrogen diffusion, permeation, chloride environment.

1. 서 론

최근 자동차 시장에서는 차체 및 부품 제조에 있어, 적용되는 소재의 두께 감소에 따른 연비절감 효과를 극대화함과 동시에, 차량의 안정성을 충분히 확보하고자,[1,2] 인장강도 1 GPa 이상의 초고강도급 철강재료에 대한 수요가 증가하고 있다. 하지만 철강재료에 있어 강도의 증가는 일반적으로 수소 취화 저항성을 크게 약화시키고,[3-5] 강재 본연의 우수한 물성의 구현이 힘들며, 사용 중 조기파단의 가능성을 높이는 것으로 알려져 있다.[6] 이에 따라, 대형 철강사를 비롯한 산업계를 필두로, 개발되고 있는 초고강도급 철강소재의 수소 취화 민감도를 평가하여, 자동차 부품으로의 적용 가능성을 예측하고자 노력을 기울이고 있다. 학계에서는 초고강도급 강재의 수소 취화 현상에 대한 연구[6,7]와 함께 향후 강재개발 방향에 대한 금속학적 솔루션을 제시하고자 많은 연구가 이루어지고 있다.[6,8-11] 수소 취화 민감도를 평가하기 위해 가장 널리 활용되어 왔고, 현재까지도 대부분의 수소 취성 연구의 기틀이 되어 온 방식은 대상소재 내 수소를 전기화학적으로 charging 한 후 인장실험을 통해 획득한 응력-변형률 곡선의 연신율 감소를 바탕으로 기계적 특성이 열위 된 정도를 정량적으로 비교/평가하는 데에 기반을 두고 있다.[7,12] 일반적으로, 수소 취화 민감도에 대한 정량적 지수는 식 (1)[13]을 통해 도출될 수 있다.

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

†Corresponding author
E-Mail : sjkim56@scnu.ac.kr (S. J. Kim, Sunchon Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이때 ω_a 및 ω_s는 각각 수소 charging 전과 후에 측정한 대상소재의 연신율 및 인장강도 값을 나타낸다.

하지만, 전기화학적 charging 방식의 경우, 음극전류 인가를 통해 표면 부식에 대한 효과를 전적으로 배제시키고, 다량의 수소원자가 재료 내부로 유입됨을 가정하여, 수소 취화 민감도를 평가하는 것으로, 실제 재료가 노출된 환경의 특성과 재료 표면과의 반응 및 수소 발생에 대한 현상은 전혀 고려하지 못하고 있다. 뿐만 아니라, 대부분의 선행연구[7,12]에 있어, 전기화학적 charging 시, 인가되는 음극전류 값의 수준이 상당히 높은 편으로, 실제 재료가 사용 중에 발생할 수 있는 미량의 수소량과 비교할 때, 비현실적으로 높은 수소 농도가 재료 표면에 형성될 수 있다. 특히, 자동차용 차체 및 부품의 경우, 노출되는 환경이 대부분 중성 및 Cl^- 이 포함된 수분으로 한정될 것임을 고려해볼 때, 종래에 적용되어오던 수소 취화 민감도 평가방식과 차별화 된, 보다 실제적인 이론적 접근이 선행되어야 함을 지적할 수 있다. 이에 본 연구에서는 인위적인 전기화학적 수소 charging 방식이 아닌, 중성의 염화물 환경 내, open circuit potential(OCP, 개방회로전위) 조건 하에서 재료 표면의 부식현상과 미량의 수소원자의 발생 및 투과에 대한 메커니즘 규명을 통해, 최근 자동차용 소재로 개발되는 초고강도급 강재의 수소 취화 연구에 대한 이론적 토대를 마련하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시험 준비

본 연구에서는 C 함량이 0.3~0.4 wt%인 중탄소강을 사용하였고, 열간 및 냉간압연을 실시하여 2 mm 두께의 판재로 제작하였다. 이후, 930 °C의 열처리로에서 7분간 노멀라이징(normalizing)하여 균질화 처리를 실시한 뒤 수냉(water quenching)한 시편을 200 °C에서 30분간 템퍼링(tempering)하여 시험편을 준비하였다. 열처리가 완료된 시험편의 항복강도, 인장강도, 연신율은 각각 1,497 MPa, 1,965 MPa, 6.29 %로 측정되었다.

2.2 미세조직 분석

Diamond suspension을 사용하여 1 μm까지 micro-polishing한 시편을 에탄올로 초음파 세척한 뒤, 3 % nital(3 ml HNO_3 + 97 ml ethanol) 용액으로 에칭하였다. 후방산란전자회절(electron backscatter diffraction, EBSD) 및 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 사용하여 미제조직 및 미세조직 내 석출물의 종류, 형상, 크기 및 분율에 대한 정보를 획득하였다. 이때, TEM 분석의 경우, thin foil 방식으로 샘플을 제작하여 미세 석출물 관찰이 이루어졌다.

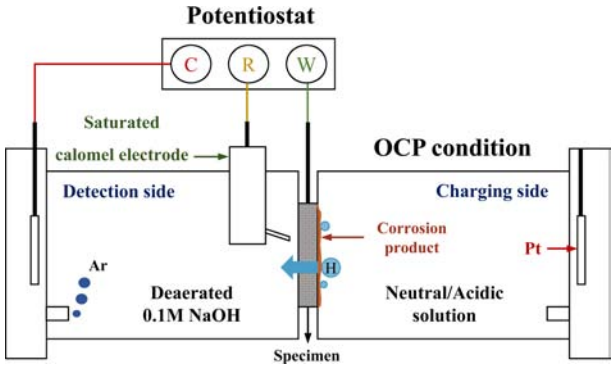

Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical hydrogen permeation apparatus.

2.3 수소 투과 실험

ISO 17081 표준 시험법[14]에 따라, Fig. 1에 나타낸 투과실험 cell을 사용하여 수소 투과 실험을 진행하였다. 양쪽의 cell 사이, 중앙부에 시편을 장착한 뒤, 우측의 수소 주입부(charging side)에는 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN 용액/1M NaH_2PO_4 + 0.1M H_3PO_4 + 0.3 % NH_4SCN 용액을 주입하고, 좌측의 수소 검출부(detection side)에는 0.1M NaOH 용액을 주입하였는데, 주입하기 전에 아르곤(Ar) 가스를 퍼징(purging)하여 용액 내에 존재하는 산소를 제거하였다. 일반적으로, 시편 내부로 수소를 charging하기 위해 수소 주입부에 음극 전류밀도를 인가하고, 수소 검출부에는 높은 수준의 양극 전위(대략 270 mV_{SCE})를 인가하여 수소 검출부 외부로 배출되어 나온 수소원자를 산화($H \rightarrow H^+ + e^-$)시켜 측정하는데, 본 실험에서는 인위적으로 수소를 charging하지 않고 실험 용액 내 단순 침지한 상태(개방회로전위 상태)에서 수소원자의 확산 거동을 분석하였다. 또한, 1차적으로 침지상태에서 측정을 종료한 뒤 인위적인(전기화학적인) 수소 charging을 2차로 수행하여, 초기 침지 없이, 용액에 노출되자마자 수소를 charging한 시편과의 확산 거동을 비교하고자 하였다. 이 때, 침지상태에서 수소가 측정된 시편의 경우, 수소 주입부의 용액을 제거(desorption)하여 수소 검출부에서의 전류밀도 값이 원래의 배경전류 값 정도로 감소하였을 때, 수소 주입부에 다시 용액을 주입하면서 cathodic charging(2차 투과)을 시작하였다. 본 실험을 위해 시편은 가로 40 mm × 세로 40 mm × 두께 약 2 t로 가공하였고, 수소 검출부에서 수소원자를 효과적으로 산화시켜주기 위해 투과 실험 수행 전, 수소 검출부 측 시편 표면에 100 nm 두께의 팔라듐(Pd) 층을 전기도금 방식으로 형성하였다. 본 전기도금에 대한 세부적인 실험조건은 선행연구[15]에서 보고한 바 있다.

2.4 침지실험 및 XRD 분석

중성의 염화물 환경 내에서 시편 표면의 부식반응 및 부식생성물 분석을 위해 3.5 % NaCl 용액 내에서 80,000초간 시편을 침지하였다. 이 때, 80,000초는 수소 투과 실험 결과를 바탕으로, 수소가 시편을 투과하여 steady-state(정상상태)에 도달할 수 있는 시간으로 설정되었다. 용액에 침지된 시편의 표면은 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)을 사용하여 관찰하였고, 부식생성물의 종류를 확인하기 위해 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 수행하였다.

2.5 Slow strain rate tensile(SSRT) 실험 및 파단면 관찰

ASTM G129[16] 평가법에 제시된 slow strain rate tensile (SSRT) 실험을 두 가지 환경 조건(공기 중/3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN 용액)에서 수행하였다. 이 때, 1×10^{-6}/s의 매우 느린 변형률로 인장응력을 인가하였고, 용액 내에서 실험을 진행할 경우, 시편을 용액에 6시간동안 침지시킨 후에 인장응력을 인가하였다. 시편이 파단된 후, 응력-변형률 곡선을 통해 각 환경에서의 연신율 및 인장강도 값을 비교하였고, FE-SEM을 사용하여 시편의 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

Fig. 2는 EBSD를 통한 미세조직 분석의 결과를 보여준다. 열처리가 완료된 본 시편의 미세조직은 래스(lath) 타입의 템퍼드 마르텐사이트(tempered martensite)로 구성되었고, 특정한 방위는 확인되지 않았으며, TSL analysis software(ver. 7.2)로 측정된 시편의 평균 결정립 크기는 3.31 μm였다. Fig. 3(a)는 thin foil 형태의 샘플을 TEM으로 관찰한 결과로, 템퍼드 마르텐사이트의 래스 계면에 탄화물(carbide)이 석출되었음을 확인하였다. EBSD 분석 결과[Fig. 3(b)], 시편 내에 존재하는 ε-carbide($Fe_{2.4}C$)와 cementite(Fe_3C)의 분율은 각각 2.1 %와 0.2 %로, 저온 템퍼링 조건에서 형성되는 대부분의 탄화물들은 준 안정상으로 알려져 있는 ε-carbide로 짐작할 수 있다. 다

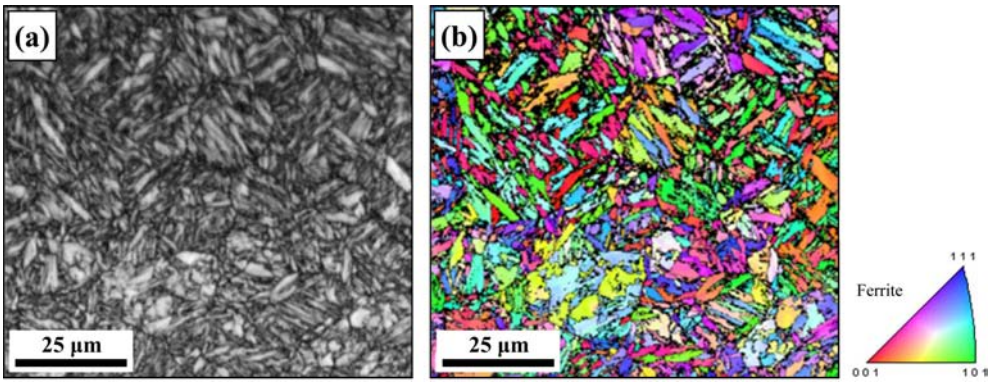

Fig. 2. EBSD analysis of the specimen; (a) IQ Map,[17] and (b) IPF Map.

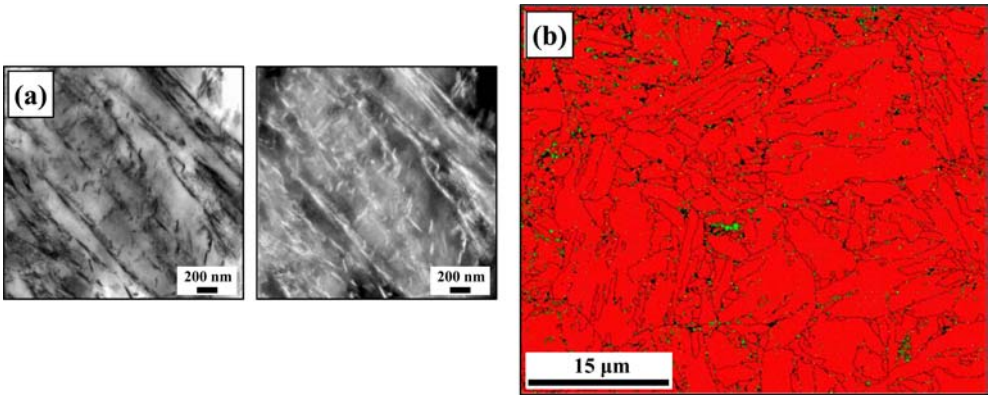

Fig. 3. (a) Thin foil TEM images of the specimen, showing the distribution of carbide, and (b) EBSD phase colored maps using a 0.1 μm step size, measuring the fraction of carbides in the microstructure.[17] Color in the phase map: Ferrite(red); $Fe_{2.4}C$(yellow green) and Fe_3C(blue).

만, EBSD를 통한 미세석출물 분석은 본질적으로 측정 오류를 수반할 수 있으며 정확한 정량분석을 기대하기는 쉽지 않기 때문에 본 연구에서 제시된 석출물 정량분석의 경우 참고치 정도로 인식하는 것이 합리적이다.

3.2 수소 투과 거동 분석

수소 투과 실험은 중성환경인 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN 용액과 산성환경인 1M NaH_2PO_4 + 0.1M H_3PO_4 + 0.3 % NH_4SCN 용액에서 인위적인 수소 charging 없이, 개방회로전위 상태에서 수행되었으며, 본 실험 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 산소가 결핍된 산성환경 내 철강재료 표면의 주된 환원반응은 수소 환원반응($H^+ + e^- \rightarrow H$)이기 때문에, 본 실험에서 사용된 산성용액 내 시편표면에서 수소 발생이 용이하여, 높은 수소 농도구배를 형성할 것으로 판단할 수 있다. 아울러, 산성용액 내 시편 표면 부식생성물의 안정적인 형성이 불가하므로, 결국 다량의 수소원자가 시편을 확산/투과하여 반대편으로 배출되어 나오는 시간(break-through time, t_{bt})이 짧으며, 정상상태에서의 전류밀도 값이 높게 측정되었다. 반면, 중성용액 내에서는 시편 표면의 주된 환원반응이 산소 환원반응($O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)으로 알려져 있고, 수소에 의한 취화 가능성을 고려하지 않는 것이 일반적이다. 하지만, Tsuru[18]는 NaCl 용액 내에서 시편의 양극 용해반응($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$)과 함께, 수화(hydrolysis)반응 [식 (1)]에 의해 수소원자가 발생하여, 강재 내부로 수소가 유입될 수 있음을 보고한 바 있다.

Hydrolysis reaction:

$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ \quad (1)$$

Akiyama[19]는 선행연구에서 W/WO^3 전극을 이용하여 0.1M NaCl 조건 내에 강재 표면의 부식생성물 내부 pH를 측정한 바 있으며, 부식생성물 층 내부로 들어갈수록 pH가 감소함을 실험적으로 입증하였다. 뿐만 아니라, 대기 중에서는 상대습도의 변화와 상관없이 극히 낮은 수소투과 전류밀도 값이 도출되었으나, 상대습도의 증가 및 0.5 % NaCl 용액을 이용한 cyclic corrosion test(CCT)의 cycle 증가로 강재 표면의 부식이 진행됨에 따라 상대적으로 높은 전류밀도 값이 도출되는 현상을 규명하였다.[20]

Table 1. Break-through times(t_{bt}) of hydrogen to diffuse out of the specimen, and calculated diffusion coefficient values(D_{app}) of three tested specimens.

	t_{bt} (s)	D_{app} (m^2/s)
Charging (1st perm.) (t: 1.76 mm)	1612.955	1.255×10^{-10}
Immersion → Charging (thinner, t: 1.75 mm)	1253	1.593×10^{-10}
Immersion → Charging (thicker, t: 1.85 mm)	1301.97	1.714×10^{-10}

본 실험에서는 두께가 상대적으로 얇은 시편(1.75 mm)의 경우, 대략 70,000초 후에 수소 투과전류 값이 측정되었다. 이를 통해, 시편이 중성의 NaCl 환경에 노출된 후 양극 용해반응과 수화반응을 통한 부식생성물 형성 등으로 요약할 수 있는 일련의 부식반응이 진행되며, 수화반응 또는 국부적인 cavity 영역 내 pH 감소[18]를 통해 극미량의 수소원자 발생을 예상할 수 있다. 또한 표면에 형성된 미량의 수소원자는 농도구배를 따라 시편 내부로 유입되며, 일부는 trap site 내에 trapping되어 극히 미량만이 외부로 배출되어 측정된 것으로 사료된다. 반면, 두께가 상대적으로 두꺼운 시편(1.85 mm)에서는 100,000초 이후에도, 수소 투과전류 값이 전혀 측정되지

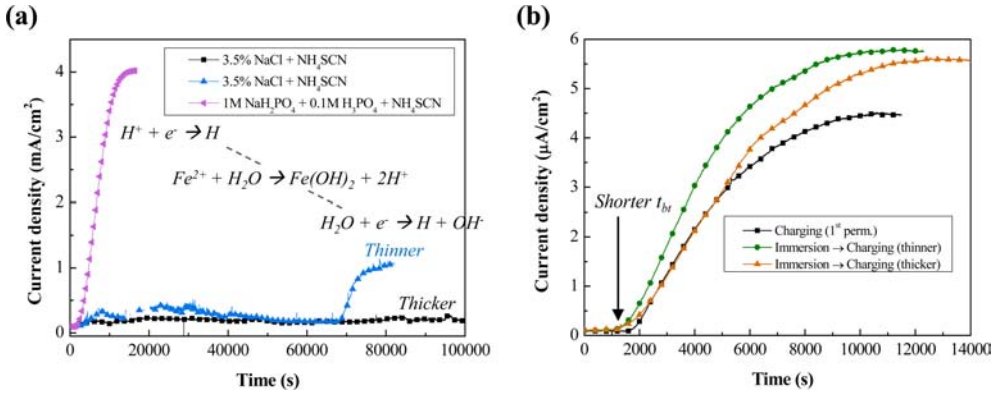

Fig. 4. (a) Hydrogen permeation curves of three tested specimens(#1, #2 and #3) measured under no applied cathodic current and simple immersion(#1: 1M NaH_2PO_4 + 0.1M H_3PO_4 + NH_4SCN, #2 & #3: 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN) in the hydrogen charging side, and (b) Comparison of electrochemical permeation curves between the tested specimens(#2 and #3), which had been immersed in 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN, and the specimen, which had not been immersed in the solution.

않았다. 이는 시편 두께에 따라 시편 표면에서 발생하는 수소량, 즉 표면 수소 농도에는 차이가 없는 것으로 간주될 수 있으나, 시편 두께의 증가는 확산거리의 증가와 함께 비가역 trapping 등의 확률 증가로 인해, 외부로 배출될 수 있는 수소량이 극히 제한된 데에 따른 결과로 추측된다. 수소의 비가역 trapping을 비롯한, 본 가정의 신뢰성 확보를 위해 추가적인 실험을 고안하였고, 그 결과를 Fig. 4(b)와 Table 1에 제시하였다. 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN 용액 내 시편을 노출시킴과 동시에 cathodic charging을 수행(1차투과)한 시편과, 용액에 장시간(80,000초 이상) 침지한 이후에 cathodic charging을 수행한 시편들의 전류밀도 값을 Fig. 4(b)에 나타내었고, 이를 통해 획득한 t_{bt} 및 수소 확산계수 값(D_{app})은 Table 1에 제시하였다. 용액에 장시간 침지되었던 시편들의 경우, 상대적으로 높은 전류밀도 값과 낮은 t_{bt} 값을 나타내었는데, 이는 용액 내 침지된 상태에서 시편 표면이 부식됨에 따라 발생한 극미량의 수소가 시편 내부로 유입된 후 일부 trapping된 형태로 존재하고 있었음을 의미하며, 결과적으로 2차투과와 같은 거동이 나타난 것으로 해석할 수 있다. 시편 두께가 상대적으로 얇아, 투과전류 값이 측정되었던 시편의 경우, 투과전류 값이 측정되지 않았던 두꺼운 시편 대비, 보다 높은 전류밀도 값과 낮은 t_{bt} 값을 나타내었다. 이는 확산거리가 긴, 두꺼운 시편 내에서 수소가 시편의 전 두께로 확산하지 못하여 수소로 채워지지 않은 trap site의 면적증가에 따른 결과로 판단된다.

3.3 부식거동 분석

3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN 용액에 노출된 시편 표면의 부식거동을 살펴보고자, 용액 내 80,000초간 침지시킨 시편의 표면 및 단면을 관찰하였다(Fig. 5). 이 때 80,000초는, 두께가 상대적으로 얇은 시편(1.7475 mm)의 개방회로전위 상태에서 수소 투과 실험 시, 수소 검출부 전류밀도 값이 정상상태에 도달할 때까지의 시간이다. 관찰 결과, 시편 표면은 미세한 부식생성물로 덮여 있었고, 국부적인 pit이 관찰되기도 하였다. EDS 분석결과, pit 내부에는 대부분 Al 기반의 산화성 개재물이 존재함을 확인하였다. 시편 표면에 형성된 부식생성물의 본질을 확인하기 위해 XRD 분석을 시도 하였으나, 강한 Fe peak에 의해 부식생성물의 peak 분석이 제대로 이루어지지 않았다. 표면 생성물의 정확한 분석을 위해 시편을 보다 장시간(4주간) 침지하여, 표면의 부식생성물을 좀 더 성장시킨 후 분석을 수행하였다. 침지종료 시, 시편표면의 육안관찰 결과, 시편 표면에 형성된 부식생성물의 최외각층은 부착력이 없어 보이는 red rust로 이루어져 있었고, 상대적으로 높은 부착력이 예상되는 생성물 내부층에는 black rust가 형성되어 있음을 확인하였다. 우선, 여과지를 사용해 부착력이 없는 red rust를 쉽게 분리하였고, 50 °C에서 건조시킨 뒤 powder 형태로 XRD 분석을 수행하였다. 그 결과 [Fig. 6(a)], γ-FeOOH, α-FeOOH, Fe_2O_3, Fe_3O_4의 peak이 검출 되었으며, γ-FeOOH가 주된 성분임을 확인하였다. 중성의 염화물 환경 내에서 강재 표면에 형성되는 대표적인 부식생성물 중, α-FeOOH/γ-FeOOH 비율은 소지 철에 대한 부식생성물 층의 내식성능을 나타내는 지표로, 그 값이 클수록 소지 철이 효과적으로 보호된다고 보고된 바 있다[21]. 즉, 대부분 γ-FeOOH로 구성되어 최외각층에 존재하는 red rust의 경우, 소지 철에 대한 보호기능이 미미할 것으로 판단된다. 반면, 생성물 내각층(black rust)에 대한 XRD 분석 결과 [Fig. 6(b)], Fe, Fe_3O_4(magnetite), β-FeOOH peak이 검출되었고, 주된 구성성분은 Fe_3O_4인 것으로 확인되었다. Fe_3O_4 역시 전도성 측면에서 내식성능이 우수한 것으로 간주되지 않지만, γ-FeOOH 대비 소지 철에 대한 보호기능이 상대적으로 높을 것으로 판단된다. 즉, 중성환경에 노출된 후 수소 투과가 진행될 경우, 부식이 충분히 이루어진 후 표면에 형성된 수소원자가 Fe_3O_4 층을 투과하는 데에 충분한 시간이 소요될 것임을 고려해 볼 수 있고, 70,000초라는 긴 t_{bt} 내에는

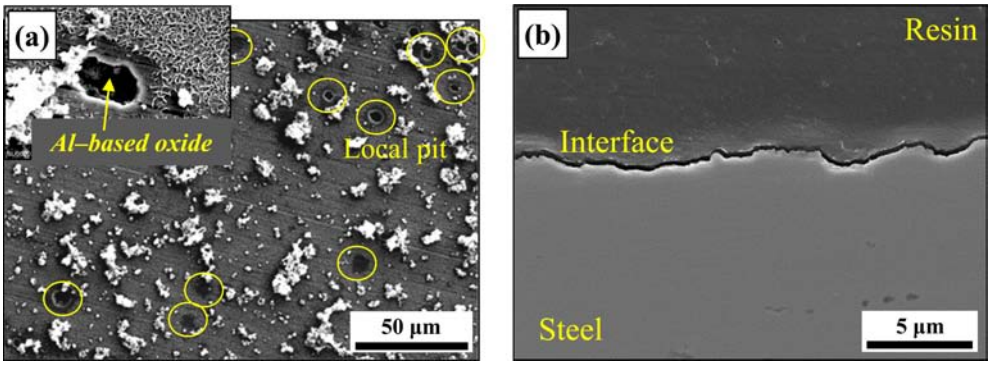

Fig. 5. (a) Surface and (b) Cross-sectional morphologies of the specimen immersed in 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN solution for 80,000s.

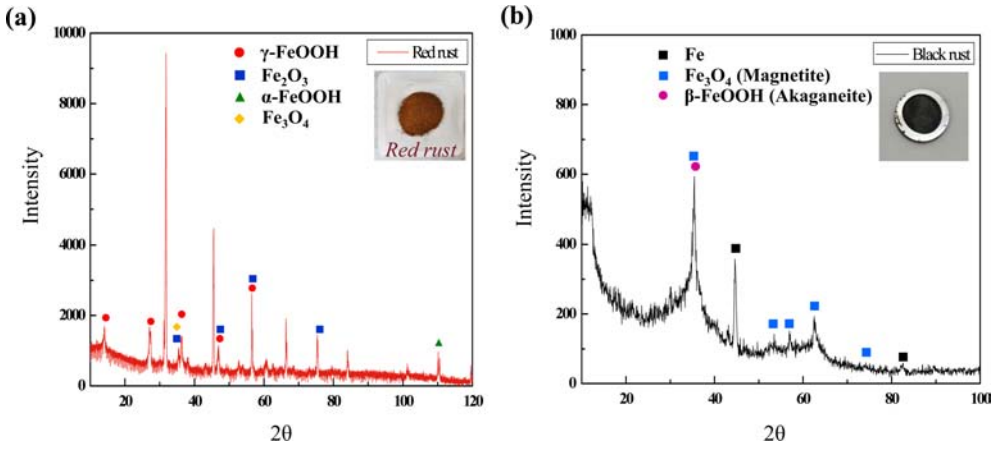

Fig. 6. XRD patterns of corrosion products(a: outer layer, b: inner layer) formed on the specimen immersed in 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN solution for 4 weeks.

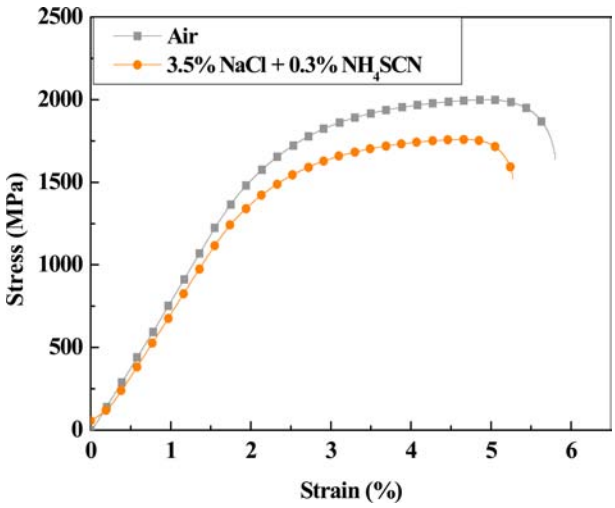

Fig. 7. Stress-strain curves of the specimens measured by an SSRT test in air and 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN.

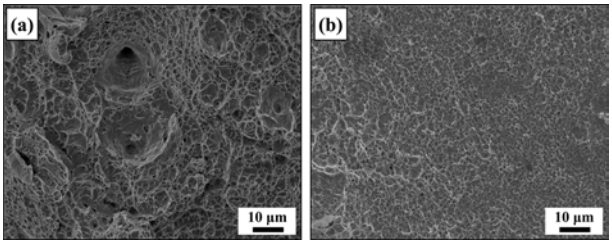

Fig. 8. Fracture surface of the specimen after the SSRT test in (a) air, and (b) 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN solution.

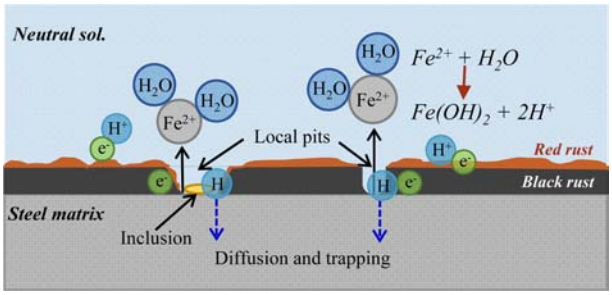

Fig. 9. Schematic diagram of hydrogen evolution and diffusion mechanism in neutral aqueous environments.

투과장벽으로서의 표면생성물에 대한 역할이 충분히 존재할 것으로 예상할 수 있다.

3.4 SSRT 및 파단면 관찰

Fig. 7은 공기 중과 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN 용액 내에서 각각 수행한 SSRT 실험 결과를 응력-변형률 곡선으로 나타낸 그래프로, 공기 중에서 측정된 연신율 및 인장강도 대비, 용액 내에서 측정된 연신율 및 인장강도가 다소 감소하였음을 확인할 수 있으며, 용액 내 시편의 취화 가능성을 제기할 수 있다. 명확한 분석을 위해, 시편의 파단면을 FE-SEM으로 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 공기 중에서 실험한 시편의 파단면은 마이크로 딤플의 전형적인 연성파괴 형태를 보이는 반면 [Fig. 8(a)], 용액 내에서 실험한 시편의 경우, 마이크로 딤플 기반 하에, 국부적으로 준 벽개 패턴의 취성파괴 형태가 관찰되기도 하였다[Fig. 8(b)]. 이는 앞서 논의한, 부식 유기 수소 환원 및 수소 확산을 뒷받침하는 하나의 실험적 결과를 나타내는 것으로, 중성환경 내에서도 강재 표면에 미량의 수소원자 발생이 가능하며, 초고강도급 강재의 경우, 미량의 수소원자에 의해 강재의 국부적 취화가 가능함을 효과적으로 보여준다. 앞서 도출된 실험결과와 논의를 바탕으로 강재 표면 부식반응에 기인한 수소원자의 발생 및 유입 메커니즘을 도식화하여 Fig. 9에 나타내었다.

4. 결 론

중성의 염화물 환경에 노출된 자동차용 초고강도 강재 표면에서 발생하는 부식현상과, 이에 수반되는 수소원자의 환원 및 투과현상의 본질을 이해하기 위해, 수소 투과 실험과 침지실험 및 SSRT 실험을 수행하였다. 부가적으로, 시편표면에 형성된 부식생성물의 XRD 분석 및 SSRT 이후 파단 된 시편의 파단면 관찰을 실시하였다. 주요 실험 결과는 다음과 같이 요약된다.

1) 중성환경과 산성환경에서 인위적인 수소 charging 없이, 개방회로전위 상태에서 수소 투과 실험을 수행한 결과, 수소 환원반응이 용이한 산성환경 뿐 아니라, 중성환경에서도 장시간(대략 70,000초) 침지 후 투과전류 값이 측정되었다. 이후, 2차적으로 cathodic charging을 인가한 경우, 상대적으로 빠른 확산 kinetics가 도출됨을 토대로 중성환경 내에서 시편 표면에서 발생하는 부식반응(양극 용해/수화반응/국부적 공식) 및 국부적 pH 감소로 인한 미량의 수소 환원 가능성을 제시하였다.

2) 3.5 % NaCl + 0.3 % NH_4SCN 용액에 시편을 80,000초간 침지시킨 후 표면 및 단면을 관찰한 결과, 시편 표면의 국부적 불균일 영역(Al 기반의 산화성 개재물) 내에 local pit이 형성됨을 확인하였다. 또한, 부식생성물의 종류를 확인하기 위한 XRD 분석 결과, 표면 부착력이 약한 red rust가 γ-FeOOH의 형태로 부식생성물의 외각층에 존재하였고, 상대적으로 부착력이 양호한 black rust가 Fe_3O_4의 형태로 내각층에 위치하고 있음을 확인하였다. 부식반응에 기인한 높은 t_{bt} 값을 통해 부식생성물의 투과장벽으로서의 역할을 간접적으로 예상해 볼 수 있다.

3) 공기 중, 그리고 중성의 염화물 환경 내에서 수행된 SSRT 실험 결과, 중성용액 내에서 측정된 시편의 연신율 및 인장강도 값이 상대적으로 감소하였고, 파단면 관찰을 통해 내부가 국부적으로 취화되었음을 확인하였다. 즉, 염화물이 포함된 중성환경 내에서도 부식반응이 진행됨에 따라 수소원자의 발생이 가능하고, 강재 내부로 수소원자가 유입 및 트랩 되어 강재가 국부적으로 취화될 수 있다는 사실을 실험적으로 입증하였다. 결국, 본 연구는 염화물이 포함된 중성환경과 같은 실제 부식환경 내에서 강재 표면의 수소원자 발생 및 확산 거동에 대한 실험적 결과를 제시함과 동시에, 초고강도급 자동차용 강재의 수소 취성 연구에 있어 표면 부식현상과 수소 확산 거동 간 상관성에 대한 연구가 필수적으로 수행되어야 함을 시사하고 있다.

Acknowledgement

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education(grant number: 2016R1D1A3B03930523). Also, this work was supported in part by the Ministry of Trade, Industry and Energy(grant number: P0002019).

References

1. Y. Mukai, Kobelco Technol. Rev., **26**, 26 (2005).
2. S. Brauser, L. A. Pepke, G. Weber, M. Rethmeier, Mater. Sci. Eng., A, **527**, 7099 (2010).
3. JP. Hirth, Metall. Trans. A, **11A**, 861 (1980).
4. M. Wang, E. Akiyama and K. Tsuzaki, Scr. Mater., **52**, 403 (2005).
5. G. Sandoz, Met. Trans., **3**, 1169 (1972).
6. S. Takagi, Y. Toji, M. Yoshino and K. Hasegawa, ISIJ Int., **52**, 316 (2012).
7. G. Lovicu, M. Bottazzi, F. D'Aiuto, M. D. Sanctis, A. Dimatteo, C. Santus and R. Valentini, Metall. Mater. Trans. A, **43**, 4075 (2012).
8. T. Shiraga, N. Ishikawa, M. Ishiguro, E. Yamashita and S. Mizoguchi, Tetsu-to-Hagane, **82**, 177 (1996).
9. J. Li, J. Wu, Z. Wang, S. Zhang, X. Wu, Y. Huang and X. Li, Int. J. Hydrogen Energy, **42**, 22175 (2017).
10. S. Komazaki, A. Koyama and T. Misawa, Mater. Trans., **43**, 2213 (2002).
11. H. K. D. H. Bhadeshia, ISIJ Int., **56**, 24 (2016).
12. X. Zhu, W. Li, T. Y. Hsu, S. Zhou, L. Wang and X. Jin, Scr. Mater., **97**, 21 (2015).
13. E. H. Hwang, H. G. Seong and S. J. Kim, Korean J. Met. Mater., to be submitted (2018).
14. ISO 17081, Method of Measurement of Hydrogen Permeation and Determination of Hydrogen Uptake and Transport in Metals by an Electrochemical Technique (2004).
15. S. J. Kim and K. Y. Kim, Scr. Mater., **66**, 1069 (2012).
16. ASTM G129, Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking (2013).
17. S. J. Kim, J. S. Park, E. H. Hwang, S. M. Ryu, H. G. Seong and Y. R. Cho, Int. J. Hydrogen Energy, to be submitted (2018).
18. T. Tsuru, Y. Huang, Md. R. Ali and A. Nishikata, Corros. Sci., **47**, 2431 (2005).
19. E. Akiyama, K. Matsukado, M. Wang and K. Tsuzaki, Corros. Sci., **52**, 2758 (2010).
20. E. Akiyama, K. Matsukado, S. Li and K. Tsuzaki, Appl. Surf. Sci., **257**, 8275 (2011).
21. T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita and M. Uchida, Corros. Sci., **48**, 2799 (2006).