

펄라이트 조직을 갖는 초고강도 볼트의 수소취성 저항성

유아정 · 이영국[†]
연세대학교 신소재공학과

Resistance to Hydrogen Embrittlement of Ultra-high Strength Pearlitic Bolt

Ahjeong Lyu, Young-Kook Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

Abstract Recently, ultra-high strength bolts have been developed for weight lightening of a vehicle and fuel efficiency. However, some amount of diffusible H is absorbed into the bolt during its manufacturing process so that H embrittlement (HE) often occurs particularly in high strength bolts with a tempered martensitic microstructure. This brings attention to ultra-high strength pearlitic bolts with a high resistance to HE. Therefore, in this study the HE resistance of the 1.6 GPa grade pearlitic bolt was evaluated through tightening tests and slow strain rate tests (SSRTs), and fracture surfaces of failed bolts were comparatively observed. A critical H content for the tightening test turned out to be ~0.23-0.35 mass ppm. The bolt with a diffusible H content of ~0.35 mass ppm was fractured during the tightening test, showing a quasi-cleavage fracture surface, indicating the occurrence of HE. In addition, the bolt underwent premature elastic failure during the SSRT. This implies that the HE resistance of high strength bolts can be evaluated by both tightening test and SSRT.

(Received January 4, 2023; Revised January 13, 2023; Accepted January 15, 2023)

Key words : High-strength bolt, Hydrogen embrittlement, Tightening test, Slow strain rate test, Fracture surface, Pearlitic steel

1. 서 론

자동차에는 ~0.7-1.2 GPa의 인장강도를 갖는 다양한 유형의 고정 장치(fastener)가 사용된다[1]. 그러나, 연비 향상과 승객의 안전을 위해 ~1.6 GPa 이상의 인장강도를 갖는 초고강도 고정 장치 개발에 대한 연구가 주목받고 있다. 이러한 높은 강도를 갖는 강으로는 템퍼드 마르텐사이트강이 주로 사용되어 왔다. 그러나, 템퍼드 마르텐사이트강은 일반적으로 초기 오스테나이트 입계에 필름 형태의 탄화물을 가지고 있는데, 수소가 그런 입계로 이동하여 편석하면 변형 중 입계 파괴가 쉽게 발생할 수 있다[2]. 또한, 템퍼드 마르텐사이트강의 인장강도가 높을수록, 특히 ~1.2 GPa 이상일 때 수소취성에 대한 민감도가 높아진다고 잘 알려져 있다[3].

Kim 등은[4] ~1.6 GPa의 동일한 인장강도를 가지

는 템퍼드 마르텐사이트강과 펄라이트강으로 노치가 있는 봉상시편을 가공하여, 인장강도의 0.9배에 해당하는 하중으로 정하중 인장시험(constant load test, CLT)과 저속 변형률속도 인장시험(slow strain rate test, SSRT)을 수행하므로써, 두 강도의 수소취성 저항성을 비교하였다. 두 강종의 화학적 조성은 모두 Fe-0.82C-0.78Mn-0.23Si(wt%)으로 동일하였다. 펄라이트강 시편은 540°C에서 납조 열처리된 후 ~44% 냉간 인발되었고 응력제거를 위해 300°C에서 2시간 동안 열처리되었다. 템퍼드 마르텐사이트강 시편은 950°C에서 3분 동안 오스테나이트화 후 유냉되었고, 450°C에서 1시간 동안 템퍼링처리 되었다. 템퍼드 마르텐사이트강 시편과 펄라이트강 시편의 임계 확산성 수소량[5]은 각각 ~0.20 mass ppm와 ~0.41 mass ppm으로 나타났다. 또한, 모든 확산성 수소량 범위에서 템퍼드 마르텐사이트강 시편이 펄라이트강 시편

[†]Corresponding author. E-mail : yklee@yonsei.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

보다 낮은 파단 강도를 나타내었다. 이러한 결과는 펄라이트강이 동일 인장강도를 가지는 템퍼드 마르텐사이트강에 비해 수소취성 저항성이 더 높다는 것을 의미하는데, 그 저자들은 템퍼드 마르텐사이트 강이 낮은 수소취성이 필름 형태의 탄화물이 존재하는 초기 오스테나이트 입계에 기인한다고 보고하였다. 상기 문헌에 따르면 펄라이트 미세조직을 갖는 초고강도 볼트가 템퍼드 마르텐사이트 미세조직을 갖는 볼트보다 수소취성 저항성이 더 높을 것이라고 짐작할 수 있다.

한편, 볼트는 선 상태에서의 산세, 인산염 피막처리, 퀴칭 및 템퍼링, 단조 및 전조 후 도금 등의 제조공정을 거치면서 많은 양의 확산성 수소가 흡장될 수 있고[6], 사용 환경 중 부식에 의해서 수소지연파괴가 발생할 수 있다[7]. Uno[7] 등은 템퍼드 마르텐사이트 미세조직을 갖는 ~ 1.5 GPa의 고강도 볼트를 인장강도의 0.75배의 정하중으로 체결한 후, 10분간 3.5% 염수에 침지하였다가 50분 건조시키기를 반복하는 가속부식시험을 진행하여 볼트의 수소지연파괴 저항성을 평가하였다. 그 결과, 5년 동안 가속부식시험을 진행하여도 체결 유지 중 파단이 발생한 볼트는 없었다. 그러나, Kanao의 보고[8]에 의하면 다양한 인장강도의 템퍼드 마르텐사이트 볼트를 인장강도의 0.6배의 하중으로 체결하여 증류수에 침지시켰을 때, ~ 1.4 GPa 이상의 인장강도를 갖는 볼트는 10시간 이상 체결을 유지하지 못했다. 두 보고의 결과가 상이하지만, 템퍼드 마르텐사이트 미세조직을 갖는 초고강도 볼트에서는 여전히 수소지연파괴의 가능성이 존재하므로, 동일강도에서 더 높은 수소지연파괴 저항성을 나타낸 펄라이트 조직을 갖는 초고강도 볼트가 개발되어 상용화되었다.

그러나, 지금까지 초고강도 펄라이트 미세조직을 갖는 볼트를 사용하여 제조 공정 혹은 사용환경 중 흡장되는 확산성 수소가 볼트의 수소지연파괴에 미치는 영향을 정하중 체결시험으로 평가하여 보고된 바가 없다. 그러므로, 본 연구에서는 펄라이트 미세조직을 갖는 ~ 1.6 GPa 급 초고강도 볼트의 수소취성 저항성을 상기 보고된 고강도 볼트의 입계 확산성 수소량과 유사한 정도까지 수소 충전하고 볼트 체결 시험을 통해 평가하였다. 이후 파단된 볼트의 파단면을 관찰하여 수소의 취성 거동을 조사하였다. 또한, 볼트 체결시험 결과와의 비교를 위해 동일한 수준의 확산성 수소량을 갖는 볼트 시편을 사용하여 저속 변형률속도 인장시험 실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Kobe 제철에서 납조 열처리 된 후 신선 가공과 응력 완화 열처리된 엔진 커넥팅 로드 볼트를 사용하였다(Fig. 1). 볼트 시편의 화학적 조성은 X 선 형광 분광법(X-ray fluorescence, XRF; Bruker, S8 Tiger)으로 분석하였고(Table 1), 미세조직은 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM; JEOL, JSM-7001F)을 이용하여 관찰되었다. SEM 관찰에 앞서, 볼트 시편의 냉간인발 방향에 수직인 단면을 $1\ \mu\text{m}$ 다이아몬드 입자가 포함된 용액을 활용하여 기계적으로 연마한 후, 질산(HNO_3) 2 ml과 에탄올($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 48 ml을 혼합한 용액을 활용하여 상온에서 에칭하였다.

볼트의 수소취성 저항성을 평가하기 위해서, $50\ \text{A}/\text{m}^2$ 의 전류밀도로 수소 주입시간을 달리하여 수소 주입된 여러 볼트 시편들을 사용하여, SAE-USCAR

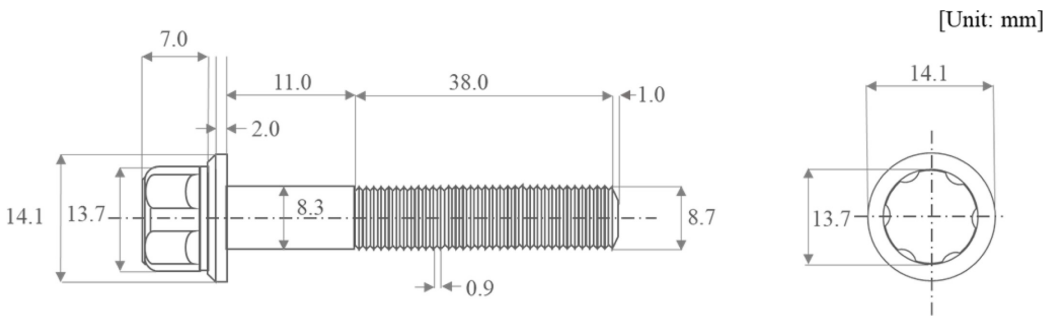


Fig. 1. Dimensions of a bolt specimen used in the present study.

Table 1. Chemical composition of a bolt specimen used

[Unit: wt%]

Fe	C	Mn	Cr	Cu	P	S
Bal.	0.85	0.83	0.22	0.25	0.04	0.015

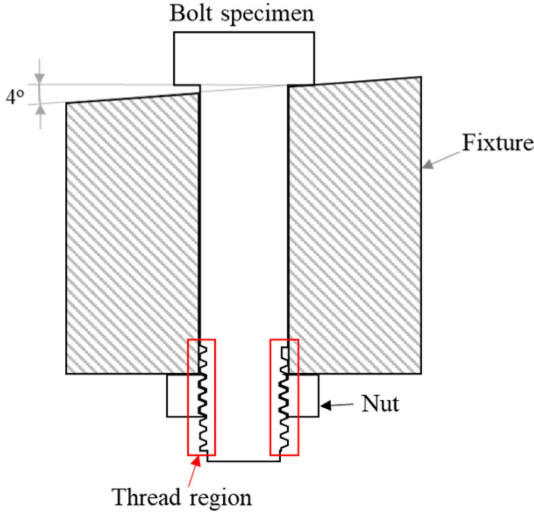


Fig. 2. Schematic illustration of the bolt tightening test.

7-1 규격에 따른 볼트 체결 시험[9]과 저속 변형률속도 인장시험 실험을 수행하였다. 실제 환경에서는 수소가 볼트 안팎으로 흡장되거나 빠져나갈 수 있기 때문에 본 연구에서도 마찬가지로 볼트에 수소를 충전한 후 수소 방출을 막기 위한 별도의 도금처리는 하지 않았다. 볼트 체결시험은 상기 규격에서 제안한 바와 같이 볼트 시편의 헤드를 4° 기울어진 체결부의 경사면에 접촉시켜 파단토크력(138.6 N·m)의 0.8 배인 110.9 N·m의 토크력으로 체결한 후 48 시간 동안 유지하여 수행하였다(Fig. 2). 체결부에서 볼트 시편을 제거한 후 시편의 표면에 균열이 관찰되지 않거나, 파단이 발생하지 않음을 확인하면 수소 취성이 발생하지 않은 것으로 판단하였다. 볼트 체결 시험은 재현성을 위해 수소 충전 조건별로 3 회씩 수행하였다. 저속 변형률속도 인장시험은 볼트 체결 시험에서 사용된 볼트 시편과 동일한 조건으로 수소 충전된 볼트 시편을 사용하여 크로스 헤드 속도가 0.1 mm/min인 만능 시험기(universal testing machine, MTDI)에서 각 수소충전 조건당 2회씩 수행되었다. 수소 충전에 의한 전체 연신을 감소 정도인 연신 감소율(total elongation loss(TE loss))는 아래 식을

사용하여 계산되었다.

$$TE \text{ loss } (\%) = \frac{(TE_{H\text{-uncharged}} - TE_{H\text{-charged}})}{TE_{H\text{-uncharged}}} \times 100 \quad (1)$$

수소 충전된 볼트 시편의 확산성 수소량은 가스 크로마토그래프(gas chromatography, Agilent Technologies, 7890A)와 관상로를 사용하여 열탈착 분석(thermal desorption analysis, TDA)을 통해 측정되었다. 수소 충전된 볼트시편은 수소 충전이 완료된 후, 약 2분 이내에 관상로에서 가열되기 시작하였으며 20-300°C를 100°C/h의 일정한 승온 속도로 가열되었다. 이 때 순도 99.999%의 He 가스가 30 cc/min의 일정한 속도로 유입되었다. TDA는 재현성을 위해 수소 충전 조건별로 2 회씩 진행되었으며, 평균 확산성 수소량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 볼트 시편의 미세조직 및 펠라이트 층상 구조의 SEM 관찰 결과를 보여준다. 전체적으로 펠라이트 미세조직을 나타내었고, 일부 넓은 층상간격(interlamellar spacing, λ)과 깨진 시멘타이트(θ)를 포함한 인발 방향으로 정렬되지 않은 콜로니(Misaligned colonies)도 존재하였지만, 대부분의 펠라이트 콜로니는 인발 방향에 따라 정렬되어 있었다(Fig. 3a). 평균 λ 값은 ~100 nm로 측정되었다(Fig. 3b). Yu 등의[11] 보고에 따르면 λ 값은 냉간 인발에 반비례하는데, 그들의 결과를 토대로 유추해보면 본 연구에서 사용된 볼트 시편은 ~85% 냉간 인발되었다고 생각된다(Fig. 3c). 또한, 볼트의 미세조직에서는 높은 냉간 인발율을 가지는 펠라이트강에서 관찰되는 미세균열들(micro-cracks)[10, 11]도 관찰되었다(yellow circles in Figs. 3d-f).

Fig. 4는 수소취성 평가 전에 볼트 시편에 수소를 충전한 후, 수소 충전 조건에 따른 볼트 시편의 수소 탈착 곡선을 보여준다. 곡선은 ~130°C에서 대칭의 수소탈착 피크를 나타내었다. 선행 연구[13-15]에

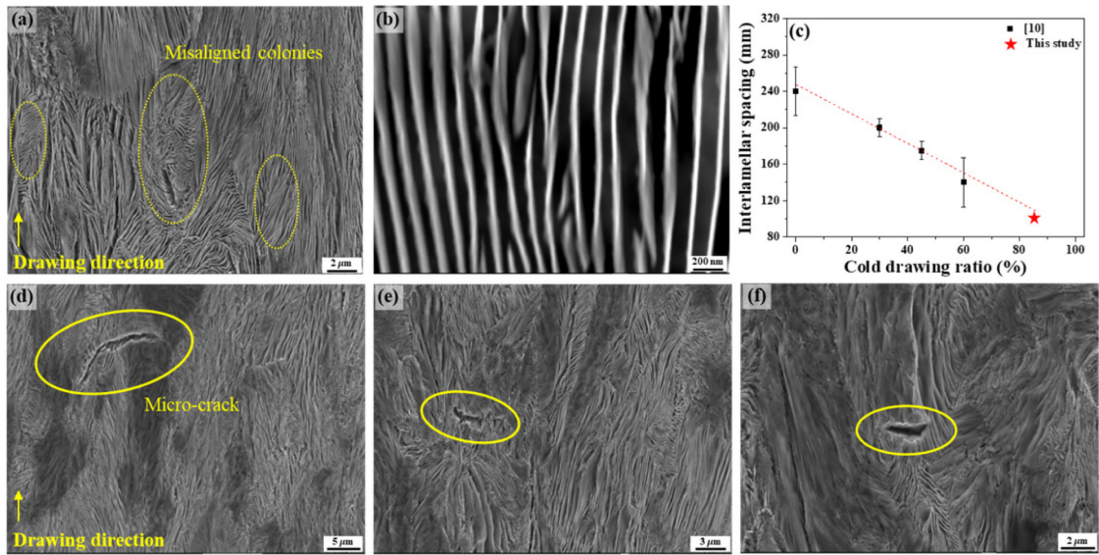


Fig. 3. SEM microstructures of the bolt specimen observed at (a) low and (b) high magnifications. Yellow dotted circles show misaligned pearlite colonies. (c) Variation of interlamellar spacing with cold drawing ratio; a red mark indicates the interlamellar spacing of a present bolt specimen. (d-f) SEM images showing micro-cracks in the bolt specimen.

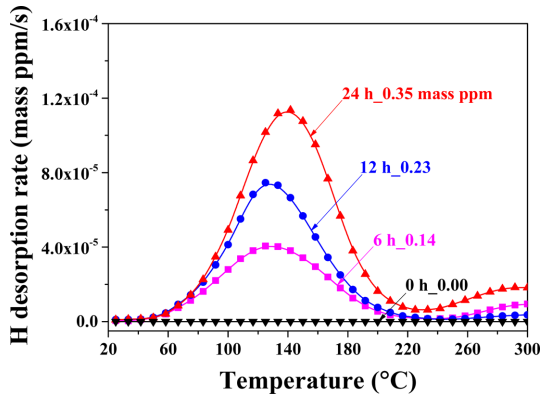


Fig. 4. H desorption rate curves of bolt specimens H-charged for various times.

따르면 이 온도 부근에서 탈착되는 수소들은 펄라이트강의 가역적 수소 트랩 사이트들, 즉 펄라이트내 페라이트(F_p) 안에 있는 공공과 전위, 그리고 θ 내 탄소의 공공 등에서 나온 것이다. 본 연구에서는 수소 충전 시간이 증가함에 따라 확산성 수소량이 연속적으로 증가한 것으로 보아, 가역적 수소 트랩 사이트가 수소 충전 24 시간까지도 포화되지 않았음을 알 수 있다.

수소가 충전되지 않은 시편(F_0h 시편)과 각각 12

시간과 24시간 동안 수소충전된 볼트 시편들(F_12h 시편과 F_24h 시편)의 수소취성 저항성을 평가하기 위해 SAE-USCAR 7-1 규격에 따라 볼트 체결 시험을 진행하였다(Fig. 5a). 0 h 시편과 12 h 시편은 48시간 동안 체결이 유지되었으며, 48시간 유지 후 시편을 체결부와 분리할 때 토크는 ~ 100 N·m로 체결 시 토크(~ 110.9 N·m)와 비슷하였다. 또한, 체결부로부터 분리 후 시편에서는 균열 흔적이 관찰되지 않았다. 그러나, F_24h 시편은 체결 후 24시간 후 체결 고정부에서 분리될 때 해결토크가 ~ 0 N·m이었고 이미 시편이 파단된 것을 확인하였다(Fig. 5b). 이를 통해 ~ 0.23 - ~ 0.35 mass ppm의 확산성 수소량을 가질 때 상기의 체결시험 시 볼트의 수소취성 파괴가 발생한다는 것을 확인하였다. Kim 등[4]은 본 연구에서 사용한 볼트와 동일한 ~ 1.6 GPa의 인장강도를 갖는 펄라이트강으로 노치가 있는 봉상을 가공하여 정하중 인장시험할 결과, 임계수소량이 ~ 0.41 mass ppm이라고 보고하였다. 따라서, 동일 인장강도를 갖는 펄라이트강을 사용하더라도 노치가 있는 봉상시편으로 정하중 인장시험하는 것보다 본 연구에서 수행한 체결시험이 더 낮은 임계수소량을 나타내었다. 이는 현재의 볼트 체결시험이 노치 봉상인장시험

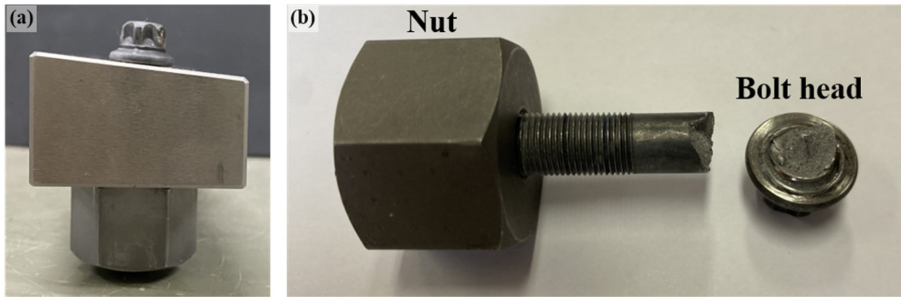


Fig. 5. Images of (a) a tightening test specimen and (b) a fractured bolt, which was tightened for 24 h after 24 h H charging.

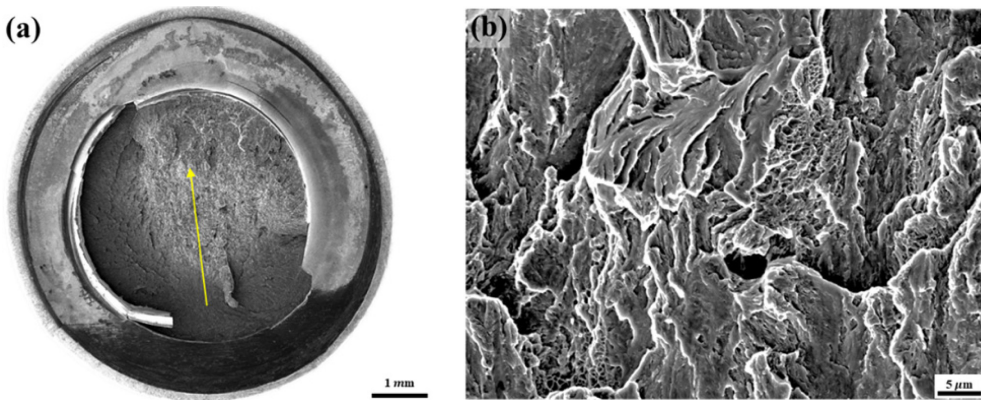


Fig. 6. (a) Low magnified and (b) high magnified SEM images of the fracture surface of the 24 h bolt fractured after 24 h tightening test.

보다 시편에 국부적으로 더 가혹한 응력이 부가되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 수소취성으로 파단된 24 h 시편의 파단면에 대한 SEM 사진들을 보여주고 있다. 체결시험시 응력이 집중되는 볼트의 헤드부에서 파단이 발생하였는데, 우선 그 전체 파단면을 저배율로 관찰하였다. Fig. 6a에서 보듯이 아래 쪽에서 균열이 발생한 후 윗 쪽으로 파단이 전파된 것으로 보이며(노란 화살표), 이것은 기울어진 체결 고정부에 의한 응력집중[16]에 기인한 것으로 생각된다. 파단면 여러 부위를 확대하여 관찰하면, Fig. 6b에서 보는 바와 같이 파단면 내 위치에 관계없이 대부분 준벽개파단면(quasi-cleavage fracture)과 약간의 딴플파단면(dimple fracture)을 보이며 군데 군데 이차균열(secondary crack)이 관찰되었다.

이러한 볼트의 파면은 인장시험 후 관찰된 파면과는 상이하였다. 인장 시험의 경우에는 시편내 노치의

유무에 관계없이 냉간인발하지 않거나 인발량이 적은 시편의 경우 tearing topographic surface(TTS)와 cleavage 파면을 보이고[15], 냉간인발량이 높은 경우에는 micro-axial crack들과 dimple 파면을 보이는 것으로 알려져 있다[11]. 이와 같이 수소흡장된 볼트와 인장시편의 파단면의 상이성은 응력 부가 방식과 응력값의 차이에 기인된 것으로 생각되지만, 이에 대해서는 향후 더 깊은 연구가 필요하다.

상기의 볼트 체결시험의 결과가 일축 인장시험으로도 재현되는지를 확인하기 위해서, 체결시험과 동일한 조건으로 수소를 충전한 볼트들을 사용하여 수소취성에 대한 민감도가 가장 현저하게 나타나는 0.1 mm/min[19]의 인장속도로 상온에서 인장시험을 실시하였고, 그들의 인장곡선을 Fig. 7a에 나타내었다. 수소가 흡장되지 않은 시편(T_0h 시편)은 파단 때까지 ~3.6 mm의 최대 변위와 ~1700 MPa의 최대 인장응력을 나타내었다. 12 h 수소를 충전한 시편

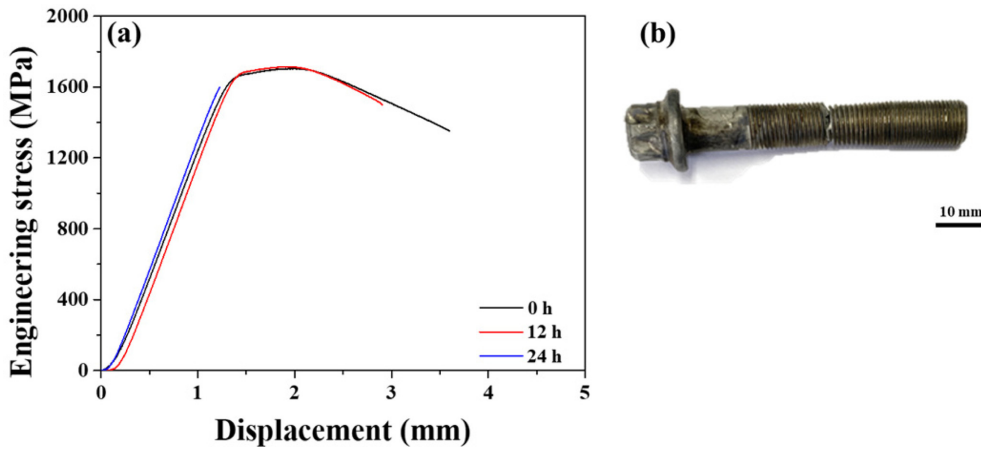


Fig. 7. (a) Engineering stress vs. displacement curves of H-uncharged (0 h) and charged (12 h, 24 h) bolt specimens and (b) T_0h bolt specimen fractured after SSRT.

(T_12h 시편)은 T_0h 시편과 거의 동일하게 ~1700 MPa의 최대 인장응력을 나타내었지만, 파단 시 변위가 ~2.9 mm으로, ~19.3%의 변위 감소를 나타내었다. 24 h 수소를 주입한 시편(T_24h 시편)은 탄성 영역에서 조기파단되었는데, 이 때의 변위 감소는 ~65.9%으로 T_12h 시편보다 훨씬 큰 값을 나타내었다. 인장결과와 체결결과를 비교해보면, 인장 중 탄성파괴하는 경우(T_24h 시편) 체결 시험에서도 파단을 알 수 있었다. 이는 체결시험 경우 볼트 헤드부가, 인장시험 경우 나사선부(Fig. 7b)가 파단되어 서로 파단 위치는 다르지만, 저속 변형률속도 인장시험을 통한 볼트의 수소취성 저항성 평가도 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. 본 연구에서 사용된 ~1.6 GPa 급 초고강도 볼트는 펄라이트 미세조직을 갖고 있으며, 미세조직 내에는 일부 정렬되지 않은 콜로니와 미세 균열이 존재하였다. 또한, 펄라이트 층상간격이 ~100 nm인 것으로 보아, ~85%의 냉간 인발율로 가공된 선(wire)을 사용하여 제작된 것으로 판단된다.

2. SAE-USCAR 7-1 규격에 따라 볼트 체결시험이 진행되었을 때, 수소가 충전되지 않은 볼트와 12 시간 동안 전기화학적으로 수소충전된 볼트는 48 시간 동안 균열없이 유지되었다. 그러나, 24시간 수소

충전된 볼트는 24 h 체결 유지 후 파단이 발생하였으므로 체결시험을 통해 얻은 임계 수소량은 ~0.23 - ~0.35 mass ppm이다.

3. 24 h 수소 흡장된 볼트의 체결시험 후 그 파단면을 관찰한 결과, 준벽개파괴(quasi-cleavage)와 덤플 파괴가 관찰되었다. 이는 인장시험으로 파단된 시편들의 파단면과는 다른 양상인데, 이는 두 시험법의 응력 부가 방법과 양의 차이에 기인된 것으로 생각되지만, 명확한 규명을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

4. 체결시험과 동일한 조건으로 수소를 주입한 시편들을 사용하여 저속 변형률속도 인장시험한 결과, 24 h 수소주입한 시편만 탄성파괴가 일어났다. 이는 그 시편만 체결시험 중에 파단되었다는 사실과 잘 일치하고 있어서, 저속변형률속도 인장시험으로도 체결시험과 유사한 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술 평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(No. K0001343).

References

1. M. Takashima, Z. Lida, S. Tanaka, K. Tsukiyama, N.

- Ibaraki, and Y. Namimura : SAE Int. (2003).
2. A. W. Thompson : TMS-AIME, Warrendale, PA (1979) 379.
 3. Y. Namimura : Tetsu-to-Hagane **88** (2002) 600.
 4. J. S. Kim, Y. H. Lee, D. L. Lee, K.-T. Park, and C. S. Lee : Mater. Sci. Eng., **A 505** (2009) 105.
 5. ISO (2020). ISO 16573 Steel Measurement method for the evaluation of hydrogen embrittlement resistance of high strength steels.
 6. M. Tada, K. Kikuchi, K. Tomita, and T. Shiraga: ISIJ Int., **52** (2012) 281.
 7. N. Uno, M. Kubota, M. Nagata, T. Tarui, H. Kanisawa, S. Yamasaki, K. Azuma, and T. Miyagawa : Nippon steel technical report No.97 Jan. (2008).
 8. M. Kanao : Trans. Iron Steel Inst. Jpn. **22** (1982).
 9. SAE International (2012). SAE-USCAR 7-1 Deem-brittlement verification test.
 10. I. J. Park, J. G. Jung, S. Y. Jo, S. M. Lee, and Y. -K. Lee : Mater. Trans. JIM, **55** (2014) 964.
 11. S.-H. Yu, H.-B. Jeong, J.-S. Lee, and Y.-K. Lee : Acta Mater., **225** (2022) 117567.
 12. J. Toribio and F. Ayaso : Mater. Sci. Eng., **A 343** (2003) 265.
 13. K. Takai, G. Yamaguchi, M. Nakamura, and M. Nagumo : J. Japan Inst. Metals, **62** (1998) 267.
 14. K. Takai and R. Wtanuki : ISIJ Int., **43** (2003) 520.
 15. S.-H. Yu, S.-M. Lee, S. Lee, J.-H. Nam, J.-S. Lee, C.-M. Bae, and Y.-K. Lee : Acta Mater., **172** (2019) 92.
 16. D. Chen, Y. Ma, B. Hu, R. Liu, and W. Zhang : Int. J. Mech. Sci., **153-154** (2019) 240.
 17. H. A. Aglan and M. Fateh : Sage open **15** (2006).
 18. G. Artola, A. Monzon, J. Lacaze, and J. Sertucha : Mater. Sci. Eng., **A 831** (2022) 142206.
 19. N. T. Park and S. W. Nam : J. Kor. Met. Mater., **20** (1982) 522.