

초고강도 자동차용 강의 환원정전류인가에 따른 산화 거동 변화 연구

하 현 영^{1,*} · 김 혜 진² · 문 준 오¹ · 이 태 호¹ · 조 효 행¹ · 이 창 근^{1,3} · 유 병 길² · 양 원 석²

¹철강재료연구실, 금속재료연구본부, 51508 경상남도 창원시 창원대로 797

²기술연구소, 현대제철, 31719 충청남도 당진시 송악읍 북부산업로 1480

³재료공학부, 부산대학교, 46241 부산광역시 금정구 부산대학교로 63번길 2

(2017년 11월 7일 접수, 2017년 12월 6일 수정, 2017년 12월 7일 채택)

Investigation on the Effects of Hydrogen Charging on Oxidation Behavior of Ultrahigh-Strength Automotive Steels

Heon-Young Ha^{1,*}, Hye-Jin Kim², Joonoh Moon¹, Tae-Ho Lee¹, Hyo-Haeng Jo¹,
Chang-Geun Lee^{1,3}, Byung-Kil Yoo², and Won-Seog Yang²

¹Ferrous Alloy Department, Korea Institute of Materials Science, Changwon, Gyeongsangnamdo 51508 Republic of Korea

²Steel Research and Development Center, Hyundai-Steel, Dangjin, Chungchungnamdo, 31719, Republic of Korea

³Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

(Received November 07, 2017; Revised December 06, 2017; Accepted December 07, 2017)

The change in the oxidation behavior of three types of B-added ultrahigh strength martensitic steels containing Ti and Nb induced by applying constant cathodic current was investigated. In a 3% NaCl+0.3% NH₄SCN solution, the overall polarization behavior of the three alloys was similar, and degradation of the oxide film was observed in the three alloys after applying constant cathodic current. A significant increase in the anodic current density was observed in the Nb-added alloy, while it was diminished in the Ti-added alloy. Both Ti and Nb alloying decreased the hydrogen overpotential by forming NbC and TiC particles. In addition, the thickest oxide film was formed on the Ti-added alloy, but the addition of Nb decreased the film thickness. Therefore, it was concluded that the remarkable increase in the anodic current density of Nb-added alloy induced by applying constant cathodic current density was attributed to the formation of the thinnest oxide film less protective to hydrogen absorption, and the addition of Ti effectively blocked the hydrogen absorption by forming TiC particles and a relatively thick oxide film.

Keywords: ultrahigh strength martensitic steel, Nb, Ti, hydrogen overpotential, oxide layer formation

1. 서 론

최근 자동차 산업의 환경규제 및 안전기준 강화로 인해, 연비향상 및 충돌안전성 향상을 동시에 달성할 수 있는 자동차용 초고강도 강의 개발이 활발하다 [1-8]. 초고강도강은 자동차용 부품으로 적용될 때 보다 적은 양을 사용하면서도 원하는 수준의 강도를 얻을 수 있으므로 차체 경량화에 효과적이다. 초고강도강은 이상조직강 (dual phase steel), 복합조직강 (complex phase steel), 변태유기소성강 (transformation induced plasticity steel), 그리고 마르텐사이트강 등, 1 GPa 이상의 높은 인장강도를 나타내는 강을 통칭하며

[1-5], 이 중 마르텐사이트계 강은 약 1,500 MPa이상의 가장 높은 인장강도 수준을 나타낸다 [1,3,4,9].

그러나, 초고강도 강재는 수소취성, 즉 강재 내 수소 침투에 의한 강재의 기계적 물성 저하 및 취성파괴 현상이 일어나는 문제를 가지고 있다 [5,9,10]. 특히, 철강소재의 강도가 증가할수록 수소취성 저항성이 현저히 감소하는 특징이 나타나며, 인장강도 1-1.2 GPa 이상의 강에서는 수소지연 파괴 현상이 빈번히 보고되었다 [1,4,11,12]. 따라서 수소에 의한 철강소재의 취화 현상에 대한 연구가 꾸준히 지속되어 왔다. 강재의 수소취성 저항성 수준은 환경(응력, 산화성 환경, 수소압, 온도 등) 및 소재(조성, 조직, 잔류응력, 기계적 특성, 강재 표면 상태 등)의 다양한 변수가 복합적으로 작용하여 결정되므로 이들 변수 중 주요 변수의 규정 및

* Corresponding author: hyha2007@kims.re.kr

실험시 적절한 변수 통제가 수소취성의 연구에 중요하다 [1-12].

초고강도 강재의 수소취성의 개선을 위하여 모재 자체의 조성-조직을 제어하는 방안 외에도, 수소의 흡수 자체를 저지하는 방안도 고려되어야 한다. 대기 또는 수용액 등의 산화성 환경에서 철강재료 표면에 형성되는 산화 피막은 모재 안으로의 수소의 흡수를 방지할 수 있는 장벽의 역할을 할 수 있다 [13,14]. 또한 용액 중의 H^+ 가 환원된 후 단원자 수소가 모재로 흡수되지 않고 수소 기체(H_2) 형태로 결합하여 금속 표면에서 쉽게 탈착된다면 이 또한 모재 내 수소 침투를 억제하는 방안이 될 수 있다. 즉, 부동태 피막의 강화 또는 H_2 의 발생의 촉진으로 모재 내부로 단원자 수소의 흡수 자체를 저감할 수 있다면 결과적으로는 모재의 수소 취성 저항성 향상 효과를 얻을 수 있을 것이다. 그러나, 수소는 강재 내 침투하여 강재의 기계적 특성을 열화시킬 뿐 아니라 모재의 일반/국부부식 저항성 및 부동태 피막의 보호성 또한 저하시키는 것으로 알려져 있다 [14-21]. 수소가 장입된 금속 표면에 형성된 산화피막 또는 직접 수소가 장입된 산화 피막은, 수소 장입 전의 산화피막에 비해 피막 내의 산소공공 (oxygen vacancy)의 농도가 높고 피막 내 금속이온의 이동도가 빠르므로 피막의 보호성이 낮고 결과적으로 열위한 공식저항성을 나타내는 것이 보고되었다 [14,16,20]. 따라서 수소주입이 지속될수록 부동태 피막의 수소 침투 억제 능력은 저감될 가능성이 있다. 이와 같은 이유로, 모재 내 흡수를 억제할 수 있는 부동태 피막의 보호성 평가와 수소주입에 의한 열화 거동 평가, 그리고 모재 표면의 H_2 탈착 경향 등을 평가하는 것은 중요하다. 그러나 기존의 수소취성 연구는 소재의 조성/조직 제어를 통한 파괴거동 제어에 집중되어 왔고 표면특성 변화에 대한 연구는 상대적으로 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 1.8 GPa 수준의 인장강도를 지니는 B 첨가 마르텐사이트 지지 열처리 경화강의 환원전위/정전류 인가에 의한 산화층 형성 거동의 변화 및 수소환원과전위를 조사하였고, 이에 더하여 소량의 Nb, Ti의 첨가에 따라 환원전위/정전류 인가에 의한 산화 거동의 열화 및 수소환원과전위에 어떤 변화가 있는지 관찰하였다.

2. 실험

연구에 사용된 합금은 소입성이 확보된 기본 보론(B)강에 소량의 Ti 및 Nb를 포함하는 3종의 마르텐사이트계 열처리 경화강으로, 상세조성은 Table 1에 나타내었다. C30 합금의 Ti 함량은 0.02 wt%이고, C30Ti 합금은 Ti를 0.03 wt% 포함하며, C30Nb 합금은 C30 기지에 0.05 wt%의 Nb가 더해진 합금이다. 인장강도 600 MPa 급 페라이트 + 펄라이트 조직을 갖는 1.0 mm 두께의 세 합금의 냉연강판을 오스테나이트 소둔 영역인 930 °C에서 가열하여 유지 및 급냉하고 일정시간 tempering 을 실시하여 1800 MPa 급 인장강도를 갖는 마르텐사이트강을 제조하였다.

주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 각 합금의 미세조직을 분석하였다. 미세조직 분석을 위해 각 샘플을 다이아몬드 현탁액 (1 μ m 입자 크기)을 이용하여 표면을 연마한 후 5% nital 용액에 침지하여 5-10 초 에칭하였다. 또한 각 합금의 미세조직을 보다 상세히 관찰하기 위하여, focused ion beam (FIB)을 이용하여 샘플의 국소부위를 채취, 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM) 샘플을 제작하여 분석을 진행하였다.

각 합금의 분극거동과 수소환원거동을 조사하였고, 그리고 환원전위/정전류 인가 후 산화 피막의 열화 거동을 조사하였다. 이를 위하여, 3% NaCl + 0.3% NH_4SCN 용액(N_2 탈기, 25 ± 1 °C [10,22]) 중 샘플을 침지하여 (1) 선형분극시험, (2) 순환전압전류법 (cyclic voltammetry, CV), 그리고 (3) 환원정전류 인가 후 선형분극시험을 반복적으로 수행하였다. 전기화학적 시험을 위하여, 각 샘플을 epoxy resin을 이용하여 cold mounting 한 후 SiC 연마지를 이용하여 2000 grit까지 연마하였으며, 도금용 테이프를 이용하여 반응면적이 0.2 cm^2 (지름 5 mm 원)가 되도록 조절하였다. 전기화학적 시험은 Pt 대전극, 포화칼로멜 기준전극 (saturated calomel reference electrode, SCE), 그리고 시편의 작동전극으로 이루어지는 3-전극 전기화학 시스템에서 수행하였다. 먼저 선형분극시험은 $-1.6 V_{SCE}$

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of the investigated alloys (in wt%)

Notation	C, wt%	Si+Mn+Cr, wt%	Ti, wt%	Nb, wt%	B, ppm	P, ppm	S, ppm	Tensile strength, MPa	Yield strength, MPa	Elongation, %
C30	0.30	1.8	0.020	-	20	≤ 180	≤ 30	1798	1422	6.1
C30Nb	0.30	1.8	0.020	0.050	20	≤ 180	≤ 30	1788	1393	6.4
C30Ti	0.30	1.8	0.030	-	20	≤ 180	≤ 30	1777	1402	6.7

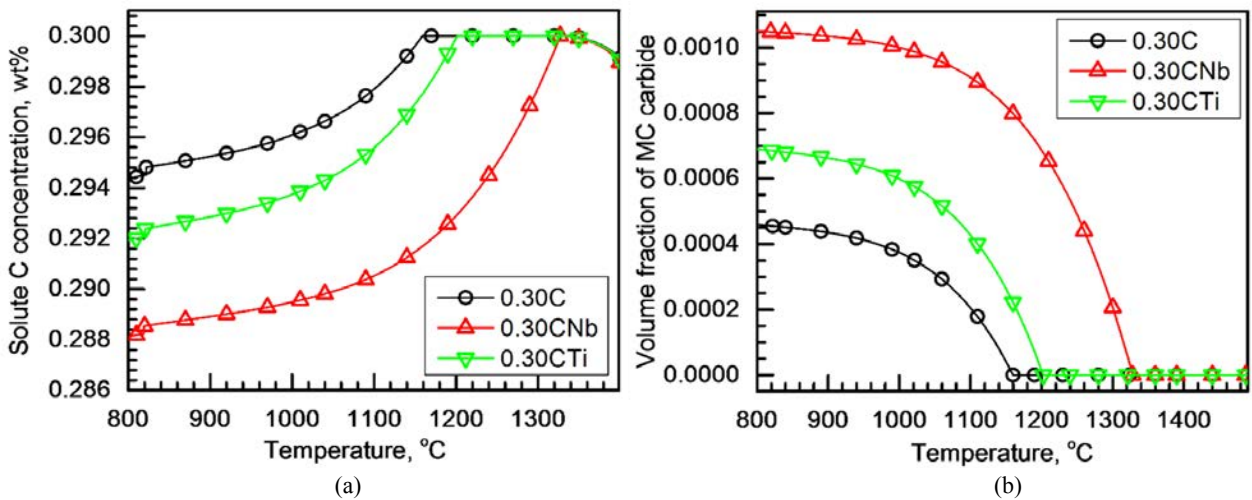


Fig. 1 (a) Equilibrium C concentrations in solid solution state of the alloys. (b) Equilibrium volume fractions of metal-carbides (MC) in the alloys.

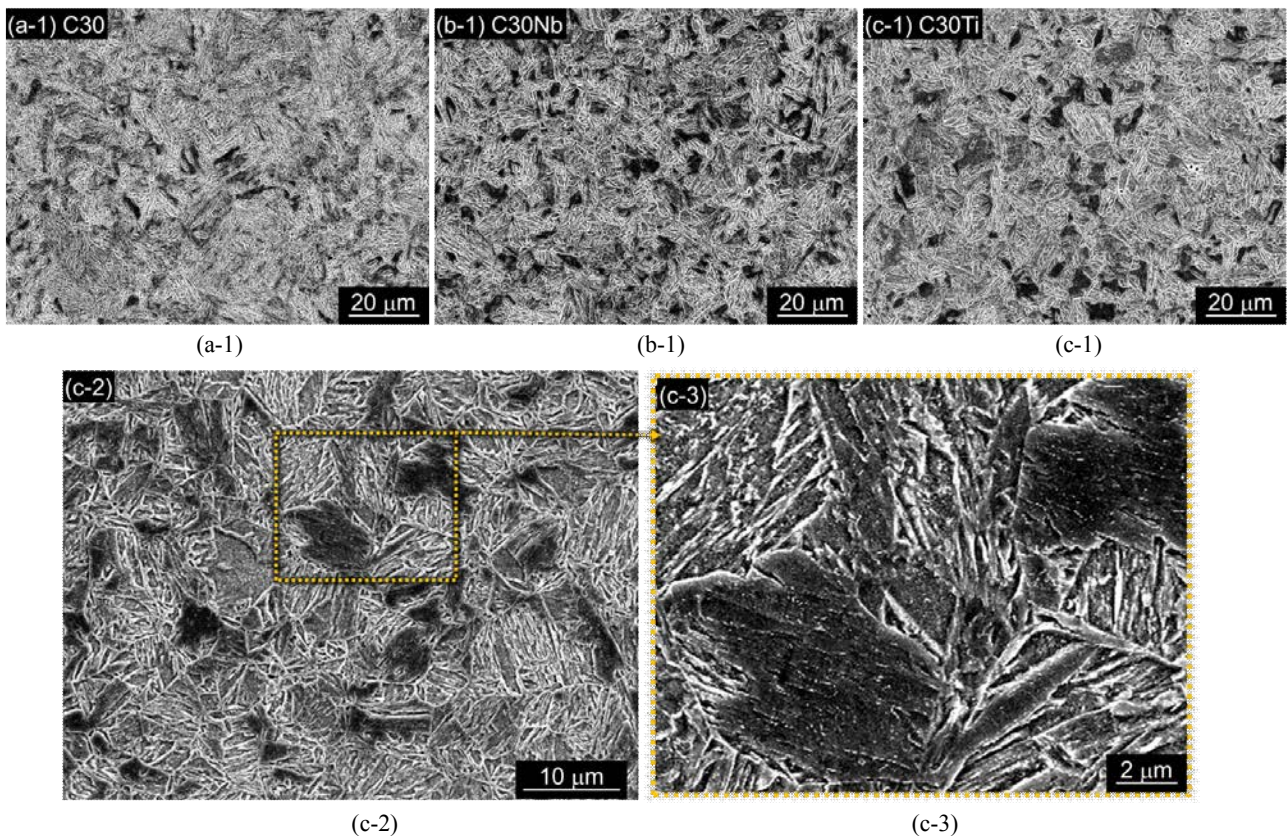


Fig. 2 SEM images of (a-1) C30, (b-1) C30Nb, and (c-1) C30Ti alloys. (c-2)(c-3) Magnified SEM image of C30Ti alloy.

부터 $-0.6 V_{SCE}$ 까지의 전위영역을 $2 mV s^{-1}$ 의 전위주사 속도로 전위를 상승/하강시키면서 수행하였고, 동일 조건에서 3-5회의 시험을 반복적으로 수행하여 재현성을 확인하였다. 다음으로 CV는 $-0.65 V_{SCE}$ 에서 $-1.70 V_{SCE}$ 까지의 전위영역을 전위주사속도 $20 mV s^{-1}$ 로 전위를 상승/하강

시키면서 30회 반복하여 측정하였다. 이후, $-3 mA cm^{-2}$ 의 환원전류를 600 초간 인가한 후 $-0.7 V_{SCE}$ 부터 $-1.45 V_{SCE}$ 까지 전위주사속도 $2 mV s^{-1}$ 로 분극하는 실험을 4회 반복하여 환원정전류 인가에 따른 산화 거동의 변화를 연구하였다. 마지막으로, 산화 피막의 물리-화학적 특성 분석을

위하여 세 합금을 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN 용액에서 -1.1 V_{SCE}부터 -0.6 V_{SCE} 까지 2 mV s⁻¹의 전위주사속도로 전위를 증가시켜 산화 피막을 형성시킨 후 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Al-K α anode X-ray source, 150 W, 15 kV, hv=1486.6 eV)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

C30, C30Nb 및 C30Ti의 세 합금에 첨가된 C의 양은 모두 동일하게 0.3 wt%이나, 강력한 탄화물 형성원소인 Ti 및 Nb가 추가되면 TiC 및 NbC를 형성하므로 고용상태의 C의 평형 농도는 감소하게 된다. Fig. 1a는 세 합금의 고용상태의 C 농도를 예측한 열역학 계산 결과이다. 930 °C에서 C30, C30Nb, C30Ti 합금의 평형 고용상 C 농도는 각각 0.295 wt%, 0.288 wt%, 0.292 wt%이며, 첨가된 탄화물 형성원소의 총 량 ([Ti+Nb], wt%)이 가장 큰 C30Nb 합금에서 고용상 C 농도가 감소가 가장 크다. Fig. 1b는 세

합금 내 형성된 MX-type (NbC 및 TiC) 탄화물의 평형 분율을 예측한 결과이며, C30Nb 합금에서는 TiC에 대하여 NbC 또한 형성되므로 가장 많은 탄화물의 형성이 예측된다. 그러나 마르텐사이트상의 강도가 고용 C 함량에 의존하는 것을 고려할 때, Fig. 1a에 나타난 바와 같이 각 합금간 고용상태의 C 함량의 차이는 최대 0.007 wt%에 불과하므로, 본 강들의 인장강도 및 항복강도, 그리고 연신율의 값은 서로 유사한 수준을 나타낸다 (Table 1).

Fig. 2는 세 합금의 미세조직을 보여준다. SEM 조직사진에서 (Fig. 2a-1, 2b-1, 2c-1), 세 합금 모두에서 전형적인 lath-martensite 기지조직이 관찰되고 특별히 기지조직에 비하여 상대적으로 어두운 색으로 나타나는 조직이 부분적으로 나타난다. 이 조직의 부피분율은 Nb 또는 Ti의 증가에 따라, 즉, 고용 C 함량이 감소할수록 증가하는 것으로 보인다. 대표적으로 C30Ti 합금을 선택하여, 기지 대비 상대적으로 어둡게 나타나는 상을 확대하여 Fig. 2c-2 및 2c-3)에 나타내었다. Fig. 2c-3에 나타난 바와 같이, 이

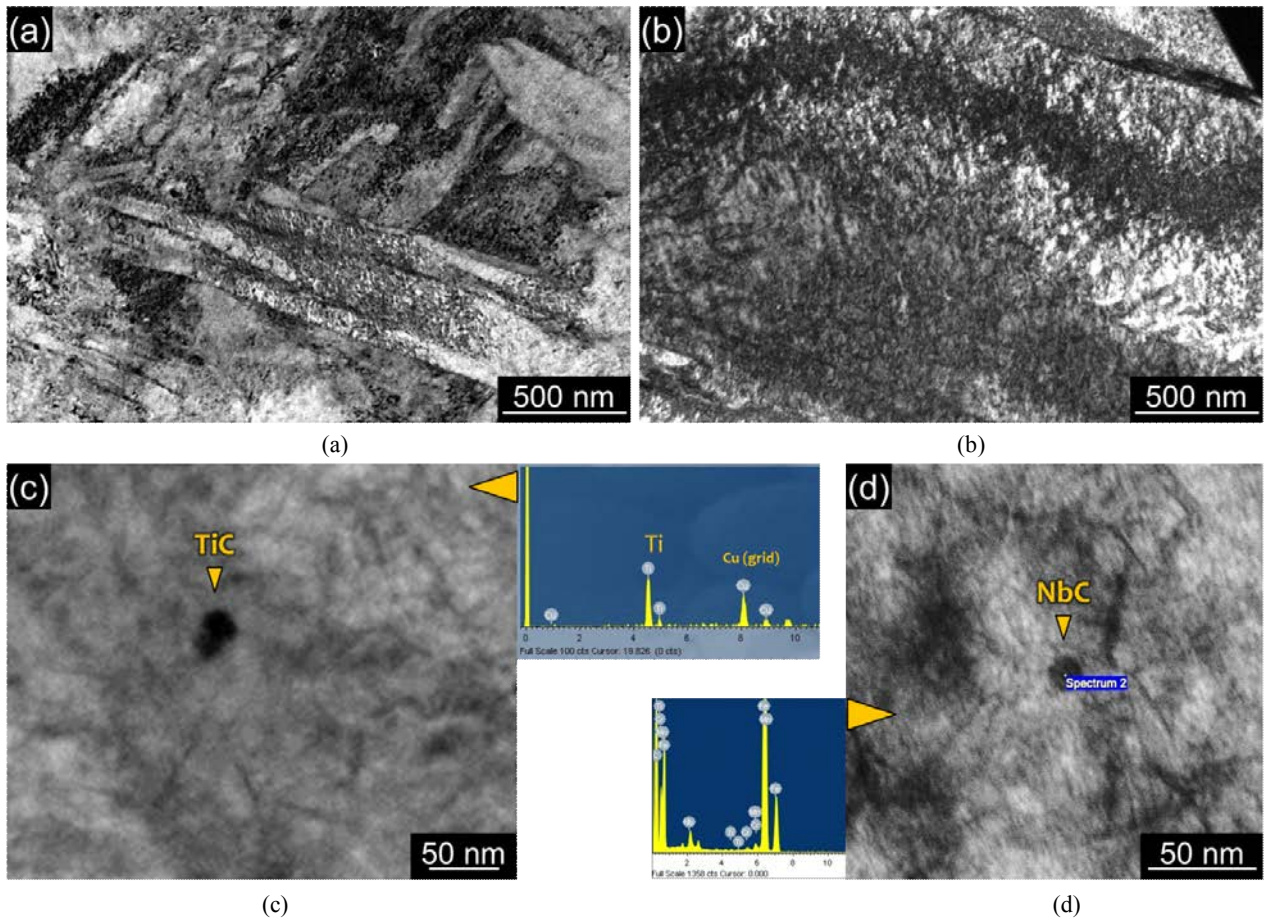


Fig. 3 TEM bright field images of (a) martensitic and (b) tempered-martensitic phases in C30 alloy. TEM images with EDS results of (c) TiC particle in C30Ti alloy and (d) NbC particle in C30Nb alloy.

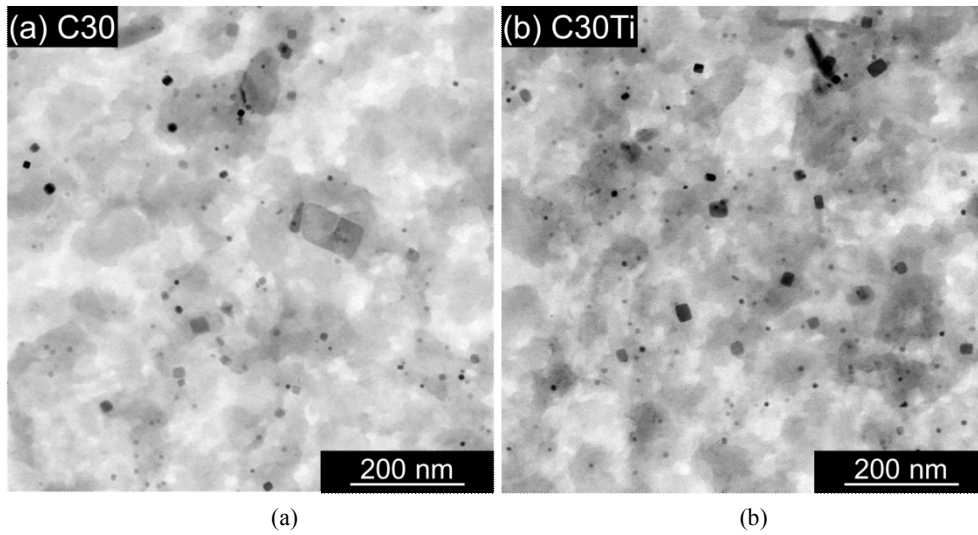


Fig. 4 TEM bright field images taken from replica samples of (a) C30 and (b) C30Ti alloys.

조직 내에는 lath-martensite 가 관찰되지 않으며 일정한 방향으로 정렬된 밝은 색 입자가 관찰된다.

TEM 을 이용하여 각 합금의 미세조직을 보다 정밀하게 관찰하였고 대표적으로 C30 합금의 분석 결과를 Fig. 3a 및 3b 에 나타내었다. Fig. 3a 는 C30 합금의 마르텐사이트 지지조직의 명시야상이고 Fig. 3b 는 Fig. 2c-1 에서 상대적으로 진한 색으로 나타나는 상의 명시야상이다. Fig. 3a 는 지지조직인 lath-martensite 내 tangled dislocation 이 형성된 것을 잘 보여준다. Fig. 3b 는, Fig. 2c-1 에서 지지조직 대비 어두운 색으로 나타나는 상은 tempered-martensite 로서, 내부에 일정한 방향으로 배열되어 있는 폭 3-5 nm 의 rod-type cementite 를 포함하고 있음을

보여준다. 또한 TEM 분석 결과 세 합금 모두에서 평균 지름 10-11 nm 의 TiC particle 이 관찰되었으며 (Fig. 3c), Ti 함량이 증가한 C30Ti 에서는 TiC 상의 분율이 증가하는 것으로 관찰되었다 (replica 샘플 분석 결과, Fig. 4a-4b). Nb 가 포함된 C30Nb 합금에서는 상대적으로 조대한 NbC (지름 최대 100 nm) 가 다수 발견되었다 (Fig. 3d). 미세조직 분석 결과를 정리하면, 본 연구에서 조사한 세 합금의 지지조직은 lath-martensite 와 tempered-martensite 기지로 구성되어 있으며, martensite 내 높은 전위밀도와 tempered-martensite 내 cementite 의 형성이 관찰되었다. 또한 세 합금 모두에서 미세한 TiC 가 관찰되었고, Ti 함량이 증가하면 TiC 의 분율 또한 증가하였으며, C30Nb 합금에서는 상대적으로 조대한 NbC 가 추가적으로 형성된 것이 확인되었다.

각 합금을 탈기한 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN (25 ± 1 °C)에서 전위주사속도 2 mV s⁻¹로 양(+)방향 선형분극 시험 한 결과를 Fig. 5 에 나타내었다. 세 합금은 전체적으로 유사한 분극거동을 나타내었으며, 부동태 거동은 명확하게 나타나지는 않으나 부식전위 (corrosion potential, E_{corr}) 부터 산화전류밀도 (i_{anodic}) 곡선의 변곡점인 약 -0.625 V_{SCE} (Fig. 5의 화살표 표시 전위)까지의 전위영역에서 관찰된다. C30, C30Nb, 그리고 C30Ti 합금의 E_{corr} 는 각각 -0.697, -0.689, 그리고 -0.710 V_{SCE} 로 나타났다. 본 분극곡선은 반복시험을 통해 재현성을 확인한 결과이며, 이외에도 여러 조건에서 추가로 시험한 결과 세 합금의 분극거동의 차이는 크지 않으나 합금원소 Nb 및 Ti 의 첨가에 따른 E_{corr} 의 변화 경향은 동일하게 나타났다. 그러나 본 분극곡선만으로는 세 시편의 차이를 명확히 관찰하기 어려우므로 이를 추가로 검증하기 위하여 후속적인 실험을 수행하였다.

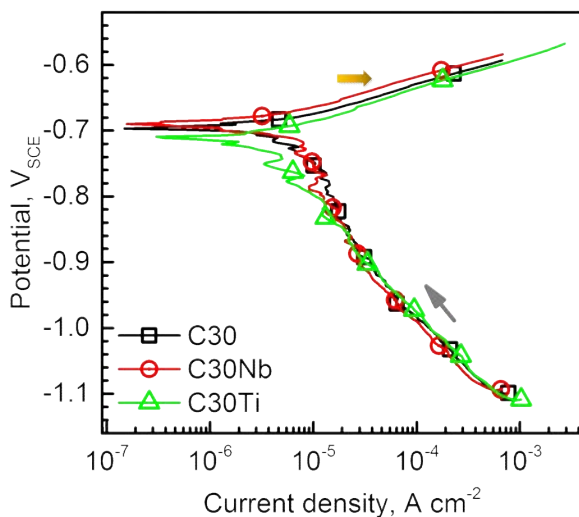


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of C30, C30Nb, and C30Ti alloys measured in a deaerated 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN solution (25 ± 1 °C) at a potential sweep rate of 2 mV s⁻¹.

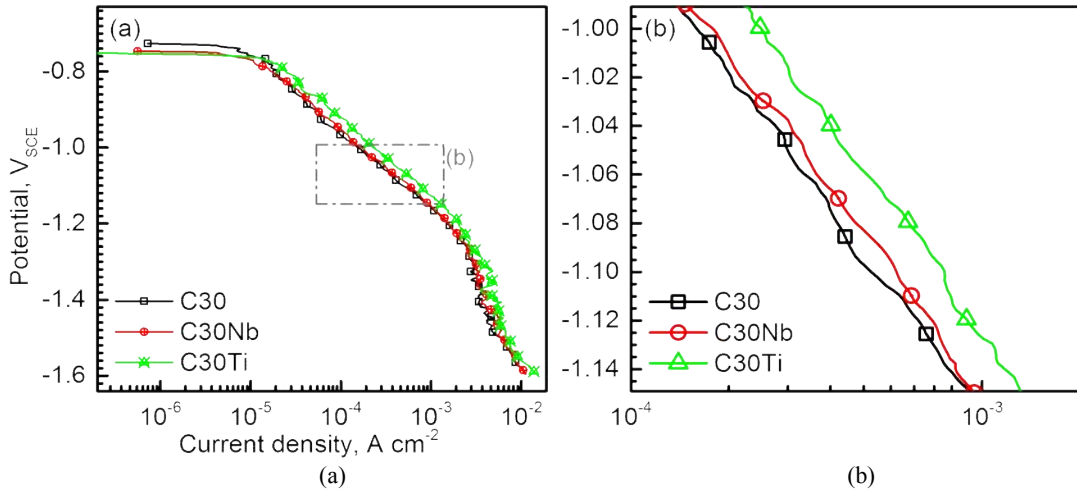


Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of C30, C30Nb, and C30Ti alloys measured in a deaerated 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN solution (25 ± 1 °C) at a potential sweep rate of -2 mV s⁻¹. (a) Overall potential range from E_{corr} to -1.6 V_{SCE} and (b) potential range from -1 V_{SCE} to -1.15 V_{SCE}.

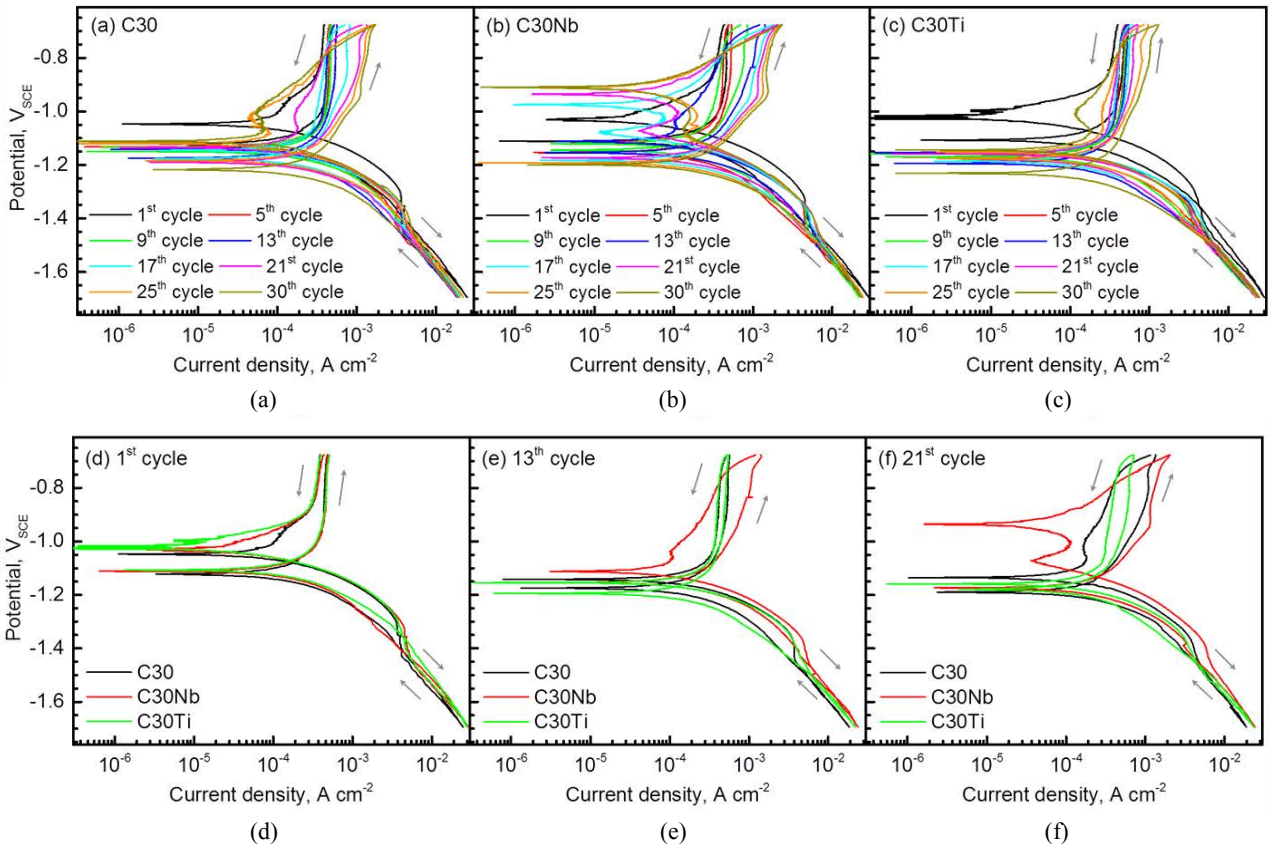


Fig. 7 Consecutive cyclic voltammograms of (a) C30, (b) C30Nb, and (c) C30Ti alloys measured in a deaerated 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN solution (25 ± 1 °C) at a potential sweep rate of 20 mV s⁻¹. Comparison of the cyclic voltammograms of the three alloys at (d) 1st, (e) 13th, and (f) 21st cycles.

세 합금의 수소환원전류밀도 ($i_{cathodic}$)를 보다 명확히 비교하기 위해 동일 용액 (3% NaCl + 0.3% NH₄SCN, 25 ± 1 °C, N₂ 탈기)에 각 합금을 침지하고 음(-)방향으로

분극하여 전류밀도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6a는 E_{corr}부터 -1.6 V_{SCE}까지 전체 전위영역의 분극 거동을 보여주며, Fig. 6a의 box로 표시한 영역 (-1 V_{SCE}

부터 $-1.15 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 까지)을 확대하여 Fig. 6b에 나타내었다. 세 합금의 i_{cathodic} 을 비교하면, i_{cathodic} 은 C30Ti 합금에서 가장 높았으며, C30 합금에서 가장 낮은 값이 관찰되었다. 각 합금을 환원분위기에 반복적으로 노출시킨 후 산화 거동의 특성 변화를 관찰하였다. 이를 위하여 세 합금을 탈기한 3% NaCl + 0.3% NH_4SCN ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)에 침지하고 $-0.65 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 에서 $-1.70 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 까지의 전위 범위를 전위주사속도 20 mV s^{-1} 로 30회 반복하여 순환하는 CV 시험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 7a-7c에 각 합금별로 도시하였다. 또한 각 합금의 동일 cycle에서의 CV 곡선 비교를 위하여 Fig. 7d-7f에 각각 1st, 13th, 그리고 21st cycle의 CV 결과를 도시하였다. 또한 1st-30th cycle 각각의 CV 시험 중 양(+)방향 분극시 측정된 E_{corr} 값과, 양(+)방향 분극시 $-0.8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 에서 측정된 i_{anodic} 값을 cycle 수의 증가에 따라 Fig. 8에 도시하였다. 먼저 Fig. 7d에 나타난 바와 같이 첫 번째 CV cycle에서는 세 합금의 분극거동의 차이가 거의 관찰되지 않는다. 그리고 1st cycle의 CV 곡선 대비 2nd cycle CV 곡선에서의 E_{corr} 의 급격한 감소가 세 합금 모두에서 나타나며(Fig. 8a-8c, open dot), 이는 환원으로 인해 대기 중 형성된 산화피막이 용해되기 때문으로 판단된다 [23]. Fig. 7의 CV 결과로부터, 3% NaCl + 0.3% NH_4SCN (N_2 탈기, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) 용액 중 침지된 세 합금 모두에서 유사-부동태(pseudo-passive) 현상이 나타난다는 사실과, CV cycle이 반복될수록 i_{anodic} 이 증가하는 것이 확인되었다. 특히, 일정 CV cycle 후, i_{anodic} 의 급격한 증가와 이에 연동되는 E_{corr} 의 급감이 관찰된다(Fig. 8). Fig. 8에 나타난 바와 같이, 세 합금 모두 CV 시험 초기에는 i_{anodic} 이 약 $4.1-4.2 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ 에서 크게 증가하지 않는 cycle 구간을 나타내나, 어느 정도 cycle이 반복되면 i_{anodic} 은 급격히 증가하기 시작한다(Fig. 8의 화살표 표시). CV cycle 수에 따른 i_{anodic} 의 증가가 C30Nb 합금에서 가장 빠르며(5th cycle부터 i_{anodic} 증가), C30Ti 합금에서 가장 느린(22nd cycle부터 i_{anodic} 증가) 것으로 나타났다. C30 합금에서는 i_{anodic} 이 13번째 CV cycle에서부터 증가하기 시작하였다. Fig. 7e에서, C30 및 C30Ti 합금은 13th CV cycle까지도 i_{anodic} 이 크게 증가하지 않는 상태를 유지하나, C30Nb는 이 상태를 유지하지 못하는 것이 확인되며, Fig. 7f의 21st CV cycle에서는 양(+)방향 분극시 i_{anodic} 이 C30Nb > C30 > C30Ti 순으로 감소함을 명확히 보여주고 있다. i_{anodic} 의 급격한 증가 전까지의 CV cycle 구간에서는, 각 합금의 E_{corr} 값 역시 주목할만한 감소 없이 일정 수준으로 유지되나, 유사-부동태 상태가 유지되지 못하는 cycle부터는 E_{corr} 역시 감소하기 시작한다(Fig. 8). 종합적으로 Fig. 7 및 8의 CV 결과는, Nb 및 Ti 함량이 변화한 경우 산화/환원분극이 반복됨으로 인한 산화층의 열화 경향이 달라짐을 보여준다.

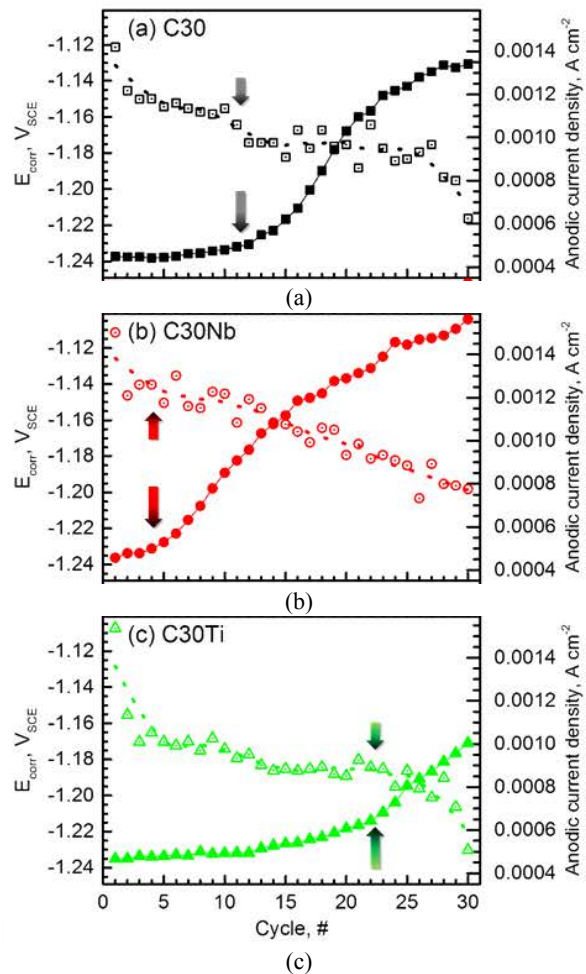


Fig. 8 Variations in the E_{corr} and anodic current density measured at $-0.8 \text{ V}_{\text{SCE}}$ of (a) C30, (b) C30Nb, and (c) C30Ti alloys during the consecutive cyclic voltammograms in Fig. 7.

Fig. 7 및 8의 결과는 환원정전류 인가 전/후 측정된 분극곡선의 비교로 지지될 수 있다. 환원정전류인가-분극시험의 각 cycle은 3% NaCl + 0.3% NH_4SCN (N_2 탈기, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) 용액 중에서 -3 mA cm^{-2} 를 600 초 간 인가한 후 $-0.7 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 부터 $-1.45 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 까지 전위주사속도 2 mV s^{-1} 로 전위를 변화시킨 분극시험으로 구성되었고, 각 합금당 4회 반복시험하였다. Fig. 9는 환원정전류 인가시 측정된 각 합금의 전위변화를, 그리고 Fig. 10은 환원정전류 인가 전/후 측정된 각 합금의 분극곡선을 보여준다.

환원정전류 인가시 나타나는 각 합금의 수소과전위를 비교하면(Fig. 9), Ti 함량이 가장 높은 C30Ti의 수소과전위가 가장 낮은 것을 알 수 있고 수소과전위의 크기는 C30Ti < C30Nb < C30 순으로 증가하는 것이 확인된다. Fig. 9의 결과는 동일한 용액에서 분극시험으로 측정된 Fig. 6의 결과를 지지한다. Fig. 6의 분극곡선은 Ti 및 Nb 첨가가 수소발생속도를 증가(또는 수소과전위를 감소)시

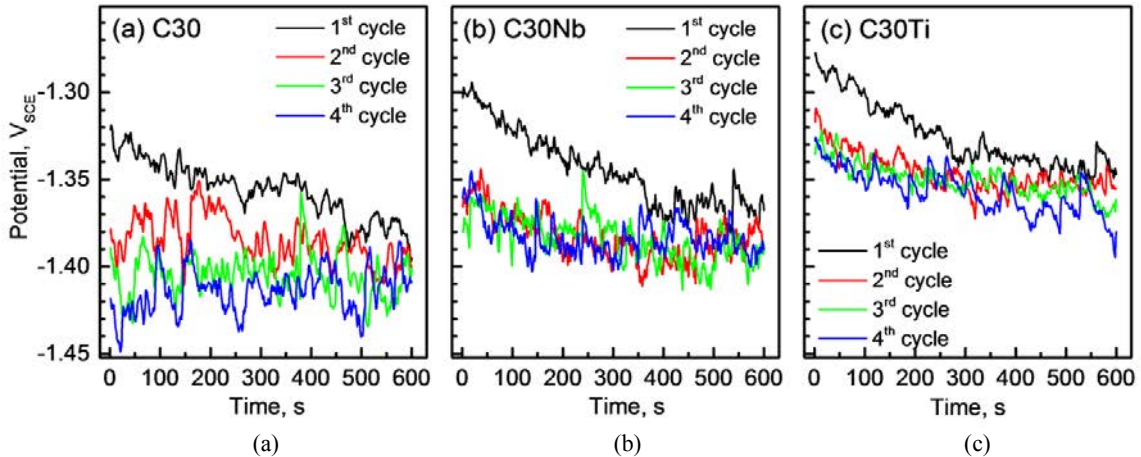


Fig. 9 Variations in the hydrogen reduction potentials of (a) C30, (b) C30Nb, and (c) C30Ti alloys measured in a deaerated 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN solution (25 ± 1 °C) by applying cathodic constant current density of -3 mA cm⁻² for 600 seconds.

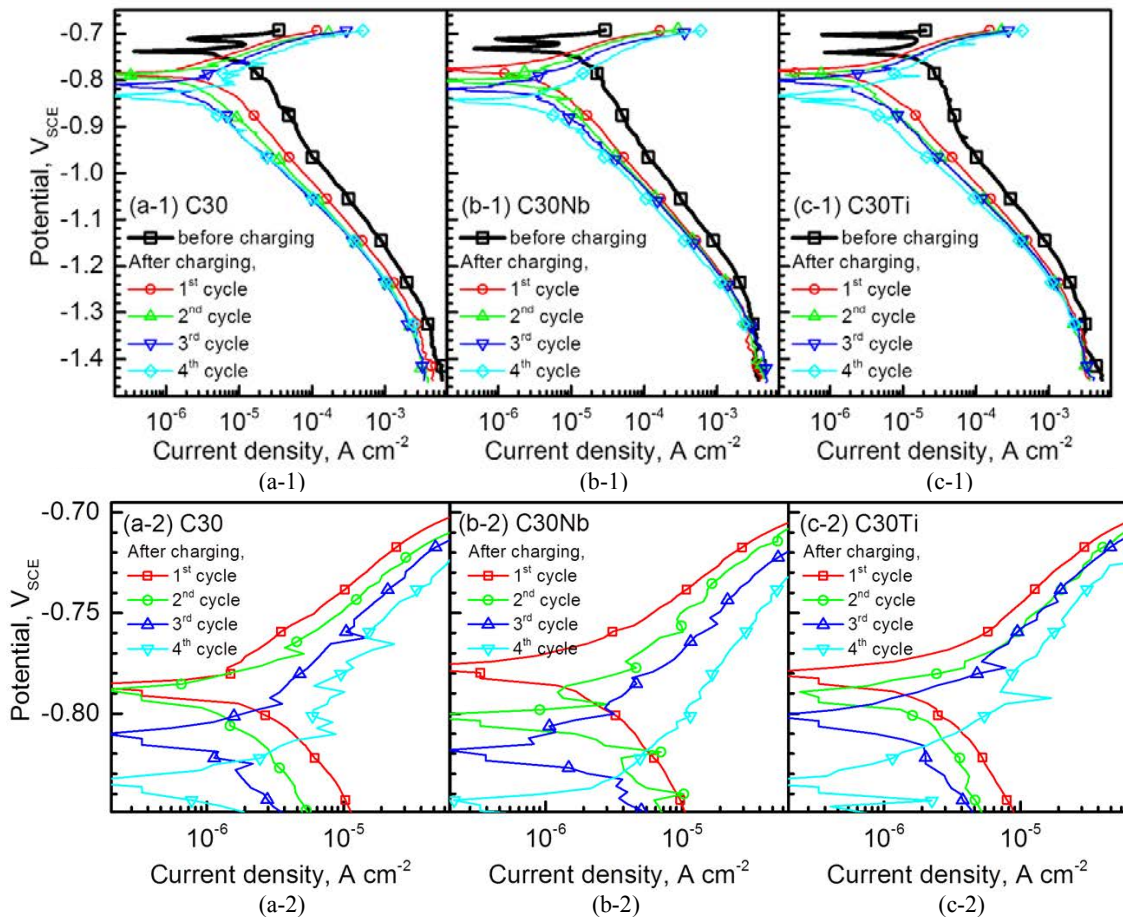


Fig. 10 Polarization curves of (a-1) C30, (b-1) C30Nb, and (c-1) C30Ti alloys measured in a deaerated 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN solution (25 ± 1 °C) at a potential sweep rate of 2 mV s⁻¹ after applying constant cathodic current density of -3 mA cm⁻² for 600 seconds. The anodic branches of the polarization curves of (a-2) C30, (b-2) C30Nb, and (c-2) C30Ti alloys were magnified.

키며 이 때 Ti의 첨가가 Nb의 첨가보다 수소발생속도 증가에 효과적인 것을 보여주는데, Fig. 9는 동일한 결과를 보다 명확하게 보여준다.

Fig. 10은 환원정전류 인가 후 측정된 분극곡선으로, Fig. 10a-1-10c-1은 전체 전위 영역에서의 분극곡선을 보여주며, Fig. 10a-2-10c-2는 산화반응곡선의 전위 영

역을 확대한 그래프이다. 먼저, Fig. 10a-1-10c-1 에 나타난 바와 같이, 본 조건에서 세 합금은 E_{corr} 에서부터 약 $-0.70 V_{SCE}$ 까지의 전위영역에서 유사-부동태 거동이 나타난다. Fig. 10a-1-10c-1 의 검정색 선은 환원정전류 인가 전의 분극곡선으로, 세 합금의 E_{corr} 는 $-0.735 V_{SCE}$ 이상에서 나타나나, 환원정전류인가-분극시험의 cycle 이 반복될수록 E_{corr} 는 점진적으로 감소하는 경향이 세 합금 모두에서 동일하게 관찰된다. 이에 더하여, 환원정전류 인가 후 i_{anodic} 의 증가 또한 관찰된다. 특히, Fig. 10a-2 및 10c-2 에 나타난 바와 같이, 환원정전류인가-분극시험 cycle 이 반복됨에 따라 산화반응곡선에서의 spike 발생이 보다 빈번하게 나타나는데, 이는 환원정전류 인가가 진행될수록 합금 표면에 형성된 산화 피막의 불안정성이 증가하여 meta-stable pit 의 발생이 빈번해짐을 의미한다. 환원정전류 인가가 산화 피막의 안정성에 미치는 영향을 정량화하고자, 첫 번째 cycle 에서의 i_{anodic} 값과 4 번째 cycle 에서의 i_{anodic} 값의 차이 ($\Delta i_{anodic} = i_{anodic-4th} - i_{anodic-1st}$, $-0.75 V_{SCE}$ 에서 측정)를 Fig. 11 에 도시하였다. Δi_{anodic} 는 C30Nb 합금에서 $29.27 \mu A cm^{-2}$ 으로 가장 크고 C30 합금에서는 $15.10 \mu A cm^{-2}$, 그리고 C30Ti 합금에서는 $13.46 \mu A cm^{-2}$ 으로 가장 작은 값이 측정되었다.

Fig. 7 및 8 의 CV 시험 결과 및 Fig. 9-11 의 환원정전류인가 후 분극시험은 공통적으로 환원전위/정전류 인가 후 C30 합금의 산화 피막 형성 거동의 열화를 보여주고 있다. C30Nb 에서 산화 피막 형성 거동 열화가 가장 현저하고 C30Ti 강에서는 반복시험 후 산화 피막 형성 거동 열화가 가장 적은 것으로 나타났다.

환원전위/정전류 인가에 의한 산화 피막의 열화 현상을 모재의 수소환원 능력 및 모재의 부식 저항성의 측면으로 나누어 이하 정리하였다. 먼저, C30, C30Nb 및 C30Ti 합금의 수소환원과전위를 비교하면, Fig. 6 및 9 에 나타난 바와 같이 C30Ti 의 수소환원과전위가 가장 낮았으며 C30 합금에서 수소환원과전위가 가장 높다. 이는 수소의 환원 효율이 C30Ti 합금에서 가장 높은 것을 의미한다. 금속 표면에서 일어나는 용액 내 H^+ 의 환원과정은, (1) 용액 중 H^+ (H^+_{aq}) 의 환원으로 금속 표면에 흡착된 수소 단원자 (H_{ads}) 의 형성 ($H^+_{aq} + e^- \rightarrow H_{ads}$) 및 (2) H_2 발생 ($H_{ads} + H^+_{aq} + e^- \rightarrow H_{2,gas}$) 으로 구성되며, 수소환원효율이 높은 것은 상기 두 반응이 원활히 일어나는 것을 일차적으로 의미한다. 다음으로 모재의 부식저항성을 비교하면, C30Ti 합금은 환원전위/정전류 인가가 지속되어도 i_{anodic} 의 증가, 즉 부식저항성의 감소가 세 합금 중 가장 낮은 특징을 보인다. 반면 C30Nb 합금의 경우 환원전위/정전류 인가에 의한 부식저항성의 감소가 세 합금 중 가장 크다.

C30 기지 합금에서는 C 의 함량이 충분히 높으므로 추가된 Nb 및 Ti 는 전량 MX type 의 carbide 를 형성했다고

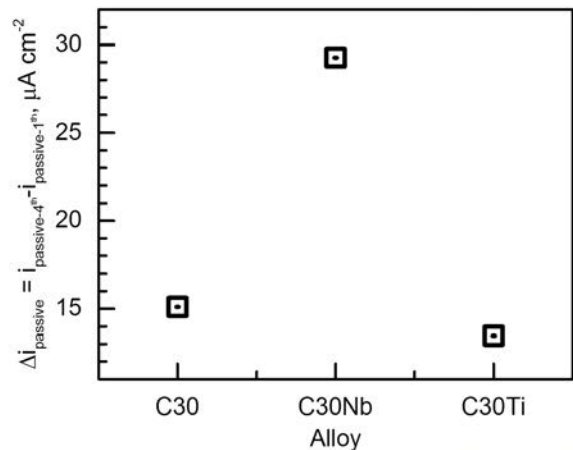


Fig. 11 Variation in the Δi_{anodic} value ($i_{anodic-4th} - i_{anodic-1st}$) measured at $-0.75 V_{SCE}$ from the polarization curves in Fig. 10.

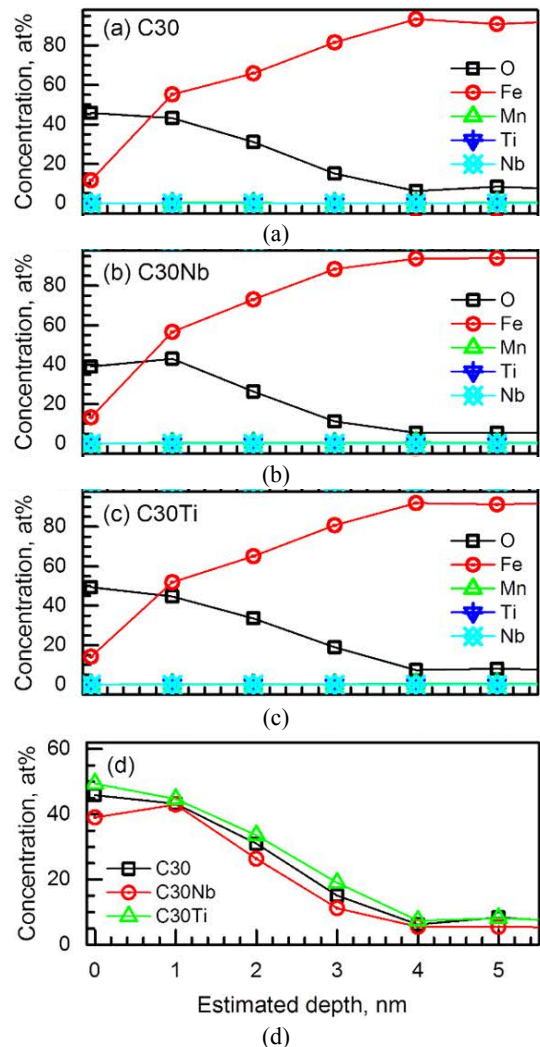


Fig. 12 Chemical composition depth profiles of the oxide layer of (a) C30, (b) C30Nb, and (c) C30Ti alloys analyzed by an XPS. (d) Oxygen concentration profiles of the alloys.

볼 수 있다 (Fig. 1). 모재 내 TiC 및 NbC 는 모두, 모재 대비 H₂ 발생효율이 높은 것으로 보고되었고 [24-26], 이 결과는 Fig. 6 및 9 의 C30Nb 및 C30Ti 합금의 수소발생과 전위가 C30 합금 대비 낮은 현상을 잘 설명한다. 또한 TiC 및 NbC 의 H₂ 발생효율이 높은 것은, 보다 중요하게, 동일한 환원전위/정전류 인가시 모재 내 실제 흡수된 수소량이 C30 대비 C30Ti 및 C30Nb 합금에서 더 적을 것을 추론할 수 있게 한다. 이 추론으로부터 TiC 를 보다 많이 포함하는 C30Ti 합금에서 환원정전류/정전위의 인가가 반복되어도 산화 피막의 열화가 가장 적은 것이 설명될 수 있다. 그러나 C30Nb 합금에서는 NbC 형성으로 인하여 H₂ 발생효율이 높아졌음에도 불구하고 동일한 크기의 환원전위/정전류 인가 후 산화 피막의 열화가 가장 크다. 이는 산화 피막의 특성에 기인한 것으로 판단된다.

3% NaCl + 0.3% NH₄SCN 용액 (N₂ 탈기)에서 형성시킨 각 합금의 산화 피막의 특성을 XPS 로 분석한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12 는 세 합금 표면에 형성된 산화 피막 내 깊이 방향에 따른 화학 조성의 변화를 보여준다. 세 합금의 산화 피막은 Fe-oxide 이며, 피막 내 Ti 및 Nb 는 극소량 (0.015 at% 이하) 검출된다. 산화 피막 내 O 와 Fe 의 원자농도 비율 (O/Fe, in at%) 을 2nd sputter cycle, 즉 피막 표면으로부터 1 nm 깊이에서 비교하면, 세 합금 모두에서 약 0.8 로 동일한 값을 나타내므로 피막의 화학적 조성에는 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 세 합금의 산화 피막의 차이는 두께에서 관찰된다. Fig. 12d 의 O 농도 변화곡선으로부터 각 합금의 산화 피막의 두께를 측정·비교할 수 있다. 피막 내 최대 산소 농도의 1/2 가 되는 지점의 표면으로부터의 깊이를 피막의 두께로 정할 때 [17,28,29], Ti 함량이 증가한 C30Ti 합금의 산화 피막의 두께는 2.61 nm 로 C30 합금 피막 두께 (2.45 nm) 에 비하여 소폭 증가하며, Nb 가 추가된 C30Nb 합금의 산화 피막의 두께는 2.33 nm 로 C30 에 비하여 얇다. Ti 함량이 증가 (C30Ti) 하면 C30 합금 대비 피막 두께가 증가하고, 피막 내 Nb 함량의 증가는 산화 피막의 두께를 C30 합금 대비 감소시킨다. Ti 함량 증가로 인한 피막의 두께 증가는 TiC 자체의 산화피막 형성능에 기인하는 것으로 보인다. 상술한 바와 같이 첨가된 Ti 는 모재 내 TiC 형태로 존재하면서 H₂ 발생 촉진의 역할을 하며, 이에 더하여 TiC 는 수용액 중에서 전기화학적으로 산화되었을 때 자체적으로도 표면에 약 2 nm 두께의 산화피막을 형성함으로써 후속적인 부식을 억제한다고 보고된 바 있다 [25].

세 합금의 피막 두께를 고려할 때, C30Ti 합금에서는 산화 피막의 두께 증가로 인해 수소 단원자 모재 침투가 C30Nb 합금에 비해 추가적으로 저지되었을 것으로 보이며, 반대로 가장 얇은 피막이 형성된 C30Nb 의 경우 산화 피막에 의한 수소 단원자의 모재내 흡수 저지 효과가 C30

합금에 비해서도 열위하여 동일한 크기의 환원전위/정전류의 반복 인가 후 i_{anodic} 의 증가가 세 합금 중 가장 높았던 결과를 가져온 것으로 판단된다.

본 연구의 시험편 3 종 (C30, C30Ti, C30Nb) 모두에서는 동일한 크기의 환원전위/정전류 인가 후 산화 피막 형성 거동의 열화가 관찰되며, 산화 피막 형성 거동의 열화는 합금원소(Nb 및 Ti)에 따라 다른 양상을 나타낸다. 모재에 Nb 를 0.05 wt% 추가할 경우 환원전위/정전류 인가 후 산화 피막 형성 거동의 열화가 현저하나, 모재에 Ti 함량을 증가시킬 경우에는 반대로 환원전위/정전류 인가 후의 산화 피막 형성 거동의 열화가 억제된다. 합금원소 Nb 및 Ti 는 안정한 NbC 및 TiC 를 모재 내 추가로 형성하고, 이러한 NbC 및 TiC 는 모재의 수소환원과전위를 낮추며 H₂ 발생을 원활히 하는 효과를 가져온다. 또한 수소 흡수 장벽으로 작용할 수 있는 산화 피막의 두께가 Ti 첨가시 증가하며 반대로 Nb 첨가시에는 산화 피막의 두께가 감소하는 현상이 발견되었다. 따라서 Ti 함량이 증가한 C30Ti 합금의 경우 H₂ 발생 효율 증가 및 피막 두께 상승으로 인해 수소 단원자의 흡착 및 모재 내 흡수가 보다 억제되어 동일한 환원정전류/정전위 인가 후의 분극시험에서 i_{anodic} 의 증가가 억제된 것으로 보인다. 이에 더하여, Nb 함량이 증가한 C30Nb 합금의 경우에는 H₂ 발생 효율은 증가하나 세 합금 중 가장 얇은 피막이 형성되므로, C30Nb 합금의 산화 피막은 수소 단원자의 흡수를 막는 장벽의 역할이 충분히 구현되지 않았기에 환원정전류/정전위 인가 후 산화 피막 형성 거동의 열화가 현저한 것으로 판단된다. 본 논문의 연구 결과는, 모재의 조성 및 조직 제어를 통한 수소취성 저항성 개선과는 다른 접근으로, 모재 내 수소주입 자체를 저감함으로써 수소취성 저항성을 개선할 수 있는 가능성을 제안하는데에 의미가 있다.

4. 결론

본 연구에서는 소입성이 확보된 기본 보론(B)강에 소량의 Ti 및 Nb 를 포함하는 3 종의 마르텐사이트계 열처리 경화강에 대하여, 환원전위/정전류 인가에 의한 산화 거동의 변화 및 수소환원과전위를 조사하였다. 이를 위하여 3% NaCl + 0.3% NH₄SCN 용액에서 선형분극시험, 순환전압전류법, 그리고 환원정전류 인가 후 선형분극시험을 반복적으로 수행하였고 산화 피막을 XPS 를 이용하여 분석하였다.

(1) 세 합금은 lath-martensite 와 tempered-martensite 기지로 구성된 조직을 가지며 martensite 내 높은 전위밀도와 tempered-martensite 내 cementite 의 형성이 관찰되었다. 또한 세 합금 모두에서 미세한 TiC 가 관찰되었고, Ti 함량이 증가하면 TiC 의 개수 또한 증가하였으며,

C30Nb 합금에서는 상대적으로 조대한 NbC 가 추가적으로 발견되었다.

(2) 세 합금의 분극거동은 전체적으로 유사하나, Nb 및 Ti 함량 증가에 따라 수소환원과전위가 낮아지며 특히 Ti의 첨가시 그 효과가 현저하다. 또한, 각 합금에 환원정전류를 인가하고 분극시험을 반복수행한 결과, Nb 첨가시 산화 피막의 열화 및 산화반응속도의 증가가 가장 크며, Ti 첨가는 산화 피막의 열화 속도를 가장 느리게 하는 것으로 나타났다.

(3) Ti 및 Nb 첨가로 인한 모재의 수소과전위의 감소는 모재 내 TiC 및 NbC 의 분율이 증가함에 따른 모재의 H₂ 발생효율의 증가로 설명할 수 있다. 즉, 모재 내 TiC 및 NbC 가 형성되어 있을 때 동일한 환원정전류를 인가하여도 모재 내 실제 흡수되는 수소량이 적어질 것으로 판단된다. 또한 Ti 함량이 증가하면 가장 두꺼운 산화 피막이 형성되고 반대로 Nb 함량이 증가하면 C30 합금에 비하여 산화 피막의 두께가 감소하였다. 따라서 C30Ti 합금에서는 TiC 에 의한 H₂ 발생효율의 증가와 더불어 산화 피막의 두께 증가로 인해 수소 단위자 모재 침투가 C30 합금에 비해 추가적으로 저지되었을 것으로 보이며, 반대로 가장 얇은 피막이 형성된 C30Nb 의 경우 NbC 에 의한 H₂ 발생효율이 증가함에도 불구하고 산화 피막에 의한 수소 단위자의 모재 내 흡수 저지 효과가 C30 합금에 비해서도 열위하여 동일한 크기의 환원전위/정전류의 반복 인가 후 i_{anodic} 의 증가가 세 합금 중 가장 높은 것으로 판단된다.

감사의 글

This study was financially supported by Hyundai Steel Corporation and Hyundai NGV (grant number: PICK630).

References

1. G. Lovicu, M. Bottazzi, F. D'aiuto, M. De Sanctis, A. Dimatteo, C. Santus, and R. Valentini, *Metall. Mater. Trans. A*, **43**, 4075 (2012).
2. S. Ootsuka, S. Fujita, E. Tada, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **98**, 430 (2015).
3. J. Rehr, K. Mraczek, A. Pichler, and E. Werner, *Mater. Sci. Eng. A*, **590**, 360 (2014).
4. J. Venezuela, Q. Liu, M. Zhang, Q. Zhou, and A. Atrens,

- Corros. Sci.*, **99**, 98 (2015).
5. N. Winzer, O. Rott, R. Thiessen, I. Thomas, K. Mraczek, T. Hoche, L. Wright, and M. Mrovec, *Mater. Design*, **92**, 450 (2016).
6. R. Kuziak, R. Kawalla, and S. Waengler, *Arch. Civ. Mech. Eng.*, **8**, 103 (2008).
7. O. Kwon, K. Y. Lee, G. S. Kim, and K. G. Chin, *Mater. Sci. Forum*, **638-642**, 136 (2010).
8. J. Venezuela, Z. Liu, M. Zhang, Q. Zhou, and A. Atrens, *Corros. Rev.* **34**, 153 (2016).
9. Y. Nie, Y. Kimura, T. Inoue, F. Yin, E. Akiyama, and K. Tsuzaki, *Metall. Mater. Trans. A*, **43A**, 1670 (2012).
10. J. H. Ryu, Y. S. Chun, C. S. Lee, H. K. D. H. Bhadeshia, and D. W. Suh, *Acta Mater.*, **60**, 4085 (2012).
11. A. Nagao, M. L. Martin, M. Dadfarnia, P. Sofronis, and I. M. Robertson, *Acta Mater.*, **74**, 244 (2014).
12. S. Takagi, Y. Toji, M. Yoshino, and K. Hasegawa, *ISIJ Int.*, **52**, 316 (2012).
13. R. -H. Song, S. -I. Pyun, and R. A. Oriani, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1703 (1990).
14. Y. M. Zeng, J. L. Luo, and P. R. Norton, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B291 (2004).
15. J. G. Yu, J. L. Luo, and P. R. Norton, *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 129 (2001).
16. J. G. Yu, C. S. Zhang, J. L. Luo, and P. R. Norton, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, B68 (2003).
17. M. Z. Yang, J. L. Luo, Q. Yang, L. J. Qiao, Z. Q. Qin, and P. R. Norton, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2107 (1999).
18. L. Q. Guo, Y. Bai, B. Z. Xu, W. Pan, J. X. Li, and L. J. Qiao, *Corros. Sci.*, **70**, 140 (2013).
19. D. Wallinder, G. Hultquist, B. Tveten, and E. Hornlund, *Corros. Sci.*, **43**, 1267 (2001).
20. H. Yashiro, B. Pound, N. Kumagai, and K. Tanno, *Corros. Sci.* **40**, 781 (1998).
21. S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, G. Amarendra, P. Gopalan, R. K. Dayal, and H. S. Khatak, *Corros. Sci.* **48**, 1106 (2006).
22. J. Han, J. -H. Nam, and Y. -K. Lee, *Acta Mater.*, **113**, 1 (2016).
23. S. -I. Komazaki, R. Maruyama, and T. Misawa, *ISIJ Int.*, **43**, 475 (2003).
24. W. -F. Chen, J. T. Muckerman, and E. Fujita, *Chem. Commun.*, **49**, 8896 (2013).
25. S. Wirth, F. Hamisch, M. Weinmann, and U. Schroder, *Appl. Catal., B*, **126**, 225 (2012).
26. Y. Liu, T. G. Kelly, J. G. Chen, and W. E. Mustain, *ACS Catal.*, **3**, 1184 (2013).
27. C. Hubschmid, D. Landolt, and H. J. Mathieu, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 234 (1995).
28. C. -G. Lee, H. -Y. Ha, T.-H. Lee, and K. -M. Cho, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C591 (2017).