

자동차 강재의 수소취성 연구에 대한 고찰

양 원 석^{1,†} · 서 지 원² · 안 승 호²

¹현대제철 연구개발본부 도금강관개발팀, 충남 당진군 북부산업로 1480
²현대자동차 남양연구소 가속내구개발팀, 경기도 화성시 남양읍 현대연구소로 150
(2018년 8월 16일 접수, 2018년 8월 23일 수정, 2018년 8월 23일 채택)

A Study on Hydrogen Embrittlement Research on Automotive Steel Sheets

Won Seog Yang^{1,†}, Ji Won Seo², and Seung Ho Ahn²

¹Surface Coating Development Team, R&D Division of Hyundai Steel, 1480 Bukbusaneopno, Songak-eup, Dangjin-si, Chungcheongnam-do 31719, Republic of Korea

²Accelerated Durability Development Team, Hyundai Motor R&D Center, 150 Hyundae yeonggusoro, Namyang-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 18280, Republic of Korea

(Received August 16, 2018; Revised August 23, 2018; Accepted August 23, 2018)

In order to suppress CO₂ emission and protect passengers in case of vehicle collision, continuous efforts are being made to increase the application ratio and tensile strength of advanced high strength steels used in the manufacturing of automotive body. Simultaneously, hydrogen embrittlement which was not a concern in the past has currently become a major issue due to microstructure that is sensitive to hydrogen uptake. The sensitivity increases with residual stress and hydrogen uptake content. Many automotive OEM companies and mill makers are setting specifications to control hydrogen embrittlement. The factors which lead to hydrogen embrittlement are material sensitivity, residual stress, and hydrogen concentration; researches are in progress to develop countermeasures. To reduce material sensitivity, mill makers add high energy trap elements or microstructure refinement elements. Automotive OEM companies design the car parts not to concentrate local stress. And they manage the levels to not to exceed critical hydrogen concentration. In this article, we have reviewed hydrogen embrittlement evaluation methods and corresponding solutions that are being studied in automobile manufacturing industries and mill makers.

Keywords: Automotives, CO₂ emission, Advanced high strength steel, Hydrogen embrittlement

1. 서론

2000년대 이후 연비개선, 지구환경보호를 위한 차량 경량화와 차량 충돌시 운전자의 안전성 확보가 이슈가 되고 있다. 이에 대응하기 위해 각 자동차회사들은 경량소재나 초고강도강 (AHSS, Advanced High Strength Steel)의 적용을 늘이거나 파워트레인의 최적화 및 친환경 엔진을 개발하여 적용하려 한다 [1-5]. 그러나 자동차 재료로 적용되기 위해서는 일정한 품질과 함께 재료의 원가도 고려되어야 한다.

이를 위해 자동차 회사들은 대량 생산되는 모델들에는

경량소재에 비해 저렴한 초고강도강을 중심으로 재료를 적용하며 (Fig. 1a), 차량 가격이 높아 값비싼 재료의 적용이 가능한 고성능차나 친환경차들도 과거 CFRP나 Al등의 경량재료를 중심으로 사용했지만, 최근 충돌안전성 확보를 위해 경량소재와 초고강도강을 최적화 비율로 적용하고 있다 (Fig. 1b) [6].

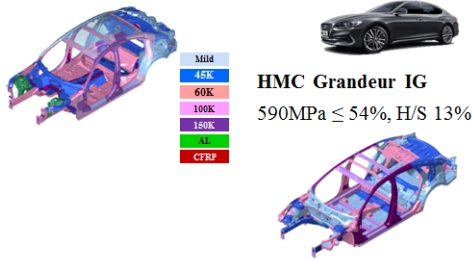
한편 철강사에서는 강재의 경량화를 위해 강도를 향상시킬 목적으로 마르텐 사이트 (Martensite), 잔류 오스테나이트 (Retained Austenite)와 같은 조직이 많아지도록 미세조직 제어나 첨가 성분을 증가시키면서, 이전에 자동차 판재에서는 나타나지 않았던 수소취성 (Hydrogen Embrittlement) 같은 현상들이 이슈가 되고 있다 [6].

향후 자동차 경량화와 충돌안전성 확보를 위해 적용되는

[†] Corresponding author: wsayang@hyundai-steel.com

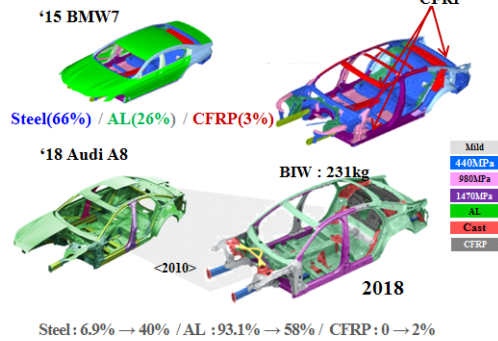
• Steel (Hot stamping / UHSS) intensive

2016 FCA Alfa Romeo Giulia
590MPa ≤ 46%, H/S 12%



(a) Mass Production Models

• Multi-Material / Product mix optimization



(b) Luxuries and High Performance Models

Fig. 1 Applying trends of materials for BIW (Body in White).

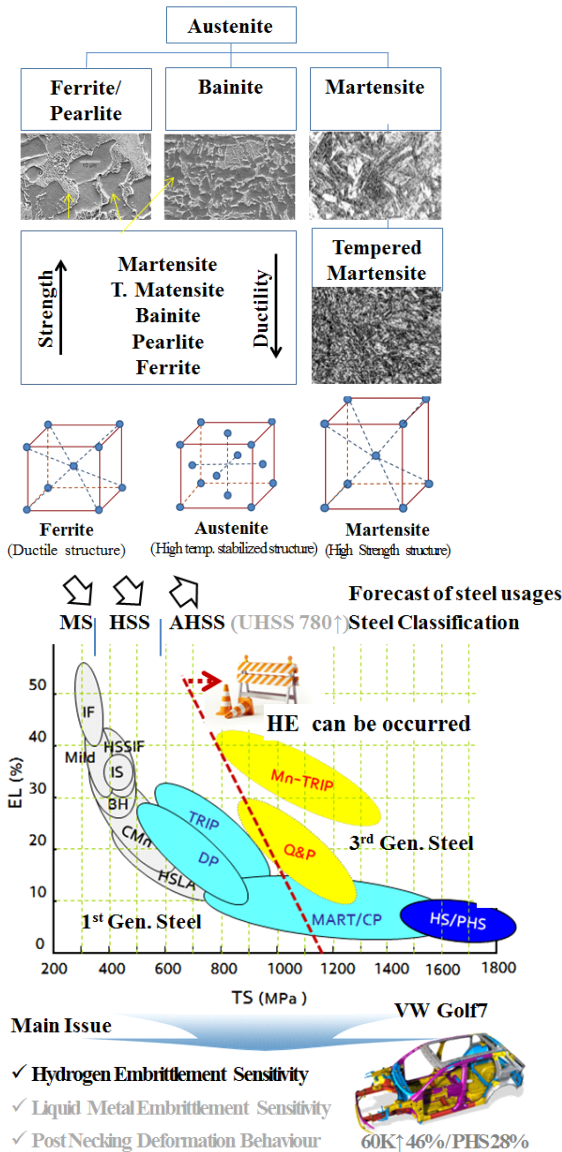


Fig. 2 Phase transformation of steel and issues for applying AHSS [6].

강재의 강도와 비율이 더욱 증가될 것으로 예상된다 (Fig. 2). 이때 적용된 부품에 수소지연과파괴에 의한 균열이 존재하면, 대량의 리콜로 이어질 수 있고 이는 비용뿐만 아니라 기업이미지에도 큰 손실이 예상되므로 최근 자동차 회사나 철강사에서는 집중적으로 연구를 진행하고 있다. 본 연구에서는 현재 이루어지고 있는 자동차 강재의 수소취성 연구 현황과 향후 연구 방향에 대해 고찰하고자 한다.

2. 본론

2.1 자동차용 재료의 수소취성

수소취성 (Hydrogen Embrittlement, Hydrogen Induced Cracking)은 환경유발균열 (EIC, Environmental Induced Crack)의 한 종류로서 과거에는 응력부식균열 (SCC, Stress Corrosion Cracking)과 오해가 많았다. 그러나, SCC는 온도가 상승하면 가속되고 음극분극시 억제되는 효과가 있지만, 수소취성은 그 반대현상을 보인다. 또한, 수소취성은 다양한 금속에서 나타나며, 수소가스 환경이나 도금, 열처리, 부식 환경에서도 발생한다 [7].

수소취성은 전통적으로 재료의 수소 민감성, 잔류응력, 강재내 수소혼입 등의 인자들이 복합적으로 작용하여야 발생한다고 알려져 있다. 이를 억제하기 위해 야금 (Metallurgy) 설계자들은 수소가 혼입될 수 있는 재료의 미세조직, 석출물의 조성등에 연구를 집중하고 있으며, 부식연구자들은 수소가 혼입되는 환경과 그 제어방법에 대해 주로 관심을 보이고 있다.

수소취성은 수소가 강재내 혼입되어야 발생된다. 수소는 가장 작은 원소로 재료마다 확산 속도의 차이가 있지만 금속 내부로 확산이 가능하다 [8,9]. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 동일 측정온도에서도 재료내 트랩 (Trap) 상태에 따라 수소 혼입량은 차이가 있다 [10].

일반적으로 트랩은 구조결함 (전위, 공공, 미세기공 등)

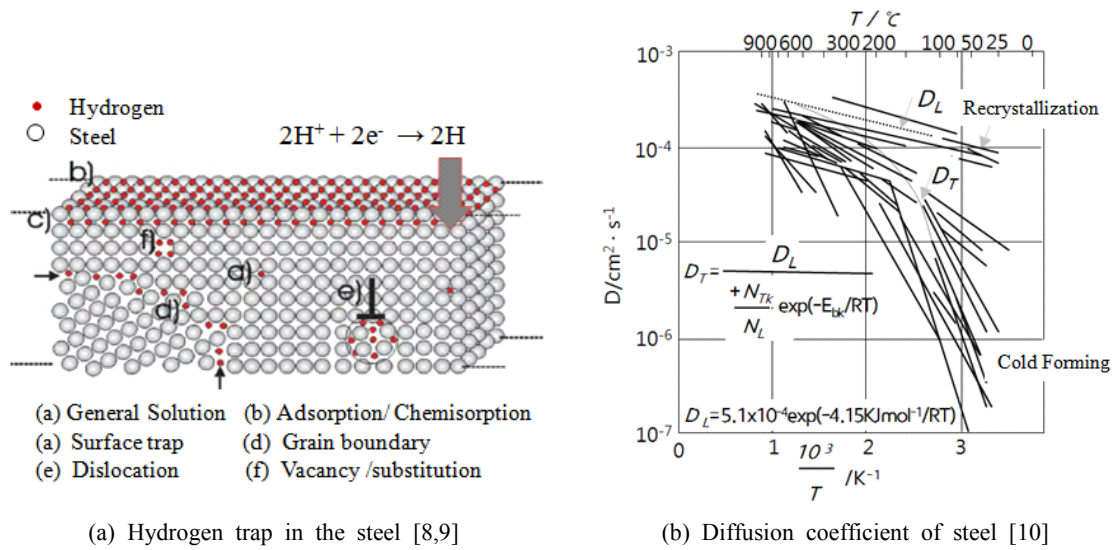


Fig. 3 Hydrogen uptake and traps in the steel.

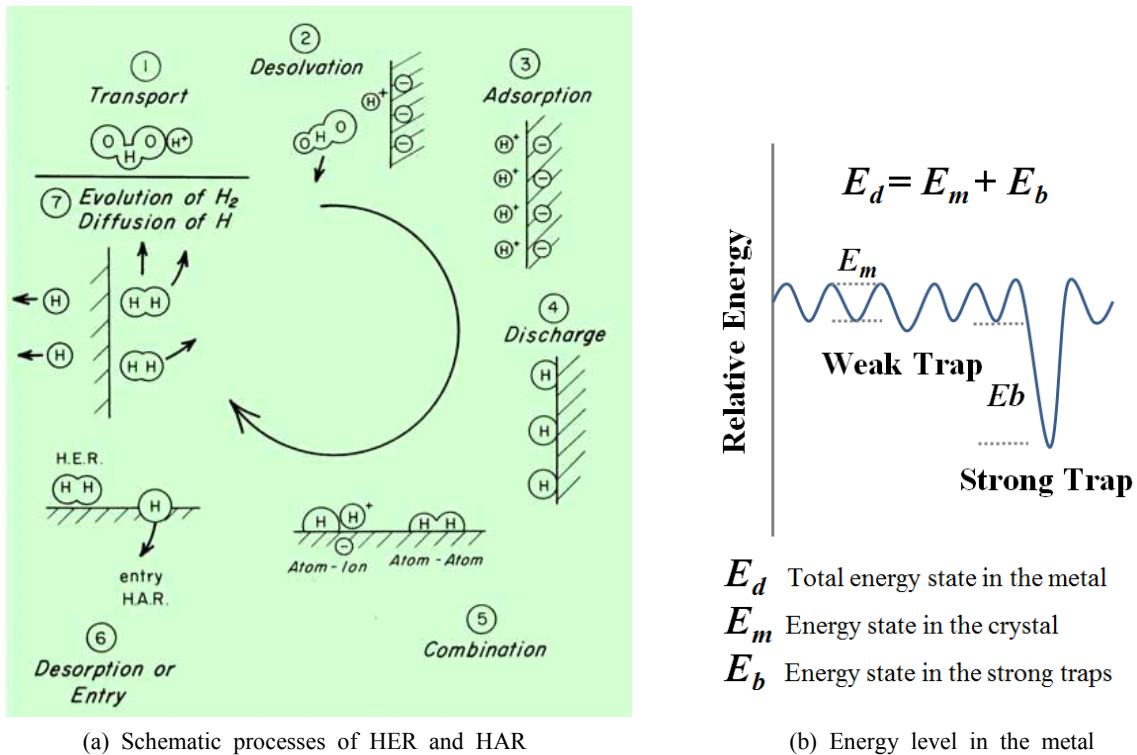


Fig. 4 Schematic processes of hydrogen entry in the metal [11-13].

이나 석출물, 개재물등 수소가 안정하게 모일 수 있는 공간을 말한다 [8,9]. 수소는 고온의 가스압력과 전기화학적으로 혼입될 수 있다. 가스 환경보다는 전기화학적 환경하에 놓여 있을 때 더 용이하게 강재내에 수소가 혼입될 수 있다 [10]. Fig. 4의 수소혼입 모식도에서 알 수 있듯이 수소이온이 금속에 흡착되고 수소원자가 안정화된 후, 표면에서는 두 개의 반응이 경쟁적으로 나타난다 [11].

수소원자들의 재결합으로 나타나는 수소분자화 반응 (HER, Hydrogen Evolution Reaction) 과 수소원자가 강재내로 흡수되는 반응 (HAR, Hydrogen Absorption Reaction)이다. 수소를 둘러싼 환경에 H_2S , Thiourea, Sb_2O_3 같은 촉매독들 (Catalysis Poisoning Reagents)이 존재하면 수소원자를 안정화시키고 HAR반응을 촉진시키나, Benzotriazole (BTA) 같은 화합물이 존재하면 HER

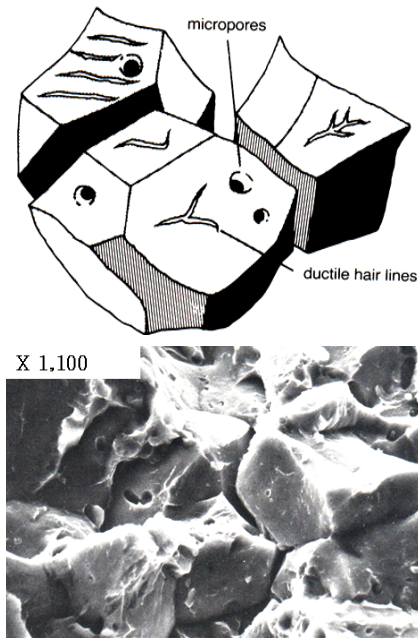


Fig. 5 Fractography for hydrogen embrittlement : Intergranular fracture / micropore / ductile hair line

반응을 촉진시켜 강재내 수소혼입을 억제한다 [14-16].

이렇게 강재 내부로 혼입된 수소들은 응력이 존재할 때, 크랙 선단부로 이동하여 파단을 촉진시킨다. 초고강도강에서는 부품성형후 일정시간 이후에 균열이 발생하고 파면을 관찰 (Fractography)할 때, 입계파괴 (Intergranular fracture)가 확인되며, 파면에 미세균열 (Hair line crack) 이나 미세기공 (Micropore)이 존재하면, 수소취성이라 추정한다 (Fig. 5).

기존에 자동차 부품에서 주로 문제가 수소취성 문제가 되었던 부품은 잔류응력과 수소환경에 노출되기 쉬운 초고

강도 기어, 스프링강, 볼트 및 너트 등 특수강 후물재였다. 각 자동차사들은 후물재 부품들의 수소취성을 제어하기 위해 표면처리후 특정온도와 처리시간을 규격에 반영하기도 한다.

Fig. 6은 34~38 HRC 경도를 가지는 SCM435 전기아연 도금재인 브레이크 디스크 허브볼트(Break disk hub bolt)의 파면을 보여준다. 명확한 입계파면, 미세균열과 지연파괴 현상으로 수소취성에 의한 파단이라고 추정되며, 열처리의 부족으로 강재내 수소가 완전히 배출되지 않아 나타난 현상으로 보인다 [17].

2.2 수소취성 평가기술 연구 현황

자동차용 판재에서 수소취성이 크게 우려되기 시작한 것은 1GPa 이상의 초고강도강이 대량으로 적용된 이후이다. 향후 개발되는 강재의 강도는 지속적으로 상승하고 미세조직의 불균일성도 증가하며 그 적용비율도 높을 것으로 예상되고 있으며 (Fig. 2), 필드에서도 일부 부품에서 의심사례들도 확인되고 있다. 이에 각 철강사와 자동차사들은 수소취성에 대한 다양한 시험방법들과 규격을 개발하면서 강재의 개발과정에서 검증을 진행하고 있다. 먼저 공정중 잔류응력이 인가될 수 있는 공정과 수소가 혼입될 수 있는 환경을 찾고, 그 환경을 모사할 수 있는 응력과 수소혼입 환경을 모사한다 (Table 1, Fig. 7,8). Table 1 같이 자동차에서 만들어지는 강재내 임계 수소함유량을 규제하거나 강재에 일정응력을 인가한 상태에서 산이나 NaCl 같은 수소혼입환경에 노출시킨 후, 일정 지연파괴시간 이상을 요구하고 있다.

예를 들면, 1.5 GPa급 핫스탬핑 (Hot Stamping) 강재의 경우 2 ~ 4 점 굽힘고정구 (bending jig)에 고정시켜 재질의 항복강도나 인장강도의 80 ~ 100%를 인가 (굽힘이나

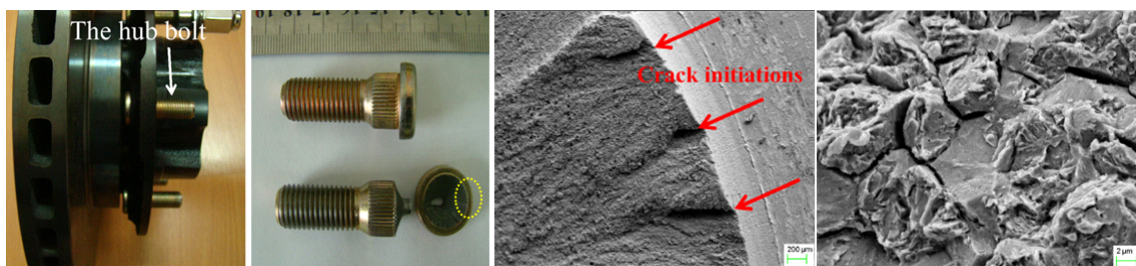


Fig. 6 Field case of hydrogen embrittlement : Break hub disk bolt and fractography.

Table 1 Automotive specification for HE, examples

Item	EU	GM	Tesla
Test Grade (TS, MPa)	Metallic coated AHSS	980 ≤	1200 ≤
Test Condition (Residual Stress)	After metallic coating	YP 100%	TS 80%
Delayed Fracture time (hrs)	720hr ≤	120hr ≤	300hr ≤

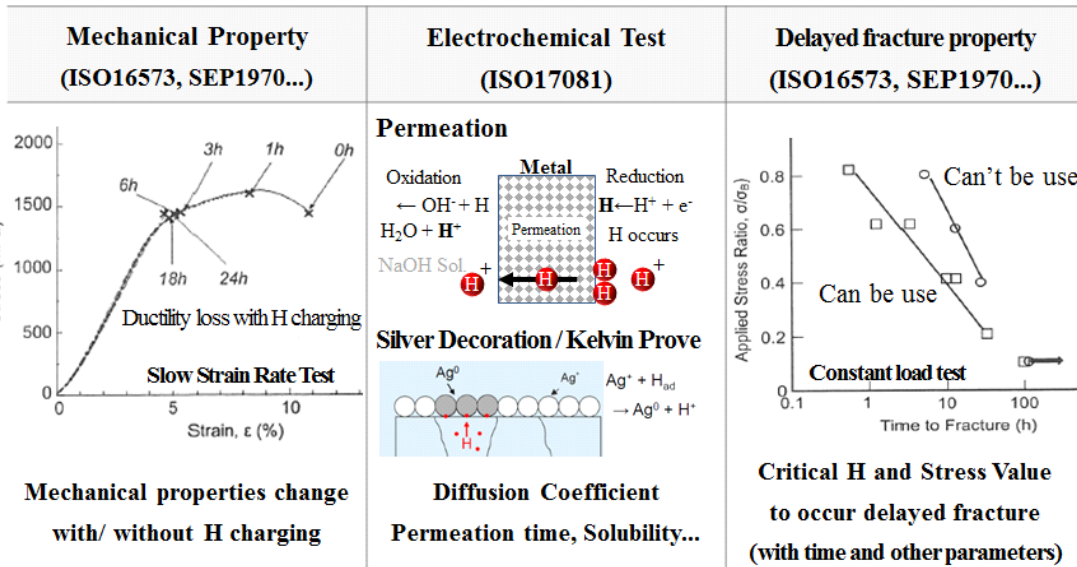


Fig. 7 General evaluation method for hydrogen embrittlement [13,18-20].

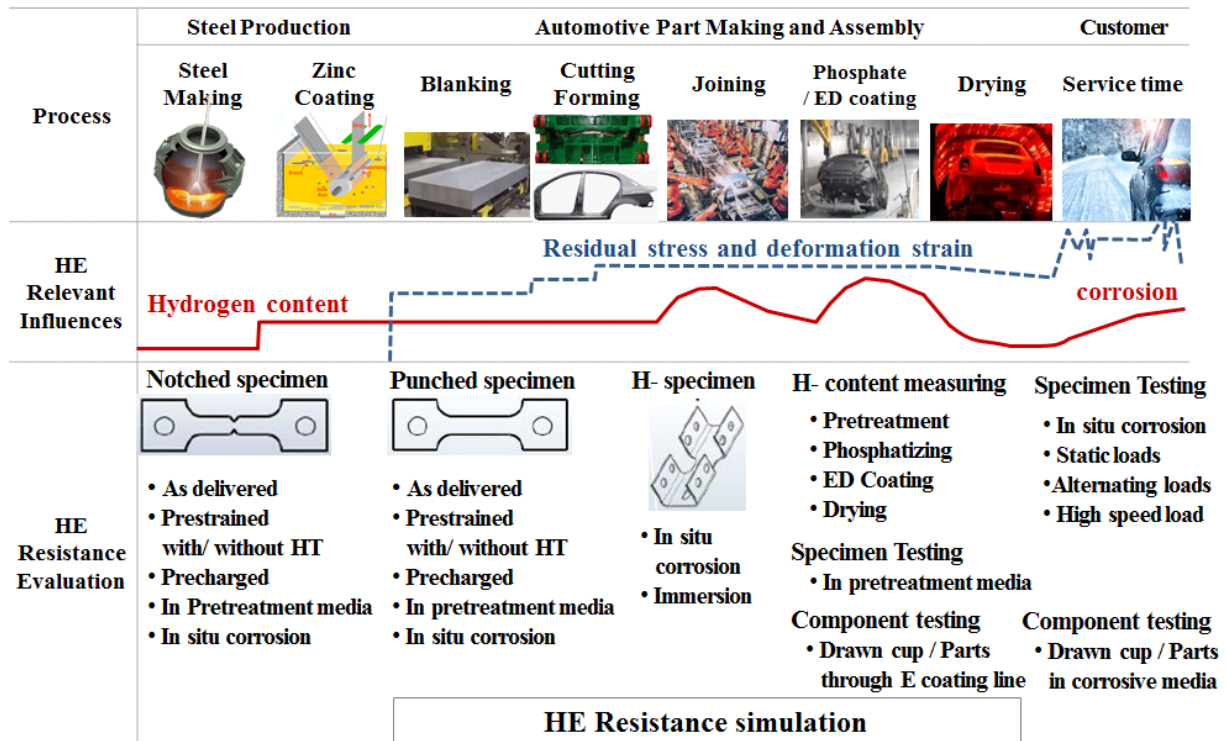


Fig. 8 Automotive part making process and simulation test method for hydrogen embrittlement.

높이조절)하면서, 수소가 강제내 혼입되도록 0.1 ~ 5wt% HCl 수용액, NH₄SCN 같은 촉매독을 약 0.3wt% 첨가된 NaCl 3 ~ 5wt% 수용액 (pH 4 ~ 7)에 침지해두고, 일정시간 내에 지연파괴가 일정시간 발생하지 않으면 강재를 자동차 부품으로 사용해도 필드에서 문제가 발생하지 않을 것으로 판단한다. 혹은 응력이 인가되도록 조립된 부품단위로

산에 침지하여 일정시간 지연파괴가 나타나지 않는지 확인한다.

일반적으로 실험실에서는 강제에 수소를 일정시간 혼입시킨후 수소가 인가되지 않은 조건과 수소가 인가된 조건에서의 연신율 변화, 지연파괴 시간등을 지수화해서 민감도 (Sensitivity index)를 확인한다. 그러나, 수소량이 반드시

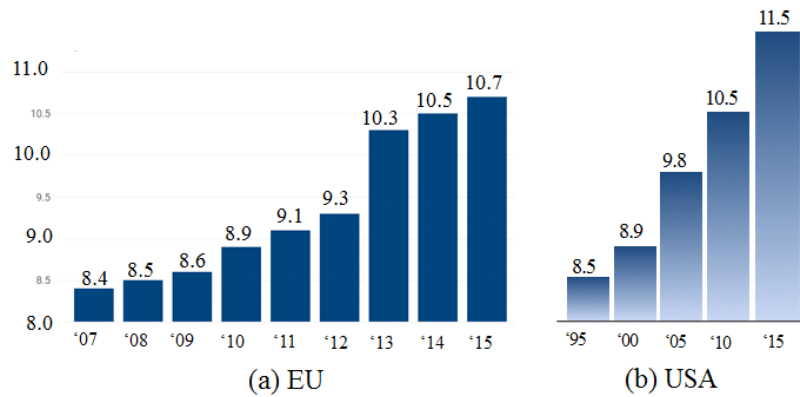


Fig. 9 Average vehicle life on the road of EU and USA [21,22].

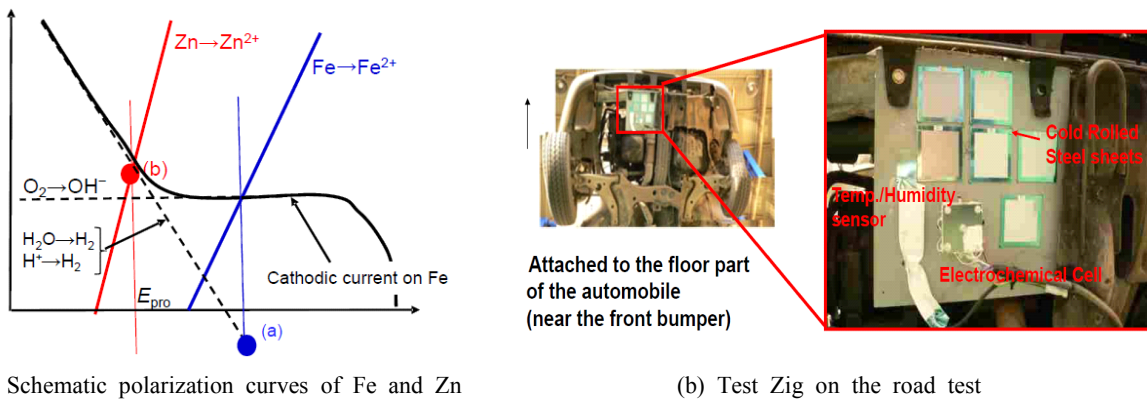


Fig. 10 Schematic polarization curves of Fe and Zn in neutral solution and electrochemical permeation test on the car [23,24].

자연과괴시간과 일치하지 않으므로 일정응력에서 수소지연과괴가 일어나는 임계점을 확인 (Fig. 7)하고, 생산공정에서 혼입되는 수소량과 비교한 후, 부품으로 적용 가능성을 판정한다.

강재의 수소취성은 표면도금의 종류와 두께 및 균열의 유무에 영향을 받는다. 즉, 자동차 부품제조 공정에서는 강재가 도금이 있을 때와 도금이 없을 때 혼입되는 수소량이 다르다. 도금이 존재한다면, 도장라인에서 혼입되는 수소량은 매우 낮다. 그러나 도금이 존재하지 않는다면, 인산염반응이나 전착반응에서 일정량의 수소가 혼입된다.

그러나, 전착도장을 경화 (Curing, Drying)하는 150 ~ 180 °C 건조공정에서 강재내 대부분의 수소가 배출된다. 즉, 부품조립이나 용접구간에서 수소량이나 잔류응력 관리만 잘되어 진다면, 도장라인까지는 수소 취성 발생가능성은 낮다. 그러나, 소비자 사용 환경인 부식 환경에서는 다시 수소가 혼입될 수 있고 자동차 부품에 인가되는 응력 또한 주행환경 및 시간에 따라 증가될 수 있다. 부식은 시간의 함수인데 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 차량의 평균수명 (50% 등록 유지율)은 증가하고 있어, 수소취성의 발생우려는 더욱 증가하고 있다.

특히, 아연도금의 경우 아연층이 부식이 되면서 전위를 변화시켜 강재내로 수소를 혼입시킬 수 있다. 이에 일부 철강사에서는 실차 하부에 전기화학적 수소장입용 셀 (Electrochemical Permeation Cell)을 부착하고 부식 환경에 따른 데이터를 지속적으로 수집하고 있다 [23,24].

Fig. 11과 같이 실차 환경을 모사 평가하고자 항복강도의 0 ~ 100%를 인가하면서 실차 시험편을 부착 (도장(찰상/



Fig. 11 An example of hydrogen embrittlement test on the proving ground test.

Table 2 R&D areas for prevention Hydrogen Embrittlement

Items	Issues	Subject
Materials Sensitivity	<ul style="list-style-type: none"> Prevention H uptake from surface Immobile H in the substrate Control microstructure and addition elements Increase crack initiation resistance 	<ul style="list-style-type: none"> R&D Coating : effect of additional elements at the coating ... Trap elements addition : addition range, size ... Microstructure effect : Lath density, austenite ratio ... Microstructure shape, size, mixed density ...
H Uptake	<ul style="list-style-type: none"> Evaluation critical H concentration to make delayed fracture Evaluation H uptake concentration from process Prevent H uptake or develop degassing method by environment modifying 	<ul style="list-style-type: none"> H concentration vs delayed fracture time... (with stress) Evaluation H concentration all of process Humidity and dew point control, heat treatment, processing time, temperature control, inhibitors addition
Residual Stress	<ul style="list-style-type: none"> Evaluation critical residual stress to make delayed fracture Developing prediction and simulation model Release stress by changing design Forming and assembly process managing Logistics process managing Welding process managing 	<ul style="list-style-type: none"> Stress vs delayed fracture time... (with H concentration) R&D of fracture model : prediction and avoid Prevention stress concentration design: Bead size height.. Shear section surface scratch managing spec ... Loading method, stacking limit... Evaluation welding effect

Steel	Before H/S	After H/S	Heat treatment
1.5GPa AISi	0.02wppm	0.5~0.56 wppm	950°C x 5min (DP 15°C)
1.5GPa GA	0~0.04wppm	0.03~0.05wppm	910°C x 5min (DP 15°C)

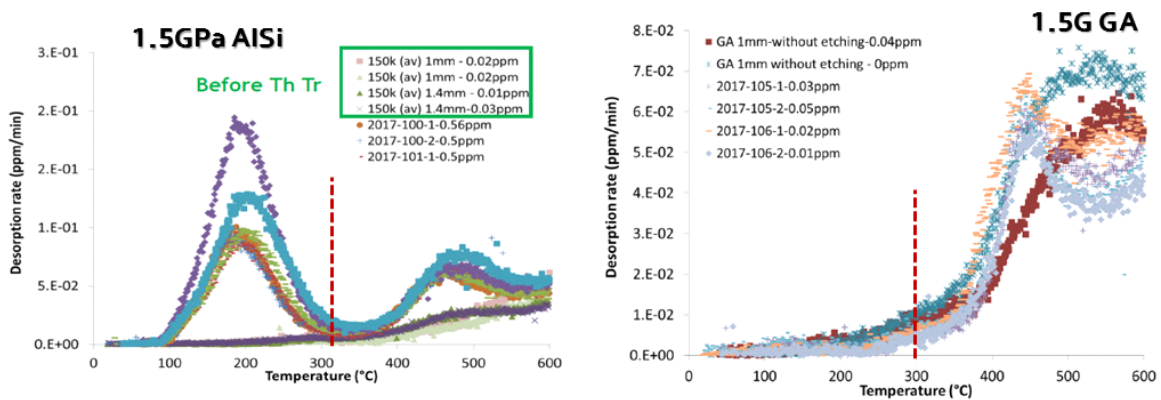


Fig. 12 Mobile hydrogen concentration by TDA between AISi and GA coated hot stamping steel.

비찰상, 비도장)하여 실차 가속부식 (P/G, Proving Ground) 환경하에서 지연파괴와 가속부식평가 (n-VDA), 대기부식과의 상관관계를 비교 분석하고 있다. 이를 통하여 실험실 모사시험에서 얻어진 강재의 수소민감성과 임계 파단 수소량/응력의 데이터의 신뢰성을 검증하고 있다.

2.3 수소취성 대응 기술연구 현황

수소취성 대응기술 개발은 수소취성의 발생 원리에서 시

작한다. 이미 언급했듯이 수소취성 대응기술연구는 재료민감성, 수소흡입, 잔류응력으로 구성되며 각 항목의 제어가 필요하다 (Table 2).

수소는 재료표면에서 혼입되며, Fig. 12, 13에서 알 수 있듯이 표면 도금의 상태에 따라 강재내 수소 혼입량에 차이가 있다. Fig 12는 TDA (Thermal Desorption Analyser)로 분당 10°C로 승온하면서 AISi와 GA 도금된 시험편의 수소량을 질량분석기로 측정된 것이다. TDA 측정기준으로 대략

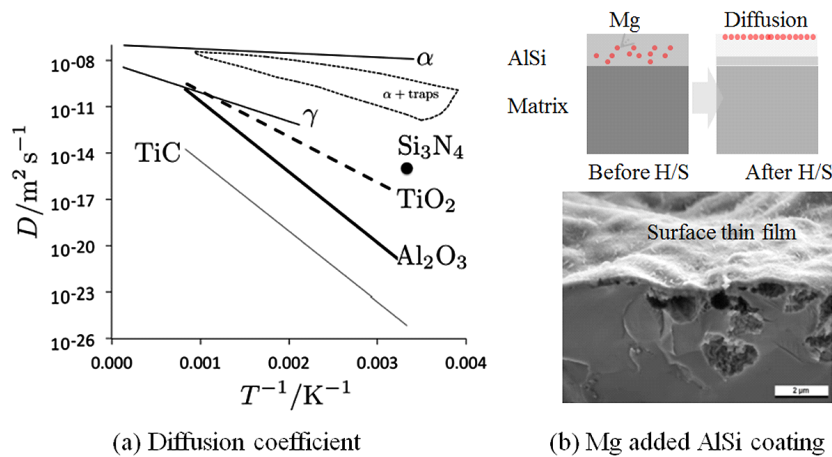


Fig. 13 Diffusion coefficients of various coatings and Mg added AlSi coating [29,30].

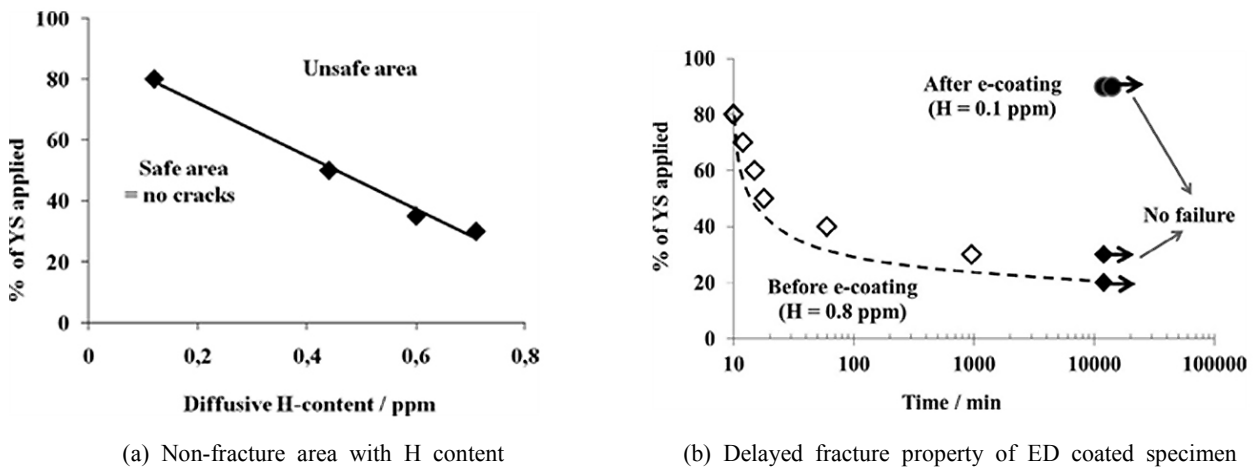


Fig. 14 Evaluation delayed properties with hydrogen contents and applying residual stress [33].

300 °C이하에서 측정되는 수소를 가역수소 (Reversible 혹은 Mobile Hydrogen), 300 °C이상을 비가역수소 (Irreversible 혹은 Immobile Hydrogen)이라고 한다. 300 °C이하의 수소는 상온에서 응력이 존재할 때 응력집중부로 움직일 수 있다고 간주된다 [25-27]. 그러기에 TDA로 300 °C이하의 수소량이 낮으면 수소취성 민감성이 낮다고 할 수 있다. Fig. 12는 동일 성분의 철강재가 AlSi, GA 코팅에 따라 비가역 수소량이 크게 차이 나는 것을 보여준다. AlSi 도금의 수소함량이 크게 차이 나는 것은 도금의 용융상태와 고상상태의 수소용해도 차이로 인해 냉각시 도금에 과포화된 수소가 강재 내부로 혼입된 것으로 볼 수 있다 [28].

이와 같은 특성을 이용하여 유럽 철강사들에서는 AlSi 도금에 Mg 같은 성분을 첨가하여 강재내 수소혼입을 억제하여 수소혼입성 (Hydrogen Uptake)를 개선하려고 노력하고 있다 (Fig. 13) [29,30].

그러나, 코팅은 자체에 기공과 미세균열 등의 결함들이 존재하며, 용접이나 성형시 파손될 수 있기에 코팅만으로 수소

취성 대응책을 제시하기는 어렵다 [29]. 또한 초고강도 부품의 성형특성에 맞추기 위해 4 ~ 8wt% Mn과 2% 정도의 고Si이 첨가하면서 미세조직을 제어한 Q&P강 (Quenching & Partitioning steel), Q&T 강 (quenching & Tempering steel), 다상복합조직강 (AMP, Advanced Multi-Phase steel) 같은 중망간계의 3세대 강이 개발되면서, 미세조직내 오스테나이트 분율이 증가하고, 조직들의 불균일성도 커지며, 이에 따른 수소취성 민감성도 증가한다 [31,32]. 이 강재들에서 잔류 오스테나이트 분율, 첨가성분의 종류 및 범위 및 강재 생산과 연계한 공정개발도 중요하다.

수소함유량에 따라 재질변화를 지수화 (Index)하여 강재간 비교를 할 때, 많은 사람들이 “실험실에서 도출한 결과가 필드에 적용할 수 있느냐” 라는 질문을 하고 있다. 그러나, 최근 Fig. 14와 같이 공정을 모사한 수소환경하에 임계파단 수소량과 임계 파단 응력을 구하고, 공정이나 부식환경에서 혼입되는 수소량을 분석한다면 실험실에서 측정된 값을 부품공정 적용결정에 사용 할 수 있다고 판단된다 [33].

즉, 파단 선도의 좌측하단은 사용할 수 있는 영역이고 우상단은 부품으로 적용하기 어렵다. Fig. 14와 같은 방법을 활용하여 공정에서의 수소혼입량 Data Base를 축적하고 부품 적용성 판단에 이용하고 있다 [18,20,33].

초고강도강의 강도가 증가할수록 수소보다도 적용 응력의 범위가 중요해지고 있다. 표층에서 몇 마이크로 깊이의 균열이 만들어져도 이곳에 응력이 집중되고 전단면, 성형시 비드 형성부분이나 용접에 의한 잔류응력도 파단개시 인자로 작용할 수 있다. 또한 적재된 부품의 하중이 이송중 유동에 의해서도 파단응력을 넘을 수 있기에, 이에 대한 데이터 확보도 필요하다. 즉, 수소취성 발생이 없는 부품 양산을 위해서는 강제 생산 - 전단 및 성형 - 조립 - 도장 - 사용자 환경 등의 모든 제조 프로세스에서 적용되는 응력의 관리 범위를 확인하고 일정하게 유지하는 방법을 찾고 관리 규격으로 설정하고자 관련 연구자들은 노력하고 있다.

3. 결론

지구 온난화와 차량 충돌시 승객의 보호를 위하여 초고강도강의 적용비율과 강도는 계속 높아지고 있다. 이때, 강제 미세조직의 특성으로 인하여 과거 자동차 판재에 나타나지 않았던 수소취성이 주요 이슈로 대두되었다. 이를 해결하기 위해서 강제와 부품제조 공정에서 인가되는 잔류응력과 수소환경을 검토하고 모사할 수 있는 시험들이 개발되고 있다. 그러나, 강재의 강도와 미세조직의 불균일성이 증가할수록 수소취성 민감성은 크게 증가되고 있다. 이를 해결하기 위해서 재료적 민감성 제어, 잔류응력의 억제, 수소 혼입환경의 지속적인 데이터베이스 (DB) 구축 및 제어가 필요하다.

References

1. R. Kuziak, R. Kawalla, and S. Waengler, *Arch. Civ. Mech. Eng.*, **8**, 103 (2008).
2. H. Y. Ha, H. J. Kim, J. O. Moon, T. H. Lee, H. H. Jo, C. G. Lee, B. K. Yoo, and W. S. Yang, *Corros. Sci. Tech.* **16**, 317 (2017).
3. K. Radwanski, A. Wrozyzna, and R. Kuziak, *Mat. Sci. Eng. A*, **639**, 567 (2015).
4. N. Fonstein, *Advanced High Strength Steel, 1st ed.*, p. 5, Springer, Switzerland (2015).
5. AHSS Guidelines ver. 6.0, <http://www.worldautosteel.org> (2015).
6. J. Bold, *Proc. Materials in Car Body Engineering*, p. 24,

- Automotive Circle, Bad Nauheim, Germany (2017).
7. S. D. Cramer, and B. S. Covino, Jr., *ASM Handbook Vol 13A*, p. 367 - 374, ASM International (2003).
8. C. Gabrielli, G. Maurin, L. Mirkova, H. Perrot, and B. Tribollet, *J. Electroanal. Chem.*, **590**, 15 (2006).
9. A. Pundt and R. Kirchheim, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **36**, 555 (2006).
10. S. I. Byun, *Fundamental and Application of Corrosion on Metal*, p. 417 - 436, Cheongmoongack, Korea (2006).
11. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2548 (1985).
12. A. Lasia, D. Grégoire, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3393 (1995).
13. M. Nagumo, *Fundamentals of Hydrogen Embrittlement, 1st ed.*, p. 3, Springer, Singapore (2017).
14. N. Amokrane, C. Gabrielli, E. Ostermann, and H. Perrot, *Electrochimica. Acta*, **53**, 1962 (2007).
15. Tz. Boiadjieva, L. Mirkova, H. Kronberger, and T. Steck, *Electrochimica. Acta*, **114**, 790 (2013).
16. M. Kupka, K. Stepień, and K. Nowak, *J. Phys. Chem Solids*, **75**, 344 (2014).
17. N. Xu, N. Ding, J. Shi, W. Guo, and Lawrence Wu, *J. Fail. Anal. Prev.*, **15**, 464 (2015).
18. ISO16573, Measuring Method for evaluation of hydrogen embrittlement resistance of high strength steel (2015).
19. ISO17081, Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique (2014).
20. SEP 1970, Test of the Resistance of AHSS for Automotive Applications Against Production Related Hydrogen Induced Brittle Fracture (2011).
21. ACEA Report, Vehicle in Use, <https://www.acea.be/statistics/article/vehicles-in-use-europe-2017> (2017).
22. NHTSA Technical Report, DOTHS 809952, <https://www.nhtsa.gov/research-data> (2016).
23. S. Ootsuka, S. Fujita, E. Tada, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **98**, 430 (2015).
24. E. Tada and Y. Miura, *ISIJ Int.*, **56**, 444 (2016).
25. T. Izumi and G. Itoh, *Mater. Trans.*, **52**, 130 (2011).
26. D. P. Escobar, *Mater. Sci. Eng. A*, **551**, 50 (2012).
27. A. Raina, V. S. Deshpande, and N. A. Fleck, *Acta Mater.*, **144**, 5777 (2018).
28. W. R. Opie and N. J. Grant, *Trans. AIME*, **188**, 1237 (1950).
29. M. Ruthenberg, *Proc. 11th Galvatech*, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan (2017).
30. H. K. D. H. Bhadeshia, *ISIJ Int.*, **56**, 24 (2016).
31. X. Zhu, W. Li, H. Zhao, L. Wang, and X. Jin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 13031 (2014).
32. N. Nanninga, J. Grochowshi, L. Heldt, and K. Rundman, *Corros. Sci.*, **52**, 1237 (2010).
33. C. Georges, *ISIJ Int.*, **53**, 1295 (2013).