DOI: 10.3365/KJMM.2023.61.3.145

# 자동차용 초고강도 강재의 전기아연도금 시 음극전류 인가조건이 수소 유입, 취화 및 부식유기 수소취화 거동에 미치는 영향

방혜린<sup>1</sup>· 박진성<sup>1</sup>· 김상헌<sup>2</sup>· 김태엽<sup>3</sup>· 오민석<sup>4,\*</sup> · 김성진<sup>1,\*</sup>

¹순천대학교 신소재공학과
²(주)MEC
³한국해양대학교 기관시스템공학부
⁴전북대학교 금속시스템공학과

# Effects of Applied Cathodic Current on Hydrogen Infusion, Embrittlement, and Corrosion-Induced Hydrogen Embrittlement Behaviors of Ultra-High Strength Steel for Automotive Applications

Hye Rin Bang<sup>1</sup>, Jin Sung Park<sup>1</sup>, Sang Heon Kim<sup>2</sup>, Tae Yeob Kim<sup>3</sup>, Min-Suk Oh<sup>4,\*</sup>, and Sung Jin Kim<sup>1,\*</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Sunchon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea
 M.E.C. Co. LTD. Technical Research Laboratories, Singeumsandan 5-gil, Gwangyang 57714, Republic of Korea
 Division of Marine System Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Taejong-ro, Busan 49112, Republic of Korea
 Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, Baekje-daero, Jeonju 54896, Republic of Korea

Abstract: The effects of the electrogalvanizing conditions (a combination of plating current and time) on hydrogen infusion, embrittlement, and corrosion-induced hydrogen embrittlement (HE) behaviors of ultra-high strength steel were examined. A range of experimental and analytical methods, including electrochemical impedance spectroscopy, hydrogen permeation, polarization, and slow strain rate test, were employed. The results showed that the applied cathodic current density during electrogalvanizing had an inverse relationship with the Zn crystalline size. A smaller cathodic current density and longer plating time led to a larger crystalline size, resulting in a higher infusion rate of hydrogen atoms, and HE-sensitivity (i.e., mechanical degradation with larger density of secondary crack in fracture surface). On the other hand, a larger cathodic current density and shorter plating time caused a higher anodic dissolution rate and smaller polarization resistance of the coating when exposed to neutral aqueous environments. Hence, a higher rate of galvanic corrosion between the coating and exposed steel substrate (e.g., locally damaged areas around coating layer) resulted in a higher infusion rate of hydrogen atoms and HE-sensitivity. This study provides insight into the desirable plating conditions for electro-Zn plating on ultra-high strength steels with enhanced resistance to hydrogen infusion and embrittlement, induced by aqueous corrosion.

(Received 27 September, 2022; Accepted 28 December, 2022)

Keywords: ultra-high strength steel, electro-galvanizing, hydrogen absorption, hydrogen embrittlement, corrosion

1. 서 론

- 방혜린: 석사과정, 박진성: 박사과정, 김상헌: 연구원, 김태엽: 교수, 오민석: 교수, 김성진: 교수

\*Corresponding Author: Sung Jin Kim

[Tel: +82-61-750-3557, E-mail: sjkim56@scnu.ac.kr]

\*Corresponding Author: Min-Suk Oh

[Tel: +82-63-270-2297, E-mail: misoh@jbnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

최근, 환경오염에 대한 규제가 강화됨에 따라, 연비향상을 위한 차체 경량화는 자동차 산업에서 중요한 기술적 이슈가 되고 있다 [1-4]. 특히, 1.5 GPa 급 이상의 인장강도를 갖는 초고강도급 강재의 개발 및 적용은 산업 내 다양

한 기술적 요구사항을 충족시킬 수 있는 차세대 전략으로 손꼽히고 있다. 하지만, 초고강도급 강도 확보는 강재의 내 식성 [5-7] 및 수소취화 저항성 [8-10]을 크게 악화시킬 수 있으며 결국 적용 강재의 수명 예측이 어려워질 수 있 다는 단점이 존재한다. 따라서, 산업계 및 학계에서는 초고 강도급 강재의 내식성 및 수소취화 저항성 향상을 목적으 로 합금원소 첨가 혹은 열처리 공정 최적화를 통한 미세조 직 제어와 같은 다양한 노력을 기울이고 있다 [11-13]. 특 히, 희생방식효과를 통해 소지금속을 보호할 수 있는 아연 도금은 공정 방식이 간단하고 가격 경쟁력이 높아 자동차 산업 내에서 널리 적용되고 있다 [14]. 전기화학적 관점에 서, 아연 (-0.76 V<sub>SHE</sub>)은 철 (-0.44 V<sub>SHE</sub>) 대비 낮은 전위 를 가져 부식환경 내 노출 시 우선적 양극용해를 통한 소 지철의 열화를 지연시키고 [15], 수소원자 발생에 대한 교 환전류밀도 값 또한 낮은 수준으로 부식 및 수소취화 특성 향상에 효과적인 것으로 보고되고 있다 [16]. 수소원자의 확산계수가 낮은 HCP (Hexagonal closed packed) 결정구 조에 의해, 표면에서 발생되는 미량의 수소원자가 소지철 내부로 유입되는 현상을 억제하고 위험지역으로의 수소 확 산/집중현상을 지연시킬 수 있을 것으로 간주되기도 한다 [17]. 일반적으로, 수소원자의 확산계수가 높은 수준으로 알 려진 BCC (Body centered cubic) 구조 (~10<sup>-6~7</sup> cm²/s)와 는 달리 FCC (Face centered cubic) 구조 (~10<sup>-16~17</sup> cm<sup>2</sup>/s) 및 HCP 구조 (~10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup>/s)는 상대적으로 확산계수가 낮 은 것으로 보고되고 있다 [18]. 이 중 HCP 구조를 가지 는 아연의 경우, 선행연구에서 보고된 확산계수가 크게 상 이한 경우 [19] 또한 존재한다. 결국 BCC 구조의 소지철 대비 아연도금층 내 수소원자의 확산계수가 현저히 낮기 때문에 아연도금층을 대상으로 음극분극 하에 전기화학적 투과실험 연구는 한계가 존재할 수 밖에 없고, 대안으로, 고온승은 하에 TDS (Thermal desorption spectroscopy) 를 활용한 수소탈착거동 연구가 일부 보고되어 왔다 [20]. 일반적으로 아연도금의 종류는 크게 용융도금 방식과 전 기도금 방식으로 구분할 수 있다. 용융도금과는 달리 전기 도금 방식은 소지금속에 음극전류를 인가하여 아연 이온의 환원 및 금속성 부착을 유도하는 방식으로 수행되는데, 음 극전류 인가조건 하에서 주 반응인 아연 이온의 환원 뿐만 아니라 부 반응으로 수소원자의 환원이 유도되어 강재 내 부로의 유입/확산이 가능한 것으로 알려져 있다 [21,22]. 인장강도 1.5 GPa 이상의 초고강도급 강재의 특성상 1 ppm 수준의 미량 수소원자 유입에도 쉽게 취성파괴가 발 생된다는 선행연구 결과 [23]를 고려할 때 전기아연도금 시 도금조건에 따른 수소원자의 발생 및 유입에 대한 심층 적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 특히, 일정량의 도금 부착을 위해 동일 수준의 전하량을 인가한다 할지라도 적 용하는 전류밀도의 크기 및 도금시간의 조합 조건에 따라 금속 내부로 유입되는 수소량 및 확산거동은 상이할 수 있 을 것으로 예상된다. 이에 착안하여 본 연구에서는 초고강 도급 강재를 대상으로 한 전기도금 공정 시 수소취화 민감 도 감소를 위한 기술적 대안으로서 바람직한 인가전류 및 시간의 조건을 제시하고자 한다.

또한, 상이한 전기도금 조건을 통해 형성된 아연 도금층은 결정크기 및 구조적 특성에 차이가 존재하여 결국 차체의 소재로서 도금 강재가 적용될 경우 부식열화 속도 및 부식에 기인한 수소 유입 거동이 달라질 수 있을 것으로 예상해 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 초고강도급 강재를 대상으로 전기아연도금 시 음극전류 인가조건이 강재내 수소의 유입 및 취화 거동에 미치는 영향과 함께, 부식환경 내 노출 시 부식속도 및 부식반응에 기인한 수소취화 거동 간 상관성을 규명하고자 한다.

#### 2. 실험방법

## 2.1 시편준비

본 연구에 활용된 대상 소재는 1.5 GPa 이상의 인장강도 를 갖는 초고강도급 강재로 1150 ~ 1300 ℃ 온도에서 2

Table 1. Chemical composition of the ultra-high-strength steel substrate

	С	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti
BS	0.3-0.4	1.5-2.0	0.05-0.1	< 0.01	< 0.01	0.3-0.5	0.01-0.03	0.02-0.05	0.1-0.3	0.02-0.05

Table 2. Conditions for the electrogalvanizing process

Samples	Target amount (g/m²)	Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Time (s)	Temperature (°C)	
10-EG		-10	2387		
50-EG	80	-50	478	25	
100-EG		-100	239	_	

시간동안 열처리를 수행한 후 최종 두께  $1.2 \, \mathrm{mmz}$  열간 및 냉간압연 하였다. 이후 오스테나이징을 위해 임계온도 인  $780 \sim 840 \, ^{\circ}$ C에서  $200 \sim 400 \, \mathrm{s}$  동안 유지한 후 급냉하였다. 시편에 대한 화학적 조성은 표 1에 나타내었다.

전기아연도금은  $400 \text{ g/L ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (pH: 1.5) 용액 내에서 수행되었으며, 전기아연도금 조건은 도금량  $80 \text{ g/m}^2$ 을 목표로 단위 면적당 전하량 ( $238700 \text{ C/m}^2$ )을 동일하게 유지하되 인가되는 도금전류밀도 (-10, -50,  $-100 \text{ mA/cm}^2$ ) 및 도금시간 (2387, 478, 239 s)의 조합을 세 가지로 상이하게 선정하였다. 각 시편 별 도금 조건은 표 2에 나타내었다.

#### 2.2 미세조직 분석

도금 강재의 단면부 미세조직 관찰을 위해 시편을 마운팅 한 후 SiC paper #2400까지 기계적 연마 및 1 µm 까지의 미세연마를 에탄올을 사용하여 수행하였다. 이후, 3% Acetic (3 ml CH<sub>3</sub>COOH + 97 ml ethanol) 용액에서 대략 3 ~ 5초 간 화학적 에칭을 수행하였다. 이후, 전계 방사형 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 활용하여 도금층 단면 미세조직 및 도금층 두께를 관찰하였다. 또한, 표면에 형성된 아연도금 결정 크기 비교를 위하여 FE-SEM 관찰 및 X-선 회절분석법 (X-ray diffraction, XRD)을 통해 분석된 반치폭 (Full width at half maximum, FWHM)을 토대로

Scherrer equation (식 (1)) [24]이 활용되었다.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

여기서, D는 결정 크기, K는 Scherrer 상수 (0.9),  $\mathcal{L}$  X선 파장 (nm),  $\beta$ 는 최대 강도 peak의 반가폭,  $\theta$ 는 X-ray 입사각을 나타낸다.

### 2.3 전기도금 시 수소 유입/확산 거동 분석

전기도금 수행 중 유입되는 수소원자의 유입/확산 거동 분석을 위해 ISO 17081 표준시험법 [25]에 입각해 double cell을 사용하여 전기화학적 수소투과 실험을 수행 하였으며, 사용된 cell의 개괄적 모식도를 그림 1에 나타내 었다. 수소투과용 double cell은 중심부 시편을 기준으로 좌측 검출부와 우측 주입부로 나누어진다. 본 실험에서는 수소 주입부 내 전기아연도금을 모사한 조건으로 음극전류 분위기에서 도금을 수행하며, 수소 검출부에서 확산/배출되 어 나온 수소원자가 높은 산화 구동력 하에서 효율적으로 산화 (H → H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>)되는 원리를 갖는다. 우선, 검출되는 수소원자의 산화 효율을 높이기 위해 검출부 시편 표면에 Pd를 균일하게 도금하였다. 이를 위해 시편 (35 mm × 35 mm × 1.2 mm)을 SiC paper #2000까지 연마 및 염산 (HCl) 내 산세를 수행한 후, Pd 도금욕 (500 mL NH4OH + 2.54 g PdCl<sub>2</sub>) 내에서 -2.8 mA/cm<sup>2</sup>의 음극 전류밀도를

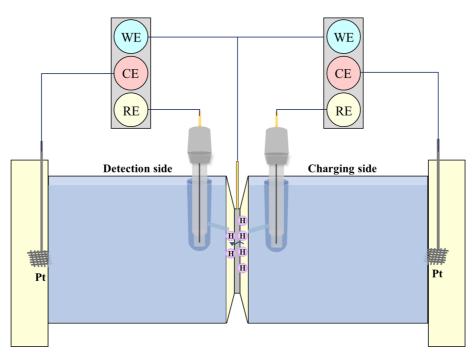


Fig. 1. Schematic diagram showing the electrochemical permeation test.

정전류 (Galvanostatic) 방식으로 인가하였으며,  $150 \, s$  동안 도금을 수행하여 대략  $100 \sim 150 \, nm$  두께의 Pd 도금층을 형성시켰다. 이후 시편을 double cell에 장착한 뒤 수소 검출부에 탈기된  $0.1 \, M$  NaOH 용액을 주입하고  $+270 \, mV_{SCE}$ 의 양극전위를 정전위 (Potentiostatic) 방식으로 인가하여  $0.1 \, \mu A/cm^2$  이하의 배경전류를 획득하였다. 수소 주입부에서는 상이한 조건으로 전기아연도금을 수행하였으며, 이때 시편을 투과하여 검출부에서 산화되는 수소원자를 측정하였다. 이후 주입부에서 전기아연도금이 종료되면도금액을 제거한 후 에탄올을 사용하여 세척하였다.

또한, 도금 시 시편 내부로 유입되는 수소원자가 수소취화 거동에 미치는 영향을 분석하기 위해 저변형률 인장 시험 (Slow strain rate tensile test, SSRT)을 수행하였다. 이는 미도금재와 세 가지 음극전류 인가조건 하에서 제조된 도금재를 대상으로 대기 중 1×10<sup>-6</sup>의 속도로 strain을 인가하여 수소취화 민감도를 평가하였다. 또한, 도금공정 (-10 mA/cm²)을 통한 수소유입 후 공기 중에서 24시간 동안 노출하여 수소배출을 유도한 후 SSRT를 수행함으로써 수소에 의한 취화 효과를 배제하고 도금재 자체의 기계적 물성열화 여부를 판단하고자 하였다. SSRT 평가 후에는 시편의 파단 형상을 FE-SEM을 활용하여 관찰하였다.

#### 2.4 전기화학적 부식거동 분석

세 가지 도금재 시편 (20 mm × 20 mm × 1.2 mm)의 부식거동 분석을 위해 3.5 wt% NaCl 용액 내에서 전기화 학적 정전위분극 (Electrochemical potentiostatic polarization), 임피던스 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 및 선형분극저항 (Linear polarization resistance, LPR) 실 험을 수행하였다. 기본적으로 전기화학적 실험은 작업전극 (Working electrode, WE), 상대전국 (Counter electrode, CE) 및 기준전극 (Reference electrode, RE)으로 이루어진 3전극 시스템을 사용하였으며, 기준전극과 상대전극은 각 각 포화 칼로멜 전극 (Saturated calomel electrode, SCE) 과 mesh 형태의 백금전극으로 구성되었다. 정전위 분극의 경우 개방회로전위 (Open circuit potential, OCP) 대비 +50 mV의 일정한 전위를 인가하여 도출되는 양극용해 전 류밀도를 측정하였다. 임피던스 실험은 시편을 용액 내 1, 3, 7일 동안 침지 후, OCP 기준 ± 10 mV의 전위를 교 류방식으로 인가하여 100,000 ~ 0.01 Hz의 frequency 범 위에서 측정되는 분극 저항 (Polarization resistance,  $R_p$ )을 비교하고자 하였고, 도출된 Nyquist plot은 용액 저항  $(R_s)$ , 도금층의 커패시터  $(Q_f)$ , 도금층의 저항  $(R_f)$ , 도금층 과 소지금속 계면의 커패시터  $(Q_{dl})$ , 도금층과 소지금속 계

면의 전하이동 저항  $(R_{ct})$  등이 고려된 등가회로를 기반으로 fitting을 수행하였다. LPR 실험은 시편을 EIS와 동일한 시간동안 침지 후 OCP 대비  $-20\,\mathrm{mV} \sim +20\,\mathrm{mV}$  전위 구간을  $0.2\,\mathrm{mV/s}$ 의 속도로 증가시키며 전류밀도를 측정하였다. 이후, 실험적으로 획득한 curve (Semi-log 형태)를 Wagner-Traud [26] (식 (2)) 및 Stern-Geary equation [27] (식 (3))을 통해 fitting 하여 시편 별 부식전류밀도 (Corrosion current density,  $i_{corr}$ )를 도출하였다.

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.303(E - E_{corr})}{\beta_c}\right)$$
 (2)

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)} \tag{3}$$

여기서 i는 fitting된 이론적 전류밀도 (A/cm²),  $i_{corr}$ 는 부식 전류밀도 (A/cm²),  $E_{corr}$ 는 부식 전위 ( $V_{SCE}$ ),  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  는 각각 양극, 음극 Tafel 기울기 (V/decade),  $R_p$ 는 분극 저항 ( $\Omega \cdot cm^2$ )을 나타낸다.

전기화학 실험의 경우, 데이터의 재현성 확보를 위해 동일 실험을 3회 반복 수행하였으며 대표성 있는 데이터를 제시하였다.

#### 2.5 갈바닉 부식 유기 수소취화 거동 분석

도금층의 표면이 국부적으로 열화되어 도금층과 소지철 이 부식환경 내 동시에 노출된 경우, 소지철에서 나타나는 수소 유입 및 취화 거동 분석을 위해 도금층-소지철 간의 갈바닉 부식반응 유도와 함께 이로 인해 생성된 전자가 소

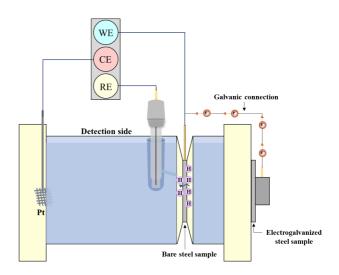


Fig. 2. Schematic diagram showing the galvanic corrosion induced permeation test.

지철로 유입됨을 유도하여 투과/배출될 수 있도록 double cell을 제작하여 실험을 설계하였고, cell에 대한 개괄적 모식도를 그림 2에 나타내었다.

이를 위해 double cell의 중심부에 위치한 미도금재 (소지철)와 수소주입부 끝단에 위치한 도금재를 전기적으로 연결하여 3.5 wt% NaCl 수용액 내 갈바닉 부식반응을 유도하며 ZRA (Zero resistance ammeter) 방식으로 갈바닉전류 (전극 간 면적비: 1:1, 전극의 노출면적: 3.14 cm², 전극 간 거리: < 2 cm)를 측정하였고, 이때 미도금재로 제공된 전자에 의해 음극분극되어 표면에 발생된 수소가 내부로 유입됨에 따라 반대편 (수소검출부)에서는 일반적인수소투과실험과 동일한 방식의 양극분극 하에서 배출되어나오는 수소의 산화 전류밀도를 측정하였다.

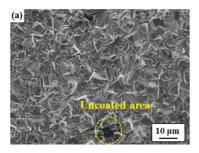
이 경우, WE는 도금재 시편을, RE는 중심부에 위치한 미도금재 시편으로 구성하여 실험을 수행하였다. 또한, 부식 유기 수소취화 거동 분석을 위해 세 가지 상이한 조건에서 도금을 수행한 후 시편을 3.5 wt% NaCl + 0.3 wt% NH<sub>4</sub>SCN 용액 내에서 6시간 동안 침지한 후 2.3절에서 언급된 조건과 동일한 방식으로 SSRT를 수행하였다.

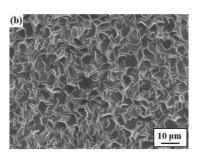
#### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 미세조직 관찰

그림 3은 전기아연도금 후 FE-SEM을 통해 관찰된 도금 시편 별 미세조직 표면 형상을 나타낸다. 가장 낮은 전류 밀도 조건으로 긴 시간동안 도금을 수행한 10-EG 시편의 경우, 부분적으로 미도금 영역이 존재하였으며, 거시적으로 관찰하였을 때 가장 조대한 Zn 결정크기를 보였다. 이는 전기아연도금 수행 시 인가되는 전류 값이 낮을 경우, 낮은 과전위 하에서 Zn 환원/석출 반응이 충분히 이루어지지 않아 미도금 영역이 존재하는 것이라 사료된다. 반면, 가장 높은 전류밀도 조건으로 짧은 시간동안 도금을 수행한 100-EG 시편은 가장 미세한 결정 크기를 보였다. 이는 높은 과전위 하에서 Zn 결정의 핵생성 영역이 증가함에 따라 성장이 억제 [28]되어 미세한 결정 크기로 형성이 가능한 것으로 이해될 수 있다.

전기아연도금 후 단면 형상 관찰 결과 (그림 4), 10-EG 의 경우 표면 형상과 마찬가지로 미도금 영역이 부분적으로 존재하였으며 미도금 영역 인근 불균일한 형상의 도금층이 관찰되었다. 반면, 도금 조건 별 도금 두께는 오차범위 내로 유의한 차이를 보이지 않았다. 인가전류 조건에따른 결정 크기의 차이는 XRD 분석 (그림 5)을 통한 반가폭의 상대적인 차이를 통해서도 짐작 가능하다. 물론, XRD Data의 반가폭의 경우 도금층의 불균일한 응력분포, 전위밀도 등 결정립 크기 이외의 요인에 의해서도 변화될수 있다. 다만, 본 연구에서 아연도금을 위한 인가전류 증가가 아연결정 크기의 효과적 감소를 야기함을 짐작할수 있는 FE-SEM 표면 이미지 Data를 보완하는 수준에서 이해할수 있을 것이다. 한편, XRD 패턴 분석 결과, 아연도금 시 인가전류밀도 조건에 따라 집합조직의 차이가 존재





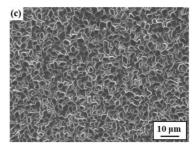
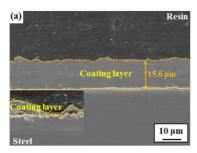
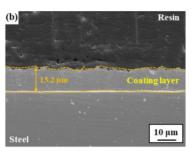


Fig. 3. Surface morphologies of the three electrogalvanized steel samples, observed by FE-SEM: (a) 10-EG; (b) 50-EG; (c) 100-EG.





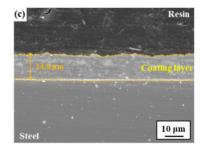


Fig. 4. Cross section morphologies of the three electrogalvanized steel samples, observed by FE-SEM: (a) 10-EG; (b) 50-EG; (c) 100-EG.

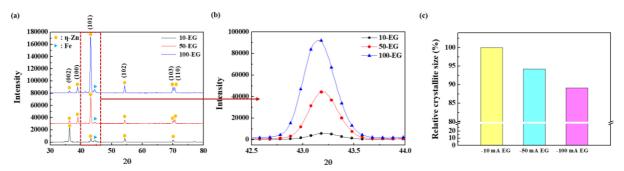
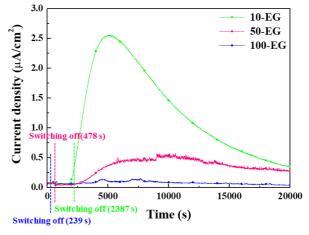


Fig. 5. (a) XRD patterns of the three electrogalvanized steel samples; (b) Magnified view of (a); (c) Relative crystallite size.

함을 짐작할 수 있다. 10-EG 시편의 경우, (002) 결정면의 intensity가 가장 높게 측정된 반면 50-EG 및 100-EG 시편의 경우 (101) 결정면의 intensity가 가장 높게 측정되었다. 이는, 아연도금 시 인가전류밀도가 낮은 조건 (< 50 mA/cm²)의 경우 아연 결정은 계면과 수평인 (001) 면으로우선 성장이 두드러지고, 상대적으로 높은 전류밀도 조건 (> 50 mA/cm²)에서는 계면과 수직인 (100)으로의 우선 성장이 보고된 선행연구 [29,30]와 유사한 결과이다. 이는 결국, 아연도금 시 인가전류밀도 조건은 주어진 과전위 하에서 아연결정의 핵생성 속도 제어를 통한 결정립크기를 변화 뿐 아니라, 우선 결정방위 또한 변화될 수 있음을 시사하는 것으로 각 방위별 표면 에너지가 상이함을 고려할 때도금층의 부식열화거동 차이 또한 야기할 수 있을 것으로사료된다.

#### 3.2 전기도금 시 수소 유입/확산 거동 분석

그림 6는 전기도금 시 시편 내부로 유입되는 수소원자의 확산거동 분석을 위해 수행한 전기화학적 수소투과 실험 결과를 나타낸다. 우선, 가장 낮은 전류밀도로 장시간 (2387 s) 도금을 수행한 10-EG 시편의 경우, 수소 투과량 이 가장 높게 측정되었으며, 전류밀도가 높고 도금시간이 짧아질수록 수소 투과량이 현저히 감소하는 경향을 보였다. Zn 도금 시 일정수준 이상의 높은 음극분극 하에서는 Zn 결정의 핵생성이 용이하여 철 표면에서 미세한 결정 크기 의 도금층이 빠르게 형성되며, 수소원자의 침투효율을 크 게 감소시키는 것으로 판단된다. 이는 수소환원 반응의 교 환전류밀도 감소 (아연의 경우 철 대비 수소환원 교환전류 밀도가 낮아 수소발생 효율이 감소함 [31])와 도금층 표면 에 흡착된 수소 기포의 형성에 기인한 수소원자의 유입 억 제 [32] 측면에서 이해될 수 있다. 또한, 도금층 형성이 완료된 후 일정시간 후 또는 일정시간에 걸쳐 수소의 확산 은 서서히 이루어짐을 짐작할 수 있는데, 이는 도금 시 유 입된 수소가 도금층 또는 도금층/소지철 계면에 트랩되어

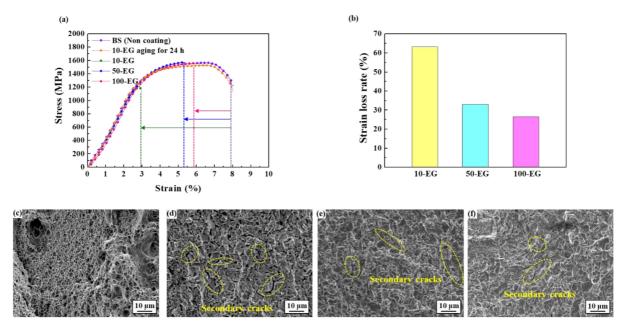


**Fig. 6.** Electrochemical hydrogen permeation transients of the three electrogalvanized steel samples during the electrogalvanizing on the charging input side.

소지철 내부로 확산/유입되는 속도를 늦추는 데에 따른 결과로 사료된다. 따라서 도금 시 유입된 수소가 소지철 내부로 확산/유입되어 취화 또는 취성파괴를 야기하는데 까지는 일정시간이 소요될 수 있으며 결국 수소에 의한 지연파괴의 전형적인 거동을 나타낼 수 있다. 한편, 100 mA/cm²의 높은 음극전류를 단시간 인가한 경우, 상온에서 전기화학적인 투과실험으로 수소량의 정량치를 판단하기 힘든 수준의 미량으로 취화 민감도가 상대적으로 낮을 수 있으나, 1.5 GPa 이상의 초고강도급 강재의 matrix 내 국부적인 취화에 기인한 물성열화의 가능성을 배제할 수는 없다. 따라서, 물성열화 거동을 확인하기 위해 전기아연도금 직후 공기 중에서 수행한 SSRT 결과를 그림 7(a)에 나타내었다. 물성열화 정도는 연신율 감소를 토대로 식 (4)를통해 정량화 하였으며, 이를 그림 7(b)에 나타내었다.

Strain loss rate (%) = 
$$\left[1 - \left(\frac{\omega_{coat}}{\omega_{uncoat}}\right)\right] \times 100$$
 (4)

이때,  $\omega_{uncoat}$  및  $\omega_{coat}$ 는 각각 미도금재 및 상이한 조건



**Fig. 7.** SSRT results of samples evaluated in air right after electro-galvanizing: (a) SSRT curves; (b) Bar-chart showing the elongation loss rates; (c-f) Fracture surface morphologies of non-coated steel, 10-EG, 50-EG, and 100-EG, respectively, observed after SSRT.

으로 전기아연도금을 수행한 도금재의 연신율을 나타낸다. 우선, 도금 시편의 연신율은 현저히 감소하였다. 또한, 인가전류밀도와 도금시간의 조합조건에서 인가전류밀도가 낮고 도금시간이 증가할수록 연신율의 감소가 크게 나타났다. 반면, 도금 후 24시간 동안 대기 중에 노출하여 수소의 배출을 유도한 도금재의 기계적 물성 열화수준은 극히미미하여 미도금재 시편의 물성치와 오차범위 내로 유사한수준으로 측정되었다. 이는 도금수행 중 측정된 수소투과실험 결과와 상응하는 결과로 결국 취화 민감도는 도금 시유입된 수소량에 의존하는 것으로 이해할 수 있다.

SSRT 수행 후 파단면 관찰결과, 미도금 시편의 경우 (그림 7(c)) 전형적인 dimple 파단 형상을 보였으나, 도금 시편의 경우 (그림 7(d), (e), (f)) 입계파단 및 준벽개파단 형상의 전형적인 취성파괴 거동이 두드러지게 나타났다. 10-EG > 50-EG > 100-EG 순으로 파단 형상에서 intergranular fracture 및 secondary crack 분율이 높게 관찰되었다. 또한, 극히 미량의 수소 유입이 이루어졌을 것으로 판단되는 100-EG의 경우에도 국부적으로 취성파단 형태가 관찰됨을 고려할 때, 1.5 GPa 이상의 초고강도 도금 강재의 경우 미량의 수소 유입에도 불구하고 수소지연파괴의 위험을 항상 고려해야 할 것이다. 따라서, 전기도금 시수소 유입의 억제 효과를 향상시키기 위한 flash 코팅처리 등의 추가적인 공정조건 최적화 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다. 이상의 실험결과를 토대로, 초고강도 도금 강재 개발에 있어 도금층 형성 시 높은 수준의 음극전류를

단시간 내에 인가하는 것이 수소취화 저항성을 높일 수 있는 공정조건으로 간주할 수 있을 것이다. 하지만, 개발된도금재는 결국 차체 또는 자동차 샤시용 부품으로 적용되어 환경과의 접촉을 통해 도금층의 열화가 수반되며, 국부손상된 도금층 하부 소지철과의 갈바닉 couple 형성에 기인하여 음극분극된 소지철 표면에 수소의 발생 및 유입이이루어질 수 있다. 따라서, 부식반응에 기인한 수소발생 및유입거동에 대한 추가적인 고려가 필요하며 이는 3.4절에자세히 논의한다.

# 3.3 전기화학적 부식거동 분석

그림 8은 전기아연도금 조건 별 시편의 정전위 분극시험

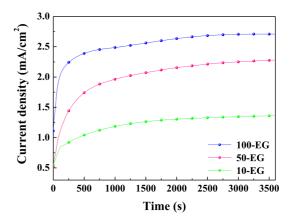
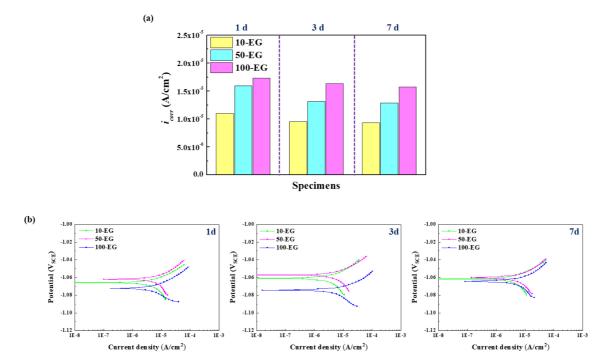


Fig. 8. Potentiostatic polarization curves of the three electrogalvanized steel samples.

을 통한 도금층의 양극용해반응  $(Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{\cdot})$  거 동의 결과를 보여준다. 도금 시 인가전류밀도와 비례적으로 100-EG > 50-EG > 10-EG의 순서로 양극용해량이 높게 측정되었다. 이는 도금 시 인가전류밀도 증가에 따라

Zn 결정의 크기가 미세해지며 자유에너지가 높은 결정립계 면적이 높아짐에 따라 양극용해량이 증가하는 것으로 사료된다. 반면, 10-EG 시편의 경우 인가전류밀도 감소에따른 결정립계 면적의 감소로 양극 용해량이 가장 낮은 것



**Fig. 9.** LPR test results of the three electrogalvanized steel samples: (a) Corrosion current densities determined by curve fitting to the LPR data; (b) LPR curves measured with immersion times.

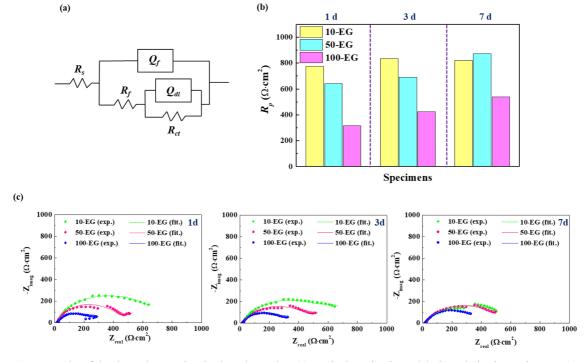


Fig. 10. EIS test results of the three electrogalvanized steel samples: (a) Equivalent circuit model; (b) Polarization resistance; (c) Nyquist plots measured with immersion times (exp.: experimental data, fit.: fitting data).

으로 이해될 수 있을 뿐 아니라, 앞서 언급한 집합조직의 영향 또한 배제할 수 없을 것으로 판단된다. 선행연구에 따르면 basal 면의 경우 타 결정면 대비, 계면 원자간 결합에너지가 높아 이온형태로의 용출이 용이하지 않은 것으로 보고되고 있으며 [33], 치밀한 형태의 부식생성물로 알려진 simonkolleite (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>)의 형성면과의 결정격자불일치도 또한 낮은 수준 [34]으로 중성의 염화물 환경 내부식저항성 또한 상대적으로 우수할 것으로 사료된다.

추가적인 부식거동 분석을 위해 수행한 LPR, EIS 분석 결과 및 전기화학적 변수 값을 그림 9과 10 및 표 3과 4 에 나타내었다. LPR 실험 결과 (그림 9), 침지 시간이 길 어짐에 따라 시편 표면 부식생성물 형성에 기인하여 부식 전류밀도가 점차 감소하는 경향이 관찰되었으며, 침지시간 과 관계없이 낮은 인가전류밀도와 긴 도금시간의 조합의 경우 시편의 부식 전류밀도가 낮게 측정되었다. 이는 정전 위 분극실험 결과와 상응하는 것으로 불안정한 결정립계의 낮은 면적 분율로 인한 느린 용해 속도에 기인한 결과라 사료된다. 또한, EIS Nyquist plot의 경우 그림 10(a)에 나타낸 등가회로 모델로 fitting을 수행하였으며, 수행한 결 과에서  $R_{cr}$ 와  $R_{f}$  값을 합하여 도출된  $R_{p}$  값을 그림 10(b)에 나타내었다. 측정된 모든 시편에서 침지시간 증가에 따 라  $R_p$  값이 높게 측정되었는데 이는 앞서 언급한 바와 같 이 표면 부식생성물의 형성이 전기화학적 반응을 일부 억 제함에 따른 결과로 사료된다. 또한, 침지시간과 관계없이

인가전류밀도가 낮을수록  $R_p$  값이 높게 나타났는데, 이는  $R_p$  값과  $i_{corr}$  값이 반비례하는 일반적인 관계에서 이해할 수 있듯이 앞서 수행한 LPR 실험을 통한 부식거동과 상 응하는 결과이며, 결국 도금강재의 내식성 측면에서는 상 대적으로 낮은 인가전류밀도 하에서 도금하여 결정크기를 증가시키는 것이 유리하다고 할 수 있다.

#### 3.4 부식 유기 수소취화 거동 분석

그림 11는 국부적 손상이 발생하였을 때 갈바닉 부식으 로 인해 소지철로 유입된 수소에 의한 취화 거동을 분석하 기 위해 수행된 갈바닉 부식-수소투과의 복합 실험 수행에 대한 결과이다. 상이한 조건으로 도금을 수행한 전기아연 도금재와 미도금재 간 갈바닉 부식 전류밀도 측정 결과, 측정 초기, 100-EG의 갈바닉 전류밀도가 82.4 μA/cm²로 가장 높게 측정되었으며, 도금 시 인가전류밀도가 낮을수 록 (Zn 입자크기가 조대하며 집합조직 내 basal면으로의 우선성장 분율이 높을수록) 갈바닉 부식 전류밀도가 낮게 측정되었다. 갈바닉 전류밀도가 100-EG > 50-EG > 10-EG 순으로 높게 측정됨에 따라 미도금재 (소지철)로 제공 된 전자에 의해 음극분극 된 시편의 수소 투과 전류밀도 또한 100-EG > 50-EG > 10-EG 순으로 동일한 경향으 로 나타났다. 즉, Zn 결정의 크기가 상대적으로 미세하게 형성된 도금재일수록 도금재의 국부손상에 의해 도금층-소 지철 간의 갈바닉부식에 기인한 소지철 내로의 수소 유입

Table 3. Electrochemical corrosion parameters of the three electrogalvanized steel samples, obtained by curve-fitting to the LPR data

Parameters	1 day immersion			3 days immersion			7 days immersion		
	10-EG	50-EG	100-EG	10-EG	50-EG	100-EG	10-EG	50-EG	100-EG
$E_{corr}$	-1.066	-1.062	-1.072	-1.061	-1.057	-1.074	-1.061	-1.060	-1.064
$\beta_a$	0.025	0.032	0.034	0.029	0.028	0.022	0.026	0.031	0.032
$eta_c$	0.12	0.13	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
$i_{corr}$	1.10E-5	1.59E-5	1.73E-5	9.52E-6	1.31E-5	1.64E-5	9.32E-6	1.28E-5	1.57E-5

Table 4. Various parameters of the three electrogalvanized steel samples obtained by curve fitting to the EIS Nyquist plots using the equivalent circuit

Parameters	1 day immersion			3 days immersion			7 days immersion		
	10-EG	50-EG	100-EG	10-EG	50-EG	100-EG	10-EG	50-EG	100-EG
$R_s$	21.25	21.36	18.9	21.18	21.08	18.5	18.07	21.21	18.51
$Q_f$	5.63E-4	4.05E-4	7.39E-4	7.96E-4	1.02E-3	2.00E-3	2.64E-3	1.45E-3	2.78E-3
$n_f$	0.84	0.84	0.74	0.78	0.74	0.73	0.68	0.72	0.73
$R_f$	558.7	454.4	259.9	500.5	472.2	290.1	520	511.7	360.2
$Q_{dl}$	4.94E-2	9.27E-2	3.45E-2	1.91E-2	7.78E-2	6.25E-2	5.62E-1	2.14E-1	3.84E-2
$n_{dl}$	0.52	0.93	1	0.84	0.78	0.44	0.55	0.99	0.59
$R_{ct}$	217.7	187.3	57.4	334.6	220.5	136	300.8	363.5	181.1

용이성이 높아 수소취화 민감도가 증가될 것으로 판단된다. 이는 SSRT 실험결과 (그림 12(a))에서 뒷받침될 수

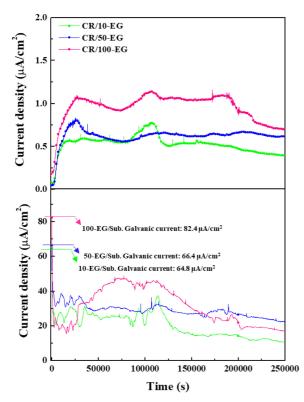
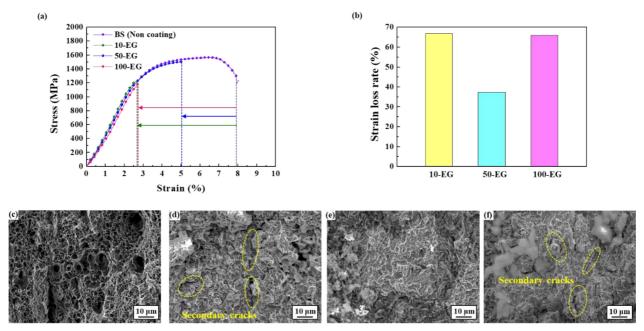


Fig. 11. Hydrogen permeation current densities and galvanic current densities measured in the detection side and galvanic corrosion side, respectively.

있다. 그림 12(a)에서 보이는 바와 같이, 도금 수행 후 3.5 wt% NaCl + 0.3 wt% NH<sub>4</sub>SCN 용액 내 6시간 침지 후 수행한 SSRT 결과, 미도금 시편 대비 도금 시편의 연 신율이 상대적으로 낮게 측정되었다. 이는 앞서 언급한 바 와 같이 도금층의 부식반응을 통해 제공된 전자와 이로 인 해 발생된 수소의 유입에 의한 결과로 해석할 수 있다. 특 히, 도금 직후 수행된 SSRT (그림 7(a))에서 연신율의 감 소가 가장 낮게 측정된 100-EG 시편의 경우, OCP 조건 에서 연신율의 감소가 크게 증가하고 인장강도 도달 전에 파단이 발생하는 경향을 나타내었다. 이는 앞서 언급된 미 세한 Zn 결정입자 크기 (결정립계 높은 면적 분율)와 우선 결정방위 ((101)면) 영향으로 인해 빠른 부식반응과 다량 의 전자제공에 의한 수소 발생/유입이 야기되고 결국 다량 의 수소 유입을 통해 취성파괴가 촉진된 것으로 판단된다. 또한, 파단면 관찰 결과 (그림 12(c), (d), (e), (f))에서 전 형적인 연성파면을 보이는 미도금재와 달리 조기 파단 거 동을 나타내었던 10-EG와 100-EG 시편은 준벽개파단 형 상을 보였으며 파단면 내 다량의 secondary crack이 존재 하였다. 반면, 상대적 낮은 연신율 감소 수준을 나타내었던 50-EG의 경우, 일부 영역에 국한되어 준벽개파단 형상이 관찰되었으나 secondary crack은 관찰되지 않았다. 결과적 으로, 초고강도강 대상 전기아연도금 시 인가되는 도금 조 건 (전류밀도 및 시간)은 도금 시 인가되는 음극 전류밀도 에 의한 수소 유입과 향후 부식환경 내 노출됨에 따라 발



**Fig. 12.** SSRT results of samples evaluated in a neutral aqueous solution (3.5 wt% NaCl + 0.3 wt% NH<sub>4</sub>SCN) after 6 h immersion: (a) SSRT curves; (b) Bar-chart showing the elongation loss rates; (c-f) Fracture surface morphologies of non-coated steel, 10-EG, 50-EG, and 100-EG, respectively, observed after SSRT.

생되는 부식유기 수소 유입을 복합적으로 고려해야 할 것으로 판단되며 최적 조건 도출을 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 예상된다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 초고강도급 강재의 내식성 및 수소취화 저항성 향상을 위한 바람직한 전기아연도금 조건 (인가전 류밀도 및 도금시간의 조합) 제시를 목적으로 다양한 실험 및 분석이 진행되었고, 도출된 주요 결론은 다음과 같이 요약된다.

전기아연도금 수행 시 동일한 전하량 하에서 도금부착량을 일정하게 제어할지라도 인가전류밀도가 높아질수록 Zn 결정의 크기가 감소하고 basal면 대비 (101)면으로의 성장 분율이 높아졌다. 일정 수준 이하의 전류밀도에서는 일부미도금영역과 불균일한 도금층 형성영역이 나타났다.

상대적으로 낮은 인가전류밀도 하에서 장시간 도금이 수행될 경우, 도금 시 소지철 내로 유입/확산되는 수소량이 높게 측정되었으며, 높은 인가전류밀도 하에서 미세한 Zn 결정의 빠른 생성이 유도된 경우 유입되는 수소량이 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 소지철 내로 유입된 수소의투과량은 연신율 감소와 비례적 관계를 보였으며 입계파단 및 준벽개파단의 전형적 취성파괴의 거동을 나타내었다.

전기화학적 부식실험 결과, 도금 시 인가전류밀도가 높아 형성된 Zn 결정이 미세하고 basal면 대비 (101)면으로의 성장 분율이 높은 시편의 경우 상대적으로 양극용해 속도가 높고 분극저항 값이 낮게 나타났다. 도금층 소지철 간갈바닉부식 반응에 기인하여 도금층의 국부열화 속도가 높은 시편의 경우 소지철로 공급되는 전자에 의해 음극분극되어 생성된 수소의 유입량이 증가하여 취성파괴 민감도가높아졌다. 일련의 실험결과를 토대로, 전기아연도금 시 소재 내부로 유입되는 수소량을 감소시키기 위해 인가전류밀도를 높이는 것이 유리하나, 부품소재로 적용 시 장기적인부식열화에 기인한 수소취화 저항성 측면에서는 불리할 수있다. 따라서, 초고강도 도금강재의 수소취화 및 부식유기수소취화 저항성 향상을 위해서는 전기도금 시 최적 도금조건의 확립이 필수적이다.

# **ACKNOWLEDGEMENT**

This research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A2C4001255).

#### **REFERENCES**

- H. Gerengi, N. Sen, I. Uygur, and M. M. Solomon, *Mater. Res. Express* 6, 0865a6 (2019).
- N. Wint, J. Leung, J. H. Sullivan, D. J. Penney, and Y. Gao, Corros. Sci. 136, 336 (2018).
- J. Galán, L. Samek, P. Verleysen, K. Verbeken, and Y. Houbaer, *Rev. Metal.* 48(2), 118 (2012).
- 4. O. Bouaziz, H. Zurob, and M. Huang, *Steel Res. Int.* **84**, 937 (2013).
- 5. W. Handoko, F. Pahlevani, and V. Sahajwalla, *Materials* **11**, 2404 (2018).
- P. K. Katiyar, S. Misra, and K. Mondal, *Metall. Mater. Trans. A* 50, 1489 (2019).
- 7. O. Kazum, M. B. Kannan, H. Beladi, I. B. Timokhina, P. D. Hodgson, and S. Khoddam, *Mater. Des.* **54**, 67 (2014).
- 8. N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal, and D. Eliezer, *Eng. Fail. Anal.* **9**, 167 (2002).
- 9. I. Moro, L. Briottet, P. Lemoine, E. Andrieu, C. Blanc, and G. Odemer, *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 7252 (2010).
- D. Hardie, E. A. Charles, and A. H. Lopez, *Corros. Sci.* 48, 4378 (2006).
- 11. H. R. Bang, J. S. Park, H. G. Seong, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 35 (2022).
- 12. H. Zhao, P. Wang, and J. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 34983 (2021).
- K. D. Chang, J. L. Gu, H. S. Fang, Z. G. Yang, B. Z. Bai, and W. Z. Zhang, *ISIJ Int.* 41, 1397 (2001).
- 14. S. M. A. Shibli, B. N. Meena, and R. Remva, *Surf. Coat. Technol.* **262**, 210 (2015).
- N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou, and G. Stergioudis, *Mater. Lett.* 60, 786 (2006).
- 16. D. H. Coleman, G. Zheng, B. N. Popov, and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1871 (1996).
- 17. Y. He, Y. Li, C. Chen, and H. Yu, *Int. J. Hydrog. Energy* **42**, 27438 (2017).
- 18. K. Hirata, S. Likubo, M. Koyama, K. Tsuzaki, and H. Ohtani, *Metall. Mater. Trans. A* 49, 5051 (2018).
- 19. I. B. Kim and I. H. Moon, Corros. Sci. Tech. 1, 51 (1972).
- 20. H. H. Jeon, S. M. Lee, J. Han, I. J. Park, and Y. K. Lee, *Corros. Sci.* **111**, 267 (2016).
- T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, and J. Crousier, *Corros. Sci.* 39, 529 (1997).
- 22. M. Hino, S. Mukai, T. Shimada, K. Okada, and K. Horikawa, *Mater. Trans.* **61**, 2302 (2020).
- 23. G. Lovicu, M. Bottazzi, F. D'Aiuto, M. Sanctis, A.

- Dimatteo, C. Santus, and R. Valentini, *Metall. Mater. Trans. A* **42**, 4075 (2012).
- 24. P. Scherrer, Nachr. Gottingen 2, 98 (1918).
- 25. ISO 17081, Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique (2004).
- 26. C. Wagner and W. Traud, Z. Elektrochem. 44, 391 (1938).
- 27. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 56 (1957).
- 28. A. M. Rashidi and A. Amadeh, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 3772 (2008).

- 29. T. Mitsuhashi, Y. Ito, Y. Takeuchi, S. Harada, and T. Ujihara, *Thin Solid Films*, **590**, 207 (2015).
- 30. M. Sagiyama, M. Kawabe, T. Watanabe, and Tetsu-to Hagane, *ISIJ Int.* **76**, 1301 (1990).
- 31. S. Trasatti, J. Electronal. Chem. 39, 163 (1972).
- 32. H. K. Bhadeshia, ISIJ Int. 56, 24 (2016).
- 33. M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, and P. Berçot, *Corros. Sci.* **51**, 690 (2009).
- 34. Y. H. Kim and K. Y. Kim, Effect of texture on corrosion property of hot dip galvanized steel, Pohang university of science and technology, 60 (2008).