

초고강도급 자동차용 강재 내 ϵ -carbide ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$)가 부식 및 수소확산거동에 미치는 영향

박진성¹ · 윤덕빈¹ · 성환구² · 김성진^{1,†}

¹순천대학교 신소재공학과, 전라남도 순천시 중앙로 255

²포스코 기술연구원, 전라남도 광양시 폭포사랑길 8

(2021년 9월 30일 접수, 2021년 10월 15일 수정, 2021년 10월 15일 채택)

Effect of ϵ -carbide ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) on Corrosion and Hydrogen Diffusion Behaviors of Automotive Ultrahigh-Strength Steel Sheet

Jin-seong Park¹, Duck Bin Yun¹, Hwan Goo Seong², and Sung Jin Kim^{1,†}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Jungang-ro 255, Suncheon 57922, Republic of Korea

²POSCO Technical Research Laboratories, 8, Pokposarang-gil, Gwangyang-si, Jeollanam-do, 57807, Republic of Korea

(Received September 30, 2021; Revised October 15, 2021; Accepted October 15, 2021)

Effects of ϵ -carbide ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) on corrosion and hydrogen diffusion behaviors of ultra-strong steel sheets for automotive application were investigated using a number of experimental and analytical methods. Results of this study showed that the type of iron carbide precipitated during tempering treatments conducted at below A_1 temperatures had a significant influence on corrosion kinetics. Compared to a steel sample with cementite (Fe_3C), a steel sample with ϵ -carbide ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) showed higher corrosion resistance during a long-term exposure to a neutral aqueous solution. In addition, the diffusion kinetics of hydrogen atoms formed by electrochemical corrosion reactions in the steel matrix with ϵ -carbide were slower than the steel matrix with cementite because of a comparatively higher binding energy of hydrogen with ϵ -carbide. These results suggest that designing steels with fine ϵ -carbide distributed uniformly throughout the matrix can be an effective technical strategy to ensure high resistance to hydrogen embrittlement induced by aqueous corrosion.

Keywords: Ultra high-strength steel, Tempering, Corrosion, Hydrogen diffusion, Iron carbide

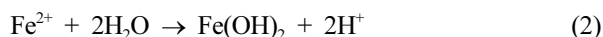
1. 서론

초고강도 강재는 높은 기계적 성능을 기반으로 자동차, 건축, 조선 및 에너지 산업 등의 다양한 산업군으로 적용영역이 확장되고 있다. 특히, 자동차 산업계에서 초고강도 강재의 적용은 차량 경량화를 통한 연비향상과 탑승객의 안정성을 동시에 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 엄격한 CO₂ 배출량 규제를 만족시킬 수 있는 기술적 대안으로 간주되고 있어, 그 적용 수요가 높게 나타나고 있다 [1-3]. 하지만, 인장강도 1 GPa 이상의 우수한 기계적 물성에도 불구하고 초고강도 강재는 자동차용 소재로서의 적용에 있어 고려해야하는 문제점들이 존재한

다. 자동차 부품용 초고강도 강재의 강도 향상 메커니즘은 기지 내 탄소함량의 증가와 급냉을 통한 마르텐사이트 조직 형성으로 간략히 요약될 수 있다 [3,4]. 그러나, 이와 같은 강도 향상 메커니즘은 기지 내 높은 iron carbide의 석출 분율과 전위밀도 및 잔류응력의 현저한 증가를 초래하여 강재의 내식성 및 수소취화 저항성을 악화시킬 수 있다 [3,5,6]. 특히, 급냉을 통해 형성된 마르텐사이트의 경우, 내부 전위밀도 및 잔류응력이 매우 높은 수준으로, 표면에서 발생하는 전기화학적 부식반응을 통한 미량의 수소원자 유입 (equation (1)-(3))에도 불구하고 입계파단과 같은 취성파괴현상의 발생이 보고되고 있다 [7-9].

[†]Corresponding author: sjkim56@scnu.ac.kr

박진성: 박사과정, 윤덕빈: 학사과정, 성환구: 연구원, 김성진: 교수





따라서, 고온 열처리 및 제조과정 중 유입될 수 있는 확산성 수소 제거 및 수냉 후 형성되는 마르텐사이트 조직의 적절한 인성 확보를 목적으로 A₁ 온도 이하에서 템퍼링을 추가적으로 수행하고 있으나, 이는 오히려 기지 내 일정량의 iron carbide 석출을 초래하여 강재 표면의 부식반응을 촉진하게 된다 [4]. 물론, 강재의 내식성 및 수소취화특성 개선을 위해 다양한 표면처리 기술 개발에 대한 연구 [10,11] 또한 이루어지고 있으나, 장기적으로 부식환경에 노출되는 상황 내 강재 자체의 특성 개선에 대한 연구가 선행되어야 할 것이다.

일반적으로, 마르텐사이트계 강재를 대상으로 템퍼링 시, 템퍼링 온도에 따라 석출되는 iron carbide는 대표적으로 준안정적 철이 상인 epsilon carbide (Fe_{2.4}C)와 안정상인 시멘타이트 (Fe₃C)로 구분될 수 있는데 [12,13], 이들은 기지조직 대비 전기화학적 전위가 높아 음극으로 작용하며 기지의 양극용해를 촉진할 수 있다 [4]. 하지만, 이들의 종류, 형태, 크기, 분포 등에 따라 부식거동과 수소환원 및 내부 확산/트랩 거동은 상이할 수 있다. 특히, 상이한 종류 및 형태의 iron carbide가 강재의 장기 부식거동과 수소트랩거동에 미치는 영향은 적지 않을 것으로 예상되는데 반해 초고강도급 강재를 대상으로 보고된 연구결과는 매우 부족하며 관련 메커니즘 또한 불명확한 실정이다. 따라서, 본 연구는 상이한 템퍼링 온도를 통해 석출되는 iron carbide가 강재의 부식 및 수소확산거동에 미치는 영향에 대해 분석하고자 하였다. 아울러, 고온 승온이 수반되는 TDS (Thermal desorption spectroscopy) 분석을 배제하고 80 °C 이하의 저온에서 수행되는 전기화학적 수소투과실험을 토대로 수소원자의 확산/트랩거동을 이해하고자 실험을 설계하여 수소 결합에너지를 정량 도출하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 미세조직 분석

본 연구를 위한 소재는 1.8 GPa 급 이상의 인장강도를 갖는 초고강도급 강재로 0.4 ~ 0.5 wt% C, 1 ~ 1.3 wt% Mn, 0.2 ~ 0.3 wt% Si를 주성분으로 함유하고 있다. 시편 제작을 위해 강재는 1200 °C에서 2시간 동안 유지 후 고온 및 저온에서 2 mm 두께까지 압연하였다. 제작된 시편은 초고강도급 강도 확보를 위해 930 °C에서 7분간 유지 후 수냉하였고, 이후 석출 iron carbide의 종류 및 형태에 차이를 두기 위해 200 °C (200T) 및 300 °C (300T)의 온도에서 각각 45분간 템퍼링을 수행하였다.

열처리 후 미세조직 관찰을 위해 SiC Paper #2400까지 순차적으로 연마한 후 1 μm까지 미세 연마를 수행하였으며 5% nital (5 mL HNO₃ + 95 mL ethanol) 용액 내에서 약 3초 간의 화학적 에칭을 하였다. 이후 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 후방산란전자 회절분석기(Electron back scatter diffraction, EBSD)를 활용하여 미세조직을 관찰하였으며, 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM)을 통한 미세조직 내 미세 석출물 관찰을 수행하였다. EBSD 분석의 경우, 20 kV의 가속전압, 1 nA의 빔 전류, 50 nm의 측정 간격의 조건을 바탕으로 수행되었다.

2.2 전기화학적 부식 거동 분석 및 무게감량 측정

전기화학적 부식거동 분석을 위해 작업전극(Working electrode, WE), 기준전극(Reference electrode, RE) 및 상대전극(Counter electrode, CE)을 이용한 3전극의 부식실험용 flat-type의 유리 셀을 사용하였고 상대전극 및 기준전극으로 각각 Pt mesh 및 포화 감홍 전극(Saturated calomel electrode, SCE)이 사용되었다. 전기화학적 분극 실험의 경우, 선형분극저항(Linear polarization resistance, LPR) 및 임피던스(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 실험이 수행되었으며 3.5% NaCl 용액 내에서 168 시간의 침지 기간 동안 각각의 실험이 진행되었다. 선형분극저항 실험의 경우, 개방회로전위(Open circuit potential, OCP) 대비 -20 mV에서 +20 mV까지의 전위구간을 0.2 mV/s의 전위상승속도로 수행하였으며 용액 내 침지 후 3, 48, 144 시간에서 측정을 진행하였다. 획득된 실험 데이터는 Wagner-Traud (equation (4) [14]) 및 Stern-Geary (equation (5) [15]) 이론을 기반으로 curve-fitting이 수행되었고, 이후 부식전류밀도(i_{corr})를 도출하였다.

$$i = i_{corr} \exp \left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} - \frac{-2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \quad (4)$$

여기서 i , i_{corr} , E , E_{corr} , β_a 및 β_c 는 각각 측정된 전류밀도 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 부식 전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 측정된 전위(V), 부식 전위(V), 양극 산화반응에 대한 Tafel 기울기(V/decade), 음극 환원반응에 대한 Tafel 기울기(V/decade)를 나타낸다.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \times R_p \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

여기서 R_p 는 분극저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)을 나타낸다.

임피던스 실험의 경우 OCP 대비 ± 10 mV 범위의 전위를 교류로 인가하며, 100 k ~ 10 MHz 주파수 범위 내에서 측정되었다. 실험을 통해 획득한 Nyquist plot은 등가회로를 바탕으로 피팅하여 용액저항(R_s), 부식생성물/

소지금속 계면의 커패시터(Q_{dl}), 부식생성물/소지금속 계면의 전하이동 저항(R_{ct}) 등 일련의 부식인자 값들을 정량적으로 도출하였다.

이후 200T 및 300T 시편 간 갈바닉 전류 측정을 위해 Zero resistance ammeter (ZRA)를 이용하여 용액 노출 3 시간 후부터 1800 초 동안 시편 간 흐르는 전류 밀도를 측정하였다. 전기화학실험의 경우, 재현성 확보를 위해 3번의 반복실험이 수행되었으며 그 중 대표성이 있는 데이터를 제시하였다. 추가적으로, 시편 별 침지 후 무게감량을 측정하기 위해 3.5% NaCl 용액 내에서 1, 3 및 7일 간 침지 후 부식된 시편을 꺼내어 에탄올에서 초음파 세척을 진행한 후 시편 별 감소된 무게를 측정하였다.

2.3 전기화학적 수소투과거동 분석

Iron carbide ($Fe_{24}C$)가 수소확산/트랩 거동에 미치는 효과 분석을 위해 ISO 17081 [16]에 입각한 전기화학적 수소투과실험을 수행하였다. Fig. 1은 전기화학적 수소투과실험을 위해 사용한 셀의 간략한 모식도를 나타낸다.

우선, 기지조직 내 석출되는 $Fe_{24}C$ 의 분율 증가를 위해 급냉 후 200 °C에서 30 (30 m T), 45 (45 m T) 및 60 (60 m T)분 동안 템퍼링을 진행한 시편을 추가 제작하였다. 각각의 템퍼링, 과정에서 시편 내 $Fe_{24}C$ 의 분율 변화를 제외한 다른 금속학적 변수의 차이 유무 (전위 밀도 및 잔류응력)를 분석하기 위해 EBSD의 KAM (Kernel average misorientation)을 활용하였다.

준비된 시편들을 대상으로 #2000까지 연마한 후 에탄올로 세척하였고 시편의 수소검출부 면에 대략 100 nm 두께의 팔라듐 층을 전기도금 방식으로 형성시켰다. 수소주입 전, 검출부에 탈기된 0.1 M NaOH 용액을 주입하고 산화전위(0.27 V_{SCE})를 인가하였다. 수소주입 전 검출부에서 측정되는 배경전류가 0.1 $\mu A/cm^2$ 수준에 도달하면, 수소주입부에 3.5% NaCl + 0.3% NH_4SCN 용액을 주입하고 음극전류(-1 mA/cm^2)를 인가하여 수소주입을 진행하였고, 측정되는 투과전류가 정상상태에 도달할 때까지 지속되었다. 획득한 투과전류 데이터를 바탕으로 아래의 equation (6) [3,16]을 이용하여 수소확산계수를 도출하였다.

$$D_{app} = \frac{15.3 \cdot t_{bt}}{L^2} \quad (6)$$

여기서, D_{app} , L 및 t_{bt} 는 각각 수소확산계수, 시편두께 및 수소투과전류가 배경전류로부터 선형적으로 상승하는 구간에 외삽하였을 때의 시간을 의미한다.

25, 50 및 80 °C의 온도 구간에서 수소투과실험을 각각 수행하였고 도출된 확산변수 값들을 토대로 수소 결

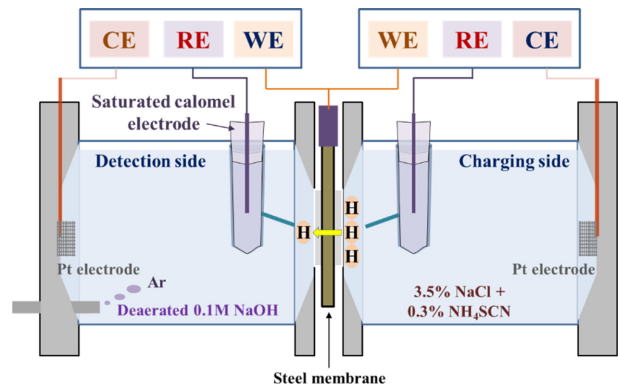


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical hydrogen permeation equipment

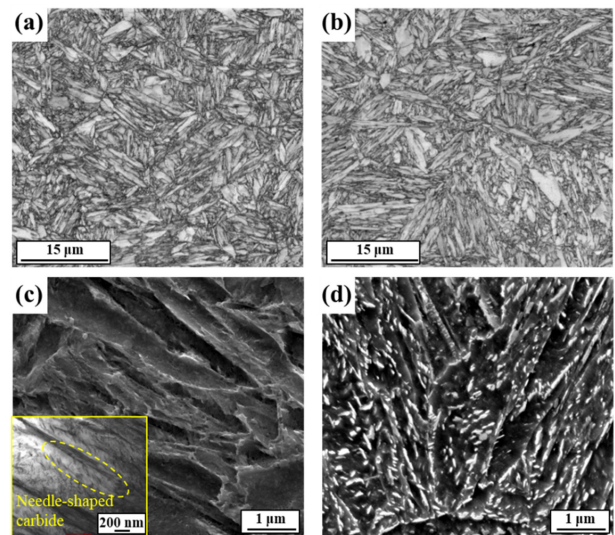


Fig. 2. Microstructure observation of the samples using FE-SEM and TEM: (a,c) 200T and (b,d) 300T

합에너지(E_b)를 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

Fig. 2은 FE-SEM 및 EBSD를 활용하여 분석한 200T 및 300T 시편의 미세조직을 나타낸다. Fig. 2a, Fig. 2b에서 보이는 바와 같이, 두 시편 모두 기본적으로 래스 타입의 템퍼드 마르텐사이트 조직을 형성하고 있으며, 300T 시편은 FE-SEM 수준에서 관찰이 가능한 크기의 탄화물이 석출된 형상(Fig. 2d)을 나타낸 반면, 200T 시편의 경우, 300T와 달리 기지조직을 제외하고 거시적 관찰이 가능한 추가 석출물은 관찰되지 않았다(Fig. 2c). 선행연구 [17-19]에 따르면, 급냉 후 템퍼링이 수반된

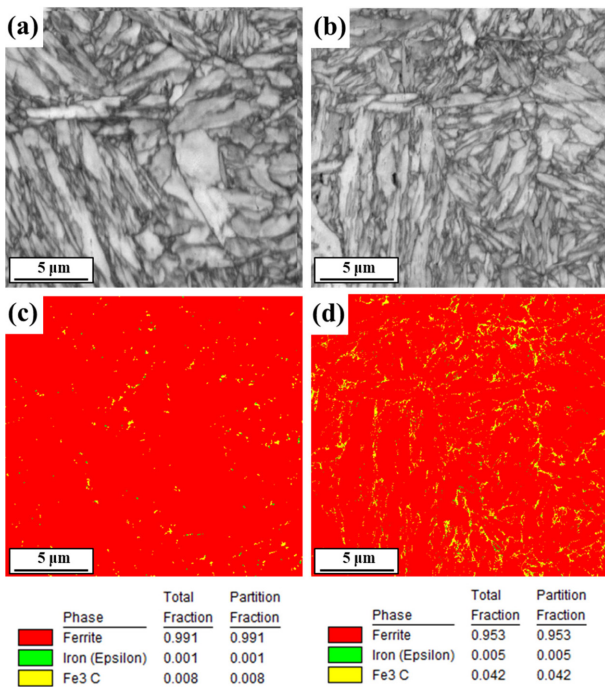


Fig. 3. EBSD image quality map (a,b) and phase fraction map (c,d) of the samples: (a,c) 200T and (c,d) 300T

고강도급 저탄소 강재는 미세조직 내 iron carbide 석출이 용이하며 템퍼링 온도에 따라 상이한 종류의 iron carbide (시멘타이트 (Fe_3C) 및 ϵ -carbide ($\text{Fe}_{2.4}\text{C}$))가 석출된다고 보고되었다. 200°C 이상의 템퍼링 온도에서 석출되는 Fe_3C 의 경우 [18], 상대적으로 조대한 크기로 형성되어 FE-SEM을 통한 관찰이 용이하지만, 200°C 이하의 템퍼링 온도의 경우, 수십 nm 수준의 미세 침상형의 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ [19,20]가 형성되기에 FE-SEM을 통한 관찰이 제한적이다. TEM 분석 결과 (Fig. 2c), 100 nm 이하 수준의 침상형 $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$ 가 석출되어 있었으며 주로 래스 계면에 분포하는 형상을 나타내었다.

또한, Fig. 3의 EBSD phase fraction map 결과에서 보이는 바와 같이, 300T 시편의 경우 대략 4.2% 수준의 상대적 높은 분율의 Fe_3C 가 전반적인 영역에 걸쳐 검출된 반면 200T는 1% 이하의 Fe_3C 가 주로 결정립계에서 검출되었다. 반면, 200T 시편에서 검출된 Fe_3C 는 낮은 템퍼링 온도 및 CI (Confidence index) 값이 낮은 결정립계 부근에 국한된 검출로 인하여 실제 Fe_3C 의 분율로 판단하기에는 제한적이다. 그럼에도 불구하고 미량의 Fe_3C 검출이 반복되었는데, 이는 고온에서 유지 시 층

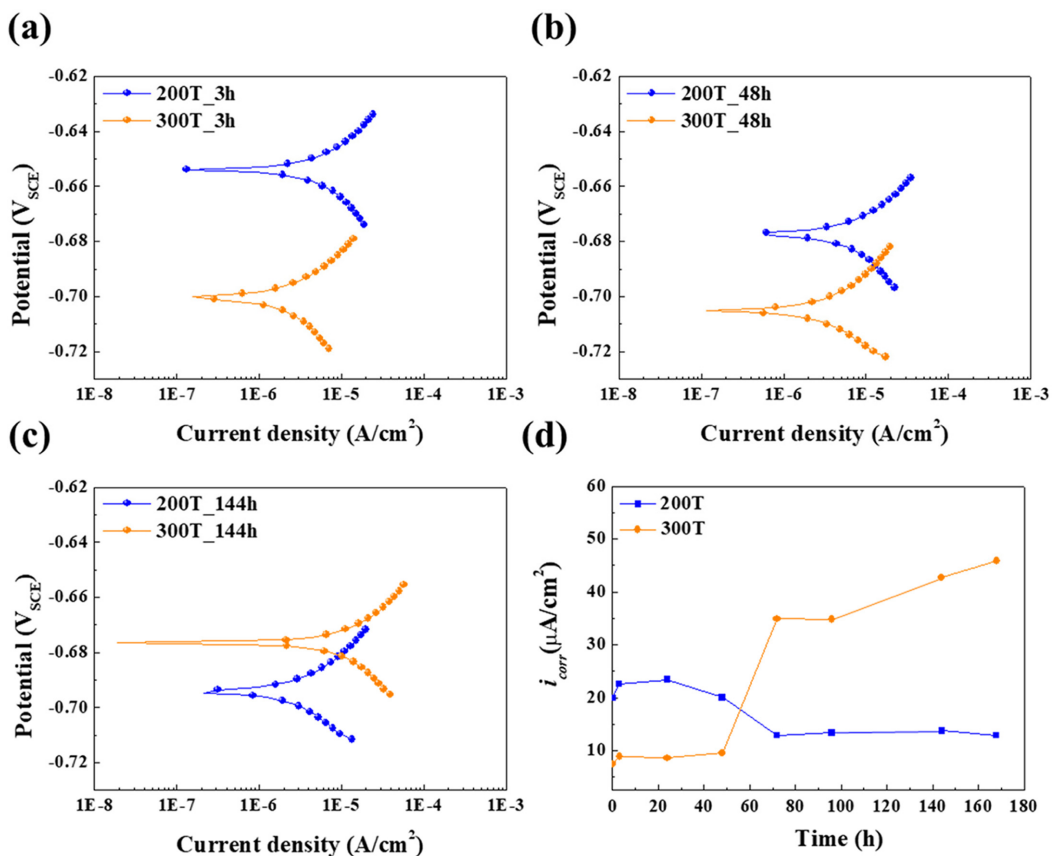


Fig. 4. (a-c) Linear polarization resistance curves of the samples, evaluated in a 3.5% NaCl solution: (a) 3 h, (b) 48 h, and (c) 144 h, and (d) change in corrosion current densities with immersion times

분한 고용이 이루어지지 않고 미량 잔존한 미고용 시멘타이트로 추측될 수 있다. 그러나, 이와 같은 미고용 시멘타이트는 그 분율이 매우 적어 전체적인 실험결과에 미치는 영향은 무시할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2 전기화학적 부식 거동 분석

Fig. 4 및 Table 1은 3.5% NaCl 용액 조건에서 침지

3, 48, 144 시간에 측정된 선형분극저항 실험과 시간에 따른 i_{corr} 결과를 나타낸다. 침지 초기 시점 (3 시간)의 경우, 200T 시편의 부식전류밀도는 300T 시편 대비 상대적으로 높게 측정되었다. 반면, 침지 시간이 경과함에 따라 300T 시편의 부식전류밀도는 200T 대비 더 낮게 측정되었다.

임피던스 분광법 실험 (Fig. 5 및 Table 2) 결과에서

Table 1. Various corrosion parameters obtained by curve-fitting to LPR data

Time	200T				300T			
	E_{corr} (V _{SCE})	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V _{SCE})	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	i_{corr} (A/cm ²)
0 h	-0.656	0.08	0.12	1.99×10^{-5}	-0.680	0.06	0.12	7.4×10^{-6}
3 h	-0.654	0.08	0.12	2.25×10^{-5}	-0.701	0.06	0.12	8.87×10^{-6}
24 h	-0.667	0.07	0.12	2.34×10^{-5}	-0.702	0.05	0.12	8.63×10^{-6}
48 h	-0.677	0.05	0.12	2.01×10^{-5}	-0.705	0.06	0.06	9.55×10^{-6}
72 h	-0.683	0.06	0.12	1.29×10^{-5}	-0.677	0.07	0.12	3.49×10^{-5}
96 h	-0.683	0.06	0.12	1.34×10^{-5}	-0.677	0.06	0.12	3.48×10^{-5}
144 h	-0.694	0.07	0.12	1.37×10^{-5}	-0.677	0.07	0.12	4.27×10^{-5}
168 h	-0.701	0.07	0.12	1.28×10^{-5}	-0.675	0.06	0.12	4.58×10^{-5}

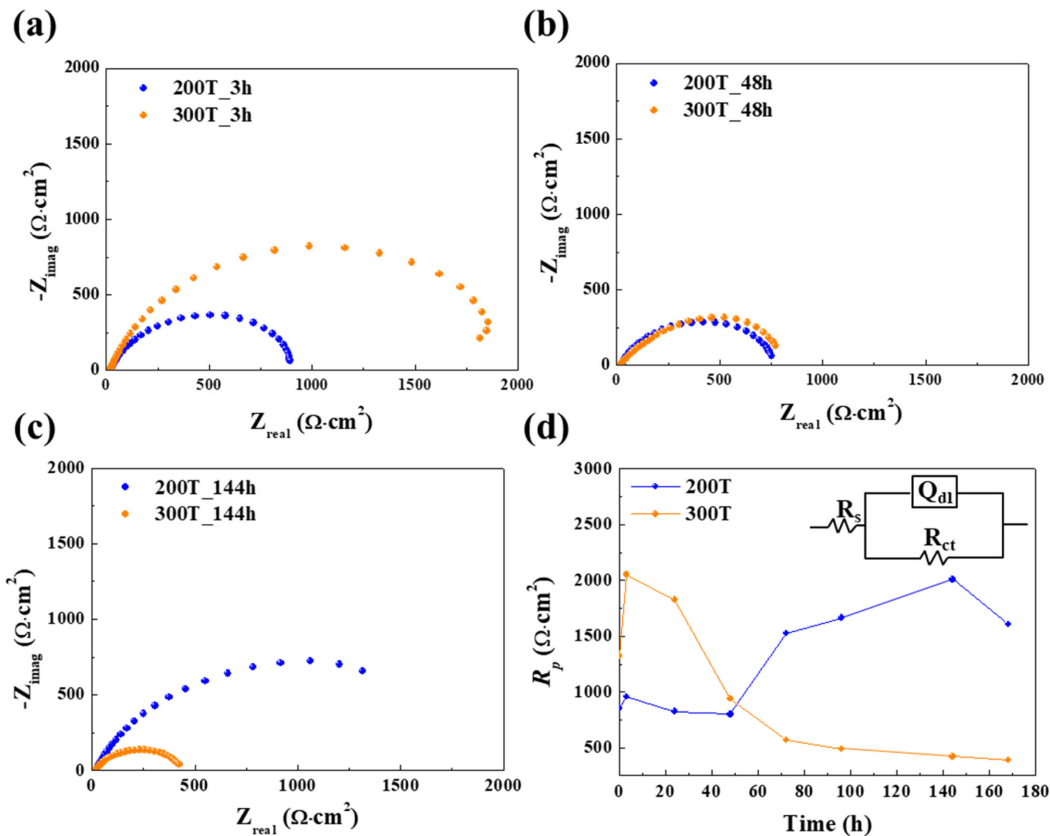


Fig. 5. (a-c) EIS Nyquist curves of the samples, evaluated in a 3.5% NaCl solution: (a) 3 h, (b) 48 h, and (c) 144 h, and (d) change in polarization resistance with immersion times

Table 2. Various corrosion parameters obtained by curve-fitting to EIS Nyquist plot

Time	200T				300T			
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	n	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	n	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0 h	20.1	6.94×10^{-4}	0.866	855.3	18.5	1.54×10^{-3}	0.858	1324
3 h	20.4	8.61×10^{-4}	0.826	955.3	19.9	7.87×10^{-4}	0.861	2050
24 h	21.1	1.23×10^{-3}	0.807	825.6	20.5	1.08×10^{-3}	0.845	1826
48 h	20.3	1.53×10^{-3}	0.705	800.1	18.9	1.16×10^{-3}	0.784	940.4
72 h	21.4	2.28×10^{-3}	0.813	1324	19.6	1.58×10^{-3}	0.725	570.7
96 h	21.1	2.62×10^{-3}	0.797	1665	19.9	1.71×10^{-3}	0.726	487.2
144 h	20.6	2.96×10^{-3}	0.784	2008	19.8	2.29×10^{-3}	0.737	421.7
168 h	20.6	3.18×10^{-3}	0.777	1606	20.2	2.50×10^{-3}	0.744	390.5

도 이와 상응하는 결과가 도출되는데, 초기 시점의 분극저항은 200T 대비 300T가 높은 반면, 침지 후기 시점의 분극저항은 200T에서 높게 측정되었다. 선행연구에 따르면, 일반적으로 마르텐사이트 강재의 경우 미세조직 내 전위밀도 및 잔류응력이 높을수록 초기 양극용해 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$)에 대한 구동력이 높아 부식 개시에 대한 민감도가 상대적 높은 것으로 보고되고 있다 [21,22]. 고온 열처리 후 급냉 시 전단변태에 의해 야기된 높은 잔류응력 및 전위밀도 형성수준은 템퍼링 과정을 통해 일부 해소될 수 있는데, 300T 시편 대비 200T 시편의 경우 해소되는 정도가 상대적으로 낮아, 침지 초기 시점에 측정되는 부식전류밀도가 다소 높고 분극저항이 낮은 것으로 사료된다. 하지만, 용액 노출 기간이 장기화됨에 따라 나타나는 부식거동은, 내부 잔류응력 수준 대비 iron carbide의 종류 및 형상에 크게 의존하는 것으로 판단되었다. 전기화학적 관점에서, 음극역할을 수행하는 iron carbide는 인근 기지영역과 갈바닉쌍 형성을 통해 기지금속의 양극용해속도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다 [3,23]. 선행연구에 따르면 [24], 조대한 크기의 Fe_3C 가 석출된 경우, 갈바닉 효과에 의한 다량의 양극용해가 유발되며 표면에 두꺼운 부식생성물이 형성되지만 그 안정도가 낮고 쉽게 탈락되어 소지금속에 대한 보호기능이 제한적인 것으로 보고된 바 있다. 이와 관련하여, S. Nešić *et al.* [25]은 부식생성물의 보호효과는 생성물층의 두께 대비 금속 계면과의 정합도 및 기공 수준 등에 크게 의존한다고 보고하였으며, D. A. López *et al.* [26]은 iron carbide의 크기 및 형상이 부식생성물의 정합도 및 치밀도에 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 이와 관련하여, depression parameter인 n ($0 < n < 1$)은 equation (7)를 통해 depression angle (α)로도 도출될 수 있는데, 표면 부식생성물 특성 측면에서, α 의 증가는 표면조도 증가 및 다공성 층 형성과 같은 부식

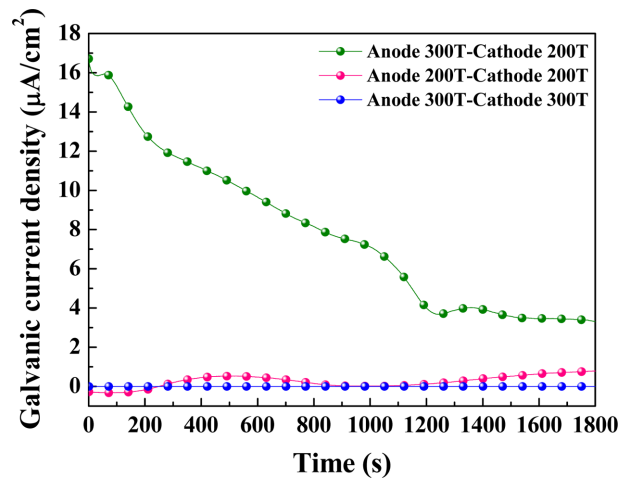


Fig. 6. Galvanic current densities between the tested samples after immersion in a 3.5% NaCl solution for 3 h

생성물 층의 불균일도 증가를 의미하는 것으로 보고되고 있다 [27,28].

$$\alpha = \frac{2(1-n)}{\pi} \tag{7}$$

평균적으로 200T의 α (0.1293)가 300T (0.1369) 대비 상대적 낮은 수준으로 도출되어 장기적 측면에서 200T 시편이 보다 균일한 표면 부식생성물 특성을 나타낼 것으로 판단되었다. 이를 토대로 침지 장기화에 따른 300T의 상대적으로 낮은 내식성은 조대한 크기의 Fe_3C 에 의한 부식생성물의 낮은 안정도 및 정합도에 기인한 결과로 해석할 수 있을 것이다.

이에 대한 검증을 위해, 200T와 300T 시편을 대상으로 침지 3 시간 후 시편 간에 흐르는 갈바닉 전류를 측정하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험 결과, 매우 미량의 갈바닉 전류($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하)가 흐르는 200T-

200T 및 300T-300T 시편(동일 조건의 시편)들의 조건과 달리 200T-300T 시편 간 갈바닉 전류는 $4 \sim 16 \mu A/cm^2$ 수준으로 상대적으로 높게 측정되었고 시간이 경과함에 따라 표면 부식생성물 형성에 의해 갈바닉 전류가 감소하는 경향을 보였으며 300T 시편이 양극 역할을 수행하는 것으로 측정되었다.

무게감량 측정 결과(Fig. 7) 또한, 침지 초기 상대적으로 낮은 300T의 무게감량은 침지 장기화에 따라 200T 대비 다소 높은 수준으로 측정되었다. 7일간 3.5% NaCl

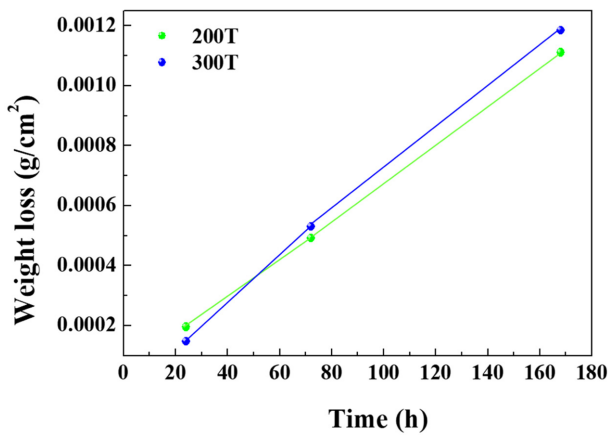


Fig. 7. Weight loss measurement of the samples in a 3.5% NaCl solution for 168 h

용액 내 침지 후 관찰한 시편 별 단면 형상 관찰 결과 (Fig. 8), 얇고 균일한 형상의 200T 시편의 경우와 달리, 300T 시편 표면의 부식생성물은 상대적으로 두껍고 불균일하며 matrix가 국부적으로 손상된 형태를 나타내었다. 본 결과들을 바탕으로, 장기침지 조건에서의 부식거동은 시편 내 잔류응력 수준 대비 석출 iron carbide의 조건에 따라 크게 좌우되는 것으로 판단되며, 우수한 내식성 확보를 위한 미세조직 내 석출물 형성 조건은 조대한 크기의 Fe_3C 대비 미세한 크기의 $Fe_{24}C$ 석출이 장기적 부식 거동 측면에서 보다 바람직한 것으로 사료되었다.

3.3 $Fe_{24}C$ 수준에 따른 전기화학적 수소투과거동 분석

앞서 언급된 부식거동 분석결과에서, Fe_3C 대비 장기 내식성에 상대적으로 긍정적 효과를 나타냈던 $Fe_{24}C$ 가 수소확산거동에 미치는 영향을 분석하기 위해 전기화학적 수소투과실험을 수행하였다. 우선, $Fe_{24}C$ 만의 영향을 분석하기 앞서 $Fe_{24}C$ 분율 차이를 제외한 내부 전위밀도 및 잔류응력 등의 다른 변수 효과를 최소화하기 위해 동일한 템퍼링 온도 ($200^\circ C$)에서 30, 45 및 60분이라는 미량의 시간적 차이만을 두고 템퍼링을 수행하였다. 이후, 상이한 시간의 템퍼링이 수행된 시편을 대상으로 EBSD의 KAM 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 30m T 및 45m T 시편의 경우, 유사한

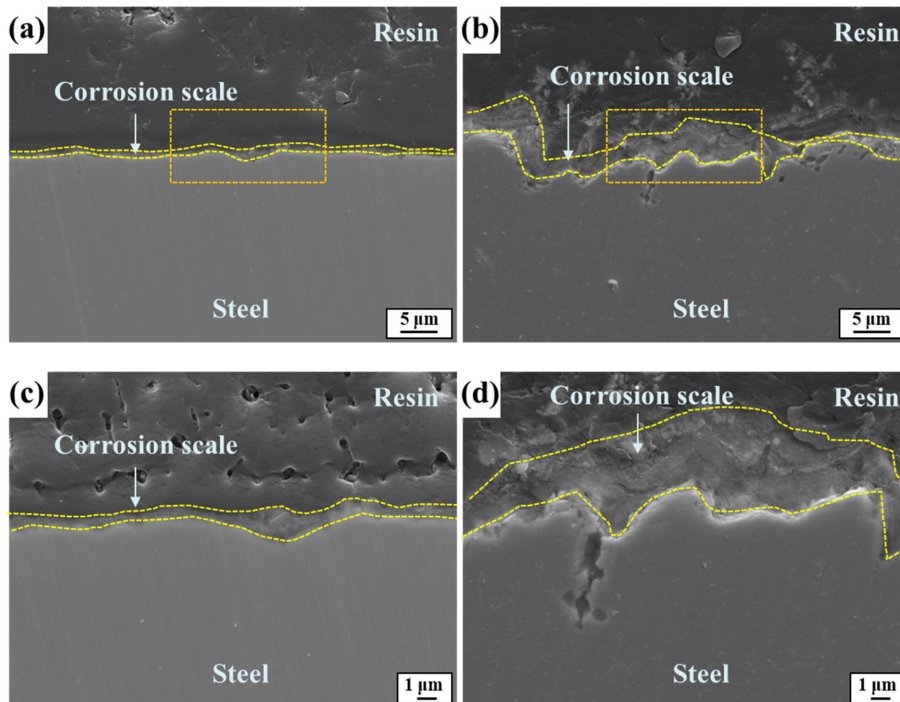


Fig. 8. (a,b) Cross-sectional images of the samples, which was immersed in a 3.5% NaCl solution for 168 h: (a) 200T and (b) 300T, and (c,d) magnified images of (a) and (b), respectively

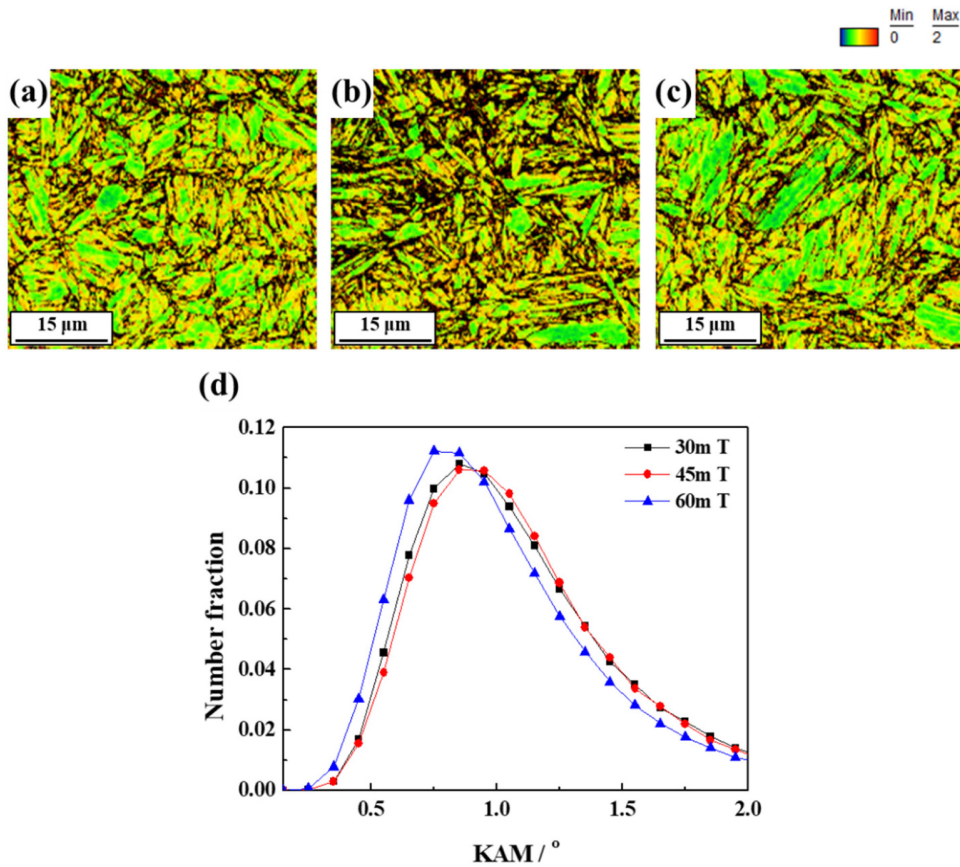


Fig. 9. (a-c) EBSD KAM map and (d) misorientation frequency distribution of the samples, which were tempered at 200 °C for three difference times: (a-c) 30m T, 45m T, and 60m T, respectively

방위차 각도 (Misorientation angle) 분포를 보인 반면 60m T 시편은 상대적으로 보다 낮은 각도에서 intensity가 집중된 형태를 나타냈다. 이는, 60분 정도의 템퍼링 시간은 내부 잔류응력 및 전위밀도가, 다른 템퍼링 시간 (30분과 45분) 대비 유의한 차이로 감소될 수 있는 것으로 해석될 수 있으며, 30분 및 45분 수준의 템퍼링 시간 조건의 경우, 내부 잔류응력 수준은 유사하며 Fe_{2.4}C의 분율만이 상이할 것으로 판단되었다.

Fig. 10는 상이한 온도에서 수행된 30m T 및 45m T 시편의 두께가 고려된 t_{bt} (τ_{bt}) 및 D_{app} 를 나타낸다. 전체적으로, D_{app} 는 Fe_{2.4}C의 분율이 상대적으로 높을 것으로 판단되는 45m T 시편이 30m T 시편 대비 낮고 τ_{bt} 가 상대적으로 길게 측정되었다. 이는 Fe_{2.4}C의 수소원자 트랩에 의한 결과로 예상할 수 있으며 수소 유입 시 수소 확산에 대한 지연효과가 존재하는 것으로 사료되었다. 선행연구에서도 이와 유사한 맥락에서 논의가 이루어진 바 있으나 [29,30], Fe_{2.4}C의 수소결합에너지가 극히 낮은 수준으로 강 내 트랩효과가 아주 낮은 것으로 제시된 연구결과 [31] 또한 존재하여, 학술적 측면에서 불명확한 부분이 여전히 존재하고 있다. 이에 따라, Fe_{2.4}C의

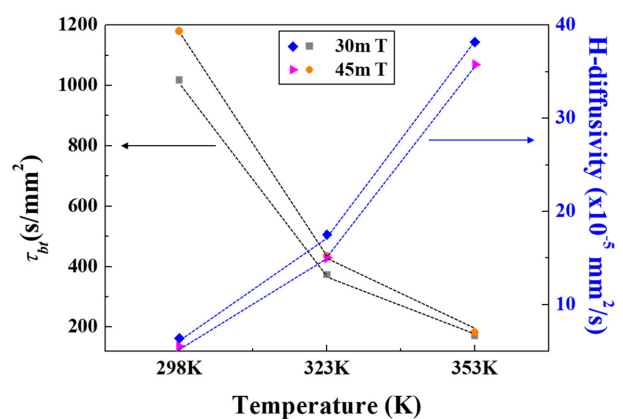


Fig. 10. Break-through $\tau(\tau_{bt})$ and diffusion coefficient of hydrogen of the samples, which tempered at different temperatures

수소원자 결합에너지를 정량적으로 도출하고자 50 및 80 °C의 온도조건에서 실험을 수행하여 각각의 온도에서 도출된 확산계수를 바탕으로 수소원자 결합에너지를 도출하였다. 전기화학적 투과실험결과를 토대로 수소원자 결합에너지 도출에 대한 이론적 논의(equation (8)-

(11))는 아래와 같이 간략히 요약될 수 있다 [32-34].

우선, 온도 별 수소원자의 트랩에 대한 고려가 없는 순수한 격자 내 수소확산계수는 아래의 equation (8) [32]을 통해 도출될 수 있다.

$$D_L = 7.23 \times 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-5.69 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (8)$$

여기서 D_L , R 및 T 는 순수한 격자 내 수소확산계수, 기체상수, 및 온도를 의미한다.

한편, 실험적으로 얻어진 D_{app} 는 수소원자의 격자 확산과 함께 트랩이 고려된 확산계수라는 개념을 바탕으로, 각 온도에서 측정된 D_{app} 와 D_L 간 관계 (equation (9) [33])를 통해 각 온도에 대한 트랩 변수 값 (α) 이 도출될 수 있다.

$$D_L = D_{app}(1 + \alpha) \quad (9)$$

이후, 수소원자의 결합에너지 (E_B)는 시편 별 $Fe_{24}C$ 의 분율만이 상이하다는 조건 하에 (30m T 및 45m T 시편), 각각의 확산계수를 equation (10) 및 (11) [33,34]에 대입하여 도출할 수 있다.

$$\frac{D_L}{D_{app_45mT}} - \frac{D_L}{D_{app_30mT}} = \Delta\alpha \quad (10)$$

$$\frac{\Delta\alpha_{T_2}}{\Delta\alpha_{T_1}} = \exp\left(\frac{E_B(T_2^{-1} - T_1^{-1})}{R}\right) \quad (11)$$

여기서 $\Delta\alpha_{T_1}$ 및 $\Delta\alpha_{T_2}$ 는 상이한 온도(T_1 및 T_2)에서 각각 획득한 수소 트랩변수의 변화량을 의미한다.

Table 3은 각각의 온도 구간에서 도출된 수소확산계수 및 수소원자 결합에너지를 나타낸다. 상온으로부터 80 °C까지의 평균적 결합에너지는 대략 38.73 kJ/mol로 도출되었다. 일반적으로 소재 내부 수소 트랩은 수소원자와의 결합에너지 수준에 따라 가역트랩 및 비가역트랩으로 구분되는데, 본 연구 결과에서 측정된 $Fe_{24}C$ 의 결합에너지 수준은 선행문헌 [29,30]에 보고된 결합에너지인 65 kJ/mol 대비 낮은 수준으로 도출되었다. 하지만, 이는 고온 승온을 통한 수소방출 방식(TDS)과 전기

화학적 투과방식 간 실험방식의 차이에서 비롯되었을 것으로 추측된다. 그림에도 불구하고 측정된 $Fe_{24}C$ 의 결합에너지는 일반적으로 가역 트랩으로 간주되는 수준 (α/Fe_3C 계면 (11-18 kJ/mol) [35], 전위 (20-30 kJ/mol) [35] 및 결정립계 (32 kJ/mol) [36]) 대비 상대적으로 높은 수준으로, 강재 내 수소확산속도를 지연시키는 효과에 기여할 것으로 판단되며, 결국 강재 내 위험한 결합영역으로의 확산지연을 통한 취성과파괴 저항성 향상의 가능성 또한 추측해 볼 수 있다. 수소주입 후 $10^{-5}/s$ 속도의 저변형률 인장시험(Slow strain rate tensile test, SSRT)을 수행한 선행연구 결과 [37]에 따르면 30m T 및 45m T 시편의 인위적 수소 미주입, 3분 및 10분 주입의 경우 두 시편 모두 10분 주입 시, 수소 미주입 조건 대비 연신율의 현저한 저하를 나타내었다. 반면, 3분 주입 시, 45m T 시편 대비 30m T 시편의 연신율 감소가 상대적으로 높게 측정되었다. 또한, 30m T 시편의 경우 취성파단 분율이 상대적으로 높게 나타났다. 따라서, $Fe_{24}C$ 의 경우, 석출 분율이 증가함에 따라 주로 수소유입 초기 시점에 위험지역으로의 수소확산 지연 및 향후 유발되는 수소유기 균열에 대한 저항성 향상 효과가 있는 것으로 판단할 수 있다. 이는, 중성 수용액 환

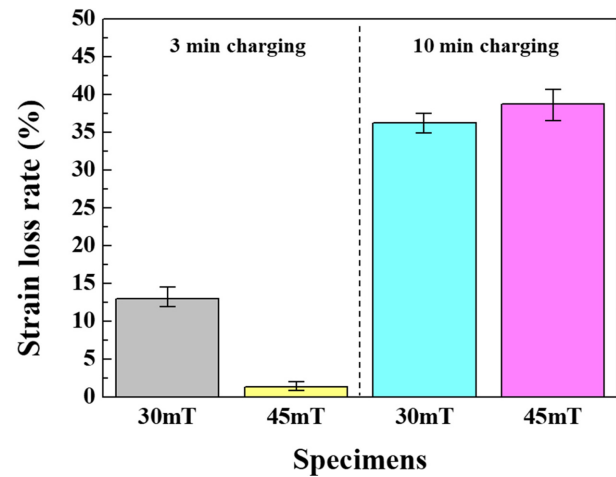


Fig. 11. Bar chart showing the strain loss rates (%) of pre-charged samples (30m T and 45m T) with charging current density of -1 mA/cm² for 3 and 10 min, respectively [37]

Table 3. Lattice diffusivity, apparent diffusivity, and trapping parameters of hydrogen, obtained by electrochemical permeation experiment conducted at three different temperatures

Sample	298K			323K			353K		
	D_{app} (m ² /s)	D_L (m ² /s)	α	D_{app} (m ² /s)	D_L (m ² /s)	α	D_{app} (m ² /s)	D_L (m ² /s)	α
30m T	6.42×10^{-11}	7.27×10^{-9}	112.3	1.72×10^{-10}	8.69×10^{-9}	48.7	3.82×10^{-10}	1.04×10^{-8}	26.1
45m T	5.54×10^{-11}		130.2	1.50×10^{-10}		57.1	3.58×10^{-10}		28.0

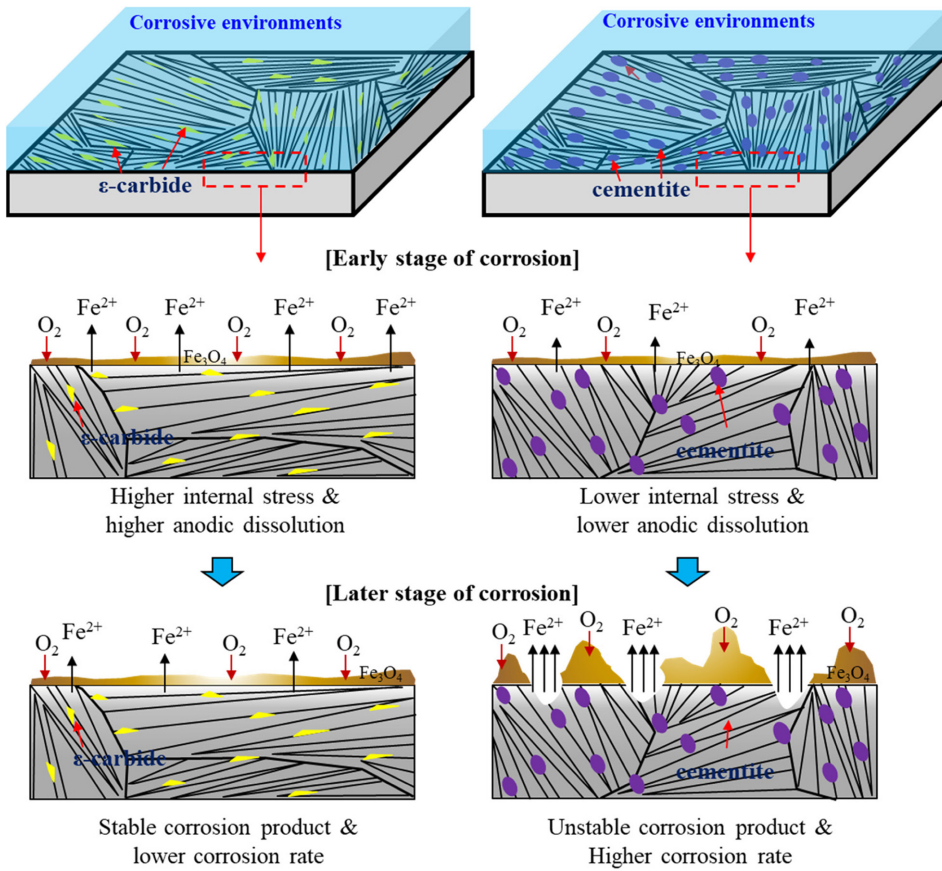


Fig. 12. Schematic diagram illustrating the proposed corrosion mechanism of the samples with $Fe_{24}C$ and Fe_3C , respectively

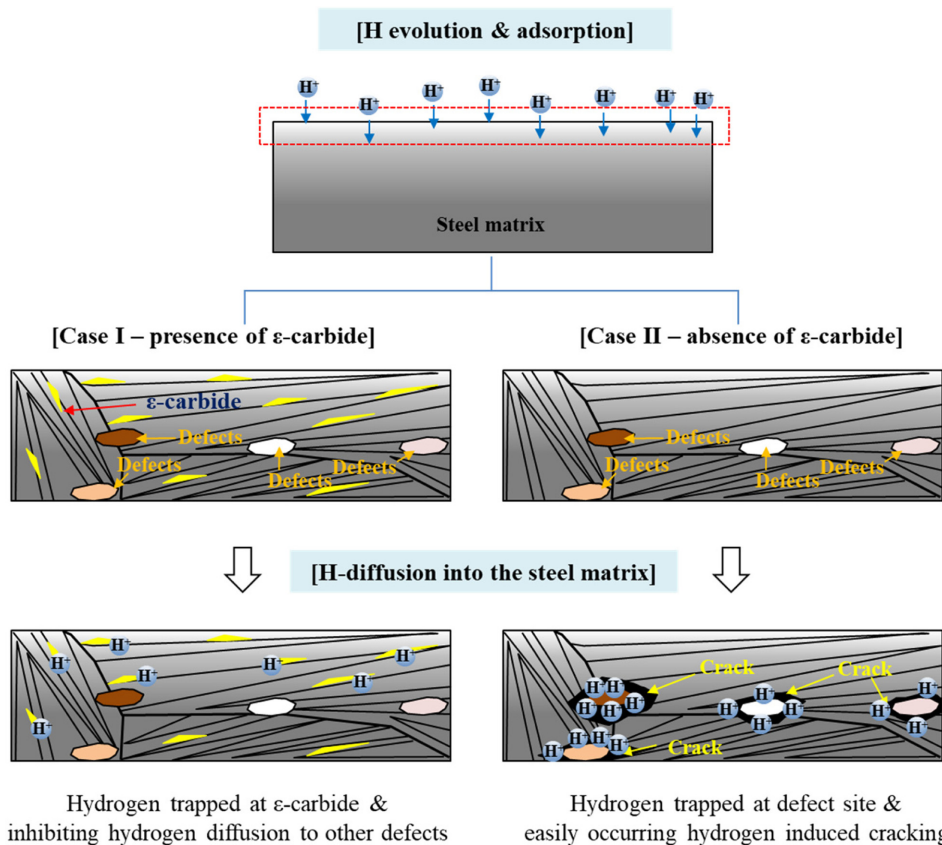


Fig. 13. Schematic diagram illustrating the proposed hydrogen diffusion/trapping mechanism of the samples with and without $Fe_{24}C$

경에 노출되어 부식 (수화반응)에 의해 미량의 수소원자가 유입될 수 있는 초고강도급 자동차용 강재를 대상으로, 내식성 및 수소취화저항성 향상을 위한 기술적 전략수립에 시사하는 바가 클 것으로 기대된다.

논의된 메커니즘에 대한 이해를 돕기 위해, Fig. 12 및 13에 $Fe_{24}C$ 와 Fe_3C 가 각각 석출된 시편에 대한 부식 메커니즘과 $Fe_{24}C$ 석출에 의한 수소확산지연 효과를 간략한 모식도로 나타내었다. Fig. 12에서 보이는 바와 같이, 침지 초반 상대적 내부 잔류응력 및 전위밀도 수준이 높은 200T는 강재의 양극용해반응이 빠르게 발생되지만 침지가 장기화됨에 따라, 상대적 조대한 크기의 탄화물(300T)이 존재하는 경우에 비해 부식생성물의 안정도가 높아 내식성이 높게 측정되었다. 또한, Fig. 13에서 보이는 바와 같이 미세한 크기의 $Fe_{24}C$ 석출은 수소유입 초기시점에서 강재 내 결합지역으로의 수소확산을 억제하여 취화 저항성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 다만, 본 연구는 200 °C와 300 °C의 템퍼링 온도 조건에 국한된 결과로, 템퍼링온도가 보다 높게 상승할 경우, 잔류응력과 전위밀도 감소와 조대 Fe_3C 의 형성/성장이 내식성과 수소취화저항성 각각에 미치는 효과가 상이할 수 있으므로 이에 대한 추가 검증이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

초고강도 강재의 급냉 후 템퍼링 시 석출되는 iron carbide의 종류 및 형상이 강재의 내식성 및 수소확산거동에 미치는 영향을 분석하기 위해 일련의 실험을 진행하였고 주요 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 열처리 후 형성된 미세조직은 래스 형태의 템퍼드 마르텐사이트 조직으로 구성되었으며 300T 시편은 상대적으로 조대한 크기의 Fe_3C 가 석출되었으며 200T 시편의 경우, 미세한 크기의 침상형 $Fe_{24}C$ 가 석출되었다.

2. 전기화학적 부식 실험 결과, 시편 별 부식거동은 용액 노출 초기 시점과 장기 시점에서 상이한 결과를 나타내었다. 초기 시점의 경우, 내부 잔류응력 및 전위밀도가 높은 200T 시편이 300T 시편 대비 높은 부식전류밀도 및 낮은 분극저항을 나타내었다. 반면, 침지 시점이 장기화됨에 따라, 200T 대비 300T 시편의 부식전류밀도가 높고 분극저항이 낮은 수준으로 측정되었다. 부식환경 내 장기 노출된 경우 iron carbide 형성 특성에 보다 크게 의존하는 것으로 해석된다.

3. $Fe_{24}C$ 분율차이에 따른 수소확산거동 분석 결과에서 $Fe_{24}C$ 는 수소확산속도를 지연시키는 효과를 보였으며 대략 38.73 kJ/mol의 수소원자 결합에너지를 나타내었다. 이는 결정립계 및 전위 등의 통상적인 가역 트랩

영역 대비 높은 수준으로, 잠재적 위험지역(균열개시영역)으로의 수소확산을 지연시키는 데에 기여할 것으로 사료되었다. 특히, SSRT 실험 결과에서, $Fe_{24}C$ 는 주로 미량의 수소유입 초기 시점에서 강재의 수소취화현상에 대한 높은 저항 효과를 나타내었다.

Acknowledgement

This work was supported by a research promotion program of SCNU.

References

1. S. Brauser, L. A. Pepke, G. Weber, and M. Rethmeier, Deformation behavior of spot-welded high strength steels for automotive application, *Materials Science Engineering: A*, **527**, 7099 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.091>
2. S. L. Gibbons, R. A. Abrahams, M. W. Vaughan, R. E. Barber, R. C. Harris, R. Arroyave, and I. Karaman, Microstructural refinement in an ultra-high strength martensitic steel via equal channel angular pressing, *Materials Science Engineering: A*, **725**, 57 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.086>
3. E. H. Hwang, H. G. Seong, and S. J. Kim, Effect of carbon contents on corrosion and hydrogen diffusion behaviors of ultra-strong steels for automotive applications, *Korean Journal of Metals and Materials*, **56**, 570 (2018). Doi: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2018.56.8.570>
4. J. S. Park, E. H. Hwang, M. J. Lee, and S. J. Kim, Effect of tempering condition on hydrogen diffusion behavior of martensitic high-strength steel, *Corrosion Science and Technology*, **17**, 242 (2018). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2018.17.5.242>
5. M. M. Islam, C. Zou, A. C. T. V. Duin, and S. Raman, Interaction of hydrogen with the iron and iron carbide interfaces: a ReaxFF molecular dynamics study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 761 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1039/c5cp06108c>
6. S. V. Brahimi, S. Yue, and K. R. Sriraman, Alloy and composition dependence of hydrogen embrittlement susceptibility in high-strength steel fasteners, *Philosophical Transactions A*, **375**, 2098 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0407>
7. S. Thomas, N. Ott, R. F. Schaller, J. A. Yuwono, P. Volovitch, G. Sundararajan, N. V. Medhekar, K. Ogle, J. R. Scully, and N. Birbilis, The effect of absorbed hydrogen

- on the dissolution of steel, *Heliyon*, **3**, e00209 (2017). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.-2016.e00209>
8. D. Rudomilova, T. Prošek, I. Traxler, J. Faderl, G. Luckeneder, G. S. Aichhorn, and A. Muhr, Critical assessment of the effect of atmospheric corrosion induced hydrogen on mechanical properties of advanced high strength steel, *Metals*, **11**, 44 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/met11010044>
 9. H. Xu, X. Xia, L. Hua, Y. Sun, and Y. Dai, Evaluation of hydrogen embrittlement susceptibility of temper embrittled 2.24Cr-1Mo steel by SSRT method, *Engineering Failure Analysis*, **19**, 43 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.08.008>
 10. W. S. Yang, J. W. Seo, and S. H. Ahn, A study on hydrogen embrittlement research on automotive steel sheets, *Corrosion Science and Technology*, **17**, 193 (2018). Doi: <http://dx.doi.org/10.14773/cst.2018.17.4.193>
 11. J. S. Park, H. J. Lee, and S. J. Kim, Electrochemical corrosion and hydrogen diffusion behaviors of Zn and Al coated hot-press forming steel sheets in chloride containing environments, *Korean Journal of Materials Research*, **28**, 286 (2018). Doi: <http://dx.doi.org-10.3740/MRSK.2018.28.5.286>
 12. S. A. J. Forsik, P. R. D. D. Castillo, Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys, 1st ed., pp. 2169 – 2181, Taylor & Francis (2016). Doi: <https://doi.org/10.1081/E-EISA-120052026>
 13. S. W. Thompson, A two-tilt analysis of electron diffraction patterns from transition-iron-carbide precipitates formed during tempering of 4340 steel, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, **5**, 367 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0302-0>
 14. C. Wagner and W. Traud, The original formulation of the mixed potential concept and the basis theory of corrosion of a pure metal, *Zeitschrift Für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, **44**, 391 (1938). Doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19380440702>
 15. M. Stren and A. L. Geary, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *Journal of Electrochemical Society*, **104**, 56 (1957). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2428496>
 16. ISO 17081, Method of Measurement of Hydrogen Permeation and Determination of Hydrogen Uptake and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, Switzerland: ISO Standard (2004).
 17. M. Hunkel, J. Dong, J. Epp, D. Kaiser, S. Dietrich, V. Schulze, A. Rajaei, B. Hallstedt, and C. Broeckmann, Comparative study of the tempering behaviors of different martensitic steels by mean of in-situ diffractometry and dilatometry, *Materials*, **13**, 5058 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma13225058>
 18. V. Massardier, M. Goune, D. Fabregue, A. Selouane, T. Douillard, and O. Bouaziz, Evolution of microstructure and strength during the ultra-fast tempering of Fe-Mn-C martensitic steels, *Journal of Materials Science*, **49**, 7782 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8489-4>
 19. J. Krawczyk, P. Bala, and J. Pacyna, The effect of carbide precipitate morphology on fracture toughness in low-tempered steels containing Ni, *Journal of Microscopy*, **237**, 411 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03275.x>.
 20. X. Zhu, W. Li, T. Y. Hsu, S. Zhou, L. Wang, and X. Jin, Improved resistance to hydrogen embrittlement in a high-strength steel by quenching-partitioning-tempering treatment, *Scripta Materialia*, **97**, 21 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.030>
 21. A. Nazarov, V. Vivier, F. Vucko, and D. Thierry, Effect of tensile stress on the passivity breakdown and repassivation of AISI 304 stainless steel: A scanning kelvin probe and scanning electrochemical microscopy study, *Journal of The Electrochemical Society*, **166**, C3207 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0251911jes>
 22. H. Miyamoto, M. Yuasa, M. Rifai, and H. Fujiwara, Corrosion behavior of severely deformed pure and single-phase materials, *Materials transaction*, **60**, 1243 (2019). Doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201935>
 23. D. Clover, B. Kinsella, B. Pejčić, and R. de Marco, The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steel, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 139 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-004-6207-7>
 24. J. S. Park, H. G. Seong, and S. J. Kim, Effect of heat treatment conditions on corrosion and hydrogen diffusion behaviors of ultra-strong steel used for automotive applications, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 267 (2019). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2020.19.2.100>
 25. S. Nešić, M. Nordsveen, R. Nyborg, and A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 2: a numerical experiment, *Corrosion*, **59**, 489 (2003). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3277579>
 26. D. A. López, W. H. Schreiner, S. R. de Sánchez, and S. N. Simison, The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers an XPS and SEM characterization, *Applied Surface Science*, **207**, 69 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(02\)01218-7](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(02)01218-7)

27. J. Flis, H. W. Pickering, and K. Osseo-Asare, Interpretation of impedance data for reinforcing steel in alkaline solution containing chlorides and acetates, *Electrochimica Acta*, **43**, 1921 (1998). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)10004-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10004-4)
28. S. B. Shin, S. J. Song, Y. W. Shin, J. G. Kim, B. J. Park, and Y. C. Suh, Effect of molybdenum on the corrosion of low alloy steels in synthetic seawater, *Materials Transactions*, **57**, 2116 (2016). Doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016222>
29. E. Serra, A. Perujo, and G. Benamati, Influence of traps on the deuterium behavior in the low activation martensitic steels F82H and Batman, *Journal of Nuclear Materials*, **245**, 108 (1997). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00021-4)
30. H. K. D. H. Bhadeshia, Prevention of hydrogen embrittlement in steels, *ISIJ International*, **56**, 24 (2016). Doi: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430>
31. B. D. Craig, On the elastic interaction of hydrogen with precipitates in lath martensite, *Acta Metallurgica*, **25**, 1027 (1977). Doi: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90131-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90131-6)
32. K. Kiuchi and R. B. McLellan, The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron, *Acta Metallurgica*, **31**, 961 (1983). Doi: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90192-X)
33. W. Y. Choo and J. Y. Lee, Hydrogen trapping phenomena in carbon steel, *Journal of Materials Science*, **17**, 1930 (1982). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00540409>
34. A. McNabb and P. K. Foster, A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels, *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, **277**, 618 (1963).
35. G. W. Hong and J. Y. Lee, The interaction of hydrogen and the cementite-ferrite interface in carbon steel, *Journal of Materials Science*, **18**, 271 (1983). Doi: <https://doi.org/10.1007/-BF00543835>
36. I. M. Bernstein, The effect of hydrogen on the deformation of iron, *Scripta Metallurgica*, **8**, 343 (1974). Doi: [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(74\)90136-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(74)90136-7)
37. S. J. Kim, E. H. Hwang, J. S. Park, S. M. Ryu, D. W. Yun, and H. G. Seong, Inhibiting hydrogen embrittlement in ultra-strong steels for automotive application by Ni-alloying, *npj Materials Degradation*, **3**, 12 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0074-5>