

Zn-Flash 코팅 처리가 전기아연도금 시 초고강도 강재의 수소 발생, 유입 및 취화 거동에 미치는 영향

방혜린¹ · 김상현² · 김성진^{1,†}

¹ 순천대학교 신소재공학과, 전라남도 순천시 중앙로 255

²(주)MEC, 전라남도 광양시 신금산단 5길

(2023년 8월 25일 접수, 2023년 9월 14일 수정, 2023년 9월 15일 채택)

Effects of Zn-Flash Coating on Hydrogen Evolution, Infusion, and Embrittlement of Advanced-High-Strength Steel During Electro-Galvanizing

Hye Rin Bang¹, Sang Heon Kim², and Sung Jin Kim^{1,†}

¹Department of Advanced Materials Science and Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea

²M.E.C. Co. LTD. Technical Research Laboratories, Singeumsandan 5-gil, Gwangyang 57714, Republic of Korea

(Received August 25, 2023; Revised September 14, 2023; Accepted September 15, 2023)

In the present study, effects of a thin Zn-flash coating on hydrogen evolution, infusion, and embrittlement of advanced high strength steel during electro-galvanizing were examined. The electrochemical permeation technique in conjunction with impedance spectroscopy was employed under applied cathodic polarization. Moreover, a slow-strain rate test was conducted to evaluate loss of elongation (i.e., indicative of hydrogen embrittlement (HE)) and examine fracture surfaces. Results showed that the presence of a thin Zn-flash coating, even when it was not distributed uniformly, reduced hydrogen evolution rate and substantially impeded infusion of hydrogen into the steel substrate. This was primarily due to a hydrogen overvoltage on Zn coating and trapping of hydrogen at the interface of Zn coating/flash coating/steel substrate. Consequently, the sample with flash coating had a smaller HE index than the sample without flash coating. These results suggest that a thin Zn-flash coating could be an effective technical strategy for mitigating HE in advanced high-strength steels.

Keywords: Advanced high strength steel, Zn-flash coating, Electro-galvanizing, Hydrogen evolution, Hydrogen embrittlement

1. 서론

최근 1 GPa 이상의 인장강도를 갖는 초고장력강의 경우, 건설, 해양플랜트, 석유 및 가스, 자동차 등 다양한 산업 분야에 적용되고 있다 [1-4]. 그러나, 높은 수준의 인장강도와 수소취화 저항성의 반비례적인 특성을 고려할 때, 강재의 제조공정(제강, 열처리, 산세, 도금, 용접 등) 중 발생할 수 있는 수소취화와 함께, 제품의 사용 환경 중 발생할 수 있는 부식유기 수소취화에 대한 저항성 확보는 소재의 신뢰성 보증에 있어 필수적인 조건이 되고 있다 [5-8]. 초고장력강의 수소취화에 대한 해

결 방안으로 미세조직 제어, 합금 설계, 표면처리 등 다양한 노력을 기울이고 있으며 [9-11], 그 중 아연도금을 통한 표면처리의 경우 가격 경쟁력이 높고 비교적 간단한 공정으로 산업계에서 주로 적용되고 있다 [12]. 아연도금의 경우 모재 대비 낮은 환원전위를 가져 아연이 우선적으로 양극 용해되어 모재의 부식 속도를 지연시킬 수 있어 장기적인 내식성 향상에 기여할 수 있으며 [13], 수소 발생에 대한 교환전류밀도 값이 Fe 대비 낮아 수소취화 저항성 향상에 효과적인 것으로 알려져 있다 [14]. 그러나, 표면이 미려하고 도금 두께가 균일하다고 알려진 전기아연도금의 경우 도금 시 강재 표면에 아연의 환원과 함께 수소 환원이 유도될 수 있으며 [15], 이러한 수소 발생은 도금 효율을 감소시킬 뿐 아니라 수소 원자가 도금층 또는 강재 내부로 확산되어 취화

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

방혜린: 석사, 김상현: 연구원, 김성진: 교수

현상을 일으킬 수 있다 [16]. 또한, Casanova *et al.* [17]의 선행연구에 따르면 HCP 결정구조를 갖는 아연도금층 자체는 외부에서의 수소 유입을 효과적으로 억제할 수 있으나, 도금 시 도금층 내 트랩된 수소가 강제 내로 유입되는 것을 억제하는 데에는 한계가 있음을 보고한 바 있다. 이에 따라 도금 전처리로서 도금 효율 증가 및 내식성 향상에 효과적인 기술로 보고되고 있는 flash 도금의 수소유입 억제 효과에 대한 관심이 높아지고 있으며, Ni 및 Cu를 대상으로 flash 도금에 대한 연구는 일부 보고된 바 있다 [18-21]. 일반적으로, Flash 도금은 본 도금 전 수행되는 예비 도금으로, 전기도금 및 침적 시 짧은 시간동안 얇은(10 - 100 nm 수준) 도금층을 형성하여, 도금효율 증가, 내식성 및 용접성 향상을 목적으로 수행되고 있다 [19,20].

수소 발생에 대한 교환전류밀도가 낮은 수준 [14]으로 알려져 있는 아연을 대상으로 flash 도금에 대한 선행연구 또한 일부 존재하나, Zn-flash 시편을 대상으로 음극분극 조건에서 전기화학적 수소투과 및 임피던스를 복합적으로 활용하여 표면에서의 수소발생, 유입, 확산에 대한 메커니즘적 해석연구는 보고된 바 없다. 따라서, 본 연구에서는, Zn-flash 전처리 도금에 따라 전기아연도금 시 모재로 유입되는 수소 거동에 대해 저변형용인장실험과 파단면 분석을 토대로 한 취화 저항성과 연관지어 해석하며 그 메커니즘적 논의를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 도금조건

본 연구의 대상 소재는 1.5 GPa 이상의 인장강도를 갖는 초고강도강 강재로, 시편 제조를 위해 1150 °C ~ 1300 °C 온도에서 2시간동안 열처리 후 최종 두께를

1.2 mm로 열간/냉간 압연하였다. 이후 오스테나이징을 위해 임계온도인 780 ~ 840 °C에서 200 ~ 400초 동안 유지한 후 급냉하였다. 시편에 대한 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다.

도금 전 SiC paper #1200까지 기계적 연마 후 도금효율 향상을 위해 35% 염산 수용액 내에서 5~10초간 산세처리 하였다. Zn-flash, 아연도금 모두 동일한 용액 (400 g/L ZnSO₄ + H₂SO₄ (pH: 1.5)) 내에서 수행되었다. 예비 도금처리인 Zn-flash 코팅은 전기아연도금 전 수행되었으며, 목표로 설정한 도금량은 두 가지로 (0.1과 0.4 g/m²), 상이한 전류밀도 (-31, -62 mA/cm²)와 도금시간 (1초, 2초)을 각각 선정하였다. 채택된 Zn-flash 도금의 전류밀도 및 도금시간은 선행문헌의 내용을 토대로 선정되었다 [22]. 이후 수행되는 본 도금 조건의 전기아연도금의 경우, 80 g/m²의 도금량을 목표로 도금을 수행하였으며, 단위 면적당 전하량은 238700 C/m²으로 도금 전류밀도는 -10 mA/cm², 도금시간은 2387초로 선정하였다. 각 시편 별 자세한 도금 조건은 Table 2에 나타내었다.

2.2 미세조직 분석

Zn-flash 코팅처리한 시편을 대상으로 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 에너지 분산형 분광분석법(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) point 정량분석 및 mapping 분석을 활용하여 flash 코팅 균일도를 평가하였다. 또한, 도금 강재의 단면부 미세조직 관찰을 위해 시편을 콜드마운팅 한 후 SiC paper #2400까지 기계적 연마 및 1 μm 까지 미세연마를 수행하였다. 이후 3% Acetic (3 mL CH₃COOH + 97 mL Ethanol) 용액 내에서 화학적 에칭을 수행한 뒤 FE-SEM을 활용하여 도금층 단면 미세조

Table 1. Chemical composition of the steel substrate

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti
Bare steel (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 Zn-flash coating and electro-galvanizing processes

Treatment	Samples	Target amount (g/m ²)	Current density (mA/cm ²)	Time (s)	Temperature (°C)
Zn-flash coating	-	-	-	-	-
	100Zn	0.1	-31	1	50
	400Zn	0.4	-62	2	
Electro-galvanizing	EG	80	-10	2387	25
	100Zn-EG				
	400Zn-EG				

직 관찰 및 도금층 두께 측정이 이루어졌다. 또한, Zn-flash 코팅 유무에 따라 표면에 형성된 아연 도금 결정 크기 비교를 위해 FE-SEM을 통한 표면 관찰 및 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 측정된 반치폭(Full width at half maximum, FWHM)을 토대로 Scherrer equation (equation (1)) [23]을 활용하여 결정 크기를 비교하였다.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서, D 는 결정크기, K 는 Scherrer 상수 (0.9), λ 는 X선 파장 (nm), β 는 최대강도 peak의 반가폭, θ 는 X선의 입사각을 나타낸다.

2.3 전기화학적 수소투과 거동 분석

Zn-flash 코팅 유무에 따른 수소 발생, 흡착/흡수 거동 분석을 위해 ISO 17081 표준시험법 [24]에 입각해 double cell을 사용하여 전기화학적 수소투과 실험과 함께 임피던스 실험을 수행하였다. 실험 전 시편을 SiC paper #2000까지 연마 후 도금 효율 향상을 위해 염산에서 산 세척리를 하였다. 시편을 cell의 중심부에 장착한 후 수소 주입부 시편 표면에 Zn-flash 코팅을 수행한 후 수소 검출부 표면에 수소 산화 효율 향상을 위해 Pd 도금을 수행하였다. Pd 도금의 경우 Pd 도금 용액 (500 mL $\text{NH}_4\text{OH} + 2.54 \text{ g PdCl}_2$) 내에서 -2.8 mA/cm^2 의 음극전류밀도를 정전류 (Galvanostatic) 방식으로 150초 동안 인가하여 100~150 nm 두께의 도금층이 형성되도록 하였다. 이후 수소 검출부에 0.1 M NaOH 용액을 주입하고 270 mV_{SCE}의 양극전위를 지속적으로 인가하며 0.1 $\mu\text{A/cm}^2$ 이하의 배경전류를 획득하였다. 수소 주입부에서는 -1 mA/cm^2 의 음극전류를 인가하여 표면에 수소를 발생 및 모재 내로 주입하였으며, 수소 검출부에서는 시편 외부로 배출되는 수소 원자의 산화를 통한 전류밀도를 측정하였다. 전기화학적 수소투과 실험에 활용된 전기화학 cell은 선행문헌에서 확인할 수 있다 [25-27]. 또한, 시편 표면에서의 수소발생 및 수소 흡착/흡수에 대한 저항을 측정하기 위해, 수소검출부의 확산 유량이 정상상태 (Steady state)에 도달하였을 때, 수소 주입부에서 정전류 분극을 종료한 후, 100,000~0.01 Hz의 frequency 범위에서 정상상태의 전위를 기준으로 $\pm 10 \text{ mV}$ 전위를 교류 방식으로 인가하여 음극 분극 분위기 하에서 전기화학적 임피던스(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 실험을 수행하였다. 이때 도출된 Nyquist plot은 용액저항(R_s), 수소 발생에 대한 커패시터(Q_{ad}), 수소 발생에 대한 저항(R_{ev}), 수소 흡착/흡수에 대한 커패시터($Q_{ad/ab}$), 수소 흡착/흡수에

대한 저항($R_{ad/ab}$) 등이 고려된 등가회로를 기반으로 fitting을 통해 정량적으로 분석되었다.

2.4 전기아연도금 시 수소확산 및 취화 거동 분석 (In-situ 측정)

전기아연도금 시 발생하는 수소의 유입 및 확산 거동 분석을 위해 전기아연도금 공정을 모사하여 수소투과 실험을 수행하였다. 앞서 2.3절에 언급한 조건과 동일한 방식으로 배경전류를 획득한 후 수소 주입부 내 아연도금액을 주입하고 도금 시 인가되는 전류밀도 및 도금 시간 조건으로 음극 전류 분위기에서 도금을 수행하며, 수소 검출부에서 확산/배출되어 나오는 수소원자의 산화를 통해 투과 전류밀도를 측정하였다. 이후 주입부에서 전기아연도금이 종료되는 시점 (2387초)에 도금액을 제거한 후 에탄올을 사용하여 세척하였다. 이후, 수소투과 실험 결과를 토대로 30000초 동안 투과된 전류밀도 곡선의 면적을 고려하여 총 투과된 수소 농도를 정량화하였으며, 이는 equation (2)를 활용하였다.

$$C = \frac{i}{F} t \frac{1}{l} = \int i(\text{permeation curve}) dt \quad (2)$$

여기서, i 는 투과 전류밀도, F 는 패러데이 상수, t 는 실험 수행시간 (30000초), l 은 시편의 두께를 나타낸다.

또한, 도금 시 내부로 유입된 수소원자로 인한 취화 거동을 분석하기 위해 저변형률 인장시험(Slow strain rate tensile test, SSRT)을 수행하였다. 이는 0.4 g/m² 도금량의 flash 코팅재 1종과 미코팅재를 대상으로, 아연도금 직후 대기중에서 1×10^{-6} 의 변형속도를 인가하여 도출된 응력-변형률 곡선을 토대로 수소취화 민감도를 평가하였다. SSRT 후 시편의 파단 형상을 FE-SEM을 활용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

Fig. 1은 상이한 도금량의 Zn-flash 코팅 후 표면 EDS point 및 mapping 분석 결과를 나타낸다. 목표 도금량이 낮은 시편(0.1 g/m²: 100Zn)의 경우 균일한 도금이 이루어지지 않았고 부분적으로 미세한 아연 결정이 부착된 반면, 목표 도금량이 높은 시편(0.4 g/m²: 400Zn)의 경우 상대적으로 표면부착률이 높고 그 두께 또한 증가하였음을 짐작할 수 있다.

이후 아연도금 수행 후 도금층 표면 관찰 결과(Fig. 2), flash 코팅이 수행되지 않은 아연도금시편(EG)의 경우, 일부 영역에서 미도금이 발생하였으나, flash 코팅이 수행된 아연도금시편(100Zn-EG, 400Zn-EG) 시편에서는

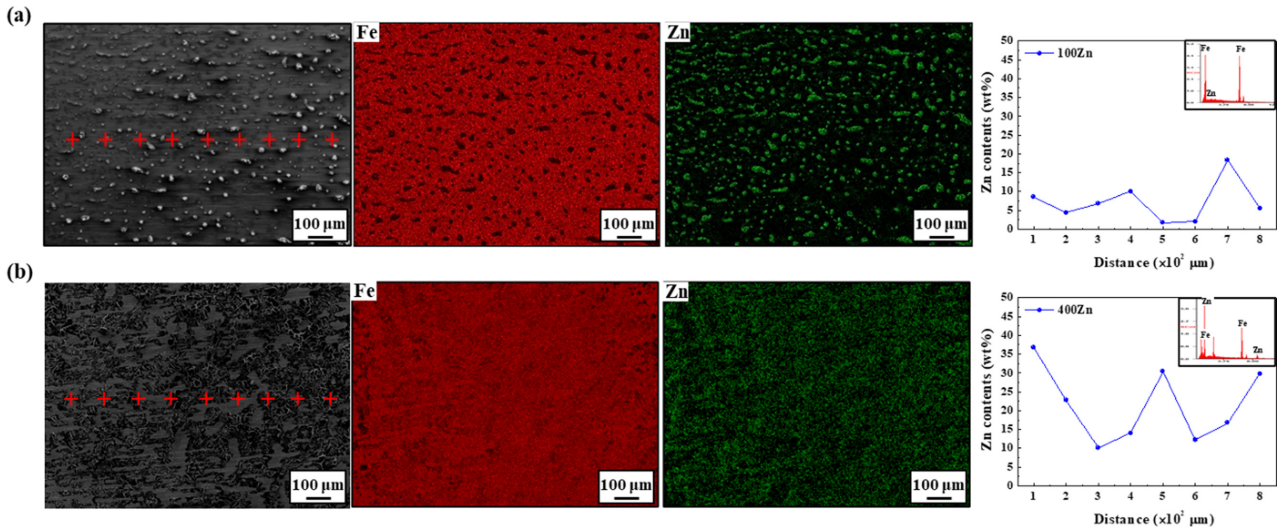


Fig. 1. (a) Surface observations and their EDS analyses of the two Zn-flash coated steels with target coating weights of (a) 0.1 and (b) 0.4 g/m²

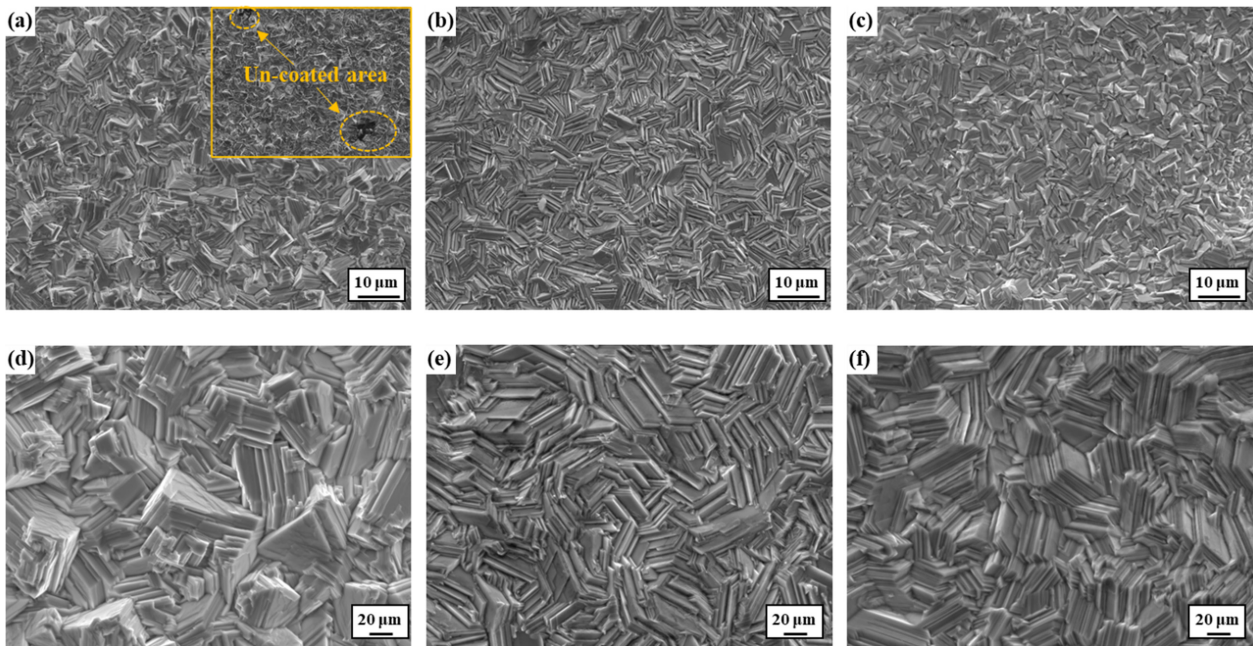


Fig. 2. Surface morphologies of the three electrogalvanized steel samples, observed by FE-SEM: (a,d) EG; (b,e) 100Zn-EG; (c,f) 400Zn-EG

미도금이 발생하지 않음을 알 수 있다. 본 도금의 경우 아연의 환원/석출이 충분히 일어날 정도의 높은 과전위 조건으로 간주될 수 없으나, Zn-flash로 코팅된 표면 상부에서는 Fe 상부 대비 동일 도금조건 하에서도 도금효율이 높음을 짐작할 수 있고 이는 아연층 상부에서 Fe 대비 수소환원반응($H^+ + e^- \rightarrow H$, $H \rightarrow H_2$)에 대한 교환전류밀도가 낮아 [14], 도금 효율 감소에 직접적 요인으로 작용하는 수소발생 반응이 감소한데에 따른 것으로 이해할 수 있다. 뿐만 아니라, Zn-flash 코팅의 균일

도가 높을수록 표면에 석출된 아연 결정의 크기가 감소함을 토대로 Zn-flash 코팅을 통해 강재 표면에 아연 입자의 우선 석출은 이후 수행되는 아연도금 시 핵생성 사이트로 작용하여 아연 결정 미세화에 기여하는 것으로 추측된다. 이는 아연도금 전, 아주 얇은 수준의 Cu 코팅층 형성 시 아연도금을 위한 핵생성 사이트 제공 기능을 통해 아연 결정의 미세화와 결합 분율 감소 효과를 보고한 선행연구 [18]와 유사한 맥락으로 이해된다. 한편, 단면형상 관찰 결과(Fig. 3), 표면 형상 관찰

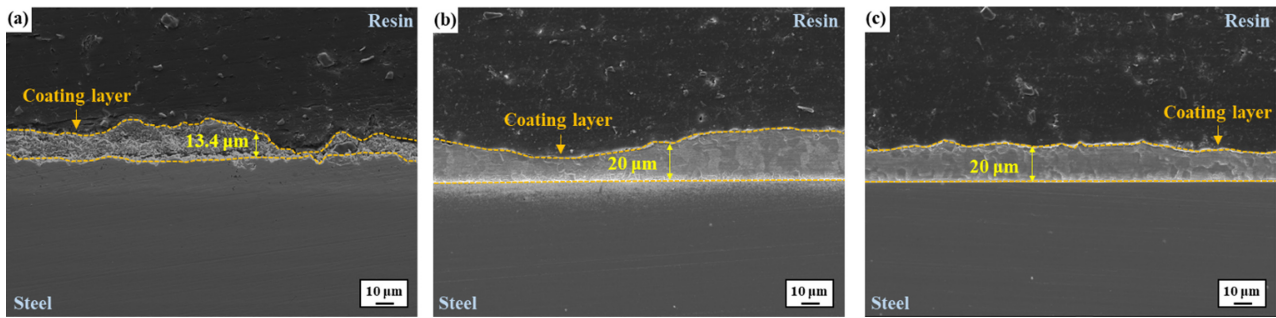


Fig. 3. Cross-section morphologies of the three electrogalvanized steel samples, observed by FE-SEM: (a) EG; (b) 100Zn-EG; (c) 400Zn-EG

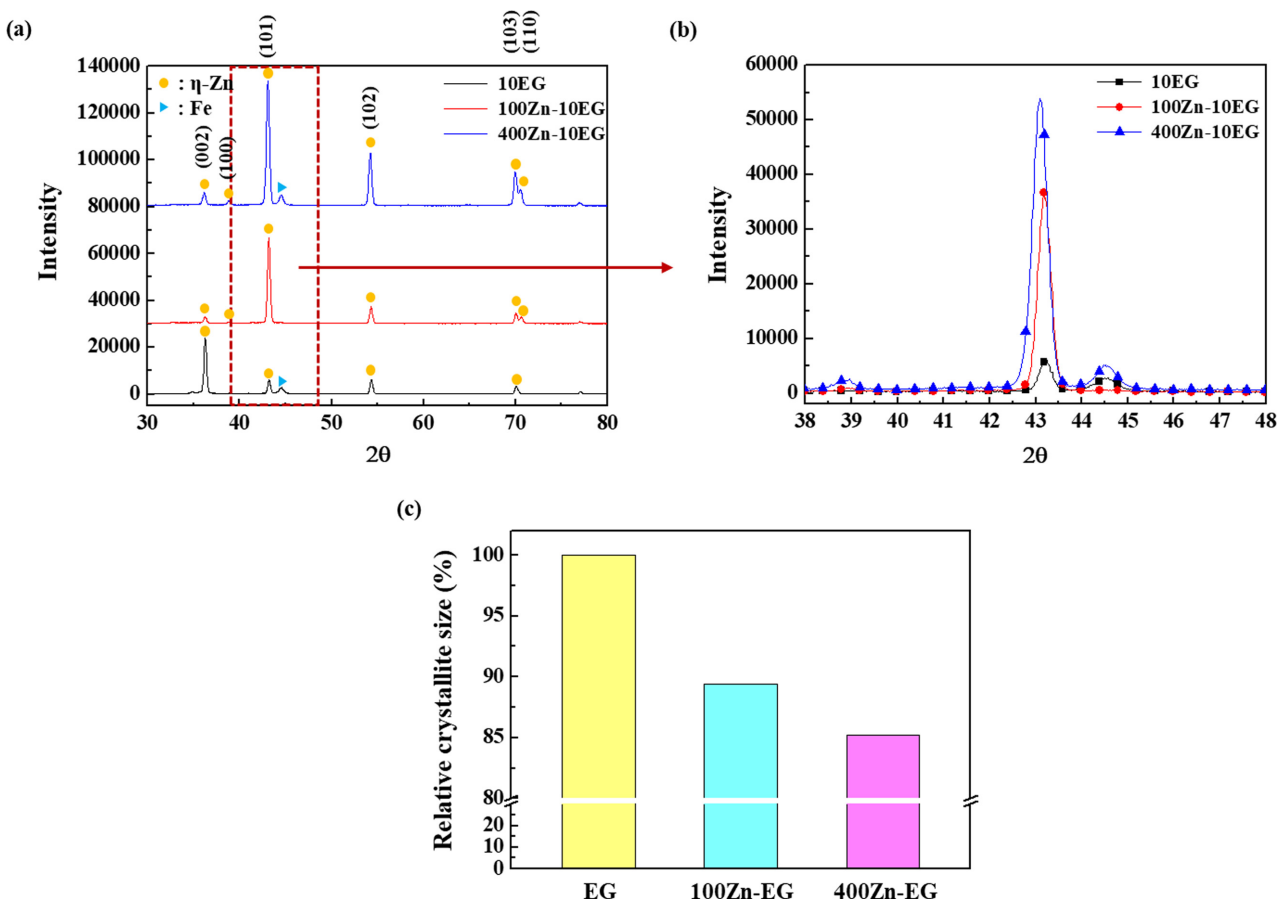


Fig. 4. (a) XRD patterns of the three electrogalvanized steel samples; (b) Magnified view of (a); (c) Relative crystallite size

결과와 동일하게 flash 코팅 미수행 시편은 미도금 영역이 관찰되었으며, 100Zn-EG의 경우 미도금 영역은 관찰되지 않았으나, 도금 두께 편차가 큰 수준으로 관찰되었다. 반면, 400Zn-EG의 경우 미도금 영역이 관찰되지 않았으며, 상대적으로 균일한 도금 두께를 나타내었다. 또한, flash 코팅 수행 시편의 경우 미수행 시편 대비 아연도금이 상대적으로 두껍게 형성되었는데, 이는 앞서 논의한 수소발생반응 감소에 따른 아연도금 효율

증가와 관련하여 이해할 수 있으며 기 보고된 선행연구 [18,28,29]들과 상응하는 결과로 판단된다.

Zn-flash 코팅 유무에 따른 결정 크기 차이는 XRD 분석(Fig. 4)을 통해 도출된 반가폭의 상대적인 차이를 통해서도 짐작 가능하다. 도출된 아연 결정의 크기는 EG > 100Zn-EG > 400Zn-EG 순서로 미세한 결정크기를 나타내어 FE-SEM을 통한 형상관찰 결과를 뒷받침 하고 있다.

3.2 전기화학적 수소투과 거동 분석

Zn-flash 코팅 유무에 따라 -1 mA/cm^2 의 음극 전류밀도 하에서 수소투과 실험 결과(Fig. 5), flash 코팅 미수행 시편(BS) 대비 flash 코팅 시편(400Zn)의 투과 전류밀도가 현저히 낮았으며 정상상태에 도달하는 시점 또한 크게 증가하였다. Flash 코팅 시편의 경우 표면에 얇은 아연 입자/층이 존재하며 HCP 구조 내 수소원자의 확산속도가 BCC 구조의 그것 대비 현저히 낮은 특성

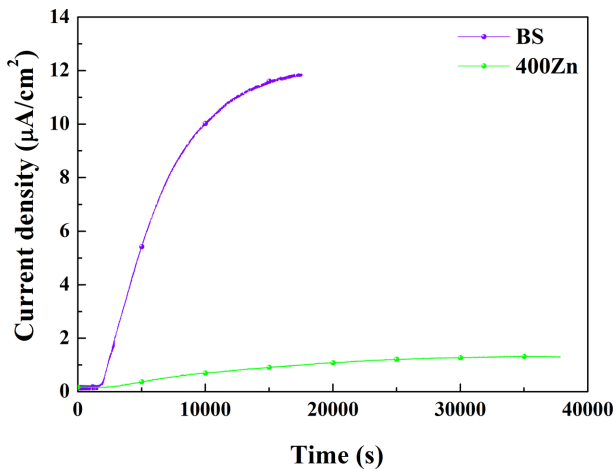


Fig. 5. Hydrogen permeation current densities on H-detection side

[30]과, 아연 입자 및 도금층/모재 계면에 수소의 트랩 가능성 [31]을 고려할 때 수소원자의 모재 내로의 유입량과 속도를 현저히 감소시킬 수 있음을 짐작할 수 있다.

또한, 시편 표면에서 수소 발생 및 흡착/흡수에 대한 저항성 분석을 위해 수행한 EIS 분석 결과(Nyquist plot) 및 fitted 변수 값들을 각각 Fig. 6a 와 Table 3에 나타내었다. 선행문헌 [32,33]에 따르면 금속소재를 대상으로 충분히 높은 음극분극과 정상상태의 수소확산이 이루어지는 조건 하에서 도출된 EIS Nyquist plot은 두개의 반원 형태를 가지며 높은 주파수 및 낮은 주파수 영역에서의 반원 크기는 각각 표면에서 수소발생 및 수소 흡착/흡수에 대한 저항의 척도로 간주할 수 있다. 이를 토대로, flash 코팅 수행 시편의 경우 표면에서 수소발생에 대한 저항 값이 BS 대비 상대적으로 높은 수준인 것으로 판단되는데, 이는 아연층 상부에서 수소환원에 대한 교환전류밀도가 낮은 데에 따른 것으로 사료되며, 실제로 음극분극 조건에서 보다 낮은 과전위(Fig. 6b) 값 도출 또한 동일한 맥락으로 이해할 수 있다. 물론, 일반적으로 표면에 형성된 피막의 두께가 전기화학적 임피던스 거동에 큰 영향을 미치는 것으로 간주되나, 이는 음극 분극이 상대적으로 낮은 조건에서 크게 두드러질 것이다. 반면, 본 실험 조건과 같이 용액/금속 계면부에 수소원자/분자가 전반적으로 부착되어 있는 정상상태(높은 수준의 음극분극 조건)에서는 추가적인 수소

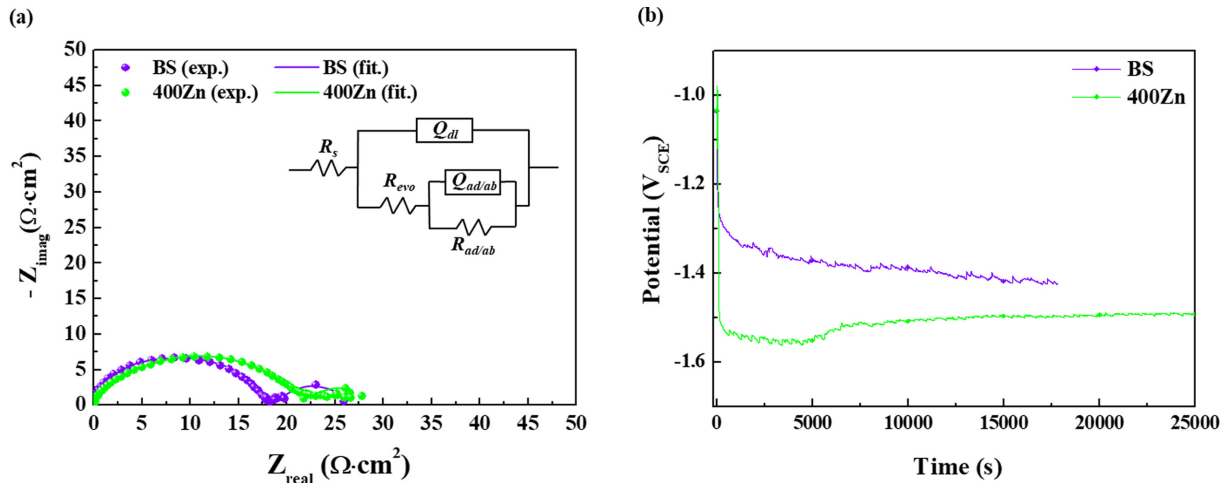


Fig. 6. (a) Curve fitting to Nyquist plots of tested samples at steady state potential on H charging side and (b) galvanostatic curves corresponding to -1 mA/cm^2 on the H-charging side

Table 3. Several parameters obtained by curve-fitting to EIS Nyquist plots of the tested samples

Samples	Potential (V _{SCE})	R _s (Ω·cm ²)	Q _{dl} (mF·s ^{n_{dl}} /cm ²)	n _{dl}	R _{evo} (Ω·cm ²)	Q _{ad/ab} (mF·s ^{n_{ad/ab}} /cm ²)	n _{ad/ab}	R _{ad/ab} (Ω·cm ²)
BS	-1.4	12.81	0.26	0.82	17.92	262.0	0.66	9.5
400Zn	-1.5	10.75	0.25	0.71	21.57	137.5	0.51	8.56

원자 발생 및 흡착/재분자화 반응에 대한 저항이 지배적으로 나타난다 [32-37].

따라서, Zn-flash 코팅은 표면에서 수소발생과 모재 내부로의 유입 억제 측면에서 크게 유리할 것으로 사료되나, 보다 높은 수준의 음극전류가 인가되는 실제 아연도금 공정 모사 조건에서 수소의 확산과 취화 거동에 대한 분석이 필요할 것이다. 이에 대한 수소투과 및 SSRT 결과를 다음 절에서 자세히 논의하고자 한다.

3.3 전기아연도금 시 수소확산 및 취화 거동 분석(In-situ 측정)

Fig. 7a는 전기아연도금 공정을 모사하여 전기화학적 수소투과를 수행한 결과이며, Fig. 7b는 이를 통해 도출된 투과 전류밀도를 토대로 모재 내 유입 및 배출된 수소 농도를 정량화하여 나타낸 결과이다. Flash 코팅 미처리하여 아연도금된 시편(EG) 대비 Flash 코팅 후 아연도금 시 투과 전류밀도가 크게 감소하였고, 또한 flash 코팅의 두께 및 균일도가 높은 시편의 경우(400Zn-EG)에 투과 전류밀도가 보다 낮게 측정되었다. 아연도금 시, 즉 높은 수준의 음극전류 조건 하에서도 앞서 언급된 것과 동일하게, flash 코팅층 상부에서 수소의 발생 및 모재 내부로의 유입이 크게 억제된 데 따른 결과로 이해할 수 있다. 다만, 아연도금 시에는 앞서 제시된 수소 차장(-1 mA/cm²)과 상이하게, 인가되는 음극전류가 아연의 환원/석출과 수소의 발생/유입에 나뉘어 소모되며 수소의 투과량 또한 현저히 낮게 측정되었다(Fig. 5의 BS 값 참조). 또한, flash 코팅재의 경우 정상상태에 도달되는 시점 또한 현저히 짧아짐을 토대로, 아연도금 시 표면이 일정이상 두께로 아연의 환원/석출이 이루어진 후에는 수소의 발생이 크게 억제되며 일부 발생된 수소는 모재 내로 유입되지 못하고 아연층 및 계면에

트랩되는 것으로 판단된다. 반면 400Zn-EG의 경우 100Zn-EG 대비 flash 코팅층의 두께 및 균일도가 높아 아연도금 시 수소투과에 대한 확산속도가 낮을 것으로 예상되나 큰 차이가 없었다. 이는 400Zn-EG의 경우 아연도금 시 핵생성 촉진에 기인하여 아연 결정 형성 속도 증가 및 입자 미세화에 의해 수소의 투과가능 시점이 보다 짧아지며 보다 이른 시점에 수소의 유입이 종료됨에 따른 결과로 추측되나 정확한 이해를 위해서는 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

한편, 아연도금 시 유입되는 수소에 의한 물성 열화 비고를 위해 수행된 SSRT 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Zn-flash 코팅을 수행하지 않은 도금시편(EG)의 경우, 미도금재(BS) 대비 연신율이 현저히 감소하였으며, 인장강도까지 도달하기 전 파단이 발생하였다. 반면, Zn-flash 코팅을 수행한 시편(400Zn-EG)의 경우 수소유입 억제

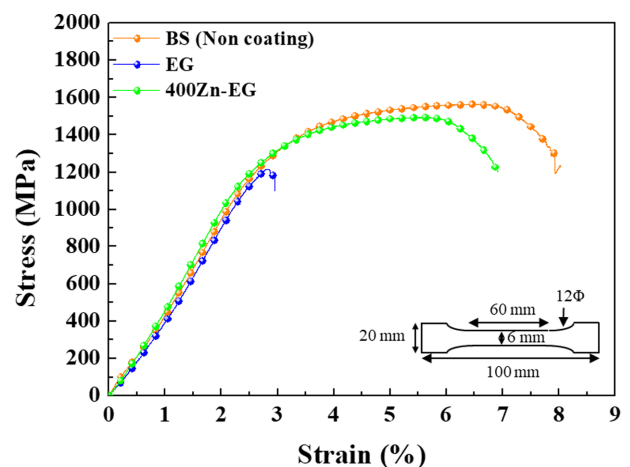


Fig. 8. SSRT curves of samples evaluated in air right after electro-galvanizing

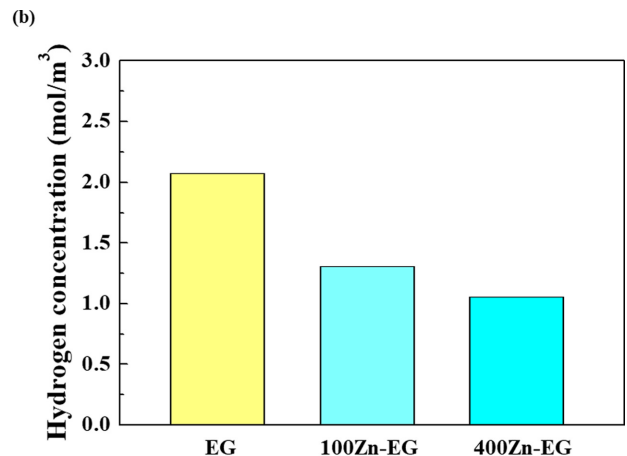
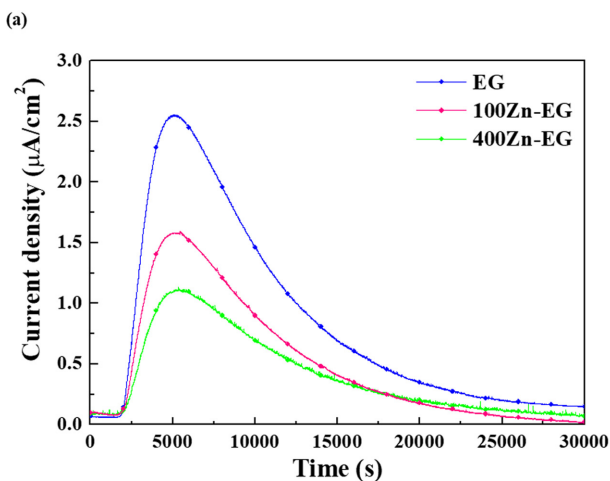


Fig. 7. (a) Electrochemical hydrogen permeation transients of the three samples during the electro-galvanizing on the H-charging side and (b) hydrogen concentrations in the three samples, obtained by the permeation transients

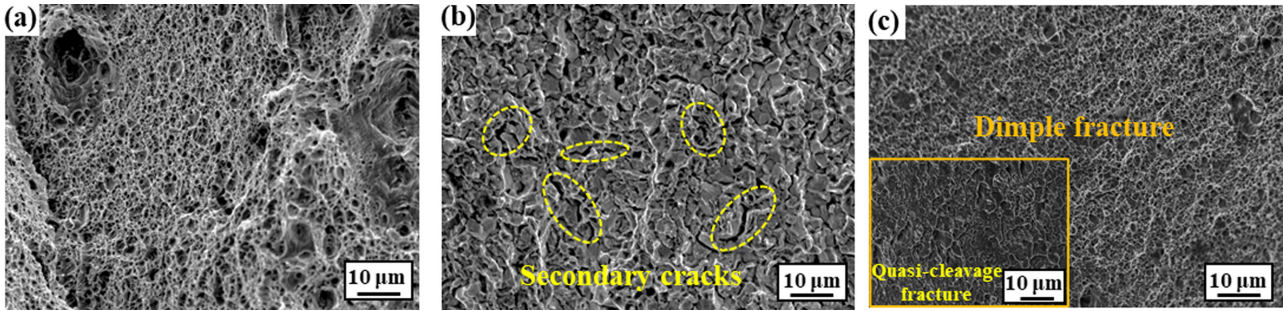


Fig. 9. Fracture surface morphologies: (a) non-coated steel (BS); (b) EG; (c) 400Zn-EG

효과에 기인하여 연신을 감소 수준이 크게 감소함을 알 수 있다. 파단면 관찰 결과(Fig. 9), EG의 경우 균열을 포함한 전형적인 취성파괴 형상이 관찰되었으나, flash 코팅 후 아연도금 시편의 경우 대체적으로 dimple 구조의 연성파괴 형상이 관찰되었고 일부 영역에서 준벽개 파단과 같은 취성 파괴 형상 또한 관찰되었다.

결국, 아연도금 시 전처리 공정으로서 Zn-flash 코팅의 경우 도금효율 향상과 입자 미세화 뿐 아니라 도금 시 모재 내부로 유입되는 수소량을 효과적으로 억제하여 초고강도 강재의 수소취화 저항성을 향상시킬 수 있는 기술로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 초고강도 강재를 대상으로 Zn-flash 코팅 처리가 전기아연도금 시 발생하는 수소의 유입과 취화 현상에 미치는 영향에 대해서 분석하였다. 일련의 실험 결과를 바탕으로 도출된 결론은 다음과 같이 요약된다.

1. 도금재의 미세조직 분석 결과, 전기아연도금 단독 수행 시편 대비 Zn-flash 코팅 시편에서는 미도금 영역이 잔존하지 않으며 flash 코팅량 증가에 따라 아연도금의 두께는 증가하였고 아연도금 결정의 크기는 감소하였다.
2. 전기화학적 수소투과 실험결과, Zn-flash 코팅 시편의 경우 미코팅재 대비 낮은 투과 전류밀도가 측정되었으며 음극 분극 조건 하에서 표면 수소 발생에 대한 저항이 높게 측정되었다. 또한 투과전류가 정상상태에 도달하는 시간이 크게 증가하였다. 이는 아연 표면에서의 낮은 수소 발생량 및 모재/Zn-flash 코팅 층 계면부 수소트랩에 기인한 결과로 사료된다.
3. 전기아연도금 공정을 모사한 수소투과 실험결과, EG > 100Zn-EG > 400Zn-EG 순서로 도금 시 유입되는 수소 원자의 투과 전류밀도가 높게 측정되었다. SSRT 결과에서는 flash 코팅 처리 없이 아연도금만 수행된 시편과 상이하게, flash 코팅 시편의 연신을 감소 정도가 현저히 낮게 측정되었고 파단면 내 대체로 dimple 구조

의 연성파괴 형상과 일부 준벽개 파단 형상이 복합적으로 나타났다. 즉, flash 코팅층 형성은 아연도금 시 표면에서 수소의 발생 및 모재 내부로의 유입 억제를 바탕으로 초고강도강의 수소취화 저항성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 기술로 판단된다.

Acknowledgement

This result was supported by “Regional Innovation Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-002). Also, this research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A2C4001255).

References

1. H. Gerengi, N. Sen, I. Uygur, and M. M. Solomon, Corrosion response of ultra-high strength steels used for automotive applications, *Materials Research Express*, **6**, 0865a6 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2178>
2. N. Wint, J. Leung, J. H. Sullivan, D. J. Penney, and Y. Gao, The galvanic corrosion of welded ultra-high strength steels used for automotive applications, *Corrosion Science*, **136**, 366 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.025>
3. J. Galán, L. Samek, P. Verleysen, K. Verbeken, and Y. Houbart, Advanced high strength steels for automotive industry, *Revista De Metalurgia*, **48**, 118 (2012). Doi: <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1158>
4. K. Sadananda, J. H. Yang, N. Iyyar, N. Phan, and A. Rahman, Sacrificial Zn-Ni coatings by electroplating and hydrogen embrittlement of high-strength steels, *Corrosion reviews*, **39**, 487 (2021). Doi: <https://doi.org/>

- 10.1515/corrrev-2021-0038
5. D. H. Shim, T. Lee, J. Lee, H. J. Lee, J. Y. Yoo, and C. S. Lee, Increased resistance to hydrogen embrittlement in high-strength steels composed of granular bainite, *Materials Science and Engineering: A*, **700**, 473 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.043>
 6. S. V. Brahimi, S. R. Sriraman, and S. Yue, Hydrogen embrittlement characteristics of two tempered martensitic steel alloys for high-strength bolting, *Proceedings of the Institution of mechanical engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, **231**, 3214 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1177/0954406216642476>
 7. N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal, and D. Eliezer, Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels, *Engineering Failure Analysis*, **9**, 167 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1350-6307\(01\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S1350-6307(01)00009-7)
 8. S. V. Brahimi, S. Yue, and K. R. Sriraman, Alloy and composition dependence of hydrogen embrittlement susceptibility in high-strength steel fasteners, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **375**, 20160407 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0407>
 9. H. R. Bang, J. S. Park, H. G. Seong, and S. J. Kim, Effect of minor alloying elements (C, Ni, Cr, Mo) on the long-term corrosion behaviors of ultrahigh-strength automotive steel sheet in neutral aqueous environment, *Korean Journal of Metals and Materials*, **60**, 35 (2022). Doi: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2022.60.1.35>
 10. K. D. Chang, J. L. Gu, H. S. Fang, Z. G. Yang, B. Z. Bai, and W. Z. Zhang, Effects of heat-treatment process of a novel bainite-martensite dual-phase high strength steel on its susceptibility to hydrogen embrittlement, *ISIJ International*, **41**, 1397 (2001). Doi: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.41.1397>
 11. H. Zhao, P. Wang, and J. Li, Effect of vanadium content on hydrogen embrittlement of 1400 MPa grade high strength bolt steels, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 34983 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.060>
 12. S. M. A. Shibli, B. N. Meena, and R. Remya, A review on recent approaches in the field of hot dip galvanizing process, *Surface and Coatings Technology*, **262**, 210 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.054>
 13. N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou, and G. Stergioudis, Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection, *Materials Letters*, **60**, 786 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.013>
 14. D. H. Coleman, G. Zheng, B. N. Popov, and R. E. White, The effects of multiple electroplated zinc layer on the inhibition of hydrogen permeation through an iron membrane, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 1871 (1996). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1836917>
 15. M. Hino, S. Mukai, T. Shimada, K. Okada, and K. Hori-kawa, Effect of baking on hydrogen embrittlement for high strength steel treated with various zinc based electroplating from sulfate bath, *Materials Transactions*, **61**, 2302, (2020). Doi: <https://doi.org/10.2320/materials.MT-M2020245>
 16. E. M. K. Hiller and M. J. Robinson, Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys, *Corrosion Science*, **46**, 715 (2004). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00180-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00180-X)
 17. T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud, and J. Crousier, Hydrogen absorption during zinc plating on steel, *Corrosion Science*, **39**, 529 (1997). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)86101-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)86101-X)
 18. H. Kancharla, G. K. Mandal, S. S. Singh, and K. Mondal, Effects of prior copper-coating on the microstructural development and corrosion behavior of hot-dip galvanized Mn containing high strength steel sheet, *Surface and Coatings Technology*, **437**, 128347 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128347>
 19. A. Charkraborty, A. Mondal, S. Bysakh, M. Dutta, and S. B. Singh, Microstructural investigation of galvanized coatings with prior flash coating of copper on DP steels, *Surface and Coatings Technology*, **285**, 220 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.043>
 20. K. Sarkar, A. Mondal, A. Chakraborty, M. Sanbui, N. Rani, and M. Dutta, Investigation of microstructure and corrosion behaviour of prior nickel deposited galvanized steels, *Surface and Coatings Technology*, **348**, 64 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.036>
 21. Y. J. Kwak and M. S. Kim, Effect of impurities during nickel flash coating on phosphate film in sulfate bath, *Journal of Corrosion Science Society of Korea*, **27**, 75 (1998).
 22. H. R. Bang, J. S. Park, S. H. Kim, M. S. Oh, and S. J. Kim, Effects of applied cathodic current on hydrogen infusion, embrittlement, and corrosion-induced hydrogen embrittlement behaviors of ultra-high strength steel for automotive application, *Korean Journal of Metals and Materials*, **61**, 145 (2023). Doi: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2023.61.3.145>

23. P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen Nachrichten von der Gesellschaft der Göttingen Wissenschaften, Göttingen, *Mathematisch-Physikalische Klasse*, **2**, 98 (1918).
24. ISO 17081, Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique (2004).
25. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **270**, 90 (1962). Doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205>
26. 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: <http://dx.doi.org/10.14773/cst.2018.17.5.242>
27. J. S. Park, D. B. Yun, H. G. Seong, and S. J. Kim, Effect of ϵ -carbide (Fe_{24}C) on corrosion and hydrogen diffusion behaviors of automotive ultrahigh-strength steel sheet, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 295 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.5.295>
28. A. Chakraborty, M. Manna, A. Pandey, and M. Dutta, Development of an improved tube galvanizing process by prior metallic coating, *Journal of Materials Processing Technology*, **213**, 1501 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.03.016>
29. M. Manna and M. Dutta, Improvement in galvanization and galvannealing characteristics of DP 590 steel by prior Cu or Cu-Sn flash coating, *Surface and Coatings Technology*, **251**, 29 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.065>
30. K. Hirata, S. Likubo, M. Koyama, K. Tsuzaki, and H. Ohtani, First-principles study on hydrogen diffusivity in BCC, FCC, and HCP iron, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **49**, 5015 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4815-9>
31. H. R. Bang, J. S. Park, and S. J. Kim, Effects of Ni-flash coating on hydrogen evolution, ad/absorption, and permeation behaviors of advanced high-strength steel during electro-Zn plating, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **944**, 117653 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117653>
32. J. N. Han, S. I. Pyun, and T. H. Yang, Roles of thiourea as an inhibitor in hydrogen absorption into palladium electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, 4266 (1997). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1838176>
33. X. L. Xiong, H. X. Ma, X. Tao, J. X. Li, Y. J. Su, Q. J. Zhou, and A. A. Volinsky, Hydrostatic pressure effects on the kinetic parameters of hydrogen evolution and permeation in Armco iron, *Electrochimica Acta*, **255**, 230 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.181>
34. F. Bao, E. Kemppainen, I. Dorbandt, R. Bors, F. Xi, R. Schlatmann, R. V. D. Krol, and S. Calnan, Understanding the hydrogen evolution reaction kinetics of electrodeposited nickel-molybdenum in acidic, near-neutral, and alkaline conditions, *ChemElectroChem*, **8**, 195 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/celec.202001436>
35. X. Tao, L. Zhang, H. Ma, X. Xiong, and Y. Su, Carbon influence on hydrogen absorption and adsorption on Fe-C alloy surfaces, *Surface Science*, **697**, 121606 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121606>
36. B. Łosiewicz and A. Lasia, Study of the hydrogen absorption/diffusion in $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$ alloy in acidic solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **822**, 153 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.05.025>
37. T. H. Yang and S. I. Pyun, An investigation of the hydrogen absorption reaction into, and the hydrogen evolution reaction from, a Pd foil electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **414**, 127 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(96\)04666-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(96)04666-9)