

수소 취성 시험 평가를 위한 수소 방출 방지용 비수계 아연(Zn) 도금

†전준혁 · 장종관*

한국건설생활환경시험연구원 금속기계센터, *주식회사 에드캠투
(2022년 4월 26일 접수, 2022년 5월 16일 수정, 2022년 5월 17일 채택)

Non-aqueous Zinc(Zn) Plating to Prevent Hydrogen Release from Test Specimens in Hydrogen Embrittlement Test

†Jun-Hyuck Jeon · JongKwan Jang*

Metal & Machinery Center, Korea Conformity Laboratories, Incheon, 21591, Korea

*Adchemto corporation Ltd., Gwang-Ju, 62271, Korea

(Received April 26, 2022; Revised May 16, 2022; Accepted May 17, 2022)

요약

아연은 인체에 유해한 카드뮴을 대체하여 금속재료에 수소가스가 침투하거나 금속재료 내부로부터 수소가 누출되는 것을 방지하기 위한 친환경 코팅 재료로 주목받고 있다. 일반적으로 수성 및 산성 분위기에서 수행되는 아연(Zn) 및 아연 합금의 전기도금은 낮은 쿨롱 효율, 부식 및 수소 누출과 같은 단점이 있어 산업적 이용이 어렵다.

본 연구에서는 염화콜린과 에틸렌글리콜을 이용하여 Deep-eutectic solvent를 합성하고 이를 용매로 사용하여 아연 도금용 전해질을 제조하여 STS 304 기판 위에 전기 도금하였다. 주사전자현미경(SEM)과 원자힘현미경(AFM)을 이용하여 표면 미세구조와 조도를 관찰하였다. X선회절분석(XRD)을 이용하여 도금 막의 결정구조를 분석하였다. 마지막으로 수소를 주입한 STS 304 기판에 최적화된 Zn 도금액을 코팅한 시료의 수소 방출 방지 효과를 분석하였다.

Abstract - Zinc is emerging as a environment-friendly plating material to replace cadmium, which is harmful to the human body, to prevent hydrogen gas penetration or release from metal materials. Electroplating of Zn and Zn alloys, which is usually performed in an aqueous acidic atmosphere, has disadvantages such as low coulombic efficiency, corrosion, and hydrogen release, resulting in industrial use difficult.

In this study, a deep-eutectic solvent was synthesized using choline chloride and ethylene glycol. Using this as a solvent, an electrolyte for Zn plating was prepared, and then zinc was plated on the STS 304 substrate. The surface microstructure and roughness were observed using SEM and AFM. The crystal structure of the electro-plated film was analyzed using XRD. Finally, the preventing effects of hydrogen release through Zn-based deep-eutectic plating on the STS 304 substrate were compared with the uncoated substrate.

Key words : deep-eutectic solvent, non-aqueous, zinc plating, hydrogen release, hydrogen embrittlement

1. 서론

아연 도금 (Zn plating)은 철 재료에 대해 희생양극

으로 작용하여 금속재의 부식 방지를 목적으로 널리 사용되고 있으며^[1] 최근에는 수소 취성 평가를 위한 국제 표준 (ISO 16573)^[2]에서 수소 방지 코팅의 한 방법으로 환경규제가 심한 카드뮴(Cd) 대신 활용되고 있다. 금속재료의 수소 취성 평가를 위해서는 수소를 시험편에 사전 주입한 뒤 수소량 분석 전에 수소가 누출

†Corresponding author:jhjeon@kci.re.kr
Copyright © 2022 by The Korean Institute of Gas

되지 않도록 시편 표면을 코팅하는 과정이 필요하며 수성 산성 용액 (Aqueous acidic solution) 분위기에서의 카드뮴과 아연의 전기도금 방식이 제시되어 있다.^[2] 하지만 수성 산성 분위기에서 행해지는 아연 및 아연 합금의 전기도금은 낮은 쿨롱 효율^[3], 부식성^[4], 수소 발생 반응^[5] 등의 단점이 있으며, 착화제를 사용해야 하거나 전해액 수명이 짧고 재활용이 어려운 점^[6] 등이 산업적으로 사용을 어렵게 한다.

한편 이온성 액체는 낮은 휘발성과 불연성, 무독성 등의 특성 이외에 높은 열 안정성 및 화학적 안정성을 지닌 비(非)수계 물질로 친환경적인 금속재료의 부식 방지제로써 연구되어 왔다.^[7-10] 특히 이온성 액체는 낮은 증기압, 광범위한 pH 및 온도에서의 안정성 등을 갖는데 금속이나 반도체 분야에서의 전해 도금에 필요한 유기 용매를 대체하기 충분한 특성을 지니고 있다. 최근에는 리튬이온전지, 연료전지 등의 전해액이나, 리사이클 분야, 알루미늄 도금의 전해질로의 응용 등으로 점차 그 활용 분야를 넓혀가고 있다.^[11-14]

본 논문은 ISO 16573-1^[2] 국제 표준에서 제시하는 수소 사전충전 방법(Hydrogen pre-charging method)에 준하는 부식환경법으로 금속시편에 수소를 주입하고, 수소 방출 방지를 위해 비수계 아연 도금 용액을 이용한 전기도금법을 활용하여 최종적으로 수소 방출 방지 효과를 확인하는 데 목적이 있다.

II. 이 론

ISO 16573-1 국제표준은 수소충전 시편을 사용한 일정하중시험을 통해 수소 취성에 대한 내성을 평가하는 방법으로 Fig.1.과 같이 수소를 강제 시편에 주입하고 도금 공정을 통해 수소 방출을 제어한 뒤 시편에 흡수된 수소 함량을 정량적으로 분석하는 일련의 수소 사전충전 방법을 표준에 제시하고 있다.

표준에서는 수소 주입 방법으로 전기화학법, 부식 전위법, 부식환경법, 고압수소법 등 4가지 방법을 제시하고 있다. 본 논문에서는 미국부식학회의 NACE TM0284 규격에 설명된 황화수소 가스가 포화된 수성 황화물 부식 환경에서 금속재료에 수소를 주입하는 방법으로 시험하였다. 시험 조건은 Table. 1.에 정리하였다.

수소 주입 후 바로 하중시험을 실시하지 못하는 경우 수소 사전충전 방법이 활용되며 시편에 수소 방출 방지를 위한 도금을 적용하는 데 사용되는 Zn 도금액의 구성 성분을 Table. 2.에 나타내었다.

표준에서는 전기도금 방법으로 시편을 음극, 백금(Pt)을 양극으로 이용하여 정전류를 인가함으로써 양전극의 전위차에 의해 도금이 이루어진다. 본 논문에서

서는 기존의 수계 Zn 도금액과 다른 이온성 액체 기반의 비수계 Zn 도금액을 제조하여 전기도금 하였으며 Table. 3.에 기본 성분들을 정리하였다.

수소가 주입된 시편의 수소량 분석을 위해 시편 가열, 가스 샘플링 및 감지가 가능한 열탈착(Thermal desorption) 방식의 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 이용하는데 운반가스(Ar, He 등) Background 분위기에서 400°C 까지 100°C/h 속도로 가열하면서 온도에 따른 수소량을 측정한다. 이 때 400°C 이내 구간에서 First peak의 적분값을 확산된 수

Table 1. Hydrogen absorption conditions designed according to NACE TM0284

Atmosphere	Element	Type	Amount
Solution	NaCl	solute	100.36 g
	CH ₃ COOH	solute	10.38 g
	H ₂ O (distilled)	solvent	1890 g
	pH	-	2.7
Gas	H ₂ S (99.9%)	gas	> 1 h (Purging, 200 ml/min.)
	H ₂ S (99.9%)	gas	48 h (Testing)

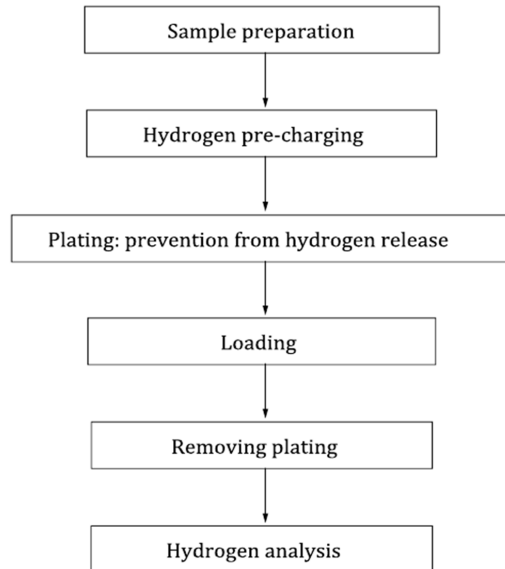


Fig. 1. Hydrogen Pre-charging Method in ISO 16573-1 Standard

Table 2. Elements for Zn plating solutions in ISO 16573-1 standard

Solution	Element	Type	Amount
Zn plating solution	ZnCl ₂	solute	45 g
	KCl	solute	234 g
	H ₃ BO ₄	solute	21.6 g
	Sodium Dodecyl Sulfate	solute	0.5 g
	H ₂ O (distilled)	solvent	700 ml
	pH	-	5 to 6

Table 3. Elements for Zn deep-eutectic solvent to prevent hydrogen release

Solution	Element	Type	Molar ratio
Zn deep-eutectic solvent	ChCl	solute	1
	Ethylene glycol	solute	2
	ZnCl ₂	solute	0.5

소량으로 정의하며 수소 주입 조건에 따른 수소량 변화를 정량적으로 확인할 수 있다.

III. 실험

시편으로 50mm x 50mm 면적 및 0.9mm 두께의 스테인레스 스틸 304 기판을 사용하였는데 HIC 시험 챔버에 다음 3가지 번호 [#1(단면 노출, Single-sided exposure), #2(양면 노출, Double-sided exposure), #3(양면 노출-Zn 도금, Double-sided exposure-Zn DES plating)]로 구분하여 Table. 1.에 제시된 시험용액에 담가 시험하였다.

수소 주입 방법으로는 Table. 1.에 제시된 바와 같이 황화수소(99.9%)를 이용하여 리터당 100 ml/min.의 조건에서 1시간 이상 Purging 후 48 시간동안 수소를 주입하였다. 실험 완료 후 DI water로 Rinsing 하여 2 시간 이상 건조한 후 수소량 분석 전까지 액체질소 안에 저장하였다.

아연 도금을 위한 전해질로써 이온성 액체 (Deep eutectic solvent, DES) 전해질을 제조하였다. DES 전해질은 Choline chloride (ChCl, 대정화금)와 Ethylene glycol (EG, 대정화금)를 사용하여 제조하였다. EG는 Hydrogen-bond donor 약품을 사용하여 DES 전해질

을 제조하였다. DES는 ChCl과 EG를 1:2 mol 비율로 비커에 넣고 80°C에서 완전히 용액이 될 때까지 4시간 동안 교반하였다.

DES 용액에 0.5M 염화아연을 용해하여 #3번 시료에 대하여 전기아연 방법으로 도금하였다. STS304기판을 염산 1.2M 용액으로 Pickling 전처리를 실시하였으며 백금이 도금된 티타늄을 양극으로 사용하여 1ASD ~ 40ASD의 다양한 전류밀도에서 도금을 실시하였다.

도금막 분석을 위해 JEOL사(Japan)의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6010LA)를 사용하여 전기 도금 조건에 따른 아연 도금막의 표면 미세구조 변화를 관찰하였다. 파크시스템스사(한국)의 주사탐침현미경(Atomic Force Microscope, XE-100)으로는 표면 구조가 차이나는 2가지 조건에 대하여 표면의 조도(Roughness)를 분석하였다. 표면 구조와 실제 결정구조가 어떤 관계가 있는지 확인하기 위해 Malvern panalytical사(USA)의 XRD (X-ray Diffraction, EMPYREAN)을 사용하여 아연 도금막의 결정구조를 분석하였다. 최적의 도금 조건에서 비수계 아연 도금막의 수소 방출 방지 특성 평가를 위해 Agilent사(미국)의 열탈착 방식 가스크로마토그래피-질량 분석기 (TDS-GC/MS, 7890A)를 사용하여 방출 방지 효과를 확인하였다.

IV. 결과 및 고찰

주사전자현미경(SEM)에 의한 전류 및 전압 조건에 따른 미세구조 변화를 Fig. 2.에 제시하였다. 전기 아연 도금에서 전류 조건(전류 0.3A 및 0.5A)에 따른 표면 미세구조 분석 결과, 전류가 높은 조건에서 아연 결정의 입도 크기가 조대화 됨을 확인할 수 있었다. 또한 전압 조건(전압 1V, 20V, 40V)에 따라서 살펴본 결과, 전압이 높아짐에 따라 아연 결정의 입도 크기가 미세화 됨을 확인할 수 있었다.

원자힘현미경(AFM)을 이용하여 입도 크기 변화에 따른 표면조도(Rz)를 확인하였고 Fig. 3.에 제시하였다. 0.5A-1V 전류 및 전압 조건에서 Rz 1.08 μm, 0.5A-40V 전류 및 전압 조건에서 Rz 484nm 로 관찰되었다.

X선 회절 분석(XRD)을 통해 전류 및 전압 조건 (0.5A-1V 및 0.5A-40V)에 따른 결정구조를 Fig. 4.와 같이 확인하였다. 0.5A-1V 조건에서는 Zn의 (101), (002) 면 이외에도 (100), (102), (103), (110), (004), (112), (201) 등 다양한 Zn 결정면 정보가 관찰되어 다 결정 Zn 도금이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 반면 0.5A-40V 조건의 경우, STS 304의 구성 성분인 Cr의 (111), (200), (220) 결정면 정보가 강하게 관찰되며 Zn

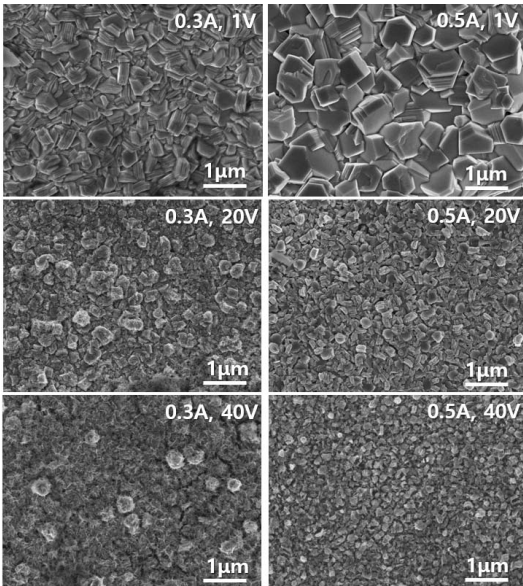


Fig. 2. SEM images of various electro-plating conditions

은 다소 약하게 (002) 면이 관찰되는 것으로 보아 전체적으로 Amorphous에 가까운 구조의 아연 도금이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 종합적으로 SEM, AFM, XRD 실험 결과를 토대로 0.5A-1V 조건에서 입도가 큰 Zn 다결정 도금막이 양호하게 형성되었음을 확인할 수 있었다.

앞서 수소 주입한 3개의 시료에 대하여 수소량을 분석한 결과를 Fig. 5.에 그래프로 비교하였다. 150~400°C 구간에서 확산성 수소에 대한 peak이 나타나며 아연도금한 #3 시편에서 가장 높은 peak이 나타나고 수소 방출 방지 효과 유효함을 확인하였다. #1 및 #2 시편 비교를 통해 수소 주입 용액에 노출된 면의 면적에 비례하여 수소량이 분석됨을 확인할 수 있었다. 각각의 그래프로부터 적분하여 분석된 수소량은 0.615, 1.913, 3.305 PPM/sec. 로 확인되었으며 각 분석된 수소량은 보관된 환경과 시간에 따라 달라질 수 있으므로 실제 주입된 수소량을 의미하는 것은 아니다.

VI. 결론

ISO 16573-1에서 제시하는 수소 취성을 평가하는 과정에서 수소 사전충전 방법에 대하여 간략하게 살펴보고 이에 적용할 수 있는 수소 주입 방법과 수소 방출 방지용 전기도금액을 고안하였다.

본 연구를 통해 표준에서 제시하는 수소 주입 방법

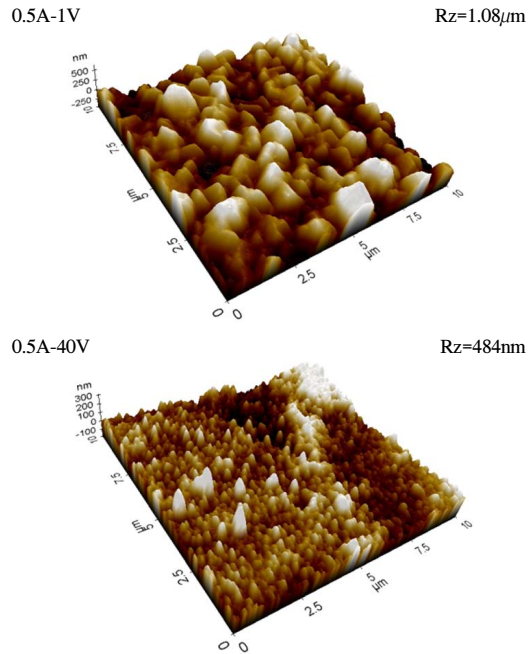


Fig. 3. AFM images of Zn plating conditions with 0.5A-1V and 0.5A-40V

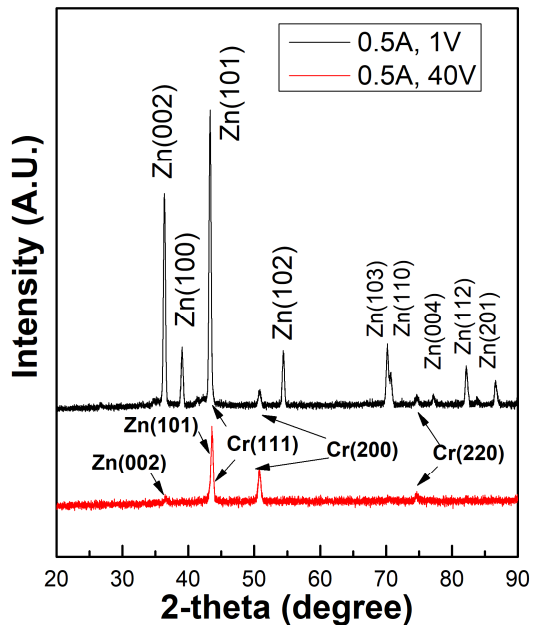


Fig. 4. XRD patterns of Zn plating conditions with 0.5A-1V and 0.5A-40V

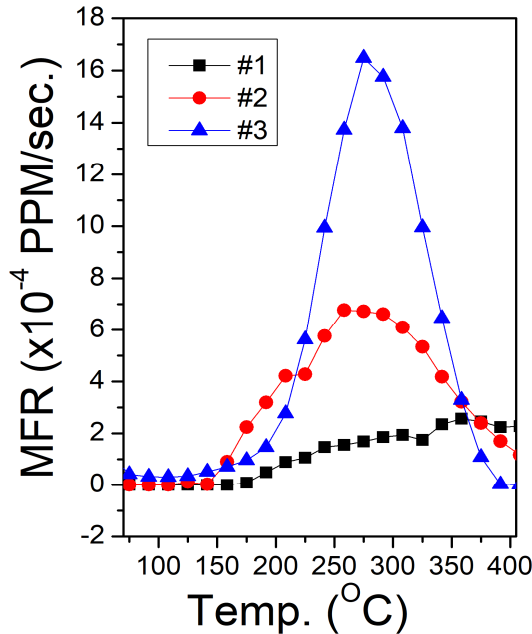


Fig. 5. Mass Flow Rates of three hydrogen absorption conditions with (#1, single-sided exposure), (#2, double-sided exposure), (#3, double-sided exposure-Zn plating).

4가지 이외에도 (1) NACE TM0284 규격의 황화수소 포화 용액을 사용하는 부식 환경을 적용하여 수소를 주입하는 방법도 적용 가능함을 확인할 수 있었고, (2) 기존의 수계 방식의 전기도금의 단점을 보완할 수 있는 비수계 방식의 아연 전기도금 방법의 수소 방출 방지 효과를 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임. (20215810100090, 수소 저장탱크/압력용기 수소 취성 안전성 검사기술 및 안전기준 개발) 및 2020년도 중소기업기술정보진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임. (S2961994, 디딤돌 창업과제)

사용기호

ASD : Ampere per Square Decimeter [A/m^2]

Rz : Maximum peak to valley height of the profile

REFERENCES

- [1] European Chemicals Agency (ECHA). Available online: <https://echa.europa.eu/substances-restricted-underreach/-/dislist/details/0b0236e1807e2518> (accessed on 1 July 2020).
- [2] ISO 16573-1:2020, Steel — Measurement method for the evaluation of hydrogen embrittlement resistance of high strength steels — Part 1: Constant load test
- [3] Lotfi, N.; Aliofkhaezrai, M.; Rahmani, H.; Darband, G.B., “Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites”, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 54, 1102–1140, (2018)
- [4] Alesary, H.F.; Cihangir, S.; Ballantyne, A.D.; Harris, R.C.; Weston, D.P.; Abbott, A.P.; Ryder, K.S., “Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent”, *Electrochim. Acta.*, 304, 118–130. (2019)
- [5] Rivas-Esquivel, F.M.; Brisard, G.M.; Ortega-Borges, R.; Trejo, G.; Meas, Y., “Zinc electrochemical deposition from ionic liquids and aqueous solutions onto indium tin oxide”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 2026–2041, (2017)
- [6] Kranthi Kumar Maniam 1 and Shiladitya Paul, Progress in Electrodeposition of Zinc and Zinc Nickel Alloys Using Ionic Liquids. *Appl. Sci.* (2020) 10, 5321.
- [7] Hulsbosch J, Vos DED, Binnemans K, Ameloot R, “Biobased Ionic Liquids: Solvents for a Green Processing Industry?”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.*, 4(6), 2917–2931, (2016)
- [8] Xing DY, Yi Dong W, Chung TS., “Effects of Different Ionic Liquids as Green Solvents on the Formation and Ultrafiltration Performance of CA Hollow Fiber Membranes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 55(27), 7505–7513, (2016)
- [9] Grieve TL, Drummond CJ., “Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications”, *Chemical Reviews*, 115(20), 11379–11448, (2015)
- [10] Drioli E, Macedonio F., “Membrane Engineering for Water Engineering”, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 51(30), 10051–10056, (2012)
- [11] Koch, V. R. and Nanjundiah, C., “The Interfacial

- Stability of Li with Two New Solvent-Free Ionic Liquids: 1,2-Dimethyl-3-propyl imidazolium Imide and Methide”, *J. Electrochem. Soc.*, 142(7), L116-118, (1995)
- [12] Ogihara, W., Sun, J., Forsyth, M., MacFarlane, D. R., Yoshizawa, M. and Ohno, H. “Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes”, *Electrochim. Acta.*, 49, 1797-1801, (2004)
- [13] Jeng-Kuei Chang, Su-Yau Chena, Wen-Ta Tsai, Ming-Jay Deng and I-Wen Sunb, “Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride (AlCl_3)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior”, *Electrochem Commun.*, 9(7), 1602-1606, (2007)
- [14] Szu-Jung Pan, Wen-Ta Tsai, Jeng-Kuei Chang, I-Wen Sun, “Co-deposition of Al-Zn on AZ91D magnesium alloy in AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid”, *Electrochimica Acta.*, 55, 2158-2162, (2010)