

철소지 위에 형성된 니켈 및 니켈-크롬 도금층의 염수분무, 캐스, 전해부식시험법을 이용한 내식성평가

신재호^a, 이동훈^b, 이재봉^{a*}, 신성호^b

^a국민대학교 신소재공학부, ^b기술표준원 신뢰성과

Evaluation of the Corrosion Resistance of Plated Ni and Ni-Cr Layers on Fe Substrate by Using Salt Spray, CASS and EC Tests

Jaeho Shin^a, Donghun Lee^b, Jae-Bong Lee^{a*}, Sungho Shin^b

^aSchool of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, Korea.

^bAgency for Technology and Standards, Kwacheon-shi, Korea.

(Received 7 July 2003 ; accepted 9 August 2003)

Abstract

Salt spray, CASS(copper accelerated acetic salt spray) and EC(electrolytic corrosion) tests were performed in order to evaluate the corrosion resistance of plated Ni and Ni-Cr layers on Fe substrate. Compared with the conventional methods such as salt spray and CASS, the electrochemical method such as EC test may be beneficial in terms of test time span and quantitative accuracy. Furthermore, EC test can also become the alternative method to evaluate the resistance to corrosion of coatings by measuring the corrosion potentials of the coated layers in the electrolyte during the off-time of EC cycles. Compared with the corrosion potentials of pure iron, nickel, chromium, those potentials of coated layers can be used to anticipate the extent of corrosion. Results showed that in terms of the test time span, EC test gave 14 times and 21 times faster results than the salt spray test in cases of 5 μm Ni and 20 μm Ni plated layers, respectively. In addition, EC test also offered the shorter test time span than CASS test in cases of 5 μm Ni + 0.5 μm Cr, and 20 μm Ni + 0.5 μm Cr on Fe substrate by 78 times and 182 times, respectively. Therefore, EC test can be regarded as the better method to evaluate the resistance to corrosion of coated layers than the conventional methods such as salt spray and CASS.

Keywords : Salt spray, CASS, EC, Corrosion potential, Rating number

1. 서 론

금속표면에 금속피막을 형성시키는 것은 금속피막 층과 소지금속간의 상호보완적인 관계를 활용하는 것이다. 탄소강에 니켈이나 크롬을 도금하여 탄소강에 내식성을 부여한 표면처리 시편은 니켈이나 크롬을 합금한 스테인리스강을 사용하는 것보다 경제적이다. 표면처리를 한 시편은 표면처리를 하지 않은 시편 보다 향상된 부식저항성을 갖는다 하더

라도 표면처리 한 후 피막 층 내에 pore, pinhole, pit, scratch와 같은 결함이 존재하면 결함 부분에서 부식이 진행하게 되므로 부식 환경과 결함의 관점에서 표면처리 제품의 정확한 수명을 예측하는 것은 매우 중요하다. 정확한 수명예측을 하기 위하여서는 제품의 실제 사용조건과 동일한 환경 하에서의 부식시험의 결과가 필요하지만 이러한 시험 방법은 장기간의 시험기간과 많은 비용이 소요되므로 빠르고 정확하게 실제 수명을 예측할 수 있는 가속 부식시험법이 필요하다. 도금제품의 내식성 평가를 위하여 일반적으로 사용되는 가속시험법에는 부식

*Corresponding author. E-mail : leejb@kookmin.ac.kr

액의 종류에 따라 중성염수분무 시험법¹⁾, 아세트산 산성 염수분무시험법²⁾, 및 캐스(CASS: copper accelerated acetic salt spray) 시험법³⁾이 있다. 그러나 이와 같은 시험법을 이용한 금속 피막의 내식성 평가는 녹 발생 시간까지의 시간을 측정하거나 부식면적으로 시험결과를 나타내는데 시험검사자의 숙련이 필요하고 시험검사자의 주관이 개입될 여지가 많으며 시험결과를 정량화하기가 어려운 단점을 갖고 있다. 따라서 표면처리 제품의 내식성을 정량화 할 수 있고 장기간의 노출시험 결과를 재현할 수 있는 전기화학 측정 기법의 개발이 요구된다. 전기화학적 기법을 이용한 내식성 평가방법은 피막의 내식성을 측정하고자 하는 모든 표면처리 업체에서 사용할 수 있고 단기간에 금속피막의 내식성을 정량화할 수 있으므로 제품의 품질 향상과 신제품 개발에 사용할 수 있어 많은 경제적인 이점이 있다. 이러한 전기화학적 가속시험기법에는 전해부식법(EC: electrolytic corrosion test)이 있다. 전해부식법은 General Motors의 Saur와 Basco에 의하여 개발되어 미국국가규격인 ASTM B627-84⁴⁾에 제정되었다가 1992년에 재승인된 측정 방법으로 우리나라의 경우 전해부식법은 아직 한국공업규격(KS)에는 제정되어 있지 않고 있다. Saur와 Basco는 니켈-크롬 도금 시스템에서 이중니켈과 삼중니켈도금에 대하여 실제 부식환경, 캐스시험 및 전해부식시험에 대한 부식속도를 각각 측정한 후 시험결과를 상호 비교하였는데 전해부식시험이 가속시험법인 캐스시험법보다 400배 빨리 더 정확한 내식성 평가 결과를 나타내며 전해부식시험법에서 적용한 2분간의 부식정도는 미국 디트로이트 대기환경에서 1년간의 부식정도에 해당한다는 측정결과를 제시하였다⁵⁻⁸⁾. 한편 Kaidrikov와 Juravlev는⁹⁾ 구리-니켈-크롬 도금 시스템의 내식성을 전해부식법을 실시하여 평가하였다. 그들에 따르면 Cr/Ni base, Cr/Cu base, Cr/Ni/Cu base 각각에 대하여 측정한 혼합전위가 도금 제품의 부식 정도를 반영하며 도금피막의 내식성을 나타내는 전하량 $q(C/cm^2)$ 값을 이용하면 공업지역,

해안지역 등과 같은 다양한 부식 환경에서 도금피막의 수명을 예측할 수 있다는 것을 제안하였다.

따라서 본 연구에서는 철소지 위에 니켈 및 니켈-크롬 도금을 실시한 후 염수분무시험 및 캐스시험을 각각의 시편에 실시하고 다시 니켈 및 니켈-크롬 도금 시편에 독립적으로 전해부식시험을 실시하여 기존의 가속시험법과 전해부식시험법 간의 관계를 규명하고 이 실험결과를 근거로 하여 궁극적으로 전해부식법에 대한 한국공업규격을 새로 제정하고자 한다. 따라서 본 연구결과를 통하여 국내 표면처리 업체들에게 표면처리제품의 내식성을 단시간에 정확히 평가할 수 있는 새로운 방법인 개선된 전해부식시험법을 제안함으로써 국내 표면처리 제품의 개발과 품질 향상에 많은 기여를 하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 도금시편의 제작

가로 6.5 cm, 세로 10 cm의 연마한 철소지에 전기적 연결을 위하여 노출시킨 부분을 제외한 나머지 부분에 대하여 면적을 52 cm²로 제어하여 도금을 실시한 후 가속부식 시험시 모서리부분의 두께 편차의 영향을 최소화하기 위하여 윗부분 1 cm, 좌, 우 및 아랫부분은 0.5 cm로 테이핑 처리하여 35.75 cm²로 시험면적을 제어하였다. 니켈도금은 연마한 강 위에 니켈도금 두께를 5 μ m 및 20 μ m의 두 가지 종류(Fe + 5 μ m Ni, Fe + 20 μ m Ni)로 하여 시편을 제작하였다. 니켈 도금을 하기에 앞서 강 표면의 불순물을 제거하기 위해 5 wt%의 탈지제(상품명: ACE clean)에서 1분간 초음파 탈지를 하였으며, 탈지가 끝난 시편은 수세를 한 후에 7 wt% H₂SO₄에서 10초간 산 침지를 하여 시편을 활성화시켰다. 니켈도금은 온도 50°C, 전류밀도 5 A/dm², 교반속도 500 rpm으로 양극과 음극간의 거리는 7 cm로 하여 Watt욕¹⁰⁾에서 실시하였는데 전처리 용액 및 니켈도금액의 조성 및 공정조건은 표 1과 같다. 니켈-크롬도금은 연마한 철소지 위에 니켈을 5 μ m 및

Table 1. Chemical compositions of Ni plating bath and plating conditions

Bath	Ultrasonic cleaning		Activation		Ni plating solution	
Composition (wt%)	Na ₂ SiO ₃ C ₁₈ H ₂₀ O ₃ SNa (*ACE clean)	45 5	H ₂ SO ₄	7	NiSO ₄ · 6H ₂ O NiCl ₂ · 6H ₂ O H ₃ BO ₃	240 g/l 45 g/l 30 g/l
Temp.	50°C		25°C		50°C	
Current density					2.5, 5, 10 A/dm ²	
Time (sec)	60		10			

*commercial brand of cleaner.

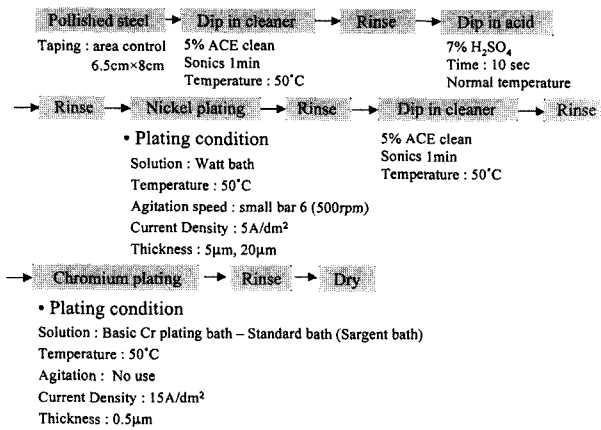


Fig. 1. Flow chart of Ni-Cr plating process.

20 µm로 각각 도금한 후 다시 니켈도금층 위에 크롬을 0.5 µm의 두께로 도금하였다. 니켈도금이 끝난 시편은 수세 후 5 wt%로 희석한 탈지제에서 1분간 초음파 탈지, 수세를 하고 다시 크롬도금을 실시하였다. 크롬욕은 250 g/l의 무수크롬산(CrO₃)과 2.5 g/l의 황산을 사용하여 표준 Sargent욕¹¹⁾을 만들었고, 도금조건은 온도 50°C, 전류밀도 15 A/dm²로 하고 교반은 시키지 않았다. 크롬 도금 두께는 0.5 µm로 하였으며, 자세한 공정은 그림 1과 같다.

2.2 동전위분극시험

니켈 및 니켈-크롬 도금 시편의 전기화학적 특성을 살펴보기 위하여 동전위 분극시험을 실시하였다. 시편을 작동전극으로, 백금을 입힌 타이타늄 망을 상대전극으로 사용하였으며 기준전극은 포화 칼로멜 전극(SCE; saturated calomel electrode)을 사용하였다. 니켈도금시편에 대해서는 전해액을 염수분무시험에 사용하는 용액과 동일한 용액인 대기에 노출한 5 wt%의 NaCl 수용액을 사용하였고, 니켈-크롬도금 시편의 경우에는 ASTM B627-84 전해액 B를⁴⁾ 사용하였으며 두 시편 모두 주사속도는 1 mV/sec로 하였다.

2.3 염수분무시험 및 캐스시험

연마한 철소지 위에 니켈 도금층의 내식성을 평가하기 위한 중성염수분무시험의 시험조건은 다음과 같다. 분무 시험액은 5 wt%의 NaCl 수용액에서 chamber온도 47°C, 분무공기압 0.09 MPa, 염수분무온도는 35°C의 조건에서 최대 120시간까지 시험을 실시하였다. 24시간, 72시간, 96시간, 120시간마다 부식 면적율을 측정하여 레이팅(rating)을 결정하였다.^{2,12)}

캐스 시험은 구리-니켈-크롬과 같이 삼중으로 도

금된 내식성이 우수한 도금제품의 내식성 평가를 위하여 기존의 염수분무시험을 적용하기 어려운 문제점이 있으므로 1956년 미국의 Nixon이 개발한 방법이다. 이 방법은 중성염수(5 wt% NaCl)에 초산을 가하고 다시 2가의 구리이온을 첨가하여 가혹한 부식액을 만들어 도금피막의 부식을 더욱 촉진시키는 방법이다. 캐스 시험의 개발과정에서 구리-니켈-크롬의 삼중도금을 한 자동차 범퍼나 타이어 휠을 미국 디트로이트시 대기조건에서 1년 동안 옥외노출 부식 시험한 결과 1년동안의 대기부식정도가 16시간의 캐스 시험 결과와 일치하는 상호 연관성이 밝혀졌고 영국 공업지역에서 1년간 옥외노출시험 결과와 18시간의 캐스 시험의 결과가 상호연관성을 나타냄을 알 수 있었다. 캐스 시험의 결과도 중성염수분무시험의 경우와 마찬가지로 녹 발생시까지의 시간을 측정하기도 하지만 일반적으로 부식 면적율로 나타내고 있다. 부식 면적율은 육안으로 부식면적을 측정 후 표준도표와 비교하여 레이팅수로 표시한다. 중성염수분무시험의 경우와 마찬가지로 판별에 있어서 시험검사자의 숙련이 요구된다. 본 실험에서 사용한 캐스 시험의 조건은 다음과 같다. 분무 시험액은 5 wt% NaCl 수용액에 0.26 g/l의 염화제2구리와 아세트산을 소량 첨가하여 pH를 3.0이 되도록 제조하였다. 분무공기압 0.09 MPa, 분무실 온도는 49°C의 조건에서 니켈-크롬 도금층의 경우 최대 48시간까지 시험을 실시하였다.

2.4 전해부식 시험

전해부식시험은 ASTM B627-84에 명시된 전기화학적 내식성 평가 방법으로서 시료를 전해액 속에 넣고 외부로부터 전류를 흘려 시료의 도금 표면에서 양극 반응만이 진행되게 하여 부식을 가속시키는 시험방법이다. 전해액은 철소지에 니켈을 도금한 시편의 경우는 염수분무시험과 같은 용액인 5 wt%의 NaCl 수용액을 사용하였고, 니켈-크롬시편의 경우에는 ASTM B627-84의 전해액 B인 질산나트륨, 염화나트륨 및 질산의 혼합수용액으로 사용하였다. 표 2는 ASTM B627-84 전해액 B의 조성

Table 2. Composition of electrolyte B in ASTM B627-84

Sodium nitrate (NaNO ₃)	10.0 g/l
Sodium chloride (NaCl)	1.0 g/l
Nitric acid (HNO ₃), concentrated (ρ=1.4 g/ml)	5.0 ml/l
1,10-Phenanthroline hydrochloride	1.0 g/l
Water (distilled or deionized)	as required

Bath life : 200 A · s/L(200 kA · s/m³) or until color of solution masks color originating at a corrosion site

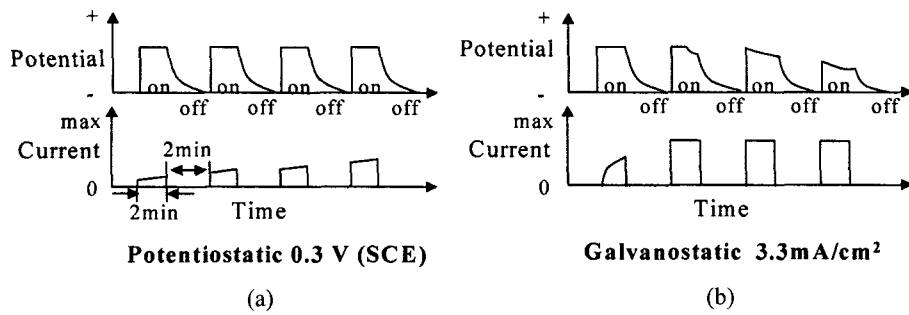


Fig. 2. Typical EC test methods; (a) constant potential on-off cycle mode, (b) constant current on-off cycle mode.

을 나타낸다.

작동전극은 테이핑으로 면적을 제어한 강(35.75 cm²)을 사용하였으며 상대전극은 Pt를 도금한 Ti 망상을 사용하였다. 기준전극은 포화카로멜전극을 사용하였다. 시험방법은 정전위로 +0.3 V_{SCE}를 인가한 상태에서 on-off cycle mode로 진행하다가 임계전류밀도인 3.3 mA/cm²의 전류밀도 값을 갖게 되면 3.3 mA/cm² 정전류로 전환하여 그 전류밀도를 유지하면서 일정 시간간격으로 전류를 on과 off를 반복하는 시험방법을 말한다.

그림 2은 전해부식 시험의 개략도를 나타낸 것이다. 그림 2(a)는 정전위 모드(0.3 V_{SCE})에서 on, off 시간에 따른 전류의 변화를 나타낸 것이며, 그림 2(b)는 전류 밀도가 임계 전류밀도 3.3 mA/cm² 도달하여 정전위 모드에서 정전류 모드로 전환될 때의 on, off 시간 간격에서의 전위의 변화를 나타낸 것인데 본 실험에서의 on, off 시간 간격은 각 cycle마다 2분으로 하였고, 5, 10, 15, 20 cycle마다 부식속도를 관찰하였다.

3. 실험결과

3.1 니켈 도금 시편의 내식성 평가

니켈도금 시편의 내식성 평가를 염수분무 시험과 전해부식시험을 통하여 실시하였다. 니켈도금시편의 두께를 5 μm, 20 μm로 변화시키면서 시편의 부식저항성을 관찰하였다. 염수분무 시험과 전해부식 시험에 사용한 5 wt% NaCl 수용액에서 순수한 철, 순수한 니켈, 순수한 크롬과 니켈 도금시편의 동전위 분극시험을 실시하여 각각의 동전위 거동을 비교하고 부식전위와 공식전위를 조사하였다. 염수분무 시험에서는 니켈도금 두께에 대하여 시간의 경과에 따른 시편의 레이팅 변화를 관찰하였다. 한편, 전해부식시험은 니켈 도금두께의 변화에 따라 각 사이클마다 레이팅의 변화와 전하량의 변화를 비교하였으며 부식전위의 변화를 관찰하였다. 염수분무

시험과 전해부식시험의 결과를 상호비교하기 위하여 동일한 레이팅에 따른 염수분무시험 경과시간과 전해부식시험에 걸리는 시간을 측정하였다.

3.1.1 동전위 분극시험

그림 3은 대기에 노출한 5 wt% NaCl 수용액에서 순수한 철, 순수한 니켈, 순수한 크롬과 니켈 도금 시편의 동전위 시험을 한 결과를 나타낸다. 순수한

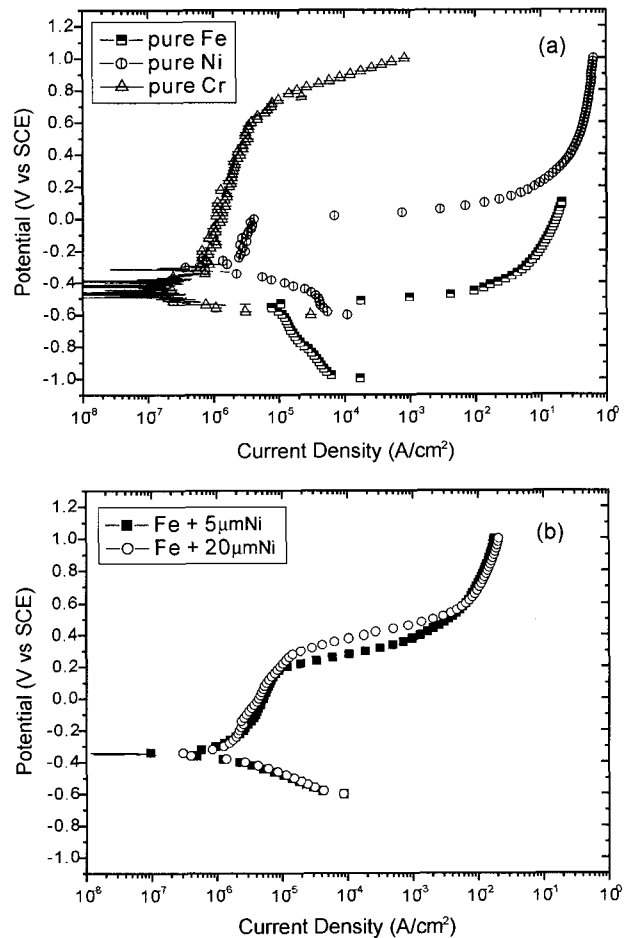


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves; (a) pure Fe, pure Ni, pure Cr, (b) Fe + 5 μm Ni, Fe + 20 μm Ni in open-to-air aqueous 5wt% NaCl solution.

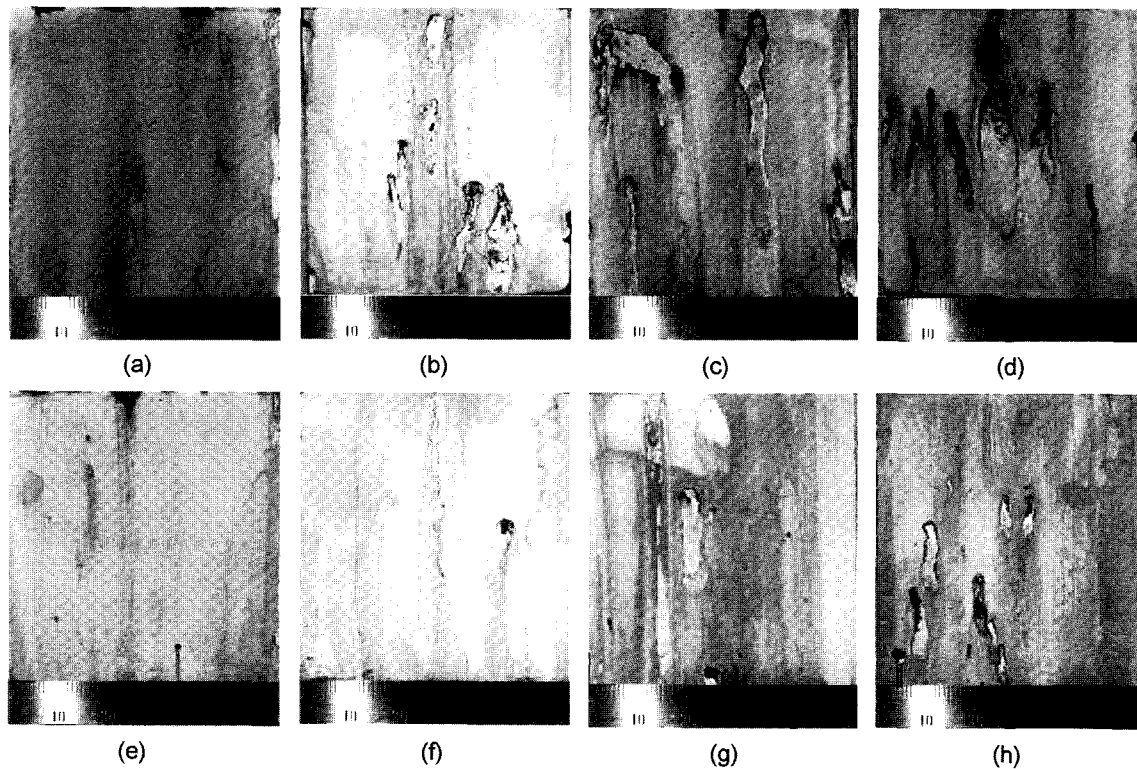


Fig. 4. Variation of surface morphologies with increasing test time for Fe + 5 μm Ni; (a) 24 hours (b) 72 hours (c) 96 hours (d) 120 hours and for Fe + 20 μm Ni; (e) 24 hours (f) 72 hours (g) 96 hours (h) 120 hours.

철의 경우는 부식전위가 $-0.55 V_{SCE}$ 를 나타내었으며, 부동태 영역은 나타내지 않았다. 순수한 니켈의 경우는 $-0.3 V_{SCE}$ 의 부식전위를 나타내었고, $-0.3 V_{SCE}$ 부터 $0 V_{SCE}$ 까지의 부동태 영역을 보였으며, 순수한 크롬의 경우는 $-0.4 V_{SCE}$ 의 부식전위를 나타내었고, $-0.4 V_{SCE}$ 부터 $+0.8 V_{SCE}$ 까지의 상대적으로 확장된 부동태 영역을 보였다. 니켈 도금 시편의 경우는 니켈 도금층의 두께가 증가함에 따라 공식 전위가 다소 증가하였으며 부식전위는 순수한 니켈의 경우와 유사하였다.

3.1.2 염수분무시험

그림 4는 24, 72, 96, 120시간 동안 중성염수분무 시험을 한 시편의 표면사진을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 시간이 경과함에 따라 부식된 면적이 점차 증가하는 것을 알 수 있었으며 니켈 도금층의 두께가 두꺼운 20 μm 니켈을 도금한 시편이 5 μm 니켈을 도금한 시편보다 더 작은 부식 면적을 나타내는 것을 알 수 있었다.

표 3은 5 μm 니켈을 도금한 시편과 20 μm 니켈을 도금한 시편에 대하여 시간이 경과함에 따라 계산한 부식 면적비의 변화와 이에 따른 레이팅 값의 변화를 나타낸다. 각각의 도금시편에 대하여 시간에 따른 레이팅 값의 변화를 보여주는 그림 5에서

Table 3. Variation of rating number based on defect ratio with increasing salt spray test time for Fe + 5 μm Ni and Fe + 20 μm Ni specimens

Specimen Time	Fe + 5 μm Ni		Fe + 20 μm Ni	
	Defect ratio (%)	Rating	Defect ratio (%)	Rating
24 hours	2.367	5	0.267	7
72 hours	15.837	2	0.5	7
96 hours	19.237	2	1	6
120 hours	21.423	2	4.333	4

20 μm 니켈 도금층의 경우가 5 μm 니켈 도금층의 경우보다 더 높은 레이팅 값을 나타내었으며, 염수분무시간이 경과함에 따라 레이팅 값은 감소하였다. 레이팅 값의 변화는 염수분무시간에 따라서 가파르게 감소하다가 점차적으로 그 기울기가 줄어들어 레이팅 값이 시간에 따라 대수 값으로 선형적인 관계를 나타냄을 알 수 있었다.

3.1.3 전해부식 시험

5 wt% NaCl 수용액에서 전해부식시험을 한 결과 사이클에 따른 전하량과 레이팅 값을 구할 수 있었는데 레이팅 값은 시편표면에 부식된 정도와 KS D 8334의 dot chart를 서로 비교하여 결정하였다. 그

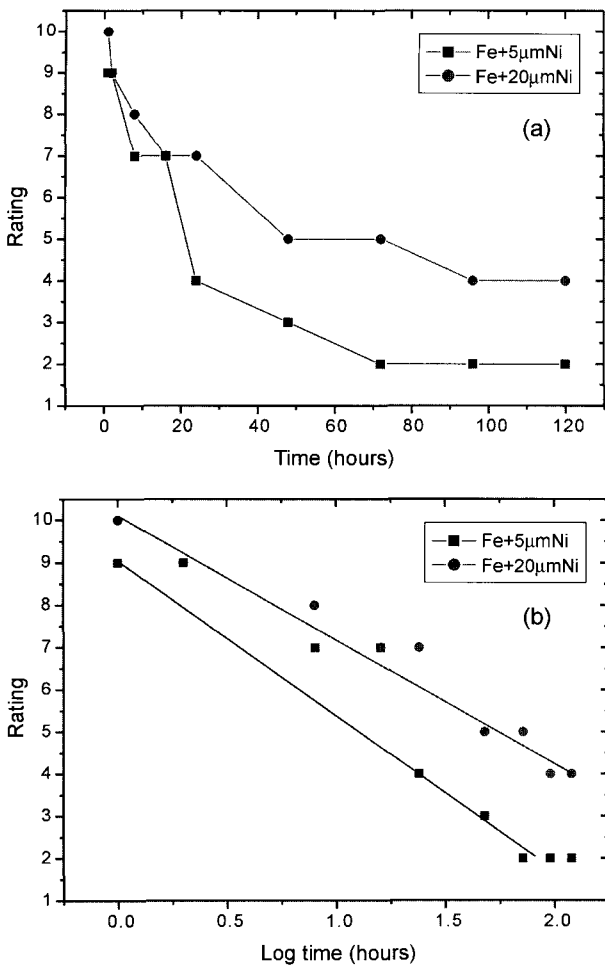


Fig. 5. Variation of rating number with increasing (a) test time and (b) log(test time).

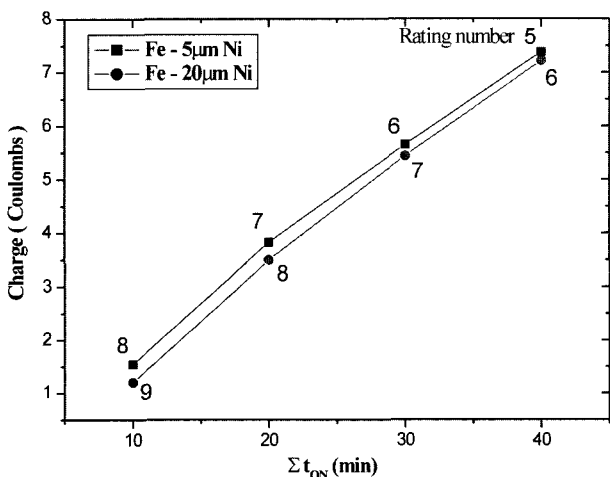


Fig. 6. Relationship of EC test between charge value and rating number with increasing on-time.

림 6은 5 μm 및 20 μm 니켈 도금 시편의 통전시간 (on-time)의 합, 전하량 및 레이팅 값의 세 가지 변수의 관계를 나타낸다. 통전시간이 길어짐에 따라

부식이 진행되어 레이팅 값이 점차 감소하였으며 이에 따른 전하량은 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 동일한 전하량에서의 5 μm 니켈 도금 시편과 20 μm 니켈 도금시편의 레이팅을 비교해보면 다소 차이가 나는 것을 알 수 있는데, 이것은 만약 도금층에 미세결함이 존재하지 않는다면 두께에 따라 레이팅이 차이가 나지 않을 것이나 실제의 경우는 20 μm 니켈도금시편이 5 μm 니켈 도금시편보다 더 두꺼운 니켈 도금층을 가지므로 미세 결함에 의하여 모재인 Fe 기지가 노출될 가능성이 20 μm 니켈 도금시편의 경우가 상대적으로 더 적기 때문인 것으로 판단되며 같은 통전 시간에서 5 μm 니켈도금시편이 20 μm 니켈 도금시편보다 다소 높은 전하량을 갖는 이유는 5 μm 니켈 도금시편이 20 μm 니켈 도금시편보다 정전위에서 정전류로 모드 전환이 더 빨리 이루어지기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 니켈-크롬 도금 시편의 내식성 평가

니켈-크롬 도금 시편의 내식성 평가를 캐스 시험과 전해부식시험을 통하여 실시하였다. 니켈도금시편의 두께를 5 μm, 20 μm로 변화를 준 시편 위에 크롬을 0.5 μm 도금을 실시한 시편의 부식저항성을 관찰하였다. ASTM B627-84 전해액 B를⁴⁾ 사용하여 순수한 철, 순수한 니켈, 순수한 크롬과 니켈 도금시편의 동전위 분극시험을 실시하여 각각의 동전위 거동을 비교하고 부식전위를 조사하였다. 캐스 시험에서는 각각의 시간에 따른 시편의 무게감량 변화를 관찰하였으며 전해부식시험은 한편, 동일한 무게감량에 따른 캐스시험과 전해부식시험에 걸리는 시간을 비교하였다.

3.2.1 동전위 분극시험

그림 7(a)는 전해부식 시험용액(ASTM B627-84 전해액 B)에서 순수한 철, 순수한 니켈, 순수한 크롬의 동전위 분극시험을 그림 7(b)는 철 소지위에 5 μm 혹은 20 μm 니켈을 도금 후 0.5 μm 크롬을 도금한 시편의 동전위 분극곡선을 나타낸다. 순수한 철, 순수한 니켈, 순수한 크롬의 부식전위는 각각 -0.52 V_{SCE}, -0.44 V_{SCE}, -0.27 V_{SCE}이었다. 도금한 시편의 경우 시편의 부식전위는 순수한 크롬의 부식전위 보다 오히려 순수한 니켈의 부식전위와 유사하였으나, 부식전위에서 양극으로 전위를 증가 시킴에 따라 전류밀도가 1~10 μA/cm²의 낮은 값으로부터 점차 증가하여 0.2 V_{SCE} 이상에서는 급격한 전류밀도의 증가가 관찰되었다. 동전위 분극곡선 상에서는 니켈 도금두께의 변화는 별다른 영향을 나타내지 않았다.

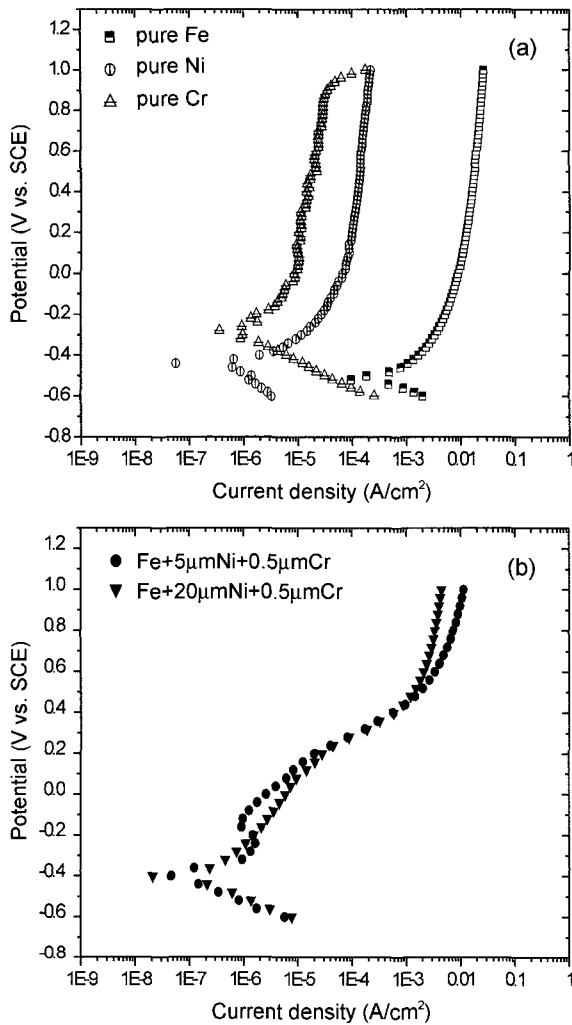


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of; (a) pure Fe, pure Ni, pure Cr, (b) Fe + 5 µm Ni + 0.5 µm Cr, Fe + 20 µm Ni + 0.5 µm Cr in EC solution.

3.2.2 캐스 시험

그림 8는 캐스시험 경과에 따른 Fe + 5 µm Ni + 0.5 µm Cr 시편과 Fe + 20 µm Ni + 0.5 µm Cr 시편

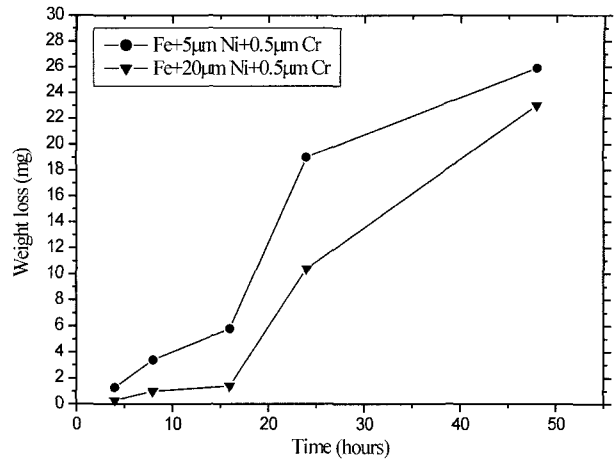


Fig. 8. Weight loss of Fe + 5 µm Ni + 0.5 µm Cr and Fe + 20 µm Ni + 0.5 µm Cr specimens with increasing CASS test time.

의 무게감량의 변화를 나타내며 그림 9는 4, 8, 16, 24, 48시간에 따른 Fe + 5 µm Ni + 0.5 µm Cr 시편에 대하여 표면 부식생성물을 제거한 시편 표면사진을 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 시험시간이 경과함에 따라 미세한 공식형태의 부식된 면적이 점차 증가하고 있음을 알 수 있었다.

3.2.3 전해부식시험

그림 10(a)는 Fe + 5 µm Ni + 0.5 µm Cr 시편의 on-off 사이클 동안에 측정된 전류밀도와 전위의 변화를 그림 10(c)는 사이클에 따른 off-time에서의 부식전위 변화를 나타내며 그림 10(b)는 Fe + 20 µm Ni + 0.5 µm Cr 시편의 on-off 사이클 동안에 측정된 전류밀도와 전위의 변화를 그림 10(d)는 사이클에 따른 off-time에서의 부식전위 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 Fe + 5 µm Ni + 0.5 µm Cr 시편의 경우는 첫 사이클부터 off-time에서의 부식전위가 철의 부식전위를 나타내었으며 시간이 진행

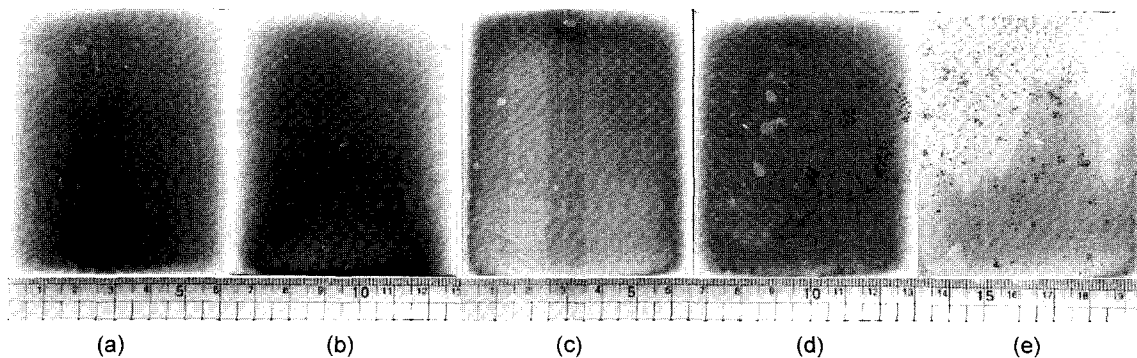


Fig. 9. Surface morphologies of Fe + 5 µm Ni + 0.5 µm Cr specimens with increasing CASS test time; (a) 4 hours (b) 8 hours (c) 16 hours (d) 24 hours (e) 48 hours.

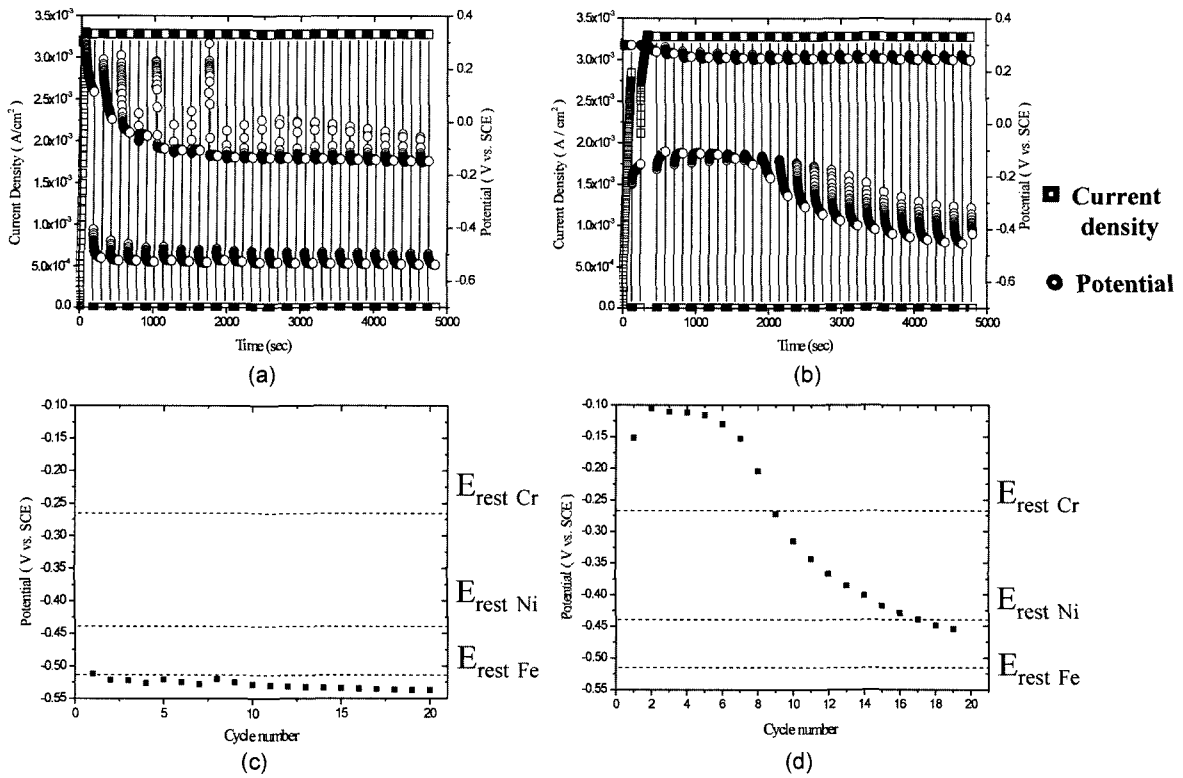


Fig. 10. Variation of current density and potential with test time; (a) Fe + 5 μm Ni + 0.5 μm Cr (b) Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr, and variation of rest potential with increasing cycle number; (c) Fe + 5 μm Ni + 0.5 μm Cr (d) Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr.

함에 따라 계속 철의 부식전위를 유지하였으나 Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr 시편의 경우는 20사이클이 지나서야 비로소 니켈의 부식전위에 도달하여 니켈 도금층의 두께가 내식성 향상에 크게 기여하는 것을 알 수 있었다.

4. 고 찰

4.1 니켈 도금 시편의 염수분무 시험과 전해부식 시험 결과간의 상호비교

그림 11은 염수분무 시험과 전해부식 시험결과에 대하여 Fe + 5 μm Ni 및 Fe + 20 μm Ni 도금 시편의 단위 레이팅에 따른 시험시간을 비교한 그림이다. 여기서 전해부식시험 시간은 off-time과 on-time을 모두 고려하여 실제 시험시간으로 하였다. 계산 결과에 따르면 Fe + 5 μm Ni 도금시편의 경우 염수분무시험에서 단위 레이팅에 소요되는 평균시간이 4.6시간이 걸리는 것에 비하여, 전해부식시험에서는 단위 레이팅에 소요되는 평균시간이 20분밖에 걸리지 않아 전해부식시험이 염수분무시험보다 14배 빨리 평가할 수 있는 것을 알 수 있었으며 Fe + 20 μm Ni 도금시편의 경우 염수분무시험에서 단위 레이팅에 소요되는 시간이 7시간 걸리는 것에 비하여 전

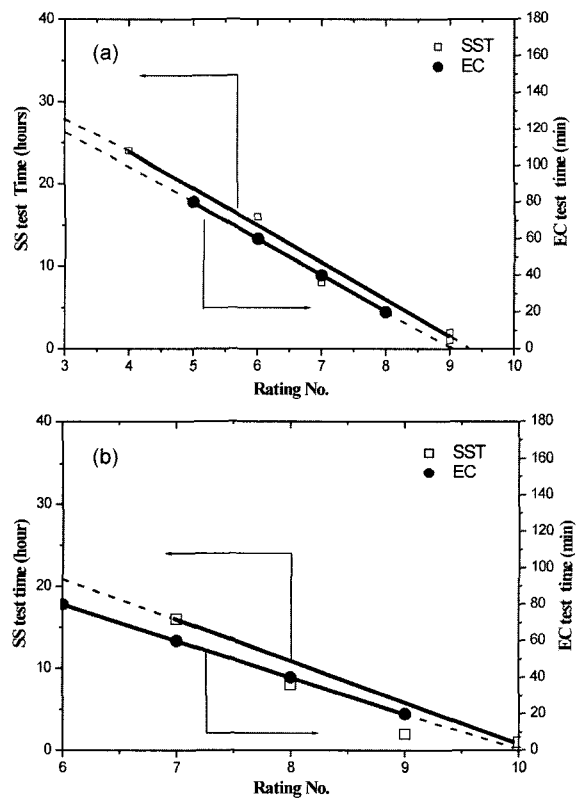


Fig. 11. Test time vs. rating number of salt spray and electrolytic corrosion tests; (a) Fe + 5 μm Ni, (b) Fe + 20 μm Ni.

해부식시험에서는 단위 레이팅에 소요되는 시간이 단지 20분밖에 걸리지 않았다. 따라서 전해부식시험이 염수분무시험보다 21배 빠른 평가를 할 수 있었다.

4.2 니켈-크롬 시편의 캐스 시험과 전해부식 시험 결과간의 상호비교

그림 12는 캐스 시험과 전해부식 시험결과에 대하여 Fe + 5 μm Ni + 0.5 μm Cr 및 Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr 도금 시편의 단위 무게감량에 따른 시험시간을 비교한 그림이다. 여기서 전해부식시험 시간은 off-time과 on-time을 모두 고려하여 실제 시험시간으로 간주하였다. 그림 12의 결과를 토대로 하여 전해부식 시험과 CASS 시험에서 단위 무게감량에 소요되는 시간을 다음과 같이 계산하였다. Fe + 5 μm Ni + 0.5 μm Cr의 경우, 전해부식시험은 (80-20) min/(0.0947-0.0272) g = 889 min/g = 14.8 hours/g이고 CASS 시험은 (72-16) hours/(0.0541-0.0058) g = 1159 hours/g이 소요되었다.

한편, Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr의 경우, 전해부식시험은 (80-20) min/(0.0887-0.0225) g = 906 min/g

= 15.1 hours/g이고 CASS 시험은 (48-8) hours/(0.01547-0.000967) g = 2758 hours/g이 소요되었다. 따라서 전해부식시험이 CASS 시험보다 Fe + 5 μm Ni + 0.5 μm Cr의 경우는 약 78배 빨리, Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr의 경우는 182배 빨리 동일한 결과를 얻는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

1. 철기지 위에 니켈, 니켈-크롬 도금을 실시하여 전해부식 시험을 한 결과 단시간에 전하량과 부식 전위의 변화를 통하여 정량적으로 도금 피막의 내식성을 평가할 수 있었다.

2. 철기지 위에 니켈, 니켈-크롬 도금을 실시한 후 전해부식시험 동안 off-time에서 측정된 부식전위의 값과 순수한 니켈, 크롬, 철의 부식전위 값을 비교하여 도금피막의 부식정도를 예측할 수 있었다. 그러므로 도금피막의 부식전위의 측정 결과를 내식성 평가에 사용할 수 있었다.

3. 철기지 위에 니켈을 도금한 시편의 경우, 전해부식시험이 염수분무시험보다 Fe + 5 μm Ni 도금 시편의 경우는 14배, Fe + 20 μm Ni 도금시편의 경우는 21배 더 빠르게 도금시편의 내식성 평가를 할 수 있었으며, 철기지에 니켈-크롬을 도금한 시편의 경우, 전해부식시험이 캐스 시험 보다 Fe + 5 μm Ni + 0.5 μm Cr 시편인 경우 78배, Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr 시편인 경우 182배 더 빠르게 도금시편의 내식성 평가를 할 수 있었다.

4. 따라서 전해부식시험 방법이 염수분무시험이나 캐스 시험보다 더 정확하고 빠른 도금피막의 내식성 평가 방법임을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2002년도 한국대학교육협의회 대학교 수 국내교류 연구비 지원을 통하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. "Methods of Corrosion Resistance Test of Metallic Coatings," KS D 8334 (1990).
2. "Methods of Neutral Salt Spray Testing", KS D 9502 (1992).
3. "Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray Testing Method", KS D 9504 (1983).
4. "Standard Test Methods for Electrolytic Corrosion Testing (EC Test)", ASTM B627-84 (1992).

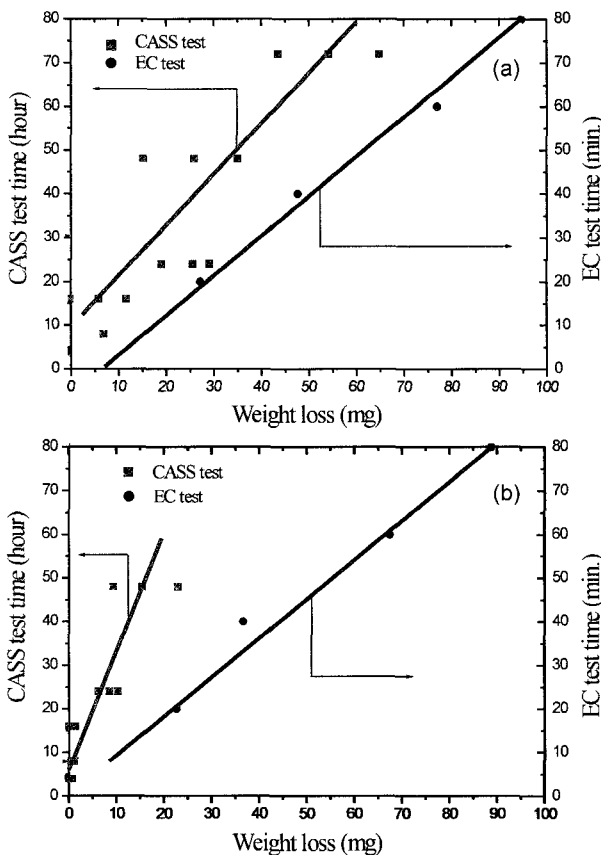


Fig. 12. Test time vs. rating number of CASS and EC tests; (a) Fe + 5 μm Ni + 0.5 μm Cr, (b) Fe + 20 μm Ni + 0.5 μm Cr.

5. R. I. Saur, R. P. Basco, *Plating*, 53 (1966) 35.
6. R. I. Saur, R. P. Basco, *Plating*, 53 (1966) 320.
7. R. I. Saur, R. P. Basco, *Plating*, 53 (1966) 981.
8. R. I. Saur, *Plating* 54 (1967) 393.
9. R. A. Kaidrikov, B. L. Juravlev, Kazen State Technological University, Kazen, Rusia, Proceedings of the AESF Annual Technical Conference, "An Accelerated Electrolytic Corrosion Test For the Cu-Ni-Cr plating on the Intricate Shape Details", (1996) 891.
10. G. A. Di Bari, *Modern Electroplating*, M. Schlesinger and M. Paunovic (Ed.), Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (2000) 139.
11. N. V. Mandich, D. L. Snyder, *ibid.*, 289.
12. "Methods for Corrosion Testing of Metallic and Other Inorganic Coatings on Metallic Substrates - Rating of Test Specimens and Manufactured Articles Subjected to Corrosion Tests", ISO 10289 (1999).