



크롬도금의 틈부식 거동에 관한 연구

곽남인^{a*}, 임우조^b

^a부산기능대학 컴퓨터응용금형과, ^b부경대학교 기계공학부

A Study on the Crevice Corrosion Behavior of Chromium Plating

Kwak, Nam-In^{a*}, Lim, Uh-Joh^b

^aDepartment of Computer Aided Die & Mold, Busan Polytechnic College

^bSchool of Mechanical Engineering, Pukyong University

(Received 16 June 2003 ; accepted 7 August 2003)

Abstract

This study was made on the crevice corrosion behavior of chromium plating in fresh water. Under the various crevice, the electrochemical polarization test of chromium plating was carried out. Results are discussed in terms of corrosion potential, polarization resistance, corrosion current density and cathodic control of chromium plating.

Keywords : Chromium plating(크롬도금), Crevice corrosion(틈부식), Corrosion potential(부식전위), Corrosion current density(부식전류밀도), Polarization resistance(분극저항)

1. 서 론

최근, 공업의 급속한 발전과 더불어 각종 기계장치 및 설비들은 고속화 및 고출력화 되고 있으며, 사용환경조건은 오염화 및 다양화되고 있다.

전반적인 산업발전의 영향으로 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있으며, 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 환경오염과 대기부식을 가속시키고 있다¹⁾. 이들 대기오염물질 중에서 SO_x 및 NO_x 등은 수분이나 물이 혼입되면 산성화됨으로써 각종 설비와 장치들의 부식은 더욱 활성화된다²⁾.

또한 탄소강재는 가공성 및 경제성 등이 우수하여 일반 기계구조물, 각종 설비 및 해양구조물 등에 그 활용도가 높지만, 부식손상이 많이 발생하는 것으로 보고되고 있다^{3,4)}. 특히, 산성용액 중에서 탄소강재는 수소발생형 부식이 일어나기 때문에 오염환경에 사용하면 기계부재나 설비의 수명이 단축된다⁵⁾.

그러므로 탄소강재보다 부동태화가 더 잘 형성되어 내식성, 내열성 및 내마멸성이 우수한 Cr 및 Ni를 탄소강재에 도금함으로써 부식손상을 방지할 수 있다. 그러나 스테인레스강, 티타늄 및 알루미늄과 같이 부동태 피막에 의한 내식성을 갖는 재료에서 국부부식인 틈부식(crevice corrosion)이 많이 발생하는 것으로 보고되고 있다⁶⁾. 이러한 틈부식은 초기단계에 발견이 어려운 동시에 예측하기 곤란한 부식손상사고를 유발함으로써 크롬도금의 틈부식 거동에 관한 연구가 필요하지만, 이에 관한 연구는 거의 찾아 볼 수 없다^{7,12)}.

따라서 본 연구에서는 담수 중에서 크롬도금의 틈부식 거동에 관한 연구를 하기 위해, 탄소강재인 냉간압연강판에 크롬도금을 실시하여, 다수틈부식 시험 및 틈변화에 따른 전기화학적 분극실험을 실시하였다. 이들 실험결과를 토대로 하여, 다수틈부식 양상 그리고 틈 변화에 따른 선형분극특성, 분극저항 및 분극지배형식을 고찰함으로써 크롬도금을 사용하는 각종 기계 및 설비의 부재에 대한 틈부식 방지의 기초설계 자료로 제공하고자 한다.

*Corresponding author. E-mail : knamin@kopo.or.kr

2. 시험재료 및 실험방법

2.1 시험재료 및 시험편

본 실험에 사용된 모재는 표 1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 두께 2 mm인 냉간압연강판(KSD 3512)으로부터 절취하여 제작하였으며, 다수틈(multiple crevice)부식시험편은 그림 1과 같고, 전기화학적 분극시험을 위한 틈시험편은 그림 2와 같다. 이들 시험편의 제작에 있어서 가공경화 및 열응력을 배제하기 위해 시험재료를 다이아몬드 휠 커터로 저속 절단하였다. 이들 그림 1 및 그림 2의 틈부식시험편에 동(Cu): 1 μm - 니켈(Ni): 5 μm 으로 하지도금한 후에 크롬(Cr)도금을 1 μm으로 실시하였다.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of KSD 3512

| Chemical compositions (wt%) | C | Si | Mn | P | S | Cr | Cu |
|-----------------------------|-----------------------|------|------|---------------|-------|------|------|
| | 0.01 | 0.01 | 0.11 | 0.017 | 0.005 | 0.02 | 0.01 |
| Mechanical properties | Tensile strength(MPa) | | | Hardness(HRB) | | | |
| | 278 | | | 26-30 | | | |

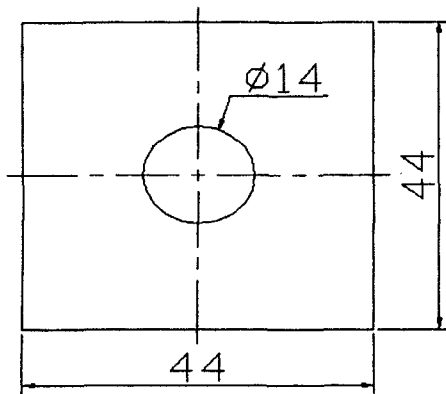


Fig. 1. Shape and dimension of multiple crevice corrosion test specimen(unit:mm).

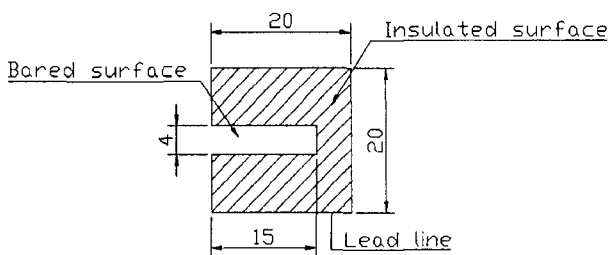


Fig. 2. Shape and dimension of crevice corrosion test specimen for polarization test(unit:mm).

다수틈부식시험은 그림 3과 같이 Teflon으로 만든 20개의 groves(깊이: 0.5 mm, 폭: 1 mm)와 116.8 mm²의 접촉면적을 갖는 Washer를 그림 4와 같이 동일한 teflon재료의 볼트와 너트로 시험편 양쪽면에 고정시켜 조립하여 실험하였다.

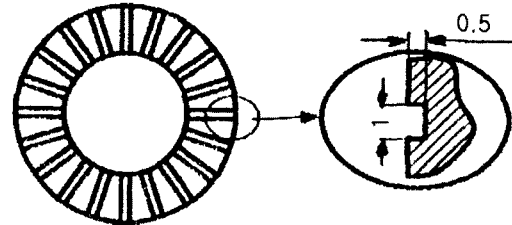


Fig. 3. Teflon washer for multiple crevice test.

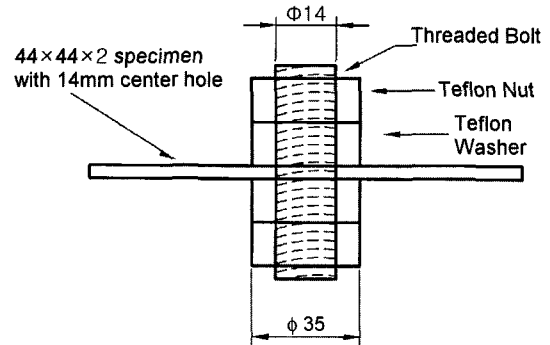


Fig. 4. Multiple crevice test assembly.

그리고 틈변화에 따른 전기화학적 분극시험을 위한 틈부식시험은 그림 2와 같이 시험편에 전선을 연결시킨 후에 시험편의 유효노출면적을 0.6 cm²로 한 다음 나머지는 에폭시 수지 및 호마이커로 피복 처리하였다. 또한 틈부식이 발생하도록 teflon재료에 인공적으로 깊이: 0.2~1.0 mm, 가로: 4 mm, 세로: 15 mm로 인공 틈을 만들었으며, 여기에 그림 2

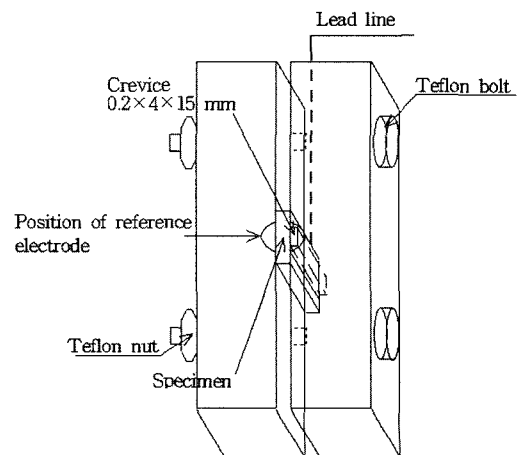


Fig. 5. Crevice corrosion test assembly for polarization test.

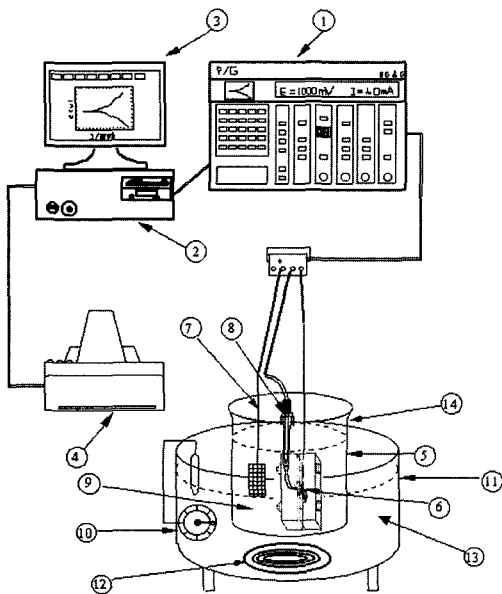
의 틈부식시험편을 삽입한 후 그림 5와 같이 동일한 teflon재료의 볼트, 너트로 시험편 양쪽면에 고정시켜 분극실험을 하였다.

2.2 시험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 틈부식 특성시험에 이용될 실험장치는 다른 부식의 평가법 보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에 부식 평가법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다. 이 분극실험장치의 전체 계통도는 그림 6과 같다.

이 분극실험장치는 EG & G社의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat와 PC를 이용하였으며, M 352/252 corrosion software를 사용하여 분극 특성시험을 실시하였다. 여기서, 틈부식시험은 부식환경조 중에서 시험편을 그림 1의 크롬도금재로 하고, 기준전극은 포화카로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극(counter electrode)은 백금(Pt)망으로 하였다.

또한 부식환경은 pH 6.5인 담수로 하고, 부식용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath에 온도감지기를 설치하여, 온도를 25±1°C 범위 내에서 유지하도록 하였다.



- ① Potentiostat/Galvanostat
- ② Personal computer
- ③ Monitor
- ④ Printer
- ⑤ Corrosion cell
- ⑥ Specimen
- ⑦ Counter electrode(Pt)
- ⑧ Reference electrode
- ⑨ Electrolyte
- ⑩ Temperature controller
- ⑪ Heater body
- ⑫ Heating coil
- ⑬ Oil bath
- ⑭ Heating beaker

Fig. 6. Schematic diagram of polarization test equipment.

틈부식 시험편을 teflon 재료의 인공틈에 그림 5와 같이 조립한 후 그림 6의 분극시험장치의 회로도와 같이 배선하였고, 틈부식시험편을 부식환경조에 침지한 후 자연전위에서 30분간 안정시키고 난 후 각 분극시험을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 다수틈부식 양상

그림 7은 중성인 pH 6.5의 수용액 중에 50일간 침지한 후에 나타난 Cr도금의 다수틈부식 양상을 나타낸 것이다.

다수틈부위에서 틈부식양상이 나타나고, 틈의 입구부위에 부식이 심하게 나타나는 양상을 보이고 있다. 이 틈부식은 틈내부의 용존산소가 틈외부의 용존산소보다 더 희박함으로써 산소농도전지(oxygen concentration cell)가 형성되어 틈외부는 음극(cathode)으로 틈내부는 양극(anode)으로 작용하기 때문에 양극인 틈내부가 부식되는 것으로 사료된다¹³⁾. 또한 틈내부에서의 부식반응이 활성화되면 틈외부에서의 산소환원반응이 증가하는 것으로 보고되고 있다¹⁴⁾. 그러므로 틈에 인접한 외부 Cr도금 표면은 부동태 피막이 생성됨으로써 산소농도전지의 활성화로 인하여 틈내부는 국부적으로 부식이 더욱 촉진될 것으로 판단된다.

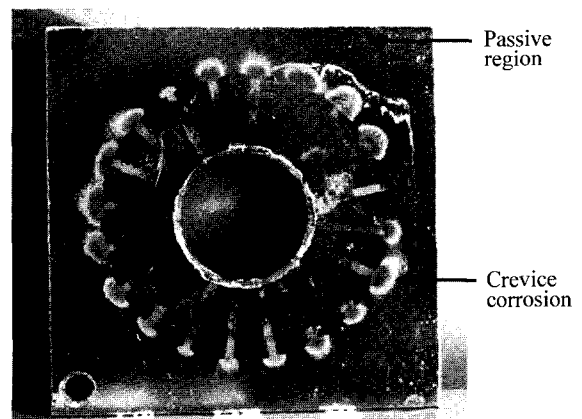


Fig. 7. Shapes of multiple crevice corrosion after 50 days immersion in pH 6.5 solution(×2).

그림 8은 그림 7의 틈부식 중 틈입구 부위를 40배 확대한 현미경사진이다.

틈부식의 부위는 Cr도금층이 대부분 부식되고, 일부분의 부식 부위는 공식(pitting)으로 성장되어 있음을 보이고 있다. 이와 반대로 틈에 인접한 외부 Cr도금층은 산소환원반응에 의해 부동태 피막의 형성으로 Cr도금층이 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다.

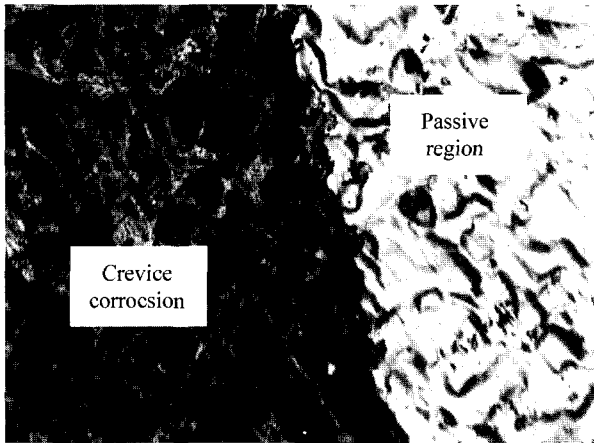


Fig. 8. Photograph of crevice corrosion and passive region of Fig. 7($\times 40$).

3.2 틈의 변화에 따른 선형분극거동

그림 9는 중성인 pH 6.5의 수용액 중에서 자연부식 및 틈의 변화에 따른 틈부식에 대한 Cr도금의 선형분극거동을 나타낸 것이다.

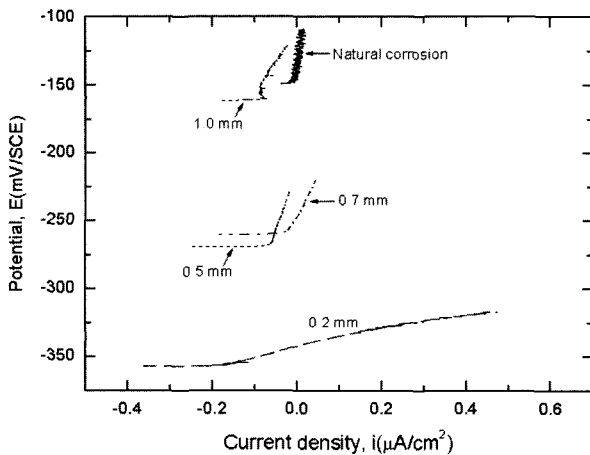


Fig. 9. Linear polarization curves of natural and crevice corrosion for Cr plating under various crevice.

틈부식의 전극전위는 자연부식의 전극전위보다 더 낮아지고(비전위화) 있으며, 틈이 작아질수록 비전위화되는 경향을 나타내고 있다. 또한 자연부식의 부식전류밀도 변화가 가장 억제되고, 틈이 작아질수록 부식전류밀도 변화는 크게 나타남으로써 틈부식은 활성화될 것으로 사료된다¹⁵⁾. 따라서 틈이 작아질수록 틈부식이 활성화됨으로써 분극저항은 낮아질 것으로 추정된다.

3.3 틈의 변화에 따른 분극저항거동

그림 10은 중성인 pH 6.5의 수용액 중에서 자연부식 및 틈의 변화에 따른 틈부식에 대한 Cr도금

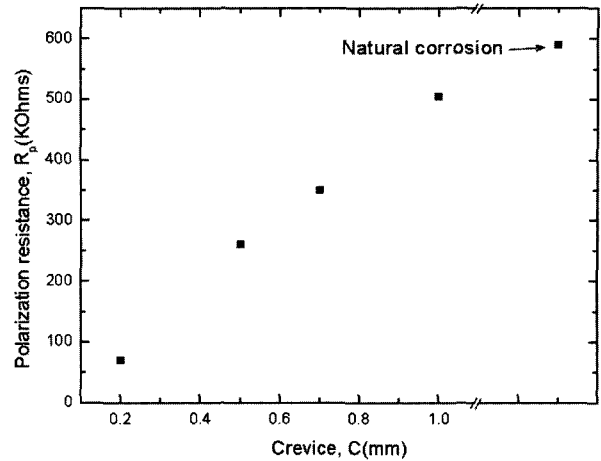


Fig. 10. Polarization resistance of natural and crevice corrosion for Cr plating under various crevice.

의 분극저항 거동을 나타낸 것이다.

자연부식의 분극저항은 틈부식의 분극저항보다 더 크게 나타나고 있다. 또한 그림 7에서 추정된 바와 같이 간극이 작아질수록 분극저항은 선형적으로 더 낮아지고 있음을 실제 보여 주고 있다.

3.4 틈부식의 분극지배형식

Evans 분극도인 전위-부식전류밀도(E-i) 선도에서 Cr도금에 대한 틈부식속도의 분극지배형식을 고찰하고자, 그림 11에 중성인 pH 6.5의 수용액 중에서 자연부식 및 틈의 변화에 따른 틈부식에 대한 Cr도금의 E-i 분극선도를 나타내었다.

자연부식의 전위는 틈부식의 전위보다 더 높게(귀전위) 나타나면서 부식전류밀도는 더 억제되고 있다. 또한 틈부식에서 간극이 작아질수록 전위가 낮아지고 부식전류밀도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향은 Cr도금의 자연부식의

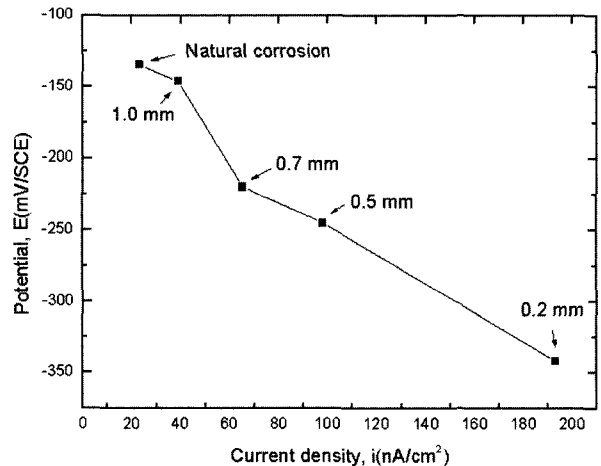


Fig. 11. Potential vs current density(E-i) of Cr plating under various crevice.

부동태역으로 부터 틈부식이 일어나면서 전위가 강하되어 활성영역으로 이동되기 때문인 것으로 사료된다¹⁶⁾. 즉, 틈이 작아질 수록 부동태로부터 활성태로 이동됨을 알 수 있다.

그리고 틈이 작아짐에 따라 전위는 Evans 분극도의 양극전위에 접근되며, 부식전류밀도(부식속도)는 분극이 큰 음극의 반응속도에 지배되고 있으므로 틈변화에 따른 Cr도금의 틈부식반응은 음극지배(cathodic control)로 판단된다¹⁷⁾.

4. 결 론

본 연구는 중성 수용액 중에서 냉간압연강판에 크롬도금을 실시한 크롬도금의 다수틈부식 및 틈변화에 따른 분극실험을 실시하여, 크롬도금의 부식양상, 선형분극특성, 분극저항 및 분극지배형식에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 다수틈부위에서 틈의 입구부위에 부식이 심하게 일어나고, Cr도금층의 틈부식부위에 공식이 성장되고 있다.

(2) 틈이 작아질수록 분극저항은 낮아지면서 부식전류밀도는 증가함으로 틈부식은 활성화되고 있다.

(3) 틈이 작아질수록 전위가 낮아지고 부식전류밀도는 증가함으로 틈변화에 따른 Cr도금의 틈부식반응은 음극지배로 판단된다.

후 기

본 연구의 시편제작에 도움을 주신 쉐테크에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 임우조, 양학회, 인현만, 이진열, 부식과방식, 원창

- 출판사, (1994) 301-303.
2. 前田泰昭, 竹中規, 地球規での酸性雨現状と材料劣化, 日本 材料と環境, 40(9) (1995) 619-629.
3. K. R. Trechewey, J. Chamberlain, Corrosion for Science and Engineering, Longman Scientific & Technical, 2nd edition, (1995) 165-168.
4. W. F. Smith, Structure and properties of Engineering Alloys, Mc Graw-Hill, (1981) 270-304.
5. 尹藤伍郎, 機械工學全書 6, 日本コロナ社, (1982) 94-96.
6. 백신영, 나은영, 430스테인레스강의 틈부식 발생기구에 대한 연구, 한국박용기관학회지, 27(3) (2003) 125-130.
7. Sedriks A. Jones, Corrosion of stainless steels, Wiley publishing company, (1998) 79-98.
8. 배명일, 김홍배, 크롬도금강의 초정밀 연마 가공특성, 한국공작기계학회지, 7(6) (1998) 97-101.
9. 임우조, 한규상, 오스테나이트계 스테인레스강의 틈부식 특성에 관한 연구, 한국어업기술학회지, 36(1) (2000) 11-18.
10. 임우조, 이상열, 윤병두, 산성용액 중에서 Ni-Cr합금 용사피복재의 부식과 침식 특성에 관한 연구, 한국부식학회지, 30(1) (2001) 11-18.
11. 염희택, 이주성, 도금·표면처리, 문운당, (2002) 177-193.
12. 임우조, 윤병두, 해양환경 중에서 SS 400강재의 간극부식거동에 관한 연구, 한국박용기관학회지, 25(6) (2001) 168-172.
13. 前掲書(1), pp. 36-37.
14. Denny A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, (1991) 115-139.
15. 前掲書(14), pp. 203-205.
16. 前掲書(14), pp. 118-122.
17. 前掲書(1), pp. 81-83.