

크롬도금의 부식-마멸에 미치는 산성환경의 영향

임우조 · 곽남인^{†*}

부경대학교 기계공학부, *부산기능대학 컴퓨터응용금형과

The Effect of Acidic Environments on the Corrosion-Wear of Cr Plating

Uh Joh Lim and Nam-In Kwak^{†*}

School of Mechanical Engineering, Pukyong University

*Department of Die & Mold Technology, Pusan Polytechnic College

Abstract – This paper was studied on the corrosion and corrosion-wear behavior of chromium (Cr) plating in the acidic environments. In the various pH of acidic solutions, the electrochemical polarization test and wear-corrosion test of Cr plating were carried out. And thus potential, corrosion current density and corrosion-wear loss behaviour of Cr plating are investigated.

Key words – chromium plating, acidic environment, corrosion-wear loss, polarization resistance, corrosion current density.

1. 서 론

최근, 공업의 급속한 발전과 더불어 각종 기계장치 및 설비 등의 사용환경조건은 오염화 및 다양화되고 있다.

전반적인 산업발전의 영향으로 석탄, 석유 및 가스 등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있으며, 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유황화합물, 질소화합물, 산화물 및 염화물 등의 대기오염물질이 증대됨으로써 환경오염과 대기부식을 가속시키고 있다[1]. 이들 대기오염물질 중에서 SO_2 , SO_3 , CO 및 THC (Total hydro-carbon) 등은 결로 현상 및 대기 중의 수분이나 물이 혼입되면 산성화되고, HCl 및 Cl_2 등은 물에 혼입되면 일부는 가수분해에 의해 산성화된다. 특히, 결로 현상 하에서 대기오염물질은 강산성화된다. 이와 같이 산성화된 환경 중에서 각종 설비와 장치들의 부식은 더욱 활성화된다[2].

또한 탄소강재는 가공성 및 경제성 등이 우수하여 일반 기계구조물, 각종 설비 및 해양구조물 등에 그

활용도가 높지만, 부식 및 마멸순상이 많이 발생하는 것으로 보고되고 있다[3]. 이러한 탄소강재는 산성용액 중에서 수소발생형 부식이 일어나기 때문에 산성화된 오염환경에 사용하면 기계부재나 설비의 수명이 단축된다[4].

그러므로 내식성 및 내마멸성이 우수한 부동태화금속인 Cr를 탄소강재에 도금함으로써 부식과 부식-마멸을 방지할 수 있으므로 산성화된 오염환경 중에서 Cr도금의 부식 및 부식-마멸 억제거동에 관한 연구가 필요하지만, 이에 관한 연구는 거의 찾아 볼 수 없다[5-9].

따라서 본 연구에서는 산성환경에서 Cr도금의 부식 및 부식-마멸 거동에 관한 연구를 하기 위해, 산성환경의 pH 변화에 따른 탄소강재인 냉간압연강판에 Cr도금을 실시하여 Cr도금판의 전기화학적 부식실험 및 마멸-부식실험을 실시하였다. 이들 실험결과를 토대로 하여, 산성환경 중에서 냉간압연강 및 Cr크롬도금의 분극저항, 부식전류밀도 및 부식-마멸 거동을 고찰함으로써 오염환경 중에서 Cr도금을 사용하는 각종 기계설비의 부재에 대한 부식 및 부식-마멸 방지의 기초설계 자료로 제공하고자 한다.

[†]주저자 · 책임저자 : knamin@kopo.or.kr

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				

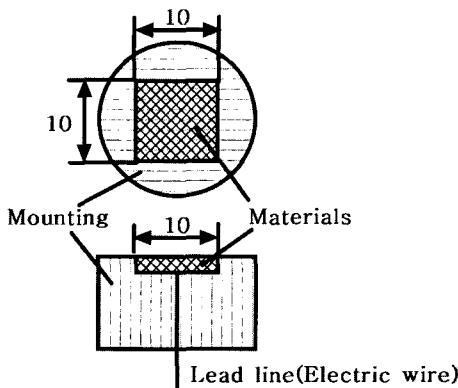


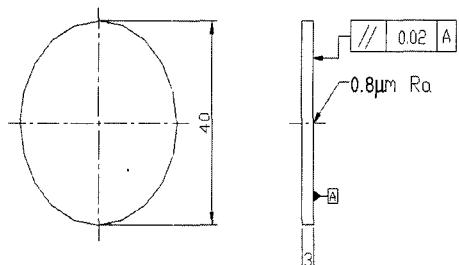
Fig. 1. Shape and dimension of corrosion test specimen (unit : mm).

2. 시험재료 및 실험방법

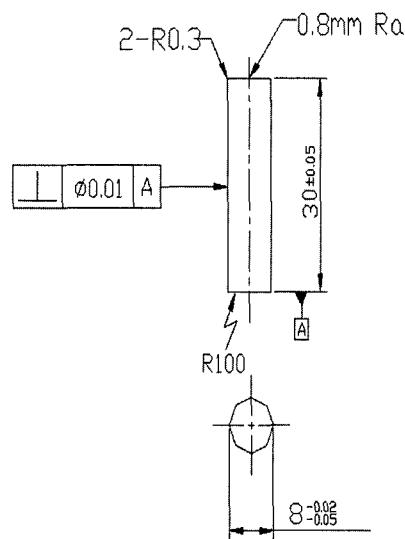
2-1. 시험재료 및 시험편

부식시험을 위한 전기화학적 분극실험에 사용된 모재(base metal, BM or substrate)는 Table 1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 냉간압연강판(KSD 3512)이고, 두께 3 mm인 냉간압연강판으로부터 절취하여 가로 10 mm, 세로 10 mm의 크기로 제작하였다. 이 냉간압연강판에 동(1 μm), 니켈(5 μm)순으로 하지 도금한 후에 Cr도금(1 μm)을 실시하였다. 이와 같이 Cr도금 및 모재의 유효노출면적을 1.0 cm²로 한 다음 시험편에 전선을 연결시킨 후에 호마이커로 마운팅(mounting)한 부식시험편의 형상과 크기는 Fig. 1과 같다.

본 부식-마멸실험에 사용된 주 시험편인 디스크는 Table 1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 냉간압연강판을 두께 3 mm, 직경 40 mm인 원판으로 제작하였다. 이 냉간압연강판 원판에 동(1 μm), 니켈(5 μm) 순으로 하지도금한 후에 크롬도금(1 μm)을 실시하였으며, 주 부식-마멸시험편은 Fig. 2의 (a)와 같다. 또한 pin on disk type의 상태 시험편인 핀 재료는 Table 2와 같은 화학성분과 기계적 특성을 가진 탄소공구강



(a) Lower specimen



(b) Upper specimen

Fig. 2. Shape and dimension of upper and lower specimen for corrosion-wear test.

Table 2. Chemical compositions and mechanical properties of STC 3

Chemical composition (wt. %)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
	1.04	0.23	0.38	0.019	0.002	0.10	0.13	0.11
Mechanical properties	Hardness (HRC)							
	64							

(STC 3)으로 진공열처리하여 Fig. 2의 (b)와 같이 제작하였다.

2-2. 시험장치 및 실험방법

본 부식시험에 이용된 실험장치는 다른 부식의 평가법보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에 부식 평가법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였으며, 분극실험장치의 전체계 통도는 Fig. 3과 같다. 이 분극실험장치는 EG

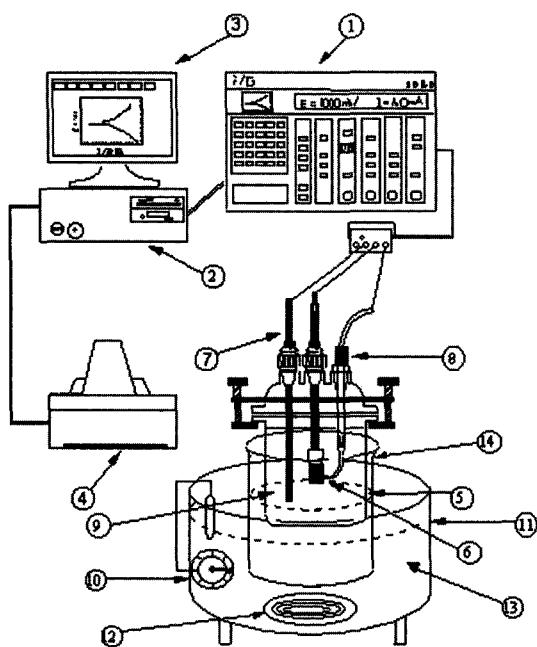


Fig. 3. Schematic diagram of polarization test equipment.

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

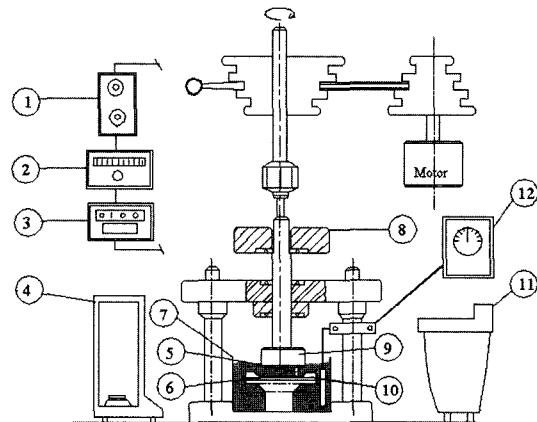


Fig. 4. Schematic diagram of wear-corrosion experimental apparatus.

① Inverter	⑦ Corrosion cell
② Timer	⑧ Dead weight
③ Thermometer	⑨ Upper holder
④ Electronic balance	⑩ Lower holder
⑤ Upper specimen	⑪ Ultrasonic cleaner
⑥ Lower specimen	⑫ Temperature controller

& G사의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat와 PC를 이용하였으며, M 352/252 corrosion software를 사용하여 분극특성시험을 실시하였다.

그리고 마멸-부식 실험장치는 면적이 크고, 고속에 적합한 pin on disk type 마멸-부식시험기를 사용하였으며, Fig. 4는 마멸-부식시험기의 개략도를 나타낸 것이다. 마멸-부식실험조건은 미끄럼속도가 0.025 m/s, 접촉압력이 1.4 kgf/cm² 및 미끄럼거리를 45 m로 하였고, 부식-마멸감량은 감도 0.1 mg 디지털 저울을 사용하고, 부식-마멸면은 현미경으로 관찰하였으며, 측침식 표면 측정기로 표면거칠기를 측정하였다.

부식 및 마멸-부식 환경조건은 중류수 중에 황산(H₂SO₄)을 소량씩 첨가하여 중성으로부터 산성으로 pH를 변화시키고, 이들 용액의 온도는 실험실 온도로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 분극저항 거동

Fig. 5는 pH 6.5인 중성 용액, pH 0.5와 pH 2.0인 강산성 용액 및 pH 4인 약산성 용액중에서 모재인 냉간압연강 및 Cr도금의 분극저항을 정리하여 나타낸 것이다.

Cr도금의 분극저항은 모재인 냉간압연강의 분극저항보다 약 37~52배 정도 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Cr도금의 분극저항이 모재의 분극저항보다 더 크게 나타남으로써 Cr도금의 부식전류밀도는 모재의 부식전류밀도보다 더 억제될 것으로 추정된다[10]. 또한 중성으로부터 pH가 낮아지면서 산성화

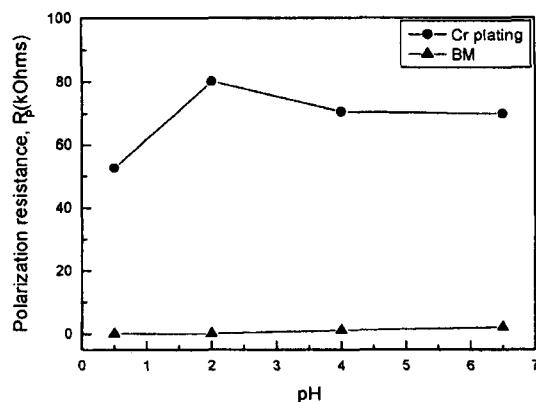


Fig. 5. Polarization resistance of base metal and Cr plating vs. various pH.

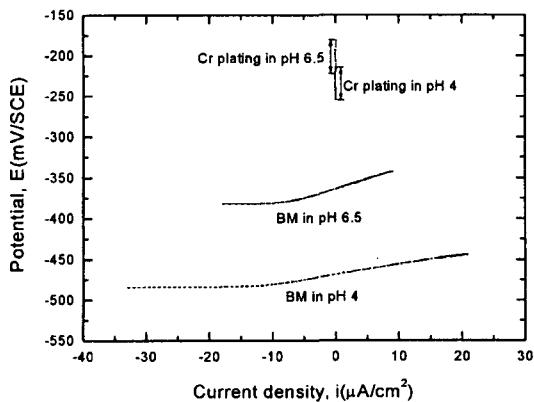


Fig. 6. Linear polarization curves of base metal and Cr plating in pH 4 and pH 6.5 solution.

됨에 따라 모재인 냉간압연강의 분극저항은 점차 낮아지고 있으나, 크롬도금의 분극저항은 중성용액으로부터 pH 2까지는 더 높아지다가 강산성인 pH 0.5의 용액에서는 낮아지는 경향을 보이고 있다.

3-2. 직선분극 특성

Fig. 6은 pH 6.5인 중성용액 및 pH 4인 약산성용액 중에서 모재인 냉간압연강 및 Cr도금의 직선분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

초기전위에서부터 최종전위까지 인가한 전위범위에서 Cr도금의 부식전류밀도 변화는 모재보다 더 억제되는 경향을 보이고 있다. 또한 pH 6.5인 중성으로부터 pH 4인 약산성으로 변화됨에 따라 모재의 부식전류밀도 변화는 증가하지만, Cr도금의 부식전류밀도 변화는 거의 유사한 경향을 보이고 있다.

Fig. 7은 pH 2 및 pH 0.5의 강산성용액 중에서 모재인 냉간압연강과 크롬도금강의 직선분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

Fig. 6의 중성인 pH 6.5와 약산성인 pH 4에서와 같이 Cr도금의 부식전류밀도 변화는 모재의 부식전류밀도 변화보다 크게 억제되는 경향을 보이고 있다. 또한 pH 2인 용액으로부터 pH 0.5인 용액으로 변화됨에 따라 모재의 부식전류밀도 변화는 증가하지만 Cr도금의 부식전류밀도 변화는 거의 유사한 경향을 보이고 있다.

Fig. 6 및 Fig. 7에서 보인 바와 같이 부식전류밀도가 억제되는 Cr도금의 기울기는 거의 900로 부식전류밀도 변화가 민감한 모재의 기울기보다 더 크게 나타남으로써 직선분극법(linear polarization method)에서

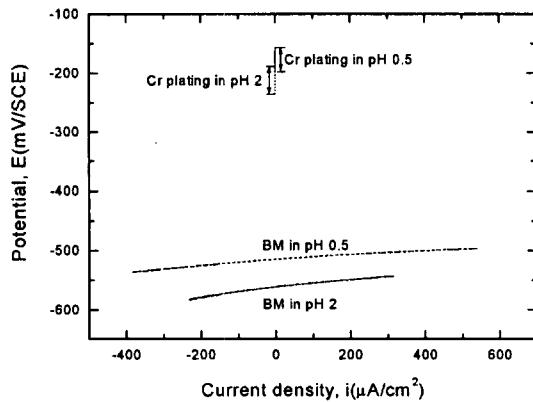


Fig. 7. Linear polarization curves of base metal and Cr plating in pH 0.5 and pH 2 solution.

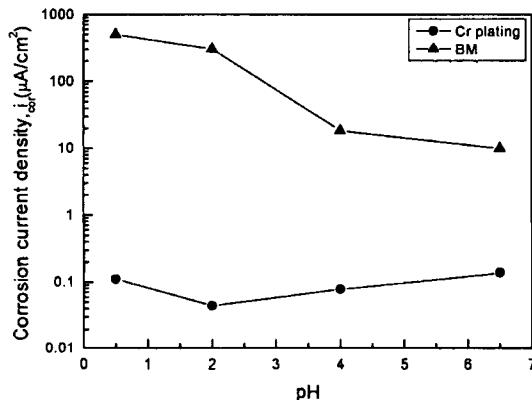


Fig. 8. Corrosion current density of BM and Cr plating by Linear curves vs. various pH solution.

직선의 기울기는 부식전류밀도(부식속도)에 반비례하는 것으로 판단된다[10]. 또한 Cr도금의 전위는 모재인 냉간압연강의 전위보다 더 귀전위 되면서 부식전류밀도는 감소한다.

3-3. 부식전류밀도에 미치는 산성의 영향

Fig. 8은 중성 및 산성용액의 pH 변화에 따른 모재인 냉간압연강 및 Cr도금에 대한 직선분극곡선으로부터 구해진 부식전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다.

이미 Fig. 5에서 추정한 바와 같이 Cr도금의 분극저항이 모재보다 크게 나타남으로써 Cr도금의 부식전류밀도는 모재보다 더 억제되고 있음을 실제로 보이고 있다. 또한 Cr도금의 부식전류밀도는 중성으로부터 산성인 pH 2까지는 낮아지다가 pH 0.5에서 높아지는 경향이다. 이와 같이 Cr도금의 부식전류밀도가 pH 2의 산성용액에서 가장 낮게 되는 이유는 중성에서보다

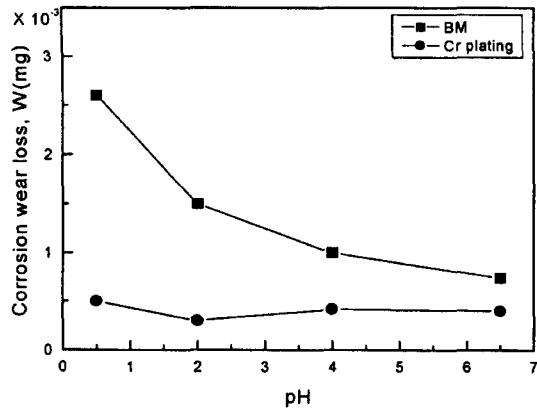


Fig. 9. Corrosion-wear loss of BM and Cr plating vs. various pH solution.

산성인 pH 2에서 Cr도금의 부동태가 잘 형성되기 때문인 것으로 사료된다[11]. 그러나 모재의 부식전류밀도는 중성으로부터 산성화될수록 급격히 증가하는 경향을 나타내고, 이러한 이유는 강산성에서 냉간압연강재는 수소발생형부식이 일어나기 때문인 것으로 생각된다[4].

3-4. 부식-마멸거동에 미치는 산성의 영향

Fig. 9는 중성 및 산성용액의 pH 변화에 따른 모재 및 Cr도금에 대한 부식-마멸량을 정리하여 나타낸 것이다.

Cr도금의 부식-마멸량은 모재보다 더 억제되고, Cr도금의 부식-마멸량은 중성으로부터 산성인 pH 2까지는 감소하다가 pH 0.5에서 증가하는 경향은 Fig. 8에서 Cr도금의 부식 전류밀도와 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 모재의 부식-마멸량은 중성으로부터 산성화될수록 급격히 증가하는 경향은 역시 Fig. 8에서 모재의 부식전류밀도와 유사한 경향을 보이고 있다.

Fig. 8 및 Fig. 9에 의하면 모재에 대한 Cr도금의 부식 및 부식-마멸 억제효과는 중성에서보다 산성화되면서 더 우수하다.

3-5. 부식-마멸 표면양상

Photo. 1은 Fig. 8 및 Fig. 9에서 부식과 부식-마멸이 가장 민감한 pH 6.5인 중성에서의 Cr도금의 부식-마멸 표면양상을 보인 것이다.

마찰에 의한 Cr도금 및 Ni도금층이 틸리되고 심한 마멸궤적이 나타나는 부위에 하지도금된 Ni도금 및 Cu도금층이 나타나고 있다.



Photo. 1. Corrosion-wear surface of Cr plating in pH 6.5 solution ($\times 400$).

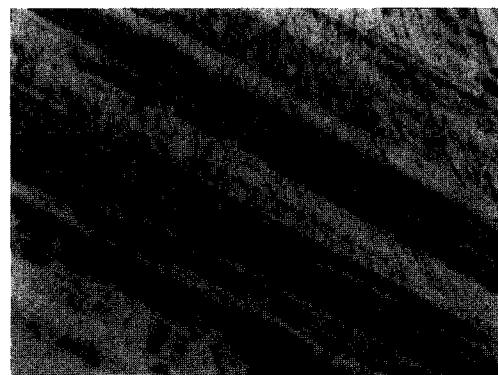


Photo. 2. Corrosion-wear surface of Cr plating in pH 2 solution ($\times 400$).

Photo. 2는 Fig. 8 및 Fig. 9에서 부식과 부식-마멸의 억제효과가 우수한 pH 2인 산성에서의 Cr도금의 부식-마멸 표면양상을 보인 것이다.

Photo. 1의 부식-마멸 표면양상과 달리 균일한 마멸궤적이 나타나는 반면 탈리현상은 나타나지 않고 있다. 이와 같이 탈리현상이 나타나지 않는 이유는 Fig. 5에서 분극저항이 가장 높게 나타나기 때문인 것으로 판단된다.

3-6. 부식-마멸 표면거칠기

Fig. 10은 pH 2 및 pH 6.5인 중성에서 Cr도금의 부식-마멸에 의한 중심선 표면거칠기 궤적을 나타낸 것이다.

pH 6.5인 중성에서 Cr도금의 부식-마멸 표면에 의한 중심선 표면거칠기 궤적을 $1.51 \mu\text{m}$ 로 pH 2인 산성에서의 $\text{Ra}=1.13 \mu\text{m}$ 보다 더 크게 나타나는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 나타나는 경향은 pH 6.5인 중

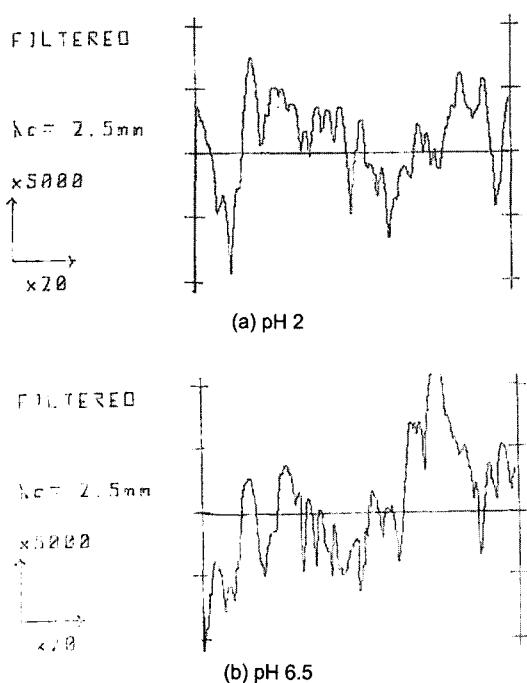


Fig. 10. Surface roughness of Cr plating by corrosion-wear in pH 2 and pH 6.5 solution.

성에서는 Photo. 1에 보인 바와 같이 부식-마멸에 의해 Cr도금 및 Ni도금 층이 탈리되고 심한 마멸궤적이 나타나기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 산성환경 중에서 모재인 냉간압연강 및 Cr도금의 부식 및 마멸-부식 거동에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cr도금의 분극저항은 모재보다 더 크게 나타나고, 크롬도금의 분극저항은 pH 2에서 가장 높게 나타난다.

2) Cr도금의 전위는 모재보다 더 귀전위화 되면서 부식전류밀도는 감소한다.

3) 모재에 대한 Cr도금의 부식 및 부식-마멸 억제효과는 중성에서보다 산성화되면서 더 우수하다.

참고 문헌

1. 임우조, 양학희, 인현만, 이진열, “부식과방식,” 원창 출판사, pp. 301-303, 1994.
2. 前田泰昭, 竹中規 : “地球規模での酸性雨現状と材料劣化”, 日本材料と環境,” Vol. 40, No. 9, pp. 619-629, 1995.
3. W. F. Smith, “Structure and properties of Engineering Alloys,” Mc Graw-Hill, pp. 270~304, 1981.
4. 尹藤伍郎, “機械工學全書 6,” 日本コロナ社, pp. 94-96, 1982.
5. 배명일, 김홍배, “크롬도금강의 초정밀 연마 가공특성,” 한국공작기계학회지, Vol. 7, No. 6, pp. 97-101, 1998.
6. M. J. Neale and T. S., “Tribology and the Automobile,” Mech. E. Conference, p. 55, 1982.
7. V. Gologan and T. S. Eyre, “Wear,” P. 28, p. 49, 1974.
8. 임우조, 이상열, 윤병두, “산성용액 중에서 Ni-Cr합금 용사피복재의 부식과 침식 특성에 관한 연구,” 한국 부식학회지, Vol. 30, No. 1, pp. 11-18, 2001.
9. 염희택, 이주성, “도금·표면처리,” 문운당, pp. 177-193, 2002.
10. 이의호, 이학렬, 황운석, 김광근(1999), 부식과 방식의 원리, 동화기술, p.190
11. Denny A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion,” Macmillan Publishing Company, pp. 118-126, 1991.