

해양환경 중에서 Cr도금의 부식 특성에 관한 연구

임우조 · 곽남인* · 윤병두**†

부경대학교, * 부산기능대학, ** 부경대학교 대학원

The Study on the Corrosion Characteristics of Cr Plating in Marine Environment

Uh-Joh LIM, Nam-In KWAK* and Byoung-Du YUN**

Pukyong National University,

*Pusan Polytechnic College, **Graduate School Pukyong National University

Abstract

Recently, with rapid development in marine and shipbuilding industries such as marine structures, ships and chemical plants for ship, there occurs much interest in the study on corrosion characteristics played an important role in mechanical design.

This paper was studied on the corrosion characteristics of chromium plating in the marine environment. Under the various specific resistance, the electrochemical polarization test of chromium plating was carried out. And thus corrosion potential, polarization resistance, corrosion current density, control efficiency of corrosion and polarization control behavior of chromium plating are investigated. The main results are as the followed :

1. The polarization resistance of Cr plating and Ni become higher than that of base metal, also and these material become low with decrease of the specific resistance.
2. As the specific resistance decreases, the corrosion current density of Cr and Ni plating is lower than that of base metal.
3. The corrosion reaction of Cr plating, Ni plating and base metal vs. specific resistance is cathodic control.

Key words: chromium plating(크롬도금), corrosion potential(부식전위), corrosion current density(부식전류밀도), polarization resistance(분극저항), marine environment(해양환경)

서 론

최근 공업의 급속한 발전과 더불어 각종 기계장치와 설비들은 고속화 및 고출력화 되고 있으며, 이들 장치와 설비들이 사용되는 환경조건은 오염화 및 다양화되는 경향이다.

해양환경 중에서의 해염인자(Cl^- , NaCl)는 선박, 해양구조물 및 해양설비 등은 물론이고, 해수를 공업 용수로 사용되는 각종 기계설비와 장치는 부식에 매우 민감하다. 또한 해염인자는 파도 및 바람에 의해서 날아가기 때문에 대기 속에 혼입되지만, 그 대부분은 재차 해수면에 침강하고 일부의 해염인자는 바

† Corresponding author : yunbd@mail1.pknu.ac.kr

람에 의해 내륙지방으로 보내져서 각종 기계장치와 설비들에 부착되던 해염인자에 의한 대기부식은 가속된다. 전 세계에서 대기 속에 이송되는 해염인자의 양은 연간 5×10^9 톤 정도나 된다고 한다. 특히, 공업지역은 대부분 해안에 많이 있으므로 대기부식의 영향은 해염인자에 속하는 NaCl의 영향과 대기오염에 의한 산성의 영향으로 상승적인 부식손상을 받는다.

또한 탄소강재는 가공성, 용접성 및 경제성 등이 우수하여 일반 기계구조물, 각종 설비 및 해양구조물 등에 그 활용도가 높지만, 부식 및 마멸손상이 많이 발생하는 것으로 보고되고 있다.

이러한 탄소강재의 부식손상을 방지하기 위하여, 음극방식법, 양극방식법, 부식억제제 첨가, 내식성이 우수한 다른 금속이나 합금으로 피복하는 방식법이 많이 이용되고 있다. 이 피복방식법 중 전기도금은 탄소강재에 내식성 및 내마모성이 우수한 금속이나 합금으로 피복하는 방법이 가장 많고, 내식성이 요구되는 각종 공업용 제품이나 장식품 등의 용도에 크롬도금과 니켈도금이 넓게 활용되고 있으나, 해양환경 중에서 이들 도금의 부식특성에 관한 연구는 거의 찾아 볼 수 없다.

따라서 본 연구에서는 해양환경 중에서 모재, Ni도금 및 Cr도금의 부식특성에 관한 연구를 하기 위하여, 해양환경의 비저항 변화에 따른 모재, Ni도금 및 Cr도금에 대해 Potentiostat/Galvanostat 부식시험기에 의해 전기화학적 분극실험을 실시하였다.

이러한 실험결과를 토대로 하여, 해양환경의 비저항 변화에 따른 모재, Ni도금 및 Cr도금의 분극저항, 개로전위, 부식전류밀도, 부식억제율 및 분극지배기구에 대해 고찰함으로써 해양환경 중에서 Cr도금을 사용하는 각종 기계장치와 설비에 대한 부식 및 부식방지의 설계 및 보수유지의 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

시험재료 및 실험방법

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 도금의 부착력을 높

이기 위하여 동(Cu) 1 μm 으로 전처리한 후, 5 μm 으로 니켈(Ni) 하지도금한 후에 1 μm 으로 Cr도금을 실시하였다. 여기서, Cr도금의 부식손상 후의 하지도금인 Ni도금의 부식특성을 고찰하고자, 별도로 냉간압연강판에 동(1 μm)으로 하지도금한 후에 Ni(5 μm)도금하였다.

이와 같이 Cr도금, Ni도금 및 모재의 유효노출면적을 1.0 cm^2 로 한 다음 시험편에 전선을 연결시킨 후에 호마이커로 마운팅(mounting)한 부식시험편의 형상과 크기는 Fig. 1과 같다.

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			

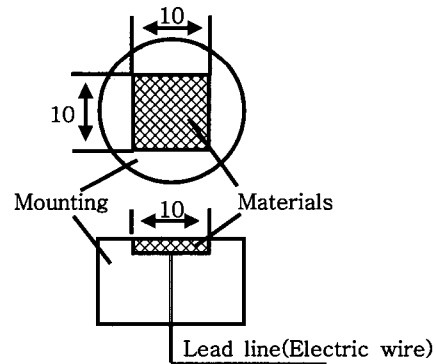


Fig. 1. Shape and dimension of corrosion test specimen (unit : mm).

2. 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, 분극실험 장치의 전체 계통도는 Fig. 2와 같다. 이 분극실험 장치는 EG & G사의 Model 273A Potentiostat / Galvanostat와 PC를 이용하였으며, M352/252

corrosion software를 사용하여 분극특성시험을 실시하였다. 여기서, 분극시험은 부식환경조 중에서 시험편을 모재, Cr도금 및 Ni도금재로 하고, 기준전극은 포화카로멜전극(SCE), 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉으로 하였다. 또한 부식환경 조건은 증류수 중에 염화나트륨을 소량씩 첨가하여 비저항을 23 Ω·cm(해수와 유사함)로부터 4900 Ω·cm(청수와 유사함)로 변화시키고, 이들 용액의 온도는 실험실 온도로 하였다.

그리고 분극시험에 있어서 Fig. 1의 부식시험편 표면 거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하기 위하여 연마기에서 산화알루미늄(Al_2O_3 , 평균입자크기=0.3 μm) 분말을 이용하여 시험편 표면을 마무리 연마하였다. 그리고 증류수 중에서 초음파세척기로 1분간 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 열풍으로 건조시켰다. 최종적으로 시험편과 호마이커 사이의 틈을 방지하고, 일정한 시험편의 유효노출면적(1 cm^2)을 얻기 위하여 래커(lacquer)를 이용하여 2차 피복을 하였다. 이와 같이 표면처리된 모재, Ni도금 및 Cr도금재의 부식시험편을 Fig. 2의 분극시험장치의 회로도도와 같이 배선하였고, 시험편을 부식환경조에 침지 한 후 자연전위에서 10분간 안정시키고 난 후 분극시험을 실시하였다. 이와 같은 분극실험조건은 Table 2와 같다.

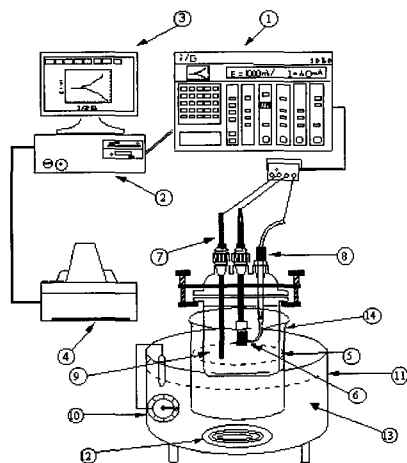
Table 2. Experimental conditions of the polarization test

Instrument	EG & G Model 273A
Electrolyte	23, 37, 150 and 4900 Ω·cm
Material	BM, Cr plating and Ni plating
Scan rate	0.167 mV/s
Area of specimen	10 mm ²
Polarization test	Tafel polarization test

실험 결과 및 고찰

1. Tafel 분극 특성

Fig. 3은 강전해질인 비저항 23 및 37 Ω·cm의 해양환경 중에서 모재인 냉간압연강 및 Cr도금의 Tafel 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다. Cr도금의 전위영역은 모재인 냉간압연강재의 전위영역보다 더 높게 나타나고 있다. 또한 Cr도금의 부식전류밀도는 모재의 부식전류밀도보다 크게 억제되는 경향을 나타내고 있다.



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

Fig. 2. Schematic diagram of polarization test equipment.

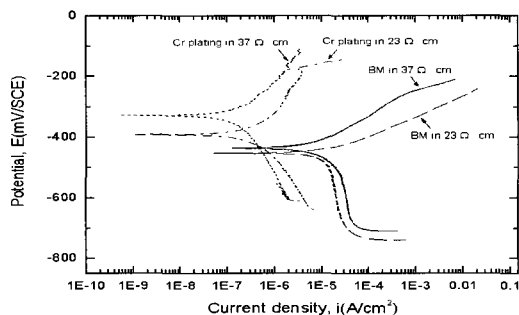


Fig. 3. Tafel polarization curves of BM and Cr plating in solution of 23 and 37 Ω·cm.

Fig. 4는 약전해질인 비저항 150 및 4900 Ω·cm의 해양환경 중에서 모재 및 Cr도금의 Tafel 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다. 강전해질에서와 같이 약전해질에서도 Cr도금의 전위영역은 모재인 냉간압연강재의 전위영역보다 더 높게 나타나고 있다. 또한 Fig. 3에서와 같이 Cr도금의 부식전류밀도는 모재의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 나타내고 있다.

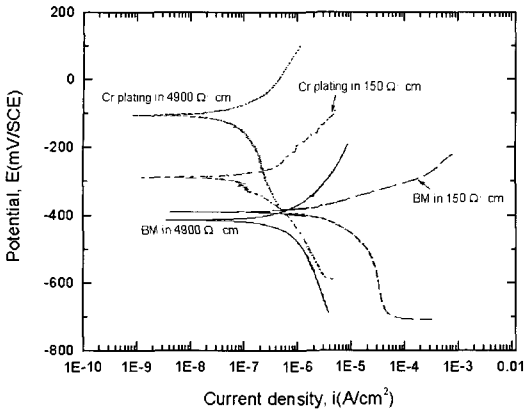


Fig. 4. Tafel polarization curves of BM and Cr plating in solution of 150 and 4900 $\Omega\text{-cm}$.

Cr도금이 부식손상된 후 Ni도금의 부식특성을 고찰하고자, 해양환경 중에서 Ni도금의 Tafel 분극곡선을 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5는 강전해질인 비저항 23 및 37 $\Omega\text{-cm}$ 의 해양환경 중에서 모재 및 Ni도금의 Tafel 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다. Cr도금에서와 같이 Ni도금의 전위영역은 모재의 전위영역보다 더 높게 나타나고 있다. 또한 Ni도금의 부식전류밀도는 Cr도금에서와 같이 모재의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 나타내고 있다.

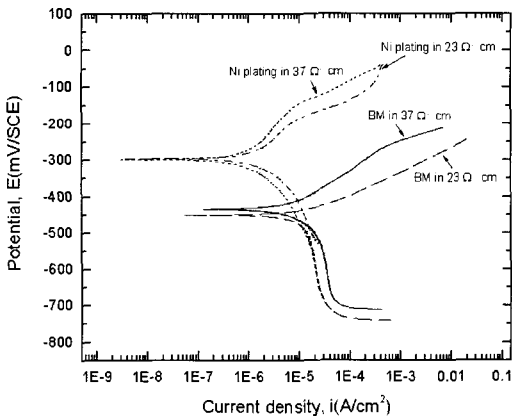


Fig. 5. Tafel polarization curves of BM and Ni plating in solution of 23 and 37 $\Omega\text{-cm}$

Fig. 6은 약 전해질인 비저항 150 및 4900 $\Omega\text{-cm}$ 의 해양환경 중에서 모재 및 Ni도금의 Tafel 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다. 약전해질에서도 Cr도금에서와 같이 Ni도금의 전위영역은 모재의 전위영역보다 더 높게 되는 경향을 나타내고, Ni도금의 부식전류밀도는 모재의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 3~6에 의하면 Cr도금과 Ni도금의 전위영역은 모재인 냉간압연강재의 전위영역보다 높게 되면서 부식전류밀도는 더 억제되는 경향을 나타내고 있다.

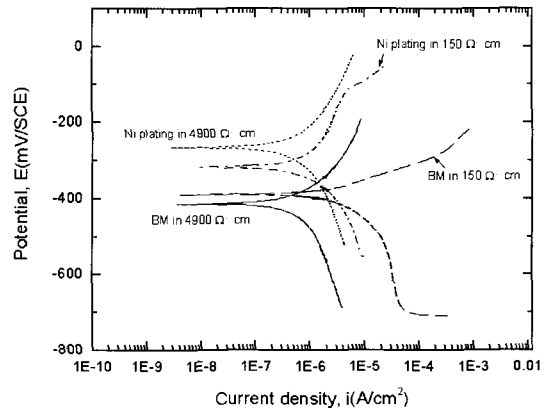


Fig. 6. Tafel polarization curves of BM and Ni plating in solution of 150 and 4900 $\Omega\text{-cm}$.

2. 분극저항 및 전위 거동

Fig. 7은 해양환경의 비저항 변화에 따른 모재, Cr도금 및 Ni도금의 분극저항을 정리하여 나타낸 것이다. 각 재료의 분극저항은 비저항이 감소함에 따라 낮아지는 경향을 나타내고, Cr도금의 분극저항이 가장 높게 나타나며, 모재의 분극저항이 가장 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 비저항이 감소함에 따라 분극저항이 낮아짐으로써 부식성은 민감해질 것으로 추정된다.

Fig. 8은 해양환경의 비저항 변화에 따른 모재, Cr도금 및 Ni도금의 전위 거동을 정리하여 나타낸 것이다. Cr도금과 Ni도금의 개로전위는 모재의 전위보다 더 높게 나타나고, 비저항이 감소함에 따라 이들 재료의 개로전위는 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 Cr도금과 Ni도금의 개로전위가 모재의 개로전위보다 더 높게 나타나는 원인은 galvanic series에서 Cr과 Ni은 모재인 냉간압연강재보다 더 귀전위

금속이기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Cl^- 이온을 포함하지 않는 영역에서 Cr도금은 Ni도금에 비해 부동태화가 더 잘되기 때문에 높은 개로전위를 나타낸 것으로 사료된다.

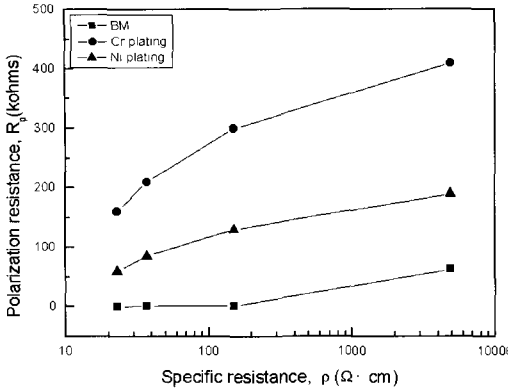


Fig. 7. Polarization resistance of base metal, Cr and Ni plating vs. various specific resistance.

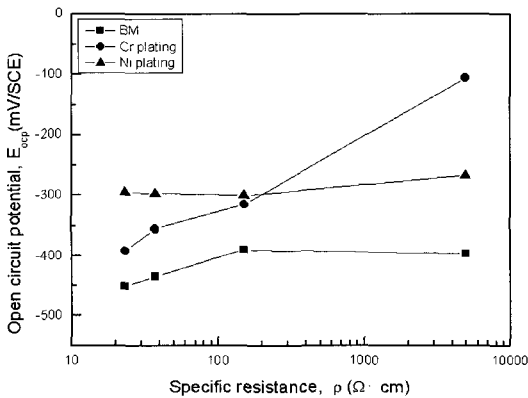


Fig. 8. Open circuit potential of base metal, Cr and Ni plating vs. various specific resistance.

3. 부식억제율

Fig. 9는 해양환경의 비저항 변화에 따른 모재, Cr도금 및 Ni도금의 부식전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다. Cr도금 및 Ni도금의 부식전류밀도는 비저항이 감소함에 따라 약간 증가하지만, 모재인 냉간압연강재의 부식전류밀도는 비저항이 감소함에 따라 급격

히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히, 비저항이 낮아질 수록 Cr도금 및 Ni도금의 부식전류밀도는 모재의 부식전류보다 더 억제되고, Cr도금의 부식전류밀도가 가장 낮게 나타남으로써 Cr도금의 내식성이 가장 우수하고, 다음으로 Ni도금의 내식성이 우수함을 알 수 있다. 이와 같이 비저항이 감소할수록 모재인 냉간압연강재보다 Cr도금과 Ni도금의 내식성이 우수한 이유는 잘 알려진 바와 같이 연강재의 부동태 피막보다 Cr과 Ni의 부동태화 피막이 잘 형성됨으로써 비저항이 감소에 따른 Cl^- 이온이 연강재의 부동태 피막은 쉽게 파괴시키지만 Cr과 Ni의 부동태 피막은 잘 손상되지 않기 때문인 것으로 사료된다.

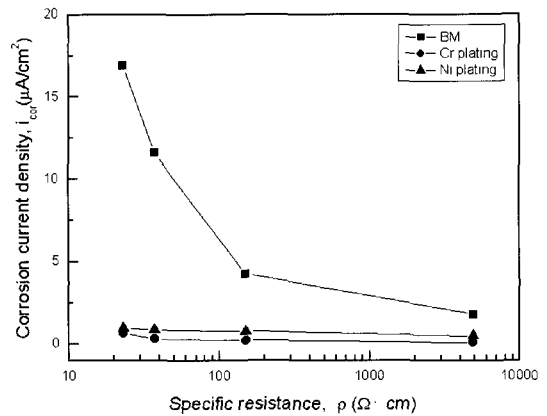


Fig. 9. Corrosion current density of base metal, Cr and Ni plating vs. various specific resistance.

Fig. 10은 해양환경의 비저항 변화에 따른 모재인 냉간압연강재에 대한 Cr도금 및 Ni도금의 부식억제율을 정리하여 나타내었다. 여기서, 모재(냉간 압연강재)에 대한 Cr도금 및 Ni도금의 부식억제율, η (%)는 모재의 부식전류밀도에 대한 Cr도금 및 Ni도금의 부식전류밀도에 대한 비를 백분율로 식(1)에 의해 계산하였다.

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{Cr \text{ 및 } Ni \text{ 도금의 부식전류밀도}}{\text{모재의 부식전류밀도}}\right) \times 100 \quad (1)$$

모재에 대한 Cr도금 및 Ni도금의 부식억제율은 비저항이 감소함에 따라 더 높게 나타나는 경향을 보이고, 이와 같은 경향은 비저항이 감소함에 따라 Fig. 9에 보인 바와 같이 모재의 부식전류밀도가 급격히 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Cr도금의 부식억제율은 96~98.5%로 Ni도금의 부식억제율은

75~95 %보다 더 높게 나타난다. 그러므로 냉간압연 강재에 Cu 1 μm , Ni 5 μm 의 순으로 하지도금한 후에 Cr도금을 실시함으로써 비저항이 낮은 해양환경 중에서도 우수한 내식성을 유지할 것으로 판단된다.

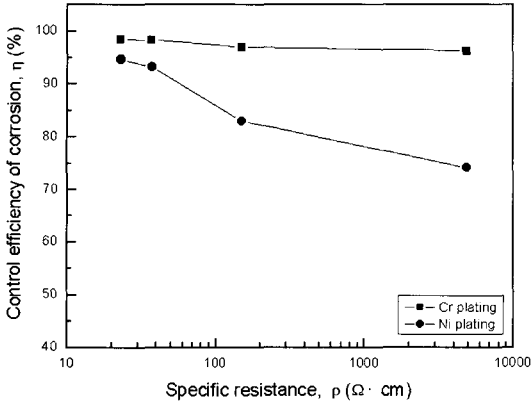


Fig. 10. Control efficiency of corrosion for Cr and Ni plating vs. various specific resistance.

4. 분극지배형식

해양환경의 비저항 변화에 따른 모재, Ni도금 및 Cr도금에 대한 부식전류밀도(부식속도)의 분극지배 형식을 고찰하고자, Fig. 8 및 Fig. 9에서 구한 전위-부식전류밀도(E-i) 선도를 Fig. 11에 나타내었다.

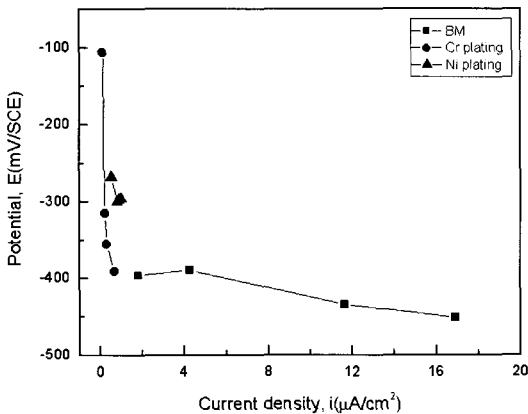


Fig. 11. Potential vs. current density (E-i) of BM, Ni and Cr plating under various specific resistance.

모재의 전위 변화는 적지만 전위가 낮아지면서 부식전류밀도는 급격히 증가하지만, Cr도금의 전위변화는 크지만 부식전류밀도 변화는 적게 나타나고 있다. 그러나 Ni도금의 전위변화나 부식전류밀도 변화는 적게 나타난다. 이들 재료의 전위 변화는 Evans 분극도의 양극전위에 접근되며, 부식전류밀도(부식속도)는 분극이 큰 음극의 반응속도에 지배되고 있으므로 해양환경 중에서 모재, Ni도금 및 Cr도금의 부식반응은 음극지배(cathodic control)로 판단된다.

결 론

해양환경의 비저항 변화에 따른 모재, Ni도금 및 Cr도금의 분극저항, 부식전류밀도, 부식억제율 및 분극지배기구에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Cr도금 및 Ni도금의 분극저항은 모재의 분극저항보다 더 높게 나타나고, 이들 재료의 분극저항은 비저항이 감소함에 따라 낮아진다.
- 2) 비저항이 낮아질수록 Cr도금 및 Ni도금의 부식전류밀도는 모재의 부식전류보다 더 억제됨에 따라 Ni 및 Cr도금의 부식억제율은 더 높게 된다.
- 3) 해양환경의 비저항에 따른 모재, Ni도금 및 Cr도금의 부식반응은 음극지배로 판단된다.

사 사

이 논문은 2003년도 두뇌한국 21사업에 의하여 일부 지원되었음. 본 실험을 도와준 학부 학생 이주형, 정재학 군에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 伊藤伍郎(1987) : 日本機械工學全書 6(腐食と防食), 日本コロナ社, 300-306.
- 2) Laque, Francis L.(1991) : Marine corrosion causes and prevention, John wiley & Sons, 95-99.
- 3) 임우조 · 신중대(1998) : 가스저장탱크의 부식피로균열특성에 관한 연구, 한국어업기술학회지, 34(1) 30-36.

- 4) 横井 聰之(1989), 港灣構造物腐食の防食對策, 日本防食技術, Vol. 38, No. 7, 390-395.
- 5) Trechewey, K. R. and Chamberlain, J.(1995) : Corrosion for Science and Engineering, Longman Scientific & Technical, 2nd edition, 165-168.
- 6) 鋼材俱樂部(1986) : 鋼製魚가用組材標準仕様, 14-27.
- 7) Smith, W. F.(1981) : "Structure and properties of Engineering Alloys, Mc Graw-Hill", 270-304.
- 8) Fontana & Greene(1986) : Corrosion engineering , 3rd ed, McGraw-Hill, 194~205.
- 9) 염희택 · 이주성(2002) : 도금표면처리, 문운당, 2-3.
- 10) 大谷南海男(1993) : 金屬表面工學, 日本日刊工業新聞社, 113-115.
- 11) 홍경태 · 도정만 · 허성강(1996) : COATech 96, 금속 표면 코팅 및 고무 라이닝 기술 Workshop 논문집, 136-137.
- 12) Jones, Denny A.(1991) : Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing company, 370.
- 13) 배명일 · 김홍배(1998) : 크롬도금강의 초정밀 연마 가공특성, 한국공작기계학회지, 7(6), 97-101.
- 14) 임우조 · 이상열 · 윤병두(2001) : 산성용액 중에서 Ni-Cr합금 용사피복재의 부식과 침식 특성에 관한 연구, 한국부식학회지, 30(1), 11-18.

2003년 6월 23일 접수

2003년 7월 18일 수리