

열처리를 통한 3가 크롬도금층의 마모 및 부식특성 개선

남기석 · 박율민 · 나종주 · 권식철
한국기계연구원 표면연구부

Improvement of the Wear Resistance and Anti-Corrosion of the Trivalent Cr Platings Using Heat Treatments

K. S. Nam, Y. M. Park, J. J. Rha, S. C. Kwon

Dept. of Surface Engineering, KIMM, 66 Sangnam-Dong Changwon, Gyungnam, 641-010, Korea

Abstract To improve properties of wear resistance and anti-corrosion of the trivalent chromium platings, oxinitrocarburising and steam oxidation were conducted. Amorphous trivalent Cr platings could be transformed to chromium carbides of high hardness, that showed low friction and wear rate. Even though micro-cracks were within as platings, superior anti-corrosion property was obtained by these treatments due to healing of cracks at the interface between the trivalent chromium platings and substrate.

(Received October 29, 2003)

Key words: Trivalent chromium plating, Oxinitrocarburising, Steam oxidation, Wear resistance, Anti-corrosion

1. 서 론

금형, 압연롤, 자동차 및 중장비 등의 기계부품과 장식용품에 폭넓게 활용되고 있는 6가 크롬도금은 경도가 높고, 내마모성, 내식성, 장식성 등이 우수한 특성을 지니고 있는 표면처리 분야의 대표적인 기술이다. 그러나 각종 유해성으로 인해 최근 유럽을 중심으로 한 선진공업국에서는 대기 및 폐수에 대한 규제가 강화되고 있는 실정이다[1].

이에 6가 크롬의 대체를 위해 3가 크롬도금, Ni계 합금도금, Sn계 합금도금 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그중 3가 크롬도금은 6가 크롬도금과 비슷한 특성을 가지고 있을 뿐 아니라 친환경적이어서 앞으로 널리 활용될 것으로 보인다. 그러나 3가 크롬도금층도 6가 크롬도금층과 마찬가지로 미세 크랙의 존재로 인해 내식성이 저하되고, 또한 경도가 낮아 내마모성이 떨어진다[2-4].

본 연구는 이러한 특성을 향상 시킬 목적으로 열간금형강인 STD61 강재에 3가 크롬도금을 실시한 다음 산질화 및 산화하여 내식성 및 내마모 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 금형강으로 주로 열간금형제작에 사용되는 KS규격의 STD61 강재를 사용하였으며, 기계가공 및 연삭을 통해 폭 50mm×길이 100mm×5mm 두께의 시편을 제작한 후 Table 1의 조건을 통해 15~20 μ m의 두께로 3가 크롬도금을 실시하였다. 그 시편의 표면을 탈지 세정하여 600°C의 75 vol.% NH₃+20 vol.% N₂+5 vol.% CO₂ 분위기에서 3 시간 동안 산질화하는 방법과 560°C의 수증기중에서 90 분 동안 산화하는 방법을 이용하였다.

Rigaku사의 모델 D/Max-2200 회절시험기를 사용하여 도금층의 상변화를 관찰하였으며, CuK α 타겟과 monocrometer filter를 이용하고 회절각 30~80°, 주사속도 5°/min의 조건으로 시험하였다.

JEOL사의 JSM-5800 주사전자현미경과 광학현미경을 사용하여 도금층의 단면 및 표면 조직, 그리고 마모흔을 관찰하였으며, 이때 단면조직은 시편을 연마 및 정마하고 2.5% 나이탈 용액을 이용하여 엣칭하였다.

또한 Matuzawa사의 DMH-1 마이크로 비커어스 경도기를 이용하여 시험하중을 100g으로 하고 부하시간을 15초로 하여 경도를 측정하였다.

처리방법에 따른 도금층의 마모거동을 조사하기 위

Table 1. Composition and condition of chromium bath

Bath composition	Content (M/L)	Electrolysis Condition	
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5	temperature($^{\circ}\text{C}$)	30
HCOOH	0.8	pH	2.0
NH_4Cl	1.0	anode	graphite
KCl	1.0	cathode	steel
H_3BO_3	0.65	current density(A/dm^2)	20
NH_4Br	10g/ℓ	agitation	air bubbling
additive	a few		

해 Ball-on-disk 형태의 마모시험기를 이용하여 하중 100g, 회전속도 200rpm의 조건에서 회전수를 30,000회로 하여 시험한 다음 Alpha-step을 이용하여 형성된 마모트랙의 깊이와 넓이를 측정하여 회전수에 따른 마모율을 결정하였다. 이때 상대재료로 압축강도 2,700MPa, 평균 표면조도 0.025 μm 인 직경 3 mm의 99.9% 루비볼을 사용하여 상온에서 실험하였다.

내식성의 변화를 조사하기 위해 3.5% NaCl 수용액을 사용하여 양극분극시험을 하였으며, 동일한 시험조건을 유지하기 위해 실험하기 전에 1 시간 동안 고순도 N_2 가스를 전해액속에 주입하여 수용액내의 용존 산소를 제거하였다.

양극분극시험은 평판형의 3극 Cell 내에서 수행하였으며, 전기화학적 변수를 가해주거나 측정하기 위한 장치로는 EG&G PARC 사의 Model No. 273A

Potentiostat/Galvanostate를 사용하였다. 이때 전위를 측정하기 위한 표준 전극으로는 포화 카르멜 전극(SCE)을, 그리고 상대 전극으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였으며 시료전극의 노출면적은 1.0 cm^2 로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 상 및 조직 변화

Fig. 1은 Table 1과 같은 조건으로 3가 크롬도금을 실시한 시편의 상과 단면조직 및 표면 형태를 나타낸 것이다. 도금층은 Fig. 1(a)에서와 같이 비정질상으로 존재하고 있으며, Fig. 1(b) 및 (c)에서와 같이 표면 및 단면에서 모두 크랙이 관찰되었다. 도금층 단면을 나타내는 Fig. 1(c)의 경우 미세한 크랙이 기지까지 관통되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이러한 관통된 크랙으로 인해 기지가 부식환경에서

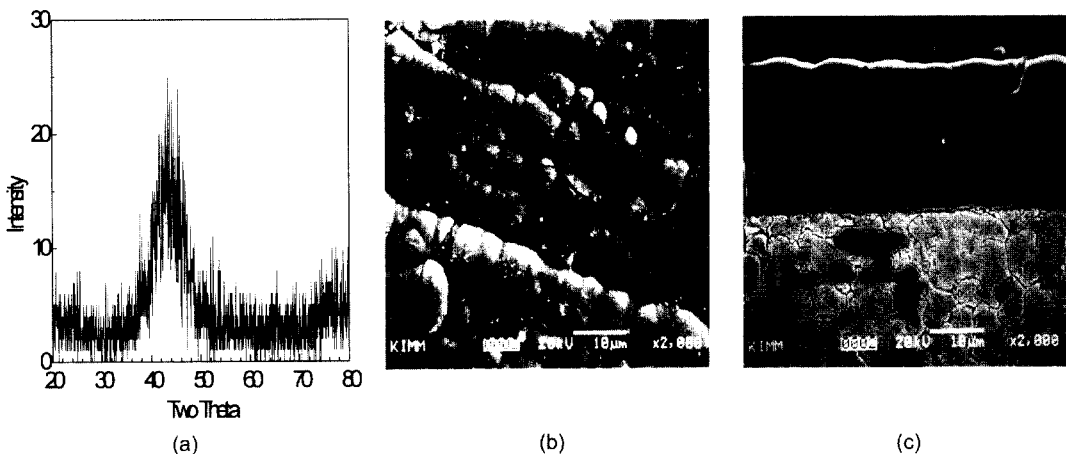


Fig. 1. Trivalent chromium plating before heat treatments; (a) XRD pattern, (b) surface morphology and (c) cross-section microstructure.

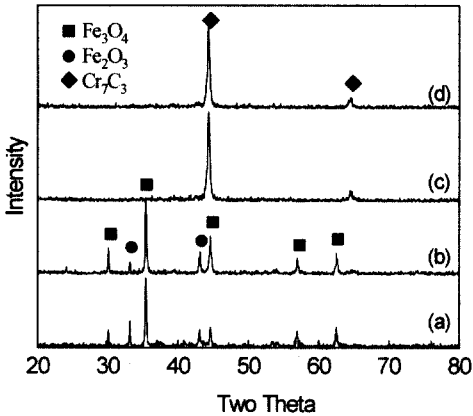


Fig. 2. XRD patterns of heated treated specimen; (a) oxinitrocarburising (b) steam oxidation (c) Cr plating+oxinitrocarburising and (d) Cr plating+steam oxidation.

노출되므로서 초기부식 발생의 원인이 되어 내식성을 저하시키게 된다.

Fig. 2(a) 및 (b)는 STD61 강재를 각각 산질화 및 산화, 그리고 Fig. 2(c) 및 (d) 3가 크롬도금한 다음 각각 산질화 및 산화한 시편의 상변화를 나타낸 것이다. 모재인 STD61 강재에 산질화한 경우 표면에 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 및 Fe_4N 상이, 그리고 수증

기 산화한 경우에는 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 의 혼합상으로 구성되어 있음을 볼 수 있다.

3가 크롬도금층을 산질화 및 산화하는 경우 크롬산화물 및 질화물이 형성되어야 하나 Cr_7C_3 의 크롬탄화물상만이 형성되었다. 그 원인은 3가 크롬도금층의 산화 및 산질화 온도가 각각 $560^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ 로 낮아 XRD 분석으로 검출하기에 충분한 산화물 및 질화물이 형성되지 못함에 기인한 것으로 생각된다. 한편 Cr_7C_3 의 크롬탄화물상이 형성된 것은 3가 크롬도금시 도금층내에 유기물형태로 존재하던 탄소가 크롬과 반응 결합하여 크롬탄화물을 형성한 것으로 추정되며, A. A. Edisaryan[3], Kim[4] 등도 3가 크롬도금층을 가열하는 경우 Cr_7C_3 의 탄화물이 형성됨을 보고한 바 있다.

Fig. 3 및 4는 열처리방법에 따른 STD61 및 STD61 강재를 모재로 한 3가 크롬도금층의 표면형태 및 단면 조직을 나타낸 것이다. Fig. 3(a) 및 (b)의 경우 표면에 조밀한 입상 산화물이 형성되어 있다. 그러나 Fig. 3(c) 및 (d)의 3가 크롬도금층 표면에서는 Fig. 1(a)에서의 크랙폭보다 커진 크랙성장 현상이 관찰되었다.

한편 Fig. 4(c) 및 (d)의 경우 동그란 흰선으로

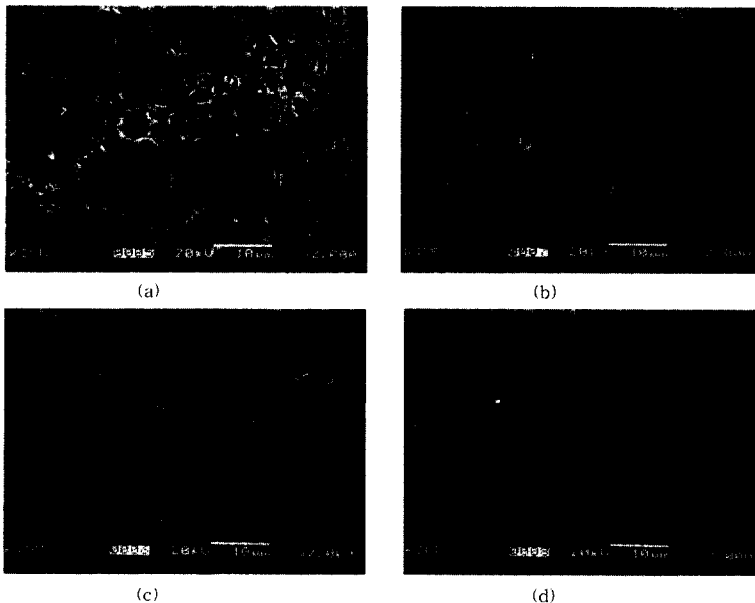


Fig. 3. Surface morphologies of heat treated specimen; (a) oxinitrocarburising (b) steam oxidation (c) Cr plating+oxinitrocarburising and (d) Cr plating+steam oxidation.

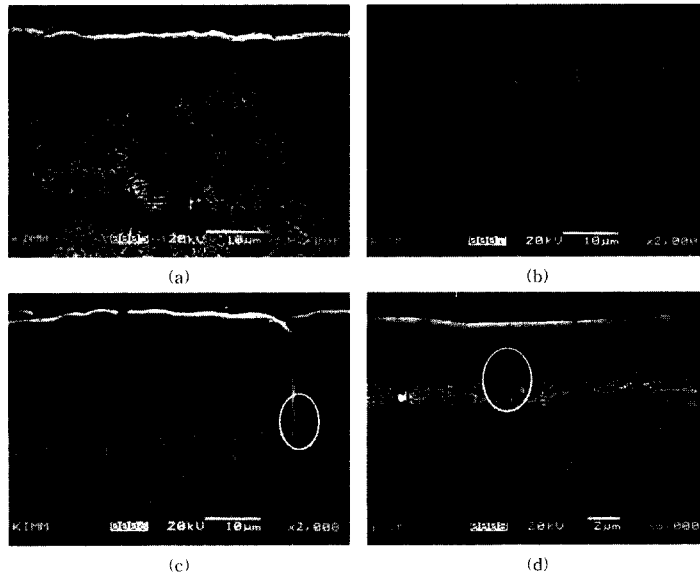


Fig. 4. Cross section microstructures of heat treated specimen; (a) oxinitrocarburising (b) steam oxidation (c) Cr plate+oxinitrocarburising and (d) Cr plate+steam oxidation.

표시된 부위에서와 같이 기지와 만나는 크랙부분이 healing되는 현상이 관찰되었으며, 이것은 산질화 및 산화에 따른 기지의 산화 및 질화현상에 기인한 것으로 사료된다.

3.2. 경도 및 마모 특성

Fig. 5는 열처리방법에 따른 3가 크롬 도금층의 경도의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 전의 3가 크롬도금층의 경도는 약 HV 1000 정도의 값을 나타

내었으나 산질화 및 산화하는 경우 약 HV 1450으로 크게 증가하였다.

이와 같이 경도가 크게 증가한 것은 Fig. 1(a)에서와 같이 비정질 상태로 존재하던 도금층이 열처리를 통해 Fig. 2(c) 및 (d)에서와 같이 경도가 높은 Cr₇C₃의 탄화물로 변태됨에 따른 것으로 해석된다.

Fig. 6은 열처리하지 않은 3가 크롬도금층, 산질화 도금층, 그리고 수증기 산화 도금층의 마모율 변화를 나타낸 것으로 열처리한 경우 약 8배의 내마모 특성

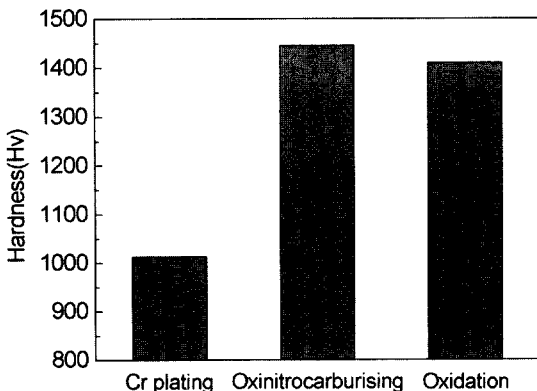


Fig. 5. Hardness variation of the trivalent chromium plating according to heat treatment methods.

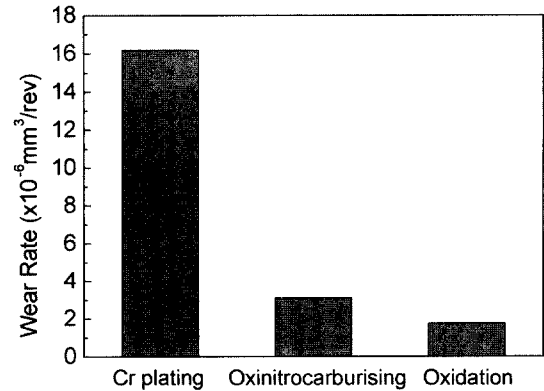
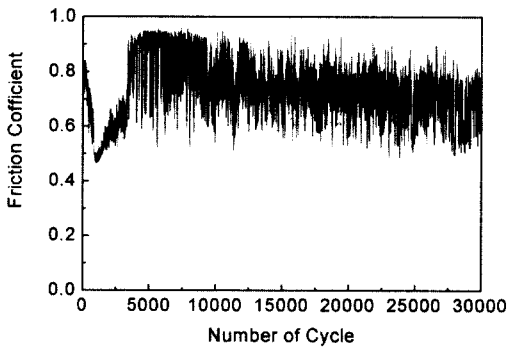


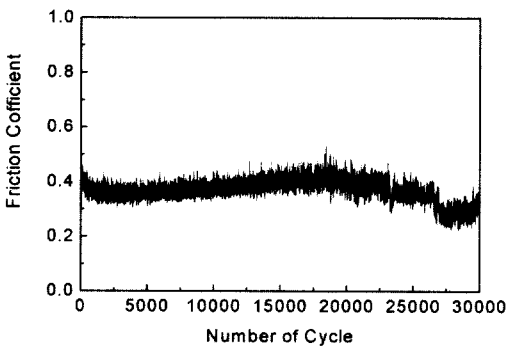
Fig. 6. Wear rate variation of the trivalent Cr platings according to the heat treatment methods.

을 보인다.

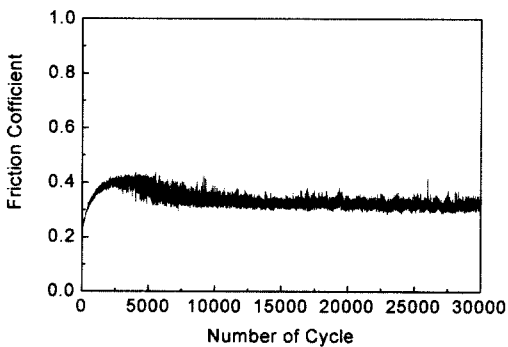
Fig. 7은 마모시험중의 마찰계수의 거동을 보인 것이다. 열처리 하지 않은 3가 도금층의 경우 마찰계수가 높고 변화폭이 매우 크다. 그러나 산질화 및 산화한 경우 마찰계수 값이 열처리하지 않은 도금층



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Friction behaviors of the trivalent chromium plating according to heat treatment methods; (a) Cr plating (b) Cr plating + oxinitrocarburising and (c) Cr plating + steam oxidation.

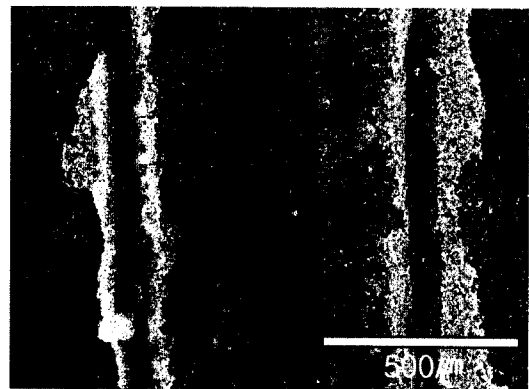
의 1/2값을 가지며 변화폭이 작다.

Fig. 8은 마모시험후의 마모흔을 나타낸 것으로 3가 크롬도금층의 경우 마모폭이 크고 많은 양의 debris가 관찰된다. 그러나 수증기 산화시킨 도금층의 경우 마모폭이 매우 작고 debris가 적음을 볼 수 있다.

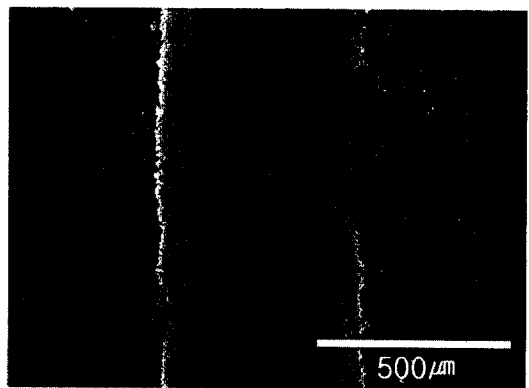
즉 열처리를 통해 3가 크롬도금층의 내마모특성이 매우 우수해짐을 볼 수 있으며, 그 원인은 준안정상태의 비정질상 3가 크롬 도금층이 열처리를 통해 경도값이 매우 높고, 보다 더 열화학적으로 안정한 크롬탄화물로 변화됨에 따른 것으로 해석된다.

3.3. 부식 특성

Fig. 9는 양극분극시험을 통해 열처리 방법에 따른 부식특성을 조사한 것으로 3가 크롬도금후 산질화한 경우 가장 우수한 내식성을 나타내었다. 그 다음으로



(a)



(b)

Fig. 8. Variation of wear scar according to heat treatment (a) Cr plating and (b) Cr plating + steam oxidation.

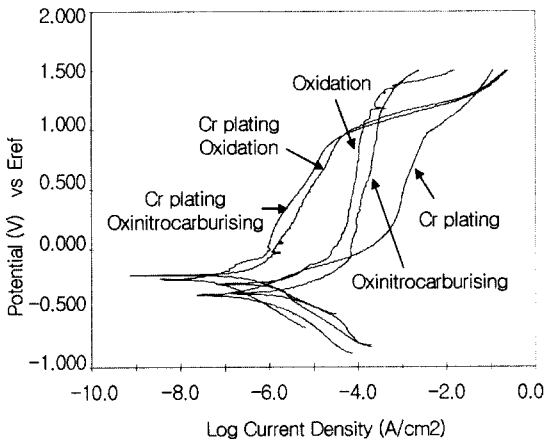


Fig. 9. Comparison of the potentiodynamic polarization diagrams according to heat treatment methods.

산질화, 3가 크롬도금후 수증기산화가 내식성이 우수하며, 3가 크롬도금 및 수증기 산화의 경우 낮은 것을 볼 수 있다. 즉 산질화 및 수증기 산화를 통해 3가 크롬도금층의 내식성이 향상됨을 알 수 있으며, 그 원인은 다음과 같다.

크롬도금층의 내식성 저하는 도금층을 관통하는 미세크랙으로 인해 기지가 부식환경에 노출되어 부식을 초래하게 된다. 그러나 산질화, 또는 산화를 통해 Fig. 4(c) 및 (d)의 동그란 흰선으로 나타낸 바와같이 그 기지표면에 우수한 내식성을 갖는 Fe_3N , Fe_3O_4 의 혼합상, 또는 Fe_3O_4 상이 형성되어[5-6] 미세크랙 부위를 healing 함에 따라 기지가 부식매체와 직접 접촉하는 것을 차단하여 우수한 내식성을

가지는 것으로 해석된다.

4. 결 론

3가 크롬도금층의 내마모 및 부식특성을 향상시키기 위하여 산질화 및 수증기 산화처리를 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 비정질상의 3가 크롬도금층이 산질화 및 산화를 통해 고경도의 크롬탄화물층으로 변태되었다.
- 2) 3가 크롬도금층이 많은 관통 미세크랙을 가짐에도 불구하고 산질화 및 산화를 통해 크랙부위가 healing되어 우수한 내식성이 얻어졌다.
- 3) 고경도 탄화물의 형성을 통해 마찰계수가 낮아지고, 마모량이 크게 감소하는 등의 우수한 내마모 특성을 얻었다.

참고문헌

1. G. J. Sargent, Trans. Am., Electrochem., Soc. 37(1920) P. 429.
2. L. Wang, K. S. Nam, S. C. Kwon, Applied Surface Science, 207(2003) P. 372.
3. A. A. Edisaryan, V. A. Safonov, Electrochimica, 47(2002) P. 2775.
4. D. S. Kim, M. Kim, K. S. Nam, Surface and Coatings Technology, 169~170(2003) P. 650.
5. C. Dawes, D. F. Tranter, Heat treatment of Metals, 1985. 3, P. 70.
6. K. H. Lee, K. S. Nam, Y. S. Song, Materials Letters 57(2003) P. 2060.