한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 24 No. 4, December, 1995
〈연구논문〉

Zn-Cr 합금전기도금피막의 전기화학적 거동

김 명 수 · 조 용 균 · 안 덕 수
포항종합제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

Electrochemical Behavior of Electrodeposited Zinc-Chromium Alloys

M. S. Kim, Y. K. Cho and D. S. Ahn
Kwangyang Rolling Product Research Team, Technical Research Lab., POSCO
699-Kumho-dong, Kwangyang-city, Chonnam, 544-090, Korea

The electrochemical behavior of electrodeposited Zn-Cr alloys in 5%NaCl solution was investigated to elucidate the corrosion behavior of Zn-Cr alloy electroplated steel sheet. The corrosion current of Zn-Cr alloy coated layer decreases to a large degree with increasing the Cr content in layer, but over 4.5 wt.% of Cr contented, decreases to a few degree with it. When the oxide film exists on Zn-Cr coated layer, the corrosion current decreases with increasing the Cr content in Zn-Cr coated layer, since the oxygen reduction in solution is retarded. And an initial oxide film would lose the retardant ability of oxygen reduction if it is dipped for 30 minutes in 5%NaCl solution because it is unstable in the solution. But after dried in air at room temperature for 10 minutes, it is recovered. In case of drying Zn-Cr alloy coated steel sheet in air after salt spray test, the anodic reaction of it is suppressed with increasing Cr content in deposit due to the formation of the fine oxide film on it.

1. 서 론

세계적으로 자동차 차체수명 및 안전성 향상을 위한 규제가 점차적으로 강화됨에 따라 자동차 차체용 방청강판으로 종래부터 사용되어 온 아연도금강판보다도 내식성이 우수한 아연-철[1,2], 아연-니켈[3]의 합금도금강판이나 이층도금강판[4] 등의 고내식 표면처리 강판이 개발되어 실용화되고 있다. 또한 최근에는 이들 강판보다도 적은 도금부착량으로도 기존 표면처리강판보다도 높은 내식성을 나타냄과 동시에 가공성과 용접성도 우수한 Zn-Cr합금전기도금강판이 개발되어 보고되고 있다[5,6].

Zn-Cr합금도금강판의 도장후 내식성은 도금층중의 크롬함량 4wt% 이상인 경우 20g/m^{2}의 부착량으로도 40g/m^{2}의 Zn-Fe나 이층도금강판보다도 우수하며, 나내식성의 경우 크롬함량 7wt% 이상에서 Zn-Ni합금도금강판보다도 우수하다고 보고[7]되고 있으나, Zn-Cr합금전기도금강판의 부식기구에 대한 연구는 아직까지 활발하게 이루어지지 않고 있다.

도장후 내식성을 나타내는 대표적인 특성인 내블리스터(Anti-blister)성은 NaCl수용액 중에서 도금층의 부식거동이 관계[8]되기 때문에 저자들

은 5%NaCl 수용액 중에서 도금피막의 전기화학적 거동을 조사하고 또한 도금층 표면해석을 통하여 Zn-Cr합금전기도금강판의 부식거동을 해석하는 연구를 수행하고 있다.

그 중 본 연구에서는 Zn-Cr합금도금피막의 전기화학적 거동을 5%NaCl수용액 중에서 분극곡선을 측정하여 그 결과를 고찰해 보고자 한다.

2. 실 험 방 법

2.1 시편의 제작

본 실험에서 사용된 Zn-Cr합금도금강판의 제작은 냉연강판을 아세톤 중에서 초음파탈지후 수직형 전기도금 실험장치에서 100x200mm^{2}의 크기로 전기도금하였다. 전기도금용액의 조성 및 도금조건은 Table 1에 나타낸 바와 같으며, 각 조건으로 도금후 수세와 건조를 행하였다. Zn-Cr강판의 도금부착량은 20 g /m^{2}으로 일정하게 하였으며, 부착량측정은 도금전후 무게차이에 의해서 결정하였다. 도금층중의 크롬함량의 변화는 도금용액중 금속이온농비의 조정과 전류밀도를 변화시키는 방법에 의해서 행했으며, 크롬함량의 측정은 각 도금강판을 직경 30mm가 되도록 절단하여 도금피막을 12wt% 염산수용액에 용해시킨 후 원자흡광도계를 사용하여 분석하였다. 비교재로 사용된 아연도금강판은 공장에서 생산된 부착량 80g/m^{2}인 판재를 아세톤으로 초음파 탈지하여 사용하였다.

2.2 전기화학적 측정

분극곡선 측정은 공기개방 조건하에서 25℃의 중성 5%NaCl수용액 중에서 측정하였으며, 일부의 음극분극곡선은 용액중 용존산소를 제거하기 위하여 전해셀내에 고순도 질소가스를 30분 동안 계속해서 주입한 다음 측정하였으며, 측정기간 동안 계속 주입하였다. 분극곡선측정은 EG & G사의 Potentio/Galvanostat 273을 사용해서 전위주사속도 30mV/min로 측정하였으며 기준

Table 1. Bath composition and plating conditions for Zn-Cr alloy electroplating.

Bath composition		Plating condition	
$ZnCl_2 \cdot 4H_2O$	300 g /l	Temp.	60℃
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$		pH	2
KCl	250 g /l	Flow rate	1.5m/sec
Additive	0.25M	Current density	40~80A/dm^2

전극은 포화칼로멜전극(SCE : saturated calomel electrode)을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용하였다.

부식전류밀도는 측정한 분극곡선으로부터 외삽법에 의해 구했으며, 외삽법에 의해서 구한 전류밀도와 비교를 위해서 5%NaCl수용액 중에 시편을 수평으로 침지하여 용출된 아연과 크롬을 원자흡광도계를 사용하여 측정하여 전류밀도로 환산하였다. 침지시편의 면적은 8.55cm^2, 침지용액량은 100cm^3, 침지시간은 90분의 조건으로 하였다. Zn-Cr 도금강판표면의 산화피막의 안정성을 평가하기 위해서는 시편을 5%NaCl수용액 중에 일정시간동안 침지시킨 후 곧바로 혹은 수세후 일정기간 건조하여 분극곡선을 측정하였다. 이때 침지는 1000cm^{3}의 용액에 시편을 수평으로 위치시키고 상부에서 100RPM으로 교반하였으며, 건조 시에는 4kgf/cm^{2}의 에어 건으로 건조하여 상온에 방치시켰다. 염수분무시험(Salt spray test)후의 양극반응을 조사하기 위해서 도금후 염수분무시험기에서 일본공업규격(JIS Z 2371)에 의거 48시간동안 염수분무시험을 행한 후 수세하고 건조하여 5시간 동안 공기중에 방치시킨 후 시험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

아연도금강판과 크롬함량이 다른 Zn-Cr합금도금강판에 대해 공기개방하에서 분극곡선을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 아연과 아연-크롬합금도금강판 모두 부식반응은 음극지배형으로 일어나므로서 음극반응이 부식속도를 지배하게

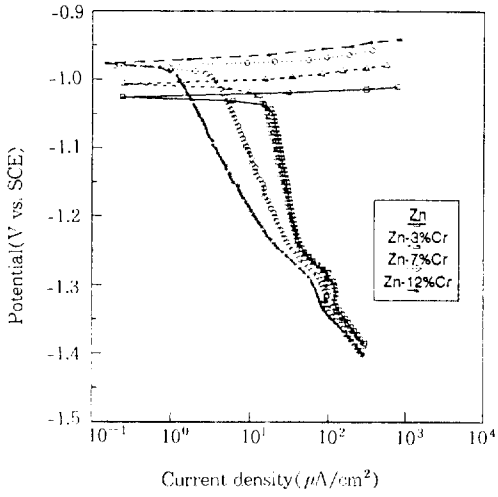

Fig. 1 Polarization curves of Zn-Cr alloy electrodeposited steel sheets in 5%NaCl solution

만, 각각의 음극반응은 서로 다른 결과를 나타내었다. 즉 아연도금강판의 경우 음극전류밀도는 부식전위보다 비한 전위로 약간만 이동하면 곧바로 거의 한계전류밀도에 다다르고 전위가 더욱 비한 방향으로 이동하면 약 -1.25V부터 -1.35V까지 음극전류밀도의 정점을 보이다가 서서히 증가하였다. Zn-Cr합금도금강판의 경우에는 아연도금강판에 비하여 음극전류밀도가 낮고 도금층의 크롬함량이 증가할수록 더욱 감소하였다. 그러나 3%Cr의 Zn-Cr합금도금강판의 경우에는 아연도금강판과 거의 유사하게 전위가 부식전위보다 비한 방향으로 이행하면 곧바로 한계전류밀도에 이르러 전위가 더욱 비한 방향으로 변해도 전류밀도의 증가가 거의 없었다. 또한 -1.3V 전후에서 보인 전류밀도의 정점도 크롬함량이 증가할수록 낮아졌다. 이와 같이 도금층의 크롬함량이 증가할수록 부식반응속도를 지배하는 부식전위근처의 음극반응이 억제되었음을 알 수 있다. -1.3V 전후에서 보인 전류밀도의 정점은 아연도금강판의 경우 뚜렷하나, 도금층의 크롬함량이 증가할수록 약해지는 것으로 보아 표면에 존재하는 아연산화피막 혹은 수산화피막(이하 모두 산화피막으로 표기)의 환원에 의한 전류밀도 상승으로 판단되며, -1.35V보다 비한 전위에서는 시편표면에 가스가 관찰된 것으로 보아 수소환원반응으로 판단된다.

Fig. 2는 Fig. 1과 같은 조건으로 분극곡선을 측정하여 크롬함량에 따른 부식전위를 측정한 결과이다. 아연보다 크롬이 귀한 금속이므로 도금층의 크롬함량이 증가할수록 부식전위가 귀한 방향으로 변화하였다.

분극곡선에 의해 외삽법으로 구한 부식전류와 도금층의 크롬함량과의 관계를 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 아연도금강판을 0%Cr로 하였다. 아연도금강판의 경우 부식전류는 약 17μA/cm^{2}이지만 4.5%Cr까지 크롬함량이 증가할수록 부식전류는 급격히 감소한 후 그 이상으로 크롬함량이 증가하면 부식전류는 완만히 감소하여 12%Cr에서는 약 1.8μA/cm^{2}를 나타냈다.

분극곡선에 의해 구한 부식전류밀도의 타당성을 검토하기 위해서 5% NaCl수용액 중에 시편을 침지하여 용출된 금속량을 원자흡광도계를 측정하여 그 결과를 전류밀도로 환산한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3과 4의 비교로부터 용출량으로 구한 전류밀도와 분극곡선으로 부터 구한 부식전류밀도의 크롬함량에 따른 경향이 거의 일치함을 알 수 있다.

도금층중의 크롬함량이 증가함에 따라 부식전위 근처의 음극반응이 억제된 원인이 용존산소 환원반응인지를 조사하기 위하여 12% Cr의 Zn-Cr합금도금강판에 대하여 공기개방 조건과 질소가스 주입에 의한 탈 용존산소 조건으로 음극분극곡선을 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. 공기개방조건에서는 부식전위가 약 -0.98V이지만, 질소를 주입에 의한 탈 용존산소 조건에서는 부식전위가 약 -1.15V를 나타냈다. 공기개방조건과 탈 용존산소조건에서의 차이점은 용액중 용존산소 유무의 차이 이외에는 없다. 따라서 12% Cr의 Zn-Cr합금도금강판의 경우 약 -1.15V보다 귀한 전위범위에서의 음극환원반응은 용존산소 환원반응으로 판단되며, Fig. 3에서와 같이

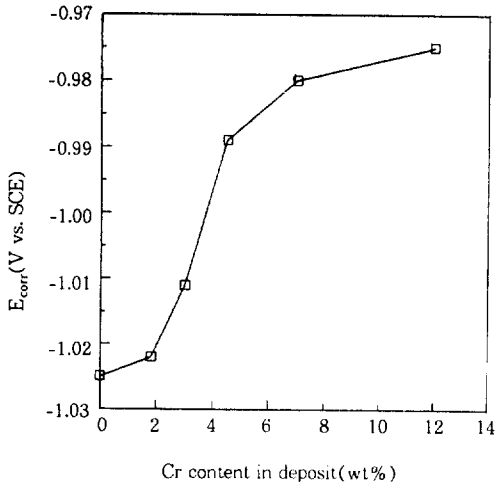

Fig. 2 Effect of Cr content in Zn-Cr alloy electrodeposited layer on corrosion potential

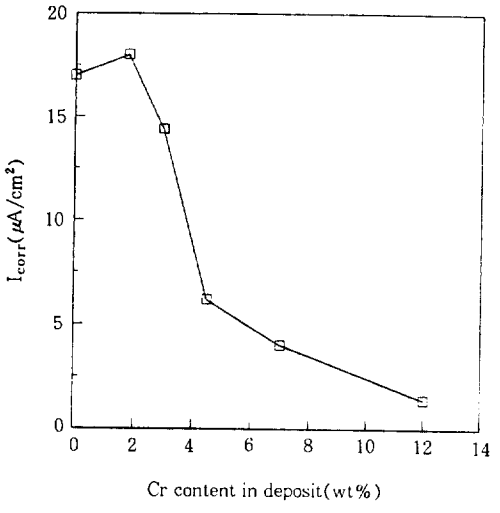

Fig. 3 Relationship betweem corrosion current density obtained from polarization curves and Cr content in deposit

도금층에 크롬함량이 증가함에 따라 부식전류가 감소하는 원인은 도금층에 크롬함량이 증가함에 따라 도금층 표면에 치밀한 크롬산화물의 두께가 증가하고 이 크롬산화물이 전자이동에 대한 장벽역할을 하므로서 용존산소 환원속도를 억제하였기 때문으로 판단된다.

용존산소 환원속도는 도금층 표면의 산화피막

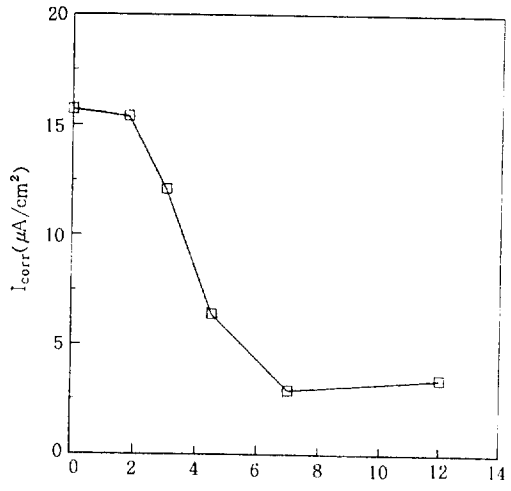

Fig. 4 Relationship between corrosion current density obtained from the amount of dissolved metal and Cr content in deposit

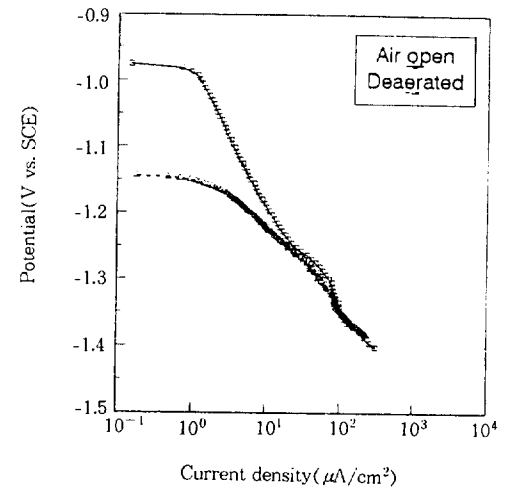

Fig. 5 Cathodic polarization curves for Zn-12% Cr alloy electrodeposited layer in opened and deaerated 5%NaCl solutions

의 상태에 따라 크게 영향을 받기 때문[9]에 강판 표면의 산화피막의 안정성 여부를 평가하기 위하여 12%Cr 시편에 대해서 5%NaCl 수용액 중에 강판을 침지시켜서 침지시간에 따른 음극분극곡선의 변화를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 용액에 침지시키지 않은 시편의 경우에는 부식

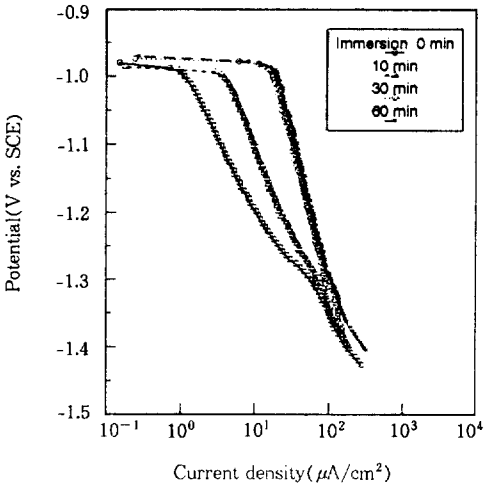

Fig. 6 Effect of immersion time in 5%NaCl solution on cathodic polarization curve of Zn-12%Cr alloy electrodeposited layer

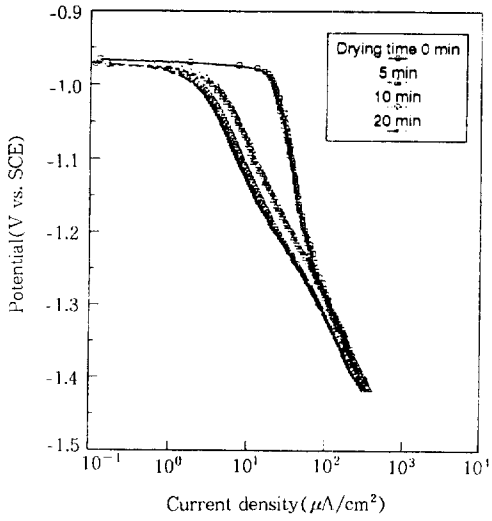

Fig. 7 Effect of drying time on cathodic polarization curve of Zn-12% Cr alloy electrodeposited layer in 5%NaCl solution

전위 근처에서 용존산소 환원속도의 억제에 의해 부식전류밀도가 낮았으나 10분 동안 침지한 후의 음극분극곡선에서는 용존산소 환원속도 억제효과가 감소하여 침지시키지 않은 시편에 비해 부식전위근처의 전류밀도가 증가하였다. 침지시간이 30분으로 증가하면 전위가 부식전위로부터 비한 방향으로 이행함에 따라 곧바로 거의 한계전류밀도에 도달하였으며, 침지시간이 그 이상으로 증가하여도 분극곡선의 변화는 거의 없었다. 따라서 도금후 공기 중에서 생성된 치밀한 산화피막은 5%NaCl수용액 중에서 불안정하여 용해되고 다시 재생된 피막은 공기 중에서 생성된 최초의 산화피막에 비하여 치밀성이 감소하여 전자이동에 대한 장벽역할을 충분히 발휘하지 못한 것으로 판단된다.

공기 중에서 생성된 초기산화피막이 5%NaCl 수용액 중에서 용해되고 다시 재생된 피막이 건조되었을 때 용존산소 환원속도 억제여부를 평가하기 위하여 12%Cr시편에 대해 5%NaCl수용액 중에서 30분 동안 침지시킨 후 수세하고 상온에서 4kgf/cm^{2}의 공기압으로 건조시켜서 건조시간에 따른 음극분극곡선을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 건조시간 0분은 침지후 수세하지 않고 곧바로 측정한 결과로서 침지에 의한 표면산화피막의 변화에 의해 용존산소환원속도의 억제효과가 소멸되었으나, 수세후 공기 중에서 5분 동안 건조시킨 경우에는 부식전위 근처의 전류밀도가 낮아져 용존산소 환원속도의 감소효과가 회복되었다. 건조시간이 10분으로 증가하면 부식전위근처의 음극전류밀도는 더욱 감소하였으나, 건조시간이 20분으로 더욱 증가하여도 분극곡선은 큰 차이가 없었다. 따라서 최초 도금강판표면에 생성된 치밀한 산화피막이 용액 중에서 용해되고 재생된 산화피막은 치밀성이 떨어지지만 공기 중에서 약 10분 정도 방치하면 초기산화피막과 동등한 정도의 치밀성을 갖는 산화피막으로 변화된 것으로 판단된다.

Fig. 8은 각 도금강판을 48시간동안 염수분무시험후 수세 및 건조하여 5시간 동안 공기 중에 방치한 다음 분극곡선을 측정한 결과이다. 도금후 그대로 측정한 Fig. 1의 부식반응이 음극지배형인 반면 염수분무시험후에는 혼합지배형으로 부식반응이 일어남을 알 수 있다. 아연도금강판의 경우 아연-크롬 합금도금강판보다 부식전위

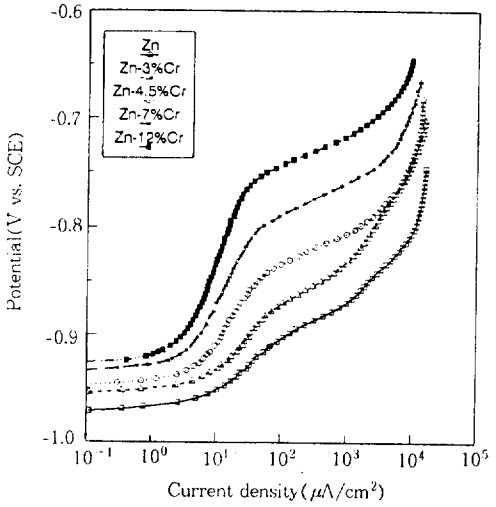

Fig. 8 Anodic polarization curves of Zn-Cr alloy electrodeposited layer in 5%NaCl solution after salt spray test

근처의 양극전류밀도가 높았으며, Zn-Cr도금강판의 경우 크롬함량이 증가할수록 양극반응이 억제되어 전류밀도가 감소하였다. 아연은 크롬보다 비한 금속이므로 동일시간 동안 염수분무시험을 행할 경우 도금층 부식에 의해서 생성된 산화물은 아연도금강판이 Zn-Cr도금강판보다도 많기 때문에 염수분무시험후 강판 표면에 존재하는 산화물의 두께는 아연도금강판이 가장 두껍고 도금층의 크롬함량이 증가할수록 감소할 것으로 판단된다. 따라서 도금층의 크롬함량의 증가에 의해 부식전위 근처의 양극반응이 억제되는 효과는 표면산화물층의 두께보다는 산화물의 상태에 더 의존함을 알 수 있다.

4. 결 론

Zn-Cr합금도금피막의 부식반응을 해석하기 위해서 5% NaCl수용액 중에서 전기화학적 거동을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) Zn-Cr합금전기도금피막의 부식전류는 도금피막중 크롬농도 약 4.5%까지는 크롬농도가 증가할수록 크게 감소하였으며, 그 이상에서는 완만히 감소하였다.

2) 크롬함량 증가에 따른 부식전류의 감소는 강판표면의 크롬산화피막에 의해 부식전위근처에서 용존산소 환원속도가 억제되었기 때문이다.

3) 용존산소 환원속도 억제효과는 도금후 공기중에서 생성된 치밀한 산화피막이 존재할 경우에 발생되었으며, 그 산화피막은 5%NaCl수용액중에서 불안정하여 약 30분 동안침지후에는 용존산소 환원속도 억제효과를 상실하였으나, 상온의 공기 중에서 약 10분 동안 건조시키면 상당히 회복되었다.

4) Zn-Cr도금강판의 경우 염수분무에 의해 표면에 부식생성물을 생성시킨 후 공기중에서 건조시키면 크롬함량이 증가할수록 산화피막의 두께는 감소하지만 치밀한 산화피막이 형성되어 양극반응이 억제된다.

참 고 문 헌

1. 이재륭, 진영술, 김태엽 : "Zn-Fe합금전기도금강판 제조기술연구(II)", RIST연구결과보고서, p3, 1987
2. T. ADANIYA, T. HONMA, Y. OHKUBO, T. WATANABE : "Electrodeposited iron-zinc alloy steel sheet", NKK technical report, No.34, p41-48, 1980
3. Y. HISAMATSU : "表面處理鋼板について", ISIJ, p9-15, 1985
4. 仲川政宏, 琛田 新 : "Zn-Fe二層合金電氣めっき鋼版の使用事例", プレス技術, vol.22, No. 12, 58-63, 1984
5. 안덕수, 김명수, 조용균 : "Zn-Cr합금전기도금강판 개발", POSCO연구결과보고서, p1-4, 1995
6. T. KANAMARU : "Corrosion resistance of Zn-Cr alloy electrocoated steel sheets", GALVATECH '92, p331-335, 1992
7. 박성국, 김명수, 안덕수 : "3원 합금전기도금

강판 개발", RIST연구결과보고서, p26, 1991
8. 林 公降, 伊藤 陽一, 三吉 康彦 : "Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼版の塗膜下腐食の理論的檢討", ISIJ, p157-163, 1991
9. 沖 猛雄 : "金屬電氣化學", 共立出版株式會社, p228, 1983