

아연-니켈 합금 전기도금층의 부식특성

에 길 촌 · 신 현 준

* 嶺南大學校 工科大學 金屬工學科

Corrosion of Ni-Zn Electrodeposited Alloy

Gil-Chon YE, Hyun-Jun SHIN

Dept. of Metallurgical Engineering

Yung Nam University, Kyungsan, Korea

ABSTRACT

Corrosion behavior of 5-26wt% Ni-Zn electrodeposited alloys was investigated by means of dipping, electrochemical polarization measurement and galvanic coupling test.

The weight loss and anodic polarization curve of coatings were measured by means of dipping and polarization measurement respectively.

The galvanic protection effect of alloy coatings was measured by galvanic coupling test and the surface morphology of coatings was observed after corrosion testing.

Our findings support those of previous investigations showing that γ single phase coatings (12-15wt. % Ni-Zn) provide the best barrier protection.

The weightloss of $\gamma+\eta$ dual phase coatings was higher than that of γ single phase coatings, while galvanic protection effect of dual phase coatings improved in comparison with γ single phase coatings.

The formation of colony in coatings of γ and $\eta+\gamma$ dual phase caused the localized corrosion and increased the corrosion rate of the Ni-Zn coatings.

1. 서 론

최근 Zn-Ni 합금도금 강판이 순수아연도 강판보다 우수한 내식성을 갖고 있으며 용접 및 도장성질이 동시에 개선됨을 발표한 바 있다.^(1,2) 또한, Zn-Ni 합금도금의 니켈 조성이 12~15wt% 범위에서 가장 우수한 내식성을 나타내며,^(3,4) 부식초기에 균열을 동반한 국부부식이 형성됨을 발표한 바 있다.⁽⁵⁾ 그러나, 12~15wt%Ni 조성의 γ 단상 합금층이 가장 우수한 내식성을 나타내는 원인은 아직 규명되지 못하고 있으며 부식거동과 전착층 표면형상과의 연관성에 대한 연구도 부족한 단계이다. 또한, Zn-Ni

합금도금의 희생방식 효과에 대한 연구가 M. Lambert^(7,8)에 의해 발표된 바 있으나 체계적인 자료가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 Zn-Ni 합금도금층의 부부식특성을 전착층의 조성 변화와 더불어 표면조직과의 상관 관계를 조사하여 합금층의 내식성 우열에 대한 원인을 조사함을 목적으로 하였다. 또한, 합금층의 조성 변화에 따른 희생방식 효과에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

5~26wt%Ni 조성 범위의 Zn-Ni 합금도금 시편

을 실험실적 flow cell을 사용하여 준비하였다.⁹⁾

전해액은 염화물계 전해액 ($ZnCl_2$; 163g/l, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 47.5g/l, KCl ; 350g/l)을 사용하였으며 전해조건은 전류밀도를 5~150 A/dm², 전해액 유속을 0.5~3m/sec 그리고 욕 온도를 40~60°C 범위에서 변화시켰다.

전착층의 부식거동은 5%NaCl 수용액을 사용한 분극 곡선 측정, 비이커조 침적시험(5%NaCl, 25°C)에 의한 무게감량 및 Galvanic Coupling Test에 의해 조사하였다.

분극 곡선 측정은 25°C, 무교반 상태에서 주사속도 0.1mV/sec로 하여 조사하고 침적시험은 시편 표면적을 4×5cm로 하여 조건당 3개씩 측정하였다. 부식시간은 1~5일 범위로 변화하여 부식무게 감량을 측정하였다. 갈바니 커플링시험은 5%NaCl 수용액을 사용하여 저탄소강 판을 내극으로 전착층과 연결하여 갈바니 부식전류를 멀티미터로써 측정하였다. 시편의 면적은 3.14cm²로 고정하고 온도를 25°C로 유지시켜 1~30일 범위의 시간으로 측정 조사하였다. 전착층의 부식특성을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(S. E. M)을 사용하여 부식 전후의 전착층 표면형상을 조사하였다.

양극 분극 곡선 시험의 경우 부식전위에서 양극 분극 방향으로 25mV까지 분극시킨 후 전착층 표면 조적을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전착층의 염수 침적 시험

합금 전착층의 니켈 함량 변화에 따른 부식무게 감량은 Fig. 1의 결과와 같다. 염수 침적 5일 경과 후 부식무게 감량은 전착층 조적이 γ 단상으로서 니켈 함량 12.6~17.8wt% 영역에서는 15~20g/m²으로 그 내식성이 양호하였으며 14wt%Ni인 경우 가장 양호 하였다.

한편 니켈 함량이 보다 감소한 γ 단상 영역(9.5~12wt%Ni)에서는 무게감량이 20~35g/m²으로 보다 증가 하였으며 니켈 함량이 높은 경우(21.2~26.2wt%)도 앞의 경우와 비슷한 수준이었다. 전착층이 $\eta+\gamma$ 혼합상 조적을 가진 경우(8.1~9.4wt%Ni)부

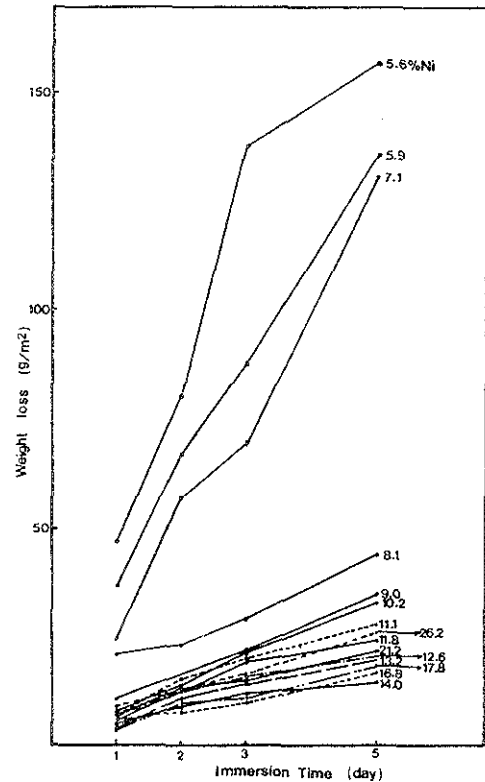
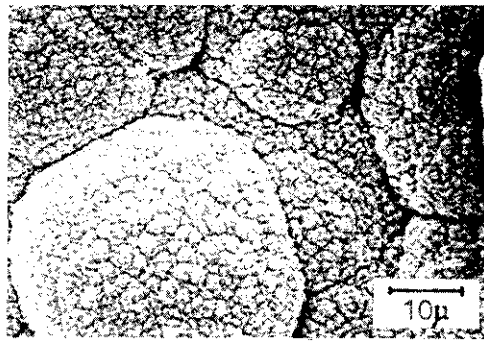


Fig. 1. Corrosion Weight Loss of Zn-Ni Alloy Electrodeposits by the Immersion Test in 5% NaCl solution at 25°C.

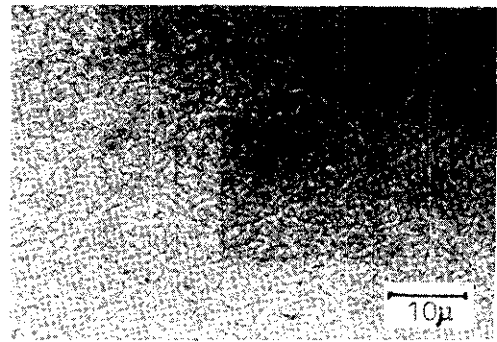
무게감량이 35~45g/m²으로 γ 단상의 합금 전착층의 경우보다 증가 하였다. 또한 η 상이 보다 현저히 형성된 $\eta+\gamma$ 혼합상의 전착층(5.6~7.6wt%Ni)의 경우는 무게감량이 130~160g/m²으로 크게 증가하여 내식성이 현저히 저하됨을 알수 있었다. 염수 침적 시험(3일간) 후 부식된 합금 도금층 표면조직은 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

니켈 함량이 5.6~9wt% 범위인 전착층($\eta+\gamma$ 혼합상 조직)은 표면에 전반적 균일부식(Uniform Corrosion)이 발생하고 동시에 조대한 길러니 경계에 심한 국부부식이 일어나 균열이 발생하고 있음을 알수 있었다. (Fig. 2(a-b))

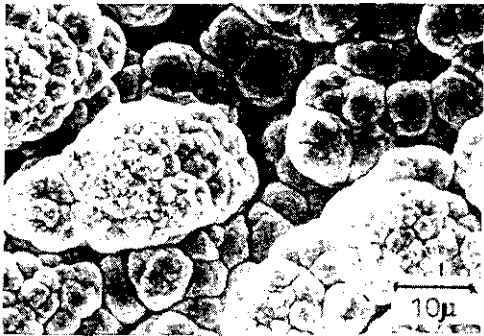
Shibuya¹⁰⁾ 등에 의하면 $\eta+\gamma$ 혼합상의 조직을 가진 전착층은 전위가 상이한 두상이 국부전지를 형성하여 η 상이 현저히 용출되어 γ 단상의 경우에 비



(a) 40°C, 70 A/dm², 3.0m/sec
5.6 wt% Ni



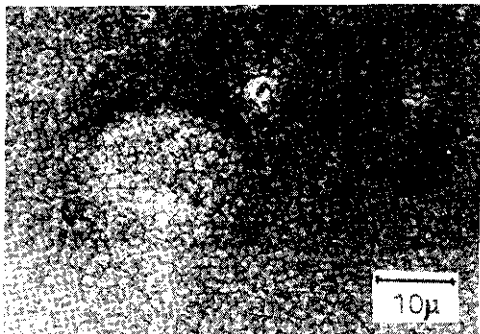
(d) 60°C, 30 A/dm², 1.2m/sec
13.8 wt% Ni



(b) 40°C, 30 A/dm², 0.5m/sec
8.1 wt% Ni



(e) 40°C, 10 A/dm², 1.2m/sec
10.4 wt% Ni



(c) 60°C, 70 A/dm², 1.2m/sec
12.7 wt% Ni

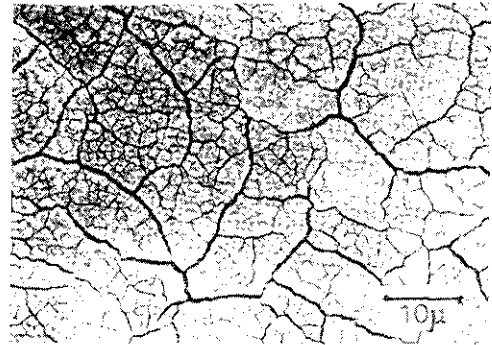


(f) 50°C, 20 A/dm², 1.2m/sec
11% Ni

Fig. 2. SEM Micrographs of Zn-Ni Electrodeposits after Immersion for 3days in 5% NaCl solution.



(g) 60°C, 20 A/dm², 1.2m/sec
17.8%Ni



(h) 60°C, 20 A/dm², 0.5m/sec
21.2wt%Ni

Fig. 2. (continued) S.E.M. Micrographs of Zn-Ni Electrodeposits after Immersion for 3days in 5%NaCl solution.

하여 부식속도가 크게 증가 된다고 해석하였다. 또한 Lambert⁽⁷⁾는 $\eta + \gamma$ 혼합상 전착층에서 두상이 미세하고 균일하게 분포되고 있음을 조사한 바 있다. 위 실험 결과는 두상의 국부전지 작용에 추가하여 계면에너지가 높은 컬러니 경계에 역시 부식이 이루어져서 부식감량이 크게 증가한 것으로 판단된다. 또한 니켈 함량이 낮은 경우(5.6~7.5wt%Ni)는 활성이 큰 η 상의 혼성비율이 니켈 함량(8~9.4wt%)의 전착층에 비하여 증가 함으로써 부식속도가 가장 높게 된 것으로 판단된다. 니켈 함량이 12.4~14.5wt%인 γ 단상의 전착층은 Fig.2(c-d)의 결과와 같이 균일한 부식의 양상을 나타내었으며 부분적으로 미세한 균열이 형성됨을 나타내었다. Siitari 등^(6,10)에 의하면 γ 단상 합금층의 부식 과정에서 아연이 우선적으로 용출되고 전착층 표면은 부식 생성물을 포함한 금속상 니켈 함량이 부화된(rich) 상태로 되어 전착층의 보호층 역할을 하게 됨으로써 우수한 내식성을 부여하게 된다고 해석하였다.

또한 Tsuji⁽¹¹⁾ 등은 전착층 표면의 미세한 균열이 양극반응을 확장 시킴으로써 국부부식을 현저히 억제한다고 해석하였다. 따라서 니켈 함량이 12~14 wt%인 γ 단상의 전착층의 경우가 가장 낮은 부식감량을 나타낸 것으로 판단된다. 반면에 니켈 함량이 낮은 γ 단상의 전착층(10~11.8wt%Ni)은 Fig. 2(c-f)와 같이 균일부식과 더불어 다소 미세한 컬러

니 경계 부위에 국부적 부식균열이 발생하고 있음을 알수 있다. 따라서 이 경우는 γ 단상 조직으로써 컬러니가 형성되지 않은 전착층의 경우(12~12.5 wt%Ni)보다 무게감량이 보다 증가한 것으로 생각된다.

본 실험에서 니켈 함량이 16.8~26.2wt%로 증가한 γ 단상 조직의 경우는 Fig.2(g,h)와 같이 매우 조대하고 현저한 부식균열이 발생함을 알수 있었다. 니켈 함량의 증가에 따라서 균일부식 현상은 크게 억제되나 심한 국부적 부식에 의하여 부식감량은 양호한 전착층(12.4~14.5wt%Ni)에 비하여 증가된 것으로 판단된다. Siitari 등⁽⁶⁾에 의하면 염수 분무 시험결과 니켈 함량 6~11wt% 범위에서 심하고 큰 부식균열이 발생하며 14wt%의 경우는 매우 미세한 균열이 조밀하게 발생하며 25wt%Ni 함량의 경우는 매우 큰 균열 및 박리현상이 일어남을 관찰한 바 있다. 또한 부식균열은 아연성분이 낮은 부위에서 발생하거나 높은 인장 잔류응력이 존재하는 부위에서 양극반응을 촉진하여 형성되는 것으로 해석한 바 있다.

3.2 양극 분극 곡선의 측정에 의한 부식거동

합금 전착층의 분극곡선을 측정할 결과는 Fig.3 및 Fig.4의 결과와 같다. 전착층의 부식전위는 Zn-

Ni 합금층의 니켈 함량이 5.6wt%에서 26.2wt%로 증가함에 따라서 -1030mV에서 -640mV로 변하여 보다 귀한 방향으로 변화 됨을 알수 있었다. Noumi 등에 의하면 Zn-Ni 합금의 경우 Zn함량이 증가하여 $\gamma+\eta$ 혼합상 조직에 이르기까지 부식전위는 보다 비하게되나 아연보다는 귀하며 반면에 철보다는

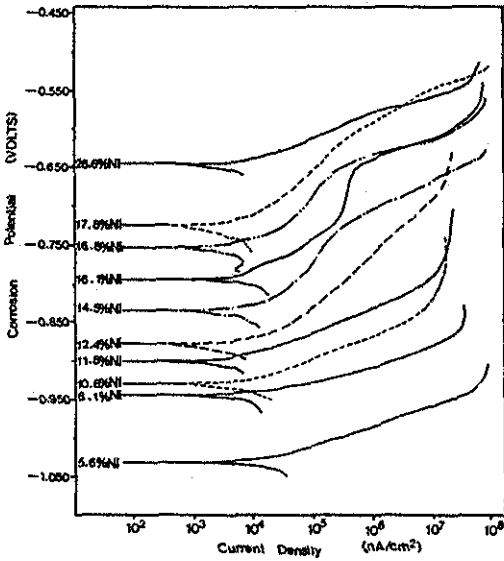


Fig. 3. Anodic polarization curves of Zn-Ni Alloy Electrodeposits in 5%NaCl solution at 25°C.

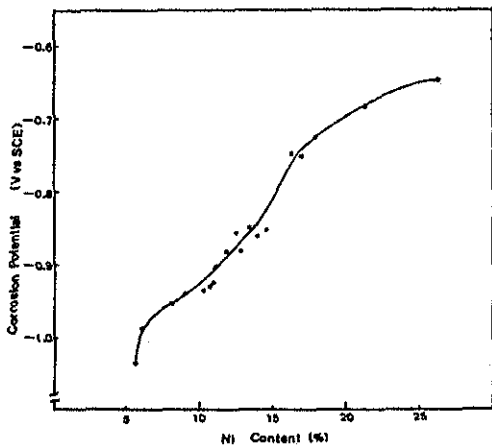


Fig. 4. Corrosion potential of the Electrodeposited Zn-Ni Alloy film in 5%NaCl solution at 25°C.

보다 비함을 조사하였다.^{3,7)} Fig. 3의 양극 분극 곡선에서 전착층은 다음과 같은 부식특징을 나타냄을 알수 있었다. 합금 전착층의 니켈 함량이 5.6~9 wt%로 낮은 $\eta+\gamma$ 혼합상의 경우는 분극곡선의 기울기가 급격하며 양극 최대 전류(Anodic peak current)가 높음을 알수 있다. 이 결과는 η 및 γ 혼합상에 의한 국부부식 및 컬러나 경계부위의 심한 부식에 의해 부식속도가 크게 증가된 결과를 나타내며 염수 침적 시험에 의한 높은 무게감량의 결과와 일치하였다. 니켈 함량이 10~11.8wt% 범위의 전착층은 양극 분극곡선의 기울기가 전자에 비해 다소 완만해지고 양극 최대전류도 다소 감소하여 부식속도가 감소한 경향을 나타내어 무게감량 시험결과에 상응하였다. 니켈 함량이 12~14.5wt%의 경우는 분극곡선의 기울기가 보다 완만하게 되어 부식속도가 현저히 감소됨을 나타내었다. 반면에 니켈 함량이 16.1~18wt% 범위의 경우는 전위가 부식전위에서 귀한 쪽으로 변함에 따라서 곡선의 기울기가 완만하게 변하다가 다시 기울기가 급격히 증가하고 양극 최대전류가 큰값을 나타내었다. 곡선의 기울기가 전반 단계에서 완만해진 결과는 Ni 함량이 높아 표면부식이 균일부식 형태로 느리게 일어남을 나타내며 다시 곡선의 기울기가 증가하여 높은 양극 최대전류값을 표시한 후반 단계는 부식균열이 많이 발생하여 국부적부식이 현저해지는데 기인한 것으로 판단된다. 또한 니켈 함량이 26.2wt%인 경우는 부식균열이 일찍 형성되고 그 부위에 국부부식이 집중 됨으로써 철기지가 노출되어 곡선의 기울기가 급하게 증가한 것으로 생각된다. Siitari 등⁸⁾은 Zn-Ni 합금층의 양극 분극곡선 시험에서 니켈 함량에 따라서 곡선의 기울기가 변화되는 특징을 조사한바 있다. 동시에 곡선의 기울기의 변화는 국부부식의 발생에 기인한 것으로 해석 하였다. 또한 부식속도는 국부부식 및 부식생성물의 복합적 요인의 상호작용으로 인하여 그 해석이 어려움을 지적 하였다. Fig.5은 양극 분극곡선 측정시 부식 전위에서 귀한 전위 방향으로 25mV까지 분극시킨 후 전착층의 부식상태를 조사한 결과이다. 이 결과

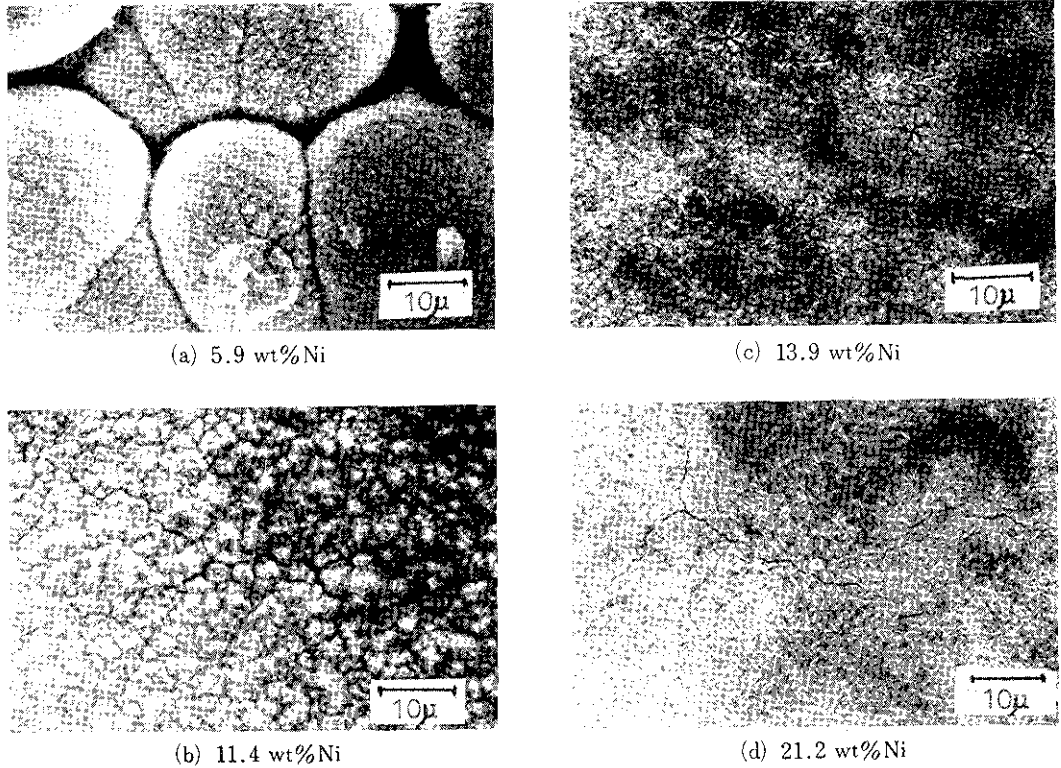


Fig. 5. S.E.M. Micrographs of Zn-Ni Electrodeposits after Anodic polarization test.

는 본 실험의 염수 침적 시험후의 전착층 부식상태와 유사한 경향을 나타내었으며 부식초기 단계에 부식균열이 길러나 경계 또는 전착층에 전반적으로 발생함을 알수 있었다.

3.3 갈바닉 커플링 시험(Galvanic Coupling Test)

본 Zn-Ni 합금 전착층의 희생방식 효과를 조사한 시험결과는 Fig. 6과 같다. 갈바니 부식전류는 염수 침적시간이 경과함에 따라서 감소하여 전착층보다 귀하게 됨을 나타내었다. 또한 니켈 함량이 5.2~26.2wt% 범위에서 증가함에 따라서 갈바니 부식전류는 시간의 경과에 따라서 보다 급격히 감소하여 니켈 함량이 20wt% 이상의 전착층의 경우는 침적시 7일 이내에 부식전류의 방향이 역전되었다. 따라서 전착층은 전착층 기지인 철의 전위보

다 귀한 상태가 되어 희생방식의 효과를 상실함을 알수 있었다. 또한 니켈 함량이 12~14wt% 범위에서는 13~20일 내에 부식전류의 방향이 역전됨을 알수 있었다. 반면에 니켈 함량이 7.6wt% 이하에서는 30일 경과하여도 전착층은 철기지보다 비한 상태를 유지하여 희생방식 효과를 상당기간 유지함을 알수 있었다. 따라서 $\eta + \gamma$ 혼합상의 Zn-Ni 합금층의 경우가 γ 단상의 합금층에 비하여 희생방식 효과는 보다 양호함을 알수 있었다. 이 결과는 Ni함량이 낮은 η 상이 공존 함으로써 갈바니 부식시에 전착층의 전위가 비한 상태로 유지된, 때문으로 생각된다.

MiKi⁽¹²⁾ 등은 Zn-11wt%Ni 및 Zn-25wt%Fe합금 전착층에 대한 갈바니 부식시험 결과 Zn-Fe 합금의 경우는 상당기간(30일 이상)의 침적시험에서 부

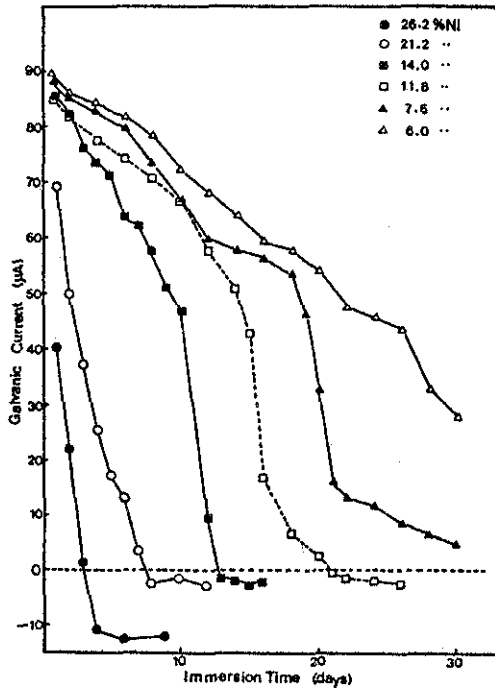


Fig. 6. Change of galvanic current of Zn-Ni Electrodeposits/ steel sheet coupling in 5%NaCl solution with immersion time.

식전류는 감소하나 철에 비하여 보다 비한 상태를 유지하였으나 Zn-Ni 전착층의 경우는 5일 이내에 철에 대한 희생방식 효과를 상실함을 발표하였다. Zn-Ni 합금 전착층의 전위가 부식이 진행함에 따라서 귀하게 되는 것은 합금층의 탈아연 부식현상에 의해 니켈함량이 높게 되어 합금 전착층의 자연 전위가 귀한 방향으로 변하게 됨에 기인한다고 설명하였다. 동시에 소지 강판에 대한 희생방식 효과를 상실하게 되고 소지 노출부분(상혼부분)에 철의 부식이 시작되어 녹이 발생한다고 해석하였다. 또한 Fountoulakis⁽⁸⁾는 Zn-Ni 합금도금 시편의 변형된 부위 또는 상혼부분(scribe)에 가장 깊은 부식이 발생함을 관찰하였다. 이 결과는 이들 부위에 시편의 변형 또는 보다 높은 습기가 유지된데 기인한 것으로 설명하였다.

4. 결 론

- (1) 염수 침적 시험결과 전착층의 무게감량은 니켈 함량(12.6~17.8wt%)의 영역에서 15~20g/m²으로 내식성이 가장 양호함을 알수 있었다. 니켈 함량이 낮은 γ 단상의 경우(9.5~12wt%)와 그 함량이 높은 경우(21.2~26.2wt%)는 무게감량이 20~35g/m²으로 다소 증가하였다. 니켈 함량이 8.1~9.4wt% 영역($\eta+\gamma$ 상 혼합조직)인 경우는 무게감량이 35~45g/m²으로 증가하고 η 상이 보다 현저히 형성된 $\eta+\gamma$ 혼합상 조직(5.6~7.6wt% Ni)은 무게감량이 130~160g/m²으로 크게 증가 하였다.
- (2) $\eta+\gamma$ 혼합상의 전착층은 부식특성이 두상의 국부전지 형성에 의한 균일한 부식을 주로하여 켈러니 경계(Crevice)의 국부부식이 동시에 발생하였다. γ 단상의 경우는 대체로 균일부식이 일어나고 미세한 부식균열이 발생하였다. 그러나 니켈 조성이 낮은 γ 단상(9.5~12wt%)의 경우는 켈러니 경계의 국부부식이 병행되었다. 또한 니켈함량이 16.8~26.2wt%로 높은 경우는 부식균열이 현저히 발생하였다.
- (3) 전착층의 부식전위는 니켈함량이 증가함에 따라서 -1030mV에서 -640mV로 변하여 보다 귀한 전위로 되었다. $\eta+\gamma$ 혼합상의 전착층과 높은 니켈 함량의 경우(21wt% 이상)는 분극곡선의 기울기가 급하게 되고 최대 양극 전류가 높은 값을 나타내었다. 반면에 γ 단상의 경우 분극곡선의 기울기는 완만한 경향을 나타내었다.
- (4) 전착층의 갈바니 부식전류는 시일의 경과에 따라서 감소하였으며 12~14wt%Ni 함량의 전착층은 13~20일 이내에 부식전류의 방향이 역전되어 희생방식의 효과가 상실됨을 알수 있었다. 반면에 니켈함량 7.6wt%이하의 $\eta+\gamma$ 혼합상 조직의 경우는 30일 이상에서도 철기지 보다 비한(lessnoble)상태를 유지하였다.

참 고 문 헌

1. A. Shibuya, T. Kurimoto, K. Korekwa and K. Naji; *Tetsu-to-Hagane*, **66**(1980), 771.
2. A. Shibuya, T. Kurimoto and K. Naji; *Proc of Metal. Fin. Soc. Japan*, Oct(1980), 128.
3. R. Noumi, H. Nagasaki and A. Shibuya; *SAE Tech. paper*, No 820332, 1982
4. M. R. Lambert, H. E. Townsend R. G. Hart and D. J. Frydrich; *Industrial Engineering Chemistry product Rhd*, 24(3), (1985), 378~384.
W. R. Johnson and J. B. Vrable; *SAE Tech. paper* No 840213, 1984.
6. D. W. Siitari, M. Sagiya and T. Hara; "Corrosion of Ni-Zn Alloy Electroplating," *Trans ISIJ*, 23, (1983), 959
7. M. R. Lambert and R. G. Hart; "Corrosion Resistance of Ni-Zn Alloy Electroplated Coatings," *SAE Tech. paper* No 860266, Fed, 1986
8. K. Miki and K. Ikeda; *Tetsu-to-Hagane*, 72(8), (1986), 202.
9. G. C. YE, S. Y. Choi, H. J. Shin and D. S. Ahn; "Microstructure of Zn-Ni Alloy Electrodeposits," *J of Metal Finishing Soc of Korea* 21(1), (1988), 10
10. A. Shibuya, T. Kurimoto, V. Foboh and N. Usuki; *Trans ISIJ*, 23(1983), 923.
11. H. Jsui and N. Komiya; *Proceeding of Metal Fin. Soc.* (1982), 66
12. K. MiKi and K. Shinogori; "Corrosion Behavior of Cr and Zn Alloy plated steel in various Kinds of corrosion Tests." *Tetsu-to-Hagane*, 72(8), 1986, 1090
13. S. G. Fountoulakis; *SAE Technical paper* No. 860270, 1986.