

금속제품의 복합부식 시험·평가 방법 표준화

A study on the Combination Cyclic Corrosion test of Evaluation and standardization Methods of Corrosion Resistance on Steel Specimen

광전재료과 공업연구원 신성호
02)509-7229 shshin@ats.go.kr

■ Abstract

본 연구에서는 복합부식 시험에서 염수분무 시험 시간과 건조시험 그리고 습윤시험의 시간에 변화를 주어 각각의 시험시간변화에 따른 부식속도의 변화를 관찰하였다. 시편은 나강판과 나강판 표면에 자동차용 도장처리를 시행한 두 가지의 시편을 사용하여 각각의 패턴변화가 미치는 영향을 관찰하였으며 각 패턴 후 표면관찰, 무게감량, 최대 팽창폭, 최대 박리폭을 측정하여 각각의 패턴 변화의 영향을 비교하였다. 시험결과 나강판인 경우 염수분무시험과 건조시험의 시간을 증가시키는 경우 부식속도가 증가하는 경향을 보였으며 자동차용 유기도장을 시행한 시편의 경우에는 건조의 시험시간을 증가시키는 경우 가장 빠른 부식속도를 나타내었다.

1. 서 론

제품의 수명을 측정하기 위한 대체 가속 시험 방법으로서 사용되고 있는 염수분무, 염수침지 시험법의 가장 큰 단점은 옥외노출 대체 시험법으로는 계

속하여 변화하는 환경을 반영하지 못하는 단순한 분위기의 가속시험이라는 것이다. 이를 보완하기 위하여 나타난 시험법이 바로 복합부식 시험법이다. 1)~4) 선진국이나 자동차 업계에서는 옥외시험법의 가속시험 방법으로 광범위하게 사용하고 있다. 복합부식 시험법은 염수분무(5,6)나 염수침지, 건조, 습윤등의 환경 부식 인자들을 조합하여 실사용환경과 유사하게 반영하여 좀더 옥외노출 시험에 가까운 결과를 얻을 수 있는 장점을 가진 시험이다. 본 시험에서는 자동차업계에서 가장 많이 사용하고 있는 자동차용 도장강판에 대한 촉진 시험 패턴에서 건조공정과 습윤공정의 시험 시간의 변화를 주어 각각의 인자가 부식성향에 미치는 영향을 관찰하여 보았다. 나강판에 미치는 영향을 알아보기 위하여 여러가지 패턴을 나강판 시편에 적용하여, 각 패턴의 사이클 변화에 따른 표면관찰, 부식감량, 무게감소를 측정하여 패턴 변화에 따른 부식정도의 차이를 비교하였으며, 자동차용 도장강판을 사용하여 동일 패턴에서의 표면관찰, 최대 팽창폭, 최대 박리폭을 관찰하여 기존의 대표적인 시험법인 염수분무만

을 시행한 경우와 복합부식의 패턴 변화에 따른 부식가속도를 비교하여 보았다.

2. 실험방법

2.1 자동차용 도장강판 시편 제작

나강판(70×150×1mm)의 시편에 상도까지 (steel+

base-coat+middle-coat+top-coat) 완전히 시행한 시편을 제작하였다. 각 시편의 도장종류 및 열처리 는 Table. 1에 나타내었다. 도장시편에 복합부식 시험을 하기 위하여 우선 시편의 사이드 부분을 상단은 1cm 나머지 부분은 5mm의 간격으로 tape masking을 시행하였다. 그 후 면도날을 사용하여 길이 6cm의 홈을 X자 형태로 Fig. 1.과 같이 홈을 내어 복합부식시험을 시행하였다.

Table. 1. 유기도장강판 제작

	Organic Coating	heat-treatment	Thickness
상도	Acrl/Melamine	150℃, 15 min	15~20 μ m
중도	Polyester/Melamine	150℃, 15 min	35~40 μ m
하도	Epoxy/Urethane	160℃, 15 min	45~55 μ m

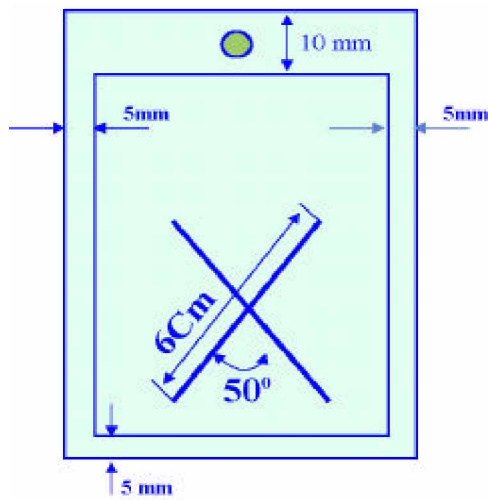


Fig. 1. 시험전 표면 홈 처리

2.2 나강판의 복합부식시험

본 연구에 사용된 시험 편은 형상과 크기가 70×150×1mm인 평판으로 된 Fe판을 사용하였다. 실험 전에 시험편의 표면을 아세톤을 이용하여 탈지하고 세정을 한 후 건조시킨 시험편의 중량과 두께를 측정후 tape masking을 행하였다. 이렇게 준비된 시험 편을 복합부식시험기와 염수분무시험기에서 염수분무(Salt Spray), 염수침지(Salt Dipping), 건조(Dry), 습윤(Wet) 등의 항목을 Table 2.를 따라 복합부식 시험을 행하였다. 실험이 끝난 시험편은 Masking을 제거하고 70℃의 20% 구연산 이

암모니움 ((NH₄)₂CO₃) 수용액에 30분간 침지시켜 부식생성물을 제거하였다. 제거가 곤란한 경우에는 침지시간을 부식 생성물이 제거될 때까지 연장하였으며 소량의 잔류물은 Wire Brush를 사용하여 제거하였다. 판 두께 감소치는 3개의 시험편에 대하여 구하였으며 그 평균값을 나타내었다. 시험편의 평가면을 Fig. 2에 나타내었다. 시험편의 평가면은 Masking 부분으로부터 약 5mm를 제외한 범위로서 Fig. 2에 표시한 것처럼 15구획으로 나누어 평가하였다. 각 구획에 대해 육안으로 판 두께 감소치가 최대라고 생각하는 지점을 Point Micrometer를 사용하여 소수점 이하 3자리까지 측정하여 유효숫자로서 소수점 이하 2자리로 반올림한 값을 사용하였다. 각 구획마다 최대 판 두께 감소치(원판두께 - 최소의 판 두께)를 구해 다음 식에 의해 15구획의 최대 판 두께 감소치의 평균을 구해 이것을 판 두께 감소 값으로 나타내었다.

$$\text{판 두께 감소} = \frac{S_1 \text{MAX} + S_2 \text{MAX} + S_3 \text{MAX} + \dots}{15}$$

여기서 SiMAX : 각 구획의 최대 판 두께 감소치

시험편의 질량변화를 보정하기 위하여 사용한 교정용 시험편(BLANK 재)은 70°C의 20% 구연산이 암모니움 수용액에서 30분간 처리하였으나 이 경우 Brush는 행하지 않았다. 시험편의 질량(G)을

소수점 이하 4자리까지 측정해 소수점 이하 3자리로 반올림해 다음 식에 의해 부식감량(X)을 구하였다.

$$L = \frac{W_0 - W_1}{A} \times 10^6 = \frac{\Delta W}{A} \times 10^6$$

- L : 보정 전의 시험편의 부식감량 (g/m²)
- W₀ : 시험편의 초기질량 (g)
- W₁ : 부식생성물 제거 후의 질량 (g)
- A : 시험편의 평가면적 (mm²)
- ΔW : 질량의 감소량 (g)

$$P = \frac{W_{B0} - W_{B1}}{A_B} \times 10^6 = \frac{\Delta W_B}{A_B} \times 10^6$$

- P : BLANK 재의 감량 (g/m²)
- W_{B0} : BLANK 재의 초기질량 (g)
- W_{B1} : BLANK 재의 처리후의 질량 (g)
- A_B : BLANK 재의 표면적 (mm²)
- ΔW_B : BLANK 재의 질량 감소량 (g)
- 부식감량 (X) = L - P (g/m²)

시험편의 표면 형상을 관찰하기 위하여 부식생성물을 제거하기 전에 증류수로 세척한 시험편의 표면을 Image Analyzer를 사용하여 관찰한 후 비교 평가하였다.

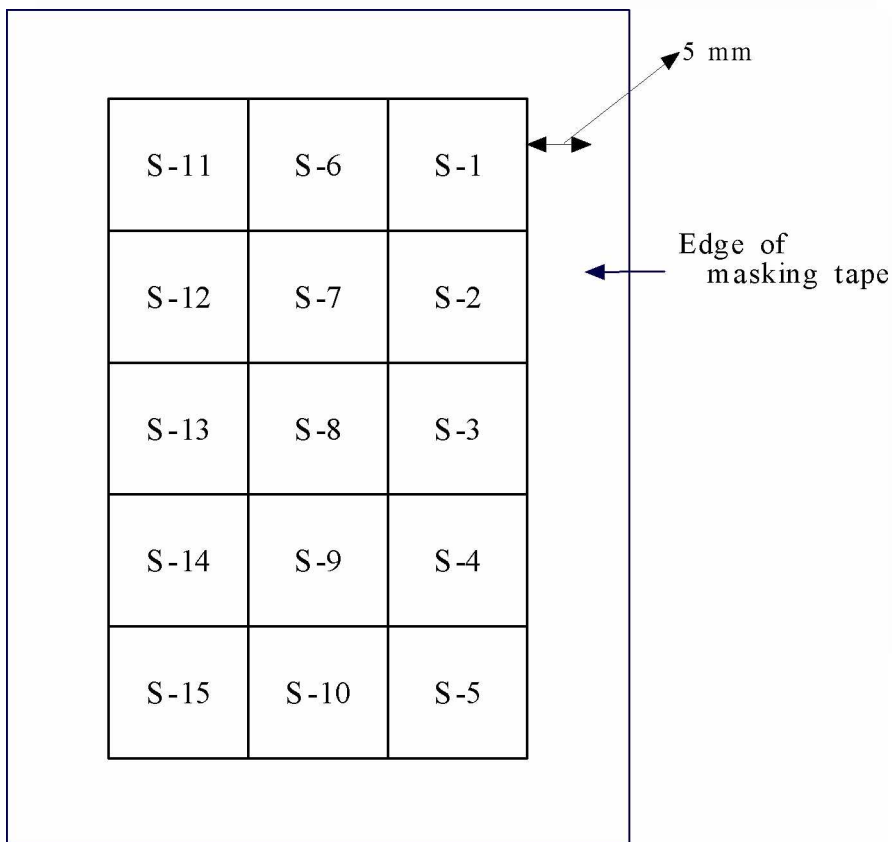


Fig. 2. 판두께 감소치의 측정

2. 3. 팽창폭과 박리폭의 측정

제작한 시편에 Table. 2와 같은 패턴을 적용한 후 각 사이클별로 시편을 채취하여 부식성향을 관찰하기 위하여 질량변화, 부식형상, 부식생성물, 최대팽창폭, 최대 박리폭을 관찰하였다. 질량변화는 실험 전후 시편의 질량을 전자저울을 이용하여 0.1mg 단위까지 측정하였으며, 각 패턴의 반복 시험 회수에 따른 부식 형상을 고 해상도 화상기를 이용하여 관찰하고, 부식생성물을 EDS로 분석하였

다. 부식으로 인한 도막의 최대 팽창폭(Fig. 3.)을 Digimatic caliper를 사용하여 0.01mm 단위까지 측정하여 4개의 각 부분 중 흠에서 가장 먼 부분까지의 팽창거리를 측정하여 최대 팽창폭으로 선택하였으며 Fig. 4와 같은 방법을 사용하여 박리를 시킨 후 Fig. 5에서 X/2와 Y를 각각 측정하여 가장 큰 수치를 가지는 것을 최대 박리폭으로 선택하여 최대 박리폭을 측정하였다. Table.3은 각 Pattern에서 부식실험 조건을 나타내고 있다.

Table. 2. 실험 적용 패턴

Patte m	Condition	Cycle (hour)
A	Salt Spray Test	8
B	Salt Spray Test(2 hours) - Dry(4 hours) - Wet(2 hours)	8
C	Salt Spray Test(2 hours) - Dry(2 hours) - Wet(4 hours)	8
D	Salt Spray Test(1 hours) - Dry(6 hours) - Wet(1 hours)	8
E	Salt Spray Test(2 hours) - Dry(4 hours, 60℃, 40%RH) - Wet(4 hours)	10
F	Salt Spray Test(2 hours) - Dry(4 hours) - Wet(4 hours)	10

※ 각각의 이행시간(각 조건으로 이행 후 그 조건의 규정온도 및 상대습도에 도달할 때까지의 시간) 포함

Table. 3. 시험 조건

Item	Condition
Salt spray test temp. relative humidity salt solution	35±1℃ 95% RH 5±0.5%
Dry temp. relative humidity	60±1℃ 20 ~ 30% RH
Wet temp. relative humidity	50±1℃ 95% RH
angle at which test specimens are supported	25° to the vertical

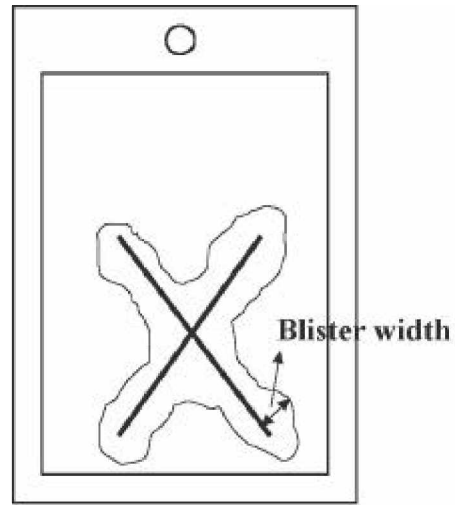
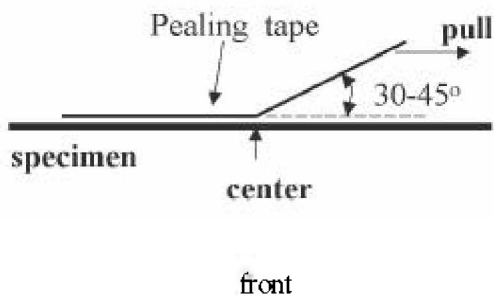


Fig. 3. 최대 팽창폭 측정

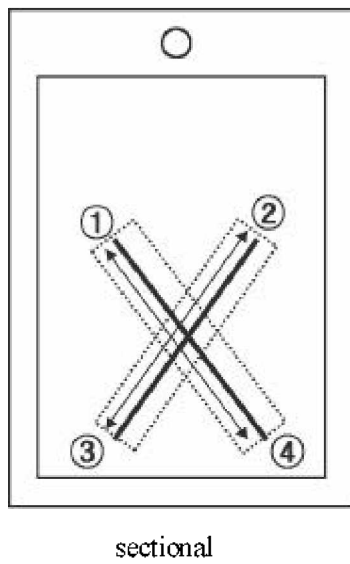


Fig. 4. 시편 박리방법

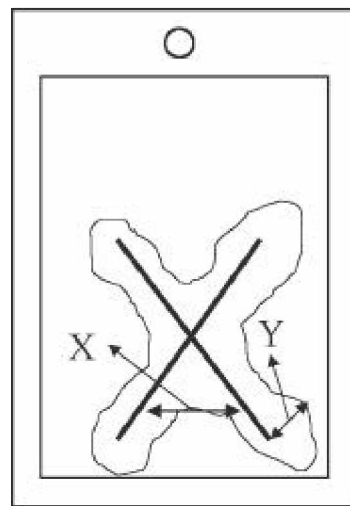


Fig. 5. 최대박리폭의 선택

3. 실험결과

3.1. 강판의 사이클별 부식감량

금속의 부식 평가에 일반적으로 이용되고 있는 부식감량을 통하여 복합부식 사이클 패턴 변화에 대한 실험의 결과를 분석하였다. 실험 초기에는 Pattern A의 경우가 Pattern B, Pattern C, Pattern D, Pattern E의 경우보다 더 많은 부식감

량을 보이고 있으나 6 사이클 이후부터는 복합부식 사이클에 의해 시행된 다른 모드에서의 부식감량이 더 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있다. 또한 21 사이클에서는 Pattern B, Pattern E에서의 부식감량이 가장 많이 나타나는 것을 볼 수 있는데 실험 전 시험편 중량의 약 10% 정도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 경향은 복합부식 시험편의 표면 형상을 관찰했을 때와 같은 결과를 나타내고 있는데 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

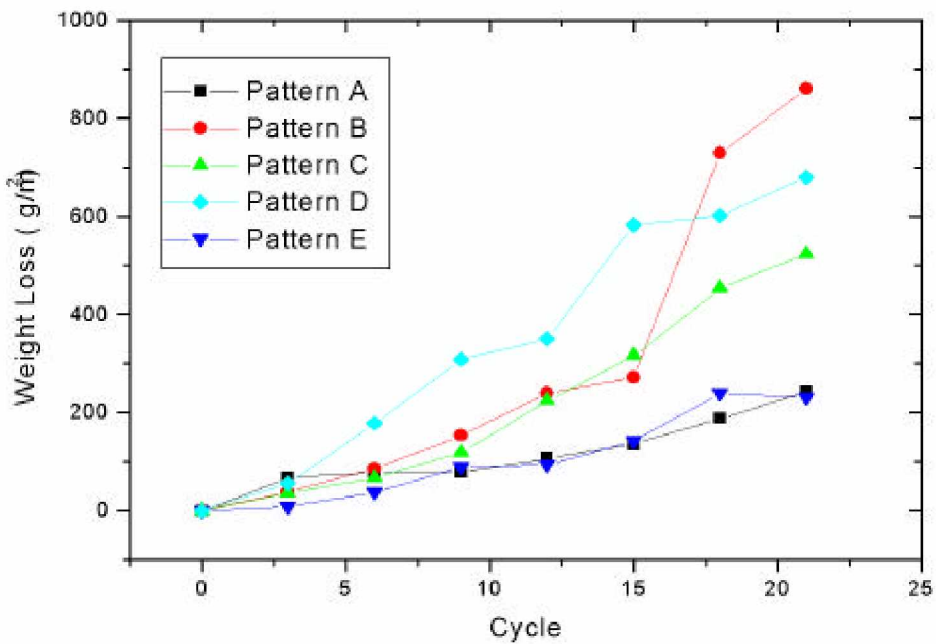


Fig. 6. 복합부식 모드에 따른 시험편의 무게감량 비교

3. 2. 강판의 사이클별 두께감소

각각의 복합사이클 모드에 의해 시행된 금속시험편의 침투부식을 평가하기 위해서 판 두께 감소를 측정하여 분석하였다. 시험편의 표면 모폴로지와 무게감량에서 나타난 결과와 같이 시험편의 두께 감소에서도 모든 시험모드에서 거의 같은 경향을

나타내었다. 다만, Pattern D에서의 두께감소가 Pattern A에 의한 시험편에서 나타난 값보다 더 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있고, Pattern B, Pattern E 에서의 두께감소가 다른 모드보다 두드러지게 나타났으며, 최대두께감소는 Pattern B에서 0.26mm의 감소를 보였다. 그 결과를 Fig. 7.에 나타내었다.

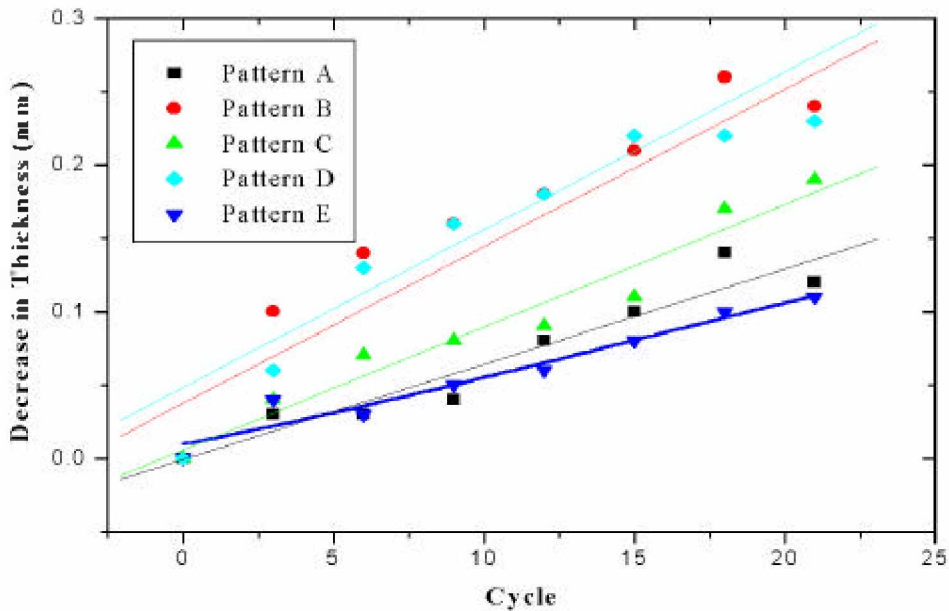


Fig. 7. 복합부식 모드에 따른 시험편의 두께감소 비교

3. 3. 도장판의 팽창폭과 박리폭 측정

Fig. 8., Fig. 9.는 사이클 시험 후 최대팽창폭과 최대 박리폭을 측정한 그래프이다. 복합부식에서

패턴변화의 경우 나강판에서 부식속도에 영향을 미치는 인자는 건조의 영향이 가장 크게 나타나고 있었지만, 도장강판의 시험결과에서는 습윤인자가 부식속도의 증가에 가장 크게 영향을 미치는 것을 나

타내고 있다. Fig. 8.의 경우 최대박리폭은 뚜렷한 경향을 나타내고 있지는 않지만 습윤인자가 4시간 인 Pattern C와 Pattern F인 경우가 Pattern A나 Pattern B에 비하여 최대 3배 이상의 팽창속도의 증가를 나타내는 것을 잘 보이고 있다. Fig. 9.은 팽창폭 측정 후 동일시편에 박리시험을 행한 후 최대 박리폭을 측정한 결과 값이다. 최대 박리폭의 경우 역시 건조시험의 시간을 늘인 Pattern C와 Pattern

F인 경우가 Pattern A나 Pattern B에 비하여 훨씬 빠른 부식속도를 나타내고 있음이 잘 보이고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 나강판인 경우는 건조의 인자가 유기도장 강판인 경우는 습윤인자가 부식속도를 증가시키는 인자임을 알 수 있었다. Fig. 10.은 시험후의 시편의 표면을 고해상도 화상기를 사용하여 관찰한 결과이다.

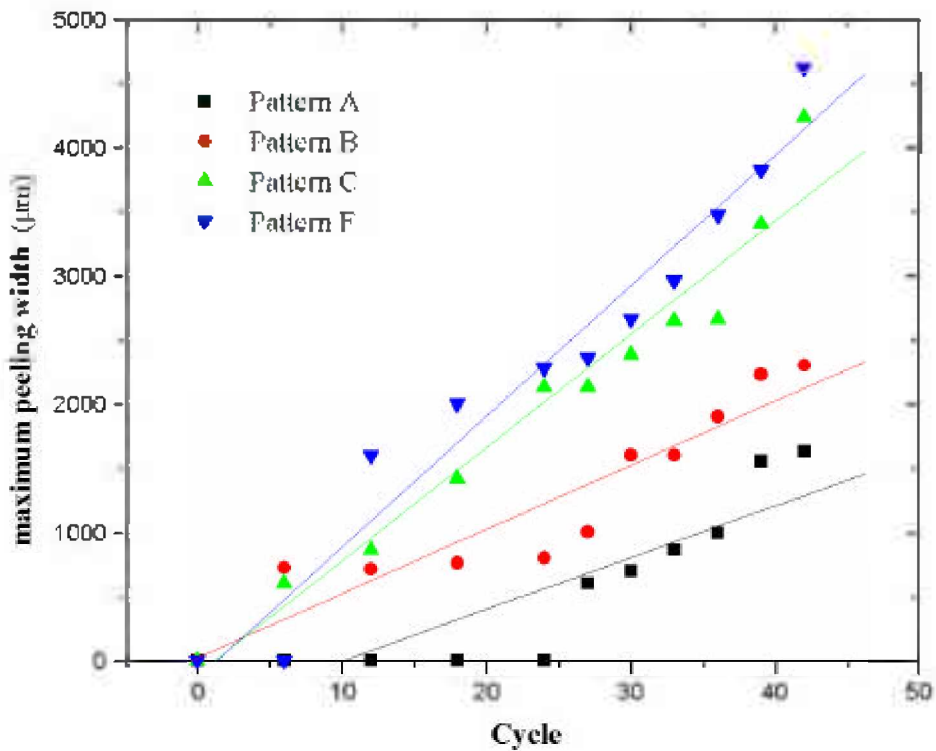


Fig. 8. 최대 팽창폭 관찰

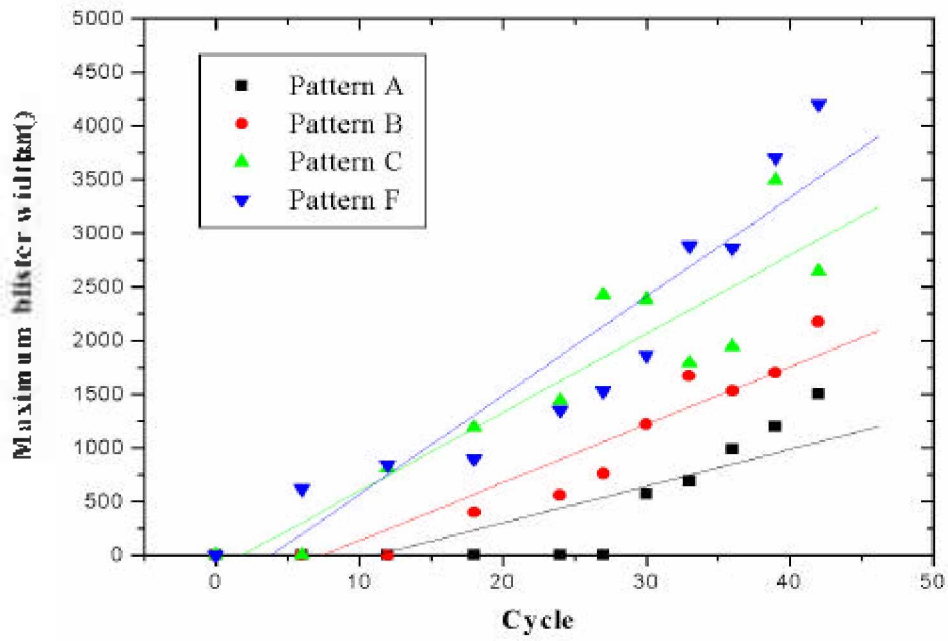
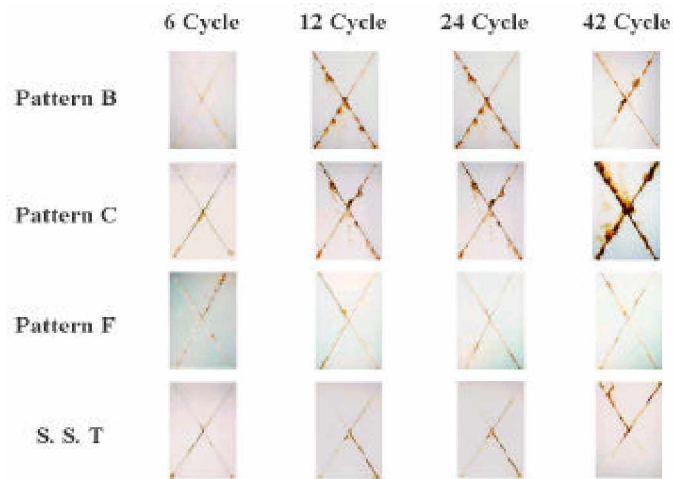


Fig. 9. 최대 박리폭 관찰



(a) 최대팽창폭



(b) 최대박리폭

Fig. 10. 패턴별 표면 변화 관찰

4. 고찰

4.1 습윤율에 따른 부식 속도 관찰

염수분무 시험법은 가속 부식시험법으로는 가장 일반적으로 사용되고 있는 시험법이다. 그러나 염수분무시험은 단일의 조건에서 시간의 변화만이 가능하다는 단점을 지니고 있는 시험법이다. 이를 개선하기 위한 복합부식시험법을 사용하여 본 연구에서는 염수분무와 복합부식시험의 Table. 4.에 따른 pattern 간의 부식가속도의 차이를 비교하여 보았다. 본 실험에서는 염수분무시험법은 1 Cycle당 8 hours로 고정하였으며 복합부식시험에서는 염수분

무시험 조건은 2 hours로 고정한 뒤 습윤조건과 건조조건에 시간에 변화를 주어 강판과 유기도장 강판의 부식 가속에 미치는 각각의 조건을 비교하여 본 결과 Fig. 9.에서 각 패턴별의 최대 박리폭의 변화를 보면 최종의 20 cycle에서 부식 가속은 pattern B, pattern F, pattern C의 순으로 나타나고 있다. 각각의 조건을 보면 패턴 B는 염수분무 2시간 + 건조 4시간 + 습윤 2시간의 조건이고, 패턴 C는 염수분무 2시간 + 건조 2시간 + 습윤 4시간, 패턴 F는 염수분무 2시간 + 건조 4시간 + 습윤 4시간의 조건이다. 즉 염수분무 시간을 고정시킨 가운데 건조와 습윤의 조건을 사용하여 두 인자가 부식 속도에 미치는 영향을 관찰한 결과값을 가지고 그

래프를 분석하여 보면 패턴 B가 가장 느린 부식속도를 나타내고 있으며, 패턴 F와 패턴C의 순으로 부식속도가 증가함을 보이고 있다. 이는 유기도장 강판인 경우 습윤시간의 증가가 부식 가속도에 더 큰 영향을 미치고 있음이 잘 나타나고 있다.

이에 따라 우리는 전체 복합부식 시험 pattern 중에서 습도가 95% 이상인 실험의 전체 실험에 대한 시간비를 습윤율로 가정하고 습윤시험 시간의 영향에 따른 부식속도를 비교하여 보았다.

$$WetRate(\%) = \frac{Saltspraytest - time(hours) + Wet - time(hours)}{TotalTime} \times 100$$

위의 식을 사용하여 구한 습윤율(wet-rate(%))을 이용하여 pattern에서의 습도가 부식 정도를 비교하기 위하여 습윤율(wet-rate(%))을 Table. 4.에 나타내었다.

Table. 4.에서 나타난 바와 같이 유기도장 시편의 각각의 pattern에서의 습윤율(wet-rate(%))은 동일시간의 시험을 시행한 경우 습윤율(wet-rate(%))이 높을수록 더 빠른 부식 가속도를 나타내고 있었으며, 이는 다른 여러 결과들과도 동일한

경향을 나타내고 있었다. 전체 실험에서 패턴 C와 패턴 F는 동일한 염수분무시간과 습윤의 시간을 포함하고 있지만 패턴 F는 건조가 4시간이므로 전체 시험 시간은 패턴 B와 패턴 C에 비하여 2시간이 길었다. 따라서 습윤율은 패턴 C에 비하여 패턴 F가 더 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 경향은 Fig. 11의 최대박리폭 측정에서도 잘 나타나고 있다. 사이클 간의 비교에서는 비교할 수 없었던 시간의

Table. 4. 패턴별 Wet-rate(%)

Types of pattern	Condition	wet-rate(%)
B	Salt Spray Test(2 hours) - Dry(4 hours) - Wet(2 hours)	50%
C	Salt Spray Test(2 hours) - Dry(2 hours) - Wet(4 hours)	75%
F	Salt Spray Test(2 hours) - Dry(4 hours) - Wet(4 hours)	60%

영향을 습윤율을 계산함으로써 어느 정도 예측할

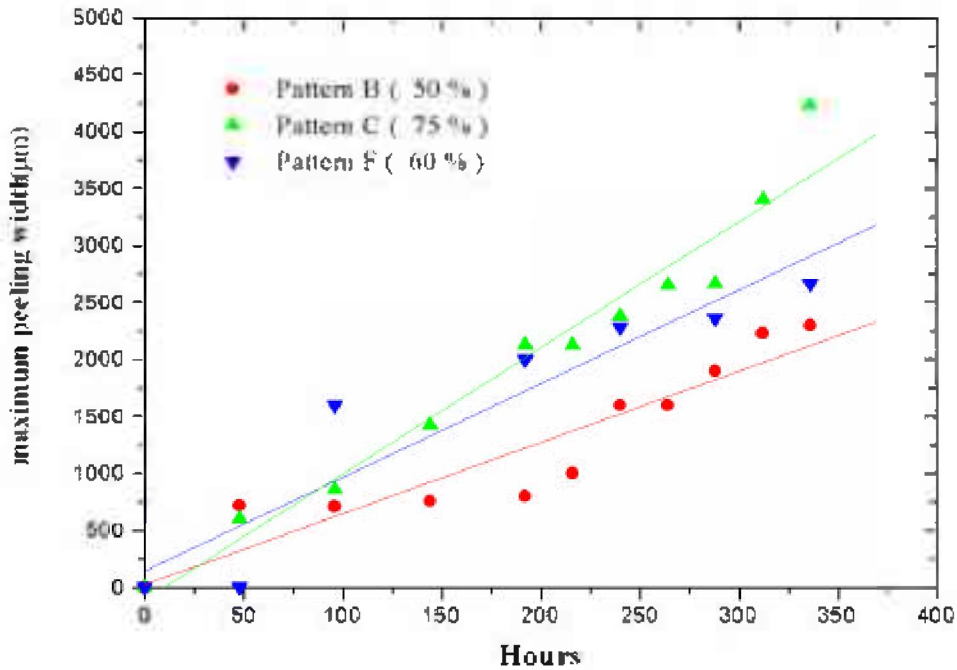


Fig. 11. wet-rate에 따른 최대박리폭 관찰
 수도 있다는 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 11의 최
 대 박리폭 측정에서도 습윤율이 가장 높은 패턴 C
 가 가장 빠른 부식속도를 나타내고 있었으며 패턴
 F, 패턴 B의 습윤율의 순으로 부식속도가 감소하고

있음이 Fig. 11에서도 잘 보이고 있다. 따라서 위
 결과값으로 분석을 한다면 유기도장 강판인 경우
 건조와 습윤 시험의 영향 중에 습윤의 영향이 부식
 가속도에 더 큰 영향을 미치고 있다고 사료된다.

5. 결 론

1. 다양한 복합사이클 모드를 통해 실험된 금속
 시험편의 무게감량, 두께감소, 표면 형상을 분
 석함으로써 금속시험편의 복합부식에 의한 특성

변화를 비교 평가하였다.

2. 부식사이클 초기에는 염수분무시험만 시행한
 A 모드의 경우가 다른 모드의 경우보다 부식
 현상이 더 빠르게 진행되지만 9 사이클 이후
 부터는 A 모드보다 B, C, D, E 모드에 의한

부식현상이 더 두드러지게 증가함을 관찰하였다.

3. 다양한 복합사이클 모드를 통해 실험한 결과 금속시험편(나강판)의 부식현상의 진행에 영향을 미치는 항목은 습윤시험보다는 염수분무 시험과 건조시험의 경우가 더 큰 것으로 관찰되었다.
4. 유기도장 강판의 복합부식 시험을 실시한 경우 염수분무시험만을 시행한 경우보다 더 빠른 부식 속도를 보였다.
5. 시험 패턴 중에서 건조시험 시간이 부식도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 패턴 B와 패턴 F를 비교한 결과 유기도장 강판 시험인 경우 전체 패턴에서 건조시간의 증가는 부식도 향상에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
6. 시험 패턴 중에서 습윤시험 시간에 부식도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 패턴 C와 패턴 F를 비교한 결과 전체 공정에서 습윤시간을 2시간 증가시킨 패턴 F는 패턴 C에 비하여 42사이클에서 약 3배 이상의 부식도 향상을 보였다. 따라서 유기도장 강판인 경우 전체 공정중 습윤시험이 부식도에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.
7. 염수분무를 제외한 경우 유기도장 강판의 복합부식 시험인 경우 습윤율 (wet-rate(%) = wet time / total time x 100(%))을 계산하여 부식도를 비교한 결과 습윤율이 높을수록 더 빠른 부식도를 나타내었다. 이는 유기도장 강판의 부식도에 영향을 주는 것은 습윤시

험 시간의 증가임이 잘 나타났다.

■ 참고문헌

- [1] C. S. Back, H. G. Jang, and H. J. Kim, J. Korean Inst. of Surf. Eng. 25,107(1992).
- [2] Y. Iwaki and T. Yamashita, 表面技術, 41, 218 (1990) .
- [3] B. S. Han and H. K. Chang, J. Korean Inst. of Surf. Eng. 28, 24 (1995).
- [4] R. J. Blazek and W. A. Piper, Proceeding of 28th Electronic Components Conference 373 (1978).
- [5] ISO 9227-1990, "corrosion test in artificial atmospheres-salt spray test"
- [6] KS D9502 (1992), "Methods of Neutral Salt Spray Testing"
- [7] TP-92003, 自動車技術, Technical paper, "自動車部品外觀腐食試験方法"(1992)