

## 전조 후 Zn-Ni 전기도금한 강 볼트의 염수분무 특성에 관한 연구

보보무로드<sup>1</sup> · 손요현<sup>2</sup> · 김인수<sup>#</sup>

# A Study on the Characteristics of Salt Spray Test of Roll Formed and Zn-Ni Electrodeposited Steel Bolts

B. Hamrakulov, Y. H. Son, I. Kim

(Received July 6, 2012 / Revised July 18, 2012 / Accepted July 19, 2012)

### Abstract

Roll formed steel bolts are electrodeposited with Zn-Ni to protect themselves from corrosion. However, white storage stain or white rust(corrosion) is found on Zn-Ni electrodeposited surface of steel bolts when they are exposed to moisture. In this paper a new process is introduced to protect Zn-Ni electrodeposited steel bolt from white storage stain or white rust for a long time under the salt spray test and high humidity test conditions. The better corrosion resistance could be gotten by the additional process of Ni-P electroless deposition and heat treatment to conventional manufacturing method of Zn-Ni coated steel bolt. The corrosion resistance of Zn-Al powder slurry coated steel bolt showed better than that of Zn-Ni electrodeposited one.

**Key Words** : Roll Formed, Bolt, White Storage Stain, White Rust, Zn-Ni Electrodeposition, Electroless Deposition, Salt Spray Test

### 1. 서론

국내외 자동차, 전자, 기계, 건축 등의 부품들을 연결하기 위하여 볼트, 스류류, 리벳 등이 상용된다. 일반적으로 볼트, 스류류 및 리벳은 강(steel)을 전조(roll forming)하여 만들어 지는데 강 제품은 표면의 부식을 방지하기 위하여 아연도금이 이용된다. 여기서 아연도금은 치밀한 산화피막이 대기를 차단하여 바로 아래층의 강을 보호하게 된다. 그러나 아연도금 층이 습도가 높아 쉽게 건조하지 못하는 환경(비, 안개, 이슬 등)에서 아래식(1)-(3)과 같은 화학식을 갖는 백색의 분말상의 녹이 도금표면에 발생한다.



이 백색의 분말은 ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub> 형태의 Zn 부식 생성물이다. 여기서 ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> 은 불안정한 산화물로서 보호피막이 아니고 백색의 분말상의 녹으로서 도금표면에 가루로 부착되어 있어 부식이 진행될수록 철강제품에 악영향을 준다. ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> 은 서로 혼동하여 사용하기도 하나 화학식과 결정구조가 다르다. 그러나 ZnCO<sub>3</sub> 은 안정화된 산화물로서 철강제품을 보호한다고 알려져 있다. 이들 백색 불량(백색 분말 : 백화 또는

1. 금오공과대학교 신소재시스템공학부

2. 영신금속공업㈜

# 교신저자: 금오공과대학교 신소재시스템공학부,

E-mail: iskim@kumoh.ac.kr

백청을 일컫는 말)은 서로 구분하기 어렵지만 화학식이 다르므로 결정구조를 확인하여 알 수 있다. 즉 화학식 ZnO 로 구성된 백색 분말은 백화(wet storage sustain), Zn(OH)<sub>2</sub> 로 구성된 백색 분말을 백청(white rust)라고 부른다. 아연도금 강관을 해상으로 수송할 때 해수에 접하는 표면에서 백색 불량(백화 또는 백청)이 많이 나타난다. 백색 불량의 발생에는 반드시 수분이 관여한다. 백색 불량의 방지대책으로는 첫째 환경개선 방법으로 습도가 높지 않게 유지하여야(통풍유지, 수분접촉 피하기) 하며, 조해성 물질, 흡습성 물질의 가까이에는 두지 않고 특히 해상에서 해수의 비말이 접하지 않도록 한다. 둘째 백색 불량 방지 처리방법으로 화학 약품에 의한 크롬산 처리인 화학처리와 무색의 속건성 수용성 도료 도장의 2 가지 방법이 있다.

그 동안 강 볼트의 내부식성을 향상시키기 위한 연구와 노력이 진행되고 있다. 그러나 제조회사에서 생산 방법의 노출을 꺼리는 관계로 최근까지 Zn 과 Zn 합금 및 Cr 코팅에 대하여 발표된 관련 연구 결과[1~6]는 많지 않다. 뿐만 아니라 강으로 만든 볼트, 스크류, 리벳 등의 단조부품의 내식성 향상을 위하여 Zn 도금 처리를 해오고 있지만 뚜렷한 해결책이 없어서 백색 불량(백화 또는 백청)현상은 사라지지 않고 있다.

현재 전조한 볼트에서 부식을 방지하기 위한 코팅 방법은 Zn 도금보다 내식성이 우수하다고 알려진 아연합금(Zn-Ni) 도금 및 Zn-Al 분말 슬러리 코팅 처리가 이용되고 있다.

본 연구에서는 전조된 강볼트를 아연 또는 Zn-Ni 합금도금을 한 후 크로메이트, 무전해도금, 열처리, 탑 코팅 방법을 추가하고 변화시킨 후 습윤 시험 및 염수분무시험을 하였다. 습윤시험 및 염수분무시험 후, 강 볼트 표면을 육안, 일반 사진 및 주사전자현미경을 이용하여 확인 가능한 백색 불량(백화와 백청)의 생성 유무로 내식성을 비교 분석하였다. 본 논문에서는 백색 불량을 특별히 백화와 백청으로 구분하는 실험은 하지 않았으며 이에 대한 연구 따로 할 예정이다.

## 2. 실험 방법

볼트는 Fig. 1 과 같은 공정을 거친다. 원자재를 단조, 포인팅, 전조, 열처리, 도금, 크로메이트(Cr 코팅) 및 탑 코팅을 하여 출하를 한다.

Fig. 1 과 같은 공정에 의하여 생산된 강 볼트는

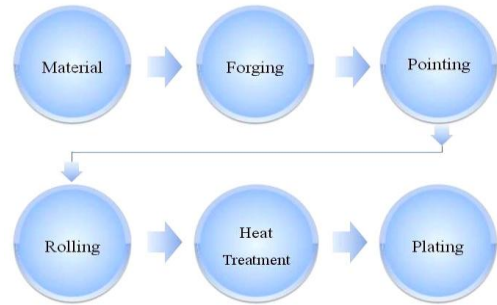


Fig 1. Flow chart of steel bolt manufacturing process

사용 중에 백색 불량(백화와 백청)이 나타난다. 따라서 본 연구에서는 이를 해결하기 위하여 전조(roll forming) 후 Zn-Ni 전기도금하고 크로메이트(Cr 코팅) 및 탑코팅 등은 기존 생산방법과 동일하게 하여 기존 시편으로 하였다. 새로운 생각으로 기존 공정으로 생산하는 중간에 Ni-P 무전해도금, 열처리 등 추가하여 시편을 제작하였다. 또 새로운 코팅방법인 Zn-Al 분말 슬러리 디핑 후, 탑 코팅한 시편을 만들었다. 여러가지 조건으로 만들어진 시편을 이용하여 습윤시험과 염수분무 시험 후 백색 불량(백화 또는 백청)의 발생유무를 검토하였다.

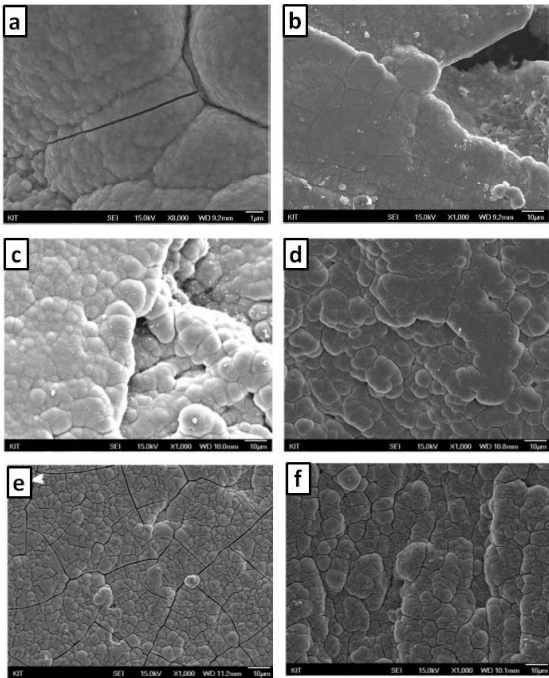
탑 코팅은 마무리 표면처리로서 유기(organic)과 무기(inorganic) 코팅제가 있는데 본 연구에서는 무기 탑 코팅제만을 사용하였다.

무전해도금은 Ni-10~12%P 전해액에서 88℃ 를 유지하여 실시하였다. 습윤시험은 상온과 포화습도 상태를 유지하는 챔버에서 80 일 동안 시행하였다. 염수분무시험은 염수분무시험기(Model:LYW-015)로 5% NaCl + 95% DI water 에서 분무 온도 (Chamber ambient: 35℃, Salt spraying: 37℃)를 일정하게 유지하여 24 시간 동안 시행하였다.

실제 생산공정과 같은 조건을 적용하여 만들어진 시편을 기준 시편으로 이름하고 새로이 도입된 실험 조건으로 만들어진 시편들과 같은 조건으로 습윤 및 염수분무시험을 하였다. 습윤 및 염수분무시험 후, 일반 사진과 주사전자 현미경으로 강 볼트 표면을 관찰하고 백색 불량(백화와 백청) 유무를 확인 비교하여 현장에 적용할 최적의 생산 조건에 대하여 연구하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 2(a)는 Zn-Ni 전기도금층 표면의 주사전자현



**Fig. 2 Surface morphologies: (a) Zn-Ni electrodeposited surface, (b) Zn-Ni electrodeposited and Cr coated surface, (c) Zn-Ni electrodeposited, Cr coated and top coated surface, (d) Zn-Ni electrodeposited and Ni-P electroless deposited surface, (e) Zn-Ni electrodeposited, Ni-P electroless deposited and Cr coated surface, (f) Zn-Ni electrodeposited, Ni-P electroless deposited, Cr coated and top coated surface**

미경 사진이다. 도금층 표면에 미세한 균열이 분포되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(b)는 Zn-Ni 전기도금층 위에 Cr 코팅한 표면의 주사전자현미경 사진이다. Cr 코팅한 표면에 작은 균열이 있으며 전기도금과 Cr 코팅 시 생긴 결함도 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(c)는 Zn-Ni 전기도금층 위에 Cr 코팅과 탑 코팅한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 탑 코팅한 표면에 작은 균열이 없어지지 않았으며 전기도금과 Cr 코팅시 생긴 결함도 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(d)는 Zn-Ni 전기도금층 위에 Ni-P 무전해도금한 표면의 주사전자현미경 사진이다. Ni-P 무전해도금한 표면에 작은 균열이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(e)는 Zn-Ni 전기도금층 위에 Ni-P 무전해도금 및 Cr 코팅한 표면의 주사전자현미경 사진이



**Fig. 3 One of the example of wet storage sustain**

다. Cr 코팅한 표면에 작은 균열이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(f)는 Zn-Ni 전기도금층 위에 Ni-P 무전해도금, Cr 코팅 및 탑 코팅한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 탑 코팅한 표면에 작은 균열이 없어지지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3 은 백색 불량(백화 또는 백청)이 일어난 볼트의 예를 보여준 것이다. 이와 같이 백화와 백청은 강 제품의 표면에 흰색의 부식물질이 붙어 있는 현상을 말한다.

Fig. 4 는 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금 후 Cr 코팅 및 2 회 무기 탑 코팅한 시편(비교를 위한 기준시편으로 이름을 붙임)의 24 시간 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 4 b)에서 염수분무시험 후 약간의 백색 불량이 일어나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5 는 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금 후 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 및 Cr 코팅한 시편을 80 일 습윤시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 5 b)에서 습윤시험 후 백색 불량이 일어나지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6 은 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금 후 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 및 Cr 코팅하고 2 회 무기 탑 코팅한 시편을 24 시간 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 6 b)에서 염수분무시험 후 백색 불량이 일어나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7 은 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금 후 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 및 Cr 코팅 후 200°C 에서 2 시간 열처리하여 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 7 b)에서 탑 코팅을 하지 않았어도 염수분무시험 후 백색 불량이 일어나지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8 은 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금 후 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 및 Cr 코팅 후 60°C

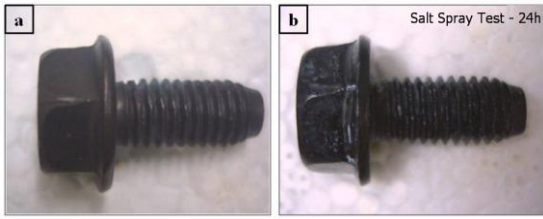


Fig. 4 Pictures of Zn-Ni electrodeposited, Cr coated and top coated (1st Inorganic:30sec/ 2nd Inorganic:20sec) bolt: a) before and b) after salt spray test

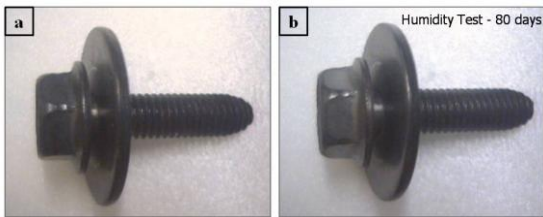


Fig. 5 Pictures of Zn-Ni electrodeposited, Ni-P electroless deposited for 120 seconds and Cr coated bolt without top coating: a) before and b) after humidity test

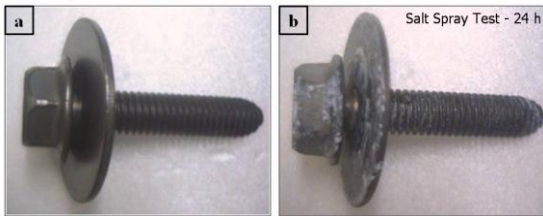


Fig. 6 Pictures of Zn-Ni electrodeposited, Ni-P electroless deposited for 120 seconds and Cr coated bolt with two times top coating (1st Inorganic:10sec/ 2nd Inorganic:10sec): a) before and b) after salt spray test

에서 24 일간 열처리하여 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 8 b)에서 탑 코팅을 하지 않았어도 염수분무시험 후 백색 불량이 일어나지 않고 있음을 알 수 있었다. Fig. 7 와 13 는 열처리를 하면 백색 불량 발생에 좋은 효과 있음을 보여주는 결과이다. 그 이유는 열처리에 의하여 코팅 층에 발생한 균열에 영향을 주어 균열이 백색 불량에 영향을 주지 못하도록 안정화 했기 때문으로 판단된다.

Fig. 9 는 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금 후

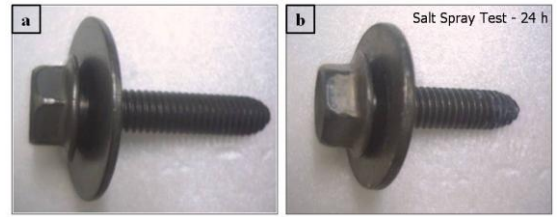


Fig. 7 Pictures of Zn-Ni electrodeposited, Ni-P electroless deposited for 120 seconds and Cr coated bolt and heat treatment at 200°C for 2 hours without top coating: a) before and b) after salt spray test

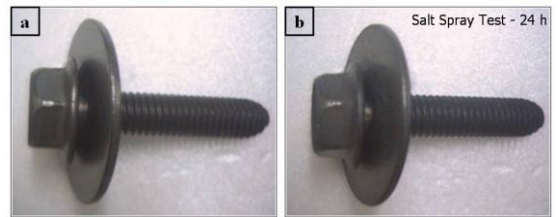


Fig. 8 Pictures of Zn-Ni electrodeposited, Ni-P electroless deposited for 120 seconds and Cr coated bolt and heat treatment at 60°C for 24 days with top coating (1st Inorganic:20sec/ 2nd Inorganic:20sec): a) before and b) after salt spray test

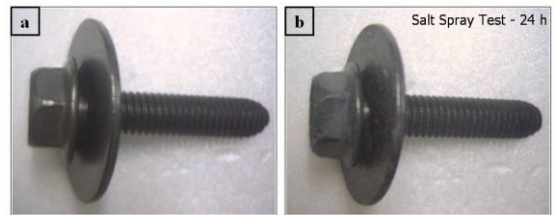


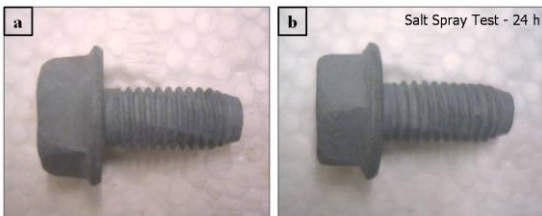
Fig. 9 Pictures of Zn-Ni electrodeposited, Ni-P electroless deposited for 120 seconds and Cr coated bolt with top (1st Inorganic:30sec/ 2nd Inorganic:30sec): a) before and b) after salt spray test

120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 및 Cr 코팅 후 무기 탑 코팅 시간을 길게 하여 2 회 실시한 후 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 9 b)에서 염수분무시험 후 백색 불량이 일어나지 않고 있음을 알 수 있었다. Fig. 5 와 비교하여 Fig. 9 시편이 탑 코팅 시간이 길어졌는데 탑 코팅 시간이 길어지면 백화가 잘 일어나지 않음을 알 수 있었다. 그 이유는 무기 탑 코

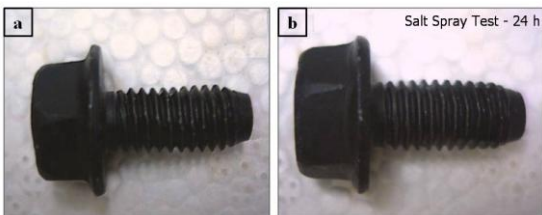




**Fig.10 Pictures of Zn-Ni electrodeposited, and dipped in NaOH and Ni electroless deposited for 120 seconds and Cr coated bolt with two times top coating (1st Inorganic: 30sec/ 2nd Inorganic: 30sec): a) before and b) after salt spray test**



**Fig.11 Pictures of gray color Zn-Al slurry dipped bolt and top coating (1st Inorganic: 30sec/ 2nd Inorganic: 30sec): a) before and b) after salt spray test**



**Fig.12 Pictures of black color Zn-Al slurry dipped bolt and top coating (1st Inorganic: 30sec/ 2nd Inorganic: 30sec): a) before and b) after salt spray test**

팅 시간이 길어지면 Cr 코팅층의 균열을 더 잘 막음으로서 일어난 현상으로 판단된다.

Fig. 10 은 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금 후 Cr 코팅 후 NaOH 용액에 담갔다가 120 초 동안 무전해 Ni 도금하고 Cr 코팅과 두 번의 탑 코팅한 시편을 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 10 b)에서 염수분무시험 후 백색 불량과 적색 녹이 발생하고 있음을 알 수 있었다. 그 이유는 NaOH 용액이 Zn-Ni 전해도금층의 균열사이로 침투하여 Zn-Ni 도금층을

활성화되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 11 은 전조한 강 볼트를 회색 Zn-Al 슬러리에 디핑하여 2 회 무기 탐코팅한 시편을 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 11 b)에서 염수분무시험 후 백색 불량량이 일어나지고 않고 있음을 알 수 있었다. Zn-Al 슬러리는 Zn-Ni 전기도금 후 Cr 코팅한 공정보다 백색 불량 발생 빈도가 낮음을 보여주는 결과이다.

Fig. 12 는 전조한 강 볼트를 흑색 Zn-Al 슬러리에 디핑하여 2 회 무기 탐 코팅한 시편을 염수분무시험 전 후의 강 볼트 표면을 사진으로 비교한 결과이다. Fig. 12 b)에서 염수분무시험 후 백색 불량량이 일어나지고 않고 있음을 알 수 있었다. Fig. 11 과 같이 Zn-Al 슬러리는 Zn-Ni 전기도금 후 Cr 코팅한 시편보다 백색 불량 발생 빈도가 낮음을 보여주는 결과이다.

이상의 실험결과에서 Zn-Ni 전기도금에서 생긴 주사전자현미경으로 관찰되는 크랙과 결함은 Cr 코팅, 무전해도금, 열처리 등으로 없앨 수 없었으며 이것이 Zn-Ni 전기도금한 강 볼트에서 백색 불량에 기여 했으리라 판단된다. 그러나 무전해 Ni-P 도금과 열처리 등의 추가 공정의 도입으로 염수분무시험 후 백색 불량량이 발생하지 않은 것은 크랙과 결함의 불량 발생에 기여하는 정도를 어느 정도 완화시켰기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

(1) Zn-Ni 전기도금 후에 무전해 Ni-P 도금 공정의 추가로 80 일 동안 습윤시험 및 24 시간 염수분무시험에서 백색 불량량이 생기지 않았다.

(2) Zn-Ni 전기도금 위에 무전해 Ni-P 도금 공정하고 Cr 코팅한 시편을 열처리한 후 24 시간 염수분무시험에서 백색 불량량이 생기지 않았다.

(3) Zn-Al 슬러리 코팅은 Zn-Ni 전기도금에 의한 방법보다 우수한 백색 불량 방지 효과를 나타냈다.

#### 후 기

본 연구는 금오공과대학교의 교수연구년제와 대학산업기술지원단의 안식년 교수 지원사업비 지원으로 수행하여 작성한 논문으로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- [1] X. G. Zhang, 1996, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York, pp. 236~239.
- [2] F. C. Porter, 1994, Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys, Corrosion Technology Series, Vol.6, Marcel Dekker, New York, pp. 64~66, 372~373.
- [3] Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, J. Zhang, 2006, Tribological and Electrochemical Behavior of Cr-C Alloy Coatings Electrodeposited in Trivalent Chromium Bath as an Alternative Conventional Cr Coatings, Electrochim. Acta, Vol.52, No. 3, pp. 1366~1373.
- [4] K. W. Cho, V. S. Rao, H. S. Kwon, 2007, Microstructure and Electrochemical Characterization of Trivalent Chromium Based Conversion Coating on Zinc, Electrochim. Acta, Vol. 52, No. 13, pp. 4449~4457.
- [5] H. Yu, B. Chen, H. Wu, X. Sun, B. Li, 2008, Improved Electrochemical Performance of Trivalent-chrome Coating on Al 6063 Alloy via Urea and Tiourea Addition, Electrochim. Acta, Vol.54, No. 2, pp. 720~726.
- [6] Z. Zeng, A. Liang, J. Zhang, 2008, Electrochemical Corrosion Behavior of Chromium-phosphorous Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Baths, Electrochim. Acta, Vol.53, No. 24, pp. 7344~ 7349.