

## 다양한 코팅 방법에 따른 전조한 강 볼트의 내부식성 (1)

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

### Corrosion Resistance of the Roll Formed Steel Bolts with the Various Types of Coating Methods (1)

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

(Received January 14, 2019 / Revised March 15, 2019 / Accepted March 26, 2019)

#### Abstract

Corrosion resistance is one of the essential properties required in steel bolts. The various types of coatings are used to improve the corrosion resistance of steel bolts. But, roll formed, subsequently Zn alloy electrodeposited and top coated steel bolt easily takes place the white storage stain or white rust under high humidity condition. To investigate the corrosion resistance of roll formed and subsequently the various types of coated steel bolts, their polarization curves were measured by potentio-dynamic tester in this study. Based on the measured polarization curves, the more times of chromate and top coating on roll formed steel bolt, the higher corrosion resistance was shown. The roll formed steel bolt, which was Zn-Ni electro-deposited, two times chromated, one time inorganic top coated, one time organic top coated and annealed, showed the best corrosion resistance.

**Key Words:** Corrosion Resistance, White Storage Stain, White Rust, Zn-Ni Electro-deposition, Top Coating, Polarization Curve

#### 1. 서 론

각종 부품을 죄어주고 결합하는 웨스너(fastener)인 볼트는 금속 봉재를 자르고 나사를 전조(roll forming)하고 머리를 헤딩(heading)하여 만든다. 이와 같이 만든 볼트는 아연(Zn) 및 아연(Zn)합금 도금, 아연(Zn) 및 아연(Zn)합금 분말 코팅으로 부식을 방지한다. 그러나 아연계 도금 또는 분말 코팅 층은 습도가 높은 분위기에서 부식이 일어난다[1-3]. 이 때 화학 반응과정은 아연(Zn)이 산소와 반응하여 ZnO 가 되고 ZnO 는 수증기를 만나 Zn(OH)<sub>2</sub> 가 된다. 여기서 ZnO 은 백화(white storage stain)라고 하고 Zn(OH)<sub>2</sub> 은 백청(white rust)이라고 알려진 불안정 부식 생성물이다. 반응이 더 진행되어 Zn(OH)<sub>2</sub> 가 CO<sub>2</sub> 와 반응하여 ZnCO<sub>3</sub> 로 되며 이것은 안정 산화

물로 알려져 있다[1-3].

Fig. 1 에는 아연 또는 아연합금 도금, 아연(Zn) 및 아연(Zn)합금 분말 코팅한 강 제품에서 아연 부식으로 백색 불량 (백화 또는 백청)이 일어난 볼트의 예를 보여준 것이다.



Fig. 1 An example of white storage stained steel bolt

1. 금오공과대학교 신소재공학부

2. 전 한국소성가공학회 회장

# 교신저자 : 금오공과대학교 신소재공학부, E-mail :

iskim@kumoh.ac.kr, ORCID ID : 0000-0003-2783-2432

연구자들은 아연 및 아연합금의 도금 또는 분말 코팅한 강 볼트에 나타나는 백화, 백청을 방지하기 위한 연구를 다양하게 진행하여 오고 있다. 그러나 아직도 백화, 백청의 문제에 대한 연구성과가 뚜렷하지 않고 방지에 대한 연구결과도 비밀에 싸여 있어 어려움을 겪고 있다[1]. 따라서 아연과 아연합금으로 표면처리한 후의 백화와 백청에 관한 논문은 많지 않은 실정이다[4~6]. 최근 국내에서는 본 연구실에서 아연 및 아연합금 도금한 강 볼트에 백화, 백청을 방지하기 위해 무전해 니켈(Ni) 도금 공정을 추가함으로써 염수분무 시험에서 백화와 백청 저항성이 향상된 결과를 발표하였다[1]. 본 연구는 앞서 행한 연구의 염수분무시험[1]의 단점을 보완하기 위하여 전조된 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금을 한 후 크로메이트, 탑 코팅 및 열처리 방법을 추가 하고 분극(polarization)시험[7]을 하고 부식특성을 비교하였다.

본 연구는 내용면에서 강 볼트의 내부식성이지만 강 볼트가 소성가공으로 만들어지며 따라서 소성가공 관련 강 볼트 생산기업이 연구 내용을 쉽게 접근하고 전조한 강 볼트에 적용함으로써 최종 제품의 품질향상에 도움을 주고자 한다.

## 2. 실험 방법

강 볼트는 원소재인 강 봉을 자르고 단조, 포인팅, 전조, 열처리, 도금, 크로메이트(chromate) 및 유기(organic) 또는 무기(inorganic) 탑 코팅(top coating)을 하여 출하를 한다[1].

Zn-Ni 도금한 강 볼트는 도금층의 Zn 성분으로 인하여 사용 중에 습한 분위기에서 백색 부식물(백화와 백청)이 나타난다. 본 연구에서는 Zn-Ni 도금 후 각종 코팅 방법을 다르게 하고 볼트의 헤드 부위를 주사전자현미경으로 표면을 관찰한 후 분극시험을 하였다.

일반적으로 현장에서 전조(Roll forming)한 볼트는 Zn-Ni 전기도금을 기본하여 부식을 방지한다. 따라서 Table 1 에는 본 연구에서 사용할 Zn-Ni 전기도금 후 크로메이트, 탑 코팅 및 열처리 방법의 변화에 따른 10 가지 시편의 만드는 조건을 정리하였다. 표 1 에서 상온으로 크로메이트(Chromate)는 60 초간, 무기 및 유기 탑 코팅(Inorganic and organic top coating) 은 각각 20 초간 행하였다.

Table 1 에서 (a)는 Zn-Ni 전기도금 후 무기 탑 코팅(Inorganic top coating) 1 회, (b)는 Zn-Ni 전기도금 층에 크로메이트 처리, (c)는 (b)시편에 무기 탑 코팅 1 회 추가한 시편이다. (d)는 Zn-Ni 전기도금 층에 유기 탑 코팅(Organic top coating) 1 회, 3(e)는 (a)시편에 유기 탑 코팅 1 회, (f)는 (a)시편에 무기 탑 코팅(Inorganic top coating) 1 회 후 유기 탑 코팅(Organic top coating) 1 회 추가한 시편이다. 또 (g)는 (b)시편에 유기 탑 코팅 1 회, (h)는 (b)시편에 유기 탑 코팅 2 회, (i)는 (b)시편에 유기 탑 코팅 3 회 추가, (j)는 (b)시편에 크로메이트 1 회한 후 무기 탑 코팅 1 회, 유기 탑 코팅 1 회한 후 어닐링을 추가한 시편이다.

분극시험은 Fig. 2 의 EG & G 사의 273A 타입 분극 시험 장치(potential-dynamic polarization tester)를 이용하였다. 분극시험에 사용한 용액은 1.5wt% NaCl 이었고 전압은 -1.5 V~1.5 V, log(전류)는 -7~2mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 측정하였다.

**Table 1 Name of sample and fabrication method of coating**

Samples	Coating fabrications
(a)	Zn-Ni electro-deposited+Inorganic top coating 1 time
(b)	Zn-Ni electro-deposited+ Chromate
(c)	(b) + Inorganic top coating 1 time
(d)	Zn-Ni electro-deposited + Organic top coating 1 time
(e)	(a) + Organic top coating 1 time
(f)	(a) + Inorganic top coating 1 time + Organic top coating 1 time
(g)	(b) + organic top coating 1 time
(h)	(b) + Organic top coating 2 times
(i)	(b) + Organic top coating 3 times
(j)	(b) + Chromate 1 time + Inorganic top coating 1 time+ Organic top coating 1 time+ Annealing

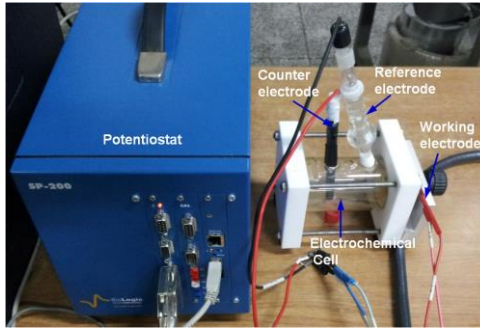


Fig. 2 Electrochemical measurement setup used to measure the potentiodynamic polarization curves

### 3. 결과 및 토의

Fig. 3 은 Table 1 에서 제시한 시편의 볼트 헤드 표면의 주사전자현미경 사진을 각각 정리한 것이다. Fig. 3 에서 (a) 시편은 표면에 작은 균열이 있음을 알 수 있었다.

(b) 시편은 표면에 작은 균열과 코팅 불량에 있음을 알 수 있었다.

(c) 시편은 표면에 균열은 보이지 않으나 위의 두 시편보다 요철이 나있음을 알 수 있었다.

(d) 시편은 표면에 작은 균열이 있음을 알 수 있었다.

(e), (g), (h) 및 (i) 시편은 표면에 균열은 보이지 않으나 결함이 있음을 알 수 있었다

(f)와 (j) 시편은 표면에 큰 균열이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4 는 분극실험하여 얻어진 분극곡선(polarization curves)을 해석하기 위하여 부동태 영역(Passive region) 과 곡선의 맨 왼쪽 끝의 좌표인  $E_c$  와  $I_c$  의 위치를 정의한 것이다. 여기서 분극곡선에서 전류밀도가 가장 작은 값인 곡선의 가장 왼쪽 끝점의 좌표인  $I_c$  와 이 때 전압인  $E_c$  값도 부식특성을 알아 보는데 중요한 값 중의 하나이다.

Fig. 5 부터 Fig. 8 까지는 표 1 에 나타낸 각각 시편을 분극실험하여 얻어진 전압( $E$ , V)과  $\log$  전류밀도( $I$ , mA/cm<sup>2</sup>)의 변화를 정리한 분극곡선이다. 분극곡선 실험 값들은 서로 알아보기 쉽게 비교하기 위하여 코팅 조건이 유사한 상태를 Fig. 5, 6, 7 과 같이 그룹으로 분류하고 비교 분석하였다.

또 Fig. 5, 6, 7 의 모든 실험 결과를 종합하여,

Fig. 8 에는 전체 분극곡선을 종합하였으며 코팅 조건에 따른 분극곡선의 변화를 비교하였다. 각각 시편의 전류밀도는 Fig. 5, 6, 7 에서 알 수 있는 바와 같이 계속 변화하고 있다. Fig. 5, 6, 7 에서 부동태 영역이 전압( $E$ ) 축에 평행하지 않고 미세하게 오른쪽으로 변하고 있어 완전한 부동태 현상은 일어나지 않고 있다. 그 이유는 Fig. 3 의 주사전미경 표면 사진에서 알 수 있는 바와 같이 Zn-Ni 도금, 크로메이트, 탑 코팅 층이 균열과 불량 표면이 생겨서 이로 인하여 전류밀도가 계속 변하여 일어난 현상으로 해석할 수 있다.

Fig. 5 는 표 1 의 (a), (b) 및 (c) 시편의 분극곡선(polarization curves) 측정 결과이다.

Fig. 5 에서 전조한 강 볼트에 Zn-Ni 전기도금한 상태 위에 (a) 무기 탑 코팅 1 회 추가한 시편보다 (b) 크로메이트한 시편과 (c) 시편 즉 (b)+무기 탑 코팅 추가한 시편의 부동태 부위 선의 위치가 왼쪽에 있어 내부식 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

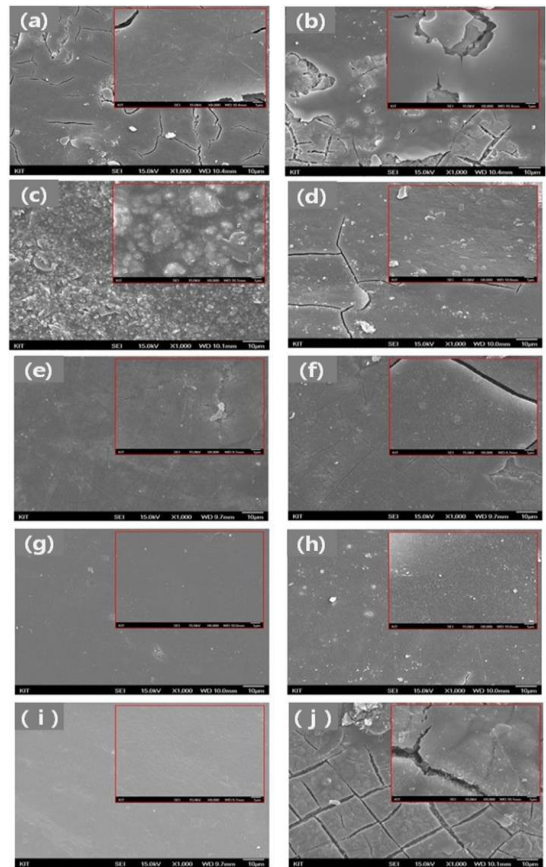


Fig. 3 FE-SEM surface morphology images of Zn-Ni coated and others treated samples from (a) to (j)

Fig. 6 은 전조한 강 볼트에 Zn-Ni 전기도금 후에 무기 및 유기 탑 코팅의 회수가 분극곡선의 변화에 미치는 영향을 알아 보기 위한 분극곡선(polarization curves) 측정 결과이다.

Fig. 6 에서 전조한 강 볼트에 Zn-Ni 전기도금한 상태 위에 (d) 유기 탑 코팅 1 회한 시편 보다 (e) 시편 즉 (a)+1 회 후 유기 탑 코팅 1 회, (f) 시편 즉 (a)+무기 탑 코팅 1 회 후 유기 탑 코팅 1 회 추가한 시편의 부동태 부위 선의 위치가 왼쪽에 있어 미미하게 내부식 특성이 증가함을 알 수 있었다. 이와 같이 크로메이트나 유기 및 무기 탑 코팅으로 내부식성이 향상되는 이유는 크로메이트나 유기 및 무기 탑 코팅 회수가 증가함에 따라 Zn 합금 도금층과 부식 용액의 직접 접촉을 차단하기 때문으로 판단된다.

Fig. 7 은 전조한 강 볼트를 Zn-Ni 전기도금하고 크로메이트와 유기와 무기 탑 코팅 회수 및 어닐링이 분극곡선에 미치는 영향을 알아 보기 위한 분극곡선(polarization curves) 측정 결과이다. Fig. 7 에서 Zn-Ni 전기도금한 상태 위에 크로메이트하고 유기 탑코팅 회수가 1 회인 (g) 시편보다 2-3 회인 (h), (i) 시편의 부동태 부위 선의 위치가 왼쪽에 있어 코팅 회수가 증가함에 따라 내부식 특성이 증가함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 7 (j)와 같이 (b)+ 크로메이트 1 회 더하고 무기 탑 코팅 1 회 및 유기 탑 코팅 1 회와 어닐링 처리한 시편에서 부동태 부위 선의 위치가 다른 시편보다 왼쪽에 있어 내부식 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 5, 6, 7 의 실험결과를 종합한 Fig. 8 에서 시편 (a) 부터 (j) 까지의 시편 중 가장 내부식 특성이 좋은 결과를 나타내는 것은 (j) 시편이었다. (j) 시편의 내부식 특성이 좋은 이유는 크로메이트 회수가 증가하고 유, 무기 탑 코팅을 각각 추가했기 때문이다. 또한 J-H Choi 등[8]과 D.N. Lee[9]의 연구에 의하면 전기도금 층은 심하게 냉간 가공된 금속과 유사하여 전위밀도가 높아, 이를 어닐링하면 회복, 재결정 및 결정립 성장이 일어나 정도가 감소된다. 본 연구의 Zn-Ni 전기도금 층도 어닐링으로 인하여 이와 같은 현상이 일어나 내부식 특성이 향상된 것으로 판단된다.

Fig. 5 에서부터 Fig. 8 까지 분극곡선을 해석하기 위하여 부식에 관여하는 전류밀도  $I_c$  와 이 때의 전압  $E_c$  값을 아는 것이 중요하다.

각각의 시편의 분극곡선에서 Fig. 4 에 나타낸 바와 같이 전류밀도가 가장 작은 값인 곡선의 가장 왼쪽 끝점의 좌표인  $I_c$  와 이 때 전압을  $E_c$  값을 표 2 에 정리하였으며, 표 2 를 이용하여 Fig. 9 에 그림으로 그려 비교하였다.

Table 2 와 Fig. 9 에서  $E_c$  값은 시편에 따라 크게 차이가 나지 않으나  $I_c$  는 시편에 따라 차이가 크게 남을 알 수 있다. Table 1 과 Fig. 9 에서  $E_c$  와  $I_c$  값을 비교하여 보면  $I_c$  는 (j) 시편은 Zn-Ni 전기도금 층에 2 회의 크로메이트와 무기 와 유기 탑 코팅 각 1 회 후 어닐링한 시편이 가장 작은 값을 가지며  $E_c$  는 (a) Zn-Ni 전기도금한 시편이 작은 값을 나타냄을 알

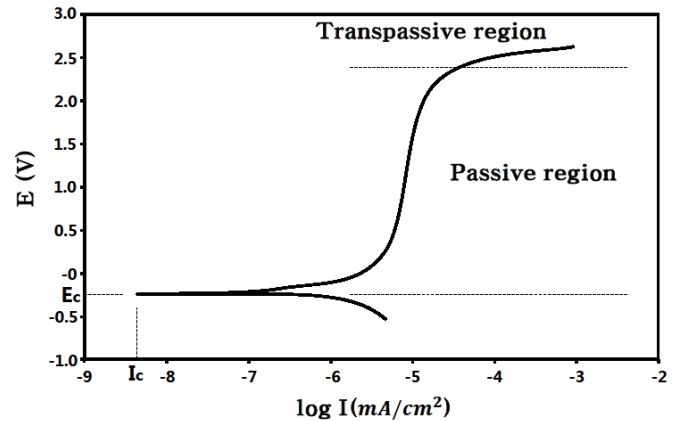


Fig. 4 Definition of passive region,  $E_c$  and  $I_c$  in polarization curve

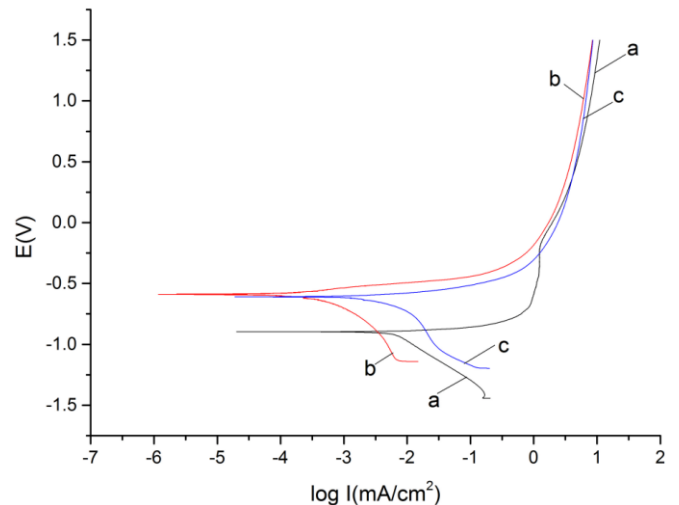
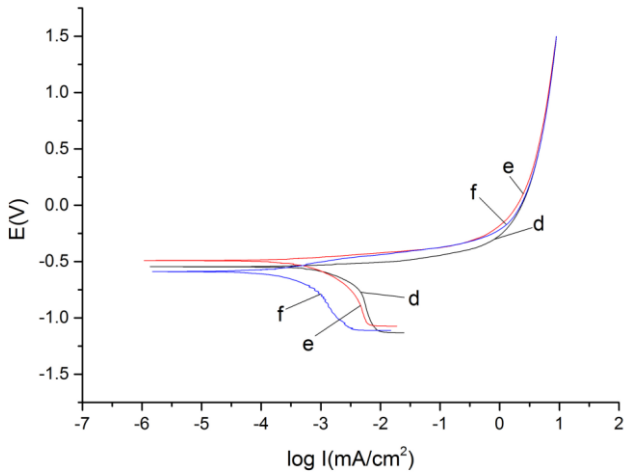


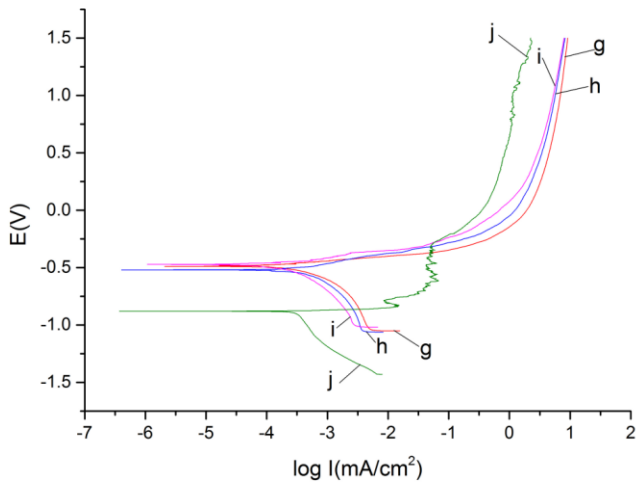
Fig. 5 Potentio-dynamic polarization curves of (a) to (c) samples



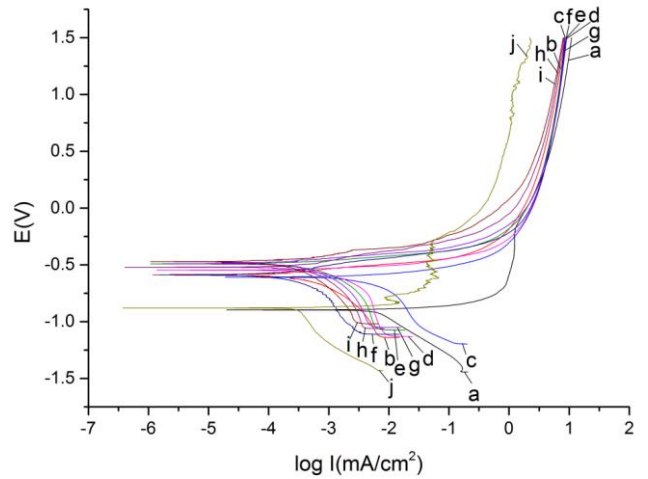
**Fig. 6 Potentio-dynamic polarization curves of (d) to (f) samples**

수 있다.  $I_c$  는 작은 값일 때,  $E_c$  는 큰 값일 때 내부식성이 좋은 특성을 나타내는데 (h), (i) 및 (j) 시편이  $E_c$  와  $I_c$  값 측면에서 내부식성이 좋음을 알 수 있다.

이 결과는 Fig. 8 의 분극곡선(polarization curves) 에서 부동태 부위 선의 위치가 왼쪽에 위치하는 것과 일치하고 있다. 따라서 Zn-Ni 전기도금 층에 크로메이트 회수가 높을 수록, 유기 탑 코팅 회수가 높을 수록 그리고 어닐링 할수록 Zn-Ni 전기도금만 하는 것 보다 내부식 특성이 증가함을 알 수 있다.



**Fig. 7 Potentio-dynamic polarization curves of (g) to (j) samples**



**Fig. 8 Potentio-dynamic polarization curves of (a) to (j) samples**

**Table 2  $I_c$  and  $E_c$  values of (a) to (j) samples**

Sample names	$I_c$	$E_c$
(a)	-4.69	-0.89
(b)	-5.93	-0.58
(c)	-4.72	-0.60
(d)	-5.86	-0.54
(e)	-5.96	-0.49
(f)	-5.82	-0.59
(g)	-5.68	-0.49
(h)	-6.39	-0.52
(i)	-5.97	-0.47
(j)	-6.43	-0.88

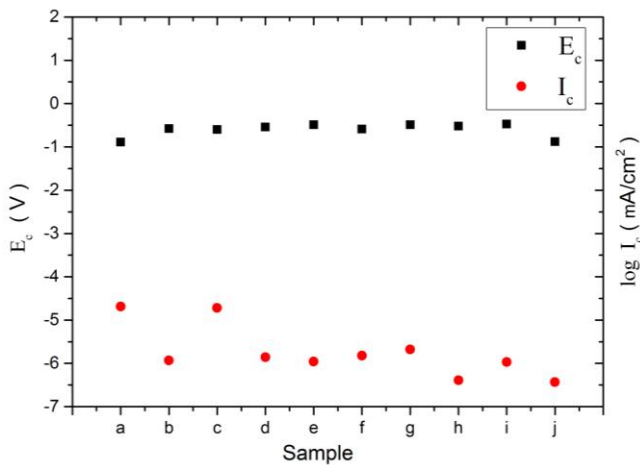


Fig. 9 Changes of  $E_c$  and  $I_c$  values of (a) to (j) samples

#### 4. 결론

(1) 분극곡선 측정 결과 전조한 강 볼트에 Zn-Ni 전기도금하고 크로메이트와 탑 코팅의 회수가 증가할수록 내부식 특성은 향상되었다.

(2) 분극곡선 측정 결과 전조한 강 볼트에 Zn-Ni 전기도금하고 크로메이트 2 회, 무기 탑 코팅 1 회와 유기 탑 코팅 1 회하고 어닐링한 시편에서 다른 조건의 시편 보다 내부식 특성이 향상되었다.

#### 후 기

본 연구는 금오공과대학교의 학술연구비 지원으로 이루어졌습니다. 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

[1] B. Hamrakulov, Y. H. Son, I Kim, 2012, A study on

the characteristics of salt spray test of roll formed and Zn-Ni electrodeposited steel bolts, *Trans. Mater. Process.*, Vol. 21, No. 5, pp. 330~335.

- [2] X. G. Zhang, 1996, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York, pp. 236~239.
- [3] F. C. Porter, 1994, *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*, Corros. Tech. Series, Vol.6, Marcel Dekker, New York, pp. 64~66, pp. 372~373.
- [4] L. Szráki, E. Szócs Zc. Philbáth, K. Papp, E. Kálmán, 2001, Study of the initial stage of the white rust formation in zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques, *Electrochim. Acta*, Vol. 46, No. 24~25, pp. 3743~3754.
- [5] M. Shon, 2010, Effect of residual white rust of inorganic zinc silicate primer on corrosion protection of epoxy-coated carbon steel, *J. Indus. and Eng. Chem.*, Vol. 16, pp. 523~530.
- [6] I. O. Wallinder, W. He, P-E. Augustsson, C. Leygraf, 1999, Characterization of black rust staining of unpassivated 55% Al-Zn alloy coating. Effect of temperature, PH and wet storage, *Corros. Sci.*, Vol. 41, pp. 2229~2249.
- [7] S. Mamatov, 2012, Master thesis, Kumoh National Institute of Technology, Gumi Gyeongbuk, pp. 22-37.
- [8] J-H Choi, S. Kang, D. N. Lee, 2000, Relationship between deposition and recrystallization textures of copper and chromium electrodeposits. *J. Mater. Sci.*, Vol. 35, No. 16, pp. 4055-4066.
- [9] D. N. Lee, 2014, *Texture and Related Phenomena*, 2<sup>nd</sup> ed., Hanrimwon Publishing Co., Seoul, pp. 293-315.