

## 다양한 코팅 방법에 따른 전조한 강 볼트의 내부식성 (2)

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 (2)

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

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

#### Abstract

Corrosion occurs well on surface of roll formed and Zn alloy subsequently electro-deposited on steel bolt under wet condition. In this study, variations in corrosion resistance were investigated through the measurement of polarization curves on steel bolts which were roll formed and subsequently coated with various types of coating methods. According to the measured polarization curve, Ni-P electroless deposits on roll formed steel increased the resistance to corrosion. The corrosion resistance of Zn alloy powder coated steel bolt was found to be better than that of Zn-Ni electro-deposited sample.

**Key Words:** Corrosion Resistance, White Storage Stain, Ni-P Electroless Deposition, Zn and Zn-Ni Powder Coating, Polarization Curve

#### 1. 서 론

강 볼트는 자동차, 기계, 전자, 건축 등에 사용하는 부품을 연결하는 역할을 한다. 일반적으로 볼트는 강봉재를 나사 전조(roll forming)와 머리를 헤딩(heading)하여 만든다. 강으로 제조한 나사 전조와 헤딩한 볼트는 아연(Zn) 또는 아연(Zn)합금 도금을 하여 부식을 방지한다. 그러나 아연계 도금 층은 비, 안개, 이슬, 습도가 높은 저장고 등의 습한 분위기와 염소가 포함되어 있는 해상수송 시 해수에서 아연이 화학반응이 일어나 ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub> 등이 생긴다[1-3].

ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub> 등은 화학식에서 알 수 있듯이 아연의 부식물로서 백색의 부식 분말이다[1-3].

아연 또는 아연합금 도금한 강 제품의 표면에 흰색의 부식물질이 백색 불량(백화 또는 백청)이 일

어난다.

백색의 부식분말 중 ZnO 은 백화(wet storage sustain) 그리고 Zn(OH)<sub>2</sub> 은 백청(white rust)라고 부르며 모두 불안정한 산화물로서 강 제품의 부식에 악영향을 준다. ZnCO<sub>3</sub> 은 안정화된 산화물이며 강 제품의 부식에 큰 영향을 주지 않는다고 알려져 있다[1-3].

강 볼트 제조업계에서 아연 또는 아연합금 도금한 제품의 백화와 백청의 문제를 해결하기 위한 연구성과는 뚜렷하지 않다고 알려지고 있다[1-3]. 아연과 아연 합금 도금 후에 Cr 코팅에 대한 연구결과[4~7]가 있으나 백화, 백청의 문제를 해결하지 못하였다. 최근 국내에서는 본 연구실에서 아연 및 아연합금 도금한 강 볼트에 백화, 백청을 방지하기 위하여 무전해 니켈(Ni) 도금 공정을 추가함으로써 염수분무 시험에서 내부식성이 향상된 결과를 발표한 바 있다[1]. 본 연구와 동시에 강 볼트의 아연 및 아연합금 도금층에서 나타나는 부식 생성물인 백화, 백청을 방지하기 위한 연구를 진행하였다[8]. 또한 Zn-Ni 전기도금과 탑 코팅한 전조 강 볼트의 내부식성

1. 금오공과대학교 신소재공학부

2. 전 한국소성가공학회 회장

# 교신저자 : 금오공과대학교 신소재공학부, E-mail :

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

변화를 분극곡선을 이용하여 연구하였다[8]. 염수분무시험[1]의 단점을 보완하기 위하여 전조한 강 볼트를 아연, 아연-니켈 도금, Ni 무전해 도금 및 Zn, Zn-Al 분말 슬러리로 코팅한 후 크로메이트, 열처리, 탑 코팅 등을 추가한 후 본 연구에서는 분극시험을 하였다. 그리고 분극시험하기 전에 강 볼트 표면을 주사전자현미경을 이용하여 비교 분석하였다.

본 논문에서는 백색 불량을 특별히 백화와 백청으로 구분하는 실험은 하지 않았다. 백화와 백청 구분에 대한 연구는 따로 할 예정이다.

본 연구는 내용면에서 강 볼트의 내부식성이지만 강 볼트가 소성가공으로 만들어지고 관련 생산기업이 쉽게 접근하고 적용함으로써 최종 제품의 품질 향상에 도움을 주고자 한다.

## 2. 실험 방법

강 볼트는 강 봉의 원소재를 단조, 포인팅, 나사 전조, 열처리, 도금, 크로메이트(Cr 코팅) 및 유기 또는 무기 탑 코팅을 하여 출하를 한다[1].

본 연구에서는 강 볼트 사용 중에 습한 분위기에서 백색 부식물(백화와 백청)이 나타나는 부식을 해결하기 위하여 각종 방법으로 코팅 방법을 달리하였다.

Table 1 에는 본 연구에서 사용한 각종 코팅 방법을 정리하였다. 표 1 의 실험 조건으로 크로메이트는 60 초간, 무기 및 유기 탑 코팅은 각각 20 초간 행하였다.

Table 1 에는 (d)의 Zn 전기도금, (e)의 Zn-Ni 전기도금한 볼트를 제외하고 강봉재를 나사 전조(roll forming)와 헤딩한 볼트를 사용하여 그 위에 다양한 방법으로 코팅하여 만든 시편을 종합하여 나타냈다. Table 1 의 (a)는 나사 전조와 헤딩한 볼트를 450°C 에서 1 시간 열처리 후 크로메이트, (b)는 나사 전조와 헤딩한 볼트를 300°C 에서 1 시간 열처리한 후 크로메이트하고 무기 탑 코팅 1 회, (c)는 나사 전조와 헤딩한 볼트를 Zn 전기도금 후 크로메이트하고 무기 탑 코팅 1 회한 시편이다. (d)는 볼트에 Zn 를 전기도금 층을 약간 제거한 후 Zn 분말 코팅 1 회, (e)는 볼트에 Zn-Ni 전기도금 층을 약간 제거한 후 Zn 분말 코팅 1 회한 시편이다. (f)는 나사 전조와 헤딩한 볼트를 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 후 크로메이트, (g)는 나사 전조와 헤딩한 볼트를 숯부라스

트(shot blast) 하고 Zn 분말 코팅 후 유기 탑 코팅 1 회, (h)는 나사 전조와 헤딩한 볼트를 Zn 분말 코팅 후 무기 탑 코팅 1 회, (i)는 나사 전조와 헤딩한 볼트를 Zn-Ni 분말 코팅한 시편이다.

여기에 크로메이트, 무기 탑 코팅 및 열처리 등 표면 조건을 바꾼 이유는 백화와 백청에 대한 저항성을 높이기 위하여 이루어 졌다. 각종 다양하게 코팅한 강 볼트는 주사전자현미경으로 표면을 관찰한 다음에 분극시험을 하여 분석하였다.

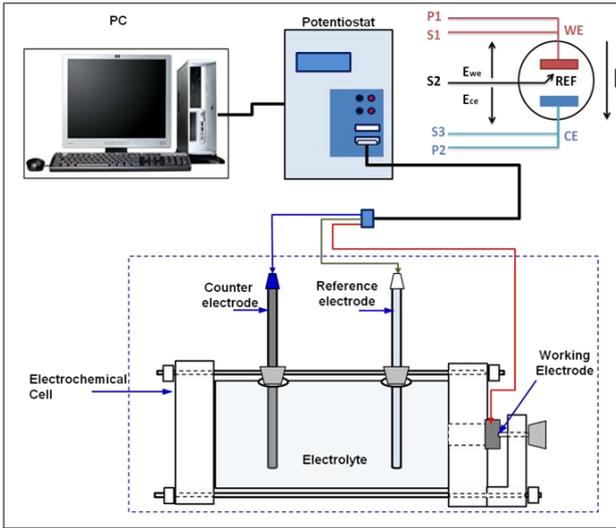
분극시험은 EG & G 사의 273A 타입 분극시험 장치를 이용하여 1.5wt% NaCl 용액으로 -1.5 mV 에서 1.5 mV 범위로 측정하였다.

Fig. 1 은 본 연구에서 사용된 분극시험을 위한 장치를 나타낸 그림이다.

이와 같이 여러 가지 조건으로 얻어진 분극시험 결과를 바탕으로 각 시편의 내부식 특성을 비교하여 보았다.

**Table 1 Specimen names and coating fabrication methods**

Specimens	Coating fabrication methods
a	Heat treatment at 450°C+ Chromate
b	Heat treatment at 300°C+ Chromate + Inorganic top coating
c	Zn electro-deposited+ Chromate + Inorganic top coating 1 time
d	Zn electro-deposit removed+ Zn powder slurry coating
e	Zn-Ni electro-deposited removed+ Zn powder slurry coating
f	Ni-P electroless deposited+ Chromate
g	Shot Blast+ Zn powder slurry coating+ Organic top coating 1 time
h	Zn powder slurry coating+ Inorganic top coating 1 time
i	Zn-Ni powder slurry coating



**Fig. 1 Electrochemical measurement setup used to measure the potention-dynamic polarization curves**

### 3. 결과 및 토의

Fig. 2 는 다양하게 코팅한 강 볼트의 표면 주사전자현미경 사진 관찰 결과이다.

Fig. 2(a)는 450°C 에서 1 시간 열처리 후 크로메이트한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 표면에 균열이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(b)는 300°C 에서 1 시간 열처리 후 크로메이트와 무기 탑 코팅한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도금층 표면에 작은 균열과 코팅 불량이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(c)는 Zn 전기도금 후 크로메이트하고 무기 탑 코팅 1 회한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도금층 표면에 균열이 보이지 않으나 표면이 거칠은 것을 알 수 있었다.

Fig. 2(d)는 Zn 를 전기도금 층을 약간 제거한 후 Zn 분말 코팅 1 회한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도금층 표면에 미세한 균열이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(e)는 Zn-Ni 전기도금 층을 약간 제거하고 Zn 분말 코팅한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도금층 표면에 큰 균열이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(f)는 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 후 크로메이트한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도금층 표면에 균열이 보이지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 2(g)는 전조한 강 볼트를 숏 부라스트(shot blast) 하고 Zn 분말 코팅 후 무기 탑 코팅 1 회한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도금층 표면에 균열이 보이지 않으나 나무 껍질과 같이 거칠은 표면임을 알 수 있었다.

Fig. 2(h)는 나사 전조와 해당한 볼트를 Zn 분말 코팅 후 무기 탑 코팅 1 회 처리한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 도금층 표면에 균열이 보이지 않으며 표면이 거칠지 않음을 알 수 있었다.

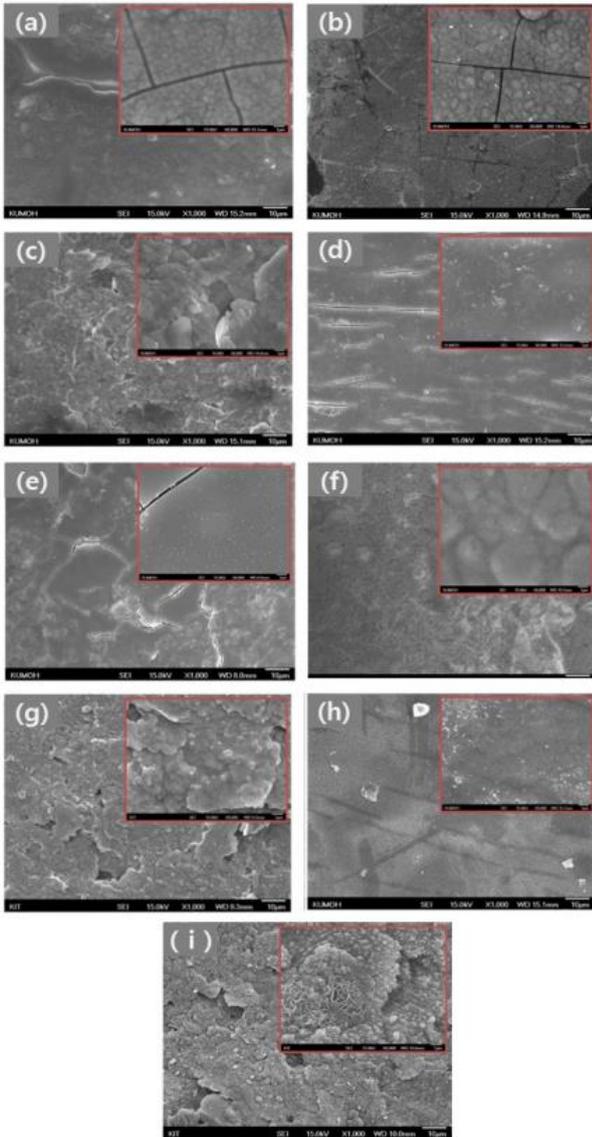
Fig. 2(i)는 Zn-Ni 분말을 코팅한 층 표면의 주사전자현미경 사진이다. 표면에 균열이 보이지 않으나 나무 껍질과 같이 표면이 거칠음을 알 수 있었다.

Fig. 3 은 Table 1 의 시편을 Potention-dynamic 장치로 측정된 분극곡선(polarization curves)이다.

특이한 현상으로 Fig. 3 에서 모든 시편이 부동태 부위에서 부식에 매우 낮게 활성화 되고 완전한 부동태 현상은 일어나지 않고 있다. 그 이유는 Fig. 2 의 주사전자현미경 표면 사진에서 알 수 있는 바와 같이 도금, 크로메이트, 탑 코팅 층이 균열과 불량 표면이 생겨서 일어난 현상으로 해석할 수 있다.

Fig. 3 은 다양하게 코팅한 강 볼트 중에서 (a)는 볼트를 450°C 에서 1 시간 열처리 후 크로메이트, (b)는 300°C 에서 1 시간 열처리한 후 크로메이트하고 무기 탑 코팅 1 회, (c)는 Zn 전기도금 후 크로메이트하고 무기 탑 코팅 1 회한 시편의 분극곡선(polarization curves)을 측정된 결과이다. E(V)-log I 곡선에서 부동태 영역이 a, b, c 순으로 왼쪽으로 위치하고 있다. Fig. 3 의 위의 3 가지 시편 중에서 (c) Zn 전기도금 후 크로메이트 층 시편이 내부식 특성이 가장 좋음을 알 수 있다. 이와 같이 크로메이트 후 내부식성이 약간 향상되는 이유는 크로메이트가 도금과 부식 용액의 직접 접촉을 차단하기 때문으로 판단된다.

Fig. 3 의 다양하게 코팅한 강 볼트 중에서 (d)는 Zn 를 전기도금 층을 약간 제거한 후 Zn 분말 코팅 1 회, (e)는 Zn-Ni 전기도금 층을 약간 제거한 후 Zn 분말 코팅 1 회, (f)는 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금 후 크로메이트한 시편의 분극곡선(polarization curves)을 측정된 결과이다. E(V)-log I 곡선에서 부동태 영역이 d, e, f 순으로 왼쪽으로 위치하고 있다.



**Fig. 2 FE-SEM surface morphology images of Zn-Ni coated and others treated specimens from a to i**

Fig. 3의 시편 중, (e) Zn-Ni 전기도금 층을 제거한 후 Zn 분말 1 회 코팅한 시편과 (f) 120 초 동안 무전해 Ni-P 도금층에 크로메이트 처리한 시편의 순서로 내부식성이 좋았다. 이와 같이 무전해 Ni-P 도금 후 내부식성이 약간 향상되는 이유는 무전해 Ni-P 도금 층이 부식 용액의 직접 접촉을 차단하기 때문으로 판단된다.

Fig. 3에서 다양하게 코팅한 강 볼트 중에서 (g)는 샷 브라스트(shot blast) 하고 Zn 분말 코팅 후 유기 탐 코팅 1 회, (h)는 Zn 분말 코팅 후 무기 탐 코팅 1 회, (i)는 Zn-Ni 분말 코팅한 후 분극곡선

(polarization curves) 측정된 결과이다. E(V)-log I 곡선에서 부동태 영역이 g, i, h 순으로 왼쪽으로 위치하고 있다. Fig. 3의 위의 3 가지 시편 중에서 (h) Zn 분말을 코팅한 층에 무기 탐 코팅 1 회한 시편의 내부식 특성이 가장 좋음을 알 수 있다.

이와 같이 Zn 합금 분말 코팅층이 분말 코팅 후 내부식성이 약간 향상되는 이유는 Zn 합금 분말이 Zn 합금 전기도금 층보다 내부 응력이 낮으며 안정화되어 있어 내부식 특성이 좋기 때문으로 판단된다.

Fig. 3에서 시편 (a)에서 (i)까지의 시편 중 가장 내부식 특성을 나타내는 것은 (h) Zn 분말을 코팅한 층에 유기 탐 코팅 1 회한 시편, (f) 120 초 Ni 무전해도금 층에 크로메이트 처리한 시편, (e) Zn-Ni 전기도금 층을 약간 제거한 후 Zn 분말 1 회 코팅한 시편 순으로 좋음을 알 수 있다.

Table 2는 Fig. 3에 나타난 분극곡선에서 곡선의 왼쪽 끝점의 부식 전압과 전류 좌표를  $E_c$ ,  $I_c$  라고 할 때  $E_c$  와  $I_c$  를 정리한 것이다. 표 2의 데이터를 바탕으로 각 시편의  $E_c$  와  $I_c$ 의 변화를 Fig. 4에 그림으로 나타냈다. 표 2와 Fig. 4에서  $E_c$  값은 시편에 따라 크게 차이가 나지 않으나  $I_c$ 는 시편에 따라 차이가 크게 남을 알 수 있다. 표 2와 Fig. 4에서  $E_c$  와  $I_c$  값을 비교하여 보면  $I_c$ 는 (e) Zn-Ni 전기도금 층을 약간 제거한 후 Zn 분말 1 회 코팅한 시편이 가장 작은 값을 가지며  $E_c$ 는 (h) Zn 분말을 코팅한 층에 무기 탐 코팅 1 회한 시편이 큰 값을 나타냄을 알 수 있다.  $I_c$ 는 작은 값일 때,  $E_c$ 는 큰 값일 때 내부식성이 좋은 특성을 나타내는데 (h) Zn 분말을 코팅한 층에 무기 탐 코팅 1 회한 시편이  $E_c$  와  $I_c$  값 측면에서 내부식성이 좋음을 알 수 있다.

이 결과는 Fig. 3의 분극곡선(polarization curves)에서 E(V)-log I 곡선에서 부동태 영역이 가장 왼쪽에 위치해 있는 결과와도 일치하는 내용이다.

따라서 아연계 합금을 도금하는 것 보다 아연계 분말을 코팅하는 것이 내부식성이 높음을 알 수 있다. 또한 크로메이트와 유기 탐 코팅도 내부식성에 약간의 상승효과가 있음을 알 수 있다.

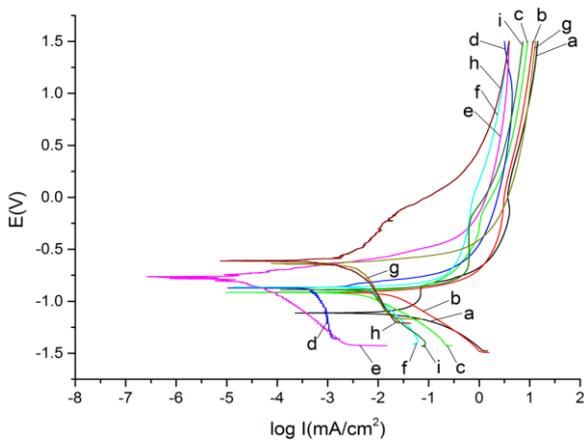


Fig. 3 Potentio-dynamic polarization curves of specimens from a to i

Table 2  $I_c$  and  $E_c$  with the various types of specimens

Samples	$I_c$	$E_c$
a	-3.64	-1.11
b	-4.01	-0.91
c	-5.01	-0.92
d	-4.98	-0.87
e	-6.54	-0.76
f	-4.86	-0.86
g	-4.12	-0.64
h	-4.99	-0.61
i	-3.93	-0.89

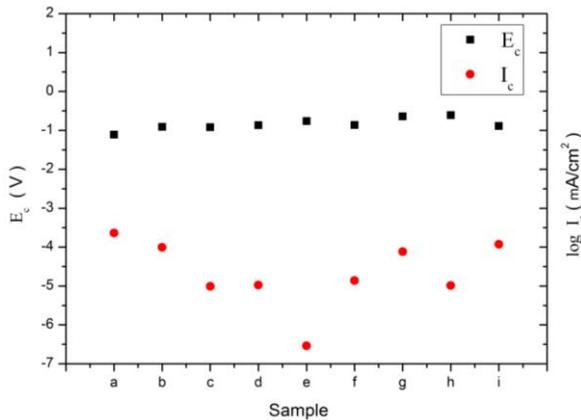


Fig. 4 Changes of  $E_c$  and  $I_c$  of specimens from a to j

시편 (g)는 슛 부라스트(shot blast) 하고 Zn 분말 코팅 후 유기 탑 코팅 1 회, (h)는 Zn 분말 코팅 후 무기 탑 코팅 1 회한 시편으로 무기 탑 코팅 1 회 추가한 (h) 시편이  $E_c$  크고  $I_c$  는 낮아서 (g) 시편보다 내부식성에 약간의 상승효과가 있음을 알 수 있다. 따라서 탑 코팅에 의하여 내부식성이 약간 상승하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 탑 코팅 후 내부식성이 약간 향상되는 이유는 탑 코팅이 Zn 분말 층과 부식 용액의 직접 접촉을 차단하기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결론

- (1) 분극곡선 측정결과 전조한 강 볼트에 무전해 Ni-P 도금하면 내부식 특성이 향상되었다.
- (2) 분극곡선 측정결과 전조한 강 볼트에 Zn 분말 코팅한 시편이 Zn-Ni 전기도금한 시편보다 내부식 특성이 좋았다.

#### 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, Corrosion Technology Series, Vol.6, Marcel Dekker, New York, pp. 64~66, pp. 372~373
- [4] 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. 2, pp. 1366~1373.
- [5] 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.
- [6] 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 Thiourea Addition, *Electrochim. Acta*, Vol. 54, No. 2, pp. 720~726.
- [7] 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.
- [8] S. Mamatov, B. Hamrakulov, Y. H. Son, I Kim, 2019, Corrosion Resistance of the Roll Formed Steel Bolts with the various types of coating methods (1), *Trans. Mater. Process.*, Vol. 28, No. 2, pp. 71~76.