



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

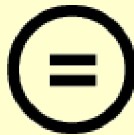
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

저탄소강의 염수분무 특성에
미치는 Cr 도금의 영향

2016年 8月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

李 東 軒

工學碩士 學位論文

저탄소강의 염수분무 특성에
미치는 Cr 도금의 영향

지도교수 정 해 용

이 논문을 工學碩士 學位論文으로 제출함.

2016年 8月

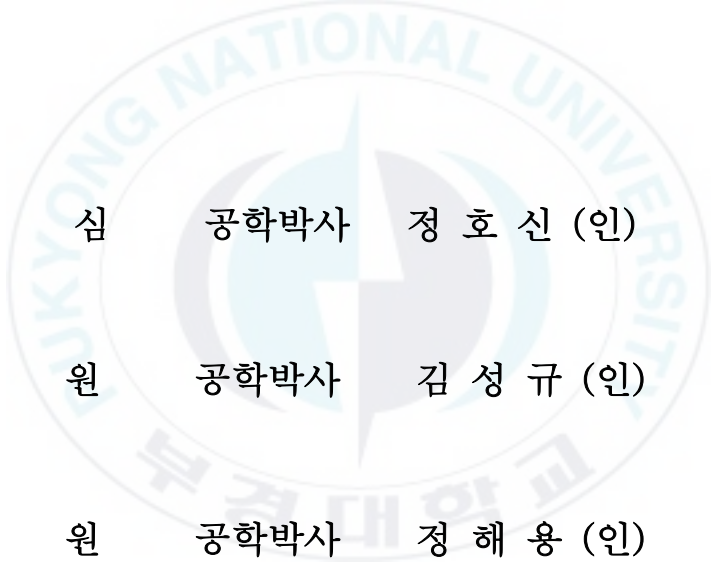
釜慶大學校 大學院

材料工學科

李 東 軒

李 東 軒의 工學碩士 學位論文을 認准함

2016年 8月



주 심 공학박사 정 호 신 (인)

위 원 공학박사 김 성 규 (인)

위 원 공학박사 정 해 용 (인)

목 차

Abstract

제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	
2.1 크롬도금	3
2.2 크롬도금의 특성	3
2.3 크롬도금의 원리	5
2.4 에칭의 원리와 기능	7
2.5 6 가 크롬도금의 전망	8
2.6 염수분무실험	11
제 3 장 실 험	
3.1 재료 및 시험편 제작	17
3.2 염수분무시험	24
3.3 경도시험	26
제 4 장 실험결과 및 고찰	
4.1 염수분무한 시료의 표면분석	30
4.1.1 도금 전 시료의 염수분무	30
4.1.2 도금 후 시료의 염수분무	34
4.3 단면 미세조직 관찰	37
4.4 경도측정	39
제 5 장 결 론	44
참고문헌	

Effect of Cr Plating on Salt Water Spray Properties of Carbon Steels for Piston Rod of Automobile

Dong-Hun Lee

*Department of Materials Science and Engineering, Graduates School
Pukyong National University*

Abstract

Most modern car may drive smoothly on various kinds of road surfaces leaving the drivers to feel pretty comfortable. Shock absorbers are the component of their cars that are assigned the task of minimizing excessive motion that the car receives due to uneven road surfaces and its environmental conditions.

Automotive shock absorbers have specified chromium plating for decades because of its appearance, wear and corrosion resistance. Therefore, in this study salt water spray properties of S35C carbon steel for piston rod of automotive shock absorbers were experimentally evaluated and compared using a test specimen plated Cr and not.

Although, corrosion of specimen which is not Cr plated was occurred about

80% in 2 hours, corrosion of specimen Cr plated was not in 196 hours. Thus it was possible to confirm that the corrosion resistance becomes better with Cr plating.



제 1 장 서 론

최근 자동차의 연비절감, 배기가스에 의한 환경문제, 에너지 절감은 물론 자동차의 고급화에 따른 차체 자체의 정숙성 등에 대한 관심이 증가되고 있다. 이같은 차체의 주행중 정숙성은 진동감쇠에 대한 기능의 추가적 실현으로 요구되고 있다. 자동차의 주행중 도로의 표면상태에 따라 자동차에 전달되는 충격의 진동폭이 크고 길게 생기기 때문에 형상과 하중을 지지하는 부품과의 마찰 및 반복피로 등이 발생하고 있다. 이로 인해 승차감은 물론 정숙성을 보장하기 위해서 4 개의 바퀴 각각에 충격흡수장치(shock absorber)가 장착되어 왕복운동용으로 사용되고 있다. 충격흡수장치에 구성되어 있는 피스톤 로드는 대기중에 노출되기 때문에 외부 환경에 대한 부식의 위험성도 포함하고 있다.

이러한 환경을 극복하기 위해 충격흡수장치용 피스톤 로드는 실린더 내를 왕복운동하는 것에 대한 내마모성의 요구로 이에 대한 대응책으로 경질크롬도금이 시행되고 있고, 또한 겨울철 도로사정에 따른 제설염에 대한 내염수성 특성을 요구받고 있다.

경질 크롬 도금[1-28]은 마모저항 증대를 위해 상업적으로 사용되나 이에 따라 내마모성에 대한 경질 크롬도금의 두께는 마모 수명의 필요도에 따라 바뀌지만 5/1,000 에서 수 분의 1mm 이다. (카메라렌즈의 나사 고정 부분, 정밀기계의 끼워 맞춤부분, 주형의 내면, 인쇄용 판면의 등의 마모 방지에 사용된다.)

경질 크롬도금은 대부분의 경우 6가 크롬을 포함하고 있기 때문에 건강적으로나 환경적으로 위해가 되고 있다. 이런 이유 때문에 유럽에서는 6가 크롬의 사용을 자동차(vehicle)당 사용가능한 총량을 2그램으로 제한하고 있는 실정이다. 그렇지만 기능적인 경질 크롬 도금은 민수용이나 군사용 양면에서 항공기, 수송차량, 조선 등에 영향을 미치는 제조나 유지 관리와 연관된 중요한 공정이다.

한편 충격흡수장치에 구성되어 있는 피스톤 로드는 대기중에 노출되기 때문에 대기 환경에 대한 내부식의 특성이 고려되고 있다. 이에 따라 내환경부식성에 대한 평가는 염수분무시험으로 행하는 것이 일반적이다. 이같은 염수 분무 시험은 금속 및 합금, 특정한 금속 코팅(양극성 및 음극성), 특정의 화성 처리 코팅, 특정의 양극 산화 코팅, 금속 재료 위에 적용된 유기 코팅에 적용 가능하다는 것이 일반적이다..

따라서 본 연구에서는 충격흡수장치용 피스톤 로드로 사용되는 탄소강(S35C)을 시료로 하여 크롬도금 후 염수분무시험[29]을 통하여 각각 내환경부식에 대한 특성을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 크롬도금

크롬 도금의 목적은 금속 표면을 녹슬지 않고 광택을 띠게 만드는 것과 금속이 마모에 강하게 만드는 것의 두 가지가 있다.

크롬산에 황산근과 같은 산근을 가한 용액을 사용하여 전기도금을 하는데, 양극에는 크롬 금속을 사용하지 않고 납과 같이 황산에 침해되지 않는 것을 사용하며 용액 중에서 감소된 크롬의 양은 크롬산으로 보충하여 전착을 계속한다.

2.2 경질 크롬 도금의 특성

크롬은 높은 내산화성과 염산 이외에는 녹지 않는 우수한 화학적 성질도 가지고 있다. 이러한 크롬의 도금 특성은 다음과 같다.

- 1) 홍산기가 첨가된 무수크롬산(CrO_3)용액에서 6가크롬(Cr^{6+})을 전기적으로 환원시키는 방법을 사용한다.
- 2) 타도금에 비해 음극전류효율(제품상에서)이 10-20% 정도로 매우 낮아 균일정착성, 피복력 등 도금욕의 성질이 대단히 나쁘다.
- 3) 도금층 결정입자의 미세화와 전착시 발생하는 내부응력으로 Hv 700-1000 고경도가 가능하다.

- 4) 뛰어난 내마모성, 저마찰계수, 윤활성, 내열성, 내식성 보유
- 5) 염산 이외의 산에 부식이 되지 않는다.
- 6) 다른 물질이 쉽게 떨어지는 이형성이 좋다.(금형에 사용)
- 7) 자동차, 항공기, 선박부품, 섬유/ 인쇄/ 화공용 산업기계부품, 공구, 금형 등 사용범위가 광범위하다.



2.3 크롬 도금의 원리

크롬도금은 Fig.1 에 나타낸 바와 같이 크롬산과 미량의 황산액에서 Zn 을 양극에 장치하고 시편을 음극에 두어 양극에서 음극으로 전류가 흐를 때 크롬산이 음극에 붙는 원리를 이용하여 도금막을 입히는 방식이다. 이때 수행된 크롬도금의 두께 단위는 일반적으로 dm 으로 표현하고 면적은 dm^2 로 표현한다.

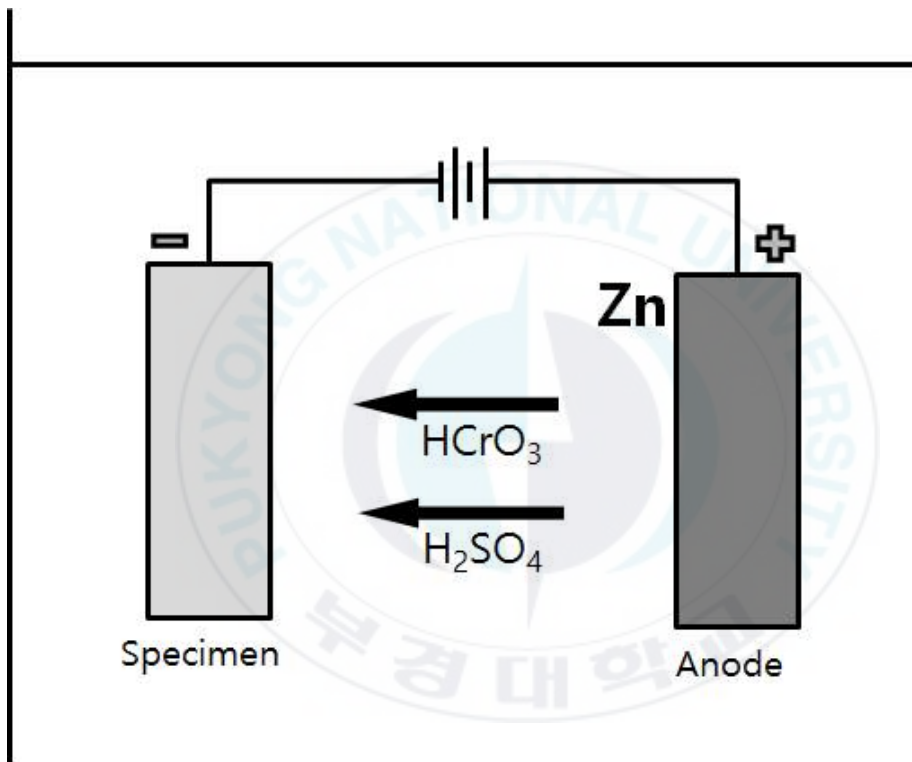


Fig.1 Electrical Circuit and Arrangement of Apparatus Suitable for Hard Cr Plating Operations.

양극(Anode)은 +전극으로 일반적인 Zn 합금이 사용되고, 마모에 따라 6개월~1년에 1회씩 교체한다. 최근 양극에는 Pt-Ti를 소재로 한 수명이 긴 양극재를 사용하기도 하나 고가이며, 양극에 슬러지 등은 발생치 않으나 용액 내 3가 크롬(불순물)의 조정이 어렵고 지속적인 증가로 도금효율이 떨어진다. 한편 무수크롬산의 규제는 날로 까다로워져 새로운 도금방식이 개발되고 있고, 도금의 효율성을 높이기 위해 다양한 형태의 Anode가 개발되고 있다.



2.4 에칭의 원리

도금 전처리로 Fig.2 와 같은 전해에칭의 역할은 부식을 통한 도금의 밀착성과 도금의 효율을 높이기 위한 세척의 역할이다.

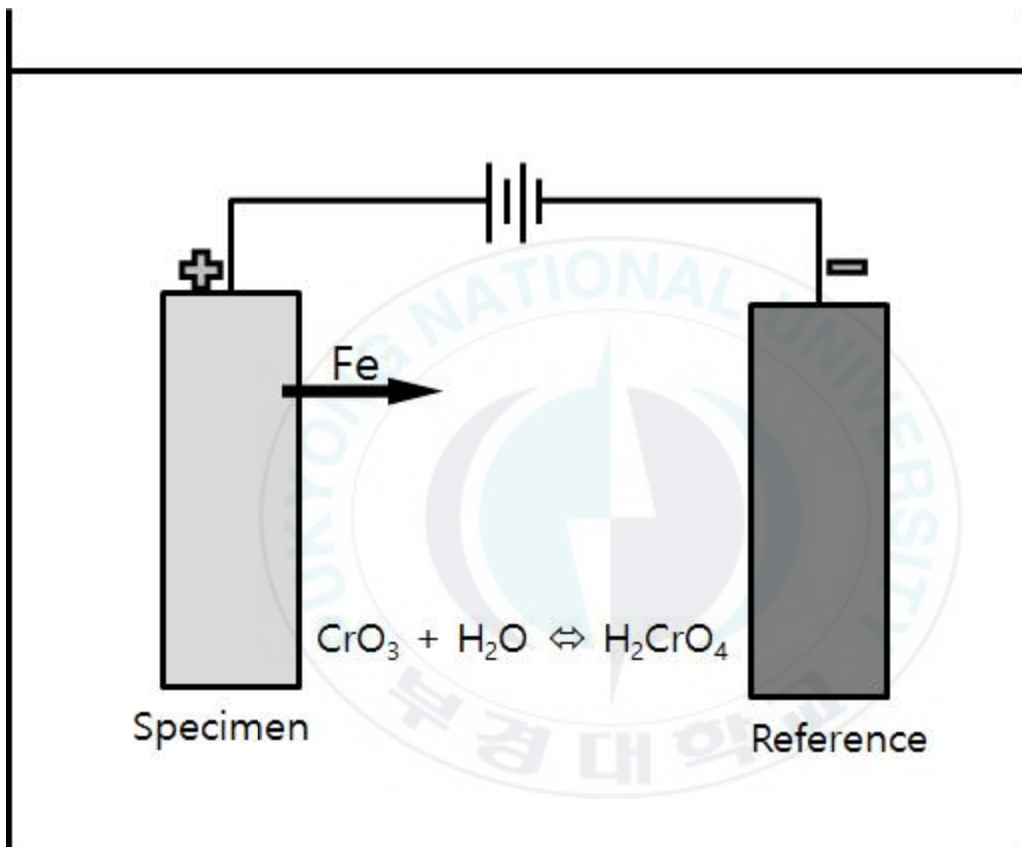


Fig.2 Electrical Circuit Applied for Electrolyte Etching Operations.

에칭은 도금 전 표면을 세정, 부식시켜 밀착성과 도금 효율을 높이는 데 목적이 있다. 에칭은 도금하기 위한 표면을 부식시켜 표면의 Fe를 분리시키는 것이고, 도금은 Cr을 부착시키는 정반대의 방식이다.

에칭은 불순물을 전기적으로 떼어내므로 Reference가 음극(-), 시료는 양극(+)이고, 도금은 Reference가 양극(+), 시료가 (-)으로 되어 있다. 에칭조는 불순물의 주성분인 Fe의 제거를 위하여 철분 제거장치가 반드시 부착되어야 한다.

도금조에는 외부로부터 유입될 수 있는 불순물과 Anode에서 발생하는 Zn^{+} 불순물을 제거하는 역할 때문에 반드시 여과기 설치가 필요하다. 에칭조에는 많은 철분말의 입자가 떠돌아다니기 때문에 탈철 장치가 필요하다.

펌프의 위치는 이동할 수 있으나 에칭조나 도금조의 경우 하부에 불순물이 많으므로 여과시 펌프는 하부에 집수조가 설치되어 있다. Fe는 탈철장치(자성체)를 통해 제거될 수 있지만, Anode의 주재료인 Zn 및 이물은 여과기를 통하지 않고는 불가하므로 여과기의 사용이 필요하다.

2.5 6가 크롬 도금의 전망

1) Chromic Acid에 대한 환경규제로 6가 크롬을 기반으로 하는 Fig.3과 같은 6가 경질 크롬도금의 사용은 점점 어려워질 보인다.

2) 6가 경질크롬도금을 사용하기 위한 등록/허가 필요

3) 6가 경질크롬도금 자체가(근시일 내에) 제한되지는 않을 것이나

지속적인 규제를 받을 것이며, 작업자 노출이나 방출/방류에 대해 점점 엄격한 기준이 요구될 것이다.

4) 기존 및 신규 경질 6가 크롬도금 설비의 경우, 6가 크롬도금액 및 작업자 노출과 방류/방출 최소화 할 수 있는 기술이 필요하다.

현재까지 (6가)크롬도금 자체를 제한하는 환경규제는 없다. 단, 대표적인 중금속인 무수크롬산의 사용은 점점 더 엄격히 통제될 것으로 예상된다.



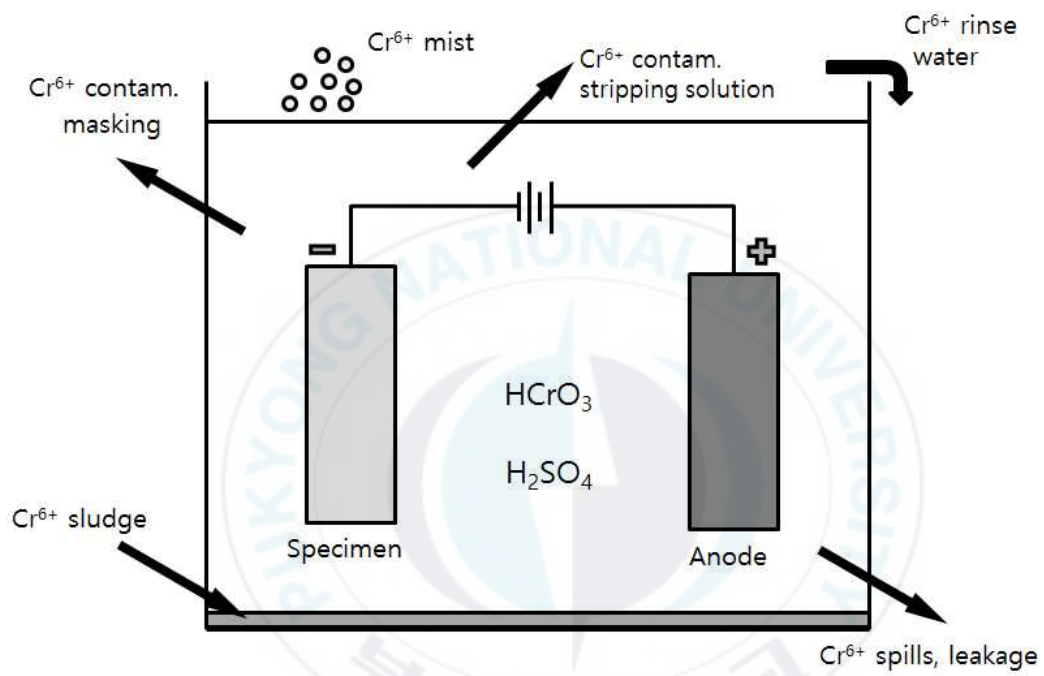


Fig.3 Cr^{6+} in Hard Cr Plating.

2.6 염수 분무 실험

2.6.1 적용범위

NSS 시험은 금속 및 합금, 특정한 금속 코팅(양극성 및 음극성), 특정의 화성 처리 코팅, 특정의 양극 산화 코팅, 금속 재료 위에 적용된 유기 코팅에 적용된다.

2.6.2 장치

염수 분무시험에 필요한 장치는 분무장치, 시험용 소금용액 저장조, 시험편 지지대, 분무액 채취 용기, 온도조절 장치 등을 갖춘 분무실, 염수 보급탱크, 압축공기 공급기, 공기 포화기, 배기 장치 등으로 구성되고 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다.

- a) 분무장치는 분무액을 상부에서 시험편에 균등하게 분무하는 성능이 있는 것으로 한다.
- b) 분무실의 부피는 0.2 m^3 이상이어야 한다. 다만, 모양 및 치수는 임의로 하여도 무방하다.
- c) 분무실의 천장 또는 뚜껑은 그 내면에 부착된 용액 방울이 시험편 위에 떨어지지 않는 모양이어야 한다.
- d) 장치 재료는 부식성 재료를 이용하여서는 안된다.
- e) 장치 구조는 분무실 내 온도 및 분무가 바깥 공기의 영향을 받지 않고 또한 시험편에서 떨어진 용액이 다시 시험에 이용되지 않는 구조이어야 한다.

- f) 시험편 지지대는 시험편을 정해진 각도로 유지할 수 있는 것으로 한다.
- g) 분무액 채취용기는 채취면이 지름 100 mm 로 수평 채취면적 약 80 cm² 의 청결한 용기로 하고 분무의 균일성을 확인할 수 있도록 2 곳 이상에 둔다. 예를 들면 시험편 주변에서 하나는 분무 장치에 가깝게 그리고 다른 하나는 먼 곳에 둔다.
- h) 배기 장치는 외부 공기의 풍압에 영향을 받지 않도록 하여야 한다.
- i) 장치의 유지 관리는 항상 정해진 조건을 만족할 수 있도록 바르게 시행하여야 한다.

2.6.3 시험 중 시험편의 각도 및 위치

시험 중 분무실 내의 시험편의 각도 및 위치는 다음 조건에 적합하여야 한다.

- a) 시험편의 각도는 연직선에 대하여 $20^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 로 한다. 다만, 부재의 경우에는 그 유효면이 연직선에 대하여 $20^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 가 되도록 한다.

또한 거래 당사자 간의 협정에 따라서 다른 각도를 이용하여도 무방하다.

시험편의 표면은 자유롭게 분무의 움직임이 닿도록 하고 분무 노즐에서의 분무가 흐르는 방향에 직교하지 않도록 분무실 내에 둔다.

- b) 시험편은 지지물 이외의 것에 닿아서는 안 된다.
- c) 시험편의 위치 및 간격은 분무의 자유 낙하를 방해하지 않아야 한다.
- d) 시험편으로부터의 소금 용액 방울이 다른 시험편에 떨어지지 않도록 하여야 한다.

2.6.4 시험용 소금 용액

시험용 소금 용액의 조제 방법은 다음을 따른다.

- a) 소금 KS M ISO 6353-2(R32)에 규정한 특급 염화나트륨 또는 이와 동등 이상의 것으로 한다.
- b) 물 (25 ± 2) °C로 전도율 $20 \mu\text{S/cm}$ 이하의 탈이온수 또는 증류수로 한다. 또한 전도율을 $1 \mu\text{S/cm}$ 이하로 하는 것이 바람직하다.
- c) 조제 방법 a)의 소금을 b)의 물에 녹여서 소금 농도 (50 ± 5) g/L로 조제한다. 조제 결과는 비중계를 이용하여 밀도를 측정하고 25 °C에서 1.029~1.036의 범위에 있는 것을 확인한다. 또한 이 범위를 벗어났을 때에는 다시 조제한다.

2.6.5 중성 염수 분무 시험

시험용 소금 용액은 분무 전에 현탁물이 없고 분무하였을 때에 채취한 분무액이 pH 6.5~7.2의 범위에 있도록 하여야 한다.

pH의 조절시에는 필요에 따라서 KS M ISO 6353-2(R34)에 규정한 수산화나트륨 또는 KS M ISO 6353-2(R13)에 규정한 염산의 0.1 mol/L 수용액을 이용한다. pH의 측정은 (25 ± 2) °C에서 KS M 0011에 따라서 실시한다. 또한 일상의 확인으로는 0.3 정도까지 판독이 가능한 pH 시험지를 이용하여 pH를 조절하여도 무방하다.

2.6.6 공급 공기

소금 용액을 분무하기 위하여 분무 노즐로 보내는 압축 공기는 기름 및

먼지를 포함하지 않아야 한다. 그 압력은 0.07~0.17 MPa 로 유지되어야 하며 (0.098 ±0.010) MPa 로 유지하는 것이 바람직하다.

염수분무 소금농도의 변동이 없게 하기 위하여 공급 공기에는 분무 방출시에 95~98%의 상대습도를 유지하지 않으면 안된다. 이를 위해서는 중성 염수 분무시험에서 공급 공기압력이 0.098 MPa 인 경우, 공급 포화기의 온도를 (47 ±2) °C로 유지한다. 또 공기 포화기의 물은 공기 중의 불순물을 제거할 수 있도록 일정 기간마다 바꿔줘야 한다.

2.6.7 분무실 조건

a) 온도 분무실 내의 시험편 지지대 부근의 온도는 중성 및 아세트산 염수 분무 시험에서는 (35 ±2) °C로, 캐스(CASS) 시험에서는 (50 ±2) °C로 유지한다. 온도 측정 범위는 벽에서 적어도 100 mm 이상 떨어진 위치로 한다.

b) 시험용 소금용액 저장조의 온도 및 수위 시험용 소금용액 저장조의 온도는 중성 및 아세트산염수 분무 시험에서는 (35 ±2) °C, 캐스 시험에서는 (50 ±2) °C로 유지한다. 또한 시험용 소금용액 축조의 수위를 일정하게 유지한다.

c) 분무는 자유 낙하를 원칙으로 하고 분무가 직접 시험편에 가해지지 않는 방향으로 분무 노즐을 향하도록 하여 분무의 직사를 차단하여야 한다.

d) 분무 채취액 정해진 치수 및 모양의 시험편으로 분무실 내의 조건이 만족된 상태에서 24 시간 운전한다. 이때 분무액의 채취량은 수평 채취 면적 각 80 cm²에 대하여 1시간당 평균 (1.5 ±0.5) mL 이어야 한다. 이 경우

채취한 분무액의 소금 농도는 (50 ± 5) g/L 이어야 한다. 또한 그 pH는 중성 염수분무 시험에서는 6.5~7.2 로, 아세트산 염수분무 시험 및 캐스 시험에서는 3.1~3.3 이어야 한다. pH 측정은 7.2 에 규정한 방법에 따라서 실시한다.

비고 비중계를 이용하여 측정할 때 중성 염수 분무 시험인 경우, 밀도가 25 °C 에서 1.029~1.036 의 범위에 있다면 분무액의 소금 농도는 규정에 적합하다.

2.6.8 판정 방법

시험 결과의 판정 방법은 다음의 것에 따른다. 다만, 거래 당사자 간의 협의에 따라서 다른 방법으로 하여도 무방하다.

- a) 레이팅 넘버
- b) 시험 후 모습
- c) 대개의 부식 생성물 제거 후 모습
- d) 부식 결함, 즉 구멍, 균열, 부풀어 오름 등의 숫자와 분포 ;

이는 ISO 10289, Methods for corrosion testing of metallic and other inorganic coatings on metallic substrates—Rating of test specimens and manufactured articles subjected to corrosion tests 에서 언급된 방법에 의해 평가될 수 있다.

- e) 부식의 초기 징후 모습 전까지의 시간
- f) 질량 변화
- g) 현미경 조사에 의해 드러난 변화
- h) 기계적 성질의 변화

2.6.9 시험 시간

시험 시간은 시험하는 재료, 제품 표준 등으로 규정되어 있는 것으로 한다. 규정이 없는 경우에는 거래 당사자 간의 협의에 따른다. 또한 권장하는 폭로 시간은 2h, 6h, 24h, 48h, 96h, 168h, 240h, 480h, 720h 및 1,000h 이다.



제 3 장 실험 방법

3.1 시료 및 시험편 제작

본 실험에서 사용한 시편은 Fig.4 에 나타난 바와 같이 자동차의 4 개의 바퀴에 전달되는 충격을 흡수하는 장치인 쇼크업쇼버(shock absorber)에 들어가는 피스톤 로드 이다.

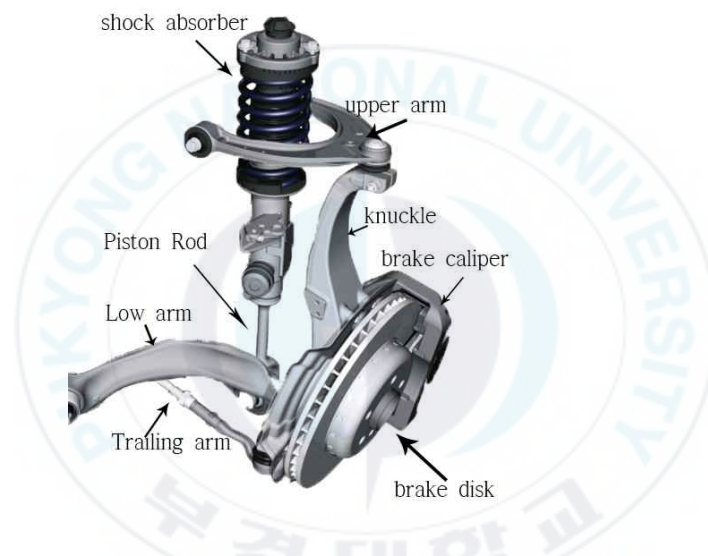


Fig.4 piston rod in shock absorber

자동차의 쇼크 업소버는 외부에 노출 되어 있어서 외부의 공기, 흙, 수분에 따라 부식이 될 위험이 있다. 부식이 되었을 경우 피스톤로드가 깨지기 쉬워지며 깨졌을 경우 주행 중 매우 위험하며 큰 사고가 일어날 수도 있고 그에 따라 인명피해가 생길 수도 있다. 그리하여 내식성을 강하게 하기 위해 크롬도금을 하였다. 소재는 S35C 를 사용했다. 이 소재 화학조성은 Table 1 과 같고, 시편의 형상과 크기는 Fig.5 에 나타난 바와 같다.

Table 1. Chemical Composition of Specimen(S35C)

Element	C	Si	Mn	P	S	Fe
Contents	0.35	0.25	0.75	max 0.30	0.25	Bal.

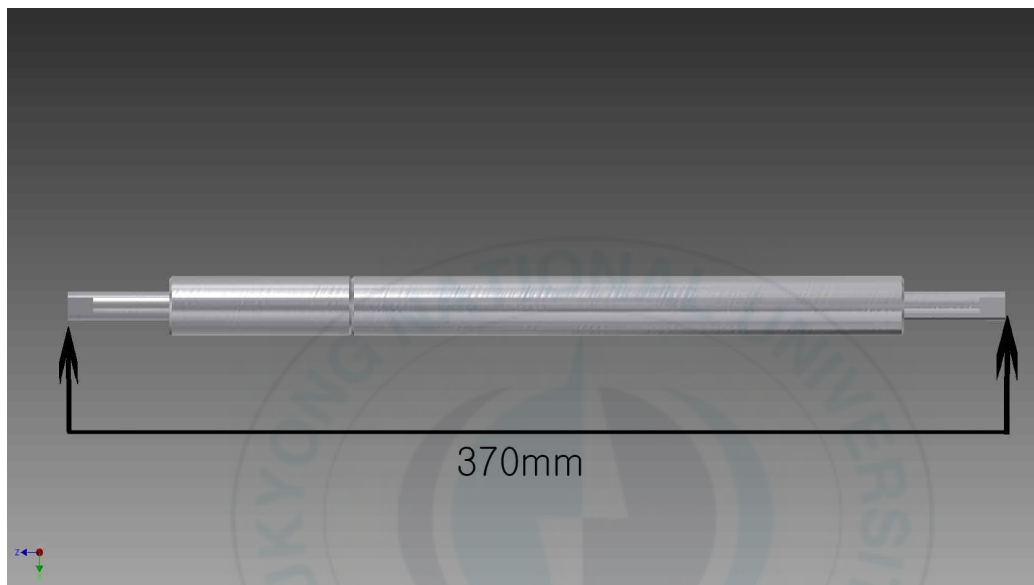


Fig.5 Dimension and Shape of piston rod specimen in shock absorber

도금 전 최초 강봉 형태($\varnothing 22$)의 소재를 Fig. 6(a)에 나타낸 바와 같이 370 mm 길이로 절단을 하고, Fig.6(b)와 같이 주파수 24~30 khz 출력 95~105 kw 로 약 15 초간 고주파 열처리를 하여 소재의 내부 경도를 상승시켰다.

그 후 열처리한 시료를 Fig.7 과 같은 도금액에 장착하여 도금욕조에 넣어 Cr 도금을 행하였다. 이 때 도금욕조 속의 에칭액의 성분은 CrO_3 , Cr(III) , SO_4^{2-} 이며, 도금액의 성분은 CrO_3 , Cr(III) , SO_4^{2-} , Catalyst, Fe 이다.

자세한 성분은 Table 2 에 나타내었다.



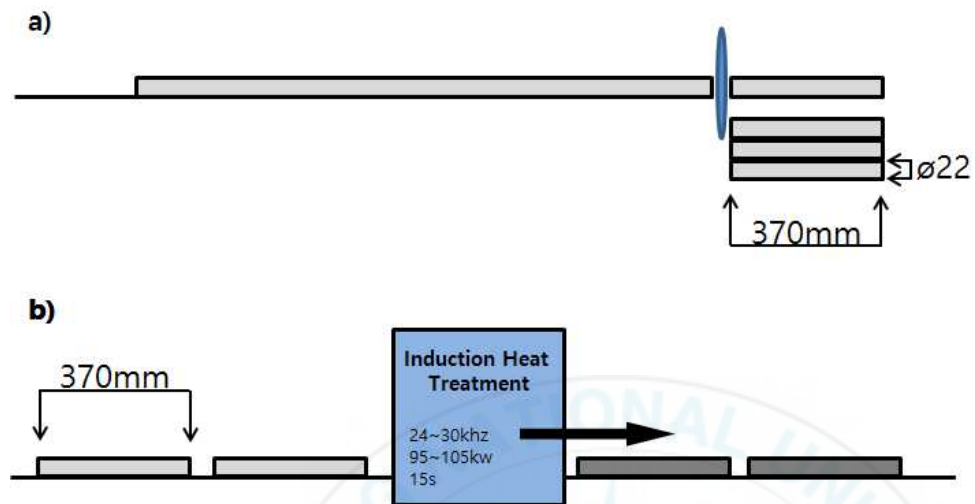


Fig..6 Schematic diagram of (a) cutting and (b) high frequency Induction Heat Treatment.

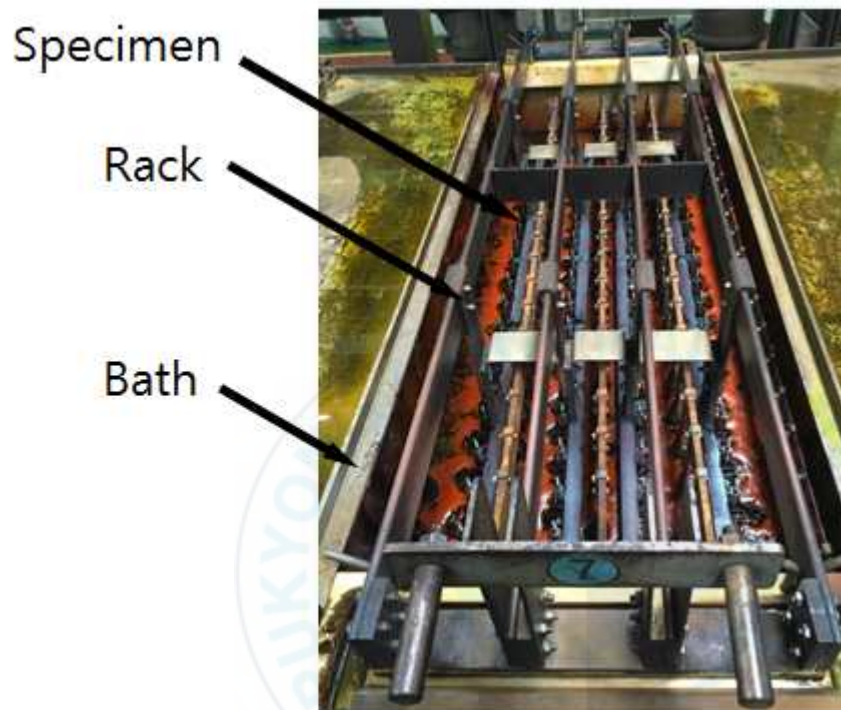


Fig.7 Tank and Accessory Equipment used for Hard Cr Plating.

Table 2 Etching solution and hard Cr plating solutions.

Tank. Etching1 (Etching solutions)

Component	Method	Result	Unit
Chromic acid [CrO ₃]	TIT	281	g/l
Chrome(3+)[Cr(III)]	TIT	23.0	g/l
Sulphate[SO ₄ (2-)]	IC	1.1	g/l

Tank1 (hard Cr plating solutions)

Component	Method	Result	Unit
Chromic acid[CrO ₃]	TIT	260	g/l
Chrome(3+)[Cr(III)]	TIT	5.4	g/l
Sulphate[SO ₄ (2-)]	IC	3.7	g/l
Catalyst	IC	113.6	%rel
Iron[Fe]	AAS	9.1	g/l

3.2 염수 분무 실험

판형태의 시료는 염수가 흘러내리지 않고 고여있어 20° 의 각도를 주어야 하나 이번 실험에서 사용한 시료의 경우 둥근형태의 시료이기 때문에 염수가 충분히 흘러 내리므로 눕혀서 실험을 진행하였다.

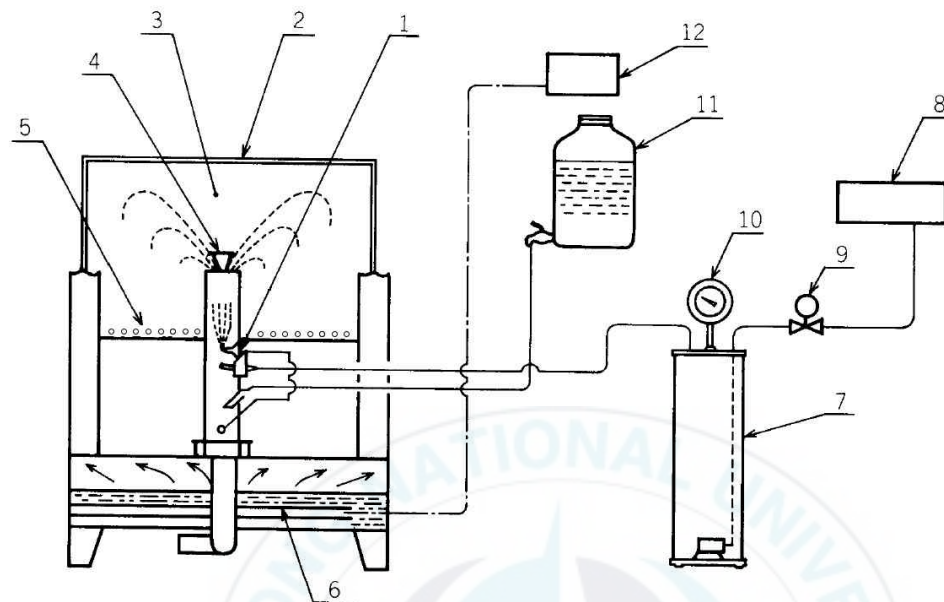
Fig.8 은 염수분무시험장치 이다 이때 분무액의 농도는 NaCl $5 \pm 0.5\%$ 이며 비중(S.G)은 1.029~1.036, PH 는 6.5~7.2 분무량은 1.5 ± 0.5 (ml/hrs/80cm²)이다.

또한 분무실의 온도는 35 ± 2 °C 이며 염수의 온도는 35 ± 2 °C 이다.

공기포화기의 온도는 47 ± 2 °C 분무압력은 0.07~0.17 MPa 이다

본 실험에서 실시한 폭로시간은 48h, 96h, 120h, 168h, 196h 를 시험하였다.





1 Spray Nozzle 2 Cover 3 Spray Room 4 Spray Apparatus 5 Specimen 6 Heating Apparatus for Room 7 Air Compressor 8 Compressor 9 Pressure Control Valve 10 Pressure gauge 11 Saltwater Supply Tank 12 Temperature Controller

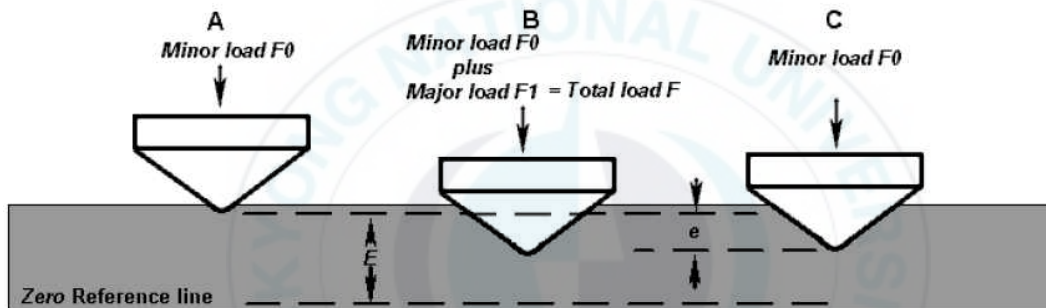
Fig.8 Schematic Diagram of Apparatus for Salt Spray Testing.

3.3 경도 시험

3.3.1 Rockwell 경도 측정

경도값은 정하중 하에서 측정된 압흔의 깊이로 환산하였고, 이때 Brale indenter 은 diamond or steel ball 을 사용하였다. Fig.9 은 Rockwell 경도 측정에 사용되는 압자와 하중을 나타낸 그림이다. 본 연구에서는 B scale, 주하중 100Kg 을 사용하여 경도를 측정하였다.

Fig.10 는 이때 실험에 사용한 Rockwell 경도시험기이다.



A scale 은 diamond 압자, 60Kg 주하중, 광범위하게 사용,
B scale 은 Steel ball(1.6mm $\varnothing$), 주하중 를 사용,
C scale 은 diamond 압자, 하중 150 Kg, 경한 재료에 주로 사용.

Fig. 9 Rockwell hardness Testing



Fig. 10 Rockwell Hardness Tester

3.3.2 Vickers 경도 측정

재료의 경도치가 매우 연한 금속에서부터 경한 금속까지 다양한 범위에서 사용될 수 있으며 재료 경도의 차이에도 압자를 교환할 필요가 없는 Diamond-pyramid 경도시험이라고도 칭하는 Vickers 경도시험은 Fig.11 과 같이 밑변이 정사각형인 pyramid indenter 를 사용하였고, 경도값(DPH) 의 측정은 부과하중(P)을 압흔의 표면적으로 나눈값으로 환산하였다. Fig.12 는 이때 실험에 사용한 Vickers 경도시험기이고, 시편의 경도 측정은 Fig.12 에 나타난 바와 같이 봉상의 시편을 가로로 눌러서 측정하였다.

$$DPH = \frac{2P \sin \frac{\theta}{2}}{d_1 d_2} = \frac{1.854P}{d_1 d_2} [Kg/mm^2]$$

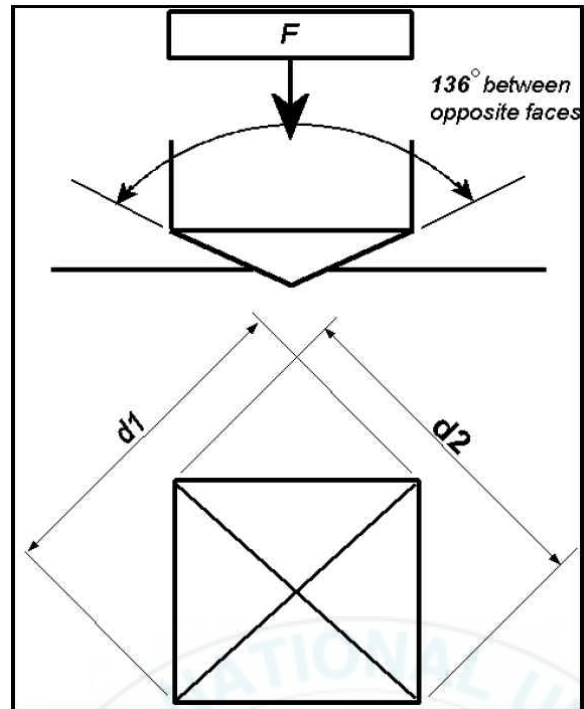


Fig. 11 Vickers hardness Testing



Fig. 12 Vickers hardness Tester

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 염수분무한 시료의 표면분석

4.1.1 도금 전 시료 염수분무

도금 전의 시료를 염수분무를 돌릴 때 KS 규격에 맞추어 염수분무의 비중은 1.034, 분무실온도는 34.2 °C, 공기포화기 온도는 47.6 °C였으며 분무 공기압은 0.15 MPa, 염수분무량은 1.7 (ml/hrs/80cm²) 이었다. 염수분무장치에 시료를 넣은후 10 분, 30 분, 1 시간, 2 시간 씩 배수로 하여 시료의 전체표면의 80%이상일 때까지 실험을 진행하였다.

그러나 약 10 분만에 부식의 발생을 확인 할수 있었으며 30 분 후에 부식의 확산이 빠르게 진행함을 확인할 수 있었다. 1 시간이 경과한 후에는 시료 전체표면의 50% 이상이 부식이 발생하였음을 육안으로 확인할 수 있었다.

그리고 약 2 시간이 경과한 후에는 시료 전체표면의 80% 이상이 부식이 발생하였음을 육안으로 확인할 수 있었다.

Fig.13 은 도금 전 시료를 염수분무장치에 넣은 후 10 분, 30 분, 1 시간, 2 시간이 경과되었을 때 시료의 표면 부식 상태를 나타낸 그림이다. 시간이 경과할수록 부식피트 수가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 14 는 도금 전 시료를 염수분무 하였을 때 시간에 따른 부식을 보여주는 그래프이다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 시간이 경과함에 따라

부식율이 매우 빠르게 증가함을 나타내고 있다. 이것은 탄소함량에 따른 표면의 활성화가 촉진되어 이뤄진 결과라고 추측된다.



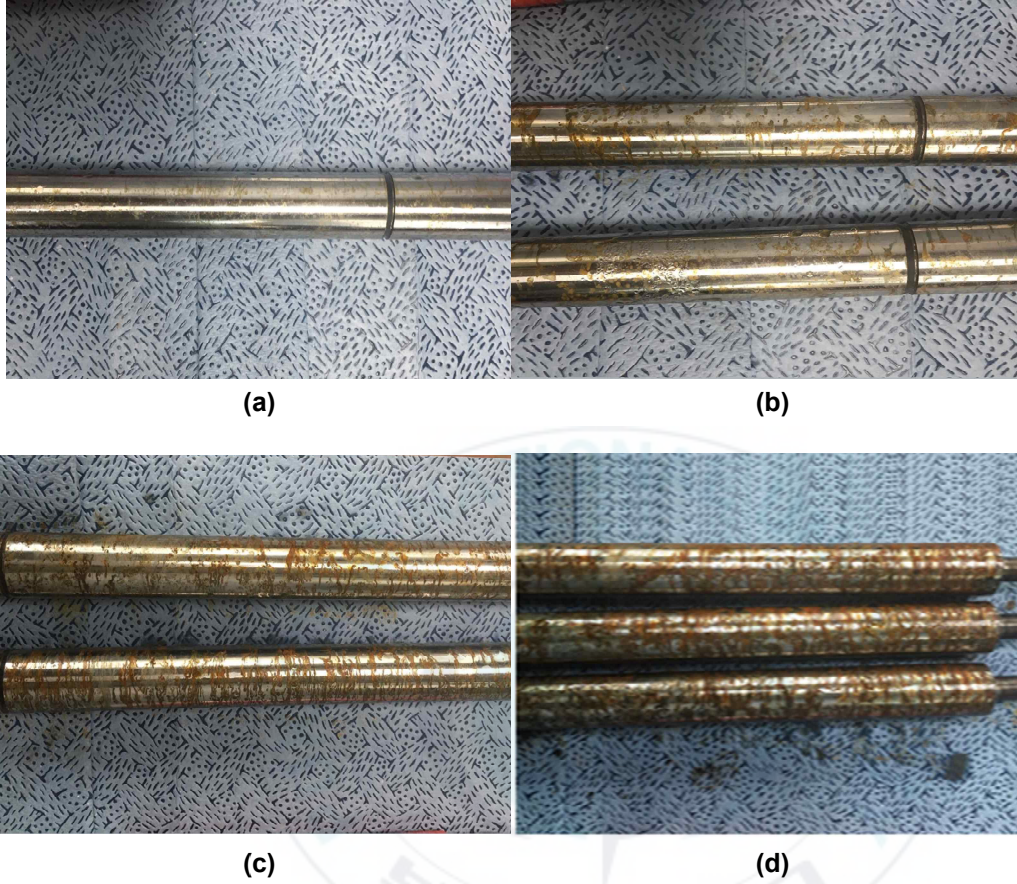


Fig. 13 Corrosion rate as a function of time in as-heat treated specimen. (a) : 10min (b) : 30min (c) : 60min (d) : 120min

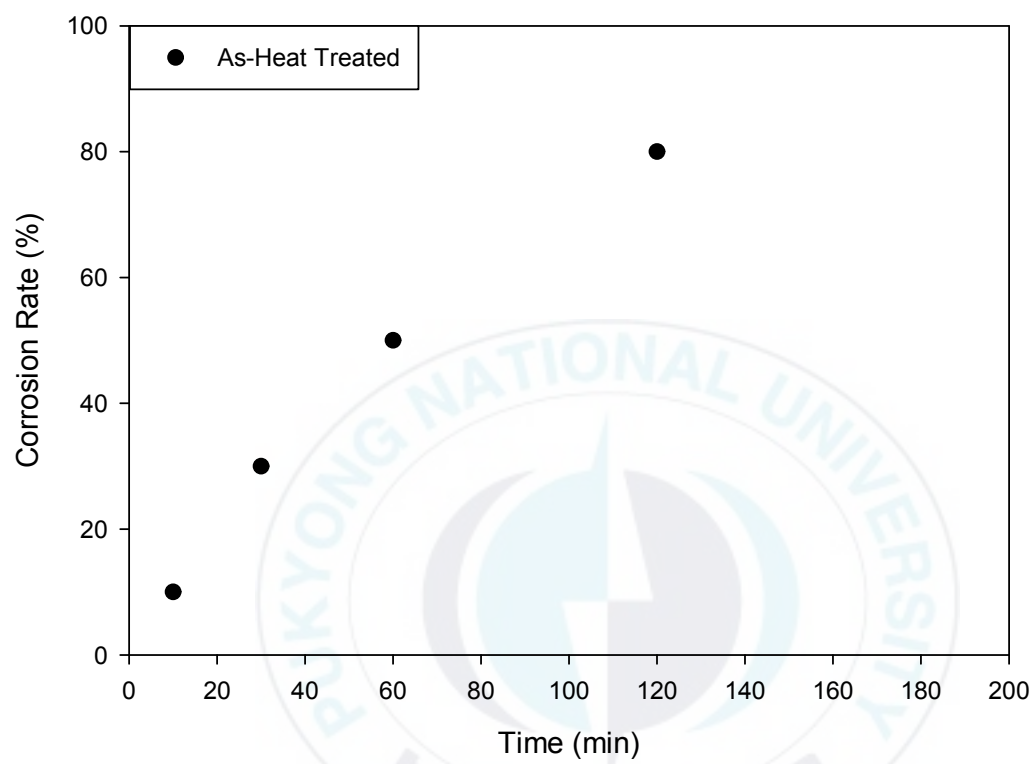


Fig. 14 Corrosion rate as a function of time in as-heat treated specimen.

4.1.2 도금 후 시료 염수분무

도금 후의 시료를 염수분무를 돌릴 때 KS 규격에 맞추어 염수분무의 비중은 1.035 분무실온도는 34.5℃, 공기포화기 온도는 46.5℃ 였으며 분무 공기압은 0.12MPa 염수분무량은 1.8(ml/hrs/80cm²) 이었다. 실험은 실험 장비에 시료를 넣은후 48 시간, 96 시간, 120 시간, 168 시간, 196 시간 실험을 진행하였다.

이전 도금 전 시료의 염수분무와는 다르게 모든 시료가 196 시간까지 부식되지 않았음을 확인할 수 있었다.

Fig.15 는 도금한 시료를 염수분무장치에 넣은 후 48 시간, 96 시간, 120 시간, 196 시간이 경과되었을 때 시료의 표면 부식 상태를 나타낸 그림이다. Fig. 16 는 도금 전 시료를 염수분무 하였을 때 시간에 따른 부식을 보여주는 그래프이다. 여기에서 시간이 경과하여도 부식이 발생하지 않음을 알 수 있다.

이것은 Cr 이 치밀한 부동태 피막을 형성하였기 때문이라 추측된다.

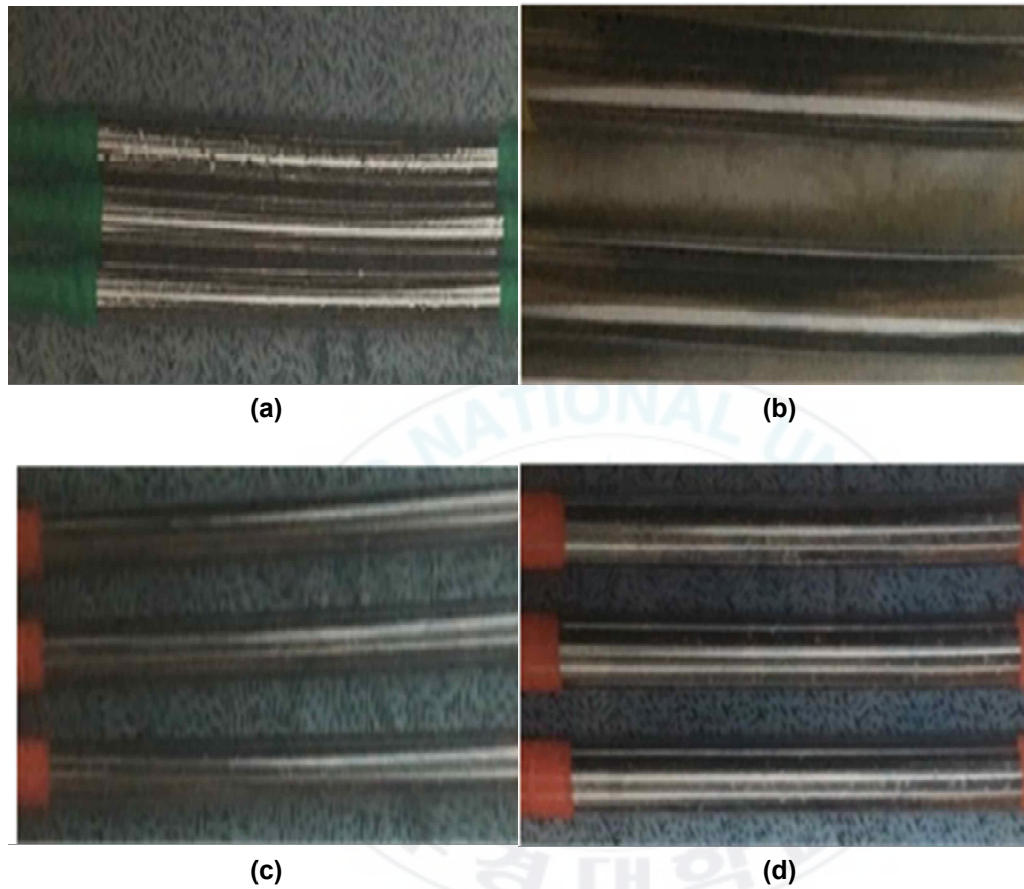


Fig. 15 Corrosion rate as a function of time in
Cr Plating specimen. (a) : 48hr (b) : 96hr (c) : 120hr (d) : 196hr

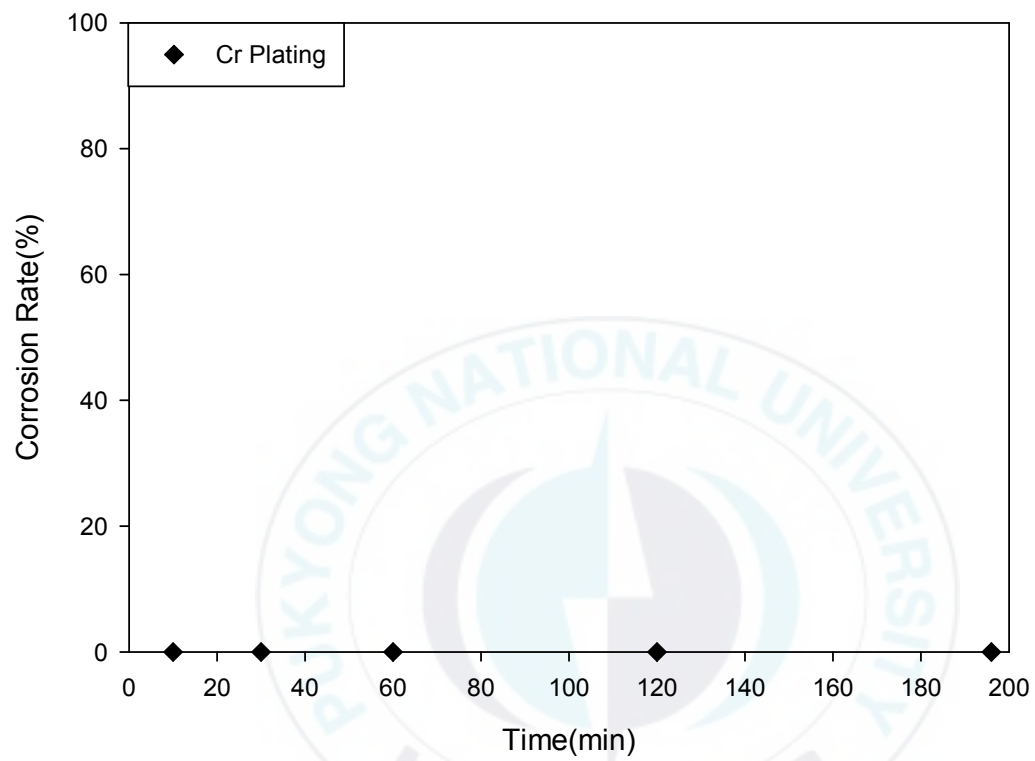


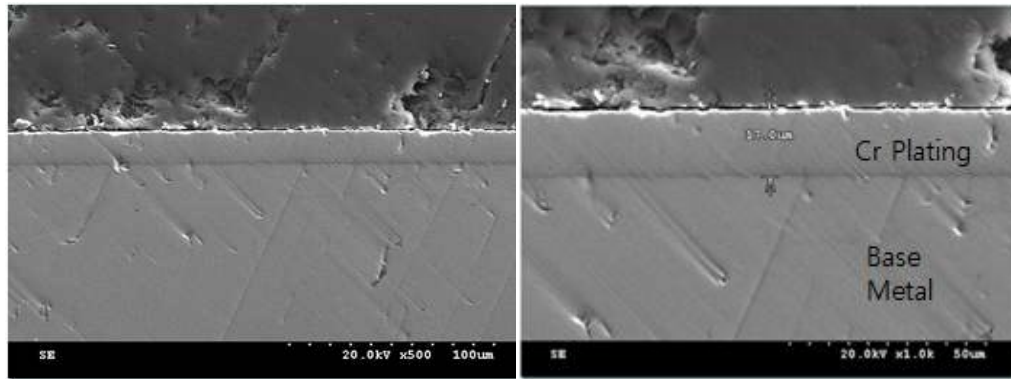
Fig. 16 Corrosion rate as a function of time in Cr Plating specimen.

4.3 단면 미세조직 관찰

Fig.17 은 도금 과정을 진행한 시료를 절단 후 표면을 연마하여 주사식 전자현미경 (SEM)으로 관찰한 횡단면을 나타낸 사진이다.

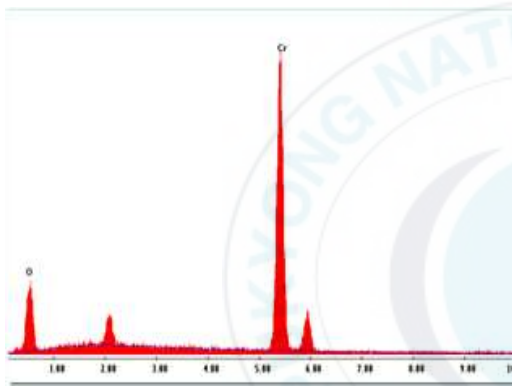
a)는 500 배의 배율이며 b)는 1000 배의 배율이다. 이때 사진에서 알 수 있는 바와 같이 시편의 모재와 도금층을 뚜렷하게 확인할 수 있다. 이 때 도금층의 두께는 $17\mu\text{m}$ 이고 도금층의 화학성분은 SEM EDX(Energy Dispersive X-Ray)분석결과 Cr 성분임을 확인할 수 있었다.





(a)

(b)



(c)

Fig. 17 SEM photographs and line analysis profile of cross section of specimen plated Cr

4.4 경도 측정 결과

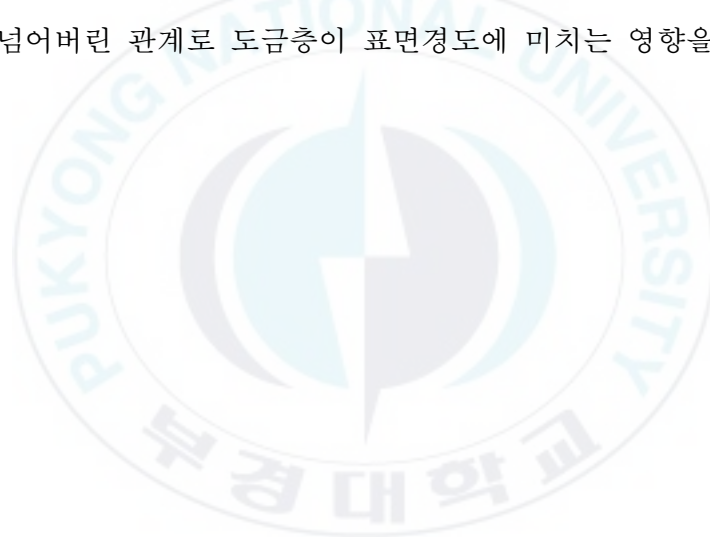
최초 Rockwell Hardness scale B 타입으로 시험을 하였다.

이때의 하중 100 kg 이었으며 압자는 1.588 강구를 사용하였다.

도금 전의 시료의 Rockwell 경도는 116, 117, 115.5, 117, 117 로 평균 116.5 의 경도값이 나왔다. Fig.18 은 Rockwell 경도값의 나타낸 그래프이다.

도금 후의 시료의 Rockwell 경도는 114.5, 115, 117, 115.5, 117 로 평균 115 의 경도값이 나왔다. Fig.19 은 Rockwell 경도값의 나타낸 그래프이다.

다시 말해 얇은 도금 두께로 인하여 Rockwell Hardness scale B 로는 압흔이 도금층의 두께를 넘어버린 관계로 도금층이 표면경도에 미치는 영향을 정확히 확인할 수 없었다.



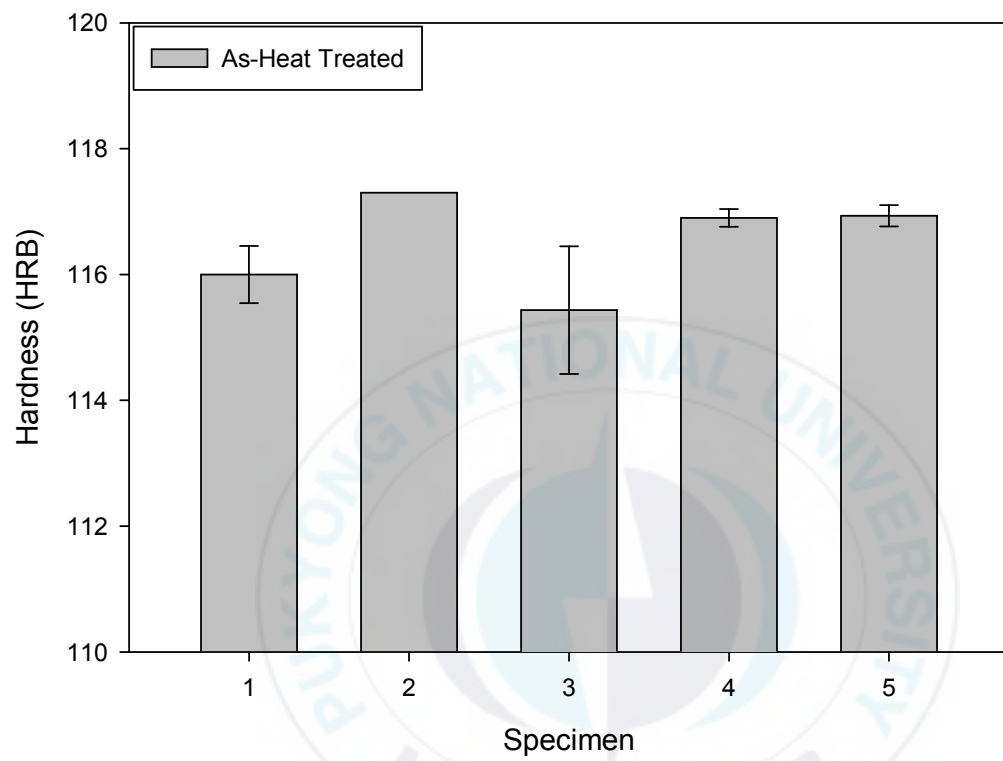


Fig. 18 Rockwell Hardness Values in As-heat treated

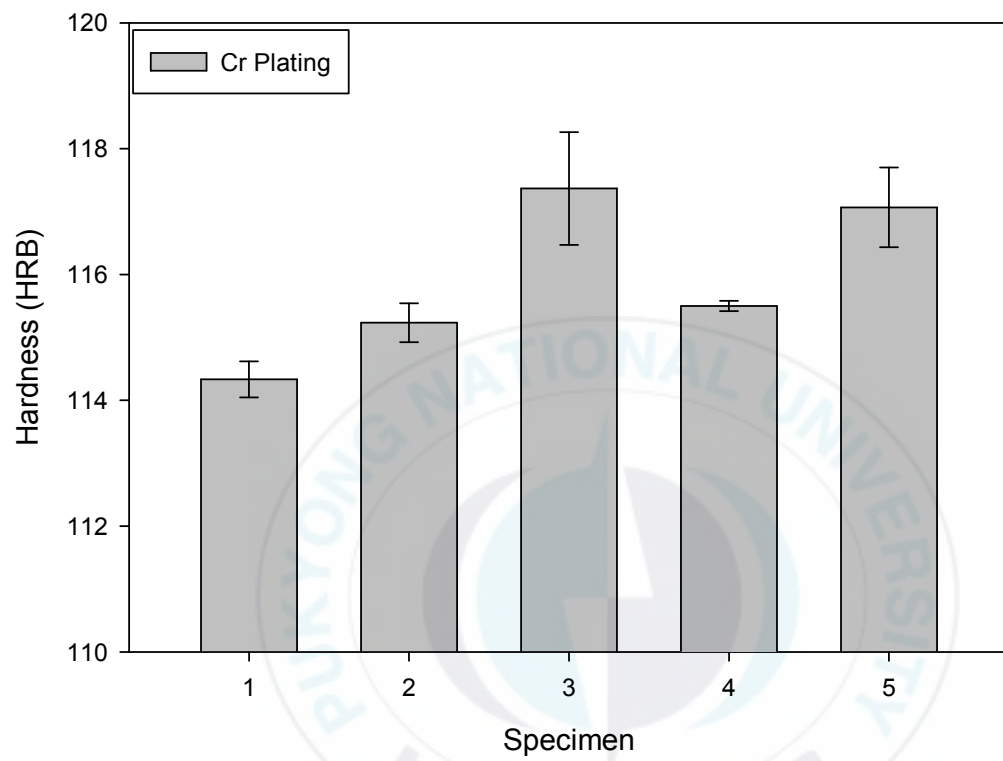


Fig. 19 Rockwell Hardness Values in Cr Plating

이후 비커스 경도 측정을 하였다. 비커스 경도 측정기로 작은 하중으로 실험을 진행 하였다.

로크웰 경도와는 대조적으로 비커스 경도 측정결과 Cr 도금 후 표면경도가 상승하는 것을 볼 수 있었다. 비커스 경도 시험 시 하중은 1kg 이었다.

Fig.20 의 그래프는 Cr 도금 전후의 비커스 경도를 나타낸 것이다. 도금 전의 시료의 비커스 경도는 490 이었다. 거기에 비하여 도금 후의 시료의 비커스경도는 690 이었다. 이것으로 보아서 Cr 도금이 피스톤 로드의 표면 경도 상승에 영향을 끼침을 알 수 있었다.



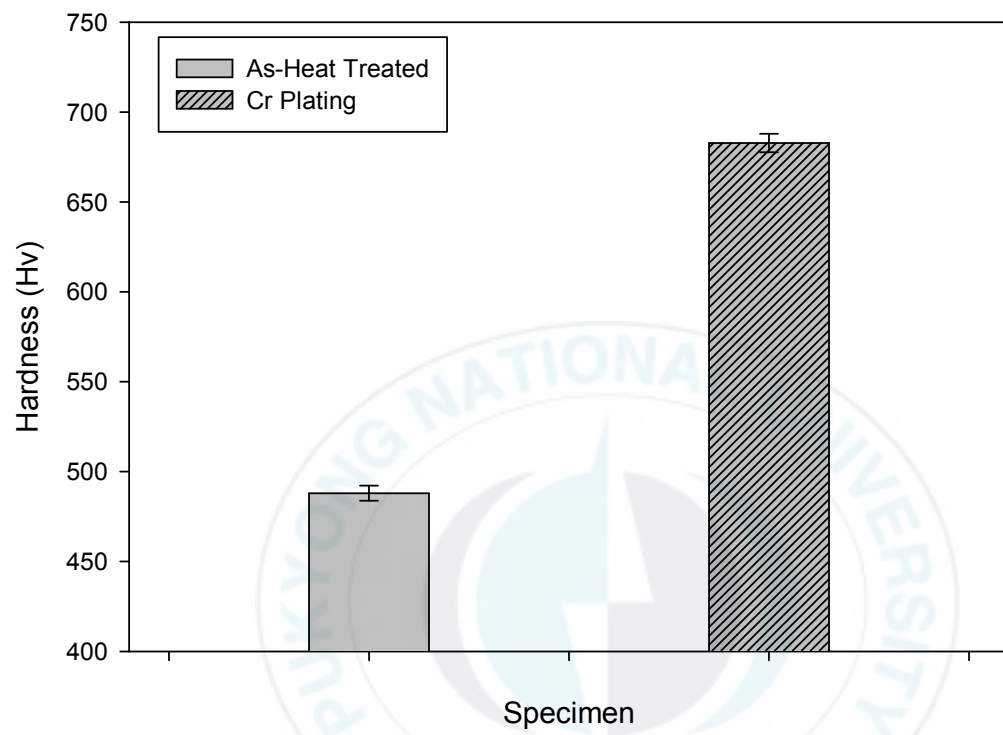


Fig. 20 Vickers Hardness Values in Piston Rod

제 5 장 결 론

본 연구에서는 S35C 라는 소재를 자동차의 쇼크업쇼바의 피스톤로드로 사용할 때 요구되는 내식성을 위해 표면에 Cr 도금을 한 것과 도금하지 않은 것을 염수분무실험을 하여 내식성의 상충을 관찰하였고, Cr 도금으로 인한 표면경도의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면 Cr 도금 전의 시료는 약 2 시간만에 전체표면의 80%이상 부식이 진행되었지만 Cr 도금한 시료는 196 시간이 지나도 부식이 발생되지 않아 Cr 도금이 내식성에 미치는 영향을 알 수 있었다.

2. Cr 도금의 두께는 17 μm 였다. 이 두께가 더 얇을 시엔 필요한 내식성을 만족하지 못하고 더 두꺼울 시엔 코스트가 올라가기 때문에 이 두께가 필요한 내식성을 만족하면서 코스트를 줄일 수 있는 두께였다.

3. Cr 도금의 두께가 17 μm 이라 하중이 큰 Rockwell 경도 B 스케일로로는 측정이 불가능 하였지만 Vickers 경도로 측정한 결과 도금 전의 시료보다 Cr 도금 후 시료가 200 이상 높게 나옴을 알 수 있었다.

4. 국내외 자동차에 적용되는 피스톤로드 볼 때 96hr 이상 염수분무실험 시 부식되지 않아야 사용가능하므로 이번 연구에 사용한 Cr 도금 처리를 한 피스톤 로드와의 경우 실제 차량에 적용 가능함을 예측할 수 있다.



참 고 문 헌

- [1] M. Schlesinger, M. Paunovic(Eds.). Modern Electroplating(4th ed.). John Wiley & Sons, Inc. (2000)
- [2] J.W. Dini Electrodeposition, Noyes Publication, Park Ridge, NJ (1993).
- [3] W.Goldie, F.H.Reid(Eds.), Gold plating Technology, Electrochemical Publications, Ayr, Scotland (1974)
- [4] J.B.Haydu,G.O. Mallory(Eds.), Electroless plating : Fundamentals and Applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1990)
- [5] A. Brenner Electrodeposition of Alloys, Vols. I & II, Academic Press, New York, NY (1984)
- [6] L.J. Dumey(Ed.). Electroplating Engineering Handbook (4th ed.), Chapman & Hall, New York, NY(1984)
- [7] M. Jordan The Electrodeposition of Tin and its Alloys, Eugen G. Leuze, Saulgau/Wurttt, Germany(1995)
- [8] K.E.Langford, J.E.Parker Analysis of Electroplating and Related Solutions, Robert Draper Ltd., Teddington, UK(1971)
- [9] T.H.Irvine Chemical Analysis of Electroplating Solutions, Chemical Publishing Co., New York, NY(1970)
- [10] Standard Methods for Examination of Water and Waste Water (18th ed.), American Public Health Association, Washington, DC(1992)

- [11] American Society for Testing Materials Standard practice for the use of copper and nickel electroplating solutions for electroforming Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA(1993),pp,B503-B569
- [12] Metal Finishing Guidebook and Directory, Elsevier, New York,NY(2008)
- [13] Instruments based on this technique are marketed by ECI Technology and Technic, Inc. for automatic analysis of acid copper bath. Metrohm offers auto-titrators for Potentiometric determination of copper, sulfuric acid, and chloride and estimation of brighteners using cyclic voltammetry.
- [14] J.P.Branciaroli, Control of Chromium Plating Baths, Product Finishing, Vol 25, Dec 1960, p50-56
- [15] J.K. Dennis and T.E. Such, Nickel and Chromium plating, 3rd ed., Woodhead Publishing/ASM International, 1993
- [16] George Dubpernell, The Development of Chromium Plating, Plating, Vol 47, Jan 1960, p35-53
- [17] Geroge Dubpernell, Modern Electroplating, 2nd ed., John Wiley & Sons,1963, p80-140
- [18] Lawrence J. Durney, Electroplating Engineering Handbook, 4th ed., Van Nostrand Reinhold,1984
- [19] R.J. Girard and E.F. Koetsch, Jr., Chromium Plating of Rifle Barrels, Tech. Proc. Am. Electroplaters Soc., Vol47, 1960,p199-206

- [20] R.Guffie, Hard Chromium plating, Gardner Publications, 1986
- [21] K.R. Newby, Advances in Hard Chromium Plating, Proceedings of 1992 Interfinish Conf.(Sao Paaulo, Brazil), International Union for Surface Finishing, 1992
- [22] K.R. Newby, Functional Chromium Plating, Metal Finishing Guidebook and Directory, 1992, p181-192
- [23] K.R. Newby and A.R. Jones, "Hardness and Wear Characteristics for a New Non-Fluoride High Efficiency Chromium Plating Chemistry," paper presented at the 25th Aero space/Airline Forum (New Orleans), Society of Automotive Engineers, 1989
- [24] I.L. Newell, Waste Disposal for Metal Finishing Industries, Plating, Vol 48, April 1961, p373-378
- [25] J.G. Poor, H. Chessin, and C.L. Alderuccio, Adherence of Thick Chromium Deposits as Affected by Surface Preparation, Plating, Vol 47, July 1960, p811-813
- [26] Proceedings of Chromium Colloquiums held in 1988, 1990, 1992, and 1994, American Electroplaters and Surface Finishers Society
- [27] W.H. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys : A Handbook, 2nd ed., American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986
- [28] R. Weiner and A. Walmsley, Chromium Plating, Finishing Publications

Ltd., 1980

[29] KS D 9502_2009

