



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

자동차용 아연도금강판과
무기징크 프라이머의 성능평가 연구



2016年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

朴 源 暎

工學碩士 學位論文

자동차용 아연도금강판과
무기징크 프라이머의 성능평가 연구

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2016年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

朴 源 暎

朴源暎의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2016年 2月



主	審	理學博士	文 明 俊 (印)
委	員	工學博士	李 根 大 (印)
委	員	工學博士	朴 振 換 (印)

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
2.1. 아연도금의 개요	3
2.1.1. 아연과 아연도금	3
2.1.2. 전기 아연도금의 이론	5
2.1.3. 전기아연도금 강판의 용도 및 특성	9
2.2. 아연말 도료의 개요	10
2.3. 무기질 아연말 도료의 개요	11
2.4. 음극화 보호	12
2.5. 전착용 도료	14
2.5.1. 전착도장의 개요	14
2.5.2. 전착도장의 원리	15
2.6. 자동차 도막의 구성	16
2.6.1. 전처리 이론	17
2.6.1.1. 탈지	17
2.6.1.2. 수세구간	17
2.6.1.3. 표면조정	18
2.6.1.4. 화성피막(인산아연 피막)	19
2.6.1.5. 수세 및 순수세 구간	20
2.6.2. 하도(전착도장)	21
III. 실험방법	22
3.1. 시험편 제작	22
3.1.1. 전처리(화성피막)	22

3.1.2. 무기징크 프라이머 도장	24
3.1.3 전착도장	26
3.2. 도막의 부착력 측정	27
3.3. 내치핑성 시험	28
3.4. 도막의 내식성 평가	29
3.4.1. 개방회로 전위(OCP) 측정	29
3.4.2. 염수분무시험(Salt Spray Test, SST)	31
3.4.3. 복합부식시험(Cyclic Corrosion Test, CCT)	32
3.4.4. 염수침지시험(Immersion Test)	33
IV. 실험결과	35
4.1. 도막의 부착력 평가	35
4.2. 도막의 내치핑성 평가	36
4.3. 도막의 내식성 평가	37
4.3.1. 무기징크도료 도막과 아연도금의 개방회로전위 변화	37
4.3.2. 염수분무 시험(SST)에 따른 도막의 내식성	39
4.3.2.1. X-CUT 시험 결과	39
4.3.2.2. 도막의 개방회로전위(OCP) 변화	46
4.3.3. 염수침지시험에 따른 도막의 OCP 변화	48
4.3.4. 복합부식시험(CCT)에 따른 도막의 OCP 변화	50
V. 결론	52
Reference	54

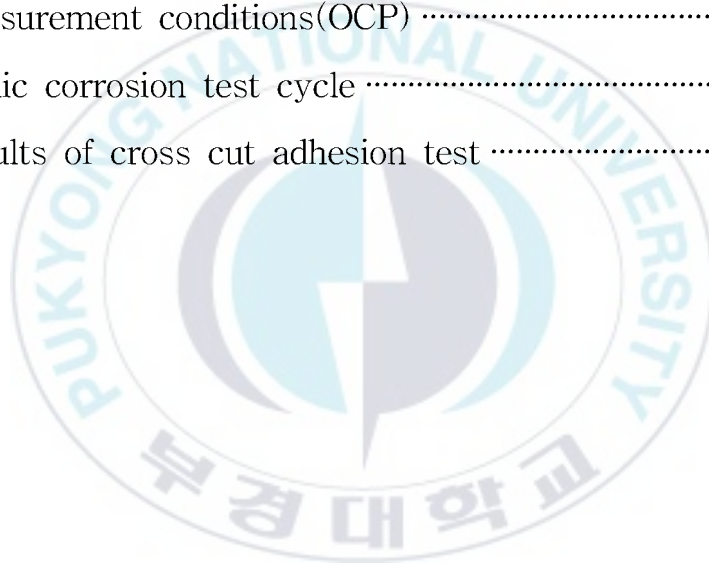
List of Figures

Fig. 1. Electrochemical behavior of pure zinc in acid solution	3
Fig. 2. The principles of the electroplating	7
Fig. 3. Schematic of charge transfer	8
Fig. 4. Mechanism of electroplating	9
Fig. 5. Galvanic series of metal an alloys in seawater	13
Fig. 6. Schematic of surfacer modifiers	19
Fig. 7. Schematic of coating system	22
Fig. 8. SEM Image of the surface CR steel with zinc phosphate layer	23
Fig. 9. SEM Image of the surface galvanized steel with zinc phosphate layer	24
Fig. 10. Optical microscope image of galvanized steel zinc thickness	25
Fig. 11. SEM Image of the surface inorganic zinc rich primer coating ..	26
Fig. 12. Cross cut test	27
Fig. 13. Test apparatus of chipping resistance testr	28
Fig. 14. Photograph of multi-potentiostat	30
Fig. 15. Salt spray test chamber	31
Fig. 16. Cyclic corrosion test cycle graph	33
Fig. 17. Salt water immersion test chamber	34
Fig. 18. Results of chip resistance test	36
Fig. 19. Evaluation of the electrode potential with immersion time for the coating with galvanized steel	38
Fig. 20. Evaluation of the electrode potential with immersion time for the coating with inorganic zinc-rich primer	38

Fig. 21. Results of salt spray test of coating with steel surface	41
Fig. 22. Results of salt spray test of coating with galvanized steel surface	43
Fig. 23. Results of salt spray test of coating with inorganic zinc-rich primer surface	45
Fig. 24. Evaluation of the electrode potential with Salt spray test time for the coating with galvanized steel	47
Fig. 25. Evaluation of the electrode potential with Salt spray test time for the coating with inorganic zinc-rich primer	47
Fig. 26. Evaluation of the electrode potential with Salt immersion time for the coating with galvanized steel	49
Fig. 27. Evaluation of the electrode potential with Salt immersion time for the coating with inorganic zinc-rich primer	49
Fig. 28. Evaluation of the electrode potential with CCT test cycle for the coating with galvanized steel	50
Fig. 29. Evaluation of the electrode potential with CCT test cycle for the coating with inorganic zinc-rich primer	51

List of Tables

Table 1. Principal Methods of Corrsion protection with zinc	5
Table 2. Automobile Coating System	16
Table 3. Experimental condition of phosphate coating	23
Table 4. Specimens preparation	25
Table 5. Electrodeposition coating condition	26
Table 6. Chip resistance test condition	29
Table 7. Measurement conditions(OCP)	30
Table 8. Cyclic corrosion test cycle	32
Table 9. Results of cross cut adhesion test	35



Study on performance evaluation of galvanized steel and inorganic
zinc-rich primer for automobile

Won Young Park

Department of Industrial Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Recently, the demand for automobile anti-corrosion performance is gradually increased. Accordingly, by providing a corrosion resistance steel sheet for automobiles it has been constantly developed in order to meet consumer satisfaction. In addition, automobile companies are demanding a light weight, high function, cost saving and environment-friendly part of an automobile. There are two type of automotive steel sheets : CR(Cold Rolled) steel and galvanized steel. Galvanized steel sheet is very expensive, but It has excellent corrosion resistance. In recent years, galvanized steel is applied to the automobile more than 70%.

In this paper, study on performance evaluation of galvanized steel and inorganic zinc-rich primer for automobile. The following were engaged : The adhesive test, chip resistance test. Also in order to

confirm the special characteristics of the cathodic protection as compare galvanized steel with inorganic zinc-rich primer. Salt spray test, salt immersion test, Cyclic Corrosion Test(CCT) are conducted. And then open circuit potential measurement for the quantitative evaluation was carried out.

Keyword : Galvanized steel, inorganic zinc-rich primer, electrochemical properties, OCP, mechanical properties, automobile



I. 서론

최근 자동차의 방청성능에 대한 요구가 점차 증가하고 있으며, 이에 따라 자동차용 강판은 내식성을 부여하여 소비자의 요구를 만족시키기 위해 끊임없이 발전되어 왔다. 또한, 점진적인 자동차 평균 사용 수명의 연장과 각 자동차 제조사의 마케팅 차원에서의 방식(防蝕) 보증의 연장, 부식 문제로 인한 리콜 현상 등 각 자동차 회사의 방식 내구성은 갈수록 중요시되고 있다. 더불어 현재 자동차에서는 경량화, 고기능화, 원가절감, 환경친화적인 자동차 부품을 요구하고 있다[1].

일반적으로 자동차의 철판은 냉연철판과 방청강판으로 나뉘어진다. 방청강판은 크롬니켈을 섞은 강판이나 아연 니켈을 섞은 강판을 말하며, 아연을 전기 용착시킨 강판이 아연도금(Galvanizing)강판이다. 보통 철판인 냉연철판은 철판에 물을 뿌리고 공기중에 노출시켜 놓으면 바로 부식이 진행되고 도장에 미세한 틈만 생겨도 차체에 부식이 진행되는 반면, 아연도금강판은 아연을 녹여 피막을 처리했기 때문에 물이나 염분이 침투해도 좀처럼 부식이 진행되지 않는다. 특히, 눈이 많이 내려 염화칼슘 사용량이 많은 곳으로 수출되는 차량은 반드시 아연도금강판을 사용하고 있으며 가격 또한 냉연철판 보다 15%이상 비싸다. 내식성을 비교하면 아연도금강판은 10년 정도 사용해도 문제없으나, 냉연철판은 3~5년만 사용하면 부식이 진행되는 경우가 많다. 부식은 차량 하부, 즉 지면과 가까운 부위뿐만 아니라 차체 내부에서도 많이 진행되고 부식의 원천적 예방을 위해서 현재 자동차 제조사들은 차량 부식 방지를 위해 차체에 쓰이는 강판 가운데 아연도금강판 비율을 70% 이상 적용하고 있다[2-4].

이에 본 연구에서는 아연도금강판과 냉연철판에 아연도금두께 만큼 무기징크 프라이머를 도장하고, 무기징크 프라이머가 아연도금강판이 가지는

장점인 내식성과 기계적 특성을 발휘할 수 있는가에 대해 연구한다. 내식성시험으로는 염수분무시험, 복합부식시험 및 염수침지시험을 진행하였고, 그에 따른 도막의 방식성능을 정량적으로 평가하기 위해 개방회로전위(OCP)를 측정하여 전위 변화를 측정하였으며, 내치핑성 시험을 통해 기계적 특성을 평가 하였다[5-9].

본 연구 결과 무기징크 프라이머가 적용된 강판과 아연도금 강판이 비슷한 성능을 가진다면, 아연도금강판 대용으로 무기징크 프라이머를 전착도장 전에 적용하여 내식성을 보완하고 자동차의 경량화와 원가절감의 효과를 확보할 수 있을 것이다.



II. 이론적 배경

2.1 아연도금의 개요

2.1.1 아연과 아연도금

아연(Zn)은 비철금속 중에서 Al, Cu 다음으로 많이 생산되며 가격 또한 저렴하다. 아연은 내식성금속이 아니지만 철강의 음극보호를 위한 희생양극으로서 효과적으로 사용되고 있다. 사실상 Zn의 가장 큰 용도는 강의 갈바나이징(Galvanizing)이다. Zn의 수소과전압이 크고 수소발생에 대한 교환전류밀도가 낮기 때문에 강에 피복된 Zn은 그 자체가 좋은 내식성을 가지면서 훌륭하게 사용된다.

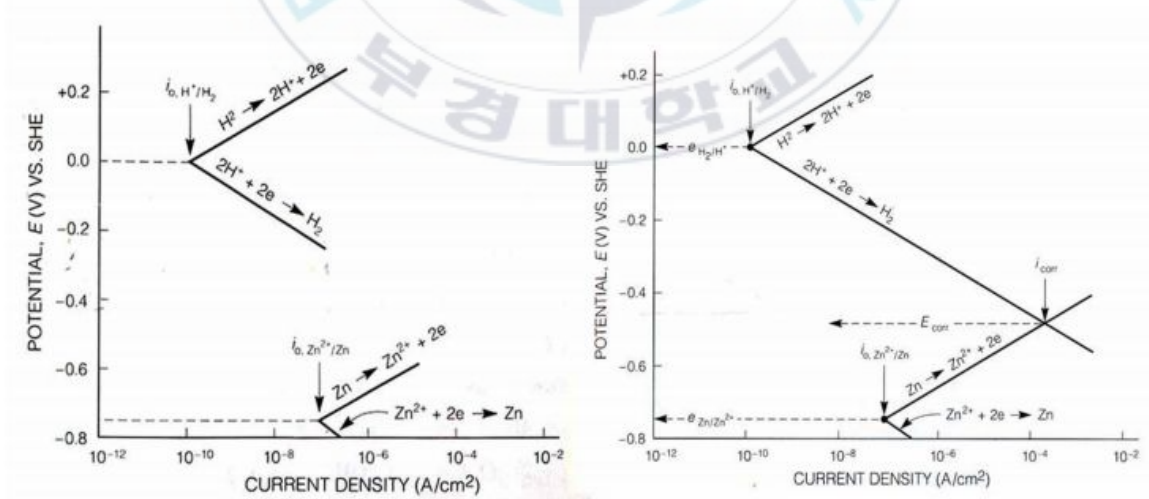


Fig. 1. Electrochemical behavior of pure zinc in acid solution.

실제로 부식속도가 대단히 큰 분위기 등을 제외한 대부분의 환경에서 Zn은 Fe보다 더 큰 내식성을 가지며 해양환경에서는 Fe의 부식속도가 Zn의 경우보다 25배나 더 크다. 이처럼 강에 피복된 Zn은 그 자체가 훌륭한 내식성을 가질 뿐만 아니라 그 피복이 손상되어 소지금속인 Fe가 노출되는 경우에는 효과적인 희생양극으로서 Fe를 음극보호하게 된다 [10].

아연도금은 철강부식을 막는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 아연도금을 사용하는 이유는 두 가지가 있는데 하나는 아연자체가 정상적인 대기상태에서 잘 부식되지 않는데 있다. 보통 대기상태에서 아연의 부식 속도는 철강자체의 부식속도의 2~10% 정도 일뿐이다. 이러한 까닭은 주로 공기 중에 노출된 아연표면에 회색의 불투과성 피막이 형성되기 때문이다. 비록 이산화황이 포함된 공장 지대의 대기에서 보호피막은 아황산과 반응하여 생성된 염기성의 탄산아연이 되기 때문에 상대적으로 불안정 하지만 보통 대기 아래에서는 이 피막 자체가 부식되지 않는다. 따라서 철강 소재에 아연도금은 보통 조건에서 내부식성이 우수한 견고한 보호 피막을 형성한다. 두 번째 이유는 아연의 표준환원 전위가 철과 비교하면 더 큰 음의 값을 갖는데 있다. 아연의 내부식성은 철강 소재에 입힌 아연도금이 국부적으로 제거되었을 때 근처에 있는 아연도금 부분이 어느 정도까지 노출된 철강의 부식을 막아준다는데 있다. 그러한 조건에서 노출된 부근의 아연도금이 부식되어 생성물이 노출된 부위에 쌓이게 되어 부식을 방지할 수 있는 것이다[11].

철강 표면에 아연을 적용하는 방법에는 여러 가지가 있다.

Table 1. Principal Methods of Corrosion protection with zinc

Principal Methods of Corrosion Protection with Zinc	
1.	Galvanizing
a.	Hot Dip
b.	Continuous Line Galvanizing
2.	Electrogalvanizing
3.	Zinc Plating
4.	Sherardizing
5.	Zinc Spray
6.	Zinc Coating
a.	Organic Zinc Rich
b.	Inorganic Zinc(Rich)

2.1.2 전기 아연도금의 이론

전기 아연도금의 기본적인 공정은 피도금체를 음극으로 하여 도금액에 담그고, 도금하고자 하는 물질인 불용성 또는 가용성 양극화의 사이에 직류전류를 흐르게 하면 도금액내의 금속이온은 확산 및 전기장(electric-field)에 의해 음극표면으로 이동하게 된다. 이 금속이온은 전자와 결합하는 환원반응에 의해 금속원자로 되고, 결정격자 형성 장소에 도달하게 되면 결정으로 석출된다. 즉 anode에서 금속아연을 용해시키는 산화과정 ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$)과 cathode에서 아연을 석출시키는 환원과정 ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$)으로 나누어지며, 구체적으로 표현하면 전해질 용액 중에서 금속이온을 cathode 표면에서 환원하여 금속층을 cathode 표면에 형성시키는 것으로서 다음의 세 가지 과정으로 이루어진다[12].

1) 물질이동과정

- 환원될 금속이온이 용액 중에서 cathode 표면으로 수송되는 과정

2) 전하이동과정

- cathode 표면에서 금속이온이 전자를 얻어 금속원자로 환원되는 과정

3) 결정화과정

- 환원된 금속원자가 도금층으로서 결정이 형성되는 과정

상기의 세 가지 과정은 각종 전기 도금반응에서 일어나는 공통적인 이론이며 전기아연도금의 경우도 동일한 원리가 적용된다.

(1) 전기아연도금의 기본원리

전기도금(Electro plating)이란 금속이온을 함유한 수용액에서 처리하려는 피도금을 침적시켜 이것을 음극으로 하고, 적당한 가용성 또는 불용성 양극을 선택하여 이들 사이에 직류전류를 통하게 해서 전기분해에 의한 전착(Electro deposition)을 이용하여 음극물체의 표면을 금속 박층으로 피복시키는 공정인데 일반적으로 전류에 의해 전해질의 이온을 방출하는 것을 전해(electrolysis)라 하며, 이온의 이동에 의해 전류를 흐르게 하는 것을 전해질(electrolyte)이라고 한다.

Anode의 Zn을 cathode에 식출시키기 위해서 전해액 성분인 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, ZnSO_4 와 H_2SO_4 를 예로 들면 Fig. 2.와 같은 전해조(galvanizing cell)에서 양극인 zinc anode와 음극 strip cathode에서 다음과 같은 반응이 일어난다[4].

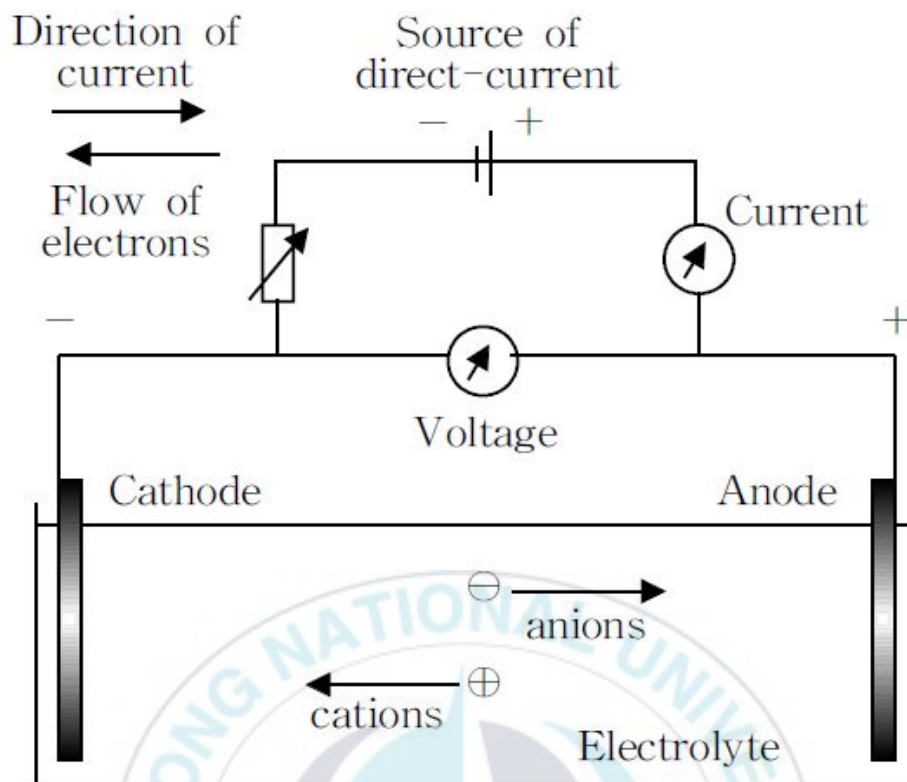
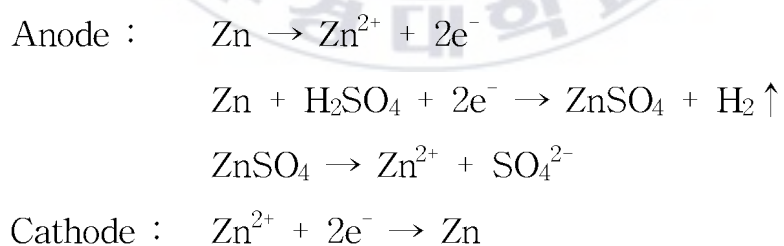


Fig. 2. The principles of the electroplating



이 때, 전자(e^-)는 도선을 따라 도금강판으로 흘러 Fig. 3.과 같이 표면에 이동하여 물질이동과정에 의해 수송되어 온 Zn^{2+} 이온과 결합하고 도금강판 표면에 석출된다.

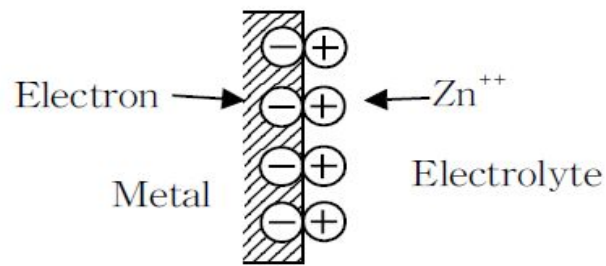


Fig. 3. Schematic of charge transfer

(2) 전착기구

일반적으로 전착과정은 Fig. 4.와 같이 4단계로 분류하여 고찰 할 수 있다.

- I 단계 : 용액 중의 금속이온(Zn^{2+})이 수화이온(aquo-ion)의 형태로 전극면을 향하여 확산하여 간다.
- II 단계 : 수화이온이 탈수하여 전기이중층을 통과한다.
- III 단계 : 전극에서 전자를 얻어 금속원자로 된다.
- IV 단계 : 금속원자가 금속표면으로 확산하여 금속격자의 일부를 구성한다.

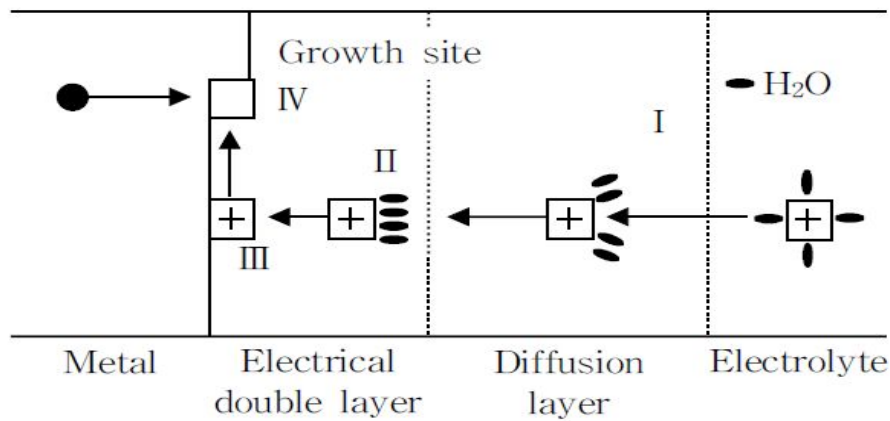


Fig. 4. Mechanism of electroplating

2.1.3 전기아연도금 강판의 용도 및 특성

전기아연도금 강판은 제조비용이 저렴하고 대량생산이 가능하며 사용하는 용도에 맞도록 가공이 용이하기 때문에 그 용도는 근대 산업문명의 발달과 더불어 여러 분야에서 사용되고 있으며, 이를 세분화하여 나누어 보면 다음과 같다.

- (1) 건 자 재 : 셔터, 창문 샷시, 칸막이 벽, 문틀, 차고문 등
- (2) 전기 및 전자제품 : 냉장고, 세탁기, 에어컨, 소형 변압기 케이스, 조립대, 자동 판매기, 컴퓨터 및 주변기기, OA 사무기기 등
- (3) 가 구 : 사무용 책상, 캐비닛, 진열장, 옷걸이 등
- (4) 자 동 차 : 승용차, 버스, 트럭 body, 에어필터, 가솔린 탱크 등
- (5) 기 타 : 컨테이너, 장난감, 신축성관, 간판, 표시판 등

전기아연도금강판은 이들 제품의 사용특성에 맞도록 다양한 두께와 후처리를 통하여 공급되고 있다. 또한 제조상의 특징에 있어서도 용융아연도금강판과 비교하면 표면 성상이 균일하고, 아연의 부착량 조절이 용이하

며 편면도금이 가능하다. 전기 아연도금으로 금속의 내식성(corrosion resistance), 외관, 내마모성, 경도, 용접성 등을 향상 시킬 수 있다.

2.2 아연말 도료의 개요

강재의 부식은 수분과 산소가 주위의 황, 염소 등의 오염물과 반응하여 발생하므로 적절한 도장과 도장시스템은 부식인자들이 침투하지 못하게 하고, 부식인자들이 확산되어 강재에 접했을 때 부식속도를 늦추어 주는 보호막 역할을 하게 된다[13].

아연말 도료는 갈바닉 계열(galvanic series)상에서 전기화학적으로 철보다 이온화 경향이 높은 아연안료를 건조 후 도막 중에 고농도로 함유하고 있는 도료로서 희생양극법의 원리를 이용하여 강재를 방식한다. 따라서 도막에 약간의 홀리테이가 발생하여 강재가 공기 중에 노출되어도 어느 정도 부식을 지연시키므로 하도용 도료로 각광 받고 있다[14].

아연말 도료는 유기질 아연말 도료와 무기질 아연말 도료로 나뉘며 사용되는 binder(주제)의 종류에 따라 다음과 같이 분류된다[15].

A. 유기질 아연말 도료(Organic Zinc Coating)

- a) 에폭시계(Epoxy)
- b) 염화고무계(Chlorinated Rubber)
- c) 에폭시 에스테르계(Epoxy Ester)

B. 무기질 아연말 도료(Organic Zinc Coating)

- a) Alkyl Silicate
- b) Alkali Silicate

2.3 무기질 아연말 도료의 개요

무기질 아연말 도료는 도장하여 건조 후 도막 중에 고농도의 금속 아연말을 함유하는 도료로서, 무기질 silicate 수지에 의해 철소지(steel surface)와 부착하여 도막의 galvanic 작용에 의해 소지를 부식으로부터 보호하는 음극 보호 방식을 이용하고 있다. 즉 이온화 경향이 다른 철(Fe)과 아연(Zn)을 접촉시켰을 때 이온화 경향이 큰 아연이 희생 양극으로 작용함으로써 철을 보호하여 방지하는 이론을 도료에 응용한 것이다 [16].

아연의 희생적인 작용을 위해서는 도막안의 전기 연속성이 필요하며 또한 아연과 금속기면 사이에는 물리적인 접촉을 하므로 높은 수준의 표면 청결이 요구되어 inorganic zinc rich 도료는 배합에서 높은 수준의 아연말을 함유한다.

Inorganic zinc-rich coating은 상도 없이 단독으로 도장하거나 철 구조물의 방지성을 유지하기 위한 시스템 도장의 하도용과 철 구조물의 가공, 조립 및 제작 기간 중 일시적인 부식 방지 목적의 shop primer로 사용한다 [17].

2.4 음극화 보호(Cathodic protection)

아연도금이나 아연말 도료의 방식원리는 음극화 보호의 개념으로 설명할 수 있다. 금속소지의 음극보호과정을 이해하기 위해서는 먼저 금속의 부식반응에 대한 기본적인 이해가 필요하다. 침지환경에서 금속의 부식반응에 대해 간단히 살펴보면 두 이종금속이 해수와 같은 전해질 내에 침지되어 전기적으로 접촉하고 있을 때 계는 부식반응에 필요한 4가지 요건(양극, 음극, 전자전도체, 이온전도체)이 모두 만족하는 상태가 된다.

전기적으로 접촉한 두 금속의 이온화 경향에 의해 한 금속(양극)에서 다른 금속(음극)으로 전기적 흐름이 발생하게 된다. 이러한 전기적 흐름은 이온화경향성이 큰 금속(양극)의 내부 전하 균형을 파괴하고 이온화경향성이 큰 금속(양극)의 표면에서 금속 이온이 전해질용액 속으로 용출되는 부식반응을 야기한다. 이러한 부식반응에서 음극방식은 외부 전원으로 음극 전류를 공급하거나, 부식이 일어나는 금속보다 더 큰 이온화 경향을 가지는 금속의 희생양극 반응을 이용하는 두 가지 방법이 있다.

아연도금이나 아연말 도료는 이온화 경향이 큰 아연 금속의 희생양극 반응을 토해 금속 소지를 음극보호 한다. 금속의 음극보호를 위해 금속 표면으로부터 금속이온이 용출되지 못하도록 금속은 충분한 negative charge를 유지하여야 한다. 일반적으로 강판이 해수 중에서 음극보호가 되고 있으며 참조전극이 포화칼로멜 전극(SCE) 일 때 강판의 전위가 -800 mV 이하로 유지되어야 한다[18].

따라서 강판의 부식전위가 약 -600 mV 라고 했을 때, 강판의 전위를 $-200 \sim -300\text{ mV}$ 정도 아래로 이동시킴으로써 적합한 음극보호 전위를 달성 할 수 있다.

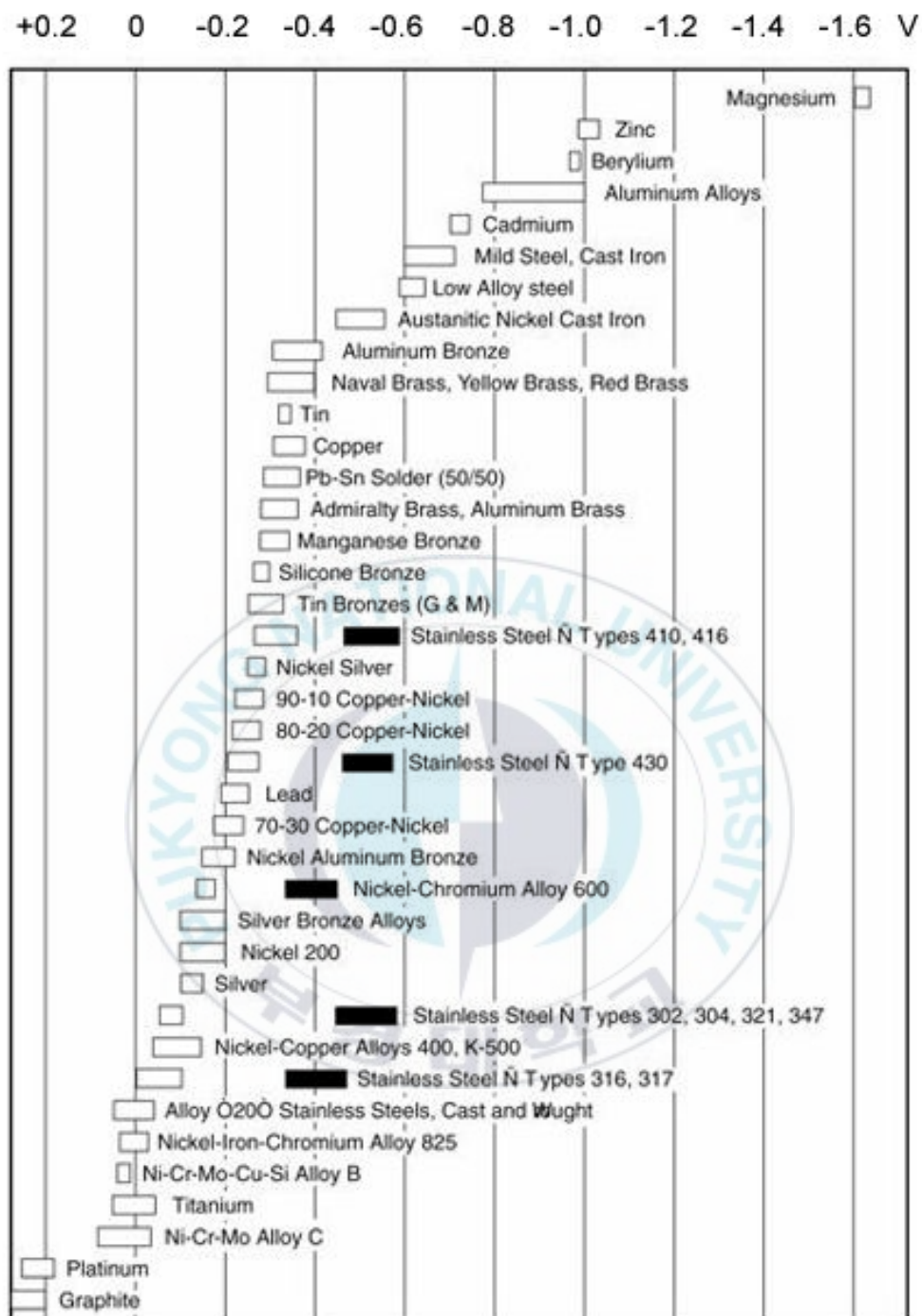


Fig. 5. Galvanic series of metal and alloys in seawater

2.5 전착용 도료

2.5.1 전착도장의 개요

도료를 탱크에 넣고 도장해야 될 금속을 침적시켜 양극으로 하고, 탱크를 음극으로 하여 직류전원을 걸어 양극의 피도장물인 금속 위에 전착시키면 도막이 형성된다.

도료 액은 수용성이나 수분산성의 전도성이 있는 도료로서 전기를 통함으로써 도막형성 성분이 균일하게 밀착되어 나간다. 이러한 형은 음이온(Anion)형의 도료가 양극에 석출된 음이온 전착형이나 반대로 도료가 양이온(Cation) 전착형도료가 출현하여 망식성의 증가, 금속표면의 전처리를 간략하게 할 수 있는 등의 장점이 있어 자동차의 초벌 도료로서 에폭시수지에서 유도한 것을 다량으로 사용하고 있다.

전착도장은 전기도금과 같은 방식으로 여러 가지 조건을 정확하게 유지하는 것으로 도장막이 대체로 일정하게 된다. 이렇게 함으로써 대량생산의 자동화에 도움이 되며 품질이 좋은 도장이 된다.

도료에는 음이온형과 양이온형이 있으며, 음이온형은 폴리에스테르 · 폴리부탄디엔계의 것으로 전착조가 접지되어 있다. 양이온형은 에폭시계의 도료로서 약산성이기 때문에 설비의 부식 대책이 필요하고 전착조도 절연되어 사용한다. 전력량은 양이온형이 적으므로 사용하기에 편리하다[19].

2.5.2 전착도장의 원리

전착도장은 전착도료 용액 중에 양극 또는 음극으로 침적한 피도물과 그 대극 사이에 직류전류를 통하면, 다음과 같은 현상이 동시에 일어나면서 피도물 표면에 전기적으로 도료가 전착하게 된다.

① 전기분해(Electrolysis)

전해질 용액 중에 직류전류를 통하면 양극과 음극에서 각각 방전하여 화학분해가 일어나는데, 이러한 현상을 전기분해라 한다. 전착도장의 경우에도 이러한 전기분해가 일어나 양극과 음극에서 각각 이온을 방출하게 된다.

② 전기이동(Electro-Phoresis)

전해질 용액 속에서 콜로이드 상태로 분산된 입자에 전장을 주면 분산질의 해리 및 이온의 흡착 등에 의해 전하를 가지게 되기 때문에 반대 전하를 띤 전극을 향하여 운동하는 현상이다. 수지 입자는 다량의 카르복시기를 갖고 유기 아민으로 중화되어 있는 염이기 때문에 수중에서 해리한다.

③ 전기 석출(Electro-Deposition)

양극과 음극으로 이동한 입자가 각각 반응하여 분자상태로 석출되는 현상이다.

④ 전기 침투(Electro-Omissions)

피도물의 금속면에 도막이 석출되고 그 형성된 도막은 다공질판과 같이 작용하여 탈수 현상이 일어나게 된다. 즉, 도막 속에 남아 있는 수분이 통

전 중에 전기 침투에 의하여 도막을 뚫고 용액 속으로 방출하게 되며, 이로 인하여 전착 후 세팅이 필요 없게 된다. 이와 같은 4가지 현상 중 전기분해 및 전기이동 현상은 주로 전극 부근에서 일어나는 도료입자의 이동에 관계되며, 전기 석출 및 전기 침투 현상은 주로 피도물 표면에 대한 부착에 관계되는 현상이다[19].

2.6 자동차 도막의 구성

Table 2. Automobile Coating System

Composition		Thickness
Topcoat	Clear	35 ~ 40 μm
	Base	15 ~ 30 μm
Basecoat		30 ~ 35 μm
Primer		20 ~ 25 μm
Chemical conversion coating		3 ~ 5 μm
Steel substrate		

2.6.1 전처리 이론

도장 피도물의 도막 물성을 좌우하는 주요 인자는 도료와 전처리 상태로 두 인자의 적절한 적용으로 최종 피도물의 물성을 극대화 할 수 있다.

전처리 상태에 따라 도료의 도막 특성이 좌우되는 경향이 많아, 전처리 관리는 매우 중요하다. 이러한 전처리는 소재 및 도장 방법 및 도료의 특성을 고려하여, 최적의 전처리 약품과 처리방법을 적용함으로써 고품질 도막을 확보 할 수 있다.

전착도장에서 전처리는 탈지구간, 수세구간, 피막 구간으로 나누어 진다. 전처리의 궁극적 목적은 양질의 인산염 피막을 형성시켜 최종적으로 부착성 및 내식성, 외관 품질과 같은 고품질의 도막 물성을 갖도록 하기 위함이다[20].

2.6.1.1 탈지

소재의 가공 및 성형 등의 생산 공정 과정에서 소재 표면에 유분 및 기타 이물질 등에 오염된다. 이러한 오염물들은 소재와 도막 간 부착력 저하에 가장 큰 영향을 미치는 인자으로써 필수적으로 제거 되어야 한다. 또한 양질의 인산염 피막입자를 얻기 위해 탈지는 전처리 공정 중 매우 중요한 부분이다.

전착도장 라인에서 통상적으로 알칼리 탈지제를 널리 적용하고 있다. 특히 고도의 세정 효과를 위하여 초음파 세정 장치를 적용하여 알칼리 탈지제와 병행하기도 한다.

알칼리탈지의 화학적 반응은 비누화 반응(Saponification)과 계면활성제의 유화, 분산, 습윤, 침투의 화학반응에 의하여 탈지가 이루어진다.

2.6.1.2 수세구간

전처리 수세구간은 탈지 후 수세구간과 화성피막 후 수세 공정으로 세분화 된다.

탈지용액의 경우 유분 등의 오염물이 상존하고 있고, 강알칼리 용액의 후 공정 오염을 방지하기 위해 수세처리를 실시한다. 탈지용액을 소재 표면에서 완전 제거함으로써 후 공정의 오염과 양질의 인산염 피막을 얻을 수 있다.

수세수는 근본적으로 연수를 사용하여야 한다. 간혹 Ca, Mg 등이 다량으로 함유된 경수를 전처리 수세로 사용하는 경우 비가역적 비누화 반응으로 금속 비누를 형성하여 피막불량 및 도막 부착성 불량을 유발하는 등의 물성을 저하시킨다. 또한 Scale 형성을 촉진하고, 알칼리 탈지제의 소모량이 증가되는 요인으로 작용함으로 전처리에 적용되는 용수의 수질은 연수를 적용하는 것이 바람직하다.

2.6.1.3 표면조정

표면조정은 인산아연처리에서의 결정체를 치밀하게 하고, 부착량을 적당한 범위로 조절하는 역할을 한다. 또한 인산아연 처리액의 작용이 잘 미치지 않는 부위의 처리 상태를 개선하기 위해 소지를 조정하는 의미가 있다.

탈지 및 수세공정을 거친 피도물의 소재 표면은 산소와 반응에 의하여 산화되어 표면은 구조상 활성점을 거의 잃게 된다. 이렇게 불활성화 된 소재 표면은 유리 인산이 소재 표면의 Etching을 저해한다. 따라서 인산

염 피막의 최초 반응인 소재 Etching 반응을 인위적으로 유도하기 위해 표면조정 용액을 불활성 표면에 도포하여 금속 표면에 자유에너지를 부여하고 활성점의 수를 증가시킬 필요가 있다. 활성점의 수가 많아지게 되면 자유 에너지의 증가로 화성피막을 처리 할 때 결정의 핵 수가 증가하게 되어 미세하고 조밀한 결정성 피막이 형성된다.

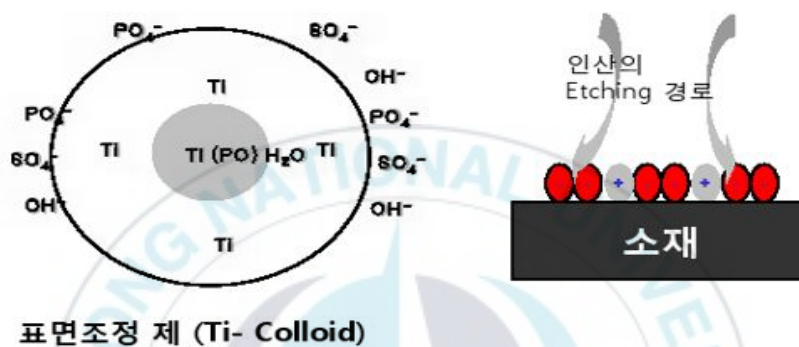


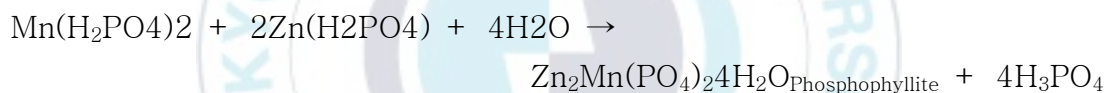
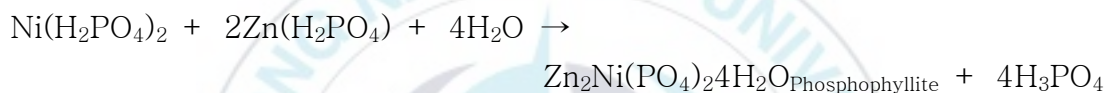
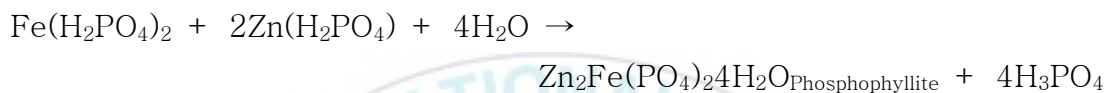
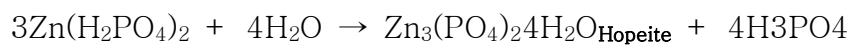
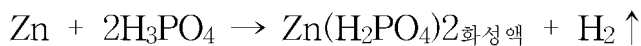
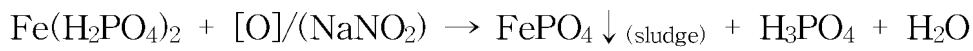
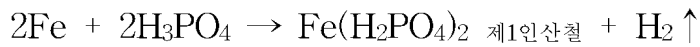
Fig. 6. Schematic of surfacer modifiers

2.6.1.4 화성피막(인산아연 피막)

인산아연피막처리는 금속표면을 화학적으로 처리하여 고착성과 안정성이 높은 화합물 층(Layer)을 표면에 형성시키는 것을 말하며, 이 공정을 ‘인산염피막(Phosphating)’이라고 한다.

일반적으로 자동차 부품도장의 화성피막은 인산 아연계 피막제를 널리 적용하고 있으며, 화성피막 입자 성분은 통상 Phosphophyllite계 피막입자 $[Zn_2ME(PO_2)_4]$ 와 Hopeite 피막입자 $[Zn_3(PO_2)_4]$ 가 형성되며 Hopeite 피막입자 보다 Phosphophyllite계 피막입자가 내수 밀착성 및 내식성이 우수

하여 현재는 Zn 외 Mn, Ni 등과 같은 보조 금속을 인위적으로 첨가한 Tri cationic 피막제를 널리 사용한다. 인산염 피막 반응은 다음과 같다.



2.6.1.5 수세 및 순수세 구간

화성피막 구간을 거친 피도물은 수세구간을 다시 거치면서 표면에 잔존하는 화성피막 슬러지 및 화성피막 용액을 제거함으로써 도막의 부착력을 향상시키고 다음 공정의 오염을 예방한다.

화성피막 이후 수세공정이 불량한 경우 피막의 전기전도성의 차이로 인하여 불균일한 도막을 형성함으로써 줄무늬 등의 도막 외관 불량이 발생하고, 또한 피막의 오염으로 인하여 도막의 내식성 저하를 유발한다. 화성피막 구간 이후 수세 구간에는 항상 순수세를 적용하여 피막의 청정도를 향상시킴으로 도막의 내식성 및 전착 도막의 부착성을 향상시킬 수 있다.

다.

2.6.2 하도(전착도장)

1970년대부터 cation 전착도료를 이용한 전착도장이 하도로 적용되고 있다. 전착도장은 하전된 도료가 금속 소재의 표면으로 이동하여 석출됨으로써 금속표면에 수불용성 도막을 형성시키는 방법이다. 이는 차체를 전착 도장조에 침지하고 전기적 반응으로 도막을 형성시키는 방법으로 다른 적용 방법에 비해 도료의 손실이 거의 없고, 접합이나 굴곡으로 복잡한 형상을 가져 스프레이로 도장하기 힘든 부분까지 균일한 도막두께를 형성할 수 있는 장점을 가지고 있다. 전착도장으로 적용된 하도는 소재의 부식을 방지하여 내구성을 부여하고 부착력을 높인다. 박막으로도 뛰어난 방청성을 가지며, 자동화 방식으로 생산성을 향상 시킨다. 또한 카티온 전착도장 시에는 인산아연 처리 피막의 용출이 어렵고, 수지 구조 중의 염기성에 의한 부식반응의 억제 효과와 에폭시 수지의 내알칼리성에 따른 부착력 유지효과 등의 이유로 뛰어난 방청성을 발휘한다는 장점이 있어 에폭시 수지를 베이스로 하는 전착도료가 많이 쓰이고 있다. 또한 전착도장으로 이루어진 도막은 편홀과 흐름이 없는 평활한 도막을 얻을 수 있고, 또한 물을 용제로 사용하기 때문에 작업 환경도 친환경적이라는 장점이 있다. 최근에는 원가 절감과 생산성 향상을 위해 기존의 소부건조 온도보다 낮은 저온 건조형으로 바뀌고 있다.

Ⅲ. 실험방법

3.1 시험편 제작

시험편은 10×70mm 크기, 1.0t 냉연강판(Cold Rolled Carbon Steel)과 전기아연도금강판을 사용하였다. 탈지, 수세, 표면조정, 인산아연피막, 수세와 같은 순서로 전처리를 하고, 냉연강판의 경우에는 air spray를 사용하여 무기징크 프라이머를 도장한 후에 각각의 시험편에 전착도장을 실시하였다. 시험편 도막의 구성은 (Fig. 7.)과 같다.



Fig. 7. Schematic of coating system

3.1.1 전처리(화성 피막)

화성피막 형성을 위해 PPG의 전처리제를 사용하였다. 시편 표면의 이물질을 wiping 으로 제거하고 50 ℃ 탈지액에서 120 초간 하여 탈지처리 하였으며, 표면조정 후 인산 아연계 피막을 형성시켰다. 마지막으로 수세과정을 거친 후 건조하여 피막을 완성 하였다. 모든 전처리 과정에서는 시편의 swing이 필요하다.

Table 3. Experimental condition of phosphate coating

	Temperature	Process Time	Note
Degreasing	50 °C	120sec	Specimen swing
Surface preparation	Room temperature	60sec	Specimen swing
Chemical conversion coating	42 °C	120sec	Total acid : 18~23 Free acid : 0.7~0.9 Promotion : 2.5~3 Specimen swing

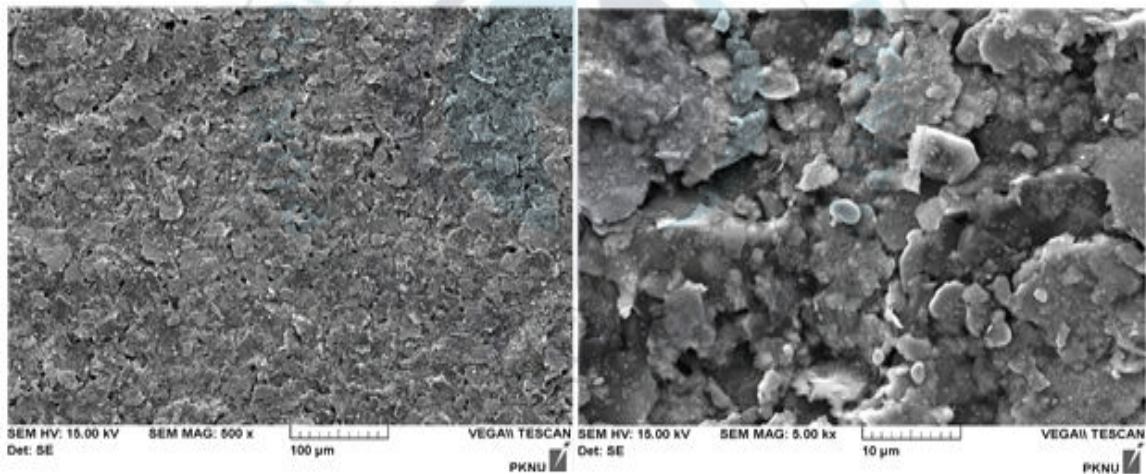


Fig. 8. SEM Image of the surface CR steel with zinc phosphate layer

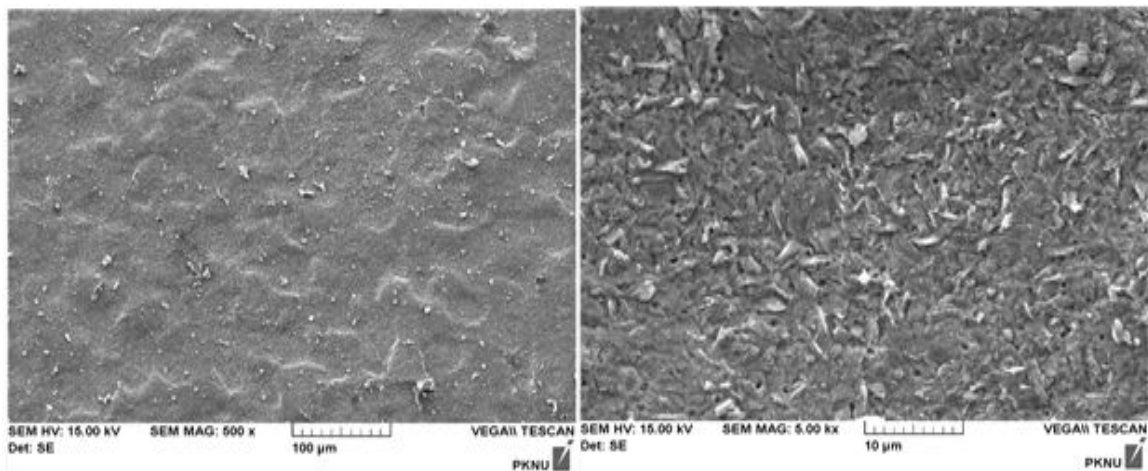


Fig. 9. SEM Image of the surface galvanized steel with zinc phosphate layer

3.1.2 무기징크 프라이머 도장

화성피막 처리를 마친 냉연강판에 Air spray를 이용하여 Magni 社의 무기징크 프라이머를 도장하였다. 도막두께는 아연도금강판의 도금 두께와 같은 $20 \pm 5 \mu\text{m}$ 이며(Fig. 10.), 상온에서 자연건조로 경화시켰다.

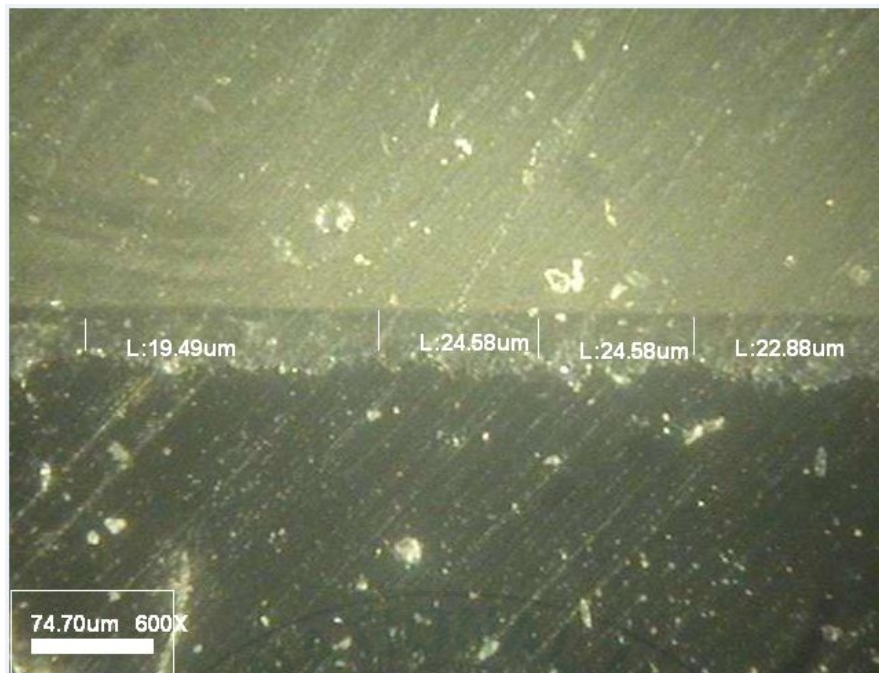


Fig. 10 Optical microscope image of galvanized steel zinc thickness

Table 4. Specimens preparation

Inorganic zinc-rich primer	
Substrate	100 × 70mm(1.0t) CR
Pre-treatment	Phosphate coating
Coating method	Air spray
Thickness	20 ± 5 μm
Curing condition	4 days at room temperature

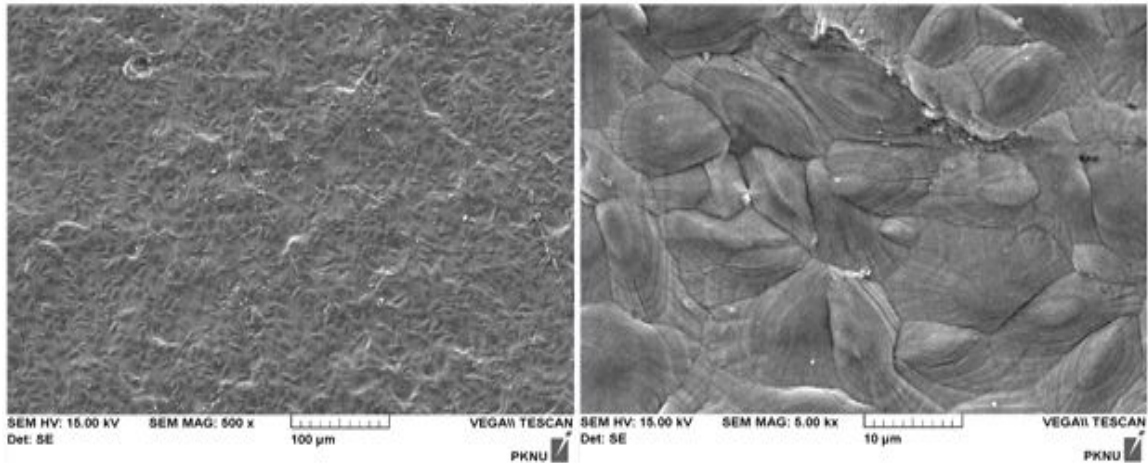


Fig. 11 SEM Image of the surface inorganic zinc rich primer coating

3.1.3 전착도장

화성피막 처리를 마친 냉연강판, 아연도금강판 및 무기징크 프라이머가 도장된 시편에 전착도장을 실시하였다. 전착도장의 도막두께는 $25\ \mu\text{m}$ 를 유지하도록 조절하고, 도장을 할 시편을 전극과 연결하고 준비한 전착조에 침지한다. 전착도장의 조건은 다음과 같다.(Table 5.)

Table 5. Electrodeposition coating condition

Section	Applied voltage (V)	Current time (sec)	DFT (μm)
CR steel	270	80	25 ± 3
Galvanized steel	210	80	
Inorganic zinc rich primer	250	80	

전착조에서 꺼내어 수세하고 setting time을 둔 다음 160 ℃에서 17분간 가열 건조를 통해 하도를 완성하였다.

3.2 도막의 부착력 측정

도막의 내식성을 형성하는 3가지 요소 중 하나인 도막과 소지사이의 부착력을 측정하였다. 시험방법에는 ASTM D 4541에 따라 Dolly를 부착하여 pull-off를 통해 측정하는 방법과 ASTM D 3359를 따라 도막을 칼로 cross cut 한 후 그 위에 테이프를 붙였다고 떼어냄으로써 금속 표면에 대한 도막 및 도료 층간의 부착력을 측정하는 방법이 있다.

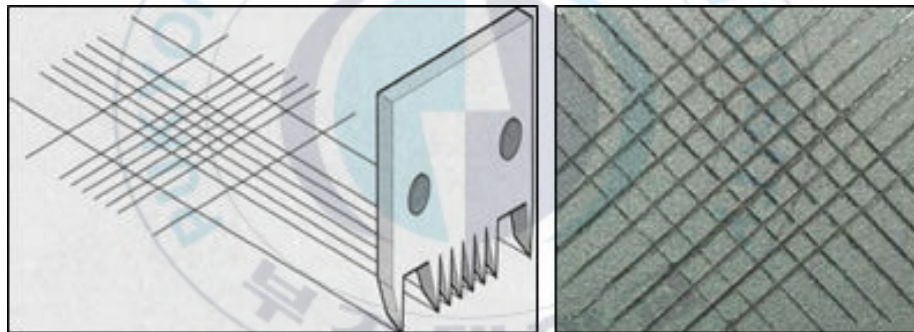


Fig. 12. Cross cut test

도막의 두께가 250 μm 이하 일 경우 ASTM D 4541에 준하여 Dolly Pull off 시험을 할 경우 접착제와 Dolly 사이에서 탈락이 일어나는 bond failure가 일어나 정확한 부착력 값을 측정하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 ASTM D 3359에 준하여 cross cut을 한 후 tape test를 통해 부착력을 측정하였다.

3.3 내치핑성 시험

차량 주행 중 도막에 부딪히는 작은 돌, 용설암, 모래 등에 의한 도막 손상 정도를 측정하기 위한 시험이다. 내치핑성 시험은 공시품에서 절취한 시험편을 시험용 비석기(GRAVELOMETER : SAE J 400 규격품)에 의해 MS 652-03:2010의 규격에 따라 실시한다. 단, 내한 시험시 시험 전에 최소한 3시간 동안 냉각기(-40°C)에 보관 후 시험한다. 시험 후 AIR BLOW로 표면의 먼지를 제거 하고 셀로판 점착 테이프로 도막에 남아 있는 박리된 도막 등의 이물질을 제거하여 MS 652-14 규격에 따라 화상 분석을 실시한다. 시험 조건은 Table 6.과 같다.

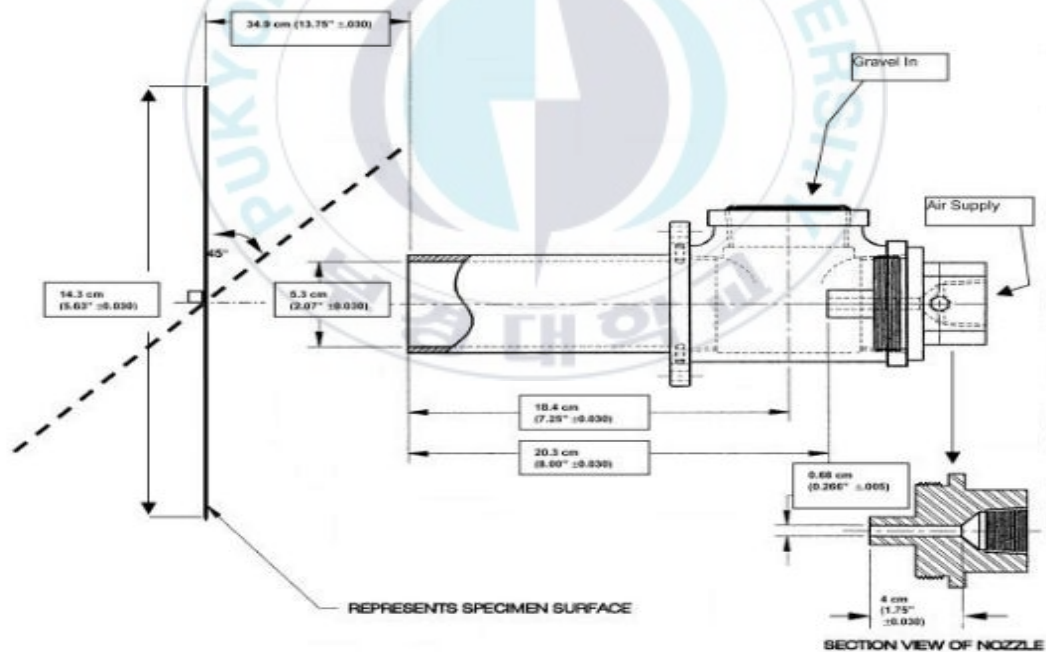


Fig. 13. Test apparatus of chipping resistance test

Table 6. Chip resistance test condition

Chipping resistance test condition	
Shooting Distance	100 mm
Shooting Angle	45 °
Shooting Pressure	4 kgf
Test Temperature	Room temperature (23 °C), -40 °C
Gravel	50g (JIS Crushed gravel No 7 stone, 2.5 ~ 5 mm 350 ~ 400 stone, It can be reused up to 8 times)

3.4 도막의 내식성 평가

3.4.1 개방회로 전위(OCP) 측정

개방회로 전위(Open Circuit Potential, OCP)는 전기화학적 부식거동을 측정함으로써 시편의 성능과 장기적인 방식 수명을 정량화할 수 있는 방법이다. 금속에 전류를 가하지 않고 금속의 전위값 측정이 가능하며 순간 부식전위를 측정할 수 있다.

아연도금강판과 무기징크 프라이머 도막의 부식거동을 정량화하기 위해 전기화학적인 방법으로 OCP를 측정하였으며, Bio-Logic SAS 社의 VSP-300 장비를 사용하였다. 측정조건은 Table 7.과 같으며 0.5 M NaCl 전해용액에 침지하고 3일마다 측정하여 특성변화를 관찰하였다.

Table 7. Measurement conditions(OCP)

Open Circuit Potential measurement(OCP)	
Rest time	1 hr
Limit dER/dt	1.0 mV/h
E range	-2.50 V ~ 2.50 V
dtR	1point / 5s
elecrolYTE	0.5M-NaCl
Reference electrode	SCE
Counter electrode	Graphite
Electrode surface area	13.9 cm ²



Fig. 14 Photograph of multi-potentiostat

3.4.2 염수분무시험(Salt Spray Test, SST)

도장된 도막의 내식성 평가를 위한 시험으로 염수분무시험을 진행 하였다. 염수분무시험은 ASTM B 117(Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus)에 준하여 900시간 동안 진행하였으며, 시험에 사용하는 salt fog용액은 0.5 M NaCl용액이며 chamber내 온도는 35 ℃로 유지한다.

본 연구에서는 100시간 간격으로 시편을 꺼낸 후, X-cut면을 중심으로 부식이 진행되는 정도를 분석하고 개방회로 전위를 측정하여 도막의 부식 거동을 관찰하였다. OCP 측정 조건은 Table 7.과 같고, 사용한 염수분무 시험기는 Visiontec21 社, VT-ST 200-1 이다.



Fig. 15 Salt spray test chamber

3.4.3 복합부식시험(Cyclic Corrosion Test, CCT)

복합부식시험(Cyclic Corrosion Test, CCT)은 자동차산업에서 1980년대
에서부터 비롯된 대표적인 환경시험 중에 하나이다. 하나의 차량이 주행
을 하면서 자연스럽게 마주할 수 있으면서 자주 반복되는 온도 및 습도의
변화와 염수분무 등의 여러가지 타입의 조건들을 노출시킴으로써 내부식
성을 평가한다.

준비된 시편은 복합부식시험(현대자동차 복합부식 시험방법 CCT-B
Type) Fig. 16.에 나타난 조건에 따라 35Cycle 동안 진행하였고, 개방회로
전위를 측정하여 도막의 부식거동을 살펴보았다. OCP 측정 조건은 Table
7.과 같다.

Table 8. Cyclic corrosion test cycle

종 류	1 Cycle 조건
CCT-B	염수분무(35°C,95%RH) 5hr → 강제건조(70°C,30%RH) 2hr → 습윤(50°C,95%RH) 2hr → 강제건조(60°C,30%RH) 2hr

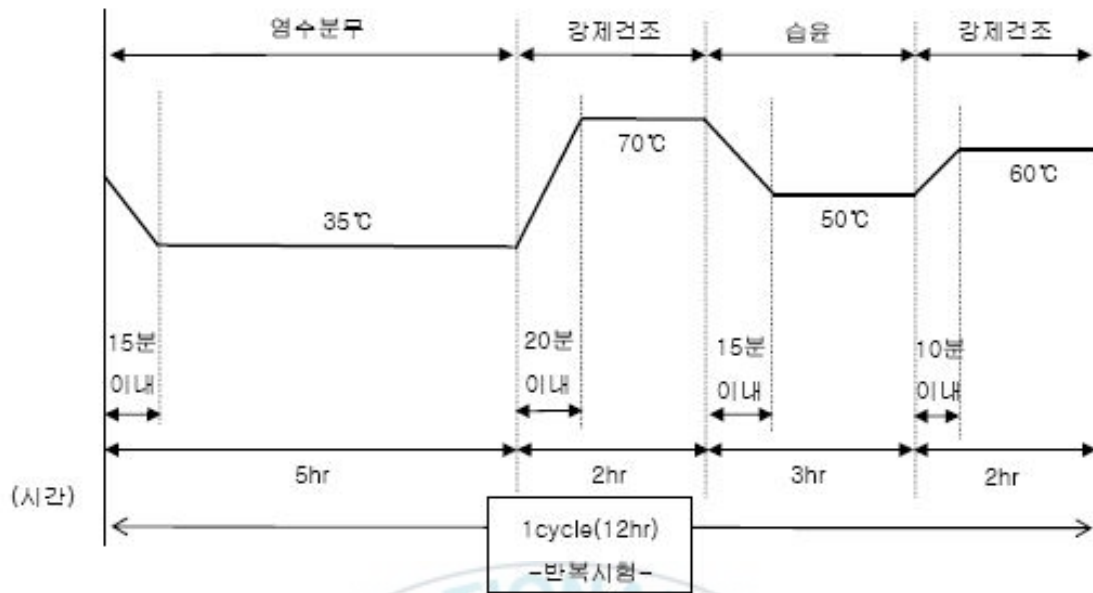


Fig. 16. Cyclic corrosion test cycle graph

3.4.4. 염수 침지시험 (Immersion Test)

ASTM D 870(Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion)에 준하여 도장된 시험편을 40 °C의 3~5% NaCl용액에 침지하는 시험을 진행하였다. 침지시험은 도막의 방식 성능을 평가하는데 보편적으로 이용되는 시험법으로 용액으로 40 °C의 NaCl 용액을 사용하면 수분과 이온들이 침투하여 도막의 노화가 진행되고, 내부응력이 증가하여 결함이 발생하게 된다. 본 연구에서는 800 시간 동안 침지시험을 진행하였고, 개방회로 전위를 측정하여 도막의 부식거동을 관찰하였다. OCP 측정 조건은 Table 7.과 같다.

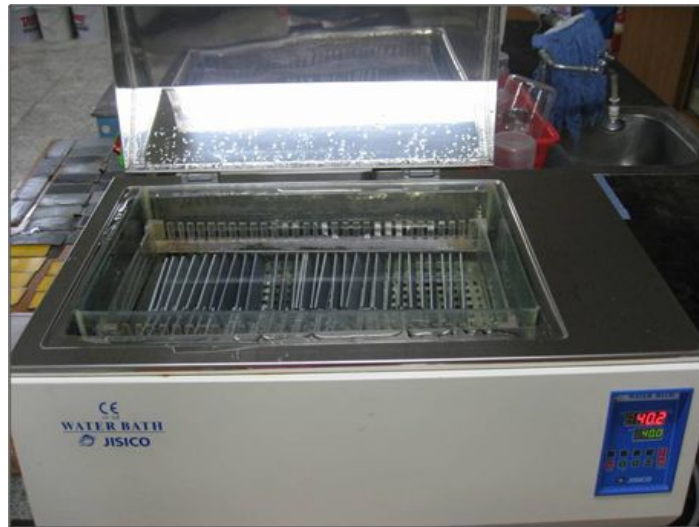
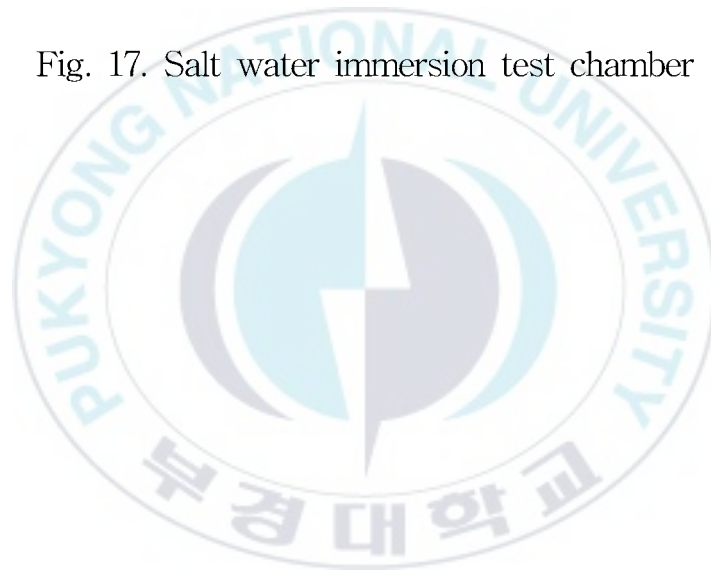


Fig. 17. Salt water immersion test chamber



IV. 실험 결과

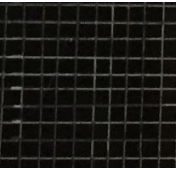
4.1 도막의 부착력 평가

도막과 소지간의 적절한 부착력은 물이 침투하였을 때 도막의 박리를 방지하여 소지를 보호하는데 필요한 중요한 요소이다.

본 연구에서 적용한 도막 두께는 $25 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 박막이므로 ASTM D 3359의 cross cut 시험을 통해 부착력을 측정하였다.

냉연강판과 아연도금강판 위의 전착도막은 cross cut 후 격자무늬의 박리 면적이 5% 이하로 4B, 무기징크 프라이머와 하도용 전착도료의 부착성은 박리면적이 5~15% 이하로 3B의 결과가 나타났다. 격자무늬 박리면적을 통해 냉연강판이나 아연도금강판에 비해 무기징크 프라이머가 하도용 전착도료와의 부착성능이 떨어지는 것을 확인하였다.

Table 9. Results of cross cut adhesion test

	소지면	결과
냉연강판		4B
아연도금 강판		4B
무기징크 프라이머		3B

4.2 도막의 내치핑성 평가

자동차 주행 중에 작 차량 주행 중 도막에 부딪히는 작은 돌, 용설암, 모래 등에 의한 도막 손상정도를 측정하기 위한 시험으로 작은 입자가 속도를 가지고 충격을 가했을 때, 도막에 발생하는 결함을 모사한 시험이다. 내치핑성 시험 결과는 냉연강판, 아연도금강판, 무기징크 프라이머 순으로 나타났다. 냉연강판에서의 박리면적은 평균 0.575mm, 아연도금강판은 평균 0.793mm, 무기징크 프라이머는 평균 2.294mm의 결과가 나타났다.(Fig. 18.)

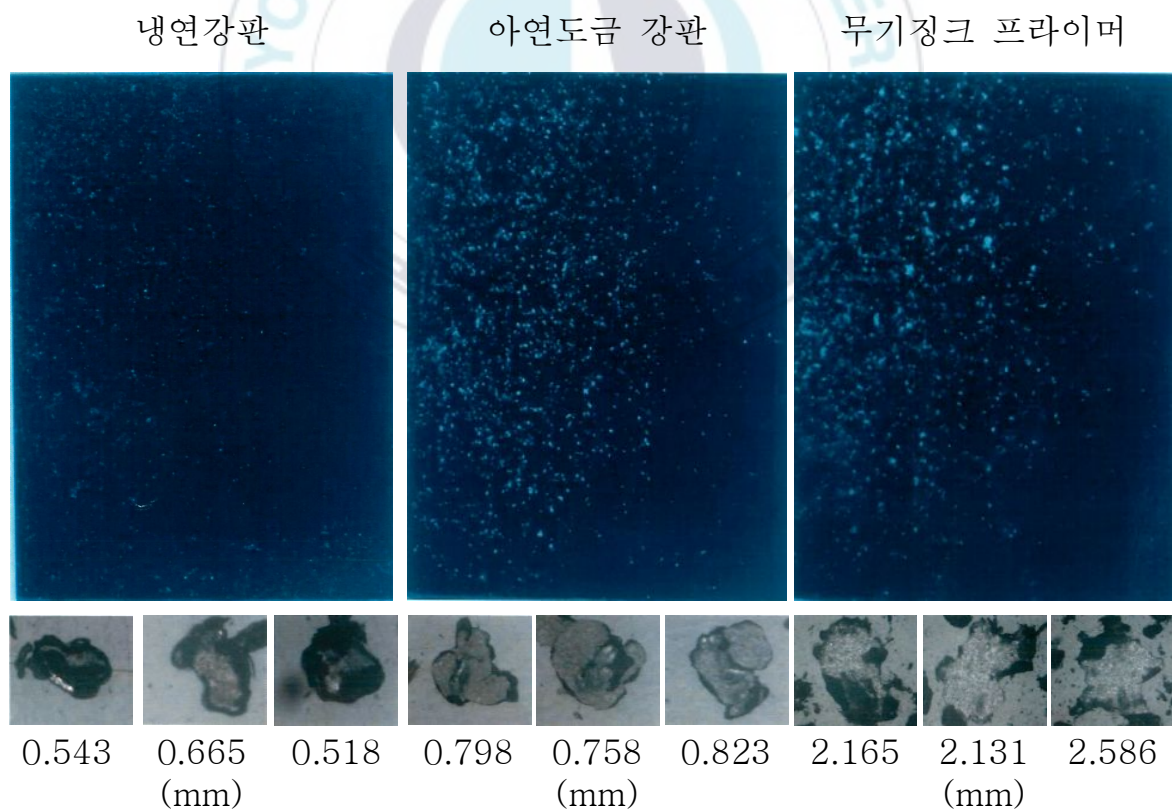


Fig. 18. Results of chip resistance test

4.3 도막의 내식성 평가

4.3.1 무기징크 도료와 아연도금의 개방회로전위 변화

아연도금강판과 무기징크 프라이머 도막의 부식 전위를 침지시간 경과에 따라 관찰하였다. 침지 초기의 전위값은 $-1.05\text{ V} \sim -1.00\text{ V}$ 으로 이는 갈바닉 계열에서 아연이 가지는 전위값이며, $-0.60\text{ V} \sim -0.66\text{ V}$ 값은 갈바닉 계열에서의 bare steel의 값이다. 시간이 경과 할수록 아연의 산화로 전위값이 positive 한 쪽으로 변화해 가는데 이는 아연안료가 희생양극으로 작용하여 철 소지를 음극보호 하는 것을 의미한다.

아연도금강판의 경우 무기징크 프라이머에 비해 bare steel의 전위값에 빠르게 도달하고, 침지 일주일 이내에 적청이 발생하였다. 반면 무기징크 프라이머 도막의 경우 아연안료의 희생양극 역할로 인해서 아연의 산화물인 백청(white rust)이 생성되었고, 침지 24일 이후에 점녹이 형성되었다.

따라서 아연도금강판에 비해 무기징크 프라이머의 도막이 음극방식 효과의 시간을 길게 유지하는 것을 알 수 있다.

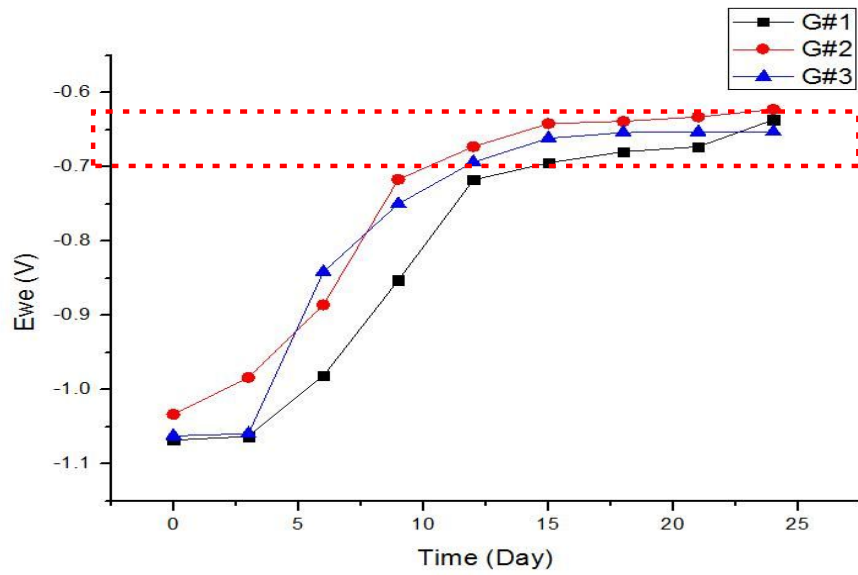


Fig. 19. Evaluation of the electrode potential with immersion time for the coating with galvanized steel

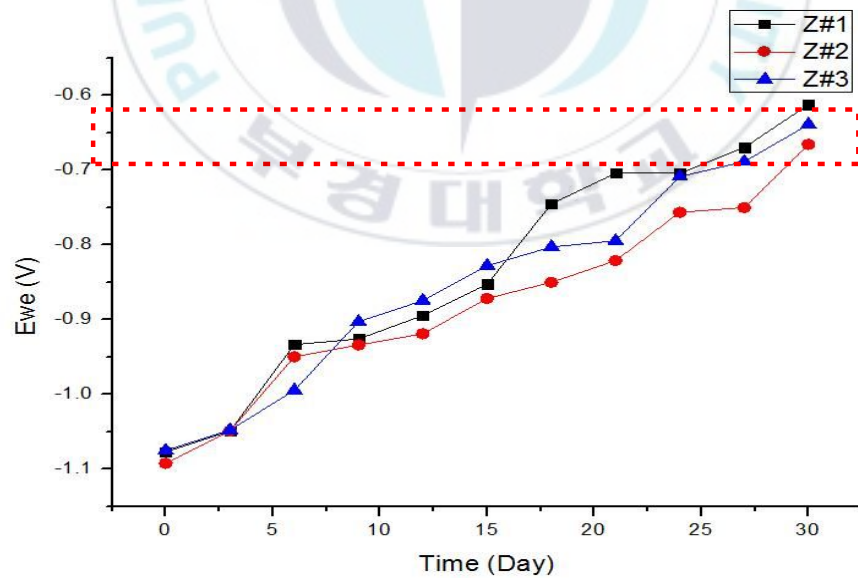


Fig. 20. Evaluation of the electrode potential with immersion time for the coating with inorganic zinc-rich primer

4.3.2 염수분무 시험(SST)에 따른 도막의 내식성

4.3.2.1 X-CUT 시험 결과

가속노화시험인 염수분무 시험을 통해 X-cut면을 중심으로 부식이 진행되는 정도를 육안으로 관찰하여 도막의 방식성능을 평가하였다.

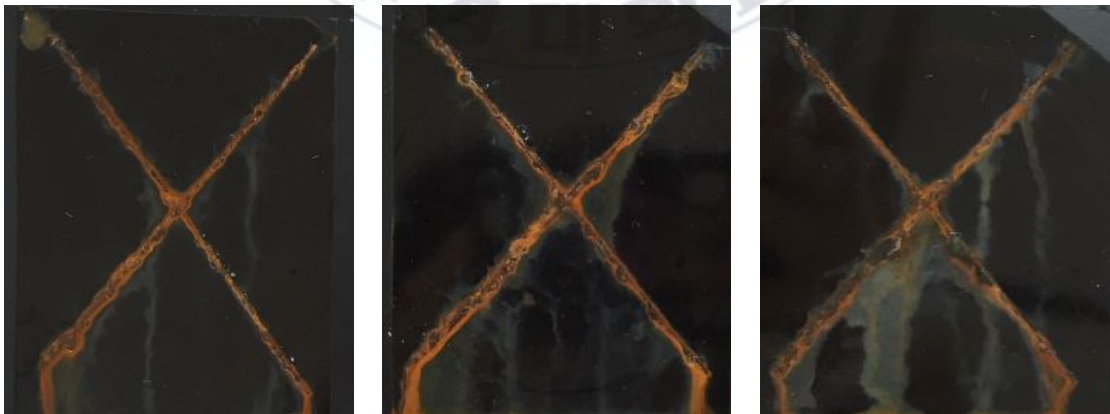
Fig. 21.은 냉연강판에 화성처리 후 전착 도장을 한 시험편으로 염수분무 6일 경과 이내에 적청이 발생하였다. 시간이 지남에 따라 녹 퍼짐성이 보이며 blistering과 같은 결함이 나타났다. Fig. 22.와 Fig. 23.에 나타난 시험편은 각각 아연도금강판과 냉연강판에 무기징크 프라이머를 도장한 후 전착 도장을 한 시험편으로 아연의 희생양극 역할로 인한 아연의 산화물인 백청(white rust)이 생성 되고, 녹 발생 후에도 냉연강판에 비해 녹 퍼짐성이 적은 것을 관찰 수 있는데 이는 아연이 방청 안료로서 희생양극의 역할을 하여 방식성능을 가지는 것이다. 하지만 아연도금강판의 경우 시간이 지남에 따라 X-CUT면을 중심으로 무기징크 프라이머에 비해 비교적 많은 blistering이 발생하는 것을 관찰하였다.



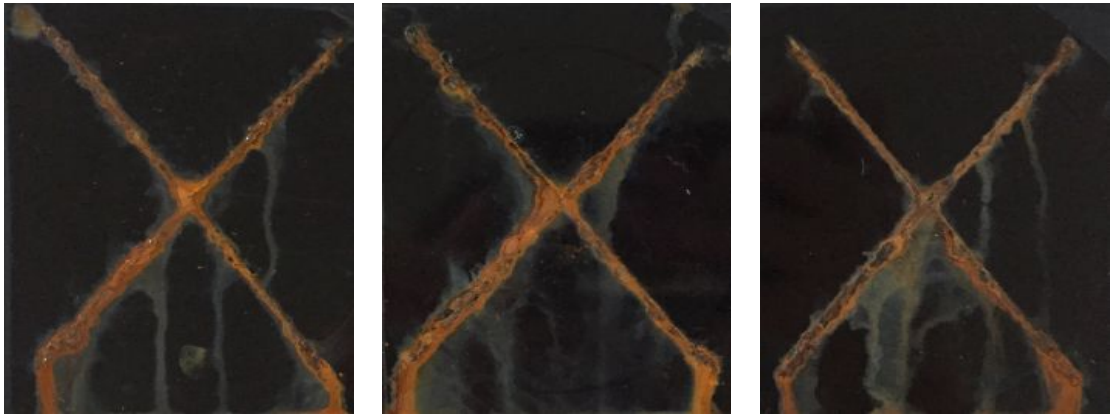
(a) Initial



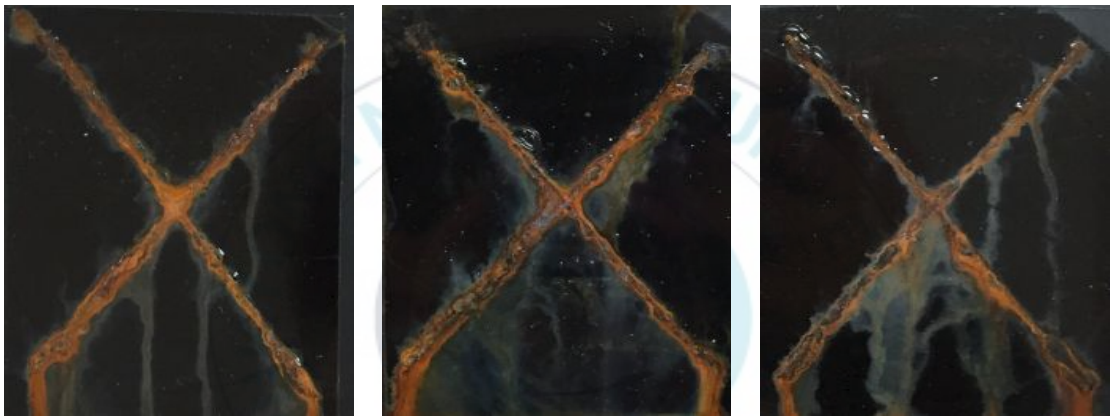
(b) After 6 days



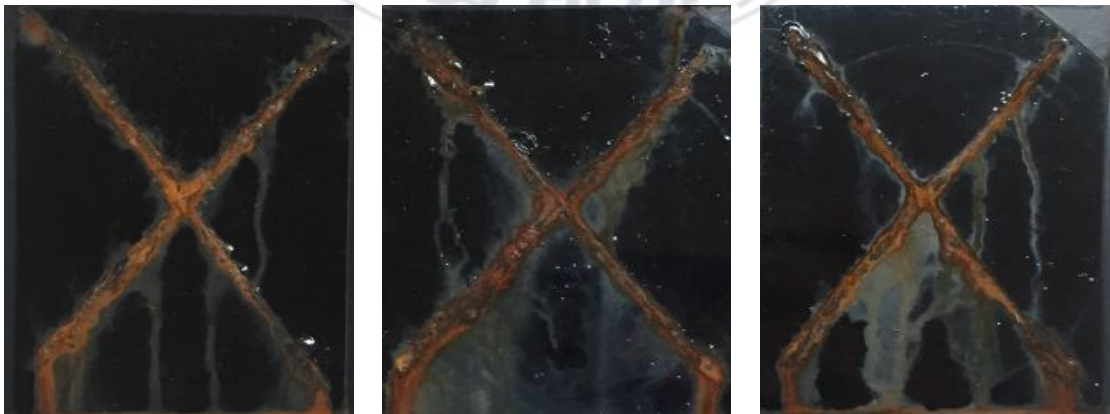
(c) After 12 days



(d) After 18 days



(e) After 24 days



(f) After 30 days

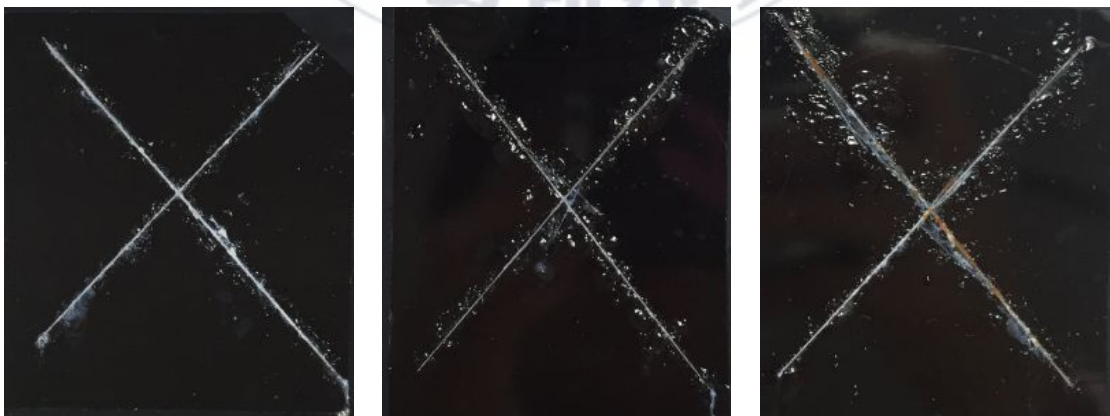
Fig. 21. Results of salt spray test of coating with steel surface



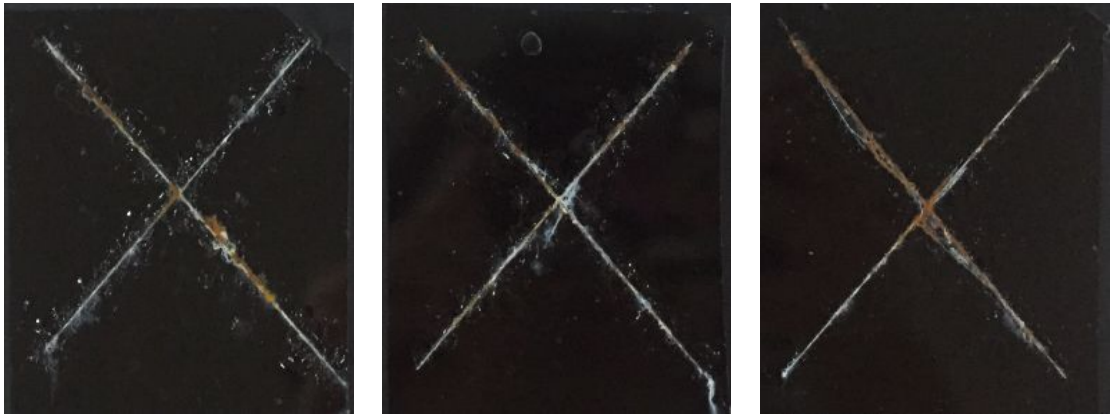
(a) Initial



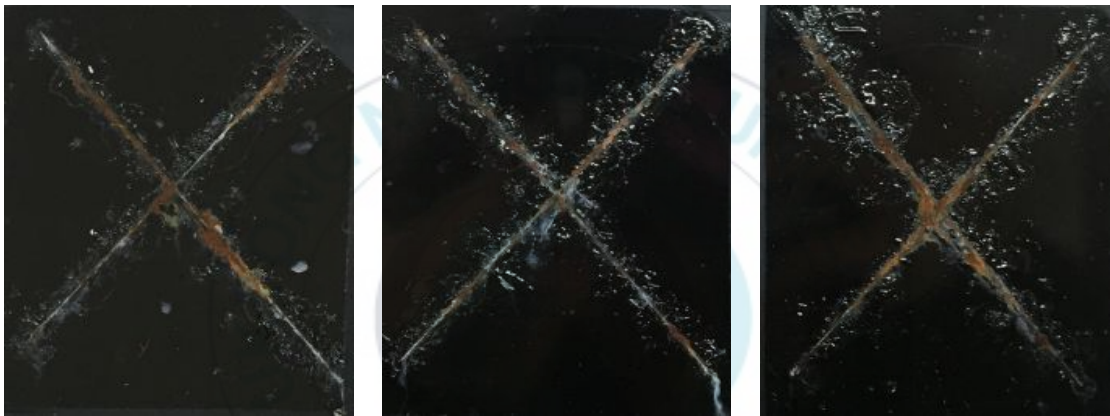
(b) After 6 days



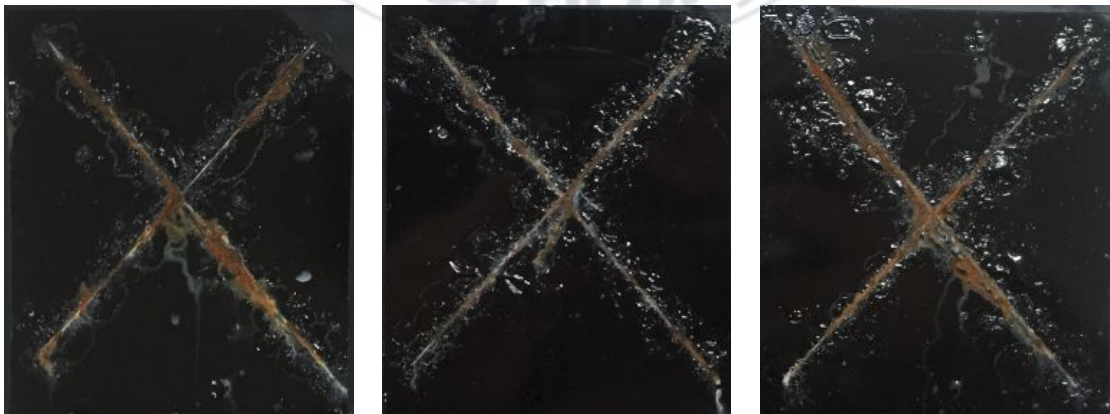
(c) After 12 days



(d) After 18 days



(e) After 24 days

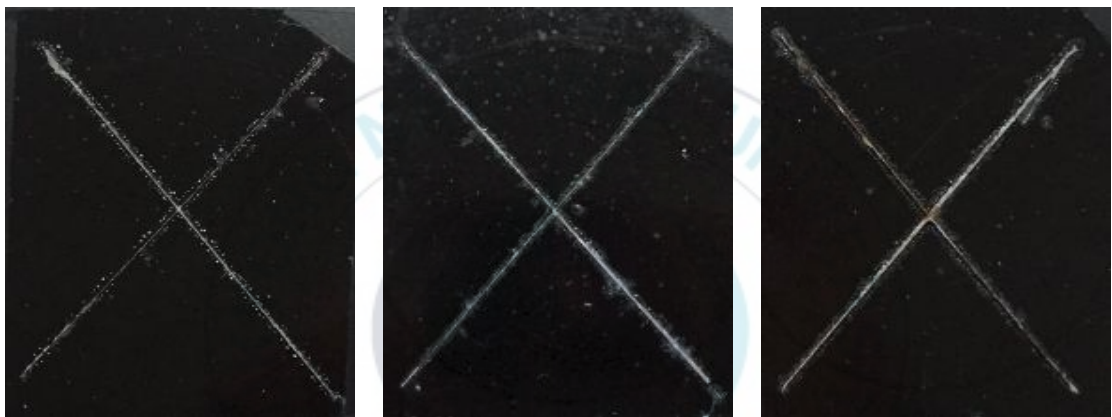


(f) After 30 days

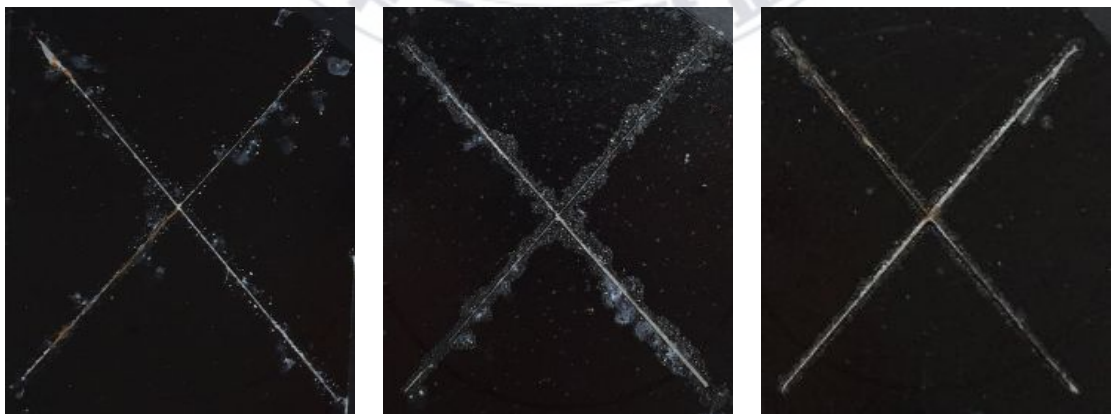
Fig. 22. Results of salt spray test of coating with galvanized steel surface



(a) Initial



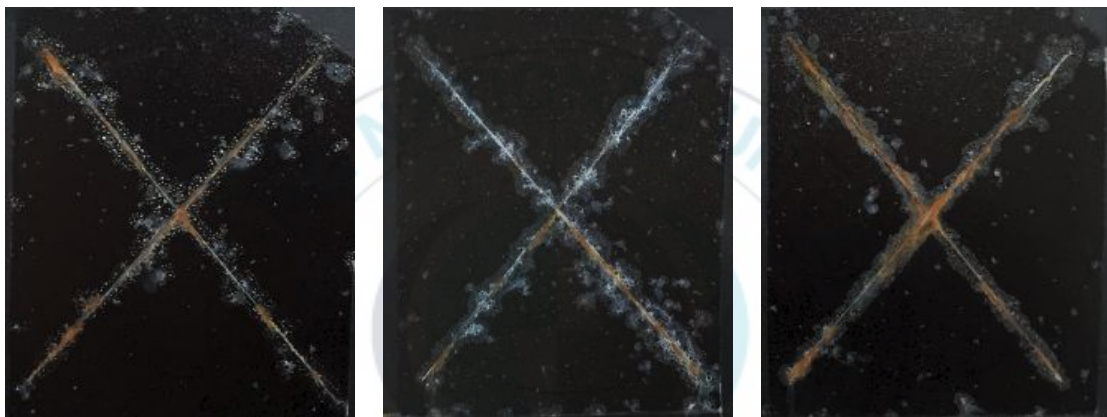
(b) After 6 days



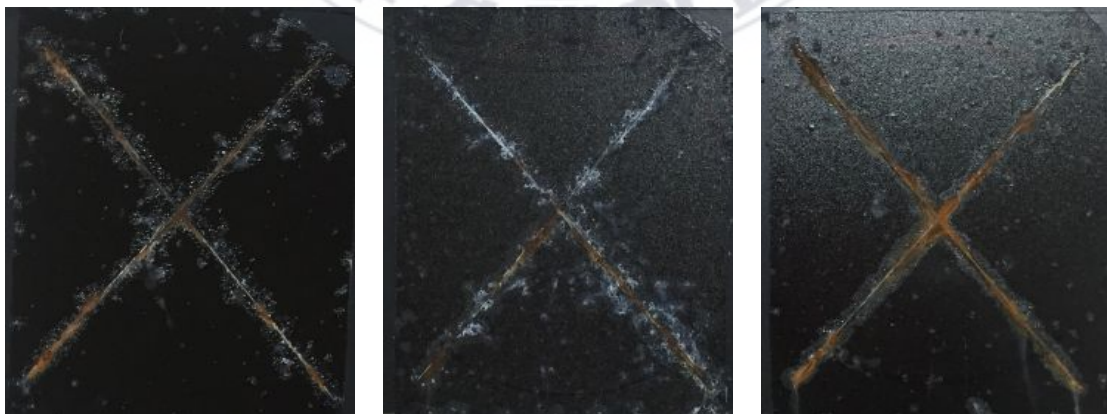
(c) After 12 days



(d) After 18 days



(e) After 24 days



(f) After 30 days

Fig. 23. Results of salt spray test of coating with inorganic zinc-rich primer surface

4.3.2.2 도막의 개방회로전위(OCP) 변화

Fig. 24. 와 Fig. 25.는 염수분무시험을 900시간 진행하여 시간이 경과함에 따른 아연도금강판과 무기징크 프라이머 도막의 부식전위 변화를 나타낸 결과이다. 해당 시험 범위 내 모든 시편은 시험시간이 경과 할수록 아연이 희생양극으로 작용하여 전위값이 positive 한 쪽으로 변화해가는 경향을 나타내었다.

아연도금강판의 경우 음극방식 효과는 염수분무시험 800시간 동안 유지되었고, 800시간 이후에는 해수침지에서의 bare steel의 전위값인 $-0.60\text{ V} \sim -0.66\text{ V}$ 로 변화해 가는 것을 알 수 있다. 반면 무기징크 프라이머의 경우에는 아연안료에 의한 음극방식 효과 시간이 염수분무시험 900시간 동안 유지되었다.

따라서 아연도금강판에 비해서 무기징크 프라이머가 적용된 도막에서 음극방식 효과의 시간이 길게 유지되는 것을 알 수 있다.

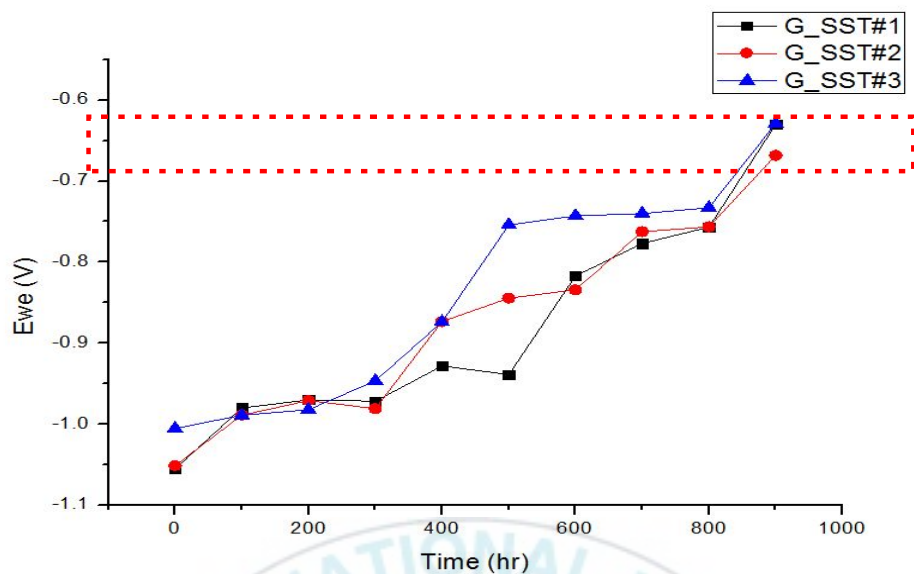


Fig. 24. Evaluation of the electrode potential with Salt spray test time for the coating with galvanized steel

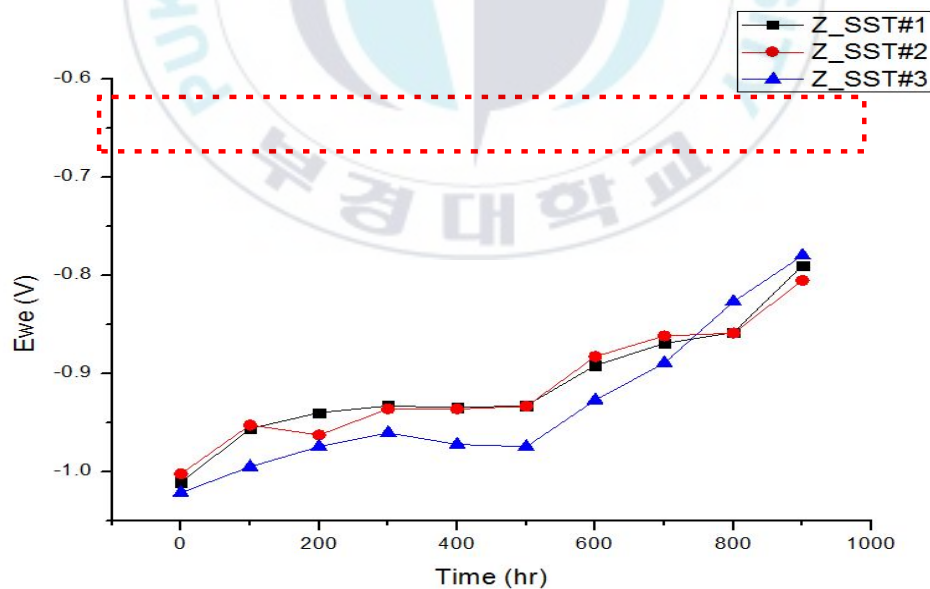


Fig. 25. Evaluation of the electrode potential with Salt spray test time for the coating with inorganic zinc-rich primer

4.4.3 염수침지시험에 따른 도막의 OCP 변화

Fig. 26, 와 Fig. 27.는 염수침지시험을 800시간 진행하여 시간이 경과함에 따른 아연도금강판과 무기징크 프라이머 도막의 부식전위 변화를 나타낸 결과이다. 염수분무시험과 마찬가지로 해당 시험 범위 내 모든 시편은 시험시간이 경과 할수록 아연이 희생양극으로 작용하여 전위값이 positive 한 쪽으로 변화해가는 경향을 나타내었다.

아연도금강판의 음극방식 효과는 염수침지시험 700시간 동안 유지되었고, 700시간 이후에는 해수침지에서의 bare steel의 전위값($-0.60\text{ V} \sim -0.66\text{ V}$)으로 변화해 가는 것을 알 수 있다. 무기징크 프라이머의 경우에도 아연도금강판과 비슷한 경향을 보이고 있다.

아연도금강판과 무기징크 프라이머는 음극방식 효과의 시간이 비슷하게 나타났고, 아연도금강판의 경우 시간이 지남에 따라 blistering과 같은 도막 결함이 발생하였다.

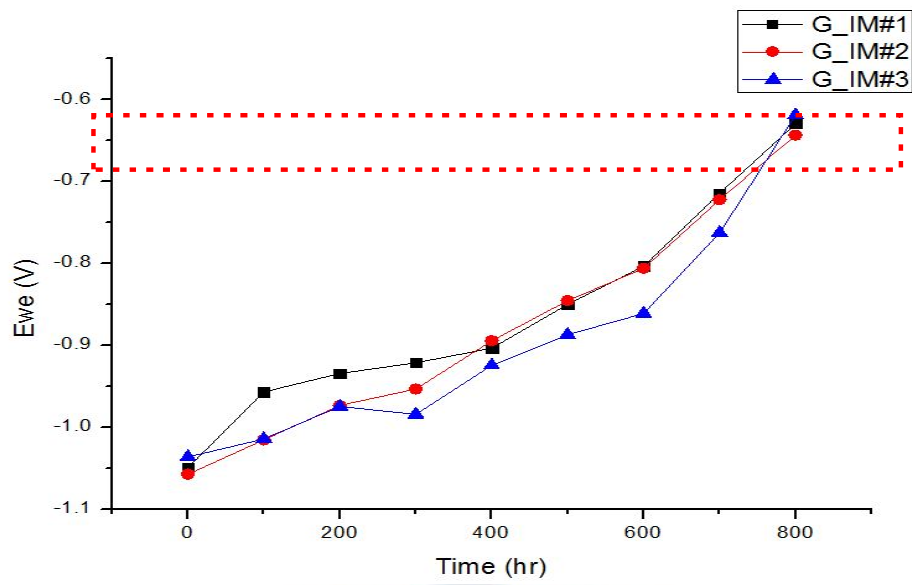


Fig. 26. Evaluation of the electrode potential with Salt immersion time for the coating with galvanized steel

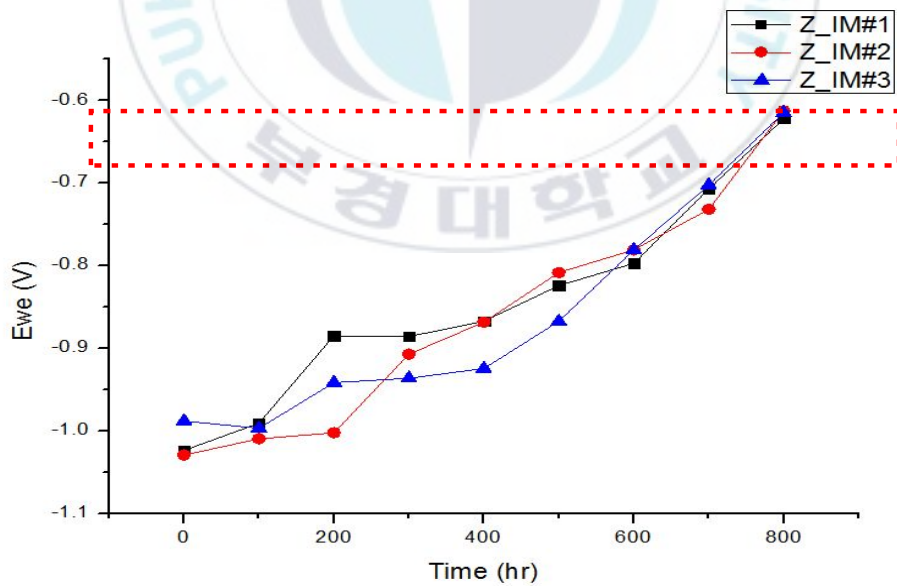


Fig. 27. Evaluation of the electrode potential with Salt immersion time for the coating with inorganic zinc-rich primer

4.3.4 복합부식시험(CCT)에 따른 도막의 OCP 변화

Fig. 28. 와 Fig. 29.는 복합부식시험을 진행하여 시간이 경과함에 따른 아연 도금강판과 무기징크 프라이머 도막의 부식전위 변화를 나타낸 결과이다. 35 Cycle 시험 진행 결과 초기 해수침지에서의 아연의 전위값인 $-1.10\text{ V} \sim -0.90\text{ V}$ 값을 유지하였다. 이는 염수분무시험 및 염수침지시험에 비해 복합부식시험에서의 부식전위의 변화가 적은 것으로 나타났고, 아연이 희생양극으로 작용하여 전위를 유지하고 있으며 철 소지를 음극보호 하고 있는 것을 의미한다.

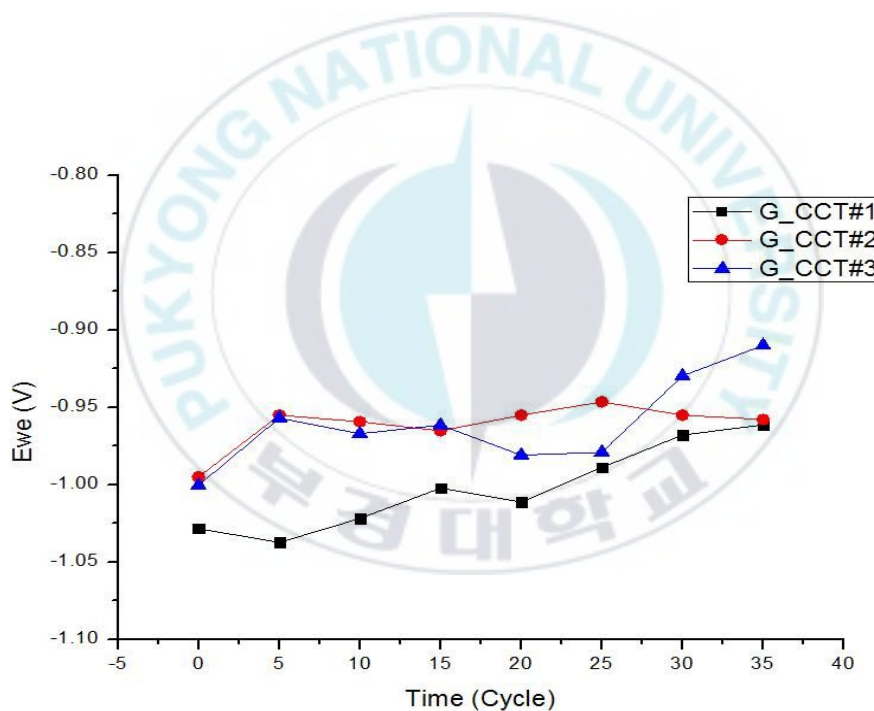


Fig. 28. Evaluation of the electrode potential with CCT test cycle for the coating with galvanized steel

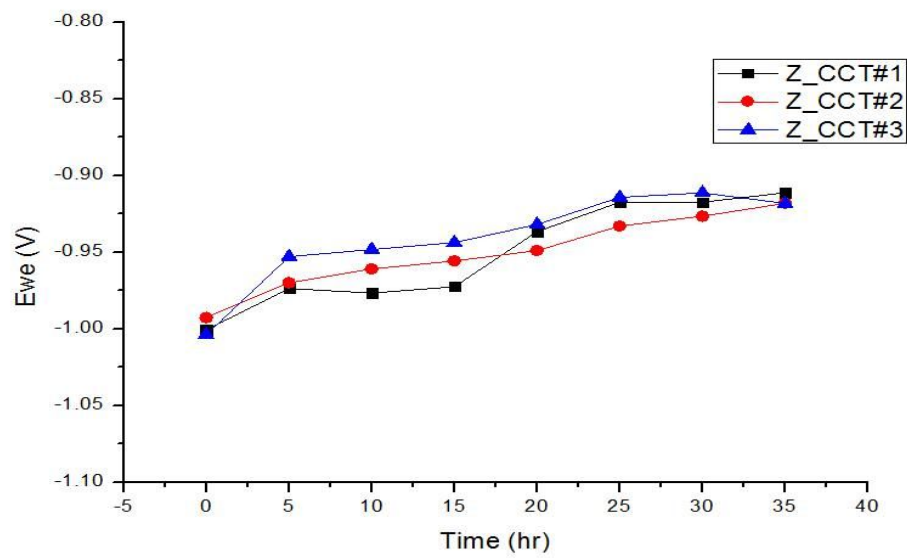


Fig. 29. Evaluation of the electrode potential with CCT test cycle for the coating with inorganic zinc-rich primer

IV. 결론

본 연구에서는 아연도금(Galvanizing)강판의 도금두께 만큼 무기징크 프라이머를 사용하여 냉연철판에 적용함으로써 자동차용 아연도금강판과 무기징크 프라이머의 성능을 비교 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 도막의 부착력은 냉연강판 및 아연도금강판과 하도용 전착도료의 부착성은 박리 면적이 5% 이하로 4B, 무기징크 프라이머 도막과 전착도료는 박리 면적이 15% 이내로 3B의 결과가 나타났다.

2) 내치핑성 시험결과 냉연강판은 평균 0.575mm, 아연도금강판은 평균 0.793mm, 무기징크 프라이머가 적용된 도막은 평균 2.294mm의 박리가 나타났다.

3) 도막의 내식성은 냉연강판에는 염수분무시험 100시간 이내에 적청이 발생하였고, 시간이 경과함에 따라 녹 퍼짐성이 커지면서 blister와 같은 결함이 나타났다. 아연도금강판과 무기징크 프라이머 도막 시편은 백청이 생성하였고, 녹 발생 후에도 녹 퍼짐성이 적었다.

4) 도막의 방식성능은 아연도금강판과 무기징크 프라이머 도막이 유사한 전위값의 변화를 보이며, 음극방식 성능 또한 비슷한 것으로 나타났다.

결론적으로 무기징크 프라이머 도막과 전착도료의 부착성능을 개선한다면 자동차용 아연도금강판 대용으로 무기징크 프라이머를 전착도장 전에 적용하여 내식성을 보완하고 자동차 경량화 및 원가절감의 효과를 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.



References

- [1] 임종철 (2008), 자동차용 강판에서 전착도장의 내식성에 관한 연구 : 인산 아연의 크기에 의한 효과, 부경대학교 석사학위논문
- [2] 이규현 (1990), 아연도금 강판의 전기화학적 연구, 포항공과대학교 석사학위논문
- [3] 최재웅, 정범구, 임종대 (2006), 배기계용 고내식 알루미늄 도금강판의 부식특성에 관한 연구, 한국자동차공학회 2006년도 추계학술대회논문집
- [4] Sakae Fujita, Daisuke Mizuno (2007), Corrosion and Corroion test methods of zinc coated steel on automobiles, Corrosion Science 49 (2007) 211-219
- [5] M. Lonyuk, M. Bosma, C.A.M. Vijverberg, A. Bakker, M. Janssen (2008), Relation between chip resistance and mechanical properties of automotive coatings, Progress in Organic Coatings 61 (2008) 308-315
- [6] A. D. Camp (1928), Chipping and Abrasion Tests for Paint Coatings on Metal, INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY
- [7] Hideaki Kasano, Osamu Hasegawa, Nobuie Konishi (2007), CHIPPING FAILURE OF AUTOMOTIVE COATED FILM LAYERS AT LOW TEMPERATURES, 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS
- [8] 정연수, 남궁성, 전윤택 (2001), 저온 내chipping성 및 도장 후 내식성이 우수한 Zn-Ni 전기도금강판 개발, 2001년도 한국표면공학회 춘계학술발표회 논문 초록집 [연구 19]
- [9] 박영수, 윤석춘, 김건상, 조원석 (1991), Zn-Ni 합금 도금 강판의 내 Chipping성 향상 연구, 한국자동차공학회 춘 추계 학술대회 논문집,

- [10] CORROSION PROTECTION by PROTECTIVE COATINGS Second Edition, Charles G. Munger, Louis D. Vincent, Ph.D. 127-130
- [11] 손병기 (2011), 아연도금 후 후처리(화성처리)변화에 따른 전착 도막 부식에 대한 연구, 영남대학교 석사학위논문
- [12] 김종범 (2011), 황산욕 전기아연도금강판에서 표면결함억제에 미치는 공정변수의 영향, 동아대학교 석사학위논문
- [13] R. Romagnoli, B. del Amo, V.F Vetere, L.S. Hernandez, Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints, Progress in Organic Coating, 33 (1988) 28-35
- [14] R. N. Ride, Zinc Silicate Coatings-The Australian Scene, Materials Performance (1976) 9-14
- [15] C. H. Hare, Protective coating silicate binders (1884) 279-288
- [16] J.R. Davis, CORROSION : Understanding the Basics, (2006) 363-405
- [17] C.G. Munger, Zinc silicate coatings-40 years Experience (1985) 36
- [18] J.E.O. Mayne, D.J. Mills, The effect of the substrate on the electrical resistance of polymer films, J. Oil and Colour Chemists Association 58 (1975) 155-159
- [19] 서석환, 박진환, 손민영 공저 (2011), 도료공학개론(Paints and Coating Engineering), 자유아카데미
- [20] 이만식·김영석·양종규·유황룡·곽삼탁 공저 (2007), 전처리와 화성피막에 대한 이해, 형설출판사