



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](#)

공학석사 학위논문

유/무기 하이브리드 용액이 코팅된
냉간압연강판의 열처리 온도에 따른
내식특성



2012년 2월

부경대학교 대학원

학연협동 기계공학과

최 창 민

공학석사 학위논문

유/무기 하이브리드 용액이 코팅된 냉간압연강판의 열
처리 온도에 따른 내식특성

지도교수 남 기 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2012년 2월

부경대학교 대학원

학연협동 기계공학과

최 창 민

최창민의 공학석사 학위논문을 인준함

2011년 12월



주 심 공학박사 문 창 권 (인)

위 원 공학박사 성 기 용 (인)

위 원 공학박사 남 기 우 (인)

목 차

| | |
|---------------------------------------|-----|
| Abstract | iii |
| 1. 서론 | 1 |
| 1.1 연구배경 | 1 |
| 1.2 연구동향 | 3 |
| 1.3 연구목표 | 7 |
| 2. 재료 및 실험방법 | 8 |
| 2.1 시험편 | 8 |
| 2.2 코팅용액 | 9 |
| 2.3 열처리 | 12 |
| 2.4 염수분무시험 | 12 |
| 2.5 부착성 평가 | 14 |
| 2.6 내산성, 내알칼리성 및 안정성 평가 | 14 |
| 2.7 표면 성분 분석 | 14 |
| 3. 결과 및 고찰 | 15 |
| 3.1 190 °C, 5분 열처리한 코팅재의 내식성 평가 | 15 |
| 3.1.1 내식성 평가 | 15 |
| 3.1.2 부착성 및 안정성 평가 | 23 |
| 3.1.3 내산성과 내알칼리성 평가 | 27 |

| | |
|--|----|
| 3.2 다양한 온도에서 5분 열처리한 코팅재의 내식성 평가 | 33 |
| 3.2.1 내식성 평가 | 33 |
| 3.2.2 부착성 평가 | 37 |
| | |
| 4. 결 론 | 39 |
| | |
| 참고문헌 | 41 |
| 감사의 글 | |



Corrosion resistance according to heat treatment temperature of cold rolled carbon steel by treating organic/inorganic hybrid coating solution

Chang Min Choi

Department of UR Interdisciplinary program of Mechanical Engineering, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

In the past a very popular way to reduce the corrosion rate of zinc was the use of chemical conversion layers based on Cr+6. However, there is the important problem that the use of chromium salts is now restricted because of environmental protection legislation. So, earlier researcher investigated the optimum of galvanized steel about organic/inorganic solution with Si. The result showed that the optimum corrosion resistance was at 190°C in 5 min. The demand of cold rolled steel(CR) for structural member is gradually increasing. If surface treatment(coating for corrosion resistance) of CR is not conducted, the use is very limited. Because, CR is vulnerable to corrosion. Therefore we need the development of coating solution of high corrosion resistance about CR.

In this study, Urethane solution (only Urethane 20 wt.% ; S-700), organic/inorganic solution with Si (Si polysilicate 10 wt.% +

Urethane 10 wt.% LR-0317) and organic/inorganic solution with Si and Ti(Si polysilicate 7 wt.% + Urethane 13 wt.% + Ti amorphous 0.5 wt.% ; LR-0727(1), Si polysilicate 7 wt.% + Urethane 7 wt.% + Ti amorphous 0.5 wt.% + epoxy 6 wt.% ; LR-0727(2)) are used for evaluation of corrosion resistance of cold rolled carbon steel under salt spray test. Based on the salt spray test of 7 h, LR-0727(1) and LR-0727(2) had a superior effect for the corrosion resistance on CR steel.

The organic/inorganic coating solution with Si and Ti(Si polysilicate 7 wt.% + Urethane 13 wt.% + Ti amorphous 0.5 wt.%; LR-0727(1)) are used for evaluation of corrosion resistance of CR under salt spray test. The specimens with LR-0727(1) coating had heat treatment in the drying oven at 120 ~ 210°C for 5 minute. Corrosion resistance was investigated with salt spray test of 7 hours. And adhesive test was conducted, too. The rust shows under heat treatment of 150 °C and found no vestiges over 160 °C. The specimens with heat treatment of 160 °C or more hasn't happened delamination. From these results, it is considered that limited temperature of optimum heat treatment is 160 °C considering energy efficiency.

1. 서 론

1.1 연구 배경

철판의 내식성을 높이기 위하여 아연으로 표면처리한 아연강판은 전기, 전자기기, 자동차, 산업기계, 사무실 가구, 건축 외장재 등 많은 분야에 사용되고 있으며, 일반적으로 아연도금 특유의 백청(White rust)을 억제하거나 내식성을 향상시키기 위하여 아연 표면처리 위에 추가적인 방청처리로서 Cr^{+6} 인 크롬산염(chromate)에 황산과 질산을 첨가한 액으로 피막이 형성되는 크로메이트가 주로 사용되어 왔다. 아연도금 후 크롬산염을 처리하면 그 생성막이 치밀하여 내식성과 부착성이 우수하나, 장기간 환경 중에 노출시키면 Cr^{+6} 이 용출되며 이는 발암성이 있어 인체에 치명적인 영향을 줄 뿐만 아니라 물에 용출이 쉬워 제품으로부터 용출하여 지하수나 강으로 유입될 경우 환경오염 문제가 유발되기 때문에 처리공정과 제품에 대해 규제해야 한다는 것이 세계적인 견해로 인체와 환경에 유해한 성분에 대한 사용제한이 법제화가 되고 있다.

최근 유럽을 비롯한 해외 각국에서 유해물질관리, 친환경기술 시장창출을 목적으로 각종 제품에 대한 환경규제를 강화하고 있으며, 국내적으로도 유럽의 제품 환경규제에 발맞추어 각종 대응정책과 친환경상품 보급촉진을 위한 법률이 제정되고 있다.

2000년대를 들어서면서 자원절약과 재활용 촉진의 목적인 제품 환경규제로서 추진되고 있는 각국의 기본 환경정책으로는 EU의 폐가전처리 지침(WEEE ; Waste Electrical and Electronic Equipment), 생산자 재활용 의무화 협정(ELV ; End-of-Life Vehicle), 전기전자제품 유해물질 사용제한지침(RoHS ; Restriction of Hazardous Substances)과 같은 조치도 함께 취해지고 있다.

2000년 10월에 발효된 ELV 규정은 2003년 7월 1일 이후 판매되는 자동차

부품에 대하여 규제 물질은 납, 수은, 카드뮴, 6가 크롬 4가지며, 규정은 납, 수은, 6가 크롬은 1,000ppm(0.1%), 카드뮴은 100ppm(0.01%)으로 되어 있다.

2006년 7월 1일을 기준으로 EU의 RoHS 시행으로 특정 중금속(납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬)과 난연제(브롬계 난연제 2종)가 함유된 제품의 반입이 전면 금지되었으며, China RoHS는 전자전기 제품 내에 6대 유해물질(Pb, Hg, Cd, Cr⁺⁶, PBB, PBDE)의 사용을 제한하고 있다.

또한 우리나라도 2008년 1월부터 전기전자제품 및 자동차에 납, 수은, 카드뮴, 6가 크롬 등 환경유해물질 사용을 제한하였고, '전기전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률'을 공포하였으며, 전기전자제품 10종과 승용차 및 3.5톤 미만의 승합차와 화물차는 환경유해물질 사용제한 대상이며, 환경유해물질 함유기준은 유럽 규제지침과 동일하게 적용될 예정이다.

국내외적으로 이러한 규제에 적극적으로 대응하기 위하여 국내 철강회사를 비롯한 표면처리업계에서 아연도금강판의 표면처리인 6가 크롬의 크로메이트를 대체할 수 있는 Cr-Free¹⁻⁴⁾, Cr⁺³ 크로메이트⁵⁻⁸⁾, 무기 또는 유기계 피막처리⁹⁻¹⁵⁾ 등의 친환경 방청기술에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 보다 발전되고 향상된 표면처리 기술개발이 절실히 필요한 실정이다.

1.2 연구 동향

크로메이트 처리는 전기도금된 금속표면의 백청(White rust) 발생을 억제하고 도장층과의 부착성을 높이기 위하여 개발되었다. 아연도금강판의 내식성 증대를 위한 조치로 크로메이트 처리는 아연도금 위에 부동태 피막을 형성시킨다.

전처리로서 하층에 처리되는 크로메이트 피막은 아연도금 강판표면에 크롬산 이온을 함유한 부동태 피막(Passivation layer)을 형성해서 우수한 방청효과와 상층의 수지와와의 접착성을 향상시키는 프라이머적인 특성을 가진다. 크로메이트 피막 중의 Cr^{+6} 은 높은 산화환원전위를 가지고 아연도금 강판표면에 용이하게 Cr^{+3} 으로 환원되어 크로메이트 특유의 보호피막을 형성한다. 크로메이트 처리기술은 적은 비용으로 우수한 내식성과 도장 부착성을 구현하므로 아연 및 알루미늄계 도금강판의 후처리 코팅기술로서 널리 사용되고 있는 공정이다.

크로메이트 처리를 대체하기 위한 노력으로 현재 세계적으로 이루어지고 있는 기술적 동향을 살펴보자.

먼저 현재 가장 효과적인 방안으로 고려되고 있는 Cr^{+3} 을 이용한 3가 크로메이트 코팅용액에 대한 연구는 특허 또는 비공식적 자료 등으로 발표가 되고 있으나 기술상의 Know-How가 많아 공식적인 학술지나 특허 등에 제안된 것은 수편에 불과하며, 기존의 Cr^{+6} 크로메이트 코팅제의 내식성, 경제성 및 사용 편의성 등 여러 장점의 수준에 이르지 못하고 있다.^{16,17)}

크롬을 전혀 사용하지 않고 다른 무기물질로 교체하는 중인산염을 이용한 연구, 규산염을 이용한 연구¹⁸⁾, Zr 및 V 화합물을 이용한 연구 또한 대체 무기원소로서 Mo, W를 이용한 연구가¹⁹⁾ 많이 이루어졌으며, 크로메이트 피막을 대체할 수 있는 특성을 갖는 무기계 피막으로 몰리브덴(Molybdenum)산에 의한 부동태화 피막²⁰⁾ 등의 몰리브덴 피막처리에 대해 연구가 이루어졌다.²¹⁾

Permanganate 피막처리법은 Sodium bromate, 증류수, Aluminium

nitrate/lithium nitrate, Potassium Permanganate 용액을 순차적으로 침적하여 피막을 형성하기에 침적시간이 7분 이상이고 용액의 온도를 60°C 이상의 서로 다른 온도로 관리하여야 하기에 실제 생산 공정에 적용이 다소 곤란하여 Lithium chloride, Lithium nitrate, Potassium Permanganate를 1액형으로 제조하여 침적하는 방법이 제안되었다.²¹⁾

Rate Earth Metal(REM) Salts 피막처리는 희토류 금속염이 산화물 피막을 형성하여 부식을 억제하며, Cerium nitrate/Butyl cellose 용액에 전기화학적으로 처리하는 방법과 Cerium염, 산화제 및 여러 가지 유기첨가제로 혼합 제조된 용액에 침적하는 방법이 있는데, 이는 아연, 알루미늄 도금강판을 비롯한 마그네슘 등의 표면처리까지 적용이 가능하다. 알루미늄합금을 소지에 Cerate 코팅은 부착성에 있어서는 크로메이트보다 우수한 것으로 알려져 있다.²¹⁾

유기 인산염 피막처리²²⁾는 크로메이트를 사용하지 않는 화성처리에 사용하는 방법으로 강판을 인산염 처리한 경우의 후처리제로서 α -aminophosphonic acid를 쓴 경우의 피막성능에 있어서 도막의 부착성이나 내식성은 크로메이트계의 후처리제를 사용한 경우와 동등한 성능을 얻을 수 있다고 한다. 천연 화합물로 존재하는 유기인산 화합물의 Pythin 산도 금속이온과 결합하여 Chelate 화합물을 형성하는 것으로 인산염 처리한 강판을 pH 4.8로 합성한 0.18 wt.%의 Pythin 산 용액에 60°C, 30초 동안 침지하여 건조 후 염수시험을 한 결과, 크롬산에 의한 후처리에 비해 방청효과가 좋은 것으로 알려져 있다.²¹⁾

실레인(Silane) 피막처리²³⁾ 분야에서 실레인은 일반적으로 $R-Si(OR')_3$ 의 형태로 나타내는 물질로서 알콕시(OR')₃은 수화반응을 통하여 피막을 형성할 수 있는 $R-Si(OR')_3$ 의 실라놀(Silanol)을 형성하고 금속표면에 실록산의 유기 피막을 형성한다. 실레인의 부착성능 향상시키는 효과가 있어 아연도금 강판의 크로메이트 처리시 처리액에 첨가하는 방법이 보고되고 있다. 이 첨가제는 크로메이트 피막의 손실을 보충하여 내식성을 향상시키고 도료의 부

착성을 향상과 처리시간의 단축에 큰 도움이 되고 있으며, 실레인을 사용한 부식억제는 그 특성이 시간경과에 따라 급격히 열화하기에 하도처리용이 바람직하며, 실레인을 사용한 전처리는 저농도의 용액을 여러 가지 방법으로 코팅할 수 있어 유리한 점이 있다.²¹⁾

지르코늄(Zirconium) 화합물은²⁴⁾ 공기 중이나 수용액에서는 대개 지르코니아(Zirconia)로 존재하여 폴리머(Polymer)를 형성하며 착이온의착제로 거동하여, 다른 기나 이온과 배위결합을 형성한다. 질산이나 탄산 지르코늄 수용액은 활성인 Zn, Sn 등의 금속표면과 반응하며, 가열함으로써 부용성의 지르콘산 금속염을 형성하여, 산화 지르코늄, 수산화 지르코늄의 부용성 피막을 형성한다. 이로서 얻어진 피막은 금속의 부착성이 좋아 외부로부터의 수분, 수소, 부식성 이온의 투과를 늦추어주기 때문에 미반응의 zircon산 또는 탄산 지르코늄의 알칼리 염이 소지금속으로부터 용출한 금속이온을 고정하여 내식성 피막을 이루게 된다.²¹⁾

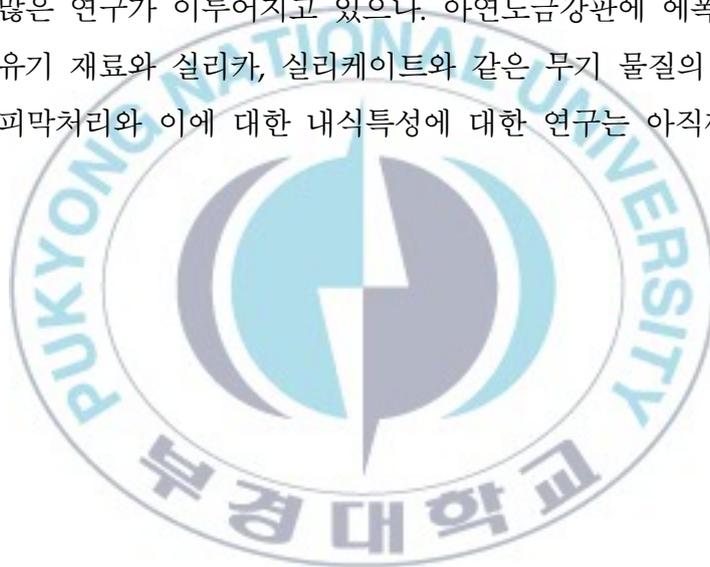
다음으로 유기계 피막처리로는 Tannin산을 이용한 연구²⁵⁾, 유기·무기복합체로서 유기복합 실리케이트를 이용한 연구 등이 보고되었으며. 또한 파이프 등의 아연도금 강재의 일시적인 방청용으로서 수계수지 및 산계방청제로 구성된 처리제를 도장하는 방법이 제안되어 있다.²⁶⁾ 수산기, 카르복실기를 분자중에 포함하는 다가의 페놀류 혹은 Polyoxiphenol류 중에서 관능기를 3개 이상 가지고 있는 화합물의 수용액을 도장용의 전처리제로서 사용하면 도막의 부착성이 향상되며, 대표적인 것으로 Tannin과 Tannin산 등이 알려져 있다.²⁷⁾

한편으로 세라믹(무기물)의 화학제조 방법인 졸-겔 공정(Sol-Gel process)을 이용한 유무기 하이브리드 재료 개발은 80년대 초에 처음 제안되어서 ORMOSIL(organically modified silicate), ORMOCER(organically modified ceramic), CERAMER(ceramic polymer), POLY CERAM(polymer ceramic) 등으로 불리며 다양하게 적용되어 왔다.²⁸⁻³²⁾ 이후 최근 나노기술의 부각과 함께 무기 세라믹의 강도, 내열성 및 안정성과 유기 고분자의 경량, 연성,

탄성 및 성형성 등의 특성이 보완되는 새로운 재료의 개발이 가능해졌다.³³⁾

무기성 졸-겔 피막은 금속과 유기 도장간의 우수한 접착성을 제공하나, 높은 균열발생 가능성 때문에 적당한 방식능력을 제공하지는 못하나 유기 요소의 추가로 상부 코팅에 대한 적응성이 향상되고 두꺼운 피막형성이 가능하여 부식매체에 대한 효과적인 방식능력을 제공한다.^{34,35)}

하이브리드 졸-겔 코팅은 우수한 방패성능과 효과적인 자기치유 작용 때문에 크로메이트 기반의 전처리를 대체하는 친환경적인 방법이라 할 수 있으며³⁶⁾, 알루미늄합금이나³⁷⁻⁴³⁾ 스테인레스강⁴⁴⁾ 과 같은 철강제품이나 건축용 도료분야에 최근 많은 연구가 이루어지고 있으나. 아연도금강판에 에폭시, 아크릴, 우레탄 등의 유기 재료와 실리카, 실리케이트와 같은 무기 물질의 하이브리드 재료에 의한 피막처리와 이에 대한 내식특성에 대한 연구는 아직까지 미미한 실정이다.⁴⁵⁻⁴⁸⁾



1.3 연구 목표

최근에 연구자들은 Cr-free 코팅재의 개발에 바인더로서 우레탄, 에폭시, 아크릴과 같은 고분자 수지를 검토하였다.⁴⁹⁾ 즉, 아연도금강판에 코팅한 고분자 수지의 내식성은 염수분무시험을 실시하여, 내식특성을 검토하였다. 이 중에서 가장 우수한 고분자 수지를 바인더로 선정하여, 무기 물질인 Si를 첨가한 유/무기 하이브리드 코팅재를 개발하였다. 개발된 코팅재로 코팅한 아연도금강판은 다양한 열처리 온도 및 열처리 시간에 따라서 염수분무시험을 통하여 내식특성을 관찰하였다.^{50,51)} 또한 아연도금강판에 대한 부착성은 크로스 컷(Cross-cut) 시험과 굽힘시험을 실시하였으며, 금속부식을 일으키는 환경적 요인의 영향성을 조사하기 위하여 온도, 산성 및 알칼리성에 대한 코팅층의 안정성을 평가하였다. 이와 같은 실험을 통하여 친환경적인 Cr-free 코팅재를 코팅한 아연도금강판의 최적 내식 조건을 규명하였다.

본 연구에서는 자동차, 냉장고, 세탁기, 사무용 기구 등 가정용품으로부터 산업기계 및 각종 건축용 자재에 이르기까지 광범위하고 다양한 용도로 사용되고 있는 냉간압연강판의 내식성 향상을 위하여, 환경 유발 물질인 크로메이트를 대체할 Cr-free 코팅액을 개발하고, 평가하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 시험편

실험에 사용한 재료는 아연도금이 되어 있지 않은 냉간 압연 강판 (Cold Rolled Carbon Steel, CR)이다. Fig. 1에 나타내는 염수 분무 시험편의 크기는 KS D 9502 규정의 150×70 mm보다 약간 큰 160×85 mm이다. 이것은 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위하여 테이핑 처리 할 여유이다. 먼저, 냉간 압연 강판 제조 당시에 부식을 방지하기 위해 뿌려놓은 기름을 제거하기 위해 탈지제(중외 휴먼텍, CW-ISC/D, 강력탈지 세척제, CW-1020)를 사용한 뒤, 이소프로판올에서 5분간 초음파 세척하였다.

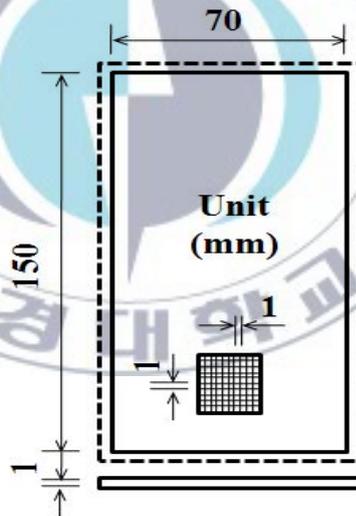


Fig. 1 Dimensions and shape of specimen for salt spray test and cross-cut adhesion test (Unit : mm)

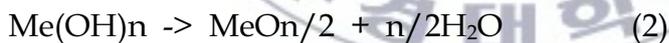
2.2 코팅용액

사용한 코팅 용액은 (주)NGE Tech에서 생산한 것으로 S-700 (우레탄 20 wt.%), LR-0317 (우레탄 10 wt.% + Si polysilicate 10 wt.%), LR-0727(1) (우레탄 13 wt.% + Si polysilicate 7 wt.% + Ti 아모르퍼스 0.5 wt.%), LR-0727(2) (우레탄 7 wt.% + Si polysilicate 7 wt.% + Ti 아모르퍼스 0.5 wt.% + 에폭시 6 wt.%)로 총 4종류 용액을 사용하였다. Table 1에 4종류의 용액을 나타낸다.

유/무기 하이브리드 용액은 Fig. 2에 나타난 반응의 가수분해에 의하여 폴리실리케이트 용액을 만들 수 있다. 금속 알콕사이드를 Me(OR)_n 으로 나타내면, 식(1)의 반응과 같이 가수분해하여 생성된 Me(OH)_n 은 용액 중에서 식(2)와 같이 반응이 진행된다.



여기서, Me는 Si, Ti, Al, Ba 등의 금속, R은 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 등의 알킬기, n은 금속의 산화수를 나타낸다.



Me(OH)_n 이 식(2)에 의하여 중축합하여, 용액 중에 $-\text{Me-O-Me-O}-$ 의 결합이 형성된 골격을 가지는 산화물 미립자가 생성되고, 연결되어 건조 후에 치밀한 피막이 형성된다.

Table 1 organic/inorganic hybrid coating solution(wt.%)

| Solution Ingredient | S-700 | LR-0317 | LR-0727(1) | LR-0727(2) |
|------------------------|-------|---------|------------|------------|
| urethane | 20 | 10 | 13 | 7 |
| Si polysilicate | 0 | 10 | 7 | 7 |
| Ti amorphous | 0 | 0 | 0.5 | 0.5 |
| epoxy | 0 | 0 | 0 | 6 |

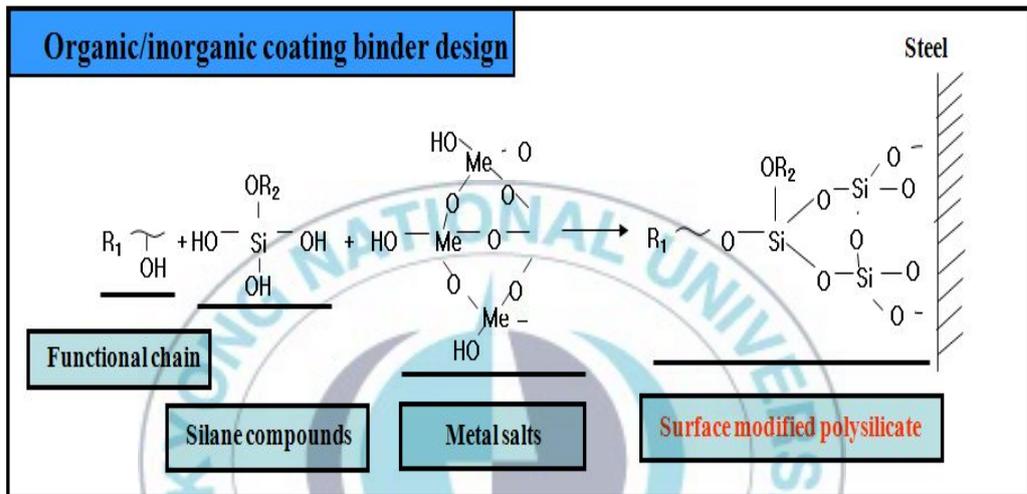


Fig. 2 Design of organic/inorganic coating binder

2.3 열처리

코팅은 바코터 3호(습도막 두께: $6.86 \mu\text{m}$)를 사용하였으며, 먼저 아연도금강판에서 사용한 조건과 같은 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5분 열처리하여 실험하였다. 이 결과에 의하여 열처리 시간은 5분으로 일정하게 하고, 온도를 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 씩 증가시켜 $120 \sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 열처리하여 최적 열처리 온도를 선정하고자 하였다. 이때 열처리된 코팅층의 두께는 습도막의 두께 x 코팅액의 고형분으로 계산하면 약 $1.37 \mu\text{m}$ 정도이다. 그리고 수냉 후, 코팅면적이 $150 \times 70 \text{ mm}$ 가 되도록 가장자리에 테이핑 처리하였다.

2.4 염수분무시험

코팅된 냉간압연강판의 내식특성을 조사하기 위하여 염수분무시험기 (Test mate Co. Ltd.)를 사용하였다. 내식성 평가를 위하여 열처리한 시험편은 각각의 용액에 대하여 5개씩 사용하였다. 시험편은 챔버 내의 45° 기울어진 거치대에 설치하고, 분무실내의 온도는 $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편은 30분 간격으로 관찰하였으며, 7시간동안 실시하였다. 시험편의 내식성 평가는 촬영한 사진으로 초기 부식의 발생시간과 부식의 진행영역의 넓이(부식 면적률)로 판단하였다. 부식면적률은 모눈종이법으로 구하였다. Fig. 3은 염수분무 시험의 흐름도이다.

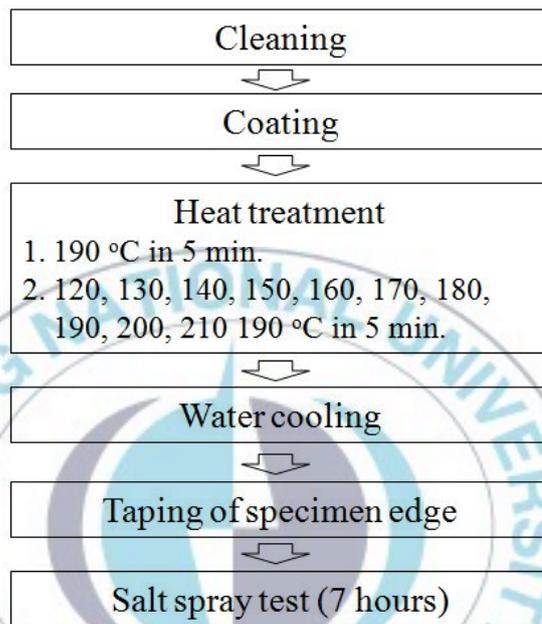


Fig. 3 Flow chart of salt spray test

2.5 부착성 평가

부착성 평가는 코팅한 시험편 위에 Fig. 1과 같이 10×10 mm 면적에 1 mm 간격으로 크로스 컷을 한 후, 3M 테이프로 붙여서 떼어내었을 때, 코팅층의 박리 여부로 부착성을 평가하였다.^(52, 53) 또 50 °C에서 4일간 코팅층의 안정성을 평가한 시험편을 사용하여 부착성에 변화가 있는지를 조사하였다.

2.6 내산성, 내알칼리성 및 안정성 평가

코팅층의 안정성을 조사하기 위하여 산성 및 알칼리성 용액에서 침지 실험을 하였다. 실험에 사용된 용액(12노르말)은 염산 36%를 100배 희석한 수용액과 3 % NaOH 수용액이다. 안정성 평가 시험편은 코팅액 LR-0727(1), LR-0727(2)로 코팅한 것을 50 °C에서 4일간 열처리 한 것이다. 시험온도는 상온과 60 °C에서 실시하였다. 시험편은 염수분무시험편의 1/6크기로 절단하고, 시험편의 가장자리로부터의 반응을 방지하기 위하여 가장자리를 테이핑 처리하였다. 시험편은 코팅된 시험편을 50 °C에서 4일간 열처리 한 것과 열처리를 하지 않은 것이다. 시험조건은 침지시간을 $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, 1, 3, 5시간으로 하였으며, 시험편을 비커의 산성 및 알칼리성 용액에 절반 정도 침지시켜 시험하였다.

2.7 표면 성분 분석

Ti 아모르퍼스를 합성한 LR-0727의 경우, 열처리 후에 Ti 산화물이 형성되어 있는지 조사하기 위하여 EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; SHIMADZU EPMA-1600)를 이용하였다. LR-0727(1)과 LR-0727(2)의 Ti 함유량이 같기 때문에 EDX분석을 LR-0727(2)를 대표로 실시하였다. 그리고 표면은 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 190 °C, 5분 열처리한 코팅재의 내식성 평가

3.1.1 내식성 평가

Fig. 4는 7시간 동안 염수분무 시험을 하고 난 후, 시험편의 표면상태를 나타낸 것이다. S-700 코팅 시험편(a)는 시험편 가운데를 중심으로 염수 분무 용액이 흘러내리는 방향인 세로로 부식이 발생한 것을 볼 수 있다. 아연도금 강판에서 72시간 동안 양호한 내식특성을 나타낸 LR-0317 코팅 시험편(b)는 시험 초기부터 그림과 같은 물방울 모양의 부식 형상이 전체 면적에 나타나기 시작하여 점점 짙어지는 경향을 나타내었다. LR-0727(1) 코팅 시험편(c)와 LR-0727(2) 코팅 시험편(d)는 외관상 부식을 거의 찾아 볼 수 없었다.

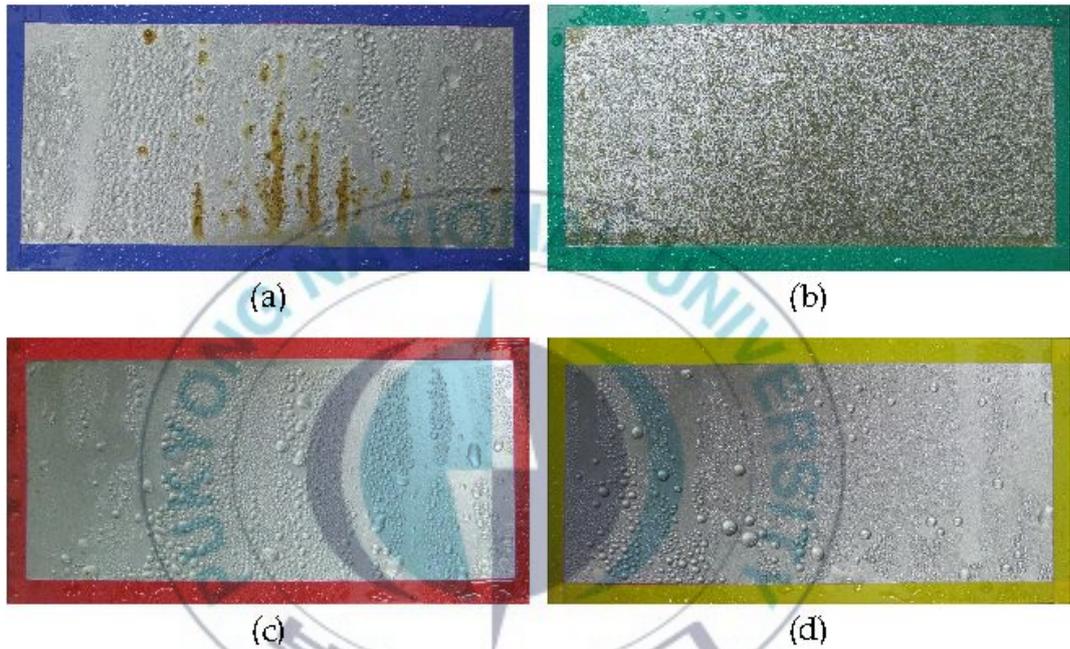


Fig. 4 Specimens after salt spray test in 7 hour. (a) S-700 coated specimen, (b) LR-0317 coated specimen, (c) LR-0727(1) coated specimen, (d) LR-0727(2) coated specimen

Table 2는 각각의 용액으로 코팅된 5개 시험편의 염수분무 시간에 따른 평균 부식 면적률(%)을 나타내고 있다. 여기서 LR-0317은 Fig. 4에 볼 수 있듯이 시험 초기부터 물방울 모양의 부식현상이 발생하여 부식 면적률을 구하기 어려웠다. 따라서 Table 2는 10배 확대경으로 확대하여 세밀하게 S-700, LR-0727(1) 및 LR-0727(2)에 대한 평균 부식 면적률을 구한 것이다.

Table 2 The average area(%) of rust during salt spray test

| Solution time(h) | S-700 | LR-0727(1) | LR-0727(2) |
|---------------------|-------|------------|------------|
| 1.5 | 0.70 | 0.00 | 0.00 |
| 2.0 | 1.32 | 0.00 | 0.00 |
| 2.5 | 1.94 | 0.02 | 0.02 |
| 3.0 | 2.16 | 0.06 | 0.04 |
| 3.5 | 2.70 | 0.10 | 0.06 |
| 4.0 | 3.58 | 0.14 | 0.08 |
| 4.5 | 4.36 | 0.18 | 0.10 |
| 5.0 | 4.80 | 0.22 | 0.14 |
| 5.5 | 5.44 | 0.26 | 0.18 |
| 6.0 | 5.92 | 0.32 | 0.20 |
| 6.5 | 6.36 | 0.38 | 0.30 |
| 7.0 | 6.64 | 0.44 | 0.32 |

Fig. 5는 Table 2의 평균 부식 면적률을 염수분무시간과의 관계로 나타낸 것이다. S-700 코팅 시험편은 염수분무 시험을 실시한 후, 1시간 30분 후에 부식이 나타나기 시작하였으나, LR-0727(1)과 LR-0727(2)는 2시간이 지나도 부식이 전혀 발생하지 않는다는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 염수분무 시간이 7시간이 지난 후의 부식 면적률은 S-700이 높았고, LR-0727(1)과 LR-0727(2)는 미미한 부식률을 나타내었다. 따라서 냉간 압연 강판에 대해서는 LR-0727(1)과 LR-0727(2) 코팅 용액이 양호한 내식 특성을 나타낸다고 판단된다.



Fig. 5 The relationship between average area of rust and salt spray test time of three types of coating solution

상기와 같이 Ti 아모르퍼스를 합성한 LR-0727(1)과 LR-0727(2)가 우수한 특성을 나타내는 것은 코팅액이 열처리에 의하여 생성된 Ti가 식(1)의 Me를 대체하였기 때문이라 판단된다. 여기서 열처리에 의하여 코팅층에 Ti가 생성 되었는지를 확인하기 위하여 LR-0727(2) 코팅 시험편을 사용하여 EDX분석을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타낸다. 이 그림에서 Ti가 검출된 것을 확인 할 수 있다.

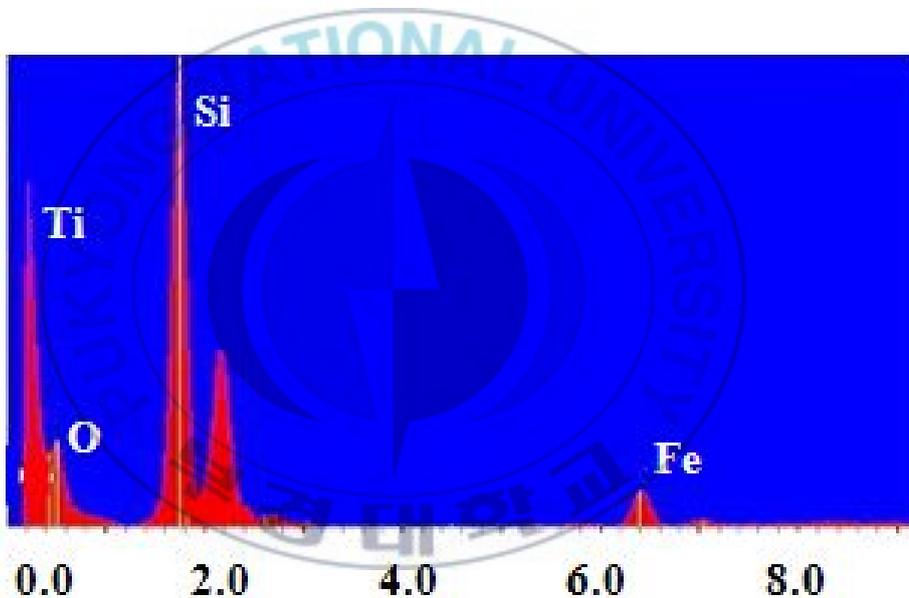
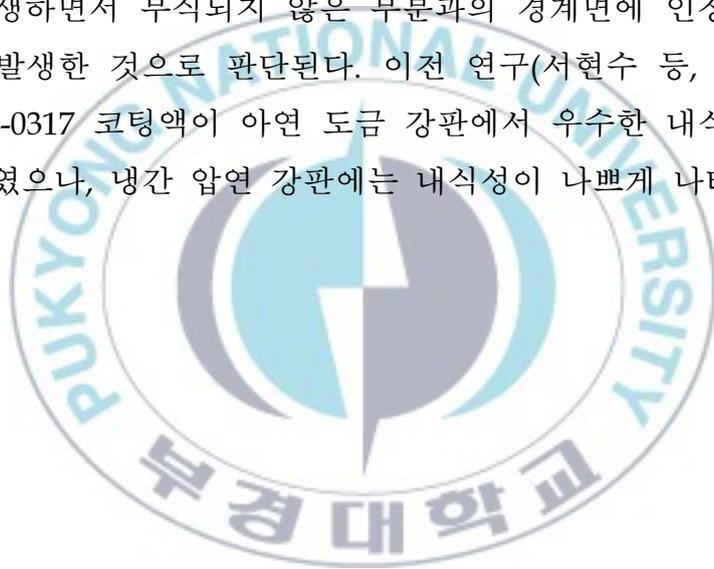
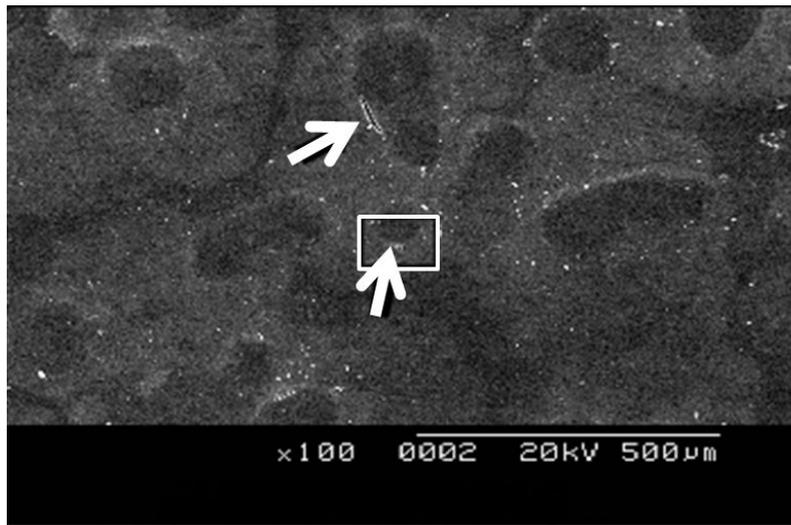


Fig. 6 Result of EDX of LR-0727(2) coated specimen

한편, LR-0317 코팅 시험편은 염수분무 시험 초기부터 나타나기 시작한 물방울 모양을 7시간 시험 종료 후, 표면을 SEM으로 촬영하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)의 표면은 검은 원형 및 띠 모양으로 부식된 모습이 관찰되었고, 원형의 경계는 화살표로 나타낸 것과 같이 코팅층이 찢어진 모습을 나타내었다. Fig. 7(b)는 Fig. 7(a)의 사각형 부분을 확대하여 나타낸 것이다. (b)는 코팅층이 찢어진 것을 확실하게 나타낸다. 이 그림에서 검은 부분은 부식이 진행된 곳이며, 약간 흰 부분은 부식이 되지 않은 부분을 나타낸다. 이와 같이 부식이 진행되는 부분은 박리가 발생하면서 부식되지 않은 부분과의 경계면에 인장력이 발생하여 균열이 발생한 것으로 판단된다. 이전 연구(서현수 등, 2011)에서 확인하면 LR-0317 코팅액이 아연 도금 강판에서 우수한 내식성을 나타내었다고 하였으나, 냉간 압연 강판에는 내식성이 나쁘게 나타났다.





(a)



(b)

Fig. 7 SEM photograph after salt spray test in 7 hours of specimens with LR-0317 coating. (a) 100 times, (b) 1,000 times of tetragon at (a)

상기와 같은 염수분무시험으로 냉간 압연 강판에는 S-700과 LR-0317 용액보다 LR-0727(1)과 LR-0727(2) 용액의 내식성이 우수하다는 결론을 얻었다. 따라서 이후의 평가는 이 두 가지 용액으로 실시하였다.



3.1.2 부착성 및 안정성 평가

LR-0727(1)과 LR-0727(2) 코팅 시험편의 190 °C, 5분 열처리한 부착성은 크로스 컷 후, 3M 테이프를 평가하였다. Fig. 8은 그 결과를 나타낸다. LR-0727(1) 코팅 시험편(a)는 코팅층의 박리가 전혀 발생하지 않았으나, LR-0727(2) 코팅 시험편(c)는 대부분의 크로스 컷 영역에서 박리가 발생하였다. (c)에서 박리가 발생한 대표적인 부분을 확대하여 (d)에 나타내었다. 이것은 칼에 의하여 잘려진 모서리 부분에서 박리된 것을 나타내고 있다. LR-0727(2)는 에폭시 6 wt.%가 함유되어, 열처리에 의하여 경화된 것이 원인이라 판단된다. 따라서 부착성은 LR-0727(1)이 더 우수하다고 판단된다.

LR-0727(1)과 LR-0727(2) 코팅 시험편은 190 °C, 5분 열처리 한 것과 이것을 50 °C, 4일간 동안 안정성 시험한 후의 외관을 Fig. 9에 나타내었다. 2종류의 코팅액에 의한 시험편은 장시간 고온에 노출되어도 외관의 변화가 나타나지 않는 안정성을 보였다.

Fig. 10은 50 °C, 4일간 동안 안정성 시험 후의 부착성 평가 결과를 나타낸다. 이 경우에도 190 °C, 5분의 결과와 같이 LR-0727(1)은 부착성이 우수하였고, LR-0727(2)는 박리가 발생하였다.

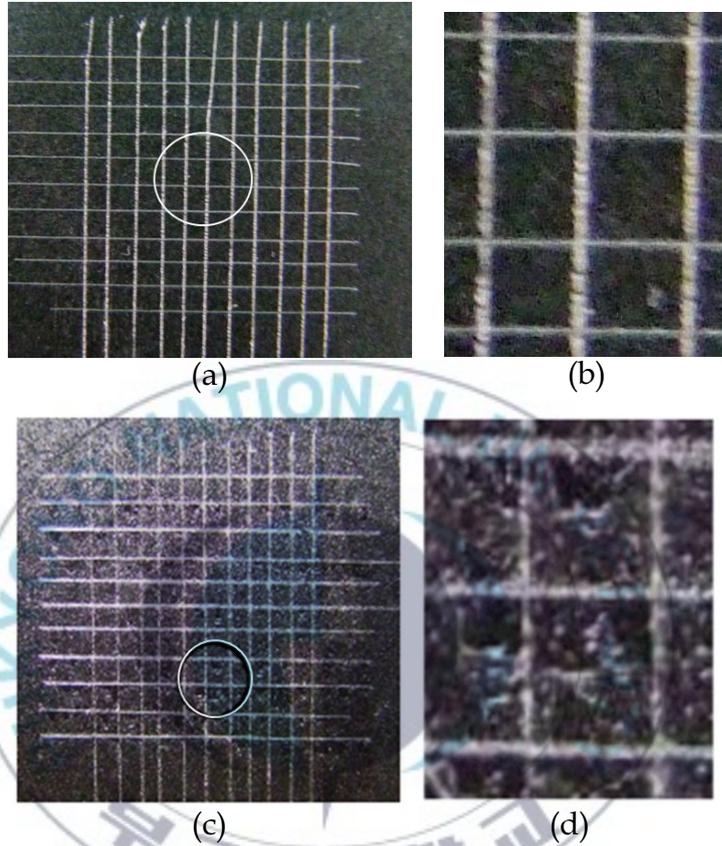


Fig. 8 Appearance after adhesion test. (a) LR-0727(1) coating, (b) enlargement of circle at (a), (c) LR-0727(2) coating, (d) enlargement of circle at (c)

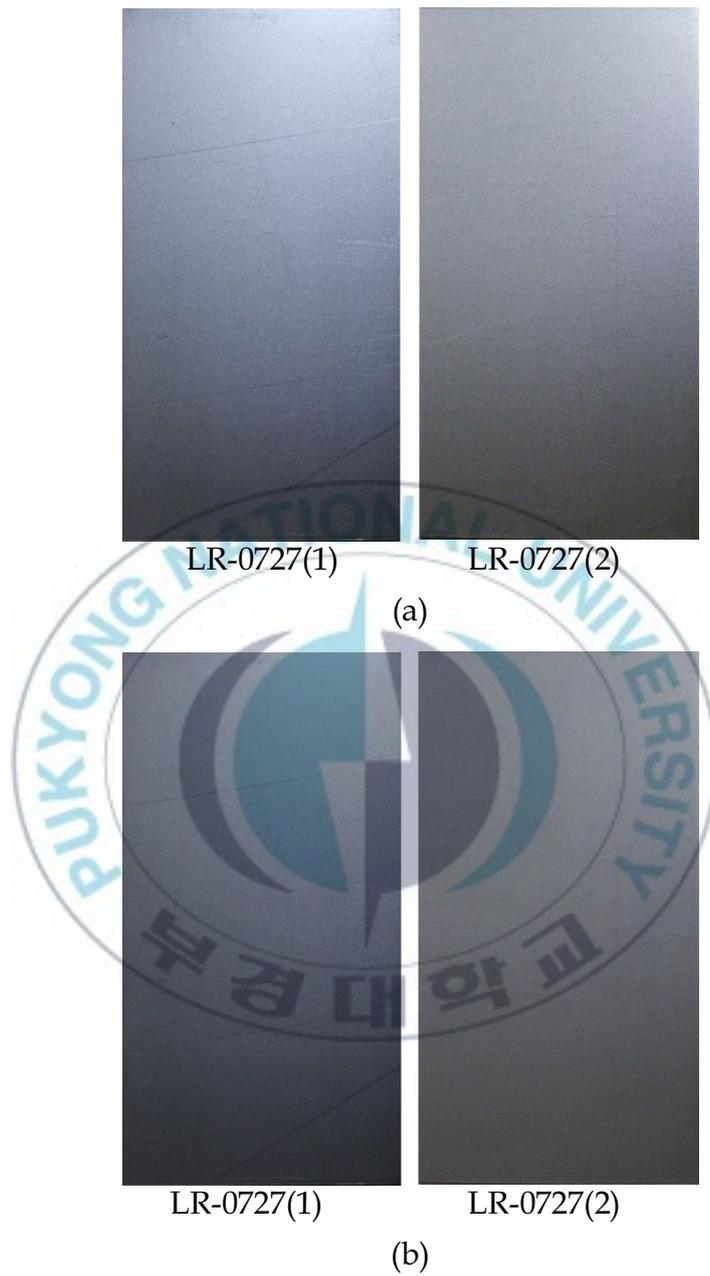


Fig. 9 Stability test of LR-0727(1) and LR-0727(2) coated specimens.
(a) Heat treated specimen in 5 minutes at 190 °C, (b) Specimen after stability test in 4 days at 50 °C with (a)

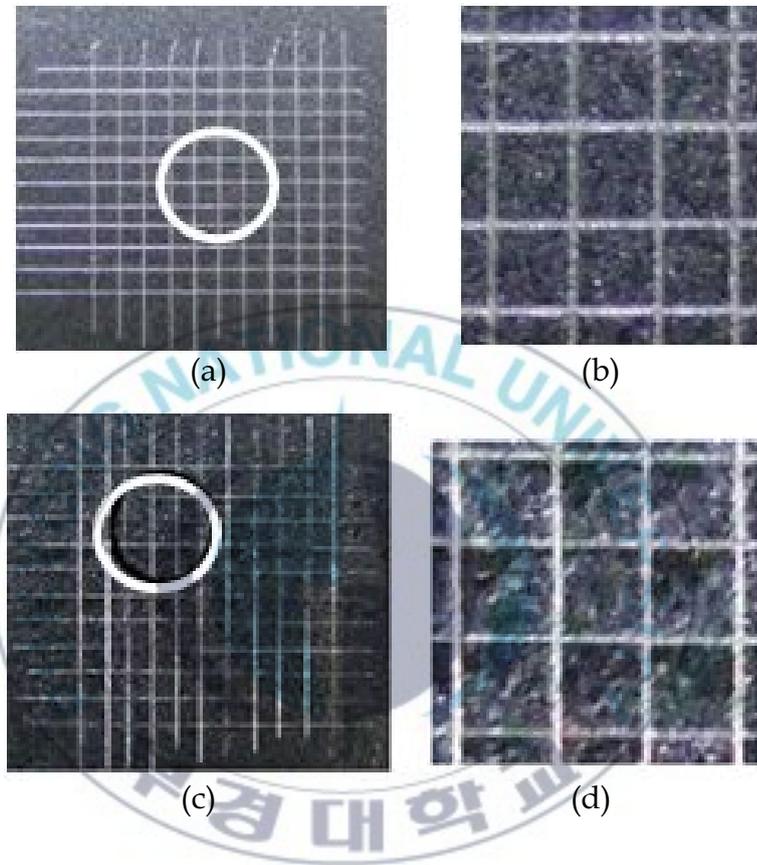
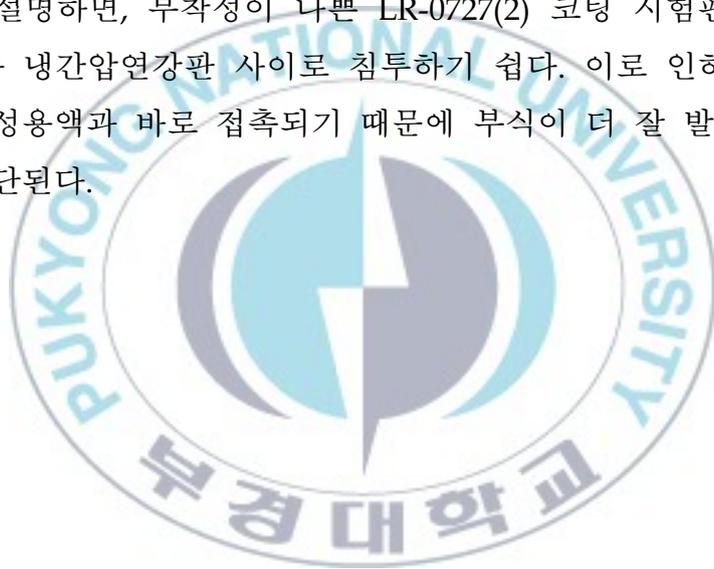


Fig. 10 Appearance after adhesion test of heat treated specimen during 5 minutes at 190 °C. (a) LR-0727(1) coating, (b) enlargement of circle at (a), (c) LR-0727(2) coating, (d) enlargement of circle at (c)

3.1.3 내산성과 내알칼리성 평가

Fig. 11은 190 °C, 5분 열처리한 LR-0727(1)과 LR-0727(2) 코팅 시험편을 실온과 60 °C의 산성용액에서 1/6, 1/2, 1, 3 및 5시간 동안 침지시킨 후 표면을 관찰한 것이다. 이 그림에서 실온에서 침지한 (a), (b)와 60 °C에서 침지한 (c), (d)를 비교하면, 60 °C에서 침지한 시험편의 부식이 더 많이 발생하였다는 것을 알 수 있다. 그리고 LR-0727(1) 코팅 시험편(a), (c)와 LR-0727(2) 코팅 시험편(b), (d)를 비교하면, LR-0727(2)의 표면상태가 더 나빠졌다는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 부착성과 비교하여 설명하면, 부착성이 나쁜 LR-0727(2) 코팅 시험편은 산성용액이 코팅층과 냉간압연강판 사이로 침투하기 쉽다. 이로 인하여 냉간압연강판은 산성용액과 바로 접촉되기 때문에 부식이 더 잘 발생하게 되는 것이라 판단된다.



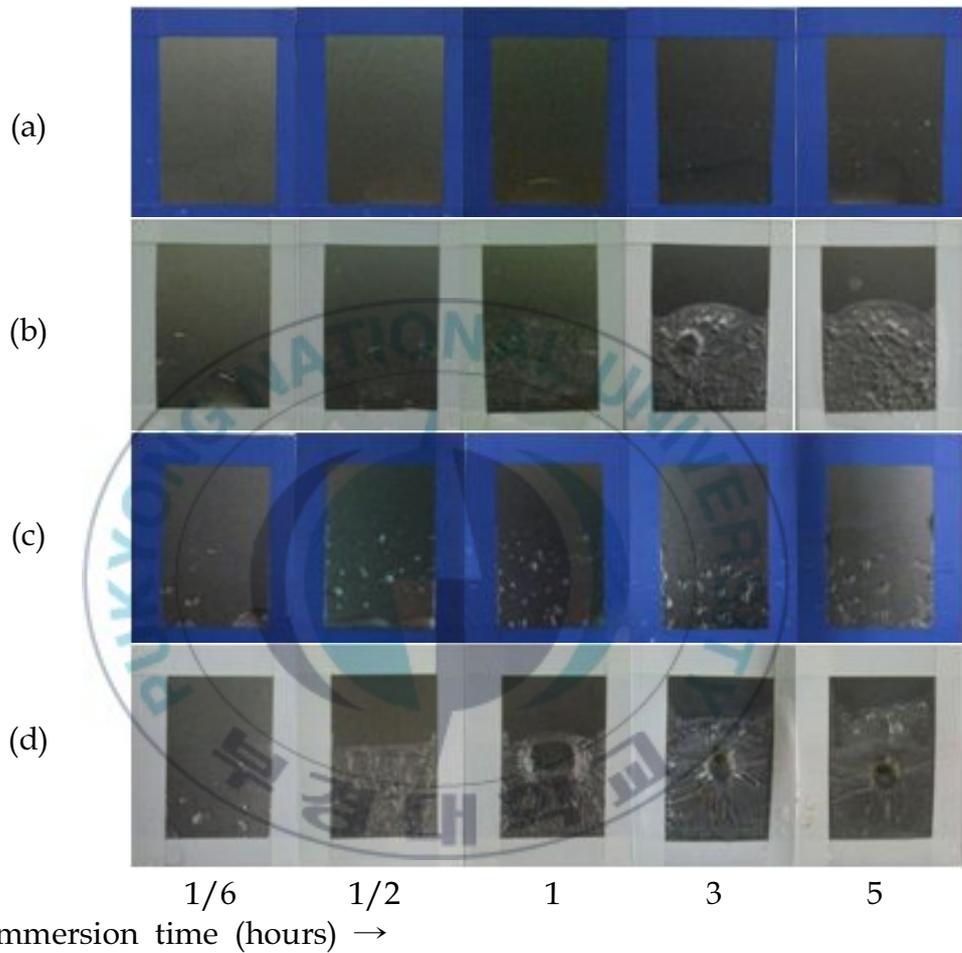


Fig. 11 Acid resistance test at R·T and 60 °C of specimens with LR-0727(1) and LR-0727(2) coating. (a) LR-0727(1) at R·T, (b) LR-0727(2) at R·T, (c) LR-0727(1) at 60 °C, (d) LR-0727(2) at 60 °C

Fig. 12는 190 °C, 5분 열처리한 LR-0727(1)과 LR-0727(2) 코팅 시험편을 실온과 60 °C의 알칼리성 용액에서 1/6, 1/2, 1, 3 및 5시간 동안 침지시킨 후 표면을 관찰한 것이다. 내알칼리성의 경우는 두 용액의 차이는 거의 없었다. 또한 LR-0727(1)과 LR-0727(2) 코팅 용액은 산성보다 염기성에 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

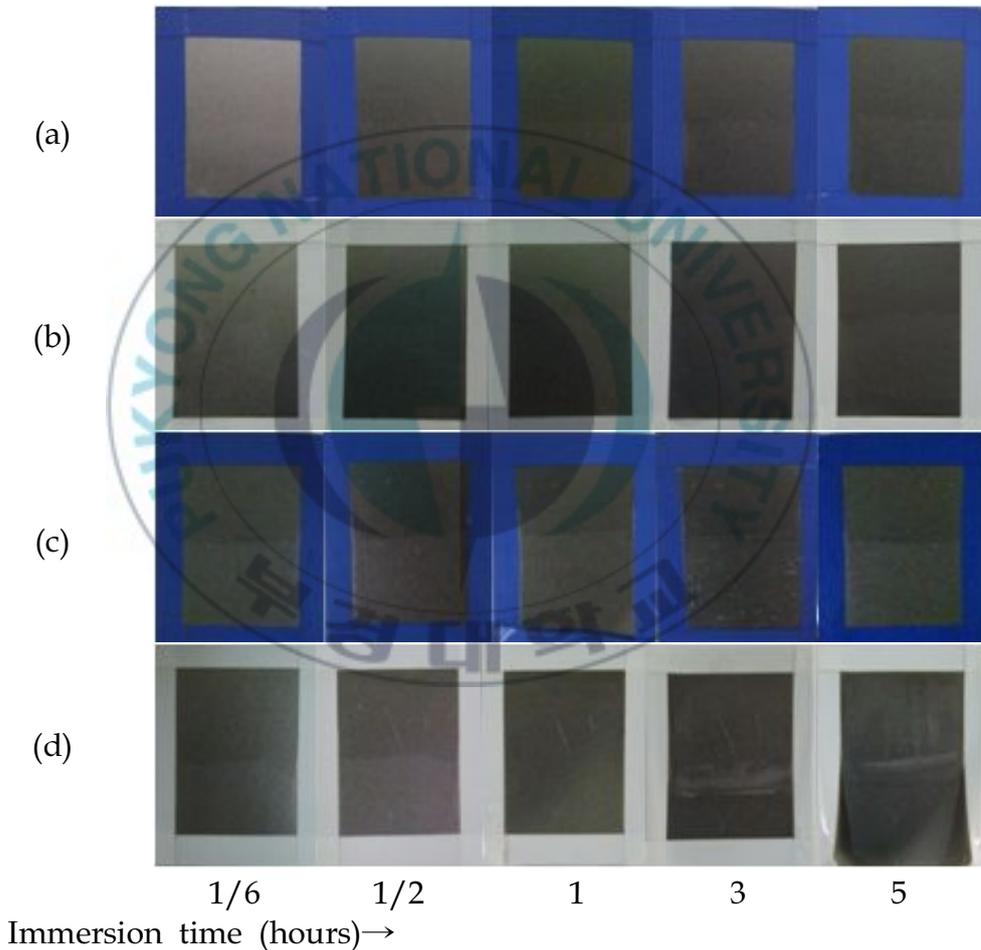


Fig. 12 Alkali resistance test of R·T and 60 °C of specimens with LR-0727(1) and LR-0727(2) coating. (a) LR-0727(1) at R·T, (b) LR-0727(2) at R·T, (c) LR-0727(1) at 60 °C, (d) LR-0727(2) at 60 °C

50℃, 4일간 열처리하여 안정성을 평가한 시험편으로 내산성 및 내알칼리성 평가를 실시하여 Fig. 13과 14에 나타내었다. 이것은 190 ℃, 5분 열처리 한 것과 비슷한 경향을 나타내었다. Fig. 13과 같이 산성 용액에서는 LR-0727(2) 코팅 시험편이 더 빠른 부식이 나타났다. 그러나 Fig. 14와 같이 알칼리성에서는 코팅 용액에 상관없이 우수한 특성을 나타내었다.



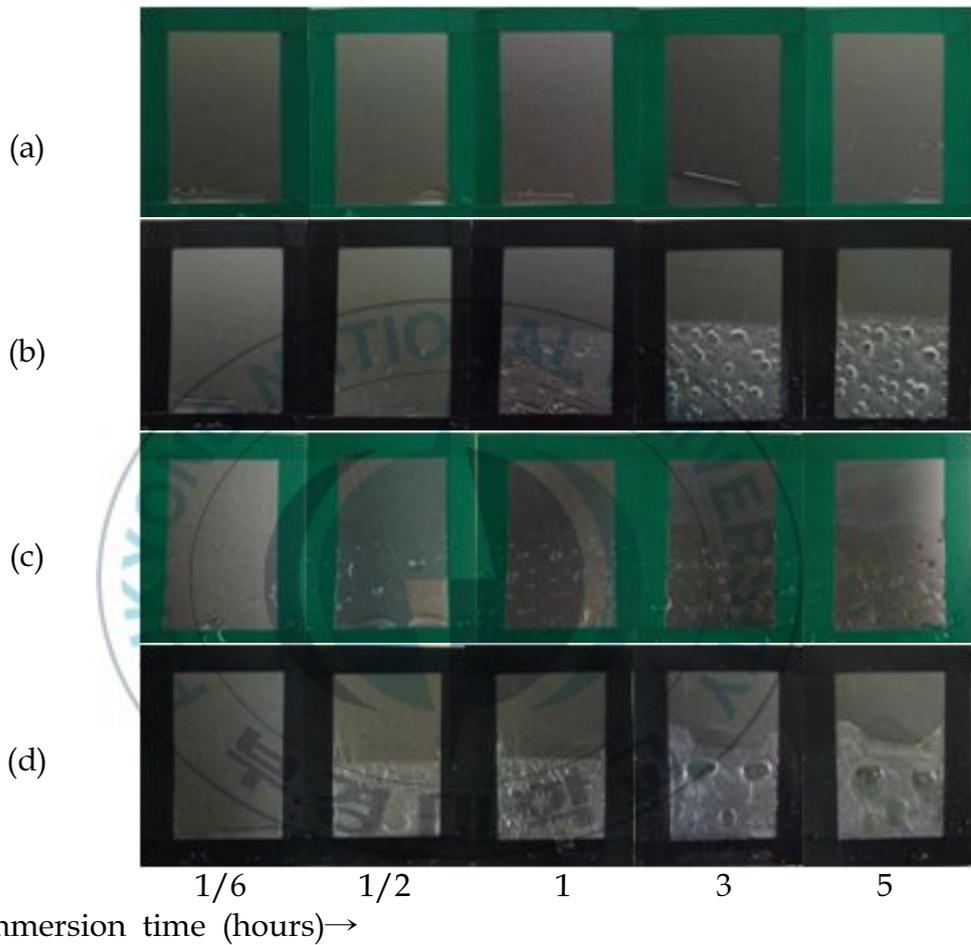


Fig. 13 Acid resistance test of R·T and 60 °C of specimens with LR-0727(1) and LR-0727(2) coating after stability test in 4 days at 50 °C. (a) LR-0727(1) at R·T, (b) LR-0727(2) at R·T, (c) LR-0727(1) at 60 °C, (d) LR-0727(2) at 60 °C

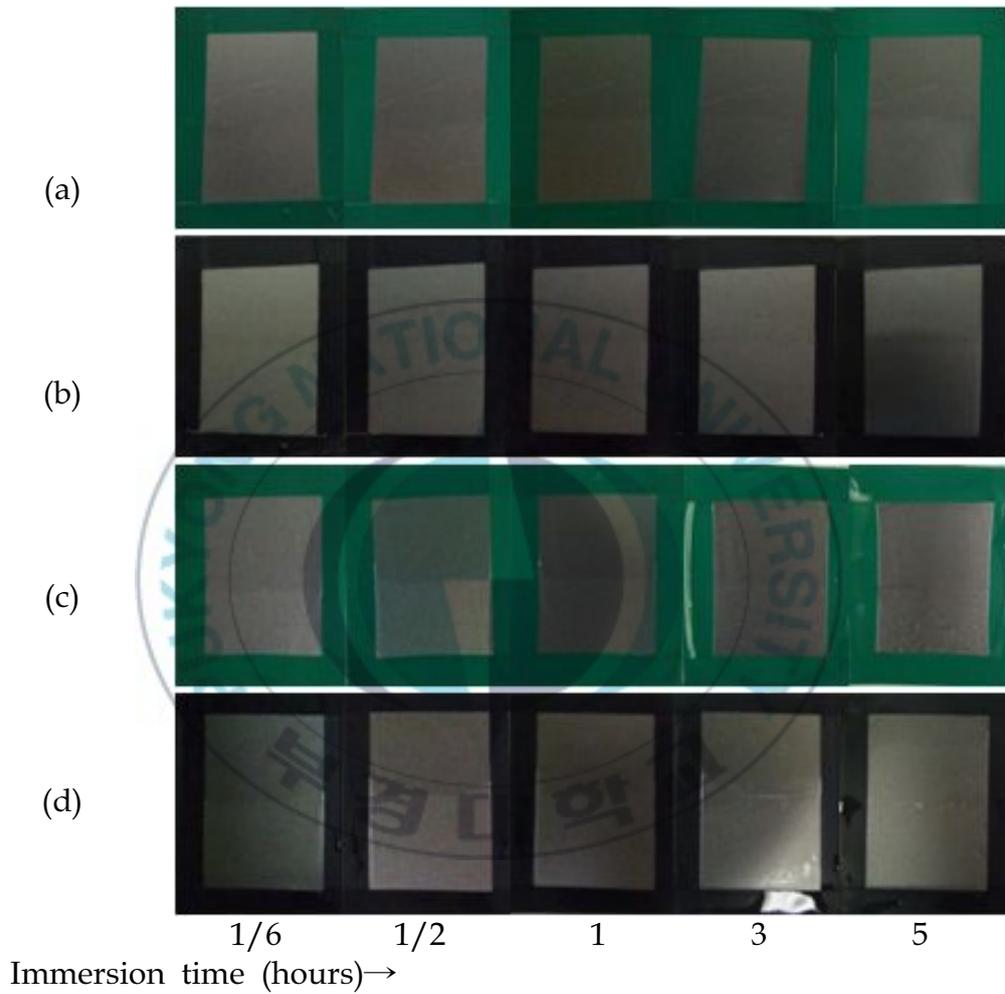


Fig. 14 Alkali resistance test of R·T and 60 °C of specimens with LR-0727(1) and LR-0727(2) coating after stability test in 4 days at 50 °C. (a) LR-0727(1) at R·T, (b) LR-0727(2) at R·T, (c) LR-0727(1) at 60 °C, (d) LR-0727(2) at 60 °C

3.2 다양한 온도에서 5분 열처리한 코팅재의 내식성 평가

3.2.1 내식성 평가

3.1절에서 얻어진 결과에 의하여 내식성이 가장 우수한 LR-0727(1) 용액으로 코팅한 냉간압연 강판의 열처리 온도에 따른 7시간 염수 분무 실험 후, 대표적인 시험편의 외관을 Fig. 15에 나타내었다. 이 그림에서 120 ~ 150 °C 온도에서 열처리한 시험편은 7시간 후에 부식이 발생하였으나, 160 °C 이상에서는 전혀 부식을 관찰 할 수 없었다. 이것은 저온에서는 코팅액의 부착성이 나쁘다는 것을 의미한다. 이것으로 외관상의 관찰에서는 160 °C 이상에서 열처리하면 양호한 내식특성을 나타낸다고 판단된다. Fig. 15와 같은 외관 관찰에서 각 온도에 따르는 평균 부식 면적율(%)을 구하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 온도가 증가함에 따라서 부식 발생이 늦어지고 있는 것을 알 수 있으며, 160 °C 이상에서는 전혀 부식이 되지 않았다는 것을 알 수 있다.

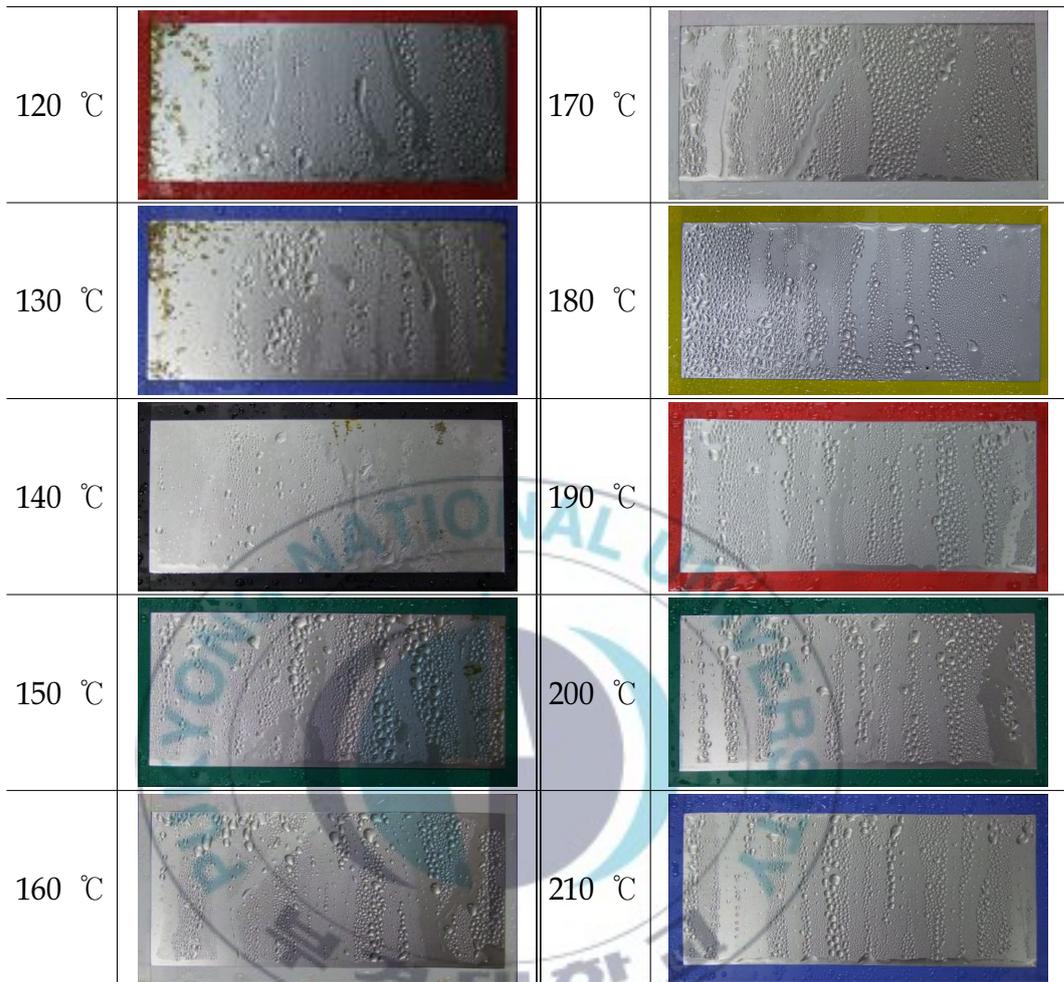


Fig. 15 Appearance after 7 h in salt spray test using CR specimens with LR-0727(1) coating

Table 3 The average area(%) of rust during salt spray test

| Heat treatment temperature (°C) | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 ~ 210 |
|---------------------------------|------|------|------|------|-----------|
| Time (h) | | | | | |
| 1 | 0 | 0.07 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0.24 | 0.22 | 0.03 | 0 | 0 |
| 3 | 0.62 | 0.62 | 0.20 | 0.05 | 0 |
| 4 | 1.18 | 1.27 | 0.37 | 0.13 | 0 |
| 5 | 1.76 | 2.12 | 0.58 | 0.20 | 0 |
| 6 | 2.86 | 2.72 | 0.90 | 0.30 | 0 |
| 7 | 4.22 | 3.50 | 1.28 | 0.47 | 0 |

Fig. 16은 평균 부식 면적률을 염수분무 시간에 대하여 나타낸 것이다. 160 °C 이상에서 열처리한 시험편은 부식이 전혀 관찰되지 않아, 120 ~ 150 °C까지 그래프로 나타내었다.

Fig. 15, Fig. 16 및 Table 3을 종합하면 열처리 온도가 증가 할수록 부식 면적률이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 열처리 온도가 증가 할수록 내식성이 우수하여 지는 것을 확인할 수 있었다.

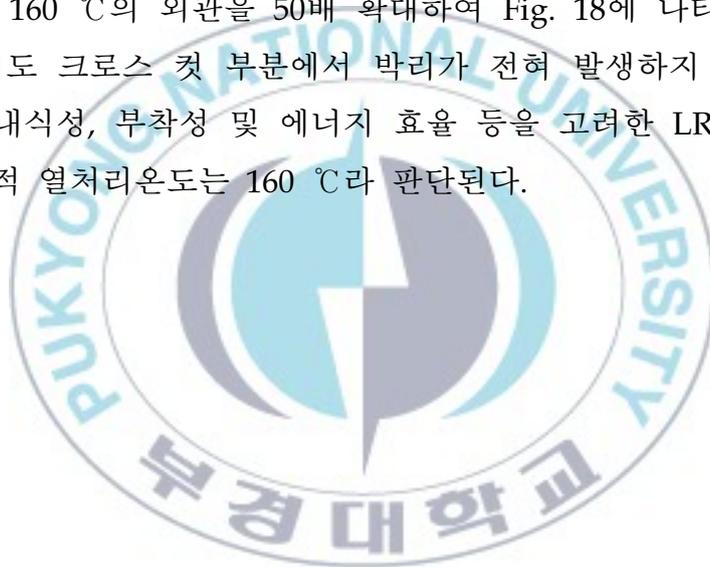


Fig. 16 The relationship between average area of rust and salt spray test time of four types of heat treatment temperature

3.2.2 부착특성

150 ℃ 이하의 온도에서 열처리한 시험편의 경우에 부식이 발생하였기 때문에, 160 ~ 190 ℃까지의 4종류 시험편만 크로스 컷하여 부착성을 평가하였다. 이것은 열처리 온도가 증가하면 에너지 소비량이 많아지므로 경제적인 측면을 고려하여 부식이 발생하지 않은 최적의 온도를 도출하기 위한 것이다. Fig. 17은 부착성 시험 결과를 나타낸다. 4종류 시험편은 박리가 전혀 발생하지 않아 양호한 부착 특성을 나타내었다.

Fig. 17과 같은 크로스 컷 시험에서 박리가 발생하지 않은 최저 열처리 온도 160 ℃의 외관을 50배 확대하여 Fig. 18에 나타내었다. 확대한 그림에서도 크로스 컷 부분에서 박리가 전혀 발생하지 않았다 따라서, 따라서 내식성, 부착성 및 에너지 효율 등을 고려한 LR-0727(1) 코팅용액의 최적 열처리온도는 160 ℃라 판단된다.



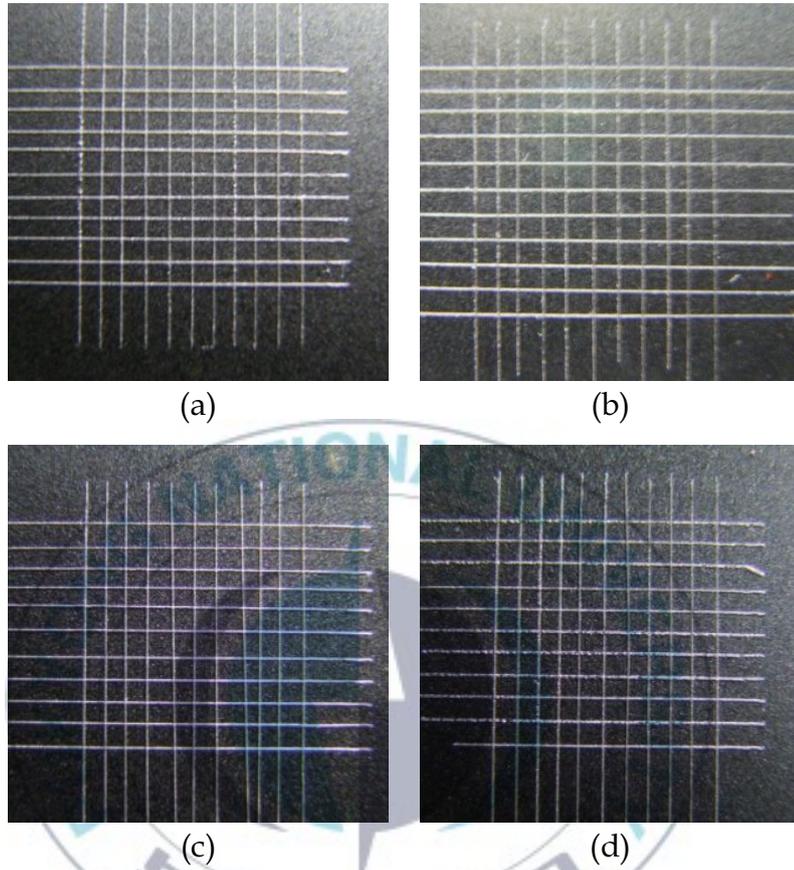


Fig. 17 Appearance of the specimens heat treated at 160°C(a), 170°C (b), 180°C(c) and 190°C(d) after adhesion test. (by digital camera)



Fig. 18 Magnification of 50 times of Fig. 6 (a) (by microscope)

4. 결 론

본 연구에서는 6가 크롬을 대체할 4가지 종류의 코팅 용액을 개발하여 자동차, 냉장고, 세탁기, 사무용 기구 등 가정용품으로 부터 산업기계 및 각종 건축용 자재에 이르기까지 광범위하고 다양한 용도에 사용되고 있는 냉간압연강판에 코팅하여, 190 °C, 5분에서 열처리하였다. 염수분무시험, 부착성 평가, 산성 및 알칼리성에 의한 내식성을 평가하여, 냉간압연강판에 최적의 내식성을 나타내는 코팅용액 LR-0727(1)을 얻었다. 그리고 냉간압연강판에 최적의 내식성을 나타내는 LR-0727(1)를 코팅하여 에너지 효율 등을 고려한 최적 열처리 온도를 선정하기 위하여 120 ~ 210 °C의 온도에서 5분간 열처리하여 염수 분무에 의한 내식성과 크로스 컷에 의한 부착성을 평가하였다. 얻어진 주요한 결과는 다음과 같다.

- (1) 염수분무시험에서 아몰퍼스 Ti가 함유된 코팅 용액 LR-0727(1)과 LR-0727(2)가 S-700과 LR-0317 코팅 용액보다 내식성이 우수하였다. 그러나 부착성 평가에서 LR-0727(1)이 LR-0727(2)보다 훨씬 우수하였다.
- (2) 50 °C, 4일간의 안정성 평가는 LR-0727(1)과 LR-0727(2) 용액 모두 외관의 변화없이 우수하였다.
- (3) 내산성 평가는 부착 특성이 우수한 LR-0727(1)이 더 우수하였고, 내알칼리성은 LR-0727(1), LR-0727(2) 두 용액 모두 우수 하였다.
- (4) LR-0727(1) 용액으로 코팅된 시험편은 150 °C이하의 열처리 온도에서는 염수분무시험에서 부식이 발생하였고, 160 °C이상의 온도에서는 전혀 발생하지 않는 우수한 내식성을 나타내었다.

- (5) 160 ℃ 이상에서 열처리를 시행한 LR-0727(1) 용액 코팅시험편은 크로스 컷 시험에서 모두 박리가 발생하지 않고 우수한 부착특성을 나타내었다.
- (6) 상기의 결과로부터 LR-0727(1) 용액으로 코팅한 냉간압연강판의 에너지 효율 등을 고려한 최적의 한계 열처리 온도는 160 ℃라 판단된다.



참 고 문 헌

- 1) Park, Y. J., 2007, "Study of Back/White Staining Phenomena of Cr-free treated Hot Dip Galvanized Steel Sheet", POSCO Report, Vol. 12, No. 1, pp. 106~110.
- 2) Duartea, R. G., 2005, "A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems", Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 320~327.
- 3) Robert, B., 2007, "A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods", Surface & Coatings Technology, Vol. 202, pp. 391~397.
- 4) Barbucci, A., 1998, "Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanized steel sheets", Progress in Organic Coatings, Vol. 33, pp. 131~138.
- 5) Deflorian. F. Rossi, S. Fedrizzi, L. and Bonora, P. L., 2005, "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products", Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 271~279.
- 6) Kim, S. W. and Lee, C. T., 2006, "Environment-friendly Trivalent Chromate Treatment for Zn Electroplating", J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol. 17, No. 5, pp. 433~442.
- 7) Lee, C. T., 2007, "Enlargement of Anti-corrosion of Zinc Plating by the Trivalent Chromium Sulfate Conversion Coating", J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol. 18, No. 3, pp. 296~302.

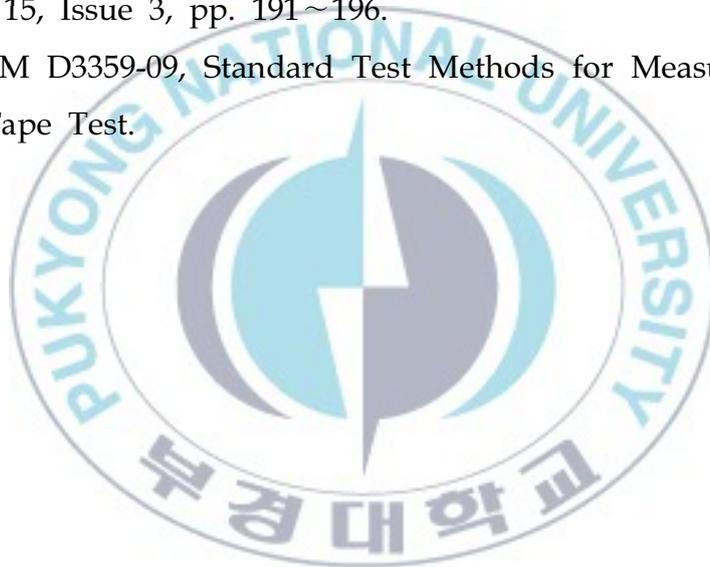
- 8) Kim, M, Lee, J. J. and Kim, D. Y., 2004, "The Trend of Study Echo-Friendly Hard Trivalent Chromium Deposition" Korean Ins. Surf. Eng, Vol. 37, No. 3, pp. 179~184.
- 9) Kim, H. J., 1993, "Development of Anti-Finger EGI Steel Sheet with High Corrosion Resistance", Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 26, No. 6, pp. 307~315.
- 10) Bajat, J. B., 2007, "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel", Progress in Organic Coatings, Vol. 58, pp. 323~330.
- 11) Duhua, W. Gordon. and Bierwagen, P., 2009, "Sol - .gel coatings on metals for corrosion", Progress in Organic Coatings, Vol. 64, pp. 327~338.
- 12) Zheludkevich M. L., Miranda Salvado I. and Ferreira M. G. S., 2005, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," J. Mater. Chem, Vol 15, pp. 5099~5111.
- 13) Matsuzaki, A., 2003, "Development of a new organic composite coating for enhancing corrosion resistance of 55% Al - Zn alloy coated steel sheet", Surface and Coatings Technology, Vol. 169 - 170, pp. 655~657.
- 14) Nilsson, J. O. and Sundell, P. E., 1996, InterZAC96 Conference.
- 15) Yamashita, M., Yamaji, T., Matsuzaki, A., Hamada, E. and Shinka, H., 2000, NKK Tech. Rev. 83.
- 16) Lee, C. T., 2007, "Enlargement of Anti-corrosion of Zinc Plating by the Trivalent Chromium Sulfate Conversion Coating, J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol. 18, No. 3, pp. 296~302.
- 17) Deflorian, F., Rossi, S., Fedrizzi, L. and Bonora, P.L., 2005, "EIS

- study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 52, pp. 271~279.
- 18) 渡邊孝, 垂水英一, 津田精三, 1976, *全屬表面技術*, 27, pp. 297.
 - 19) 黒澤勝登志, 福島敏郎, 1987, *日本化學會誌*, 10, pp. 1822.
 - 20) Tang, P. T., 1994, *Plating and Surface Finishing*, Vol. 11, pp. 20.
 - 21) Cho, N. W. and Jun, J. H., 2001, "Alternative Technologies of Chromate Treatment", *RIST Report*, Vol. 15, No. 1, pp. 108~113.
 - 22) 木村, 野田, 1967, *有機合成化學*, Vol. 25, pp. 167.
 - 23) 岩井, 1976, *色彩學會誌*, Vol. 49, pp. 498.
 - 24) 大脇, 1974, *新金屬工業*, Vol. 1, pp. 6.
 - 25) 渡邊孝, 川崎博信, 垂水英一, 1978, *金屬表面技術*, Vol. 29, pp. 38.
 - 26) 島倉俊明, 1996, *Technocosmos*, Vol. 10, pp. 52.
 - 27) G.ia iakimenko et. al, 1977, *Zasch. Met. (Sun)*, Vol. 13, pp. 123.
 - 28) Judeinstein, P. and Sanchez, C., 1996, *J. Mater. Chem.*, Vol. 6, pp. 511.
 - 29) Schubert, U., Husing, N. and Lorenz, A., 1995, *Chem. Mater*, Vol. 7, pp. 2010.
 - 30) Iwamoto, T. and Mackenzie, J. D., 1995, *J. Mater. Sci.*, Vol. 30, pp. 2566.
 - 31) Schmidt, J., 1994, *Non-Cryst. Solids*, Vol. 178, pp. 302.
 - 32) General Electric Com., US Patent 4188451, 1980.
 - 33) Bae. B. S., 2001, "Inorganic-Organic Hybrid Coating Materials", *Polymer Science & Technology* Vol. 12, No. 5, pp. 716.
 - 34) Whang, C. M., Yeo, C. S. and Kim, Y. H., 2001, *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol. 22, pp. 1366.
 - 35) Ono, S., Tsuge, H., Nishi, Y. and Hirano, S., 2004, *J. Sol - Gel*

- Sci. Technol., Vol. 29, pp. 147.
- 36) Han, Y. H., 2008, "Characterisation of organic - inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 1859~1868.
 - 37) Parkhill, R. L. and Knobbe, E. T., 2001, "Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3", *Progress in Organic Coating*, Vol. 41, pp. 261~265.
 - 38) Metroke, T. L. and Kachurina, O. and Knobbe, E. T., 2002, "Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO - TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition", *Progress in Organic Coating*, Vol. 44, pp. 295~305.
 - 39) Joshua, D. Y. and Damron, M., 2001, "Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates", *Progress in Organic Coating*, Vol. 41, pp. 226~232.
 - 40) Conde, A. and Duran, A., 2003, "Polymeric sol - gel coatings as protective layers of aluminium alloys", *Progress in Organic Coating*, Vol. 46, pp. 288~296.
 - 41) Voevodin, N. and Jeffcoate, C., 2001, "Characterization of pitting corrosion in bare and solgel coated aluminum 2024-T3 alloy", *Surface and Coating Technology*, Vol. 140, pp. 29~34.
 - 42) Voevodin, N. N. and Balbyshev, V. N., 2005, "Investigation of corrosion protection performance of sol - gel coatings on AA2024-T3", *Progress in Organic Coating*, Vol. 52, pp. 28~33.
 - 43) Lu, H. B., Hu, Y., Gu, M. H., Tang, S. C., Lu, H. M. and Meng, X. K., 2010, "Synthesis and characterization of silica-acrylic- epoxy hybrid coatings on 430 stainless steel", *Surf. Coat. Tech.*, Vol.

- 204, pp. 1658.
- 44) Wan, T., Lin, J., Li, X. and Xiao, W., 2008, "Preparation of epoxy-silica-acrylate hybrid", coatings Polymer Bulletin, Vol. 59, pp. 749 - 758.
 - 45) Steven, J. H, Lowe, C, James, T. M. and John, F. W., 2005, "Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating", Progress in Organic Coatings, Vol. 54, pp. 104~112.
 - 46) Szira'ki, L., Szocs, E., Pilba'th, Zs., Papp, K. and Ka'lma'n, E., 2001, "Study of the initial stage of white rust formation on zinc single crystal by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques", Electrochimica Acta, Vol. 46, pp. 3743~3754.
 - 47) Yang, D., Chen, J., Han, Q. and Liu, K., 2009, "Effects of lanthanum addition on corrosion resistance of hot-dipped galvalume coating", Journal of Rare Earths, Vol. 27, No. 1, pp. 114~118.
 - 48) Preikschat, P. and Jansen, R., 2000, Galvanotechnik, Jahrg., Vol. 54, pp. 49.
 - 49) Seo, H. S., Moon, H. J., Kim, J. S., Ahn, S. H., Moon, C. K. and Nam, K. W., 2010, "Corrosion resistance of galvanized iron by treating modified Si organic/inorganic hybrid coating solution" J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 25, No. 1, pp. 32~38.
 - 50) Seo, H. S., Moon, H. J., Kim, J. S., Ahn, S. H., Moon, C. K. and Nam, K. W., 2010, "Corrosion resistance of zinc coating steel coated Cr-free coating solution according to the heat treatment time" J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 24, No. 5, pp. 67~74.

- 51) Seo, H. S., Moon, H. J., Kim, J. S., Ahn, S. H., Moon, C. K. and Nam, K. W., 2010, "Corrosion resistance according to the heat treatment temperature of Cr-free coating solution on zinc coated steel" J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 24, No. 5, pp. 60~66.
- 52) Nsongo, T. and Gillett, M., 1995, "Adhesion characterization of titanium and titanium nitride thin coatings on metals using the scratch test", International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 15, Issue 3, pp. 191~196.
- 53) ASTM D3359-09, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.



감사의 글

늦게 시작한 공부가 재미있었습니다. 많은 분들의 도움으로 더 많은 것들을 알아가는 기쁨을 누렸습니다. 살면서 행복한 일들이 많지만 이 또한 큰 행복이었음을 깨닫습니다. 항상 배우는 자세로 삶을 살고자 합니다.

가을단풍이 떨어져서 낙엽이 된지가 얼마 지나지 않은 것 같은데 벌써 추운겨울이 되었습니다. 많은 해의 겨울을 보냈지만 특히, 이번 겨울은 저에게는 뜻 깊은 겨울이 될 것 같습니다.

많은 분들의 도움으로 오늘이 있었습니다. 특히, 남기우 지도교수님께 감사한 마음을 올립니다. 항상 격려를 해 주셨던 연구실 선, 후배님들에게도 감사의 마음을 전하며, 특별한 도움을 준 김정량과 성기용 박사에게 더욱 감사의 마음을 전합니다.

세상을 살아가는데 큰 힘이 되고 있는 어머니 박정순 여사, 딸 인원, 아들 재혁과 형석에게 항상 사랑한다는 말을 전합니다. 힘들 때에 가장 큰 힘이 되어주는 가족들은 나의 전부입니다.

그리고, (주)센트랄엘티에스 설상훈 사장님께 감사의 마음을 전합니다. 항상 큰 힘이 되어주셨습니다. 또한, (주)웰텍 직원들에게도 고마움을 전하고 싶습니다.

自利利他的 마음을 항상 가슴속에 두고 살고자 합니다. 남에게 도움이 되는 삶을 살고자 노력하면서 행복에 다가가고자 합니다.

11년 12월 겨울 어느날

최창민