



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](#)

공학박사 학위논문

**Cr-free 용액 코팅에 의한 아연도금
강판의 내식특성**



학연협동 기계공학과

서 현 수

공학박사 학위논문

Cr-free 용액 코팅에 의한 아연도금강판의 내식특성

지도교수 남 기 우

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함



2010년 12월

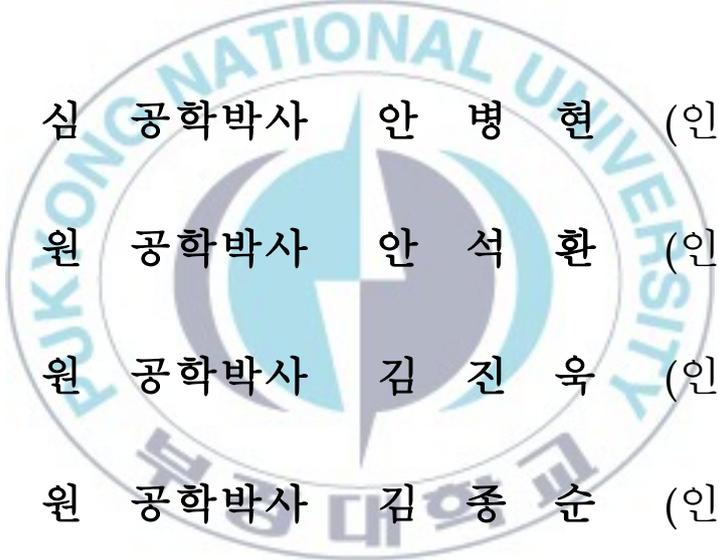
부경대학교 대학원

학연협동 기계공학과

서 현 수

서현수의 공학박사 학위논문을 인준함

2010년 12월



주 심 공학박사 안 병 현 (인)
위 원 공학박사 안 석 환 (인)
위 원 공학박사 김 진 욱 (인)
위 원 공학박사 김 종 순 (인)
위 원 공학박사 남 기 우 (인)

목 차

Abstract	v
제 1 장 서 론	1
1.1 연구배경 및 목적	2
1.1.1 연구배경	2
1.1.2 연구동향	3
1.1.3 연구목표	7
1.2 표면처리기술	8
1.2.1 아연도금	8
1.2.2 크로메이트처리	10
1.2.3 크로메이트처리 대체기술 동향	18
1.3 유-무기 하이브리드 코팅	27
1.3.1 Sol-Gel process	27
1.3.2 Sol-Gel coating for metals protection	37
1.3.3 Organic-Inorganic hybrid sol-gel coating	43
1.3.4 부식억제제를 첨가한 hybrid sol-gel coating	48
참고문헌	51

제 2 장 각종 Cr-free 코팅액에 의한 아연도금강판의 내식특성 60

2.1 서 론 61

2.2 재료 및 시험편 62

 2.2.1 코팅용액 62

 2.2.2 시험편 63

2.3 실험방법 65

 2.3.1 코팅표면 검사 65

 2.3.2 염수분무시험 66

2.4 결과 및 고찰 67

 2.4.1 아연도금강판의 내식특성 67

2.5 결 론 70

참고문헌 71

제 3 장 우레탄 코팅된 아연도금강판의 열처리온도에 따른 내식특성 73

3.1 서 론 74

3.2 재료 및 시험편 75

 3.2.1 코팅용액 75

 3.2.2 시험편 77

3.3 실험방법	79
3.3.1 염수분무시험	79
3.3.2 코팅층의 부착성시험	81
3.3.3 코팅층의 굽힘성시험	81
3.4 결과 및 고찰	82
3.4.1 열처리온도에 따른 S-700의 내식특성	82
3.4.2 열처리온도에 따른 LRO-317의 내식특성	85
3.4.3 코팅층 안정성 및 부착성평가	90
3.4.4 S-700과 LRO-317의 굽힘성시험	94
3.5 결 론	95
참고문헌	96

제 4 장 우레탄 코팅된 아연도금강판의 열처리시간에 따른 내식특성

99

4.1 서 론	100
4.2 재료 및 시험편	101
4.3 실험방법	103
4.3.1 염수분무시험	103
4.3.2 코팅층의 부착성시험	104
4.3.3 코팅층의 안정성평가	104

4.3.4 EDS 성분분석	106
4.4 결과 및 고찰	107
4.4.1 모재의 내식특성	107
4.4.2 열처리시간에 따른 S-700의 내식특성	108
4.4.3 열처리시간에 따른 LRO-317의 내식특성	112
4.4.4 코팅층의 안정성 및 부착성평가	115
4.4.5 EDS 성분분석	126
4.5 결 론	130
참고문헌	131

제 5 장 Si 변성 유/무기 하이브리드 코팅액에 의한 아연도금강판의 내식특성

134

5.1 서 론	135
5.2 재료 및 시험편	136
5.2.1 코팅용액	136
5.2.2 시험편	136
5.3 실험방법	138
5.3.1 코팅표면 검사	138
5.3.2 코팅 부착성시험	138
5.3.3 염수분무시험	138
5.3.4 EDS 성분분석	139
5.4 결과 및 고찰	140

5.4.1 코팅표면 검사 140

5.4.2 부착성시험 141

5.4.3 염수분무시험 143

5.4.4 EDS 성분분석 148

5.5 결 론 152

참고문헌 153

제 6 장 결 론 155

감사의 글

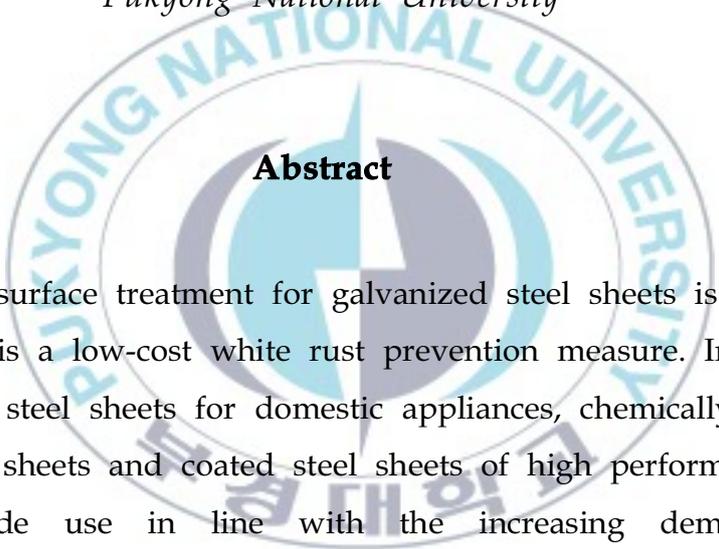


*Corrosion Resistance of Zinc Coating Steel coated
Cr-free Coating Solution*

Hyun-Soo Seo

*Department of UR Interdisciplinary program of Mechanical
Engineering
Graduate School*

Pukyong National University



Abstract

Chromate surface treatment for galvanized steel sheets is in wide use since it is a low-cost white rust prevention measure. In surface treatment of steel sheets for domestic appliances, chemically surface treated steel sheets and coated steel sheets of high performance are also in wide use in line with the increasing demand for improvement of rust-prevention.

Chromate surface treatment requires Cr^{+6} , various measures have been set up in product and manufacturing process for the environment protection. However, strict regulations on the environmental load materials are being followed due to active environmental movements all across the globe. EU research regulates

that toxicity of all chemical products, manufactured or imported at least 1 ton a year within EU, be examined and registered before use. China RoHS imposes restrictions on use of 6 materials (Pb, Hg, Cd, Cr⁺⁶, PBB, PBDE) within electric and electronic products.

In EU RoHS, a regulation related to electronic waste, there are restrictions in effect against certain materials. To meet these regulations, for a replacement of chromating, numerous researches on environmental-friendly rust-prevention techniques are being performed, including Cr⁺³ chromate, Cr-free, inorganic or organic film coating.

To meet the environmental regulations, this study implements Cr-free solution such as acrylic, epoxy, urethane and Si contained organic/inorganic hybrid coating solution for the development and application of environmental-friendly high corrosion-resisting Cr-free coating solution.

The most corrosion resisting solution was chosen among the Cr-free solutions. Corrosion resistibility characteristics vs. dry temperature and time was investigated for galvanized steel sheet coated with organic/inorganic hybrid solution formulated by substitution of Si. Corrosion resistibility was performed according to KS D 9502, coating adhesion strength on galvanized steel sheet was performed by cross-cut according to ASTM D3359-09. Coating layer stability was evaluated by precipitation test in acid and alkaline solution.

As a result, urethane solution is suitable to improve corrosion resistibility of galvanized steel sheet. It is also revealed that Si added organic/inorganic hybrid solution even improves corrosion

resistibility. It is expected that the suggested method in this paper can be applied to electric and electronic parts and general purpose sheet metal as an environmental-friendly surface treatment technique which possibly replaces the conventional chromate surface treatment emitting Cr^{+6} .



제 1 장

서 론



1.1 연구배경 및 목적

1.1.1 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 폐가전처리지침(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.

1.1.2 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 수지와 접착성을 향상시키는 프라이머적인 특성을 가진다. 크로메이트 피막 중의 Cr⁺⁶은 높은 산화환원전위를 가지고 아연도금 강

판표면에 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 cellulose 용액에 전기화학적으로 처리하는 방법과 Cerium염, 산화제 및 여러 가지 유기첨가제로 혼합 제조된 용액에 침적하는 방법이 있는데, 이는 아연, 알루미늄 도금강판

을 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 후처리체로서 α -aminophosphonic acid를 쓴 경우의 피막성능에 있어서 도막의 부착성이나 내식성은 크로메이트계의 후처리체를 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 부착성을 향상과 처리시간의 단축에 큰 도움이 되고 있으며, 실레인을 사용한 부식억제는 그 특성이 시간경과에 따라 급격히 열화하기에 하도처리가 바람직하며, 실레인을 사용한 전처리는 저농도의 용액을 여러 가지 방법으로 코팅할 수 있어 유리한 점이 있다.²¹⁾

지르코늄(Zirconium) 화합물²⁴⁾ 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, 우레

탄 등의 유기 재료와 실리카, 실리케이트와 같은 무기 물질의 하이브리드 재료에 의한 피막처리와 이에 대한 내식특성에 대한 연구는 아직까지 미미한 실정이다.⁴⁵⁻⁴⁸⁾

1.1.3 연구 목표

본 연구에서는 내식성 향상을 위하여 사용 중인 아연도금강판의 후처리재인 크로메이트가 환경 유발 물질로 사용이 제한되어, 이를 대체하기 위한 친환경적인 Cr-free 코팅재를 개발하고자 하였다.

최근에 많은 연구가 이루어지고 있는 Cr-free 코팅재의 개발에 바인더로서 우레탄, 에폭시, 아크릴과 같은 고분자 수지를 검토하였다. 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.

이같이 개발된 코팅재로 코팅한 아연도금강판은 다양한 열처리 온도 및 열처리 시간에 따라서 염수분무시험을 통하여 내식특성을 관찰하였다. 또한 아연도금강판에 대한 부착성은 크로스 컷(Cross-cut) 시험과 굽힘시험을 실시하였으며, 금속부식을 일으키는 환경적 요인의 영향성을 조사하기 위하여 온도, 산과 염기에 대한 코팅층의 안정성을 평가하였다.

이와 같은 실험을 통하여 친환경적인 Cr-free 코팅재를 코팅한 아연도금강판의 최적 내식 조건을 규명하였다.

1.2 표면처리기술

1.2.1 아연도금

자동차 차체는 방청 강화를 위하여 표면에 아연(Zn)을 도금한 강판을 사용하고 있다. 강판에 아연을 도금하는 방법으로는 아연이온을 함유한 도금액에 강판을 넣고 전압을 가하여 강판에 아연을 석출시키는 전기도금법과 용융한 아연 욕(Bath) 중에 강판을 침지시킨 후에 와이핑이라 칭하는 기체 드로잉을 행하여 도금 부착량을 조정하는 용융도금법이 일반적으로 적용되고 있다.

아연도금은 아연과 철이 조합되어 아연은 부식되고 철은 방식되는 성질을 이용함으로써 철강의 부식을 방지할 목적으로 하여 발달되어 왔으며, 최근에는 아연도금 자체의 내식성을 향상시킬 목적으로 대부분 크로메이트 처리가 적용되는데, 이로써 아연 자체의 내식성은 더욱 증가되고 또한 외관의 아름다움을 향상시켜 장식용이나 도장하지용으로 사용되고 있다.

아연도금의 특성으로 전기화학적 성질을 보면 아연의 전위는 -0.76 V, 철은 -0.44 V로서 아연은 양극이 되어 부식되고, 철은 음극으로 되어 방식되는 효과, 즉 희생피막의 역할을 한다. 철이 부식 환경에서 표면에 아연이 있으면, 우선 아연이 철 대신 산화하면서 철이 부식되는 것을 방지해주며, 아연은 철 대신 녹이 슬며 아연도금 중에 핀홀(Pin hole)이 있어도 철을 보호해 주는데, 이때 아연 자신은 산화아연, 탄산아연, 염기성 아연의 백색 부식물(백청)이 되어 소모된다. 그리고 아연은 모스 경도(Mohs hardness) 2.5로서 순철의 4.5배에 비교하여 약간 무르지만 상온에서는 취약하고, 도금 후의 굴곡가공에는 다소 문제가 있다. 단, $100\sim 115$ °C에서 전연성이 증대하여 대단히 가공성이 좋게 되나, 200 °C이상에서 다시 취약하게 되는 성질이 있다. 전기저항은

$5.9 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 로서 철의 $9.8 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ 에 비하여 낮으나 아연이 부식되면 저항이 높아지므로 크로메이트 피막을 실시하여 내식성을 좋게 할 필요가 있다. 고장력강에 아연도금을 실시할 경우 도금시 발생하는 수소에 의한 취성이 발생될 수 있으며, H_RC 40 이상의 고경도강에 도금하는 경우 아연도금에서 특히 심하다. 같은 아연도금에서도 산성 욕이 알칼리성 욕보다 취성이 적다. 이러한 문제를 해결하기 위하여서는, 아연도금 후 4시간 이내에 대략 200 °C 온도에서 수 시간동안 가열하여 수소를 방출시키는 방법을 채택하여야 한다. 아연도금은 용도에 따른 도금욕의 종류가 많고 금속에 직접 도금이 가능하며 박리도 산으로 간단하게 할 수 있으며, 욕의 작업조건 범위가 넓고 도금속도가 빨라 크로메이트 처리가 간단하여 대단히 유효하다.

이러한 특성을 지닌 아연도금으로 피복된 제품의 사용범위를 보면 아연의 용점(419.5 °C) 이상에서 사용되는 것은 무리이며 실제로 기능상 300 °C정도까지는 견딘다. 아연도금상에 크로메이트 피막은 열에 따른 내식성이 약하기 때문에 130 °C이상에서의 사용은 어렵다. 크로메이트 피막은 연해서 내마모성은 대단히 약하므로 마모를 일으킬 부위에는 사용을 피하도록 해야 한다. 아연도금은 강판의 도장하지로서는 우수하지만, 인산염으로 처리할 경우 도장의 부착성 및 내식성이 더욱 양호해진다. 아연도금은 도금한 상태로는 변색이 되기 쉽고 또한 지문이 묻기 쉬우며, 특히 습기가 있는 공기 중에서는 백색반점이 생기기 쉽다. 이때 보조처리로서 크로메이트 처리를 하면 내식성이 수배증가하며, 광택있는 도금면을 얻을 수 있다. 일명 유니크롬(Unichrome) 이라고도 하는데 1935년 미국의 'United Chrome사'에서 시작한 것에 기인하며 처음에는 아연도금의 내식성을 향상시키기 위하여 카드뮴도금 대신 사용되었으며, 1946년에는 유색 크로메이트가 개발되었다. 크로메이트에는 광택용과 피막용의 두 가지가 있는데, 광택용 크로메이트에도 유색과 무색이 있으며 유색의 것은 오렌지색, 녹색, 황색등이 있고 무색인 것은 청색

과 백색(반투명)이 있다. 어느 것이나 이 처리를 행하면 아연도금만을 행한 것 보다 내식성이 증대하며 일반적으로 수배에서 수십 배로 된다.

1.2.2 크로메이트 처리

아연도금은 산, 알칼리에 약한 금속의 경우는 변색되기 쉽고 광택이 나지 않기 때문에 크로메이트 처리를 하면 내식성이 증가되고 색상이 있는 광택의 도금면을 얻을 수 있다. 크로메이트 처리는 아연 또는 알루미늄의 내식성 향상과 도장층과의 부착성 향상을 위하여 개발되었다. 아연도금은 철합금을 부식으로부터 보호하기 위한 대표적인 방식도금법으로 널리 활용되고 있으며, Fig. 1.1에서와 같이 아연은 전기화학적으로 천한 금속으로 작용하여 철은 음극 그리고 아연은 양극으로 되어 갈바닉 셀을 형성하여 아연이 완전히 부식되어 제거될 때까지 철을 보호한다. 이같이 아연은 철에 대해 상당히 효과적인 방청도금이나, 아연 자체는 대기 중에서 쉽게 산화아연이나 탄산아연(백청, White rust)으로 전화되어 변색되거나 빨리 부식되어 버리므로 내식성 증대를 위하여서는 아연도금 피막 자체를 보호하기 위한 조치가 필요하며, 크로메이트 처리는 이런 목적으로 아연도금 위에 부동태(Passivation) 피막을 형성하는 표면처리 공정이다.⁴⁸⁾

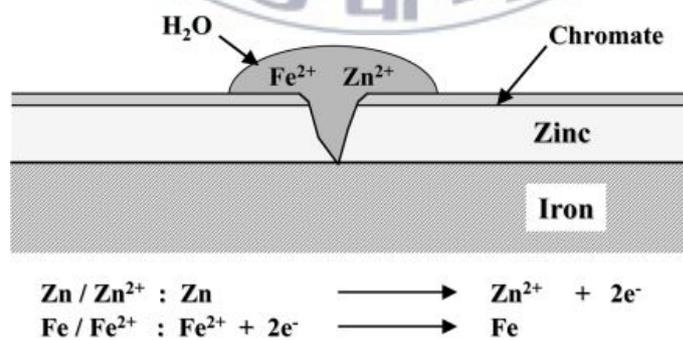


Fig. 1.1 Corrosion mechanism of Zinc plating on the iron

크로메이트 피막에 의한 내식성 향상 효과는 크게 자기수복 효과 (Self-healing effect)와 부식방패 효과(Corrosion barrier effect)에 기인하며 궁극적으로 내식성 향상을 위하여서는 피막 중 크롬 부착량 증가, 피막 중 균열 및 기공의 최소화, 소지와 크로메이트 피막과의 부착성 향상, 낮은 전기전도도 등의 피막물성이 요구된다.

아연도금층 위에 크로메이트 피막 생성에 대한 정확한 반응 메커니즘이 규명되지는 않았지만, 6가 크롬에 의한 크로메이트의 경우 다음과 같은 반응 메커니즘으로 피막이 생성된다고 판단하는 이론이 지배적이다. 아연도금된 물체를 크롬산 화합물 및 산이 있는 용액에 침치하면 금속표면으로부터 소량의 금속이온이 용해될 때 금속표면과 용액 사이의 계면에서 pH가 상승하게 되며, 그 순간 계면에 접한 금속표면 위에 크로메이트 피막이 형성되며, 이 피막은 용액 중에서 아연이 용해할 때 발생하는 수소에 의해 6가 크롬이 환원되어 3가 크롬이 되고, 이 3가 크롬수산화물($Cr(OH)_3$)과 크롬산(CrO_3)이 결합하여 복잡한 겔(Gel)상의 수화물로 되어 아연표면에 형성되며, 형성된 이 피막의 본질은 크롬산과 크롬의 수화물($CrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot nH_2O$) 형태이다. 크롬산은 산성의 크롬액중에 중크롬산이 대부분이며, 중크롬산의 용액중의 반응은 아래와 같다.



Fig. 1.2는 크로메이트 코팅액과 아연피막 사이의 반응과 화학물질들의 농도 등 Cr^{+6} 의 생성에 대한 전반적 상황을 모식화하여 보여준다.

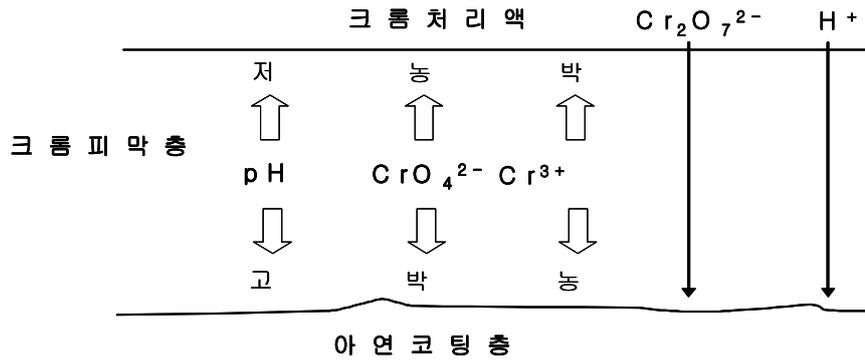
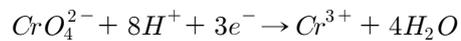
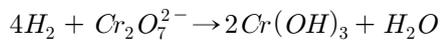


Fig. 1.2 Schematic diagram of concentration gradients of chromate coating solution with Zn-coated layer

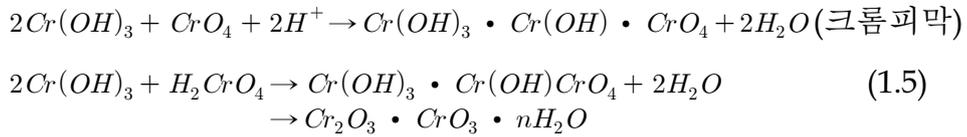
아연용해는 용액 중에서 아연도금강판 상의 Zn은 아래와 같은 반응을 한다.



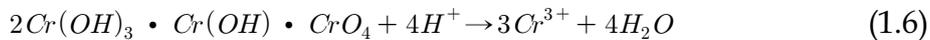
용해반응에서 발생하는 수소가 있으며, 금속아연 표면부근에서 중크롬산 이온과 크롬산 이온의 환원반응에서 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원된다.



화학반응에는 용해와 환원반응이 있으며, 아연 표면부근의 pH가 상승하고 수산화 크롬을 주체로 한 불용성 복염이 되는 크롬피막이 만들어진다.



여기서 생성된 크롬피막은 크롬액의 산도에 의해 용해되며,



아연과 크롬피막의 계면에서 반응이 진행되고 이 반응의 추진력은 중 크롬산의 이온과 수소이온이다. 이것이 생성된 크롬도금피막을 침투하여 공합하고, 이것의 침투속도는 크롬도금액의 교반에 좌우된다.

크로메이트 피막의 성질로는 피막생성 당시는 약하고 제라틴(Gelatine)과 같은 피막으로서 건조시키면 서서히 경화되어 소수성으로 되어서 물에 잘 녹지도 않으며 내마모성이 향상된다. 66 °C 이하에서 가열하면 경화가 촉진되나, 66 °C 이상에서 가열하면 온도에 따라 탈수 효과가 생겨서 수축 또는 균열이 발생하여 내식피막의 특성이 파괴되므로 내식성이 급격히 저하한다. 일반적으로 저온(약 60 °C 정도)에서 장시간(약 30분 정도) 건조하는 것이 가장 내식성이 양호하다고 한다. 내식성으로는 피막의 강도, 6가 크롬의 함유량, 건조온도, 처리방법 및 피막두께에 따라서 좌우되며, 상당히 좋은 내식성도 얻을 수 있다. 부식에 대한 차단막(Barrier)은 피막 속의 6가 크롬에 의한 부식 억제능력과 피막 자체의 물리적인 차단(소수성 등)의 두 가지 역할을 한다. 대체로 내식성은 피막의 두께에 비례하므로 피막의 두께는 건조 전에는 수 μm

에 이르나 건조하면 0.5 μm 이하로 된다. 적당한 크로메이트 처리에서 양호한 피막을 얻어도 최종적으로 처리되는 건조온도가 높아지면 피막 중의 수분을 잃어서 6가 크롬의 유동성이 없어져 크로메이트 피막의 특유의 자기 회복성을 잃고 내식성이 극도로 저하된다. 또한 피막의 무수한 크랙도 내식성 저하의 원인이 된다고 보고되고 있다.

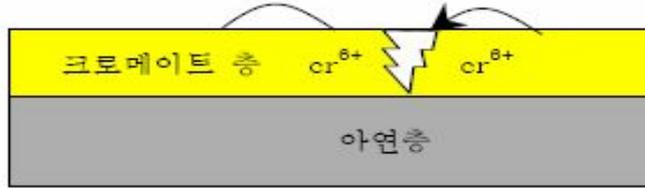
크로메이트 처리는 Fig. 1.3에서와 같이 6가 크롬의 부식억제 영향과 피막자체의 물리적 방패기능 때문에 우수한 부식저항을 제공하며, 수분을 천천히 걸러주기 때문에 피막들이 마찰과 마모가 될지라도 매우 많은 양의 방식치를 보유한다. 방식의 정도는 피막두께에 비례하고 얇고 깨끗한 피막이 최소의 부식방식을 제공하며, 무지개 색깔의 코팅이 중간정도, 흑색코팅이 최상의 방식정도를 가지며, 높은 수분의 저장조건이나, 해양 분위기 노출 등에서의 산화작용에 대한 금속 보호에 특히 유용하다. 그리고 페인트, 래커 및 기타의 유기도료에 대한 크로메이트 피막의 부착성은 우수하며, 도막이 제거되어도 내식성을 유지한다. 다만 부착성을 높이기 위하여선 도장하기 전 크로메이트 표면이 부식되거나 오염되는 것을 방지하여야 한다.

크로메이트 처리공정은 “활성화 → 수세 → 크로메이트 용액에 침지 → 수세 → 건조” 순인 이러한 처리단계에서 사용되는 6가 크롬 크로메이트 용액의 조절인자들은 다음과 같으며, 최상의 내식성을 얻기 위하여서는 이 인자들을 적절하게 조정되어야 한다.⁶⁾

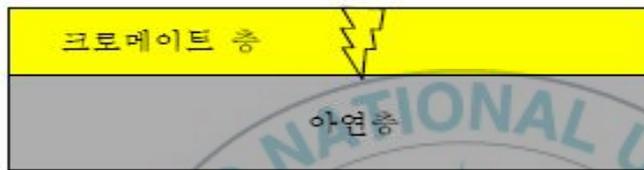
- 1) 농도분석(적정법) : Cr^{6+} , Cr^{3+}
- 2) pH : 0~2.8
- 3) 온도 : 24~32 $^{\circ}\text{C}$ (75~90 $^{\circ}\text{F}$)
- 4) 침적시간 : 10~30초
- 5) 교반 : 공기교반, 기계적 교반, 용액 순환
- 6) 이송시간(transfer time) : 25초 이하



1) 크로메이트는 희생적 아연피막에 보호피막을 형성한다.



2) 층이 깨지면 용해성 6가 크롬이 새로운 피막을 형성한다.



2) 크로메이트층이 재생된다.

Fig. 1.3 Self-healing effect and Corrosion barrier effect of Chromate film

아연이나 카드뮴과 같은 전기도금된 금속의 피막을 성공적으로 크로메이트 처리를 하려면,

- 1) 전기도금층의 두께가 일정하고 조직이 균일하며, 입자가 미세하여야 한다.
- 2) 다른 금속들이 공동석출(Codeposition)되는 경우는 크로메이트층의 조직이 파괴될 가능성이 높다.
- 3) 코팅을 하기 이전에 피처리 금속표면에 잔류하는 고금용액을 완전히 제거하거나 중화시켜야 한다.(희석 질산(약 0.5%)을 포함하는 용액으로 활성화 처리)
- 4) 크로메이트 코팅 후 처리물의 표면을 잘 세척하며, 무지개 빛깔이

나지 않도록 수산화나트륨이나 탄산나트륨 용액으로 표백 (Bleaching)한다.

- 5) 마지막 세척용액은 50~60 °C로 유지하고 충분히 교반한다.
- 6) 코팅층의 건조온도는 70 °C를 넘지 않게 하여 코팅층의 보호특성이 파괴되지 않도록 한다.
- 7) 도금 후 즉시 크로메이트 코팅을 할 수 없는 상태이면 보관 후 크로메이트 코팅을 하기 전에 적절한 알칼리 탈지와 산 침지를 하여 표면을 활성화 한다.

일반적으로 크로메이트 처리는 처리방식에 따라 반응형, 전해형, 도포형 등 크게 3가지로 구분 할 수 있는데, 반응형의 경우는 금속표면층의 용해반응과 전처리 피막의 석출반응의 병행에 의한 방식으로 널리 보급된 방법이나 수세과정에서 중금속과 유해물질을 과량 함유하기 때문에 환경측면 특히 폐수처리에 많은 문제점이 크게 대두되고 있다. 또한 전해형의 경우는 피막생성 반응은 기존 반응형과 유사하나 처리액 중에서 음극전해질처리를 실시하여 피막을 형성시킨다는 측면에서 용액조성상 반응형과는 두드러진 차이가 있다. 전해형 처리에 의한 피막조성은 주로 3가 크롬으로 이루어지기 때문에 6가 크롬에 의한 내식성을 기대하기가 어려운 단점이 지적되고 균일한 피막형성이 가능하고 부착량의 조절이 용이한 장점이 있다. 그러나 전해형 처리에 있어서도 여전히 다량의 폐용액 처리의 문제점이 존재하여 문제점 해결의 일환으로 최근에는 수세처리를 행하지 않고 폐용액을 상당히 감소시킨 도포형 크로메이트 처리가 많이 실시되고 있다.

도포형 처리용액은 60, 70년대에 개발되었지만 피막특성상에 문제가 있어 널리 보급되지 못하다가 80년대 중반 이후부터 일본 및 미국으로부터 많은 용액이 개발되어 이용이 증가추세에 있다. 이 처리의 특징은 반응형 방식에 비해 도포 후 수세를 행하지 않고 건조시키므로 공해측

면에서 유리하며 생산라인의 구성이 간단하여 고속작업이 가능하고 여러 종류의 금속재료에 공동으로 적용 가능할 뿐만 아니라, 반응형과 전해형의 경우와 같이 피막형성 반응이 적절한 조건하에서 이루어질 수 있도록 용액의 Make-up 후 용액의 Heat-up, 용액농도 관리, Line speed 변화에 의한 처리용액 조정 등이 생략되는 매우 간소화되어 관리의 용이성, 화성에너지 등의 여러 측면에서 유리한 장점이 있다.

최근의 기술개발 추세는 고내식성, 도장성을 향상시킴으로서 적은 도금 부착량 하에서도 강판의 수명을 연장시키는 품질측면과 처리공정을 단순화 또는 개선을 함으로써 제조비용을 절감하는 공정측면, 크로메이트를 포함한 화성처리의 최대 단점인 무공해화 측면으로 기술이 개발되고 있다. 종래에는 일시 방청을 목표로 단순히 크롬-크로메이트 화합물의 피막을 생성시키는 처리를 실시해 왔으나, 최근에는 도장성을 향상시켜 인산염 처리의 대체화, 처리시 발생하는 슬러지 감소, 무수세용 크로메이트 용액개발 및 내식성 향상으로 적은 아연 부착량에서도 강판의 사용수명의 연장이 가능한 크로메이트 처리방법 등이 개발되고 있다. 특히 도금층에 활성을 부여함으로써 균일한 크로메이트 피막형성이 가능한 소재개발이 이루어지는 등 여러 측면에서 크로메이트 처리 관련 기술들이 개발되고 있다.

1.2.3 크로메이트처리 대체 기술

가. 6가 크롬의 유해성

크로메이트 처리는 1935년 미국에서 개발되었고, 원래는 아연도금과 내식성을 향상시키기 위하여 적용되어 카드뮴도금 대신 사용하게 되었다. 이 크로메이트 처리는 아연도금 및 카드뮴도금 후의 후처리로 사용되기도 하며, 알루미늄 소지상에 단독 처리하기도 한다.

크롬산(H_2CrO_4), 중크롬산($H_2Cr_2O_7$) 등의 염류로서 수용액은 보통 황색 내지 적색이다. 강력한 산화제로 작용하기에 금속의 세정장치 방식 등에 쓰인다. 크롬산이나 크롬산칼륨, 크롬산나트륨 등이 물에 용해되면 6가 크롬이온을 생성하여 독성을 띠며, 이 6가 크롬은 환원되어 3가 크롬이 되며 독성의 강도는 3가 크롬 이온보다 강하다. 폐수 중의 6가 크롬이온의 허용한도는 0.5 ppm 이하이다.

대부분의 크롬화합물은 2가, 3가, 6가의 3종이 있으나, 2가 크롬화합물은 불안정하여 그 상태로는 존재하지 않으므로 3가와 6가 화합물이 폐수 중에 함유된다. 급성 중독은 대부분 6가 화합물에 의한 경우가 많으며, 피부접촉의 경우 화상, 진무름 등의 국부 증상을 일으키며, 흡입된 경우는 기침, 녹황색담, 호흡 곤란, 폐울혈 등을 일으킨다. 삼키면 녹황색점액 구토, 복통, 설사 등을 일으키고, 이어서 악심, 구토 등의 전신 증상이 계속되며, 간장해, 위장해를 일으킨다. 특히 혈뇨, 결핍뇨, 요독 중에서는 중증의 경우는 죽음에 이른다. 신장의 병변은 요세관의 괴사, 출혈이 주요 변화이다. Table 1.1에 크롬의 독성 효과를 정리하였다.

Table 1.1 Toxic symptoms of hexavalent chromate

3가 크롬	6가 크롬
근본적인 체내 잔류물질	경구독성(50~60 mg/kg 체중) 비중격 천공, 비각 장애, 만성 인후염 발암성(폐암, 기도암, 위암 등)

나. 크로메이트 대체기술 동향

현재 세계적으로 이루어지고 있는 크로메이트 처리 대체기술 개발에 대한 기술적 동향을 살펴보자.⁴⁹⁾

(1) Molybdate 피막처리

무기계 피막으로서 3가 크롬은 반응성이 없으며 인체에 해가 적어 6가 크롬을 3가 크롬으로 대체하여 사용하는 경우가 많이 있다. 반면에 크롬을 전혀 사용하지 않고 다른 무기질로 교체하는 중인산염을 이용한 연구, 규산염을 이용한 연구, Zr 및 V 화합물을 이용한 연구와 대체 무기원소로서 Mo, W 를 이용한 연구 등이 많이 이루어지고 있다. 이중 크로메이트 피막을 대체할 수 있는 무기계 피막으로는 몰리브덴산에 의한 부동태화 피막, 6가 도포형 몰리브덴산 처리방법 등이 있다.

(2) Permanganate 피막처리

이 코팅법은 Sodium bromate, 증류수, Aluminium nitrate/Lithium nitrate, Potassium Permanganate 용액을 순차적으로 침적하여 피막을 형성하기에 침적시간이 7분 이상이고 용액의 온도를 60 ℃ 이상의 서로 다른 온도로 관리하여야 하기에 실제 생산공정 적용에 다소 곤란하여 Lithium chloride, Lithium nitrate, Potassium Permanganate를 일액형으로 제조하여 침적하는 방법이 제안되었다.

(3) Rare Earth Metal(REM) Salts 피막처리

금속표면의 부식억제제로 희토류 금속염이 산화물 피막을 형성하여

부식을 억제한다. 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 크로메이트 보다 우수한 것으로 알려져 있다.

희토류 금속은 수용액에서의 용해도가 낮아 용액에 많은 양을 도입하기가 어려워 이온교환법에 의해 실리카, 알루미나 등의 무기산화물에 흡착시킨 것을 도장 원료로 사용하는 방법도 알려져 있다.

(4) Organo-Phosphate 피막처리

유기 인산염의 작용을 이용하여 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 인산염처리한 강판을 pH 4.8로 합성한 0.18 wt.%의 Pythin 산 용액에 60°C, 30초 동한 침지하여 건조 후 염수시험을 한 결과, 크롬산에 의한 후처리에 비해 방청효과가 좋은 것으로 알려져 있다.

(5) Silane 피막처리

실레인은 일반적으로 $R-Si(OR')_3$ 의 형태로 나타내는 물질로서 알콕시 $(OR')_3$ 은 수화반응을 통하여 피막을 형성할 수 있는 $R-Si(OR')_3$ 의 실라놀을 형성하고 금속표면에 실록산의 유기피막을 형성한다. Silane의 부착성능 향상시키는 효과가 있어 아연도금 강판의 크로메이트 처리시 처리액에 첨가하는 방법이 보고되고 있다. 이 첨가제는 크로메이트 피막의 손실을 보충하여 내식성을 향상시키고 도료의 부착성을 향상과 처리시간의 단축에 큰 도움이 되고 있으며, 실레인을 사용한 부식억제는 그

특성이 시간경과에 따라 급격히 열화하기에 하도처리용이 바람직하다.

(6) Zirconium 피막처리

Zirconium 화합물은 공기 중이나 수용액에서는 대개 지르코니아로 존재하여 중합체(Polymer)를 형성하며 착이온의착제로 거동하여, 다른 기나 이온과 배위결합(Coordinate bond)을 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 알칼리염이 소지금속으로부터 용출한 금속이온을 고정하여 내식성 피막을 이루게 된다.

(7) 유기계 피막처리

유기계 피막으로는 Tannin산을 이용한 연구, 유기·무기복합계로서 유기복합 실리케이트를 이용한 연구 등이 보고되고 있다. Phenol carbon 산을 함유하는 처리액 조성물, 폴리비닐페놀 유도체를 포함하는 처리액 조성물, 유기수지와 인산, 중금속 인산을 포함하는 처리액 조성물 등이 제시되어 있다. 또한 파이프 등의 아연도금 강재의 일시적인 방청용으로서 수계수지 및 산계방청제로 구성된 처리제를 도장하는 방법이 제안되어 있다. 수산기, 카르복실기를 분자 중에 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. Tannin이나 Tannin 산은 그 구조가 간단하지 않은데, 주성분인 Gallotannin의 구조는, 분자 내에 -OH 기를 대부분 포함하고 -OH 기와 금속 이온이 결합하여, 불용성의 안정한 피막이 형성되어 도장 후 도막의 부착성을 향상시켜, 양호한 내식성을 주고 있는 것으로 알려져 있다.

다. 3가 크로메이트

(1) 개요

아연도금용 3가 크로메이트는 3가의 크롬화합물을 이용하여 아연도금재 위에 불용성의 크롬염의 막을 형성하는 것이다. 6가 크롬 크로메이트 코팅용액에 대한 대체방법으로 많은 기술이 개발되어 왔고, 현재도 다양한 시도들이 이루어지고 있는데, 이중 3가 크롬을 이용한 크로메이트 코팅용액이 현재까지 가장 효과적인 방안으로 고려되고 있다.⁶⁾

현재까지 실용화 단계의 초기단계에 접근한 아연도금의 후처리제로서 시판되는 아연도금의 6가 크롬프리 크로메이트의 대부분이 3가 크롬염류를 주성분으로 하는 3가 크로메이트이다.

3가 크로메이트 단독의 크로메이트 용액 개발이 많이 진행되고 있는데, 3가 크로메이트 피막이 6가 크로메이트 보다 내식성이 낮으며, 어느 정도 자기 수복성을 갖고 있으나, 6가 크로메이트 보다 우수한 내식성을 갖는 3가 크로메이트 용액개발이 이루어지지 못한 매우 초기단계에 있으며, Sn/Co, Sn/Ni, Ni/W, Co/W 등의 합금도금에 대한 연구와 실용화가 진행 중에 있다. 하지만 아직 6가 크롬의 작업성, 가격, 양산성, 피막특성 등을 모두 대체할만한 어떤 공정이나 재료가 개발되지 못하고 있는 실정이다.

현재까지 제안된 많은 공정과 방법 중 3가 크롬도금이 6가 크롬과 특성이 비슷하고, 또 친환경적이어서 강력한 대체도금기술로 꼽히고 있으나, 3가 크롬이온의 용액 내에서의 화학적, 전기화학적 특이성으로 인해 두꺼운 도금층의 형성이 어려운 단점이 있어 경질크롬도금분야는 아직 실용화에 이르지 못하고 있는 실정으로 현재까지의 경질용 3가 크롬도금에 대한 연구현황을 살펴보자.⁸⁾

3가 크롬 크로메이트 코팅용액들은 6가의 크롬산을 3가로 환원해서 사용하거나 황산크롬, 염화크롬 등 3가 크롬염을 출발물질로 하여 제조 가능하다. 이 기본성분에 여러 첨가제를 혼합해 3가 크롬 크로메이트

코팅용액을 제조하는데 6가 크롬산을 환원시켜 사용하는 경우 6가 크롬의 잔존가능성으로 환경오염에 문제가 있으며, 6가 크롬 코팅액의 생산 가격에 비해 매우 높아 가격 경쟁력이 떨어지는 단점이 있다.

(2) 크로메이트 코팅 기구

아연도금된 금속을 용액 속에 넣으면 금속표면과 용액사이의 계면에서 pH가 상승하여 그 순간 계면에 접한 금속표면위에 크로메이트 피막이 형성된다. 개발되어야 할 3가 크로메이트 소재 및 기술요구조건은 무독성, 고내식성, 저가와 장수명, 6가 크로메이트와 유사한 물리·전기적 특성 등이다.

○ 산화에 의한 방법

산화반응에 의해 금속표면 위에 막을 형성하는 것으로 크로메이트 코팅의 가장 기본원칙이다.



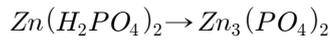
산화제에 의해 Zn이 산화되고, 이 산화시에 Zn 피막과 용액의 계면 사이에 일시적인 pH의 증가로 Cr^{3+} 가 불용성의 겔로 전화되며, 이는 건조 후 불용성의 Cr_2O_3 피막으로 된다.

조성 중에 산화제가 존재해야 하며, 여러 형태의 산이 사용가능하며, 이 산은 pH 조절제로서의 역할도 동시에 수행하게 된다. 따라서 효과적인 피막형성을 위하여서는 크로메이트 용액의 pH조건, 초리시간, 온도 등이 불용성 염의 형성조건 등 적절한 조건이 설정되어야 한다.

○ 인산염화에 의한 방법

산화에 의해 생긴 피막을 보호 및 보강과 함께 추가적인 불용성의 막을 형성시키는 것으로, 이러한 목적을 달성하기 위하여서 인산염계의 화합물이 크로메이트 코팅용액에 안정적으로 함유되어야 한다. 그리고 이 조성에는 인산기에 의해 불용성 염을 형성할 수 있는 금속이온을 공

급할 수 있는 염(아연계 화합물)도 함께 포함시키는 것이다. 그 주된 금속이온을 공급할 수 있는 것은 Zn, Co, Ni, Mn계 화합물이며, 그 외에도 다양한 형태의 금속염이 사용될 수 있다.



이같이 불용성 인산염이 되어 추가적인 피막을 형성함으로써 아연도금재의 내식성을 향상시킬 수 있게 될 것이다.

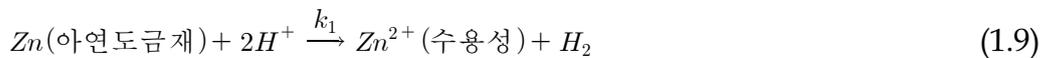
(3) 3가 크롬 전구체(Precursor)

6가 크롬이 전혀 없는 3가 크롬 크로메이트 코팅용액을 제조할 수 있는 3가 크롬염을 전구체로 선정하였다.

첨가제로는 인산계 화합물인 NaH_2PO_4 , 금속화합물인 $CoSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, 산화제로는 질산, 황산, 염산, 인산, 초산 등이 있지만 활성화제로 많이 사용하는 질산을 선택한다.⁷⁾

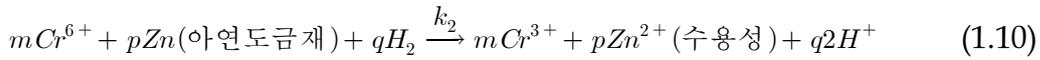
현재는 3가 크롬에 의한 크로메이트 피막형성에 대한 반응기구는 알려져 있지 않지만 6가 크로메이트 피막형성에 대한 반응기구는 3가 크로메이트의 피막형성기구 이해에 단서가 될 수 있다.

크로메이트 용액중에 아연도금 물체가 도입되면 표면에서 그 첫 반응은 산성의 크로메이트 용액이 아연을 녹이는 것이다.



아연도금층에서 산의 소모로 인해 표면에 급격한 pH값의 증가가 생기고, 6가 크로메이트 용액의 경우 발생된 수소와 아연의 환원에 의해

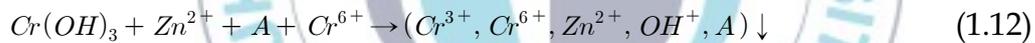
6가 크롬이온이 3가 크롬이온으로 환원된다.(3가 크롬을 사용할 경우는 이 환원반응이 없음)



그리고 중간체 3가 크롬이온은 다음의 2단계 반응경로가 진행되는데, 먼저 3가 크롬이온이 6배위의 물에 의한 착화반응이 일어나고 전해질로 이동되며, 아연도금 표면의 최상층의 pH값 증가로 인해 크롬이온이 크롬수산화물로 침전반응이 진행된다.



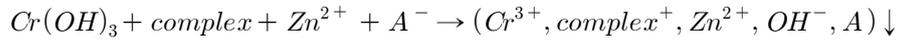
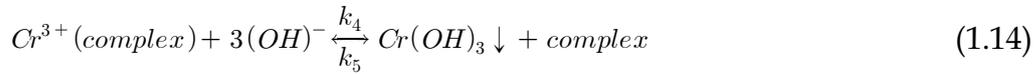
그리고 그 침전반응이 진행되는 동안 아연이온 및 크로메이트 용액중의 음이온은 물론 6가 크롬이온이 용액 속에 존재하는 경우 6가 크롬이온도 함께 공침된다.



6가 크로메이트에 의한 부동태피막의 형성이 3가 크롬이온에 의해 이루어지면 정작에 6가 크롬은 단지 공침에 참여한다는 반응은 참으로 흥미로운 일이다. 따라서 크로메이트 용액 중 Cr^{6+} , Cr^{3+} 비율은 매우 중요하며, 이것이 형성된 막의 물리화학적 특성에 영향을 줄 수 있는 인자가 될 수도 있을 것으로 사료된다. 6가 크로메이트의 부동태화와는 다른 3가 크롬 착화물 중간체가 생성되지 않는(6가 크롬이 없는) 3가 크롬이온은 거의 대부분 6분자의 물로 배위된 착화물을 형성한다.



그리고 급격한 pH값의 전이로 인해 아연표면위에 3가 크롬 착화물은 침전되어 부동태막을 형성하게 된다.



6가 크로메이트의 경우 부동태피막의 형성반응의 속도결정단계는 3가 크롬이온 중간체의 생성단계이다. 그러나 3가 크로메이트에 있어 부동태피막의 형성의 속도결정단계는 착화물의 반응이므로, 그 착화물이 무엇인가는 대단히 중요한 사항이다.



1.3 유-무기 hybrid coating

1.3.1 Sol-gel process⁵⁰⁾

졸-겔 공정이란 금속의 유기 또는 무기화합물을 전구체(Precursor:출발물질)로 하여 화합물의 가수분해(Hydrolysis)와 축합반응(Condensation)을 진행시켜 얻어진 수십, 수백 나노의 콜로이드 입자가 액체 중에 분산된 졸에서 응집, 응결에 의해 유동성이 손실되어 겔화시켜 단위 전구체로부터 무기질 망상조직(Network)을 만드는 과정을 말한다.

이와 같은 공정은 지난 수십 년간 유리와 세라믹 분야에서 상당한 평가를 얻게 된 방법으로 1800년대 후반에 처음 발견되어 1930년대부터 연구되었으나, 1970년대에 들어 단일 무기질을 구성된 겔을 만들어 높은 온도에서의 용융과정이 없이 저온에서 유리로 변환시킬 수 있게 되자 새로운 관심을 끌게 되었다.

졸-겔 공정에 대한 관심이 높아지는 이유는 반응물의 크기가 작아짐에 따라 얻게 되는 부가적인 이득 때문이다. 종래의 세라믹 공정에서는 그 반응물을 자연으로부터 얻기에 다양한 종류의 불순물이 함께 유입되며 이를 배제하기가 쉽지 않다. 반면 졸-겔 공정에서는 분자 단위의 반응물을 사용하기 때문에 애초에 순수한 화합물을 사용하면 매우 높은 순도의 최종 생산품을 얻을 수 있다. 또한 건조겔(Xerogel)을 얻기 전까지의 모든 반응들이 용액 상에서 진행되기 때문에 생성물로 얻는 건조된 겔과 고체상의 생산품은 매우 균일한 조성을 가지게 된다. 이 외에도 Table 1.2와 같은 장단점을 가진다.

Table 1.2 Merits and dmerits of sol-gel processing

장 점	<ul style="list-style-type: none"> · 2개 이상 성분을 갖는 경우 높은 화학적 균일성 달성 · 단상의 결정성 화합물을 낮은 온도에서 단시간 내에 합성 가능 · 박막, 섬유, 나노입자, 복합체 등의 다양한 생산품 제조 가능
단 점	<ul style="list-style-type: none"> · 반응물의 가격이 비쌈 · 생산품의 크기가 작은 크기에 제한됨 · 생산 공정에서 큰 수축률 균열 고려 · 반응물을 다루는데 있어서 특별한 합성 기술이 요구됨

이러한 공정을 응용하면 광학재료, 보호막과 다공질막, 광학코팅, 창절연재, 유전체 및 전자재료 코팅, 고온 초전도체, 보강섬유, 충전제, 촉매 등을 만들 수 있다. 졸-겔 공정과 응용에 대한 전반적인 내용은 다음 Fig. 1.4를 통해 알 수 있다.⁵¹⁾

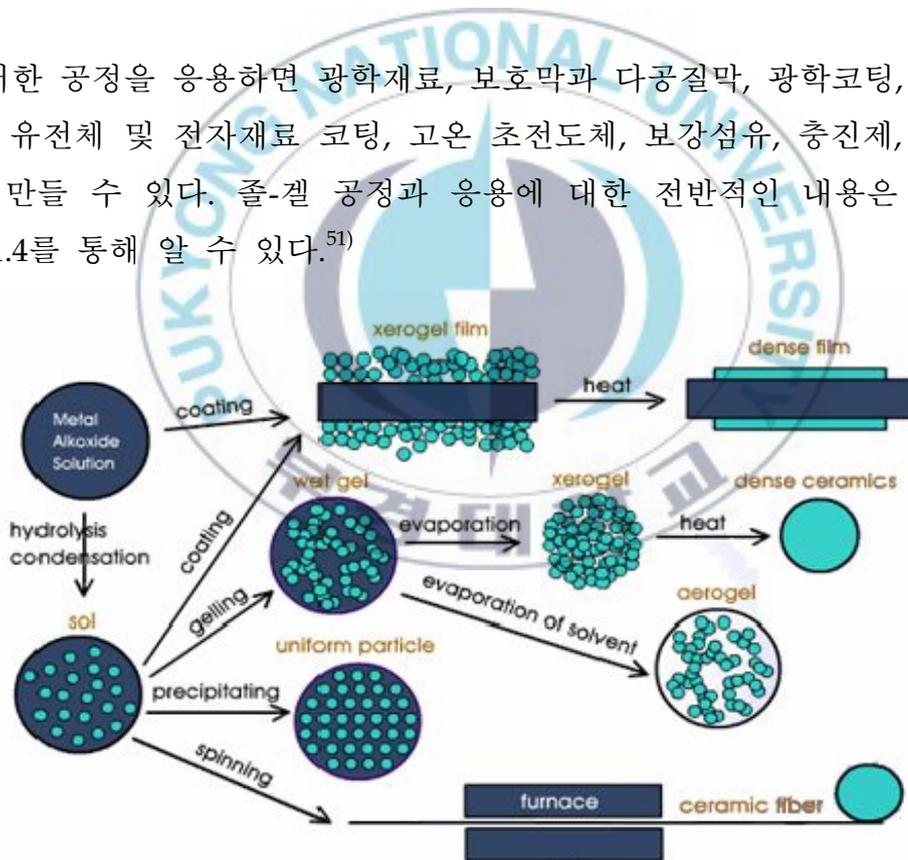


Fig. 1.4 Overview of the sol-gel process

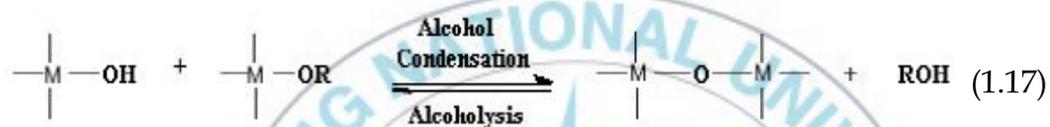
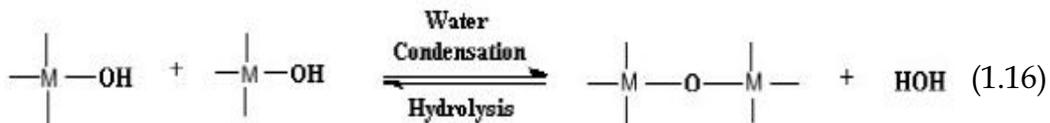
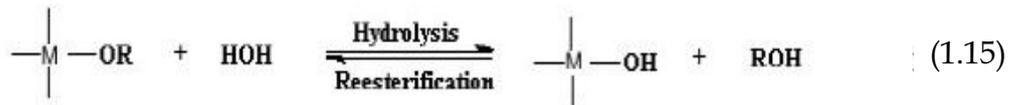
졸-겔 공정이 적용될 수 있는 물질은 그 범위가 매우 광범위하여 대부분의 금속에 대하여 모두 적용할 수 있으나, 반응성의 차이 때문에 규소(Si)에 관련된 화학이 가장 심도 있게 연구되어 왔다. 규소는 다른 금속들과 비교하면 전기양성도가 낮아서 가수분해와 축합반응을 이용해서 저온에서 유리나 세라믹을 합성하는 졸-겔 공정의 단위 전구체가 되는 다양한 물질들이 Table 1.3에 나와 있다.⁵²⁾

Table 1.3 A kind of monomer precursor using sol-gel process

화합물		예	특징
금속유기 화합물	금속알콕사이드	Tetraethylorthosilicate (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) Tetramethylorthosilicate (TMOS: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)	졸-겔 공정에 최적
	금속아세틸 아세테이트	Indium acetylacetonate	알콕사이드 대신
	금속유기산염	초질산, 스테아린산, 에트륨: $\text{Y}(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{COO})_2$	알콕사이드 대신
금속무기 화합물	질산염	질산 에트륨, 질산 니켈	
	옥시화합물	옥시 염화지르코늄 옥시 염화알루미늄	
	염화물	사염화 티탄	
산화물	산화물 미립자	실리카 졸, 알루미나 졸	

가. 반응메카니즘

졸-겔 반응은 일반적으로 3가지의 반응으로 구분하여 기술한다. 즉 가수분해, 알콜과 물의 축합반응이다. 이러한 일반적인 반응과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



가수분해 반응(1.15)에 의하여 실라놀(Si-OH)를 형성하게 되며, 이 실라놀이 졸-겔 반응의 단위체로써 중합(Polymerization)이 일어나게 되는 것이다. 이렇게 형성된 실라놀은 (1.16)에 나타난 축합반응을 거치면서 이합체(Dimer)가 되고, 이어서 소중합체(Oligomer)를 거쳐 중합체(Polymer)로 커지게 된다. =Si-O-Si= 단위를 최대화 하고, =Si-OH= 단위를 최소화 하려는 경향 때문에 축합반응에 의하여 고리상 중합체를 형성하게 되며, 반응이 계속됨에 따라 삼차원의 입자로 자라나게 된다.^{51),53)}

졸-겔 반응의 모든 반응은 가역적이어서 유기고분자 반응과는 달리 역반응들도 상당한 정도로 진행된다는 것을 유의해야 한다. 위 반응들 중에서 Si-O-Si 결합을 형성하여 중합화를 하는데 주된 반응은 가수분해와 축합반응이다. 대표적으로 사용되는 TEOS나 TMOS의 물에 대한 반응성은 크지 않아서 가수분해를 촉진하기 위하여 촉매를 사용하는데

보통 산이나 염기를 사용한다. 촉매로써 어떤 것을 사용하느냐에 따라 위의 반응들이 진행되는 메카니즘이 달라지며, 이에 따라 최종적으로 합성되는 겔의 형상과 최종 생산품의 특성이 각각 달라진다. 이 외에도 pH, 온도, 시간, 반응물의 농도, 촉매의 성질 및 농도, H₂O/금속 원소 간 몰비(R), 숙성온도와 시간, 건조 조건 등이 졸-겔 무기질 망사조직의 특성과 성질에 영향을 끼친다.⁵¹⁻⁵⁴⁾ 위와 같은 졸-겔 공정에서 가수분해와 축합반응에 영향을 주는 요소 중에서 특별한 몇 가지는 다음과 같다.

① pH

여러 변수 중에서 산 및 염기의 사용으로 비교적 쉽게 조절이 가능한 pH는 가수분해와 중합반응 속도에 결정적인 영향을 미칠 수 있다. 어느 정도 자란 실리카 입자의 표면전하가 0이 되는 산도는 pH가 약 2정도 되는 강한 산성 영역으로 이를 영전하점 즉 PZC(point of zero charge)라 한다. 용액 중의 실리놀이 중합되는 반응은 이 영전하점을 중심으로 두 가지 다른 메카니즘을 따라 일어난다.⁵¹⁾

- 가수분해

pH값이 영전하점 보다 작은 영역(pH < 2)에서는 양성자에 의하여 알콕시기가 좋은 이탈기가 되고 이어, 히드로늄이온(H₃O⁺)이 알콜 대신하여 치환해 들어간 후, 이탈기가 잘 떨어져 나가게 된다. pH가 7보다 큰 염기성 영역에서는 표면에 많은 =Si-O⁻ 음이온들에 의해 생성된 입자들은 서로 반발하게 되며 서로 연결되지 않고 독립적인 행동을 하게 된다. 친전자성 Si 중심에 대한 하이드록시이온(OH⁻)의 친핵성 반응에 의하여 알콕시기가 치환된다.^{51),52),54)}

- 축합반응

pH가 영전하점 보다 큰 조건(주로 2 < pH < 7)에서 축합반응의 메카니즘은 =Si-O⁻ 음이온이 다른 Si 중심에 대한 일종의 친핵성 반응을 함에 따라 =Si-O-Si= 결합을 형성한다.⁵¹⁾

② 촉매의 성질과 농도

가수분해는 외부에서 촉매를 넣지 않아도 일어나지만 촉매가 있을 경우에 가장 빠르고 완전하게 일어난다. 염산(HCl)과 암모니아(NH₂OH)가 가장 일반적으로 사용되지만 초산이나 KOH, Amine, KF, HF와 같은 다른 종류의 촉매들도 사용된다. 가수분해 반응의 비율이나 정도는 산 또는 염기 촉매의 강도와 농도에 가장 많이 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

- 산의 촉매 작용

산성조건 하에서는 알콕사이드 그룹이 일차적으로 빠르게 수소 이온을 받아들이며 실리콘 원자 주변의 전자밀도는 떨어지게 되고 따라서 전자와의 친화성이 커져서 물과의 반응이 쉽게 된다.

- 염기의 촉매 작용

염기조건 하에서는 알콕사이드의 산소가 -OH 친핵체를 밀어내기 때문에 동일한 농도의 산성 촉매에 의한 가수분해 과정보다 느리게 진행된다. 그러나 일단 초기 가수분해 과정이 일어나면 후속 반응들이 차례로 일어나게 되므로 가수분해가 많이 된 실리콘들은 더욱 쉽게 반응이 일어난다. 따라서 염기성 조건하에서는 느리지만 완전하고도 비가역적인 가수분해가 일어나게 된다.

나. 입자의 성장형태

졸-겔 반응을 거치면서 결과적으로 용액 안에서는 입자들이 성장하여 졸상을 형성하고, 이로부터 삼차원 격자구조가 형성되면서 겔상으로 전이되는데, 이때 최초의 각 입자가 성장하는 형태에 따라 겔상의 특성이 좌우되게 된다. 따라서 입자의 성장방식을 조절하는 것이 졸-겔 공정의 핵심부분이라 할 수 있다. 이를 설명하는 모델이 Kinetic Growth Model로써 이는 각기 다른 조건에서 어떠한 입자가 형성되는 지를 모사하고 이를 분차원(fractal)에 입각하여 분류한 후 실험적으로 검증한

모델로서 알콜 용액 상에서 실리카 졸 및 겔의 형태가 분화되는 것을 잘 설명해주고 있다. 이 모델에 입각하여 산도 및 가해진 물의 상대적 양에 따른 입자의 성장방식 및 결과적으로 얻게 되는 입자의 형태를 Fig. 1.5에 제시하였다.⁵¹⁾

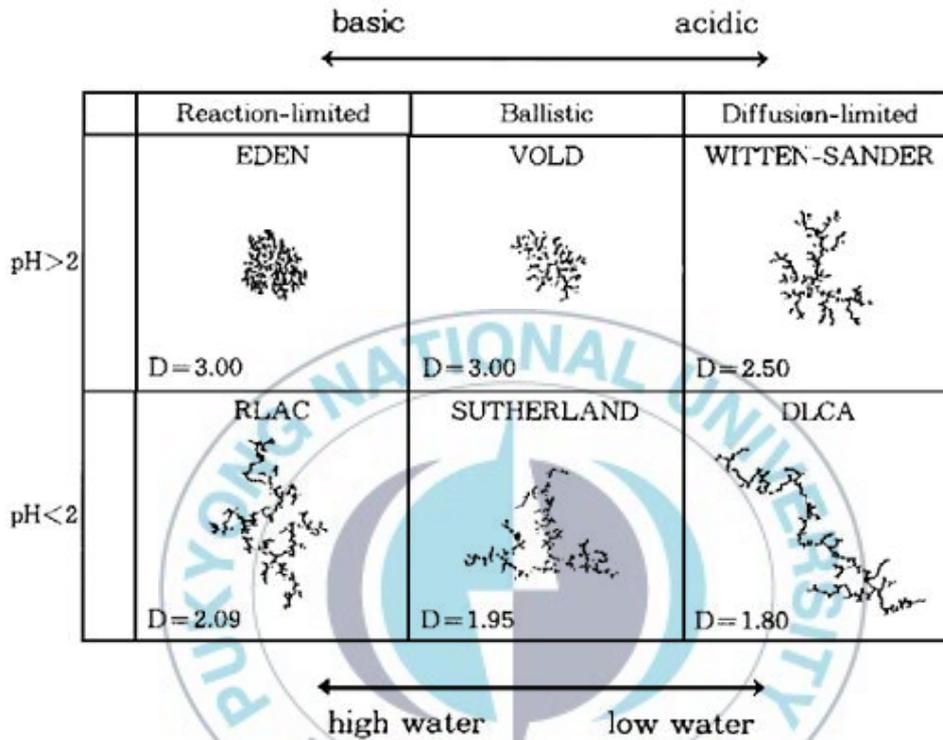


Fig. 1.5 Kinetic growth model

영전하점 이하의 영역에서는 가수분해 반응이 매우 빨리 진행되는 반면 축합반응은 느리게 진행되므로, 반응초기에 대부분의 단량체는 모두 가수분해되어 알콕시기는 히드록시기로 모두 치환되고, 완전히 가수분해된 단량체들이 서로 연결되면서 cluster-cluster 방식에 의하여 매우 성긴 구조로 성장한다. 이 영역에서 역반응은 거의 일어나지 않기 때문에 일단 형성된 구조는 더 이상 깨지지 않고 매우 안정하다. 영전하점

이상의 영역에서는 가수분해 반응과 축합반응이 동시에 진행될 뿐만 아니라, 역반응에 의해서 단량체들이 계속 공급으로, 용액 내에서는 충분한 농도의 단량체가 유지되면서 입자의 성장은 monomer-cluster 방식을 따르게 되며 가해준 물의 양이나 pH영역에 따라 다른 형태의 입자들을 형성하게 된다. 이와 같이 졸-겔 공정에서 합성조건을 조절하여 여러 형태의 입자를 구사함에 따라 다른 특성의 습윤겔을 얻게 된다. 예를 들면 물을 적게 사용한 조건에서 선형구조의 입자들에 의해 형성된 매우 성긴 주교의 격자 형태를 가지는 습윤겔을 합성하면 이들 입자들은 서로 겹쳐져서 관통해 들어갈 수 있기 때문에 용매를 건조시킬 경우 매우 고밀도의 고체를 형성하게 된다.

따라서 박막이나 섬유형태의 생산품을 제작하는데 적합한 성질을 갖게 되며, 박막을 입히기에 아주 좋은 성질을 가지고 있다. 반면에 높은 pH 조건이나 물을 많이 사용한 영역에서 밀집된 형태의 입자를 구성하면 이러한 입자들에 의해 만들어지는 겔은 매우 잘 구성된 격자구조를 가지며, 그 내부에 높은 공극률(Porosity)를 가지기 때문에 여러 가지 다양한 목적으로 사용할 수 있다.^{51~54)}

다. 겔화(Gelation) 및 숙성(Aging)

위에서 형성된 다른 형태의 입자들 간에 서로 금속-산소간 결합을 하면서 연결되어 용액의 전반에 걸쳐 삼차원 격자구조를 형성하게 되며, 이에 따라 용액의 점성도가 급상승하고 마침내 겔점(Gel point)을 지나면 유동성을 잃고 더 이상 흐르지 않게 된다. 이를 습윤겔이라 하며 이는 내부에 미 반응된 물 및 가수분해 시 발생된 알콜 등으로 채워져 있다. 습윤겔은 자체적으로 상당히 무르기 때문에 작은 충격에도 쉽게 깨지거나 균열이 생기므로 강도를 높이면 입자간의 연결을 튼튼히 해주는 숙성과정을 필요로 한다.^{52),54)}

위에서 형성된 다양한 형태의 입자들이 일정 크기로 자라난 다음에도

정반응과 역반응이 역동적으로 진행되고 있는 불안정한 생성물로 얻어진다. 입자의 노출된 부분에서 역반응에 의해 용해된 단방체들은 입자가 맞닿는 부분에 가서 정반응에 의하여 다시 결합함으로써 입자와 입자간의 접촉 부분이 더욱 튼튼해지는 결과를 가져오는데 이를 “necking”이라고 한다, necking 효과로 인해 숙성과정에서 겔 내의 격자구조가 단단해지는 것을 Fig. 1.6에서 보여주고 있다.⁵¹⁾

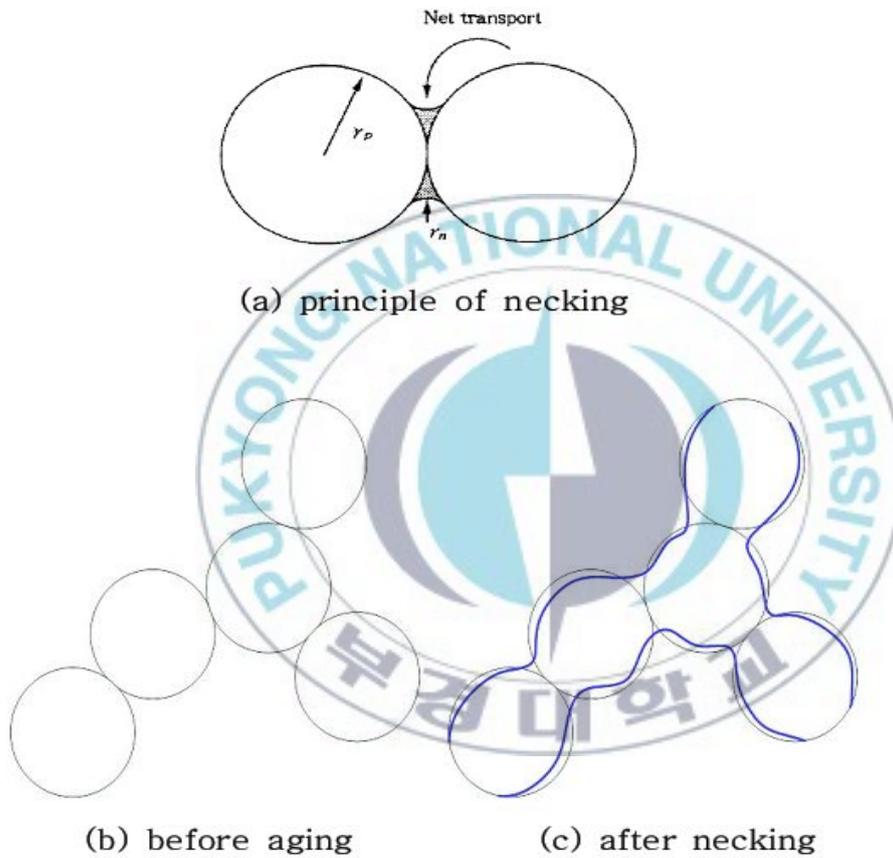


Fig. 1.6 Effect of aging by necking

라. 건조 및 균열방지

위에서 간략하게 소개한 여러 단계의 졸-겔 반응들과 구조의 재 조성을 통하여 습윤겔을 유용한 형태의 물질로 바꾸기 위하여서는 용매를 제거하는 과정을 거쳐야 하는데, 보통 이 과정에서 수축과 균열이 생겨서 원하는 최종 생산품을 원형대로 얻기 어렵다. 용매가 일정한 속도로 증발하는 constant rate 영역에서는 습윤겔 내의 격자구조가 어느 정도 탄력적인 상태여서 용매의 용적이 감소하는 것과 함께 격자 구조가 전반적으로 일정한 비율로 수축하면서 전체적 형태를 그대로 유지한다. 그러나 어느 한계를 지나면 용매의 경계면이 격자구조에 의해 형성된 기공들을 타고 내부로 들어가면서 모세관 응력(Capillary stress)이 생기게 된다. 기공의 크기가 불균일할 경우, 기벽을 사이에 두고 모세관 응력의 차이에 의하여 생기는 장력(Tension)이 생기게 되고 이 모세관 장력과 격자의 강도 사이의 균형이 깨지면서 균열이 생성된다.^{51~54)}

일반적인 건조방법으로 수축 현상을 막을 수 없으나 균열현상은 방지할 수 있다. 균열을 방지하려면 기공의 크기를 크게 하여 모세관 응력을 줄여주고, 격자구조에 의해 형성되는 기공의 크기를 균일하게 조성하여 모세관 장력이 생기는 것을 막아준다. 또한 용매에 계면활성제(Surfactant)를 가하여 용매가 갖는 계면장력(Interfacial energy)를 감소시켜 기벽을 사이에 두고 형성되는 장력의 크기를 줄여주기도 한다. 소위 DCCA(drying control chemical additive)라고 분류하는 화합물들을 용매와 혼합하여 사용하면 균열 현상을 방지할 수 있다. DCCA로 사용되는 화합물로는 FORMAMIDE, OXIDE, ACID, DMF, glycerol 등이 있다.^{51),53)}

1.3.2 sol-gel coating for metals protection¹²⁾

가. 졸-겔 코팅의 도포와 숙성

방식용 피막은 분사(spraying)³⁸⁾, 침적(dipping)^{55),56)}, 스핀(spining)^{57),58)}을 포함하는 다른 일반적인 방법을 사용한 졸-겔 기법으로부터 피복될 수 있다. 침적과 스핀 방식은 편평한 표면의 코팅처리에 사용되어지며, 복잡한 형상의 경우에는 이런 절차들을 이용하여 균일한 코팅을 얻기는 어렵다. 몇몇 연구에서 졸-겔 피막을 위한 전기화학적 도포방법이 침적 또는 스핀 방식에 비해 복잡한 형상을 지닌 구조에 더 적합하다는 것을 보여주었다.⁵⁹⁻⁶¹⁾ 전기화학적인 도포 방식은 비교적 균열이 없는 두꺼운 졸-겔 피막을 제공한다.^{59),62),63)}

예를 들어 Castro et al는 낮은 온도에서 건조를 한 후 20 μm 이상의 실리콘 코팅을 만들었으며, 500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열한 후 12 μm 의 균열이 없는 유리막을 만들었다.⁶⁴⁾ 이 코팅의 부식실험은 침적과 스핀방식에 의해 얻어진 코팅에 비해 더 우수한 보호특성을 보여주었다.

다음 Fig. 1.7은 침적과 전기화학적 방식을 이용하여 PTMOS 졸-겔 코팅에 의해 도포된 알루미늄 기질에 대한 임피던스 스펙트럼을 보여준다.⁶¹⁾ 전기화학적으로 처리된 졸-겔 피막의 경우는 임피던스가 침적에 의해 얻어진 코팅이 나타낸 것보다 더 높은 순이며, 임피던스 값의 차이는 충분히 높은 두께와 전기화학적 졸-겔 코팅의 상당히 낮은 기공도를 반영한다.

코팅 후 또 다른 중요한 단계는 졸-겔 피막을 건조하는 것이다. 스테인레스강 위에 형성된 졸-겔 코팅을 건조하기 위하여 일반적으로 사용되는 두 가지 방법이 있는데, 첫 번째는 고온 어닐링처리이다. 이 처리 동안에 코팅된 기질은 공기 중에서 약 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온까지 가열이 되며, 다른 절차들은 졸-겔 코팅이 건조되는 동안에 발생한다. 즉 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용매의 증발과 계속되는 중축합이 발생하며, 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유기

요소의 산화와 작은 기공들의 붕괴가 생기고, 약 700~900 °C에서 세라믹 졸-겔 피막의 열건조 후에 보다 큰 기공들이 붕괴된다. 그러나 열처리 속도 또한 최종 피막의 방식특성과 구조에 중요한 영향을 미치기 때문에 열처리 속도의 감소는 더 나은 방식특성을 지닌 더 단단한 코팅의 형성을 이르게 한다.⁶⁴⁾

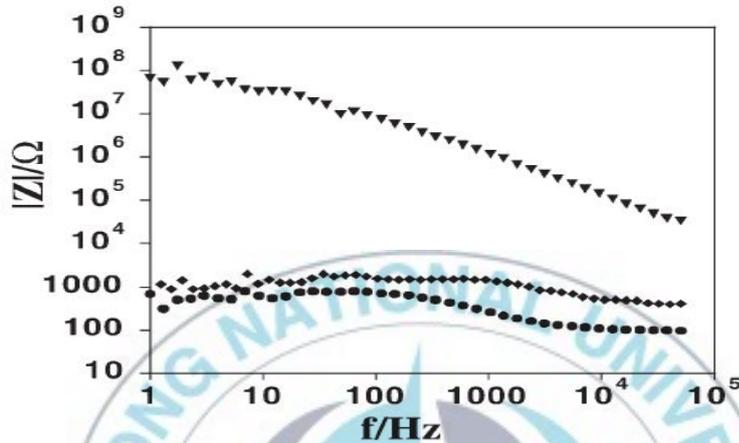


Fig. 1.7 Bode plots of Al samples[(●)bare, (▼)electrodeposited phenyl trimethoxysilane and (◆)dip coated phenyl triethoxysilane] obtained at -0.74 V vs Hg-Hg₂SO₄. Reprinted from ref. 50, copyright 2003, with permission from Elsevier.

Gallardo는 침적 동안에 스테인레스강의 기질에 실리카계 졸-겔 코팅의 분극저항의 변화에 대해 연구를 했다.⁶⁵⁾ 건조 온도의 증가는 고온에서 소결되는 동안에 나타나는 응력으로 인해 발생된 균열 때문에 실리카계 졸-겔 코팅은 낮은 부식저항의 결과로 나타났다.

지르코니아, 알루미늄, 실리카 기반과 합성된 졸-겔 코팅에서도 유사한 특성이 나타났다.⁶⁶⁾ 그러나 건조 온도의 영향은 기계적 성질의 관점과는 반대이다.⁶⁵⁾ 진공 또는 질소 분위기에서 졸-겔 피막의 고온 소결

하는 것은 결합들이 적다는 정보 때문에 공기 중에서 건조된 코팅에 비해 내식 특성에 개선을 보여준다.⁶⁷⁾

공통적으로 건조된 졸-겔 코팅은 적당한 방식성을 제공하지는 못한다.⁶⁸⁾ 그리고 금속기질의 고온 산화에 대하여 내마모층⁶⁹⁾ 또는 보호층으로써 사용된다.⁵⁶⁾ 특히 혼합된 산화 코팅은 소결과정동안 거대한 구멍들 때문에 젖은 부식에 대한 저항이 낮다.⁵⁷⁾

두 번째의 경우는 졸-겔 피막은 200 °C 이하의 낮은 온도에서 건조된다. 이 단계 동안에 용매의 증발이 일어나는 것뿐만 아니라 졸의 추가적인 수축과 겔화가 일어난다. 피막의 조성과 두께에 따라서 균열이 없는 작은 피막은 이 절차를 이용하여 금속기질의 최상부 층에서 형성된다.⁷⁰⁾ 일반적으로 낮은 온도는 하이브리드 변성 졸-겔 코팅의 속성에 적용된다.^{71),72)} 실온에서 UV 복사의 의해 처리된 졸-겔 피막은 300 °C에서 건조된 종래의 피막보다 약 2.5배의 높은 부식저항을 보여 준다.⁷³⁾

나. 방식 졸-겔 코팅의 형태

역사적으로 졸-겔 처리의 첫 번째 방식은 무기산화물 졸-겔 피막이다. 다른 금속기질의 방식을 위한 무기 졸-겔 코팅은 일부 연구들에서 조사되었다.^{66),70)} 지르코니아 졸-겔 피막의 방식은 최소한 철강기질의 인산염 피막만큼 우수하다.⁶⁶⁾

Khobaib는 폴리우레탄층으로 피복된 AA2024 기질의 졸-겔 처리는 종래의 크로메이트의 방식능력에 가까운 만족스러운 방식능력을 제공한다. 그러나 페닐의 부식실험의 결과는 졸-겔 코팅이상의 크로메이트 처리의 우수한 성능을 분명히 증명했다.⁷⁴⁾ 두꺼운 졸-겔 코팅처리는 건조처리 동안에 균열형성을 유도한다.

졸-겔 코팅의 국부적인 파괴는 부식매체와 접촉한 후 알루미늄과 스테인레스강에⁷⁵⁾ 공식을 일으킨다. 저온건조를 이용하여 준비된 무기 졸-겔 코팅은 열화된 졸-겔 코팅보다 젖은 부식에 대해서 더 우수한 보호

특성을 제공한다. 그러나 이들 코팅의 보호 성능은 미소구멍을 많이 지닌 단단하지 못한 코팅의 형성 때문에 부식매체에 대해서 충분히 우수한 방식을 제공하지는 못한다.

균열이 없는 피막은 대체로 매우 얇거나 단단하지 못하다. 이들 피막들은 졸-겔 피막과 금속기질의 열팽창계수(Thermal expansion coefficient)가 다르기 때문에 코팅건조 동안에 균열이 발생된다. 알루미늄의 열팽창계수는 철강보다 두 배로 높다. 그래서 균열이 없는 취약한 코팅 두께는 철강두께보다 알루미늄용이 훨씬 더 낮다.

또 다른 무기 졸-겔 코팅은 금속기질과 유기 코팅간의 우수한 접착층을 제공한다.^{66),76)} 졸-겔 코팅의 장점은 고분자와 금속표면간의 강한 반데르발스 결합(Van der Waals bonds)을 형성한다. 이들 결합은 Fig. 1.8에 나타난 것과 같이 피막건조 단계 동안에 안정된 Me-O-Si 또는 Me-O-Me 공유결합(Covalent bonds)으로 변화한다.

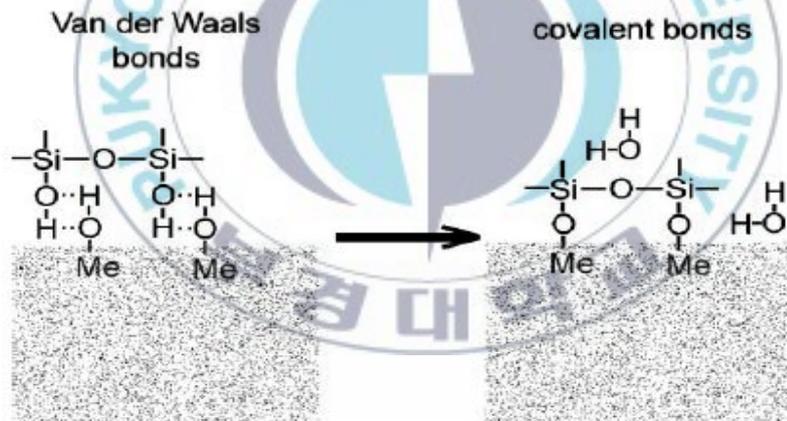


Fig. 1.8 Schematic representation of formation of covalent bonds between a metallic substrate and a silica based sol-gel film.

Schmidt는 알루미늄기질의 졸-겔 피막에서 Si-O-Al 결합의 열역학적 가능성을 평가했다. 열역학적 계산은 알루미나-실리카 화합물이 수분 존재 상태에서 알루미늄산화의 첫 단계에서 생성된 보에마이트 보다 더 낮은 깁스에너지(Gibbs energy)를 가진다. 안정된 알루미나 졸-겔 피막의 계면형성에 이르게 한다. 이 계면은 안정되고 약간의 회복능력을 가지고 있으며, 가수 분해된 Me-O-Al 결합은 다시 형성될 수 있다. 하중 작용과 열역학적인 평행법칙에 법칙에 따라서 부식전위를 감소시킨다.⁷⁷⁾ 예를 들어 양극화 알루미늄의 지르코늄 산화물 코팅은 졸-겔 피막 속으로 산성용액의 침투동안에 옥산결합으로 형성과 분열의 반복으로 인해 초래된 자기치유작용(Self-repairing action) 때문에 높은 알칼리성 부식저항을 보여준다.⁷³⁾

Yang은 ZrO₂ 졸-겔 코팅의 초기 침적기간동안에 SiO₂로 코팅된 알루미늄합금 표면상에 공식이 발생된다는 것을 밝혀냈다. 그러나 오랜 침적이후에는 더 이상의 부식은 억제되었다.⁷⁸⁾ Fig. 1.9에서와 같이 졸-겔 코팅에서 기공들과 결합들을 막는 혼합 산화물층의 형성에 의해 이 특성을 설명한다.

Zheludkevich는 알루미늄합금 2024 위의 나노구조의 졸-겔 코팅경우에서 유사한 효과를 발견했다.⁷⁹⁾ EIS(electrochemical impedance spectroscopy)는 3% 염수용액에 40~60 시간동안 침적한 후에 기공저항의 증가를 나타냈다. 그러나 이들의 자기치유 효과는 크로메이트 처리보다 더 낮았다.

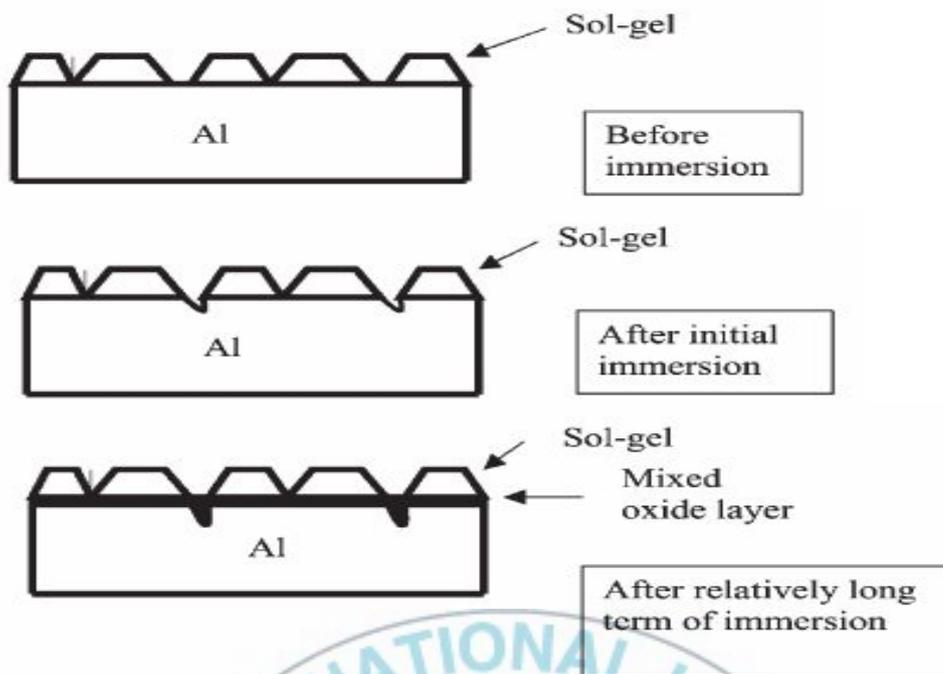


Fig. 1.9 Schematic diagram showing that pits are stopped due to formation of a mixed aluminium-silicon oxide layer. Reprinted from ref. 76, copyright 2001, with permission from Elsevier.

1.3.3 Organic-inorganic hybrid sol-gel coating¹²⁾

하이브리드 피막은 유기고분자 재료와 세라믹의 특성을 합성했기 때문에 매우 흥미가 있다. 하이브리드 코팅은 대부분 유기물로부터 무기물까지 무한한 조성범위 이상으로 제조될 수 있다.⁸⁰⁾ 이들 코팅의 특성은 최적의 코팅을 만들기 때문에 계속적으로 변할 수 있다.⁸¹⁾

무기요소는 금속기질의 마찰저항, 내구성 및 접착성 증가에 기여하고, 유기요소는 유성도료에 적응성, 밀도 및 유연성을 증가시킨다. 변성 졸-겔 방법의 이점은 두껍고 균열이 없는 코팅이 가능한 것이다.^{35),36)} 예로서 Fig. 1.10에 나타낸 것과 같이 실리카 기반의 졸-겔 코팅에 폴리(Polyvinyl butyral) 요소의 첨가는 균열발생을 방지한다.

유기 기능성 실란의 용도는 비기능성 유기실란 기반의 졸-겔 재료에 비해 특징적인 유기 도료에 대한 접착성과 기계적 성질을 향상시킬 수 있다.⁸²⁾ 다른 발색단 분자(Chromophore molecules)은 졸-겔 피막이 최상부 코팅으로 사용될 때 미적 특성을 개선시키기 위하여 소개될 수 있다.

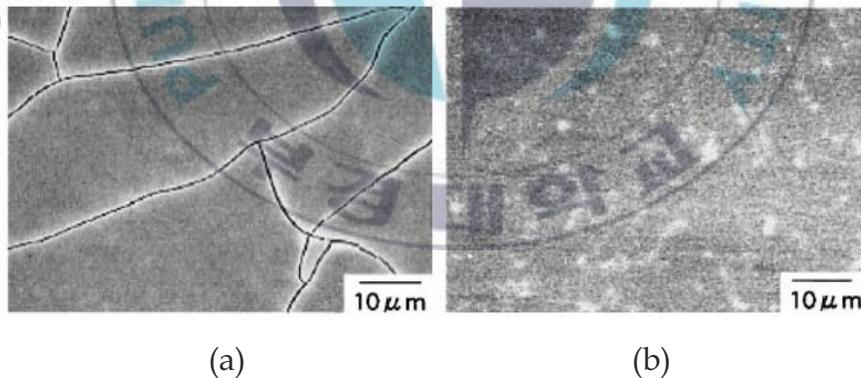


Fig. 1.10 SEM images of silica and silica-polymer hybrid films; (a) silica, (b) silica + 0.5 wt.% poly(vinyl butyral). Reprinted from ref. 80, copyright 2004

졸-겔 하이브리드는 Fig. 1.11에서와 같이 유기와 무기상 간에 계면의 성질에 따라서 두 가지로 분류된다. 유기와 무기 간에 화학적인 결합이 없는 약한 분산력과 반데르발스 작용력이 나타난다. 유기 요소를 무기졸에 혼합하는 하이브리드 합성의 경우는 유기 고분자 존재에 의해 가수분해와 축합반응이 나타난다.^{36),83)} 이런 조성은 기후에 대해 장기간의 안정성을 제공하지는 못한다. 두 번째 하이브리드는 상호 복잡하게 결합한 유기기를 가진 전구체가 하이브리드 졸-겔 방법에 사용된다. 강한 화학결합은 최종의 하이브리드재료에서 유기와 무기 간에서 형성된다.(Fig. 1.11의 b, c)

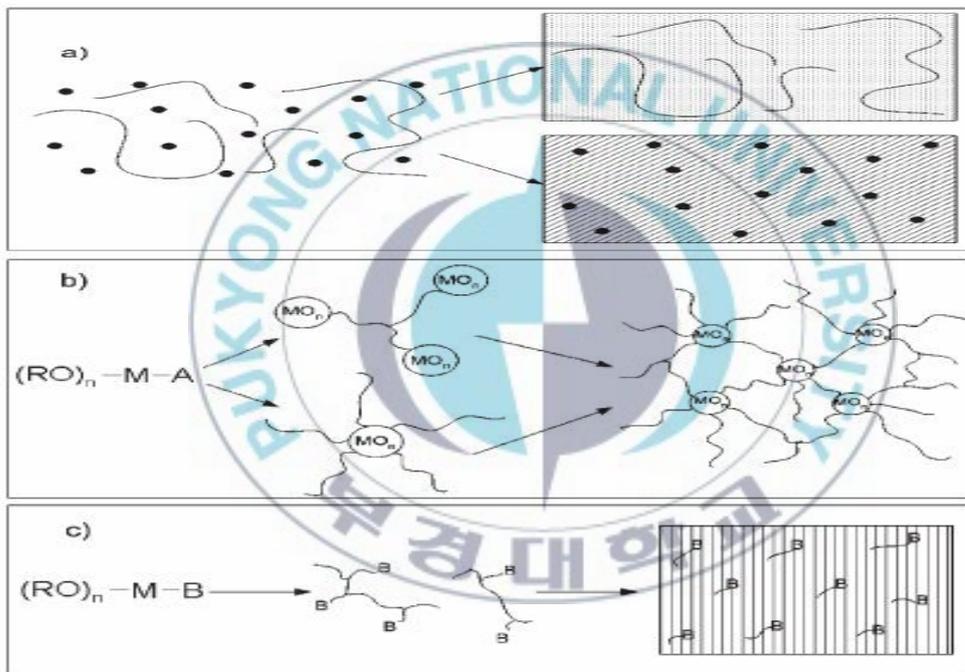


Fig. 1.11 Structural models of different classes of hybrid materials formed by the sol-gel process⁸⁴⁾

- (a) no chemical bonds usually exist between inorganic and organic phases
- (b) polymerizable organic groups are bounded to the inorganic nanoparticles
- (c) nonpolymerizable organic groups are bounded to the inorganic phase

졸-겔 전구체는 일반적으로 유기 알콕실란과 금속 알콕시드가 유용하다. 변성 졸-겔 코팅은 유기 알콕실란인 유기 요소의 형태에 따라서 두 가지(비기능성 유기 알콕실란과 유기 기능성 알콕실란)로 구분된다.⁸⁵⁾ 메틸기들은 흔히 비기능성 요소로 하이브리드 제조를 위한 유기 요소로 사용된다.^{35),59),86)} 유기 기능성 전구체들은 에폭시^{39),82)}, 메타크릴^{36),87),88)}, 아크릴⁸⁸⁾, 아릴⁸²⁾, 알키드⁸⁴⁾, 페닐^{59),61)}, 피리딘⁸⁹⁾, 아미노⁹⁰⁾, 또는 비닐기능의 유기실란들이 있다.^{82),91)}

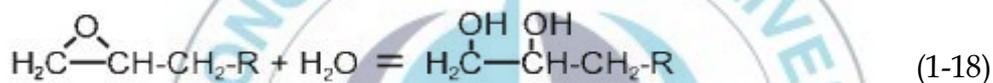
유기 기능성기(에폭시, 비닐, 메타크릴 등)로 사용된 어떤 것은 추가적인 중합반응이 일어난다. 이런 기들으로써 코팅된 졸-겔은 비기능성 유기 실린 기반의 졸-겔 재료에 비해 유기 기들의 추가적인 수축 때문에 높은 밀도와 기계적 성질을 가진다.^{85),88)} 다른 유기 기들은 유기 도료 시스템에 대한 졸-겔 전처리의 적응성을 얻기 위하여 사용되고, 코팅의 소수성을 변경시킨다.^{59),82),89)} 아미노기들은 에폭시 고분자 코팅과 함께 반응을 하며, 졸-겔 처리에 대한 고분자 상부층의 우수한 접착력을 제공한다.⁸²⁾ 그러나 아미노를 포함하는 졸-겔 처리는 낮은 가수분해의 안정성 때문에 실온에서 숙성한 후에 물에 대한 적당한 보호를 제공하지는 못한다.⁸²⁾ 몇몇 연구들에서 하이브리드 재료들은 유기상으로서 알키드를 사용해서 제조되며,⁸⁴⁾ 천연 오일을 원재료로 사용함으로써 하이브리드 코팅은 높은 환경적 적응성을 가지게 되었다.

가장 간단한 메틸변성 실리카 코팅은 무기 졸-겔 코팅보다 금속기질의 부식에 대해 우수한 방식능력을 보여준다.^{92),93)} 그러나 PTOS를 사용한 알루미늄에 입힌 하이브리드 피막은 페닐기의 높은 소수성 때문에 메틸변성 실리카 코팅에 비해 부식저항이 더 우수하다.⁵⁴⁾ 메틸변성 실리카 코팅의 보호특성은 대공극(Macropores)과 중공극(Mesopores)의 용적이 감소하기 때문에 졸-겔 합성 동안에 전구체의 추가에 의해 개선된다.⁸⁸⁾

Bescher 와 Mackenzie는 메틸-에폭시 하이브리드 코팅이 UV에 좋은 저항성을 보여주며, 황동과 청동기질의 부식방지에 효과적이라는 것을

발견했다.⁹⁵⁾ 높은 UV 안정성은 폴리 기능성 실라놀로부터 제조된 하이브리드 코팅에서도 나타났으며,⁹⁶⁾ 이들 코팅은 접착방지 특성이 매우 우수하여 자동차용 코팅의 관점에서 흥미를 가지게 되었다.

알루미늄합금 2024-T3 위의 에폭시-실리카 졸-겔 코팅은 표면전처리 규격인 Alodine 1200형에 비해 부식가속실험에서 우수한 보호특성을 보였으며, 방식능력이 향상되었다.³⁸⁾ 에폭시-지르코니아 하이브리드 코팅 또한 알루미늄합금에 대한 우수한 보호특성을 나타냈다.⁹⁷⁾ 실리카졸에 에폭시/비닐요소의 첨가는 코팅의 균열 감소와 유연성 향상 때문에 Al2024-T3의 공식 발생률을 감소시킬 수 있다.⁹¹⁾ 이런 코팅의 우수한 보호특성은 코팅의 제조 동안에 에폭시 요소의 추가적인 고분자화에 의해 설명될 수 있다. 에폭시 함유의 졸-겔 코팅 경우에서 에폭시 링들은 아래 계산식에 따라서 물과 함께 반응하기 때문에 열려져 있다.^{104),105)}



졸-겔 시스템에서 물 함량의 증가와 pH 감소는 개환(ring-opening)과정을 가속화하는 경향이 있다. 개환작용은 졸합성 동안 금속알콕사이드의 첨가에 의해 가속화 된다. 디올(Diol) 기들은 소수성을 급격하게 증가시키나, 반대로 졸-겔 피막의 보호특성을 감소시킨다.⁹⁸⁾ 개환과정 중 또는 후에 에폭시기의 고분자화를 얻는 것은 방식관점에서 매우 중요하다.

Metroke은 다른 숙성매체를 사용해서 졸-겔 시스템에서 에폭시기의 고분자화, 즉 제1 지방성 아민(Amines)과 초강산(Superacids)를 연구했다.⁹⁹⁾ 제1 지방성 아민은 개환반응에 관여하고 유기 실록산에 대해 화학적으로 결합할 수 있다. 초강산은 폴리에스테르를 형성하기 위하여 에폭시기의 고분자화를 촉진시킨다. 이 연구 결과로 아민 숙성은 우수한 부식저항을 지닌 교차결합(Crosslink)된 단단한 피막의 형성을 가능케

하는 것을 증명했다. 초강산 속성은 저중합(oligomer) 구조를 지닌 피막들을 생성하며, 반대로 금속 기질에 대한 좋지 못한 보호특성과 접착성을 가진 피막을 생성한다. 아미노-실란을 사용한 졸-겔 피막은 Metroke의 연구에서 사용된 제 1 지방성 아민 이상으로 향상된 방식능력을 나타냈다.⁹⁹⁾

스테인레스강 위의 메타크릴레이트를 함유한 하이브리드 졸-겔 코팅은 부식매체에 대해 균일하고 무결점, 비교적 단단한 물리적 방패를 형성하기에 방식능력이 향상되었다.⁸⁷⁾ Ono는 철강과 알루미늄합금 기질 위에 하이브리드 실리카-PMMA(poly(methylmeth-acrylate))와 실리카-PVB(polyvinylbutyral) 피막을 처리했다.⁴⁰⁾ 그들은 졸-겔 합성 동안 고분자 용액의 도입은 무균열의 코팅을 형성하는 것을 분명히 증명했다. 고분자 요소의 농도가 증가하면 두꺼운 피막 형성을 촉진시키나,^{35),87)} 유기 고분자의 농도가 너무 높으면 금속 기질에 대한 방식성과 코팅의 접착성을 더 약하게 한다. Messaddeq는 폴리 17vol %는 방식 관점에서 지르코니아 기반의 졸-겔 코팅 경우에서 최적의 농도이다.¹⁰⁰⁾

Zirconocene 변성 poly(siloxane)-2-pyridine 졸-겔 코팅은 알루미늄 기질에 대해 높은 방식특성을 제공한다고 알려져 있다. EIS 측정 결과는 이러한 코팅의 낮은 주파수 임피던스가 0.5M 염수용액에서 40일간 침적한 후에는 1MΩ 보다 더 높다. 고분자와 알루미늄간의 계면의 화학적 상태는 기질 표면 위의 산소와 피리딘(pyridine) 링의 질소원자간에 -N → O-Al 결합 형성 때문에 이 좋은 성질에서 중요한 역할을 할 수 있다.⁸⁹⁾ 하이브리드 졸-겔 코팅 기반의 축합 고분자는 적절한 방식특성을 제공하는 하이브리드 크세로젤(xerogel)에서 피롤 고리(Pyrrole ring)의 전기 고분자화에 의해 생성된다.¹⁰¹⁾

최근에 이중 기능성 실란에 근거한 또 다른 형태의 하이브리드 코팅은 알루미늄합금과 갈바닉강의 방식용으로 매우 신뢰할 만한 결과를 나타내는 몇몇의 실험에서 기술되었다.¹⁰²⁾ AA2024 위의 bis-sulfur silane

피막은 최소한 단기간 동안에는 종래의 크로메이트 처리보다 훨씬 더 우수한 결과를 보여준다.¹⁰³⁾

1.3.4 부식억제제를 첨가한 hybrid sol-gel coating¹²⁾

하이브리드 졸-겔 코팅은 부식매체에 대해 단단한 방패를 제공하나, 코팅 단독으로는 부식에 대한 금속 기질을 보호하기에는 충분하지 않다. 미세기공, 균열과 약한 교차결합을 한 부분을 포함하는 코팅이기에 코팅과 금속계면에 대해 수순, 산소와 염화이온과 같은 부식매체의 확산을 위한 경로를 제공한다. 일부 졸-겔 코팅은 자기치유효과(Self-healing effect)를 나타내나, 이 효과는 크로메이트 처리 보다 더 낮다. 그래서 졸-겔 코팅은 기계적 결함을 가지지 않을 때만 기질에 대해 적절한 보호를 제공할 수가 있다. 졸-겔 피막속에 무기 또는 유기 억제제의 혼합은 방식능력을 향상시킬 수 있다. 인(Phosphates), 바나데이트(Vanadates), 보레이트(Borates), 세륨(Cerium), 몰리브덴(Molybdenum) 화합물들은 다른 금속기질의 부식과정에 대해 억제활동을 하는 것을 알아냈다. 최고로 효과적이고 친환경적인 억제제는 세륨염으로 부터 얻어진다.¹⁰⁵⁾ 알루미늄합금 경우에서 수화된 세륨산화물의 침전은 음극 주변의 중간 금속성 입자상에서 발생하며¹⁰⁵⁾, 졸-겔 코팅에 세륨 반도체의 합성은 알루미늄합금과 갈바닉강의 경우 크로메이트 처리를 대체할 수 있다는 것을 보여주었다.¹⁰⁶⁾

N. Voevodin는 $Ce(NO_3)_3$, $NaVO_3$ 과 Na_2MoO_4 와 같은 비 크로메이트 억제제를 혼합한 에폭시-지르코니아 졸-겔 코팅의 방식특성을 조사했다. Fig. 1-12는 위에서 언급한 부식억제제를 혼합한 에폭시-지르코니아 졸-겔 코팅된 AA2024 합금과 도포되지 않은 코팅의 DC분극곡선을 나타냈다. 졸-겔 망상구조의 안정성의 감소 때문에 적당한 방식성을 제

공하지는 못하나, 세륨 반도체를 지닌 졸겔 코팅은 피복되지 않은 에폭시-지르코니아 피막만큼 수행된다.¹⁰⁷⁾ 세륨 억제제의 임계농도는 0.2~0.6 wt.% 정도이다. 보다 높은 농도는 졸-겔 피막의 망상구조에 결점 형성을 이르게 한다.¹⁰⁸⁾ 하이브리드 세륨이온의 안정성에 대해 억제제의 부정적 효과의 감소를 위하여서 산화물 나노입자를 도입할 수 있다.

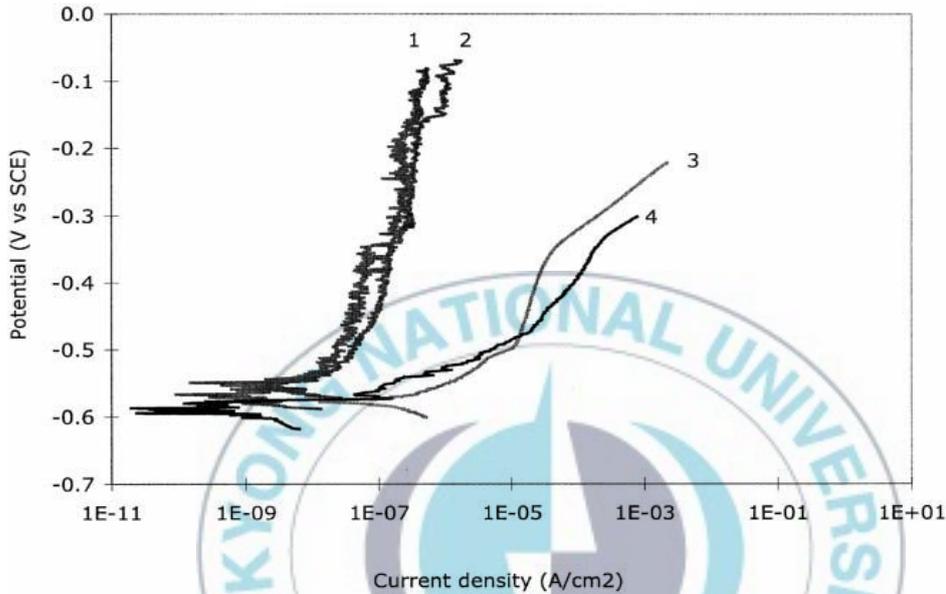


Fig. 1.12 Potentiodynamic polarization curves obtained in 3.5% NaCl solution for Al 2024-T3 coated with

- (1) standard Zr - epoxy sol - gel
- (2) Zr - epoxy sol - gel with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5 wt%)
- (3) Zr - epoxy sol - gel with Na_2MoO_4 (5 wt%)
- (4) Zr - epoxy sol - gel with NaVO_3 (4 wt%)

이 입자들은 나노 저장소 역할을 하며, 졸-겔 피막에서 결합이 형성될 때 세륨이온을 천천히 방출시킨다.¹⁰⁹⁾ Fig. 1.13은 억제제가 첨가된 나노 저장소들이 하이브리드 매트릭스 속에서 혼합될 때 자기치유 효과가 가

능한 메카니즘을 나타낸다. 방출된 억제제는 코팅이 부식으로부터 금속 기질이 보호되는 효과적인 장기간의 자기치유 효과를 제공하는 부분적으로 피해를 입을 때 작용한다.

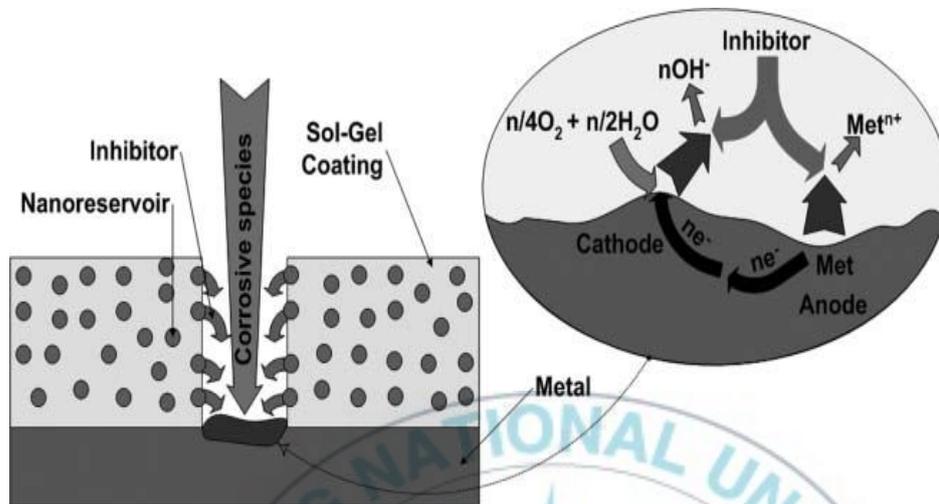


Fig. 1.13 Schematic representation of self-healing in a defect by the inhibitor slowly released from the nanoreservoirs in the sol-gel coating.

유기 억제제 또한 금속기질의 방식성을 향상시키기 위하여 졸-겔 매트릭스 내에서 혼합될 수 있다. 추가적인 억제 효과는 페닐기를 포함하는 하이브리드 졸-겔 매트릭스에 페닐인산이 도입될 때 나타났다.⁶⁰⁾ 졸-겔 매트릭스 내에 페닐인산이 빠져드는 것은 π - π 상호작용 때문에 일어난다. 몇몇 경우에서 하이브리드 졸-겔 매트릭스로부터 유기 분자의 방출은 pH에 의해 유도된 방출방식에 의해 설명된다.¹¹⁰⁾ 탈착과정은 국부적인 부식과정으로부터 기인된 부분적인 pH 변화가 있는 데에서 단지 부식억제제의 방출을 제공한다. 그러나 이온화가 가능한 억제제는 부식 동안에 졸-겔 매트릭스에 너무 강하게 부착되지 못해서 방출되기 때문에 비-이온화가 된 억제제 보다 훨씬 약한 효과를 보여준다.¹¹¹⁾

참 고 문 헌

- 1) Y. J. Park, Study of Back/White Staining Phenomena of Cr-free treated Hot Dip Galvanized Steel Sheet, POSCO Report, VOL. 12, NO. 1, pp. 106~110, 2007.
- 2) R.G. Duartea, A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems, Progress in Organic Coatings 52, pp. 320~327, 2005.
- 3) Robert Berger, A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods, Surface & Coatings Technology 202, pp. 391~397, 2007.
- 4) A. Barbucci, Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets, Progress in Organic Coatings 33, pp. 131~138, 1998.
- 5) Deflorian. F. Rossi, S. Fedrizzi, L. Bonora, P.L. "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products," Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 271~279, 2005.
- 6) S. W. Kim, C. T. Lee, Environment-friendly Trivalent Chromate Treatment for Zn Electroplating, J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol. 17, No. 5, pp. 433~442, 2006.
- 7) Lee, C.T, 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, 2007.
- 8) Kim, M, Lee, J.J. and Kim, D.Y. "The Trend of Study Echo-Friendly Hard Trivalent Chromium Deposition" Korean Ins. Surf. Eng, Vol. 37, No. 3, pp. 179~184, 2004.

- 9) H.J Kim, Development of Anti-Finger EGI Steel Sheet with High Corrosion Resistance, Korean Institute of Surface Engineering, Vol 26, No 6, pp. 307~315, 1993.
- 10) J.B. Bajat, The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel, Progress in Organic Coatings 58, pp. 323~330, 2007.
- 11) Duhua Wang, Gordon. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion", Progress in Organic Coatings, Vol. 64, pp. 327~338, 2009.
- 12) Zheludkevich M. L, Miranda Salvado I, Ferreira M. G. S, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," J. Mater. Chem, Vol 15, pp. 5099~5111, 2005.
- 13) A. Matsuzaki, Development of a new organic composite coating for enhancing corrosion resistance of 55% Al-Zn alloy coated steel sheet, Surface and Coatings Technology 169 - 170, pp. 655~657, 2003.
- 14) J. O. Nilsson, P. E. Sundell, InterZAC96 Conference, 1996.
- 15) M. Yamashita, T. Yamaji, A. Matsuzaki, E. Hamada, H. Shinka, NKK Tech. Rev. 83, 2000.
- 16) 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, 2007.
- 17) Deflorian, F., Rossi, S., Fedrizzi, L., Bonora, P.L., "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products," Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 271~279, 2005.
- 18) 渡邊孝, 垂水英-, 津田精三, 全屬表面技術, 27, pp. 297, 1976.

- 19) 黒澤勝登志, 福島敏郎, 日本化学會誌, 10, pp. 1822, 1987.
- 20) P. T. Tang, Plating and Surface Finishing, 11, pp. 20, 1994.
- 21) Cho, N.W. and Jun, J.H., "Alternative Technologies of Chromate Treatment", RIST Report, Vol. 15, No. 1, pp. 108~113, 2001.
- 22) 木村, 野田, 有機合成化学, 25.2, pp. 167, 1967.
- 23) 岩井, 色材協會誌, 49, pp. 498, 1976.
- 24) 大脇, 新金属工業, 1, pp. 6, 1974.
- 25) 渡邊孝, 川崎博信, 垂水英一, 金属表面技術, 29, pp. 38, 1978.
- 26) 島倉俊明, Technocosmos, 10, pp. 52, 1996.
- 27) G.ia iakimenko et. al, Zash. Met. (Sun). 13, pp. 123, 1977.
- 28) P Judeinstein and C. Sanchez, J. Mater. Chem., 6, pp. 511, 1996.
- 29) U. Schubert, N. Husing, and A. Lorenz, Chem. Mater, 7, pp. 2010, 1995.
- 30) T. Iwamoto and J. D. Mackenzie, J. Mater. Sci., 30, pp. 2566, 1995.
- 31) J. Schmidt, Non-Cryst. Solids, 178, pp. 302, 1994.
- 32) General Electric Com., US Patent 4188451, 1980.
- 33) Bae. B.S, Inorganic-Organic Hybrid Coating Materials, Polymer Science & Technology Vol. 12, No. 5, 2001.
- 34) C. M. Whang, C. S. Yeo and Y. H. Kim, Bull. Korean Chem. Soc, 22, pp. 1366, 2001.
- 35) S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi and S. Hirano, J. Sol - Gel Sci. Technol., 29, pp. 147, 2004.
- 36) Yung-Hoe Han, Characterisation of organic - inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates, Surface & Coatings Technology 202, pp. 1859~1868, 2008.

- 37) R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3, *Progress in Organic Coating* 41, pp. 261~265, 2001.
- 38) Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO - TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition, Tammy L. Metroke, Olga Kachurina, *Progress in Organic Coating* 44, pp. 295~305, 2002.
- 39) Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates, Y. Joshua Du, Matt Damron, *Progress in Organic Coating* 41, pp. 226~232, 2001.
- 40) Polymeric sol - gel coatings as protective layers of aluminium alloys, A. Conde, A. Duran, *Progress in Organic Coating* 46, pp. 288~296, 2003.
- 41) Characterization of pitting corrosion in bare and solgel coated aluminum 2024-T3 alloy, N. Voevodin, C. Jeffcoate, *Surface and Coating Technology* 140, pp. 29~34, 2001.
- 42) Investigation of corrosion protection performance of sol - gel coatings on AA2024-T3, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, *Progress in Organic Coating* 52, pp. 28~33, 2005.
- 43) Synthesis and characterization of silica - acrylic - epoxy hybrid coatings on 430 stainless steel, H. B. Lu, Y. Hu, M. H. Gu, *Surface & coatings Technology* 204, pp. 91~98, 2009.
- 44) Preparation of epoxy-silica-acrylate hybrid coatings Tao Wan, Jinhui Lin, Xiaojie Li, Weibing Xiao, *Polymer Bulletin* 59, pp. 749 - 758, 2008.
- 45) Steven, J.H, Lowe, C, James, T.M. and John, F.W., "Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer

- organic coating," Progress in Organic Coatings, Vol. 54, pp. 104~112, 2005.
- 46) Szira'ki, L., Szocs, E., Pilba'th, Zs., Papp, K. and Ka'lma'n, E., "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, 2001.
- 47) Yang D., Chen, J., Han, Q. and Liu K., "Effects of lanthanum addition on corrosion resistance of hot-dipped galvalume coating," Journal of Rare Earths, Vol. 27, No. 1, pp. 114~118, 2009.
- 48) P. Preikschat and R. Jansen, Galvanotechnik, Jahrg., 54, 49, 2000.
- 49) 조남웅, 전중환, 전재호, 크로메이트 처리 대체기술의 개발동향, RIST 연구논문 제15권, 제1호, 2001.
- 50) 노지숙, "졸-겔반응을 이용한 실리카 기반 유-무기 나노복합체의 제조 및 연구", 한국기술교육대학 학위논문, 2008.
- 51) D.G. Park, Polymer Science and Technology, Vol. 8, No. 3, 1997.
- 52) C.j. Brinker, J. Non crystal solid, 100, 31, 1998.
- 53) 한국과학기술정보연구원, 기술동향분석보고서, "졸-겔 공정기술", 2005.
- 54) C.j. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New York 1990.
- 55) M. Atik, P. L. Neto, L. A. Avacaa and M. A. Aegertera, Ceram. Int., 21, 403, 1995.
- 56) R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rossi and P. Scardi, Thin Solid Films, 286, 127, 1996.
- 57) M. Fallet, H. Mahdjoub, B. Gautier and J.-P. Bauer, J. Non-Cryst. Solids, 293, 527, 2001.

- 58) Y. Chen, L. Jin and Y. Xie, *J. Sol - Gel Sci. Technol.*, 13, 735, 1998.
- 59) M. Sheffer, A. Groysman and D. Mandler, *Corros. Sci.*, 45, 2893, 2003.
- 60) M. Guglielmi, *J. Sol - Gel Sci. Technol.*, 8, 443, 1997.
- 61) M. Sheffer, A. Groysman, D. Starosvetsky, N. Savchenko and D. Mandler, *Corros. Sci.*, 46, 2975, 2004.
- 62) Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno and A. Duran, *J. Sol - Gel Sci. Technol.*, 26, 735, 2003.
- 63) W. Fuerbeth, H.Q. Nguyen and M. Schuetze, *J. Corros. Sci. Eng.* in press.
- 64) M. Simões, O. B. G. Assis and L. A. Avaca, *J. Non-Cryst. Solids*, 273, 159, 2000.
- 65) J. Gallardo, A. Duran, I. Garcia, J. P. Celis, M. A. Arenas and A. Conde, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27, 175, 2003.
- 66) L. Fedrizzi, F. J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian and R. Di Maggio, *Electrochim. Acta*, 46, 3715, 2001.
- 67) A. Balamurugan, S. Kannan and S. Rajeswari, *Mater. Lett.*, 57, 4202, 2003.
- 68) M. Vallet-Regy, I. Izquierdo-Barba and F. J. Gil, *J. Biomed. Mater. Res.*, 67A, 674, 2003.
- 69) S. Wilson, H. M. Hawthorne, Q. Yang and T. Troczynski, *Wear*, 251, 1042, 2001.
- 70) D. C. L. Vasconcelos, J. A. N. Carvalho, M. Mantel and W. L. Vasconcelos, *J. Non-Cryst. Solids*, 273, 135, 2000.
- 71) A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev and M. S. Donley, *Thin Solid Films*, 447, 549, 2004.

- 72) A. N. Khramov, V. N. Balbyshev, N. N. Voevodin and M. S. Donley, *Prog. Org. Coat.*, 47, 207, 2003.
- 73) S. Hirai, K. Shimakage, M. Sekiguchi - Kenji Wada and A. Nukui, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2011, 1999.
- 74) M. Khobaib, L. B. Reynolds and M. S. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, 140, 16, 2001.
- 75) M. Guglielmi, *J. Sol - Gel Sci. Technol.*, 8, 443, 1997.
- 76) G. P. Thim, M. A. S. Oliveira, E. D. A. Oliveira and F. C. L. Melo, *J. Non-Cryst. Solids*, 273, 124, 2000.
- 77) H. Schmidt, S. Langenfeld and R. Naß, *Mater. Des.*, 18, 309, 1997.
- 78) X. F. Yang, D. E. Tallman, V. J. Gelling, G. P. Bierwagen, L. S. Kasten and J. Berg, *Surf. Coat. Tech.*, 140, 44, 2001.
- 79) M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.*, DOI: 10, 1016, 2004/j. surfcoat. 09, 07, 2004.
- 80) T. L. Metroke, R. L. Parkhill and E. T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.*, 41, 233, 2001.
- 81) J. D. Mackenzie and E. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27, 7, 2003.
- 82) Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.-J. Chu and J. H. Osborne, *Prog. Org. Coat.*, 41, 226, 2001.
- 83) C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, C. R. Mayer, V. Cabuil and T. Lalot, *Chem. Mater.*, 13, 3061, 2001.
- 84) R. L. Ballard, J. P. Williams, J. M. Njus, B. R. Kiland and M. D. Soucek, *Eur. Polym. J.*, 37, 381, 2001.
- 85) S. Hofacker, M. Mechtel, M. Mager and H. Kraus, *Prog. Org.*

- Coat., 45, 159, 2002.
- 86) L. E. Amato, D. A. Lopez, P. G. Galliano and S. M. Cere, *Mater. Lett.*, 59, 2026, 2005.
- 87) T. P. Chou, C. Chandrasekaran and G. Z. Cao, *J. Sol - -Gel Sci. Technol.*, 26, 321, 2003.
- 88) B. Smarsly, G. Garnweitner, R. Assink and C. J. Brinker, *Prog. Org. Coat.*, 47, 393, 2003.
- 89) T. Sugama, N. Carciello and S. L. Rast, *Thin Solid Films*, 258, 174, 1995.
- 90) H. Ni, W. J. Simonsick, Jr, A. D. Skaja, J. P. Williams and M. D. Soucek, *Prog. Org. Coat.*, 38, 97, 2000.
- 91) N. Voevodin, C. Jeffcoate, L. Simon, M. Khobaib and M. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, 14, 29, 2001.
- 92) J. Gallardo, A. Duran and J. J. de Damborenea, *Corros. Sci.*, 46, 795, 2004.
- 93) A. Pepe, P. Galliano, S. Cere, M. Aparicio and A. Duran, *Mater. Lett.*, 59, 2219, 2005.
- 94) F. Rubio, J. Rubio and J. L. Oteo, *J. Sol - -Gel Sci. Technol.*, 18, 105, 2000.
- 95) E. Bescher and J. D. Mackenzie, *J. Sol - -Gel Sci. Technol.*, 26, 1223, 2003.
- 96) M. Mager, L. Schmalstieg, M. Mechtel and H. Kraus, *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 682, 2001.
- 97) N. N. Voevodin, N. T. Grebasch, W. S. Soto, L. S. Kasten, J. T. Grant, F. E. Arnold and M. S. Donley, *Prog. Org. Coat.*, 41, 287, 2001.
- 98) T. L. Metroke, O. Kachurina and E. T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.*,

- 44, 295, 2002.
- 99) T. L. Metroke, O. Kachurina and E. T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.*, 44, 185, 2002.
- 100) S. H. Messaddeq, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. C. Guastaldi and Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids*, 247, 164, 1999.
- 101) S. Roux, P. Audebert, J. Pagetti and M. Roche, *New J. Chem.*, 26, 298, 2002.
- 102) W. J. van. Ooij and D. Zhu, *Corrosion*, 57, 413, 2001.
- 103) A. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. L. Zheludkevich and M. G. S Ferreira, *Corros. Sci.*, 47, 869, 2005.
- 104) B. F. Rivera, B. Y. Johnson, M. J. O'Keefe and W. G. Fahrenholtz, *Surf. Coat. Technol.*, 176, 349, 2004.
- 105) A. E. Hughes, J. D. Gorman, P. R. Miller, B. A. Sexton, P. J. K. Paterson and R. J. Taylor, *Surf. Interface Anal.*, 36, 290, 2004.
- 106) L. S. Kasten, J. T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F. E. Arnold and M. S. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, 140, 11, 2001.
- 107) N. N. Voevodin, N. T. Grebasch, W. S. Soto, F. E. Arnold and M. S. Donley, *Surf. Coat. Technol.*, 140, 24, 2001.
- 108) M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki and M. A. Villegas, *J. Alloys Compd.*, 380, 219, 2004.
- 109) M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, DOI: 10.1016/j.electacta. 04, 021, 2005.
- 110) A. J. Vreugdenhil and M. E. Woods, *Prog. Org. Coat.*, 53, 119, 2005.
- 111) A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev and R. A. Mantz, *Thin Solid Films*, 483, 191, 2005.

제 2 장

각종 **Cr-free** 코팅액에 의한
아연도금강판의 내식특성



2.1 서론

아연도금은 철에 대표적으로 사용되는 방청도금이지만, 아연 자체는 대기중에서 쉽게 산화아연이나 탄산아연 등으로 전화되어 변색되거나 비교적 빨리 부식되기에 내식성 증대를 위하여 아연도금 표면위에 부동태 피막을 형성하는 표면처리공정인 크로메이트 처리가 널리 사용되고 있다. 크로메이트 처리는 우수한 내식성과 도장 부착성을 나타내기에 아연 및 알루미늄계 도금강판의 후처리 코팅기술로 널리 사용되어 왔다. 크롬피막 자체의 배리어(Barrier) 특성과 피막에 함유되어 있는 Cr⁺⁶에 의한 자가 보수성에 의하여 내식성을 나타낸다.¹⁾

그러나 국제적으로 환경에 대한 관심이 증가하면서 EU REACH는 EU내에서 연간 1톤 이상 제조 수입되는 모든 화학물질의 유해성을 평가하여 등록 후 사용하도록 규정하였으며, China RoHS는 전자전기제품 내에 6대 유해물질(Pb, Hg, Cd, Cr⁺⁶, PBB, PBDE)의 사용을 제한하고 있다. 또한 유럽에서도 폐전기전자기기에 관련된 규정인 EU RoHS에 제품에 포함되는 사용제한 및 금지물질이 규정되어, 시행되고 있다. 이처럼 Cr⁺⁶이 유해물질로 지정됨에 따라 Cr⁺⁶이 포함된 크로메이트는 그 사용이 금지됨에 따라 세계 각국에서는 기존의 크로메이트 처리를 대체하는 연구가 이루어지고 있다. 도금강판의 후처리 및 도장강판의 전처리에 있어서도 다양한 유기계 및 무기계 코팅²⁻⁶⁾, Cr-free⁷⁻¹⁰⁾ 형태의 코팅액 개발을 위하여 노력을 기울이고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 친환경적인 고내식의 Cr-free용 코팅제 개발을 위하여 에폭시, 아크릴 및 우레탄과 같은 고분자 합성수지를 이용하여 제조한 Cr-free 용액을 아연도금강판에 코팅하여 염수분무실험을 하였다. 이를 통하여 여러 고분자 용액 중 아연도금강판의 내식특성 향상에 가장 우수한 바인더 용액을 개발하였다.

2.2 재료 및 시험편

2.2.1 코팅용액

본 실험에서는 도료나 접착제로 널리 사용되고 있는 고분자 합성수지를 이용하여 코팅용액을 제조하였다. 아크릴수지는 조광페인트로부터 구입하였으며, 에폭시수지는 국도화학, 우레탄수지는 (주)엔지텍으로부터 각각 구매하여 사용하였으며, 아래와 같이 시너(thinner)와 증류수를 이용하여 고형분의 비율이 동일하도록 각각 별도로 희석시켜 코팅용액을 제조하였다. 이렇게 합성된 각 용액들에 대해서는 Table 2.1에 나타났다.

Table 2.1 Type and Character of Coating solutions

Character Resin	Model	main ingredient (%)	solid content (%)	manufacture
Acrylic	Tile coater	Acrylic(40) Thinner	20	Chokwang Paint
Epoxy	EM-101-50	Epoxy(47) Distilled water	20	KUKDO chemical
Urethane	S-700	Urethane(20) Distilled water	20	NGETech inc

2.2.2 시험편

본 실험에서 사용된 시험편은 전기부품 재료로 널리 쓰이는 전기아연도금강판(Electrolytic Galvanized Iron ; EGI)과 용융아연도금강판(Hot Dip Galvanized Iron ; HDGI)으로 유니온스틸(Union steel)에서 생산된 제품을 사용하였다. 도금강판에 부착된 아연의 양과 도금의 두께는 Table 2.2에 나타냈다.

Table 2.2 Specification of EGI and HDGI

Specific Character	Materials	EGI	HDGI
Deposited weight of Zn(g/m ²)		18.4	122.8
Thickness of Plating layer(μm)		1.6~4.0	5.4~7.4

시험편은 이소프로판올 용액에서 5분간 초음파세척 후 건조하였다. 코팅은 바코터(Bar coater) 3호를 사용함으로써 습도막 두께가 6.86 μm로 나타났다. 다음으로 코팅된 시험편에 대한 건조를 위하여 현장에서 적용하고 있는 코팅액의 열처리조건을 적용하여 190 °C의 온도에서 5분 열처리 하였다. 이때 열처리 된 코팅층의 두께는 습도막의 두께 * 코팅액의 고형분으로 계산하면 약 1.37 μm 정도이다. 열처리를 마친 시험편을 수냉한 후, 물기를 제거하여 시험편 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위한 테이핑 처리를 하기 위하여 Fig. 2.1과 같이 KS D 9502(150mm x 70mm x 1 mm)에서의 시험편 크기보다 약간 더 크게 만들었다.

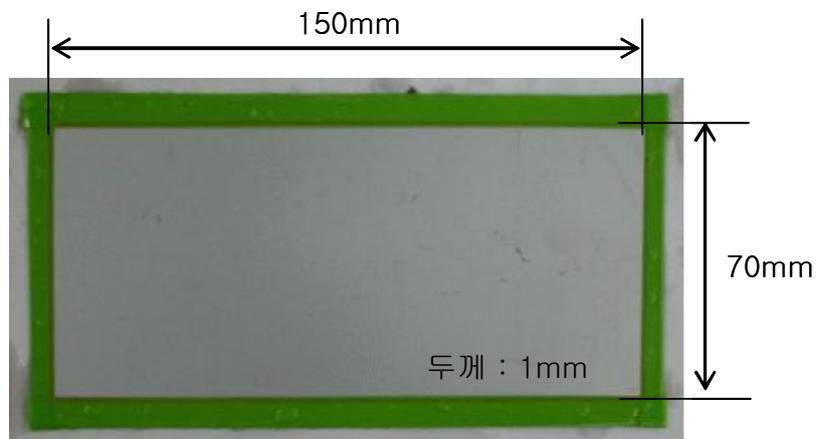
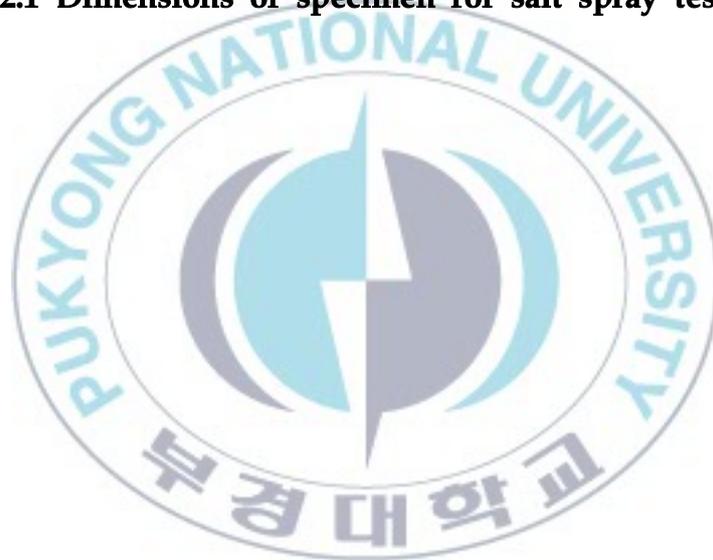


Fig. 2.1 Dimensions of specimen for salt spray test



2.3 실험방법

2.3.1 코팅표면 검사

아크릴, 에폭시 및 우레탄 용액 코팅이 아연도금강판 표면에 안정적으로 피복이 되었는지를 확인하기 위한 것으로서 코팅막의 부착 상태는 육안으로는 관찰이 힘들기 때문에 광학현미경($\times 50$)을 이용하여 관찰하였다.

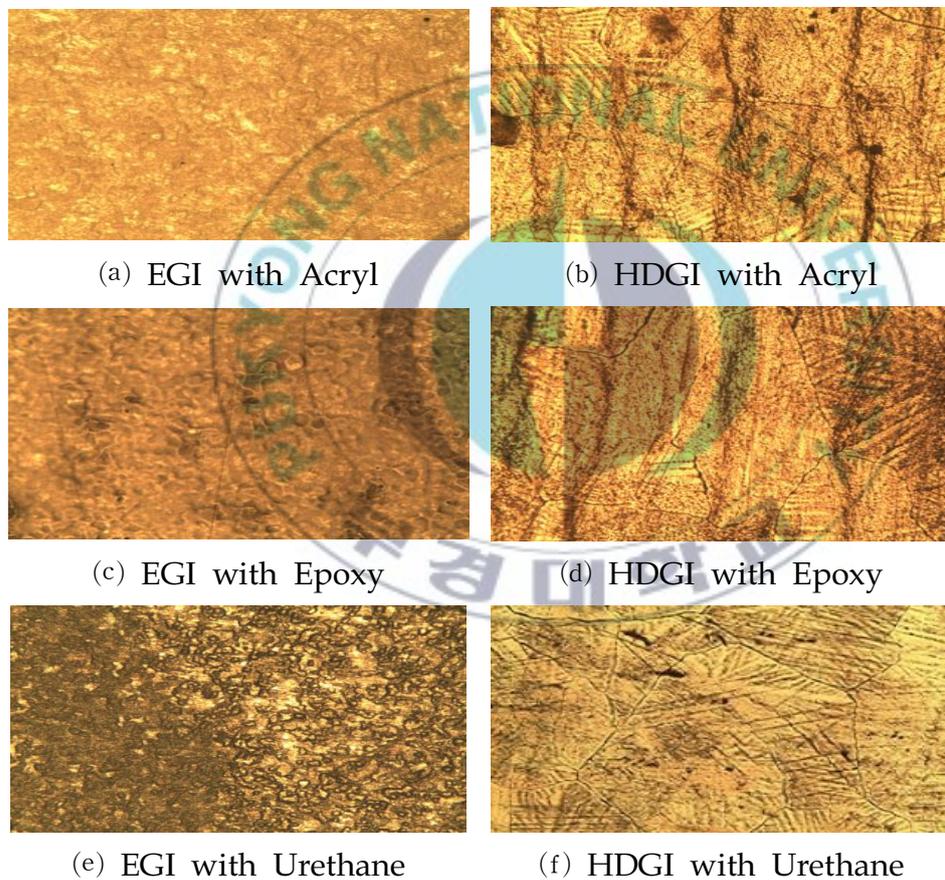


Fig. 2.2 Optical microscope of coating surfaces

2.3.2 염수분무시험

본 실험에서는 코팅된 아연도금강판의 내식특성을 조사하기 위하여 염수분무시험기(Test mate Co. Ltd.)를 사용하였다. 먼저 아크릴, 에폭시 및 우레탄 용액 중 아연도금강판에 최적의 내식성을 가지는 용액을 선정하기 위하여 190 °C에서 5분간 열처리한 시험편을 사용하였다.

염수분무시험은 Fig. 2.3과 같은 순서로 진행되었다. 시험편은 연직선에 대하여 20°로 기울어지게 하였으며, 분무실내의 분위기 온도는 35±2 °C로 유지하면서 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편의 표면 관찰은 3시간 간격으로 관찰하였으며 72시간까지 시험하였다. 시험편의 내식성에 대한 평가는 촬영한 사진으로 통해 초기 백청의 생성 시간과 백청의 넓이로 판단하였다.

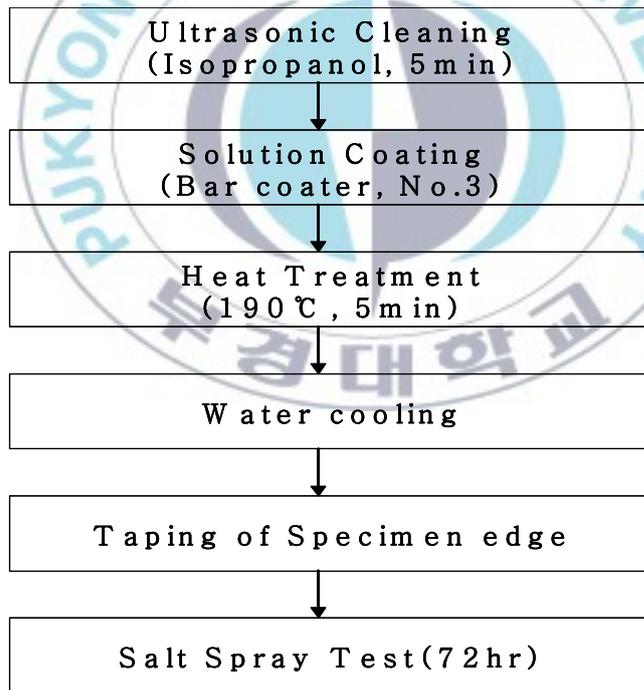


Fig. 2.3 Flow chart of Salt Spray Test

2.4 결과 및 고찰

2.4.1 아연도금강판의 내식특성

190 °C, 5분 열처리한 3종류의 고분자 코팅액으로 코팅한 아연도금강판의 초기 백청생성시간을 Table 2.3에 나타내었다. 전기아연도금강판의 경우 시험편들의 초기 백청생성시간은 큰 차이를 보이지 않으나, 용융도금강판의 경우 S-700(우레탄 용액)을 사용하였을 때가 아크릴과 에폭시를 사용했을 때보다 백청이 늦게 생성됨을 알 수 있었다.

Fig. 2.3은 72시간 동안의 염수분무시험이 끝난 후 시험편들의 표면상태를 나타낸 것이다. Table 2.3에 나타난 것과 같이 아크릴과 에폭시는 용융아연도금강판의 경우가 전기아연도금강판에 비해 부식이 더 많이 진행된 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 초기 백청생성시간은 에폭시가 약간 빠르지만 그 반응성은 아크릴이 더 빠르다는 것을 Fig. 2.4에서 확인할 수 있다.

Table 2.3 Origination time (h) of white rust

Solution Specimen	Acrylic (190 °C, 5 min)	Epoxy (190 °C, 5 min)	S-700 (190 °C, 5 min)
EGI	39	36	39
HDGI	24	30	42

우레탄 용액의 경우 전기아연도금강판과 용융아연도금강판은 큰 차이는 없지만, 용융아연도금강판의 경우가 부식이 느리게 진행된 것을 확인 할 수 있다. 이것은 Table 2.2에서 본 바와 같이 강판위에 피복된 아

연도금의 두께를 확인하였을 때, 용융아연도금강판이 전기아연도금강판보다 두꺼운 것을 확인 할 수 있었다. S-700(우레탄 용액)의 경우 이것과 동일한 결과가 나타났으나, 아크릴과 에폭시의 경우 그렇지 못하다는 것을 확인할 수 있다.

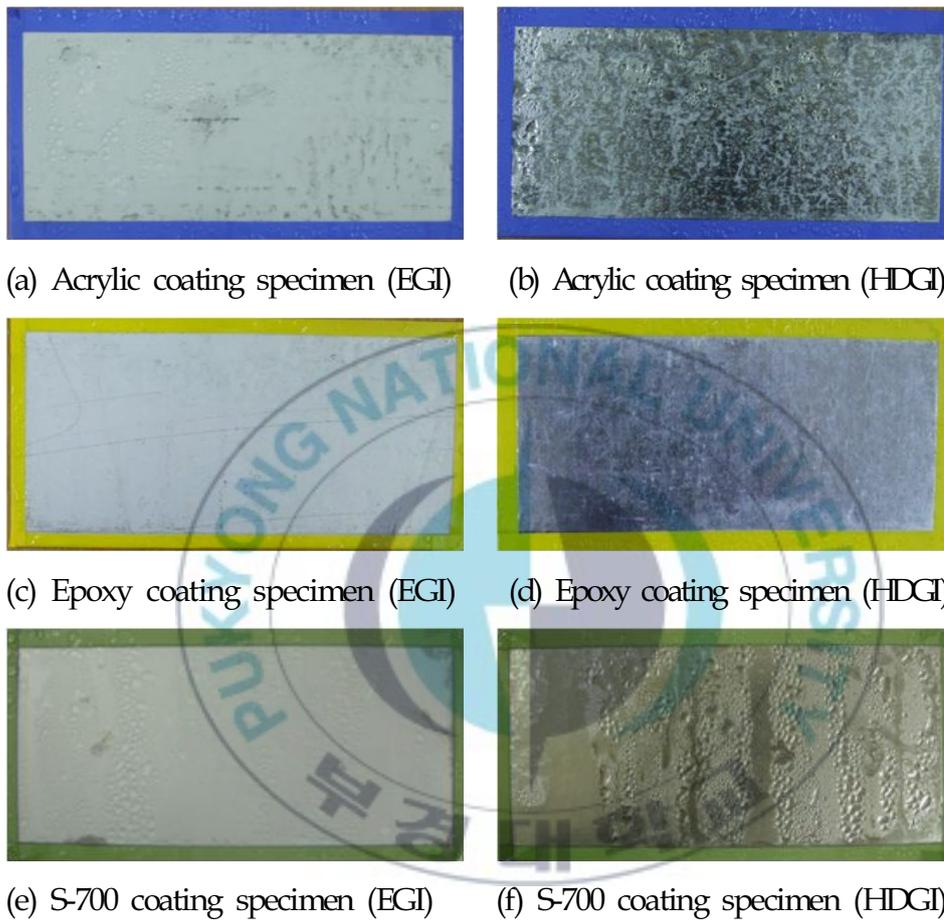


Fig. 2.4 Result of salt spray test in 72 h

이와 같은 현상에 대한 원인은 아크릴과 에폭시 용액의 경우는 용융아연도금강판에 코팅을 하였을 경우, 시험편의 표면과 코팅액이 잘 부착되지 않았기 때문으로 판단된다. Fig. 2.5는 72시간의 염수분무시험

동안 형성된 백청 생성시간(h)과 백청 면적률(%)을 나타낸다. 우레탄 용액으로 코팅한 EGI나 HDGI 시험편의 백청 생성 면적률이 가장 낮게 나타났다. 이 시험의 결과로부터 전기아연도금강판과 용융아연도금강판에 모두 적합한 코팅액은 우레탄 용액(S-700)으로 판단된다.

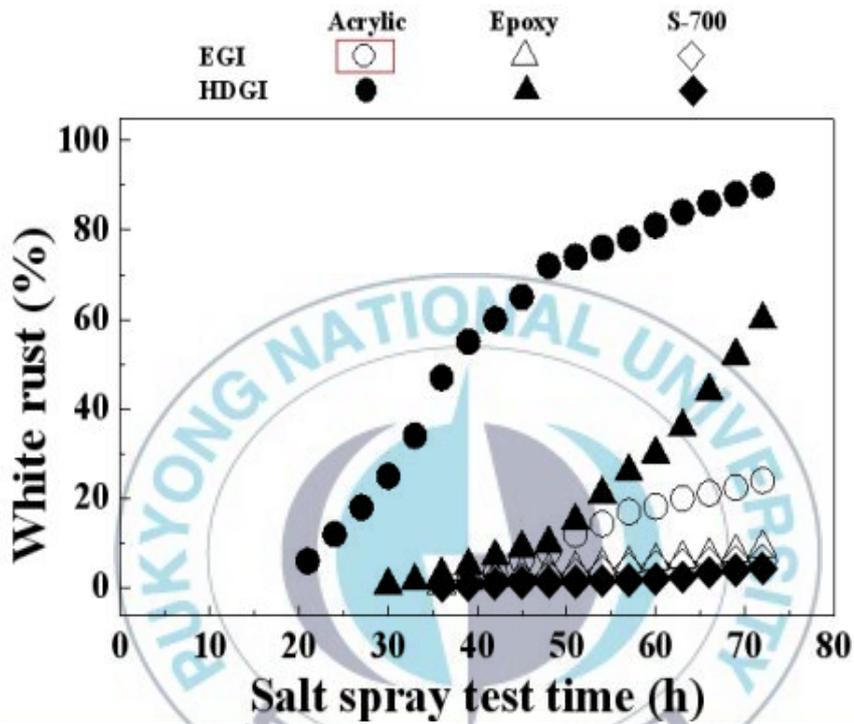


Fig. 2.5 Corrosion resistance of coating specimens

2.5 결 론

본 연구에서는 크로메이트 처리를 대체하기 위한 Cr-free 코팅액을 개발하기 위하여 여러 가지 고분자수지의 내식성을 검토하였다. 아연도금강판에 코팅하여 염수분무시험으로 내식성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 72시간의 염수분무시험 동안 우레탄 용액이 코팅된 시험편의 백청면적률이 가장 낮았다.
- (2) 아크릴, 에폭시 용액보다 우레탄 용액으로 코팅한 경우가 내식성이 더 우수하였다.



참 고 문 헌

- 1) 이종두, "Cr-free 차세대 나노 코팅액 개발에 관한 연구" 환경부(나노 코) 연구보고서, pp. 71, 2006.
- 2) H.J Kim, Development of Anti-Finger EGI Steel Sheet with High Corrosion Resistance, Korean Institute of Surface Engineering, Vol 26, No 6, pp. 307~315, 1993.
- 3) J.B. Bajat, The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel, Progress in Organic Coatings 58, pp. 323~330, 2007.
- 4) Wang, Gordon. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion", Progress in Organic Coatings, Vol. 64, pp. 327~338, 2009.
- 5) Zheludkevich M. L, Miranda Salvado I, Ferreira M. G. S, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," J. Mater. Chem Vol 15, pp. 5099~5111, 2005.
- 6) A. Matsuzaki, Development of a new organic composite coating for enhancing corrosion resistance of 55% Al-Zn alloy coated steel sheet, Surface and Coatings Technology 169 - 170, pp. 655~657, 2003.
- 7) Y. J. Park, Study of Back/White Staining Phenomena of Cr-free treated Hot Dip Galvanized Steel Sheet, POSCO Report, VOL. 12 NO. 1, pp. 106~110, 2007.
- 8) R.G. Duarte, A comparative study between Cr(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems, Progress in Organic Coatings 52, pp. 320~327, 2005.
- 9) Robert Berger, A comparative study of the corrosion protective

- properties of chromium and chromium free passivation methods, Surface & Coatings Technology 202, pp. 391~397, 2007.
- 10) A. Barbucci, Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets, Progress in Organic Coatings 33, pp. 131~138, 1998.



제 3 장

**Cr-free 코팅액에 의한
아연도금강판의 열처리온도에
따른 내식특성**

3.1 서 론

아연계 도금 강판은 아연의 희생방식기구에 의하여 철의 부식을 억제하고¹⁾, 또한 가격이 싸므로, 선박뿐 만아니라, 건축 분야 및 가전·자동차분야 등 구조물에 폭넓게 사용되고 있다²⁾. 구조물의 장수명화에 대한 요구가 높아지고 있으며, 박판 소재는 더욱더 내구성 향상이 요구되고 있다. 특히 가공된 부분은 도금이나 화학적 처리 피막의 손상에 의하여 내식성의 저하가 문제가 된다.

또 최근에 특정 유해물질의 사용제한에 관한 EU RoHS, EU ELV에 따라서 세계 각국은 Pb, Hg, Cd 및 Cr⁺⁶ 등 환경 부하물질을 가지는 재료의 사용을 금지하고 있다. 이러한 환경 대응 경향은 모든 구조물 분야에 확대되고 있으며, 아연 도금 강판의 화학적 처리는 크로메이트 처리³⁾에서 크로메이트 프리화⁴⁾로 바뀌고 있으며, 일본은 크로메이트 프리 화학적 처리 재료가 규격화 되었다.⁵⁾

이러한 규제에 대응하기 위한 크로메이트 대체를 위하여 Cr⁺³ 크로메이트⁶⁻¹⁰⁾, Cr-free¹¹⁻¹⁴⁾, 무기 또는 유기계 피막처리¹⁵⁻²⁰⁾ 등의 친환경 방청 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.²¹⁾

본 연구에서는 제2장의 연구에서 최적의 내식성을 가지는 우레탄 용액(S-700)과 우레탄 용액(S-700)을 바인더로 사용하여 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액(LRO-317)을 개발하였다. 이들 코팅액으로 코팅된 아연도금강판의 최적 열처리온도를 선정하기 위하여 염수분무실험²²⁾으로 내식성을 평가하였다. 코팅액의 부착성 평가는 Cross-cut 방법²³⁾을 사용하였다.

3.2 재료 및 시험편

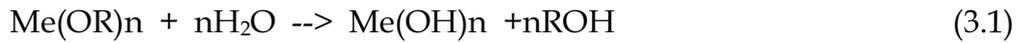
3.2.1 코팅용액

본 장에서 사용된 코팅용액은 국내업체인 (주)엔지텍에서 제조한 것으로서 우레탄 용액(S-700)과 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액(LRO-317)을 사용하였다. Table 3.1과 같이 두 용액을 모두 고형분의 비율을 20 %로 동일하게 만들기 위하여 증류수를 혼합하여 용액을 희석시켜 만들었다.

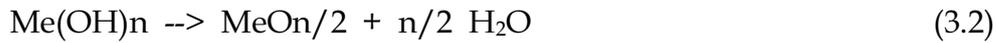
Table 3.1 Types and characters of coating solution

Types of coating solution	main ingredient (%)	solid content (%)	manufacturer
S-700	Urethane(20) Distilled water	20	NGETech inc
LRO-317	Urethane(10) Si polysilicate(10) Distilled water	20	NGETech inc

LRO-317 용액은 Si기를 첨가한 유/무기 하이브리드 용액으로 Fig. 3.1과 같은 졸-겔 방법의 가수분해에 의하여 폴리실리케이트 용액을 만들 수 있다. 금속 알콕사이드를 $Me(OR)_n$ 으로 나타내면, 식(3.1)의 반응과 같이 가수분해하여 생성된 $Me(OH)_n$ 은 용액 중에서 식(3.2)와 같이 반응이 진행된다.



여기서, Me는 Si, Ti, Al, Ba 등의 금속, R은 CH₃, C₂H₅, C₃H₇ 등의 알킬기, n은 금속의 산화수를 나타낸다.



Me(OH)_n이 식(2)에 의하여 중축합하여 용액중에 -Me-O-Me-O-의 결합이 형성된 골격을 가지는 산화물 미립자가 생성되고, 이것이 연결되어 용액은 겔화하여 건조 후에 치밀한 피막이 형성된다.

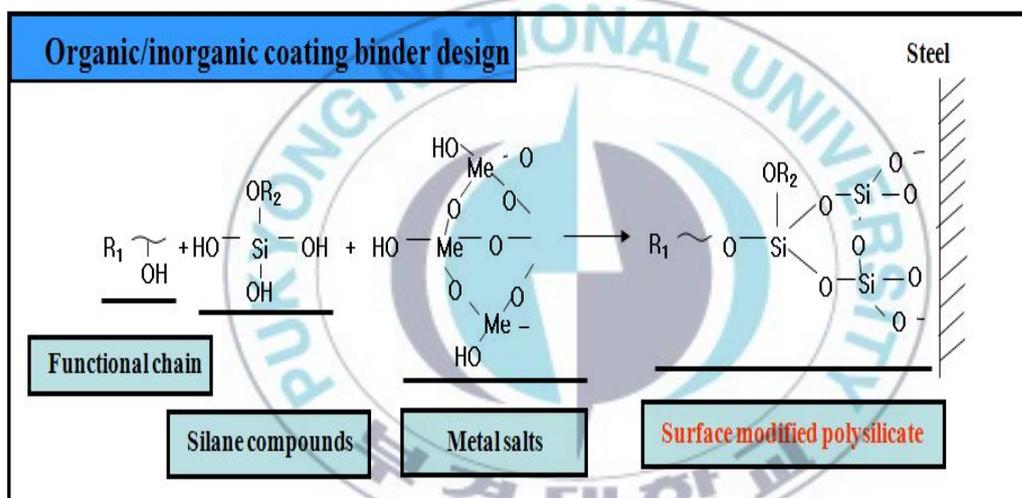


Fig. 3.1 Design of organic/inorganic coating binder

3.2.2 시험편

본 실험에서 사용한 시험편은 연합철강에서 생산된 전기아연도금강판 (EGI, electrolytic galvanized steel)과 용융아연도금강판(HDGI, hot dip galvanized steel)이며, 도금강판에 부착된 아연의 양과 도금의 두께는 Table 3-2에 나타냈다.

Table 3-2 Specification of EGI and HDGI

Materials	EGI	HDGI
Specific Character		
Deposited weight of Zn(g/m ²)	18.4	122.8
Thickness of Plating layer(μm)	1.6~4.0	5.4~7.4

시험편은 이소프로판올에서 5분간 초음파세척 후, 건조하였다. 코팅은 마코터 3호(습도막 두께: 6.86 μm)를 사용하였으며, 각각의 시험편을 170, 180, 190, 200 및 210 °C에서 5분간 열처리 하였다. 이때 열처리 된 코팅층의 두께는 습도막의 두께 * 코팅액의 고형분으로 계산하면 약 1.37 μm정도이다. 열처리를 마친 시험편을 수냉한 후, 물기를 제거하여 시험편 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위한 테이핑 처리를 하기 위하여 Fig. 3.2와 같이 KS D 9502(150 x 70 x 1 mm)의 시험편 크기보다 약간 크게 만들었다.

시험편의 종류는 우레탄 용액(S-700)과 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액(LRO-317)으로 코팅한 아연도금강판(EGI, HDGI)에 대하여 건조온도 변화에 따른 내식특성을 관찰하기 하기 위하여 총 4종류의 시험편을 Table 3.3과 같이 준비하였다.

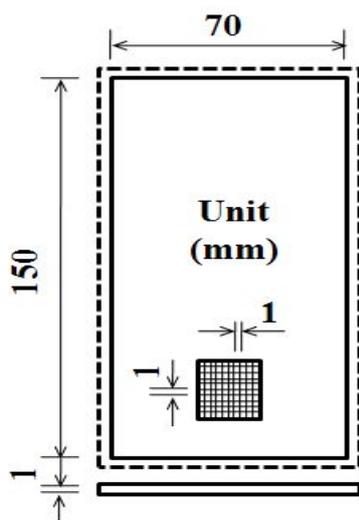


Fig. 3.2 Dimensions and shape of specimen for salt spray test and cross-cut adhesion test (Unit : mm)

Table 3.3 Specimens for salt spray test of EGI and HDGI

Temperature Specimen		170 °C	180 °C	190 °C	200 °C	210 °C
		S700	EGI	×	×	×
HDGI	×		×	×	×	×
LRO-317	EGI	×	×	×	×	×
	HDGI	×	×	×	×	×

3.3 실험방법

3.3.1 염수분무시험

본 실험에서는 고분자 수지에서 최적의 내식성을 가지는 우레탄 용액 (S-700)과 유/무기 하이브리드인 Si 변성 우레탄 용액(LRO-317)을 사용하여, 코팅시 최적의 열처리 온도를 알아보기 위하여 170, 180, 190, 200 및 210 °C에서 5분간 열처리한 시험편을 사용하여 염수분무시험을 실시하였다.

염수분무시험은 Fig. 3.3과 같은 순서로 진행되었다. 준비된 시험편을 챔버내 분위기 온도를 45 °C로 세팅된 염수분무시험기에 넣어 20°로 기울어진 용기 위에서 35 ± 2 °C의 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편의 표면 관찰은 3시간 간격으로 관찰하였으며 72시간까지 시험하였다. 시험편의 내식성에 대한 평가는 촬영한 사진으로 초기 백청의 생성시간과 진행영역의 넓이로 판단하였다.

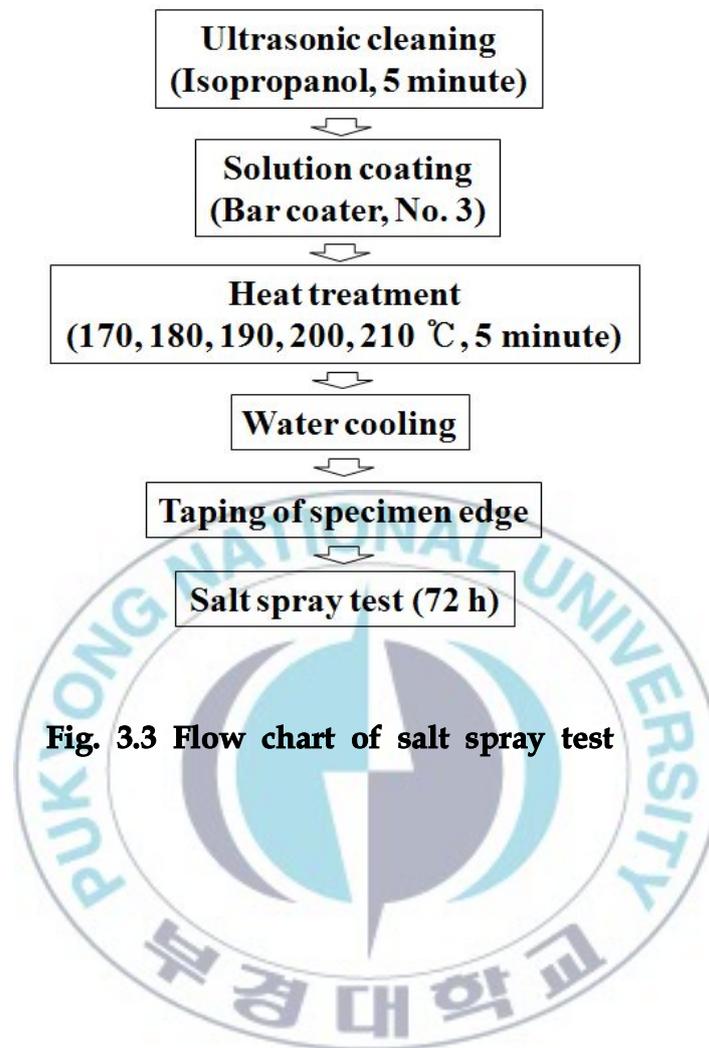


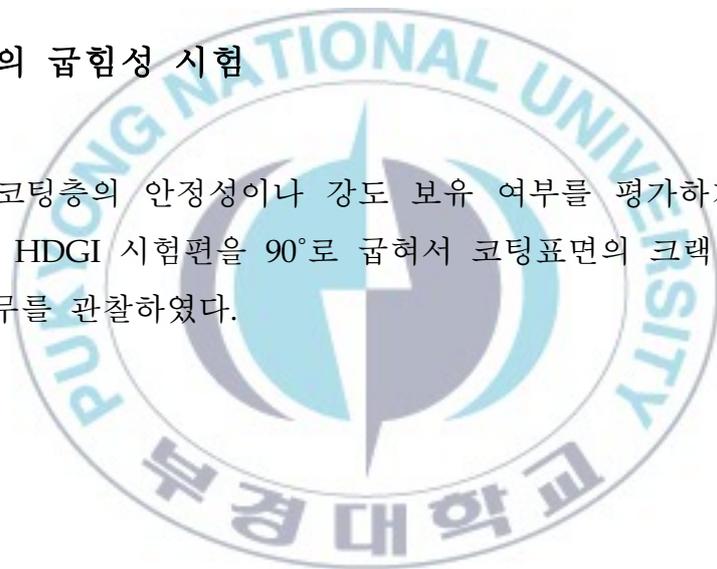
Fig. 3.3 Flow chart of salt spray test

3.3.2 코팅층의 부착성 시험

아연도금강판 표면 위에 피복된 코팅층의 부착성을 조사하기 위하여 널리 사용되고 있는 테이프법을 사용하였다. 시험은 Fig. 3.2와 같이 코팅한 시편위에 5 x 5 mm 면적에 1 mm 간격으로 크로스 컷을 한 후, 3M 테이프를 붙여서 떼어내었을 때 코팅층의 박리여부로서 부착성을 평가하였다. 또 50 °C에서 4일간 코팅층의 안정성을 평가한 시험편을 사용하여 부착성에 변화가 있는지를 조사하였다.

3.3.3 코팅층의 굽힘성 시험

본 실험은 코팅층의 안정성이나 강도 보유 여부를 평가하기 위하여 코팅한 EGI와 HDGI 시험편을 90°로 굽혀서 코팅표면의 크랙이나 박리 등의 발생 유무를 관찰하였다.



3.4 결과 및 고찰

3.4.1 열처리온도에 따른 S-700의 내식특성

S-700 용액으로 코팅한 아연도금강판의 열처리 온도에 따른 내식특성을 알아보기 위하여 170, 180, 190, 200 및 210 °C에서 5분간 열처리를 하였다. Fig. 3.4는 72시간 실시한 염수분무시험 후의 시험편 외관을 나타낸다. 그리고 시험편의 백청이 나타나기 시작한 시점의 시간을 비교하여 Table 3.4에 나타내었다.

170 °C와 180 °C에서 열처리 한 시험편의 백청 생성 시간은 비슷하였으나, 다른 시험편들에 비하여 비교적 빨리 나타남을 알 수 있었다. 200 °C와 210 °C에서 열처리 한 시험편들의 경우도 마찬가지로 백청 생성 시간이 비슷하였으며, 170 °C와 180 °C에서 열처리를 한 시험편 보다 다소 늦게 백청이 발생하였다. 그러나 190 °C에서 열처리를 한 시험편은 다른 온도에서 열처리 한 시험편보다 백청이 늦게 발생되었음을 알 수 있다. 그리고 EGI에 비하여 HDGI가 다소 늦게 백청이 발생하였는데, 이것은 아연도금층의 두께 차이 때문이라 판단된다.

위와 같은 열처리 온도 조건 중에서 190 °C에서 열처리한 시험편의 백청이 늦게 발생한 것은 다른 온도 조건보다 내식성이 좋다는 것을 의미한다. 이것은 Table 3.4의 백청 생성 시간 결과와 좋은 일치를 보인다.

Fig. 3.5는 72시간의 염수분무시험 동안 형성된 백청 생성시간(h)과 백청 면적률(%)을 나타낸다. EGI 시험편 중에서 170 °C와 210 °C에서 열처리한 시험편의 백청 생성 면적률은 비슷하게 나타났으며, 180 °C에서 열처리한 시험편의 경우 백청 생성 면적률이 가장 높았다.

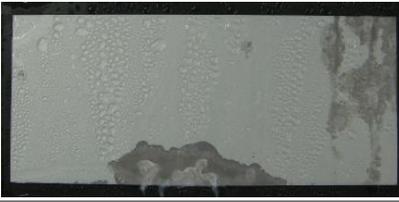
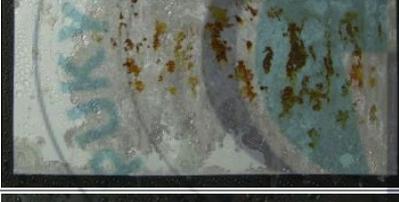
	EGI	HDGI
170 °C		
180 °C		
190 °C		
200 °C		
210 °C		

Fig. 3.4 Result of salt spray test in 72h using EGI and HDGI specimen with S-700 coating

Table 3.4 Origination time(h) of white rust in the specimen with S-700 coating

Heat treatment temperature(°C)	170	180	190	200	210
Specimens					
EGI (No.1)	24	21	42	24	27
EGI (No.2)	21	18	39	27	30
EGI (No.3)	27	21	39	30	24
EGI (No.4)	24	27	42	27	33
EGI (No.5)	21	24	36	33	30
HDGI (No.1)	21	27	39	33	30
HDGI (No.2)	21	24	45	30	33
HDGI (No.3)	27	24	39	33	30
HDGI (No.4)	24	30	36	27	24
HDGI (No.5)	48	18	42	30	27



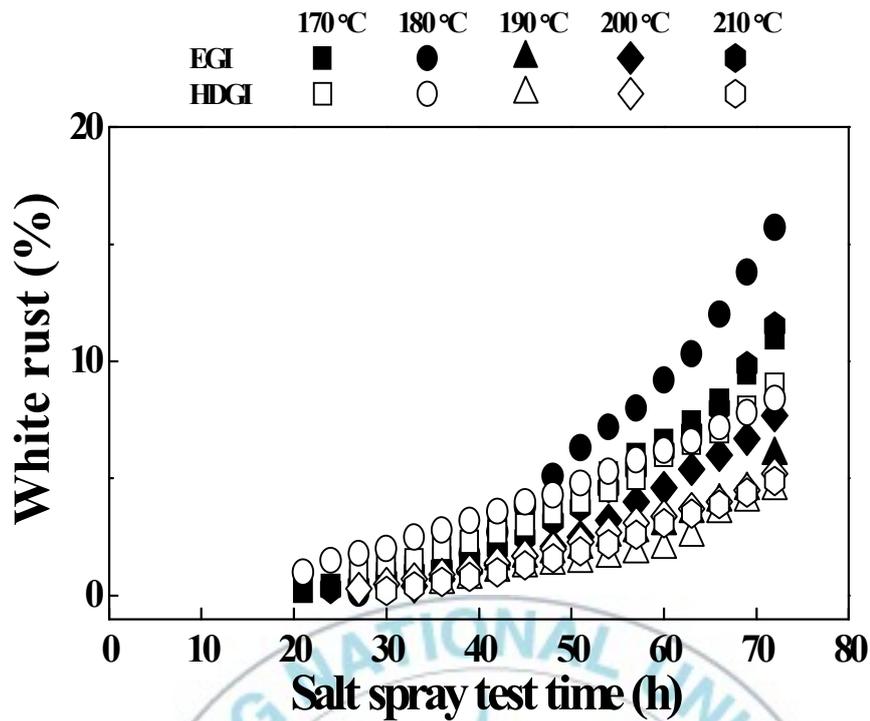


Fig. 3.5 Corrosion resistance of S-700 coating specimens

3.4.2 열처리온도에 따른 LRO-317의 내식특성

유/무기 하이브리드 용액인 LRO-317로 코팅한 아연도금강판의 내식특성을 관찰하기 위하여 S-700 우레탄 용액과 동일한 온도인 170, 180, 190, 200 및 210 °C에서 5분간 열처리를 하여 염수분무시험을 실시하였다. Fig. 3.6은 72 시간 경과 후의 시험편의 외관을 나타낸다. 그리고 Table 3.5는 백청 발생 시간을 나타낸다.

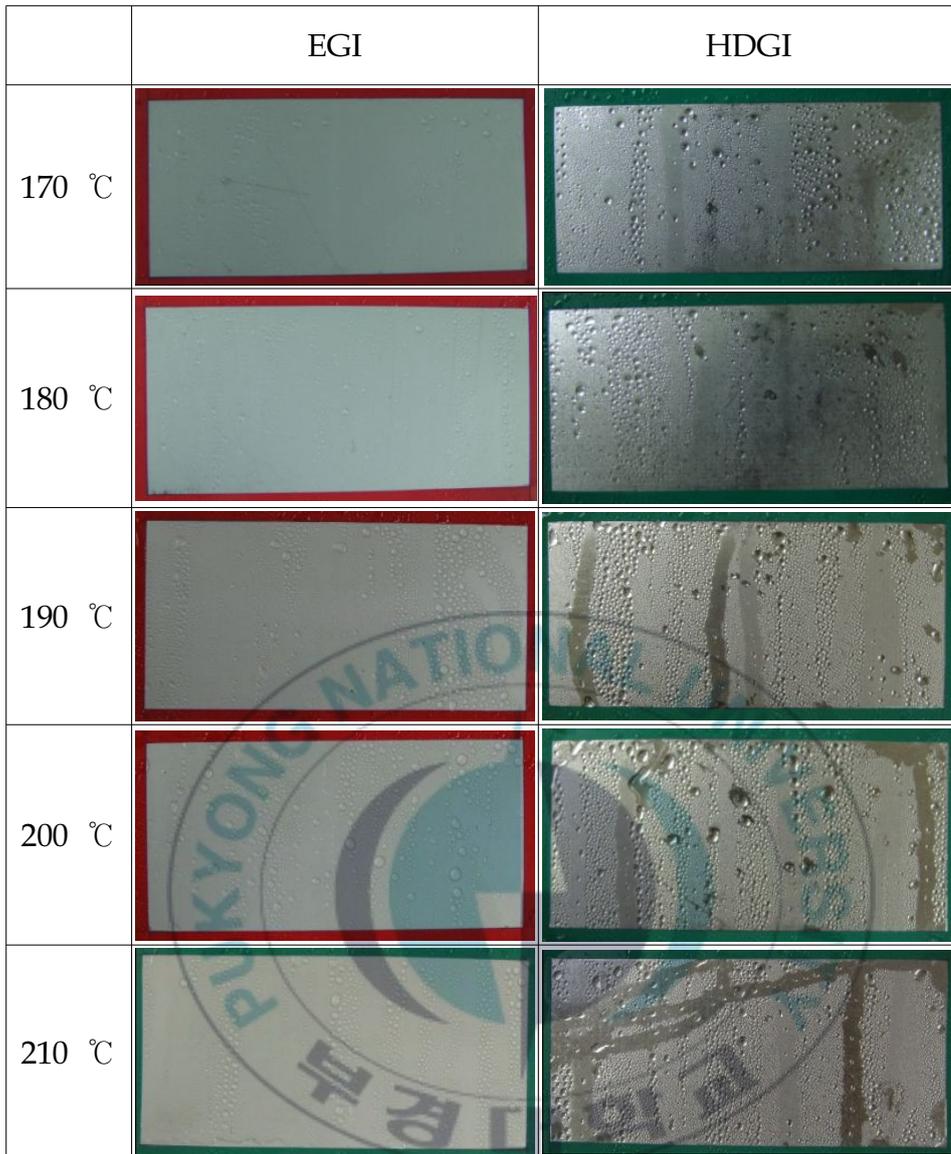


Fig. 3.6 Result of salt spray test in 72 h using EGI and HDGI specimen with LRO-317 coating

EGI 시험편에서 170 °C, 180 °C 및 200 °C에서 열처리한 시험편의 백청 생성 시간은 대체로 비슷하였으나, 190 °C와 210 °C의 시험편은 백청이 발생하지 않았다. 이것은 열처리 온도조건 중에서 190 °C에서 열

처리한 시험편에서 백청이 나타나지 않는 것은 다른 조건의 시험편보다 내식성이 좋다는 것을 의미한다. 이 결과로부터 LRO-317 코팅용액에 대해서도 190 °C에서 열처리를 하는 것이 내식성에 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다. 또한 EGI에 비하여 HDGI 시험편의 경우, 백청이 발생하지 않은 것은 아연도금층의 두께가 EGI보다 두껍기 때문이라 판단된다. 그리고 Table 3.4와 3.5에서 알 수 있듯이 코팅된 두 종류의 아연도금강판을 동일한 온도조건으로 열처리를 한 경우, 우레탄 용액(S-700)보다 Si가 첨가된 하이브리드 용액(LRO-317)에서 내식성이 훨씬 더 우수함을 알 수 있었다.

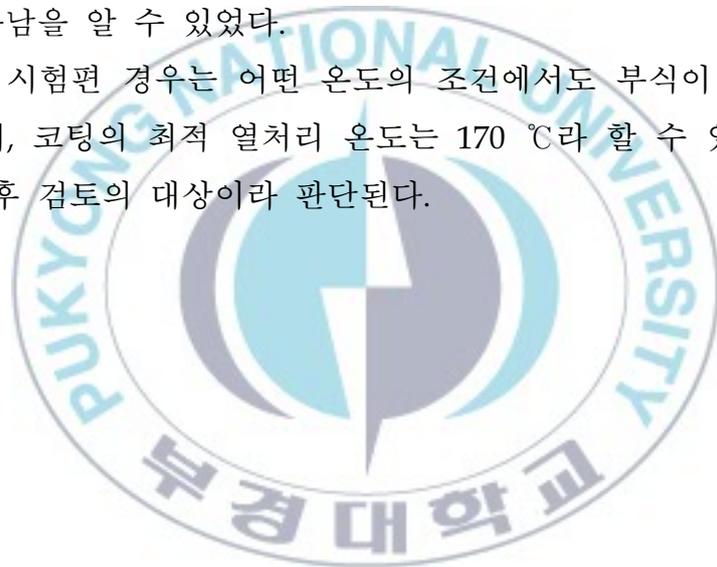
Table 3.5 Origination time(h) of white rust in the specimen with LRO-317 coating

Heat treatment temperature(°C)	170	180	190	200	210
Specimens					
EGI (No.1)	66	66	×	54	×
EGI (No.2)	×	60	×	57	×
EGI (No.3)	66	21	×	66	×
EGI (No.4)	27	60	×	66	×
EGI (No.5)	57	66	×	60	×
HDGI (No.1)	×	×	×	×	×
HDGI (No.2)	×	×	×	×	×
HDGI (No.3)	×	×	×	×	×
HDGI (No.4)	×	×	×	×	×
HDGI (No.5)	×	×	×	×	×

Fig. 3.7은 72시간의 염수분무시험 동안에 시험편 표면에 형성된 백청 생성시간(h)과 백청 면적률(%)을 나타낸다. EGI 시험편의 경우 170, 180, 200 °C에서 평균 60시간 전후에서 백청이 발생되었으며, 24시간 전후에서 빠르게 발생하는 경우도 있었다. 그러나 Fig. 3.6에 나타낸 것처럼 빠르게 백청이 발생한 경우라도 72시간의 염수분무시험 동안 부식이 많이 진행되지는 않았다.

그리고 210 °C에서 열처리한 EGI 시험편 역시 190 °C와 마찬가지로 시험편 표면에 부식이 전혀 발생하지 않았다. 그러나 에너지 소비 등의 관점에서 열처리 온도가 190 °C보다 높기 때문에 LRO-317 코팅용액의 최적 열처리 온도는 190 °C라 할 수 있으며, S-700 우레탄 코팅용액과 동일하게 나타남을 알 수 있었다.

한편 HDGI 시험편 경우는 어떤 온도의 조건에서도 부식이 발생하지 않았기 때문에, 코팅의 최적 열처리 온도는 170 °C라 할 수 있다. 그러나 이것은 차후 검토의 대상이라 판단된다.



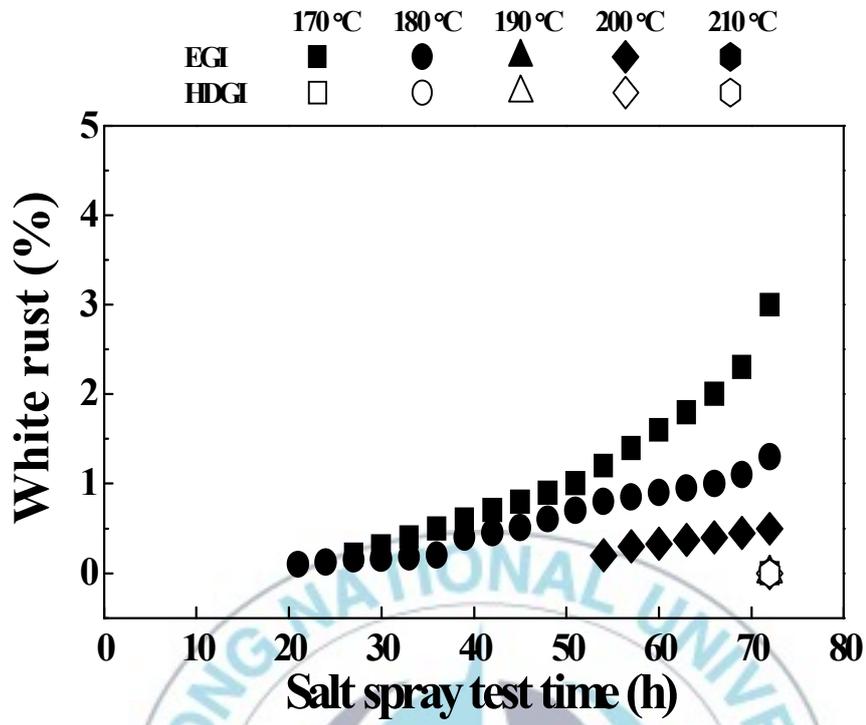


Fig. 3.7 Corrosion resistance of LRO-317 coating specimens

3.4.3 코팅층 안정성 및 부착성평가

Cr-free 용액 코팅층의 안전성을 평가하기 위하여 시험편을 50 °C에서 4일간 건조를 실시하였다. Fig. 3.8과 Fig. 3.9는 표면 상태를 관찰한 것으로, 육안으로 보았을 때는 어떠한 차이를 구별할 수 없었다.

크로스 컷한 시험편의 코팅층 부착성 평가 후의 외관을 Fig. 3.10에 나타내었다. Fig. 3.10의 (a)와 (c)는 디지털 카메라로 크로스 컷 부분을 촬영한 것이며, 그림 (b)와 (d)는 (a)와 (c)를 50배 광학현미경으로 촬영한 것이다. 그리고 3M 테이프를 사용한 코팅층 부착성 시험의 결과를 Table 3.6에 나타내었다. A는 코팅한 후 170 ~ 210 °C에서 5분간 열처리 한 것이고, B는 A를 50 °C에서 4일간 열처리 한 것이다.



Fig. 3.8 Stability test of S-700 coating specimens

- (a) Heat treated specimen during 3 min at 190 °C
- (b) Heat treated (a) during 4 days at 50 °C



Fig. 3.9 Stability test of LRO-317 coating specimens

(a) Heat treated specimen during 3 min at 190 °C

(b) Heat treated (a) during 4 days at 50°C

Table 3.6에서 알 수 있듯이 170 ~ 210 °C의 온도에서 5분 열처리한 결과, 열처리 온도 변화에 관계없이 S-700과 LRO-317 코팅용액으로 코팅된 모든 시험편에서 박리가 전혀 발생하지 않는 아주 우수한 부착성을 나타내었다. 그리고 50 °C에서 4일간 코팅층의 안정성을 평가한 모든 시험편도 아주 우수한 부착성을 나타내었다.

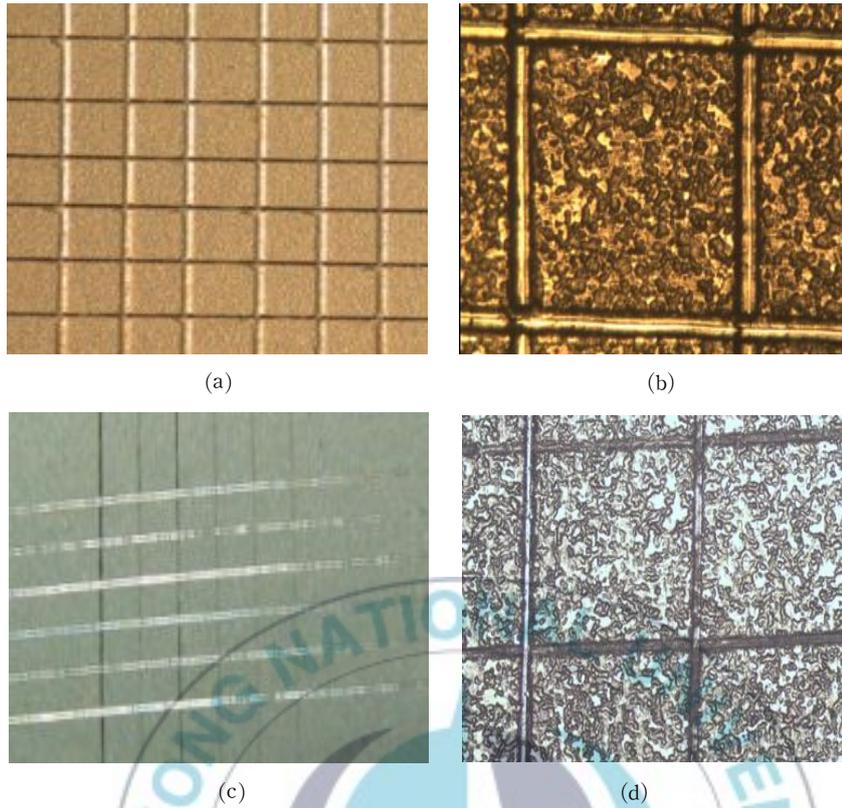


Fig. 3.10 Appearance after cross-cut adhesion test of EGI specimen with S-700 and LRO-317 coating

- (a) EGI of S-700 coating (by digital camera)
- (b) Magnification of (a) (by microscope X50)
- (c) EGI of LRO-317 coating (by digital camera)
- (d) Magnification of (c) (by microscope X50)

Table 3-6 Adhesion properties of EGI and HDGI by heat treatment temperature (°C)

	Temperature (°C)	EGI	HDGI
A	170	Good (100%)	Good (100%)
	180	Good (100%)	Good (100%)
	190	Good (100%)	Good (100%)
	200	Good (100%)	Good (100%)
	210	Good (100%)	Good (100%)
B	170	Good (100%)	Good (100%)
	180	Good (100%)	Good (100%)
	190	Good (100%)	Good (100%)
	200	Good (100%)	Good (100%)
	210	Good (100%)	Good (100%)

A : Accepted coating specimen at each temperature

B : Heat treated specimen during 4 days at 50 °C with A

3.4.4 S-700과 LRO-317의 굽힘성 시험

S-700으로 코팅한 EGI와 HDGI 시험편을 90 °로 굽혀 굽힘성을 평가한 후, 외관을 Fig. 3.11에 나타내었다. 인장측의 코팅층은 육안과 현미경으로 확인한 결과, 균열이 전혀 발생하지 않았다. 이것으로부터 코팅층은 어느 정도의 변형에는 코팅이 박리될 염려가 없다고 판단된다.



Fig. 3.11 Appearance of specimen with S-700 coating after bending test

3.5 결 론

본 연구에서는 크로메이트 처리를 대체하기 위한 우레탄(S-700) 용액과 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액으로 EGI와 HDGI에 코팅하여, 열처리 온도에 따르는 내식성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 우레탄 용액(S-700)으로 코팅한 아연도금강판의 염수분무시험 결과, 열처리 온도는 190 °C에서 5분 열처리한 시험편의 내식성이 가장 우수했다.
- 2) 유/무기 하이브리드 용액(LRO-317)으로 코팅한 최적 열처리 온도는 EGI는 190 °C였으며, HDGI 경우는 170 ~ 210 °C의 모든 열처리 온도에서 부식이 발생하지 않았기에 최적 온도는 170 °C로 판단된다.
- 3) S-700 및 LRO-317 코팅층의 부착성은 열처리 온도에 관계없이 우수하였으며, 안전성은 50 °C에서 4일간 건조 후에도 우수하게 나타났다. 그리고 굽힘시험에서 코팅층의 박리나 균열은 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

- 1) 문경만, 이규환, 조황래, 이명훈, 김윤희, 김진경, “희생양극의 수명에 미치는 인접 강파일의 음극방식 영향”, 한국해양공학회지 제22권, 3호, pp. 76~81, 2008.
- 2) The Japan Iron and Steel Federation, “Handbook for Zn coating steel”, 2005.
- 3) Maeda, S. and Yamamoto, M., "The role of chromate treatment after phosphating in paint adhesion" Progress in Organic Coatings, Vol. 33, pp. 83~89, 1998.
- 4) Buchheit, R.G., Guan, H., Mahajanam, S. and Wong, Fariaty., "Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 47, pp. 174~182, 2003.
- 5) JIS K 5674, “Lead-free, Chromium-free anticorrosive paints”, Japanese Standards Association, 2008.
- 6) Zhao, J., Xia, L., Sehgal, A., Lu, D., McCreery, R.L. and Frankel, G.S., "Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3" Surface and Coatings Technology, Vol. 140, pp. 51~57, 2001.
- 7) 김수원, 이철태, “아연도금용 친환경 3가 크로메이트 표면처리기술”, 한국공업화학회지 제 17권, 5호, pp. 433~442, 2006.
- 8) 이철태, “3가 크롬황산염의 크로메이트에 의한 아연도금 내식성 증대”, 한국공업화학회지 제 18권, 3호, pp. 296~302, 2007.
- 9) 김만, 이종재, 김대영, 박상언, 권식철, “친환경성 경질 3 가 크롬도금의 연구동향”, 한국표면공학회지 제 37권, 3호, pp. 179~184, 2004.
- 10) Deflorian, F, Rossi, S, Fedrizzi, L, Bonora, P.L., "EIS study of

- organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products," Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 271~279, 2005.
- 11) 박영준, "Cr-free 처리 용융아연도금강판의 흑변 및 백청현상 연구", 포스코 연구논문 제 12권, 1호, pp. 106~110, 2007.
 - 12) 이종두, "Cr-free 차세대 나노코팅액 개발에 관한 연구" 환경부(나노코) 연구보고서, pp. 71, 2006.
 - 13) Bierwagen, G., Brown, R., Battocchi, D. and Hayes, S., "Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment", Progress in Organic Coatings, Vol. 67, pp. 195~208, 2010.
 - 14) Yang, H., Kong, X., Lu, W., Liu, Y., Guo, J. and Liu, S., "High anticorrosion chromate-free passive films made by Titanate and waterborne polyurethane on galvanized steel sheet", Progress in Organic Coatings, Vol. 67, pp. 375~380, 2010.
 - 15) 김형준, "고내식성 내지문 EGI 강판 개발", 한국표면공학회지 제 26권, 6호, pp. 307~315, 1993.
 - 16) Bajat J.B, Mišković-Stanković V.B, Bibić N, Dražić D.M, "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel", Progress in Organic Coating 58, pp. 323~330, 2007.
 - 17) Wang, D. and Bierwagen, G.P., "Sol-gel coatings on metals for corrosion", Progress in Organic Coatings, Vol. 64, pp. 327~338, 2009.
 - 18) Steven J. H, Lowe C, James T. M, John F. W, "Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating," Progress in Organic Coatings, Vol. 54, pp.

- 104~112, 2005.
- 19) Zheludkevich M. L, Miranda Salvado I, Ferreira M. G. S., "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," J. Mater. Chem Vol 15, pp. 5099~5111, 2005.
 - 20) Voevodin, N.N., Balbyshev, V.N. and Donley, M.S., "Investigation of corrosion protection performance of sol - gel coatings on AA2024-T3", Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 28~33, 2005.
 - 21) 조남웅, 전중환, 전재호, "크로메이트 처리 대체기술의 개발동향", RIST 연구보고서, Vol 15, No 1, pp. 108~113, 2001.
 - 22) KS D 9502, "염수 분무 시험방법", 기술표준원, 2009.
 - 23) ASTM D3359-09, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test".



제 4 장

**Cr-free 코팅액에 의한
아연도금강판의 열처리시간에
따른 내식특성**

4.1 서 론

아연도금 강판의 크로메이트 처리는 아연의 백청을 억제하는 값싼 방청처리 방법으로서 폭넓게 사용되고 있다¹⁾²⁾. 아연도금은 아연(Zn)과 철이 조합되어 아연은 부식되고, 희생 양극이 되는 성질을 이용하여 철강의 부식을 방지할 목적으로 발달하였다. 특히 선박을 포함한 해양 구조물은 염수 중에 노출되는 부분에 많이 사용하고 있다. 그러나 아연도금은 도금한 상태로는 변색이 되기 쉽고 또한 지문이 묻기 쉬우며, 특히 습기가 있는 공기 중에서는 백색반점이 생기기 쉽다. 이때 보조처리로써 크로메이트 처리를 하면 내식성이 수배 증가하며, 광택 도금 표면을 얻을 수 있다.

그러나 제조공정과 제품에서 다양한 환경대책을 확립하여야 하는 크로메이트 처리액은 환경 부하물질을 가지는 Cr^{+6} 가 포함되어 있기 때문에 사용을 금지하고 있다. 이러한 경향은 모든 구조물 분야에 확대되고 있으며, 아연 도금 강판의 화학적 처리는 크로메이트 처리³⁾에서 크로메이트 프리화⁴⁾로 바뀌고 있으며, 일본은 크로메이트 프리 화학적 처리 재료가 규격화 되어 있다⁵⁾. 이러한 규제에 대응하기 위하여 Cr^{+3} 크로메이트⁶⁻¹⁰⁾, Cr-free¹¹⁻¹⁴⁾, 무기 또는 유기계 피막처리¹⁵⁻²⁰⁾ 등의 친환경 방청 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

제3장의 연구에서는 4종류의 코팅용액을 사용하여 열처리 온도에 따른 내식 특성 평가 실험에서 EGI는 190 °C, HDGI는 170 ~ 210 °C에서 부식이 발생하지 않았다²¹⁾. 그러나 본장에서는 같은 열처리 온도를 적용하기 위하여 190 °C에서 열처리 시간을 변화시켜 S-700과 LRO-317 Cr-free 코팅액의 내식 특성을 평가하였다.

4.2 재료 및 시험편

본 장에서 사용된 코팅액은 (주)엔지텍에서 제조한 것으로서 우레탄 용액(S-700)과 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액(LRO-317)이다. 두 용액의 고형분 비율을 20 %로 동일하게 만들기 위하여 증류수로 희석시켜 사용하였다.

시험편은 연합철강에서 생산된 전기아연도금강판(EGI, electrolytic galvanized steel)과 용융아연도금강판(HDGI, hot dip galvanized steel)이며, 도금강판에 부착된 아연의 양과 두께는 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1 Specification of EGI and HDGI

Materials	EGI	HDGI
Specific character		
Deposited weight of Zn(g/m ²)	18.4	122.8
Thickness of plating layer(μm)	1.6~4.0	5.4~7.4

시험편은 이소프로판올에서 5분간 초음파세척 후, 건조하였다. 코팅은 바코터 3호(습도막 두께: 6.86 μm)를 사용하였으며, 시험편을 190 °C의 온도에서 3, 5, 7 및 9분 동안 각각 열처리 하였다. 이때 열처리된 코팅층의 두께 (습도막의 두께 * 코팅액의 고형분)는 약 1.37 μm정도이다. 열처리 된 시험편은 수냉 후, 시험편 가장자리에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위하여 Fig. 4.1과 같이 테이핑 처리하였다. 이 때 시험편은 KS D 9502(150 x 70 x 1 mm)의 시험편 크기보다 약간 크게 만들었다. 시험편은 S-700과 LRO-317 용액으로 코팅한 아연도금강판(EGI, HDGI)과 모재로 6종류이다.

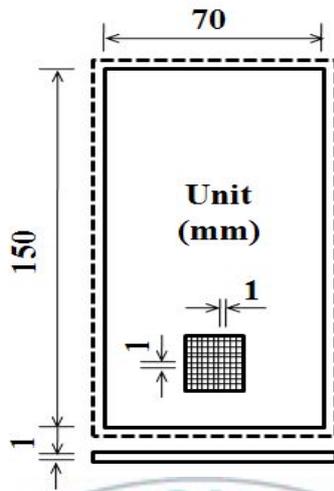
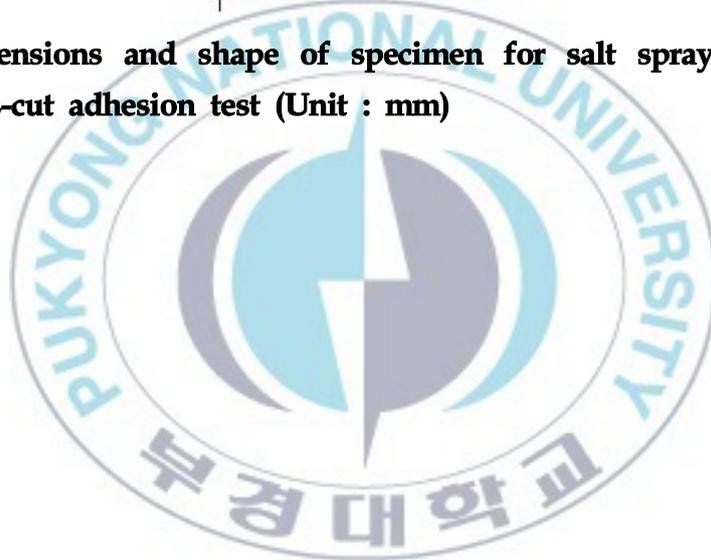


Fig. 4.1 Dimensions and shape of specimen for salt spray test and cross-cut adhesion test (Unit : mm)



4.3 실험방법

4.3.1 염수분무시험

본 실험에서는 S-700과 LRO-317 용액으로 코팅한 시험편과 모재의 내식성을 평가하기 위하여 염수분무시험기(Test mate Co. Ltd.)를 사용하였다. 시험편은 연직선에 대하여 20°로 기울어지게 하였으며, 분무실내의 온도는 35±2 °C로 유지하면서 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편은 2시간 간격으로 관찰하였으며, 72시간 동안 실시하였다. 시험편의 내식성 평가는 촬영한 사진으로 초기 백청의 발생시간과 백청의 넓이로 판단하였다. Fig. 4.2는 염수분무시험의 흐름을 나타낸다.

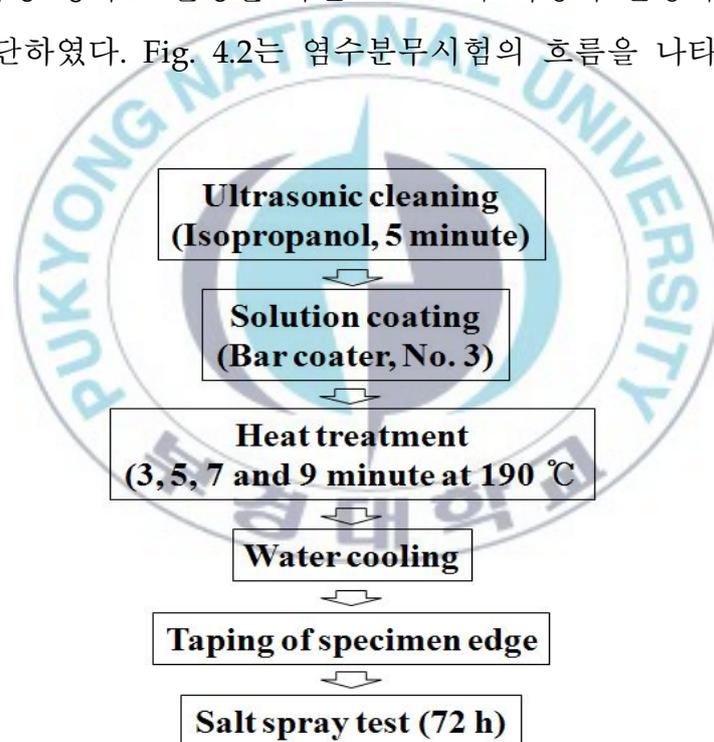


Fig. 4.2 Flow chart of salt spray test

4.3.2 코팅층의 부착성 시험

아연도금강판 표면 위에 피복된 코팅층의 부착성을 조사하기 위하여 널리 사용되고 있는 테이프법을 사용하였다. 시험은 Fig. 4.1과 같이 코팅한 시편위에 5 x 5 mm 면적에 1 mm 간격으로 크로스 컷을 한 후, 3M 테이프를 붙여서 떼어내었을 때 코팅층의 박리여부로서 부착성을 평가하였다²²⁾. 또 50 °C에서 4일간 코팅층의 안정성을 평가한 시험편을 사용하여 부착성에 변화가 있는지를 조사하였다.

4.3.3 코팅층의 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. 시험온도는 상온과 60 °C에서 실시하였다. 각 시험편을 30 x 40 mm의 크기로 절단하고, 시험편의 가장자리로부터의 반응을 방지하기 위하여 가장자리를 테이핑 처리하였다. 시험편은 코팅된 시험편을 50 °C에서 4일간 열처리 한 것과 열처리를 하지 않은 것이다. 시험조건은 침지시간을 1/2, 1, 3, 5시간으로 하였으며, 시험편을 Fig. 4.3과 같이 비커의 산성 및 알칼리성 용액에 절반 정도 침지시켜 시험하였다.



Fig. 4.3 Immersion test of the coating specimen



4.3.4 EDS 성분분석

72시간의 염수분무시험이 끝난 시험편은 세척하여 Na를 최대한 제거하였다. 부식된 부분의 성분은 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; SHIMADZU EPMA-1600)로 조사하였다. 72시간의 염수분무시험 후 코팅층이 벗겨진 부분과 코팅층이 남아있는 부분에서 성분의 차이를 분석하였다.



4.4 결과 및 고찰

4.4.1 모재의 내식특성

EGI와 HDGI 모재 시험편을 사용하여 72시간 실시한 염수분무시험의 대표적인 결과를 Fig. 4.4에 나타낸다. EGI 모재(a)는 전 영역에 부식이 발생하여 빨간 녹이 생성되었으며, HDGI 모재(b)는 백청이 생성되었다. HDGI 모재의 경우는 EGI보다 아연 도금층이 두껍기 때문에 부식의 시작이 상당히 지연되어 나타났으나, 일단 부식이 시작되면서 EGI와 비슷한 양상을 보이거나 빨간 녹까지의 부식은 발생하지 않았다.

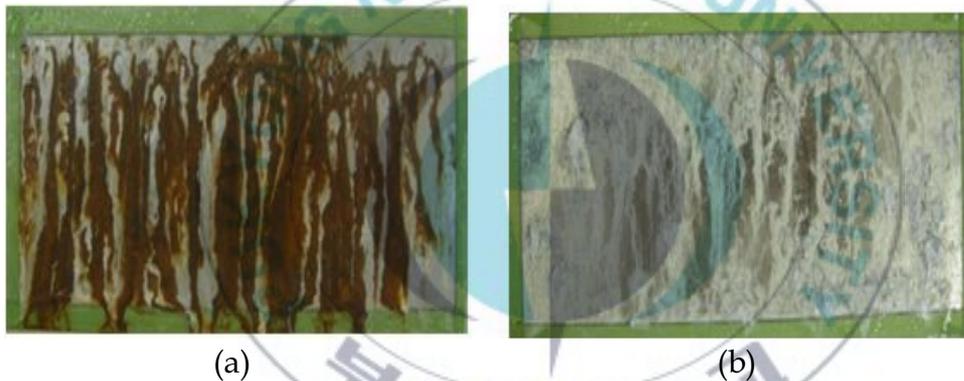


Fig. 4.4 Result after salt spray test during 72 h

(a) As-received specimen (EGI)

(b) As-received specimen (HDGI)

4.4.2 열처리시간에 따른 S-700의 내식특성

S-700 용액으로 코팅한 시험편을 사용하여 72시간 동안 염수분무시험한 시험편의 표면 상태를 Fig. 4.5에 나타내었다. 그리고 염수분무시험 중 각 시험편에서 백청이 발생하기 시작하는 시점의 시간을 비교하여 Table 4.2에 나타내었다.

열처리 시간 3분과 5분인 시험편은 평균 초기 백청 생성시간이 비슷하였으며, 다른 시험편들에 비하여 초기 백청 생성시간이 늦게 나타남을 알 수 있었다. Fig. 4.5에서 볼 수 있듯이 3분과 5분간 열처리한 시험편 경우는 부식이 거의 진행되지 않았으나, 7분과 9분의 시험편은 초기 백청 생성시간이 빨랐으며 부식도 많이 진행되었다. Fig. 4.5와 Table 4.2의 결과에서 3분과 5분 동안 열처리를 한 시험편은 내식성이 우수하였다. 그러나 5분 열처리한 시험편의 초기 백청생성시간이 조금 더 늦으며, 72시간 염수분무시험 후에도 백청이 적게 발생하였다. 이것은 다른 열처리 시간의 시험편보다 내식성이 좋다는 것을 의미한다.

Fig. 4.6은 72시간의 염수분무시험 동안 발생한 백청 생성시간(h)과 백청 면적률(%)을 나타낸다. 두 종류의 시험편에서 건조시간 3분과 5분의 경우는 비슷한 백청생성 면적률을 나타내지만, 7분과 9분의 경우는 급격한 백청생성 면적률을 나타낸다. 7분과 9분 동안 열처리한 EGI 시험편은 HDGI보다 백청생성이 더 많은 것을 알 수 있다. 따라서 두 종류의 시험편에서 최적의 열처리 시간은 5분이라고 판단된다.

	EGI	HDGI
3 min		
5 min		
7 min		
9 min		

Fig. 4.5 Result of salt spray test in 72 h using EGI and HDGI specimen with S-700 coating

Table 4.2 Origination time(h) of white rust in the specimen with S-700 coating

Heat treatment time Specimens	3 (min)	5 (min)	7 (min)	9 (min)
EGI (No.1)	36	42	33	27
EGI (No.2)	36	39	24	24
EGI (No.3)	39	39	21	27
EGI (No.4)	39	42	24	24
EGI (No.5)	42	36	27	24
HDGI (No.1)	36	39	33	33
HDGI (No.2)	39	45	39	33
HDGI (No.3)	42	39	39	33
HDGI (No.4)	36	36	27	42
HDGI (No.5)	36	42	42	33

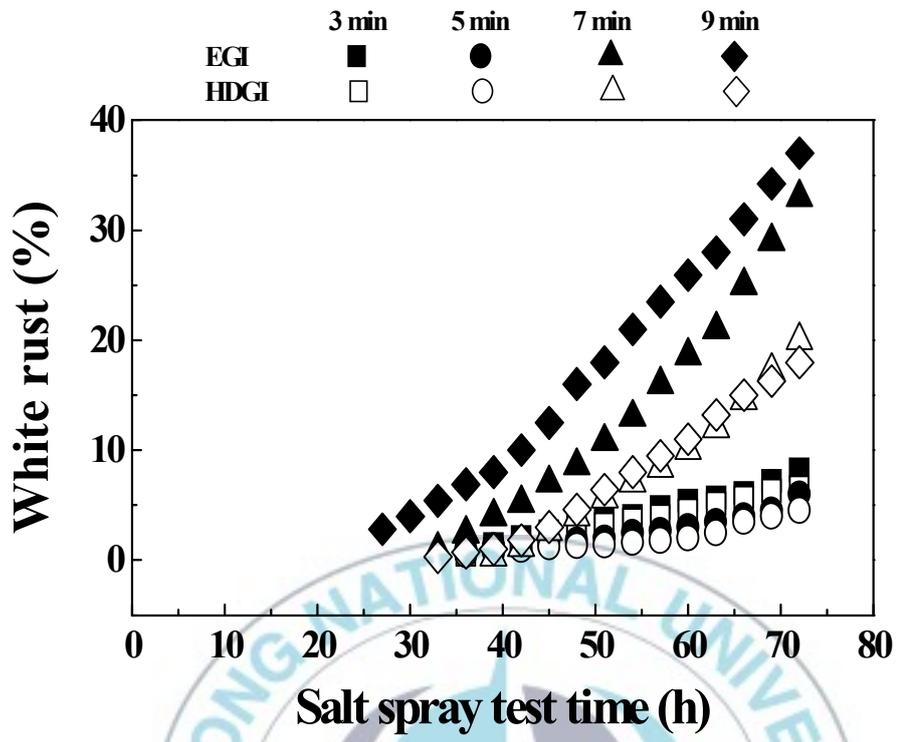


Fig. 4.6 Corrosion resistance of S-700 coating specimens

4.4.3 열처리시간에 따른 LRO-317의 내식특성

유/무기 하이브리드 용액인 LRO-317로 코팅한 시험편을 190 °C에서 시간별로 열처리하여 염수분무시험을 실시하였다. 72시간 후의 시험편의 표면 상태를 Fig. 4.7에 나타내었다. 그리고 시험에서 백청이 발생하는 시간을 Table 4.3에 나타내었다.

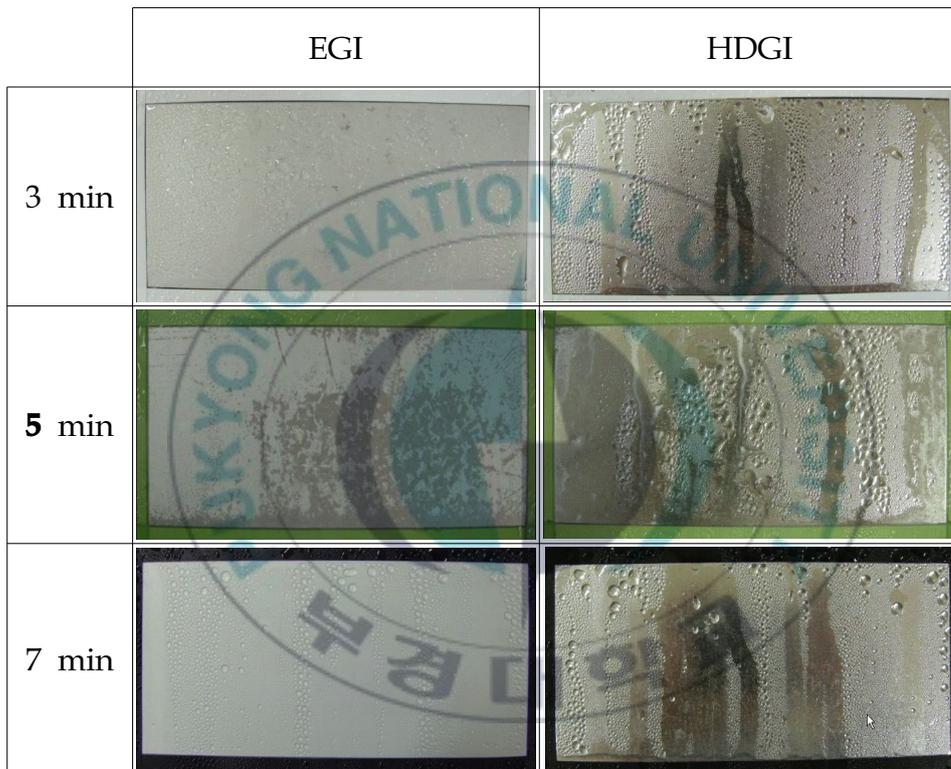


Fig. 4.7 Result of salt spray test in 72 h using EGI and HDGI specimen with LRO-317 coating

Table 4.3 Origination time(h) of white rust in the specimen with LRO-317 coating

Heat treatment time Specimens	3 (min)	5 (min)	7 (min)
EGI (No.1)	57	X	X
EGI (No.2)	X	X	X
EGI (No.3)	X	X	57
EGI (No.4)	X	X	57
EGI (No.5)	60	X	X
HDGI (No.1)	X	X	72
HDGI (No.2)	X	X	X
HDGI (No.3)	X	X	X
HDGI (No.4)	X	X	X
HDGI (No.5)	X	X	X

LRO-317 코팅에 대한 최적의 열처리 온도는 190 °C이었으며, S-700에서 열처리 시간이 길수록 백청 생성율이 많았다. 따라서 LRO-317은 열처리 시간을 3, 5 및 7분으로 하였다.

Fig. 4.7에서 3분과 5분 열처리한 EGI와 HDGI 시험편은 72시간 후에도 백청은 거의 생성하지 않았다. 그러나 7분 열처리한 EGI 시험편에서 약간의 백청이 발생하였다. 이러한 결과로부터 LRO-317로 코팅한 시험편의 초기 백청생성시간을 Table 4.3에 나타내었다. Table 4.3에서 3분과 7분 열처리한 일부의 시험편에서 평균 57시간에 초기 백청이 생성하였다. 그러나 3분 동안 열처리를 하였을 경우가 7분 동안 열처리 하였

을 때보다 부식의 진행이 빠름을 Fig. 4.8에서 확인할 수 있다. HDGI 경우는 3분과 5분 동안 열처리를 하였을 때, 부식이 전혀 발생하지 않았다. 그리고 7분 동안 열처리를 하였을 때 69 ~ 72 h 사이에서 백청이 발생하였는데, 생성된 백청 면적은 아주 적었다. Table 4.3과 Fig. 4.8의 결과로부터 LRO-317 코팅액을 사용하여 열처리 하는 최적 조건은 EGI는 190 °C에서 5분, HDGI는 170 °C에서 5분 또는 190 °C에서 3분이라 판단된다.

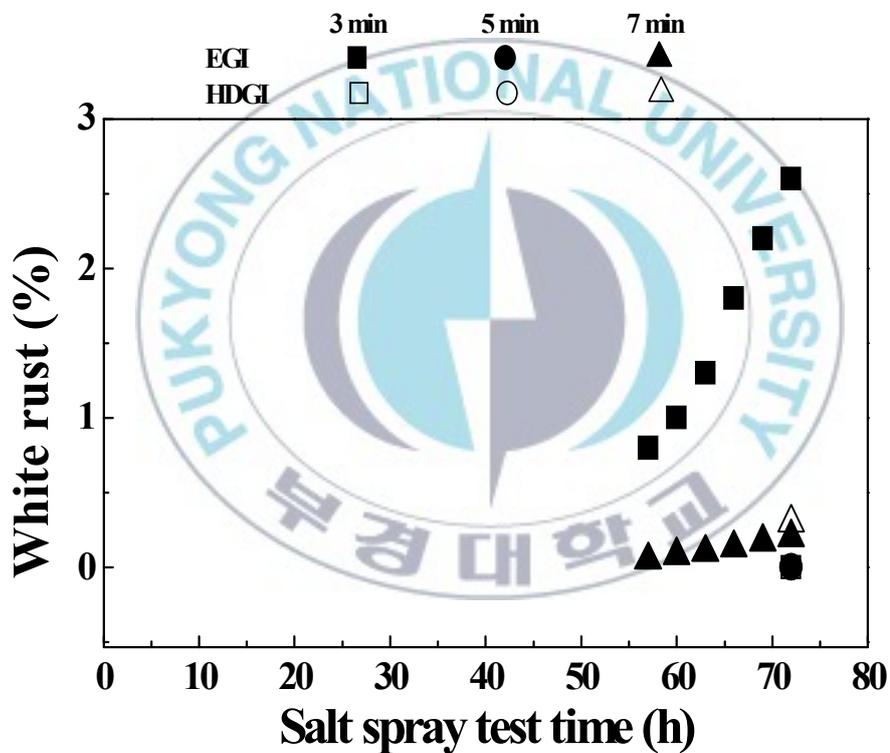


Fig. 4.8 Corrosion resistance of LRO-317 coating specimens

4.4.4 코팅층 안정성 및 부착성평가

S-700과 LRO-317 코팅층의 안정성을 평가하기 위하여 실온과 60 °C 의 산성 및 알칼리성 용액에 침지 실험을 하였다. 시험편은 190 °C에서 3, 5, 7 및 9분 열처리한 것과 이것을 50 °C에서 4일간 안정성 평가한 것을 사용하였다. 침지시간은 1/6, 1/3, 1, 3, 5시간으로 하였으며, 침지 시간에 따르는 영향을 평가하기 위하여 열처리 시간에 따르는 시험편은 무작위로 사용하였다.

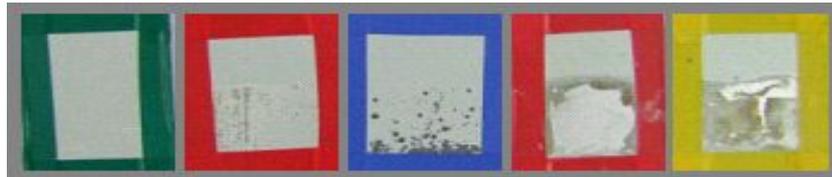
S-700으로 코팅된 시험편의 내산성 및 내알칼리성 결과를 각각 Fig. 4.9, 4.10, 4.11과 4.12에 나타내었다. 내산성 결과인 Fig. 4.9와 Fig. 4.10에서 EGI가 HDGI보다 빠른 반응을 보였다. EGI의 경우 4일간 열처리 한 시험편이 그렇지 않은 시험편보다 반응이 많이 일어났으며, HDGI의 경우 4일간 열처리한 것과 그렇지 않은 것의 차이가 없었다. 또한, 실온과 60 °C 산성 용액에서는 반응의 차이가 없었다. 내알칼리성 결과인 Fig. 4.11과 Fig. 4.12는 EGI, HDGI 모두 실온에서 보다 60 °C일 때 반응이 잘 일어났다. 산성과 동일하게 EGI의 경우는 50 °C에서 4일간 열처리 한 시험편이 그렇지 않은 시험편보다 반응이 많이 일어났으며, HDGI의 경우 4일간 열처리한 것과 그렇지 않은 것의 차이가 없었다.

S-700의 내산성·내알칼리성 시험의 결과로부터 EGI보다 HDGI가 내산성과 내알칼리성이 강하게 나타났다. 그리고 코팅시 열처리시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 시험편을 무작위로 침지시켰으나 열처리시간에 따른 영향은 없었고, 침지시간과 침지온도에 따라 그 결과는 다르게 나타났다.



9 m in 3 m in 7 m in 3 m in 5 m in

(a) EGI (R · T)



9 m in 3 m in 7 m in 3 m in 5 m in

(b) Heat treated EGI at 50 °C (R · T)



5 m in 9 m in 3 m in 7 m in 3 m in

(c) EGI (60 °C)



5 m in 9 m in 3 m in 7 m in 3 m in

(d) Heat treated EGI at 50 °C (60 °C)

Immersion time →

$\frac{1}{6}$ h $\frac{1}{2}$ h 1h 3h 5h

Fig. 4.9 Acid resistance test of R · T and 60 °C using EGI specimen coated with S-700 solution.



3 min 9 min 5 min 9 min 7 min

(a) HDGI (R · T)



3 min 9 min 5 min 9 min 7 min

(b) Heat treated HDGI at 50 °C (R · T)



7 min 5 min 7 min 3 min 9 min

(c) HDGI (60 °C)



7 min 5 min 7 min 3 min 9 min

(d) Heat treated HDGI at 50 °C(60 °C)

Immersion time →

$\frac{1}{6}$ h $\frac{1}{2}$ h 1h 3h 5h

Fig. 4.10 Acid resistance test of R · T and 60 °C using HDGI specimen coated with S-700 solution.



7 m in 5 m in 3 m in 7 m in 9 m in

(a) EGI (R · T)



7 m in 5 m in 3 m in 7 m in 9 m in

(b) Heat treated EGI at 50 °C (R · T)



3 m in 7 m in 5 m in 9 m in 7 m in

(c) EGI (60 °C)



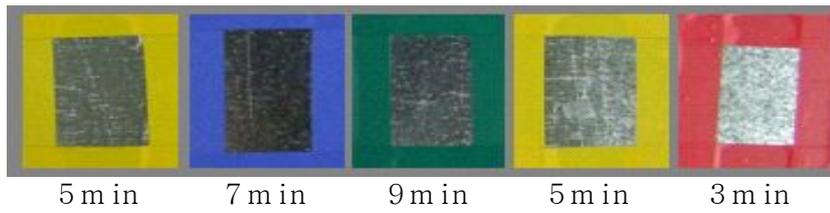
3 m in 7 m in 5 m in 9 m in 7 m in

(d) Heat treated EGI at 50 °C (60 °C)

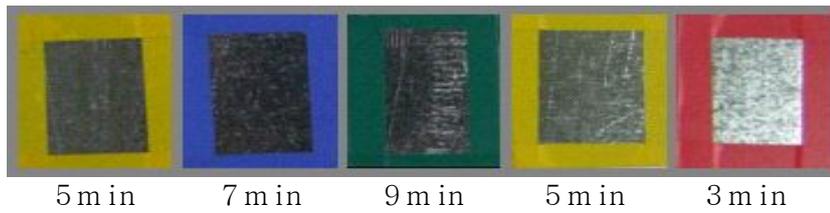
Immersion time →

$\frac{1}{6}$ h $\frac{1}{2}$ h 1h 3h 5h

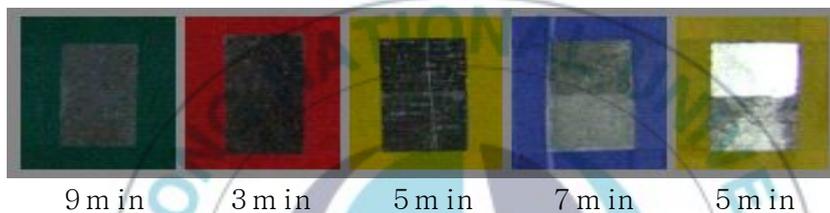
Fig. 4.11 Alkali resistance test of R · T and 60 °C using EGI specimen coated with S-700 solution.



(a) HDGI (R · T)



(b) Heat treated HDGI at 50 °C (R · T)



(c) HDGI (60 °C)



(d) Heat treated HDGI at 50 °C (60 °C)

Immersion time →

$\frac{1}{6}$ h $\frac{1}{2}$ h 1h 3h 5h

Fig. 4.12 Alkali resistance test of R · T and 60 °C using HDGI specimen coated with S-700 solution.

S-700 코팅 시험편에서 열처리 시간을 무작위로 선정하여 침지 실험한 결과, 열처리 시간과는 무관하며, 침지시간과 침지온도의 영향을 받았다. 따라서 LRO-317 코팅된 시험편에서는 침지시간(1, 3, 5 시간)과 침지온도 (실온과 60 °C)의 영향을 조사하였다. LRO-317 코팅 시험편의 내산성 및 내알칼리성 시험 결과를 각각 Fig. 4.13, 4.14, 4.15와 4.16에 나타내었다. Fig. 4.13과 Fig. 4.14의 내산성 시험에서 EGI와 HGDI 모두 4일간 열처리한 시험편과 그렇지 않은 시험편과의 차이가 전혀 없었다. 반응의 차이는 침지온도와 침지시간에 따라 온도가 높을수록 시간이 길어질수록 반응은 커졌다. 그리고 Fig. 4.15와 Fig. 4.16의 내알칼리성 시험에서 내산성시험의 결과와 동일하게 EGI와 HGDI 모두 4일간 열처리한 시험편과 그렇지 않은 시험편과 차이가 전혀 없었다. 그러나 침지온도와 침지시간에 따른 반응의 차이는 크지 않았다.

안정성 시험에서 LRO-317은 S-700에 비하여 내산성시험의 경우에는 침지시간 2시간을 전후로 EGI가 적녹까지 발생하였고, 내알칼리성 시험에서는 S-700보다 반응성이 적은 것으로 보아 산성용액에 취약함을 확인할 수 있다. EGI보다 HDGI가 내산성과 내알칼리성이 강한 것은 S-700과 동일하였다.



(a) EGI (R · T)



(b) Heat treated EGI at 50 °C (R · T)



(c) EGI (60 °C)



(d) Heat treated EGI at 50 °C (60 °C)

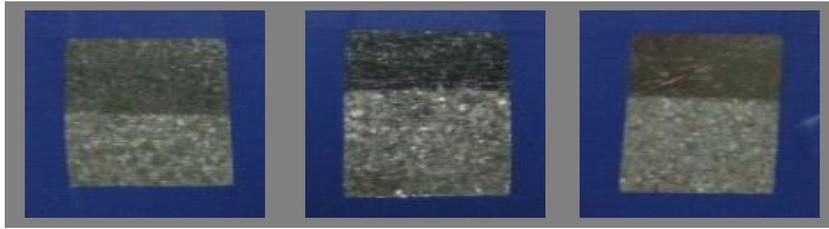
Immersion time →

1h

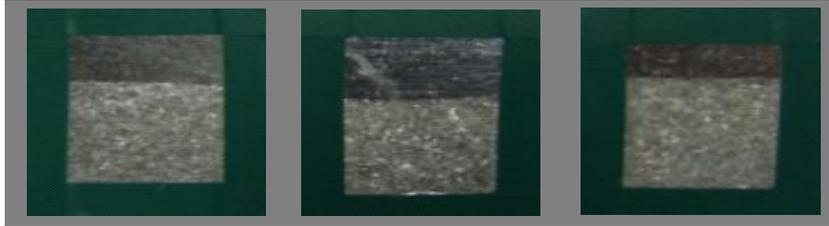
2h

3h

Fig. 4.13 Acid resistance test of R · T and 60 °C using EGI specimen coated with LRO-317 solution.



(a) HDGI (R · T)



(b) Heat treated HDGI at 50 °C (R · T)



(c) HDGI (60 °C)



(d) Heat treated HDGI at 50 °C (60 °C)

Immersion time →

1h

2h

3h

Fig. 4.14 Acid resistance test of R · T and 60 °C using HDGI specimen coated with LRO-317 solution.



(a) EGI (R · T)



(b) Heat treated EGI at 50 °C (R · T)



(c) EGI (60 °C)



(d) Heat treated EGI at 50 °C (60 °C)

Immersion time →

1h

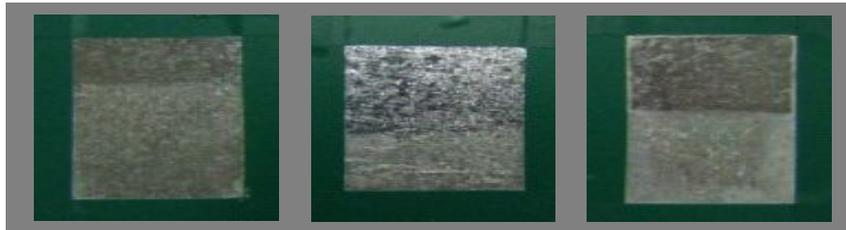
2h

3h

Fig. 4.15 Alkali resistance test of R · T and 60 °C using EGI specimen coated with LRO-317 solution.



(a) HDGI (R · T)



(b) Heat treated HDGI at 50 °C (R · T)



(c) HDGI (60 °C)



(d) Heat treated HDGI at 50 °C (60 °C)

Immersion time →

1h

2h

3h

Fig. 4.16 Alkali resistance test of R · T and 60 °C using HDGI specimen coated with LRO-317 solution.

코팅층의 부착성은 Table 4.4에서 알 수 있듯이 190 °C의 온도에서 3분~9분 열처리한 결과, 열처리시간 변화에 관계없이 S-700과 LRO-317 코팅용액으로 코팅된 모든 시험편에서 박리가 전혀 발생하지 않는 아주 우수한 부착성을 나타내었다. 그리고 50 °C에서 4일간 코팅층의 안정성을 평가한 모든 시험편에서도 아주 우수한 부착성을 나타내었다.

Table 4.4 Adhesion properties of EGI and HDGI by heat treatment time (min) at 190 °C

	time (min)	EGI	HDGI
A	3	Good (100 %)	Good (100 %)
	5	Good (100 %)	Good (100 %)
	7	Good (100 %)	Good (100 %)
	9	Good (100 %)	Good (100 %)
B	3	Good (100 %)	Good (100 %)
	5	Good (100 %)	Good (100 %)
	7	Good (100 %)	Good (100 %)
	9	Good (100 %)	Good (100 %)

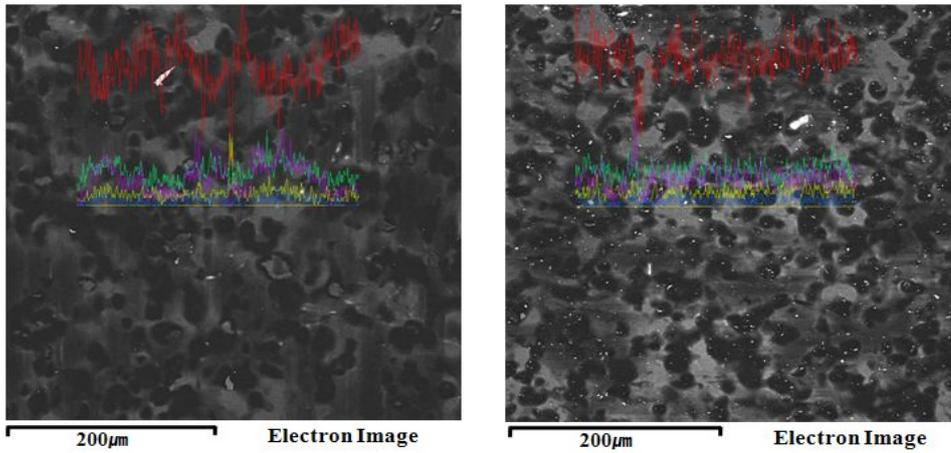
A : Accepted coating specimen at each time

B : Heat treated specimen during 4 days at 50°C with A

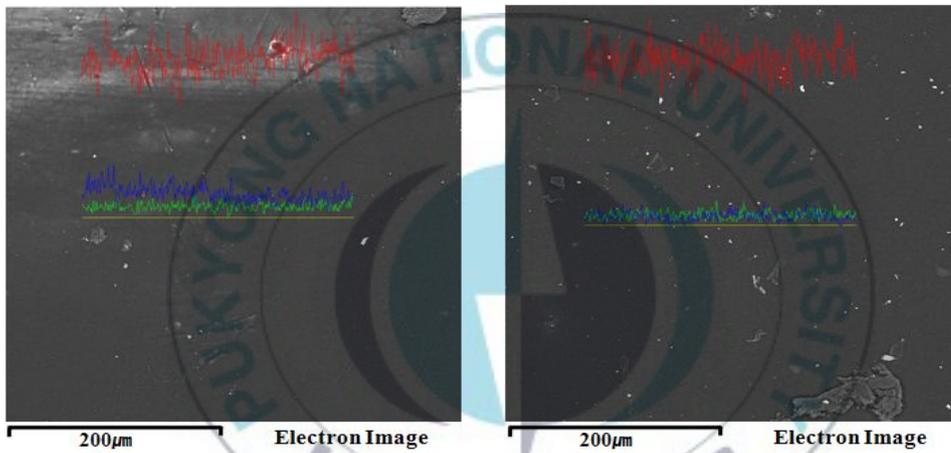
4.4.5 EDS 성분분석

S-700 코팅 시험편을 190 °C에서 7분 열처리한 EGI와 HDGI 시험편과 이것을 50 °C에서 4일간 열처리 한 시험편의 표면을 EDS 분석하여 Fig. 4.13에 나타내었다. Fig. 4.17에 나타내는 것처럼 4일간 열처리 한 후에는 미세한 흰 산화물들이 더 많이 분포해 있는 것을 확인할 수 있었다. EGI의 경우는 이 산화물들이 내산성에 영향을 준 것으로 추측된다. 그러나 HDGI의 경우는 내산성·내알카리성에 크게 영향을 받지 않은 것을 확인할 수 있었다. Table 4.5는 Fig. 4.17의 표면 분석에서 얻어진 성분을 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있듯이 4일간 열처리 한 것이나 그렇지 않은 것이나 성분의 차이는 크게 없었다. 성분의 변화 없이 EGI가 내산성시험에서 반응이 높았던 이유는 건조로 인해 생성된 산화물 때문으로 판단된다.

Fig. 4.18은 LRO-317 코팅 시험편을 190 °C에서 5분 열처리한 EGI와 HDGI 시험편과 이것을 50 °C에서 4일간 열처리 한 시험편의 EDS 분석을 나타낸다. S-700의 경우와 다르게 열처리 한 시험편과 하지 않은 시험편의 산화물 분포의 차이가 거의 없다. 이것은 유무기 하이브리드 재료의 제조공정인 졸겔 공정에서 Si기 금속과 결합하였을 때, Si산화물이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 4일간 열처리를 하여도 이미 코팅할 때의 열처리에 의하여 산화물이 생성되었기 때문에 큰 차이가 없다고 판단된다. Table 4.6에 나타난 성분의 수치 또한 큰 차이를 보이지 않는데 동일한 이유라고 판단된다.

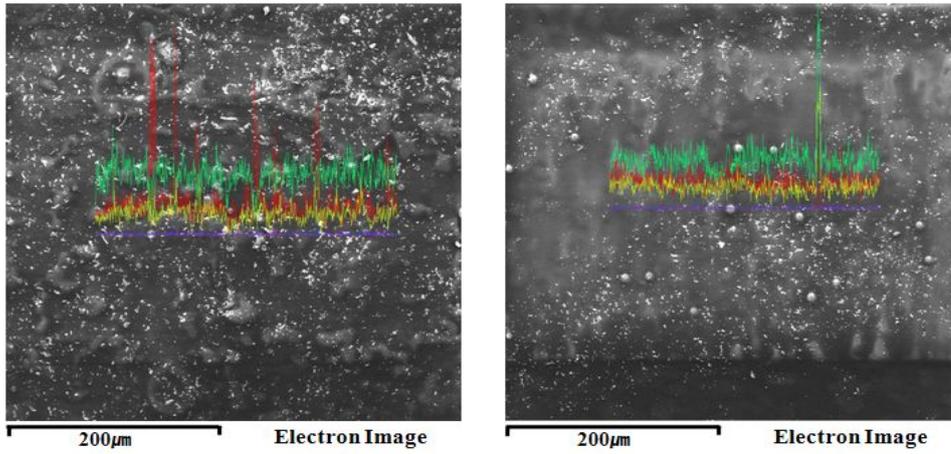


(a) Heat treated EGI at 190 °C, 7 min (b) Heat treated EGI at 50 °C, 4 days with (a)

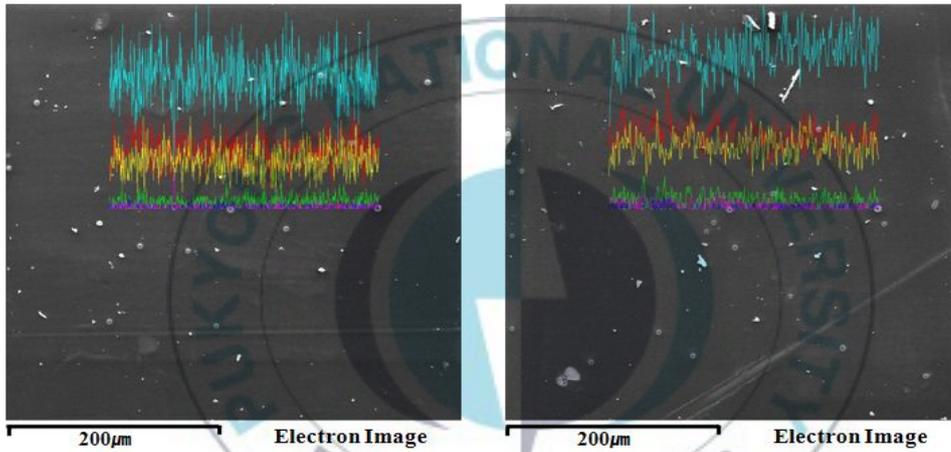


(c) Heat treated HDGI at 190 °C, 7 min (d) Heat treated HDGI at 50 °C, 4 days with (c)

Fig. 4.17 Elemental analysis of S-700 coating specimens surface



(a) Heat treated EGI at 190 °C, 5 min (b) Heat treated EGI at 50 °C, 4 days with (a)



(c) Heat treated HDGI at 190 °C, 5 min (d) Heat treated HDGI at 50 °C, 4 days with (c)

Fig. 4.18 Elemental analysis of LRO-317 coating specimens surface

Table 4.5 Percentage (%) of each element of Fig. 4.13

	C	O	Zn	Fe	P
(a)	44 ~ 52	4 ~ 7	12 ~ 19	1 ~ 4	13 ~ 18
(b)	43 ~ 50	5 ~ 7	7 ~ 11	1 ~ 4	12 ~ 14
(c)	54 ~ 62	4 ~ 7	9 ~ 14	X	X
(d)	53 ~ 60	4 ~ 7	4 ~ 7	X	X

Table 4-6 Percentage (%) of each element of Fig. 4.14

	C	O	Zn	Fe	Si	Al
(a)	20 ~ 25	15 ~ 22	1 ~ 3	1 ~ 4	38 ~ 45	X
(b)	21 ~ 28	16 ~ 21	1 ~ 2	1 ~ 3	36 ~ 42	X
(c)	19 ~ 24	17 ~ 23	1 ~ 3	1 ~ 3	38 ~ 48	3 ~ 5
(d)	15 ~ 19	14 ~ 18	1 ~ 3	1 ~ 2	32 ~ 38	2 ~ 4

4.5 결 론

본 연구에서는 크로메이트 처리 대체를 위하여 S-700 용액과 LRO-317 용액으로 EGI와 HDGI에 코팅하여 최적 온도에서 열처리 시간에 따르는 내식특성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 190 °C에서 3, 5 및 7분 열처리한 결과, S-700은 EGI와 HDGI 모두 5분 열처리한 시험편의 내식성이 가장 우수하였다. LRO-317은 EGI에서 5분 열처리한 시험편의 내식성이 가장 우수하였으며, HDGI는 3분과 5분 모두 내식성이 우수하였다.
- 2) 아연도금강판에 코팅한 S-700 및 LRO-317의 부착성은 건조시간에 관계없이 모두 우수하였다. 코팅층의 안정성은 열처리시간에 따른 영향은 없었고, 침지시간과 침지온도에 따라 그 결과는 다르게 나타났다.
- 3) 내산성·내알칼리성 시험의 결과는 S-700 코팅액의 경우는 상온보다 60 °C에서 반응이 더 잘 일어났으며, 침지시간이 길어질수록 반응이 잘 일어났다. LRO-317 코팅액은 EGI와 HDGI 모두 4일간 열처리한 것과 하지 않은 것의 차이는 없었으며, 침지온도가 높고 침지시간이 길수록 반응은 커졌다.

참 고 문 헌

- 1) 이석규, 최영민, 이운주, "최근 용융아연도금강판의 크로메이트 처리 기술 개발 동향" 한국부식방식학회지 24권 pp. 201~212, 1995.
- 2) The Japan Iron and Steel Federation, "Handbook for Zn coating steel", 2005.
- 3) Maeda, S. and Yamamoto, M., "The role of chromate treatment after phosphating in paint adhesion" Progress in Organic Coatings, Vol. 33, pp. 83~89, 1998.
- 4) Buchheit, R.G., Guan, H., Mahajanam, S. and Wong, Fariaty, "Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 47, pp. 174~182, 2003.
- 5) JIS K 5674, "Lead-free, Chromium-free anticorrosive paints", Japanese Standards Association, 2008.
- 6) Zhao, J., Xia, L., Sehgal, A., Lu, D., McCreery, R.L. and Frankel, G.S., "Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3" Surface and Coatings Technology, Vol. 140, pp. 51~57, 2001.
- 7) 김수원, 이철태, "아연도금용 친환경 3가 크로메이트 표면처리기술", 한국공업화학회지 제 17권, 5호, pp. 433~442, 2006.
- 8) 이철태, "3가 크롬황산염의 크로메이트에 의한 아연도금 내식성 증대", 한국공업화학회지 제 18권, 3호, pp. 296~302, 2007.
- 9) 김만, 이종재, 김대영, 박상언, 권식철, "친환경성 경질 3 가 크롬도금의 연구동향", 한국표면공학회지 제 37권, 3호, pp. 179-184, 2004.
- 10) Deflorian, F, Rossi, S, Fedrizzi, L, Bonora, P.L., "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally

- friendly products," Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 271~279, 2005.
- 11) 박영준, "Cr-free 처리 용융아연도금강판의 흑변 및 백청현상 연구", 포스코 연구논문 제 12권, 1호, pp. 106~110, 2007.
 - 12) 이종두, "Cr-free 차세대 나노코팅액 개발에 관한 연구" 환경부(나노코) 연구보고서, pp. 71, 2006.
 - 13) Bierwagen, G., Brown, R., Battocchi, D. and Hayes, S., "Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment", Progress in Organic Coatings, Vol. 67, pp. 195~208, 2010.
 - 14) Yang, H., Kong, X., Lu, W., Liu, Y., Guo, J. and Liu. S., "High anticorrosion chromate-free passive films made by Titanate and waterborne polyurethane on galvanized steel sheet", Progress in Organic Coatings, Vol. 67, pp. 375~380, 2010.
 - 15) 김형준, "고내식성 내지문 EGI 강판 개발", 한국표면공학회지 제 26권, 6호, pp. 307~315, 1993.
 - 16) Bajat J.B, Miškovi'c-Stankovi'c V.B, Bibi'c N, Dra'zi'c D.M, "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel", Progress in Organic Coating 58, pp. 323~330, 2007.
 - 17) Wang, D. and Bierwagen, G.P., "Sol-gel coatings on metals for corrosion", Progress in Organic Coatings, Vol. 64, pp. 327~338, 2009.
 - 18) Steven J. H, Lowe C, James T. M, John F. W., "Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating," Progress in Organic Coatings, Vol. 54, pp. 104~112, 2005.

- 19) Zheludkevich M. L, Miranda Salvado I, Ferreira M. G. S., "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," J. Mater. Chem Vol 15, pp. 5099~5111, 2005.
- 20) Voevodin, N.N., Balbyshev, V.N. and Donley, M.S., "Investigation of corrosion protection performance of sol - gel coatings on AA2024-T3", Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 28~33, 2005.
- 21) 서현수, 문희준, 김종순, 문창권, 남기우, "Cr-free 코팅액에 의한 아연도금강판의 열처리 온도에 따른 내식특성" 한국해양공학회지, 제 24권, 제5호, pp. 60~66, 2010.
- 22) ASTM D3359-09, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test".



제 5 장

Si 변성 유/무기 하이브리드
코팅액에 의한 아연도금강판의
내식특성

5.1 서론

아연도금 강판의 크로메이트 처리는 아연의 백청을 억제하는 값싼 방청처리 방법으로서 폭넓게 사용되고 있다.¹⁾ 가전용 표면처리강판의 분야에서도 방청기술의 향상과 고기능화의 움직임과 함께 고기능을 부여한 화학적 성분 처리강판과 도장강판이 널리 사용되어 왔다.

한편, 크로메이트 처리액은 Cr^{+6} 이 포함되어 있기 때문에, 제조공정과 제품에서 다양한 환경대책이 확립되어 왔다. 그러나 국내외적으로 환경보호활동이 활발하여 환경부하물질의 사용을 규제하는 움직임이 진행되고 있다. EU REACH는 EU내에서 연간 1톤 이상 제조 수입되는 모든 화학물질의 유해성을 평가하여 등록 후 사용하도록 규정하고 있다. China RoHS는 전자전기제품 내에 6대 유해물질(Pb, Hg, Cd, Cr^{+6} , PBB, PBDE)의 사용을 제한하고 있다. 또한 유럽에서도 폐전기 전자기기에 관련된 규정인 EU RoHS는 제품에 포함되는 사용제한 및 금지물질이 규정 되어, 시행되고 있다. 이러한 규제에 대응하기 위한 크로메이트 대체를 위하여 Cr^{+3} 크로메이트²⁻⁵⁾, Cr-free^{6,7)}, 무기 또는 유기계 피막처리⁸⁻¹²⁾ 등의 친환경 방청 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹³⁾

본 장에서는 세계적인 환경규제에 대응하기 위한 친환경 고내식 Cr-free용 코팅제 개발 및 적용을 위하여 우레탄 용액과 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액을 코팅액으로 사용하였다. 코팅액과 아연도금 강판의 부착성 평가는 Cross-cut 방법¹⁴⁾을 사용하였으며, 코팅처리에 의한 내식성은 염수분무시험¹⁵⁾으로 평가하였다. 그리고 부식된 부분의 성분은 EDS를 이용하여 분석하였다.

5.2 재료 및 시험편

5.2.1 코팅용액

본 장에서 사용된 코팅액은 (주)엔지텍에서 제조한 것으로 우레탄 용액(S-700)과 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액(LRO-317)용액이다. 두 용액의 고형분 비율을 20 %로 동일하게 만들기 위하여 증류수를 혼합하여 용액을 희석시켜 사용하였다.

5.2.2 시험편

본 장에 사용된 시험편은 연합철강에서 생산된 전기아연도금강판(EGI)²⁾과 용융아연도금강판(HDGI)¹⁶⁾이며, 도금강판에 부착된 아연의 양과 두께는 Table 5.1에 나타내었다.

Table 5.1 Specification of EGI and HDGI

Materials	EGI	HDGI
Specific character		
Deposited weight of Zn(g/m ²)	18.4	122.8
Thickness of plating layer(μm)	1.6~4.0	5.4~7.4

시험편은 이소프로판올에서 5분간 초음파세척 후, 건조하였다. 코팅은 바코터 3호(습도막 두께: 6.86 μm)를 사용하였으며, 각 시험편을 190 °C의 온도에서 5분 열처리 하였다. 이때 열처리된 코팅층의 두께는 습도막의 두께 * 코팅액의 고형분으로 계산하면 약 1.37 μm정도이다. 열처리

를 마친 시험편을 수냉한 후, 물기를 제거하여 시험편 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위한 테이핑 처리를 하기 위하여 Fig. 5.1과 같이 KS D 9502(150 x 70 x 1 mm)의 시험편 크기보다 약간 더 크게 만들었다. 시험편의 종류는 S-700과 LRO-317 용액으로 코팅한 아연도금강판(EGI, HDGI)과 코팅하지 않은 모재로 총 6종류이다.

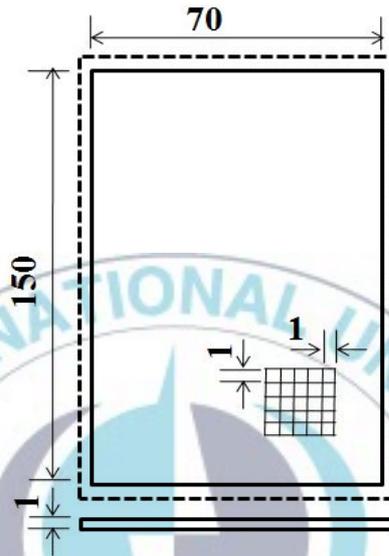


Fig. 5.1 Dimensions and shape of specimen for salt spray test and cross-cut adhesion test (Unit : mm)

5.3 실험 방법

5.3.1 코팅표면 검사

S-700 및 LRO-317 용액의 코팅이 아연도금강판 표면에 안정적으로 피복이 되었는지 확인하기 위한 것으로, 코팅막의 밀착 상태는 육안으로 관찰이 어려워 광학현미경($\times 50$)을 이용하여 관찰하였다.

5.3.2 코팅 부착성시험

아연도금강판 표면 위에 피복된 코팅층의 소지에 대한 부착성의 좋고 나쁨을 조사하기 위하여 가장 널리 사용되고 있고 손쉽게 할 수 있는 테이프를 이용하였다. 이 시험은 Fig. 5.1과 같이 코팅한 시편위에 5 x 5 mm 면적에 1 mm 간격으로 크로스 컷을 한 후, 3M 테이프를 붙여서 떼어내었을 때 코팅층의 박리여부로서 부착성을 평가하였다.^{14),17)}

5.3.3 염수분무시험

본 실험에서는 우레탄 용액(S-700)과 Si 변성 우레탄용액(LRO-317)으로 처리한 코팅층이 코팅을 하지 않은 아연도금강판에 비해 내식성이 얼마나 향상되는지를 확인하기 위하여 염수분무시험을 실시하였다.

염수분무시험은 Fig. 5.2과 같은 순서로 진행되었다. 준비된 시험편을 챔버내 분위기 온도를 45 °C로 세팅된 염수분무시험기에 넣어 20°로 기울어진 용기 위에서 35±2 °C의 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편의 표면 관찰은 3시간 간격으로 관찰하였으며 72 시간까지

시험하였다. 시험편의 내식성에 대한 평가는 촬영한 사진으로 통해 초기 백청의 생성시간과 진행영역의 넓이로 판단하였다.

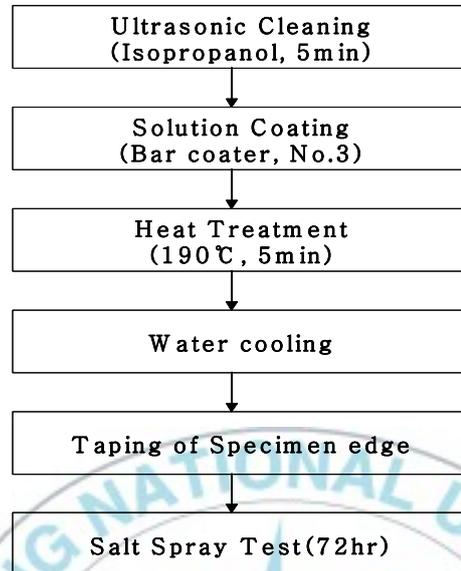


Fig. 5.2 Flow chart of salt spray test

5.3.4 EDS 성분분석

72 시간의 염수분무시험이 끝난 시험편을 세척하여 Na를 최대한 제거한 뒤, 부식된 부분의 성분은 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)로 조사하였다. 72 시간의 염수분무시험 후 코팅층이 벗겨진 부분과 코팅층이 남아있는 부분을 선(Line)으로 그어서 각 부분의 성분 차이를 분석하였다. 또한 50 °C에서 4일간 열처리한 시험편의 코팅층과 열처리하지 않은 시험편의 코팅층이 어떤 차이가 있는지 동일한 방법으로 조사하였다.

5.4 결과 및 고찰

5.4.1 코팅표면 검사

Fig. 5.4는 광학현미경(x50)으로 촬영한 모재와 S-700과 LRO-317이 코팅된 시험편의 표면 상태이다. (a)와 (b)는 EGI와 HDGI의 모재 표면을 나타낸다. (c)와 (d)는 S-700으로 코팅된 EGI와 HDGI의 표면을 나타내고, (e)와 (f)는 LRO-317로 코팅된 EGI와 HDGI의 표면을 나타낸다. 2종류의 코팅액에 의한 재료 표면은 코팅막이 양호하게 형성되었음을 확인할 수 있었다.

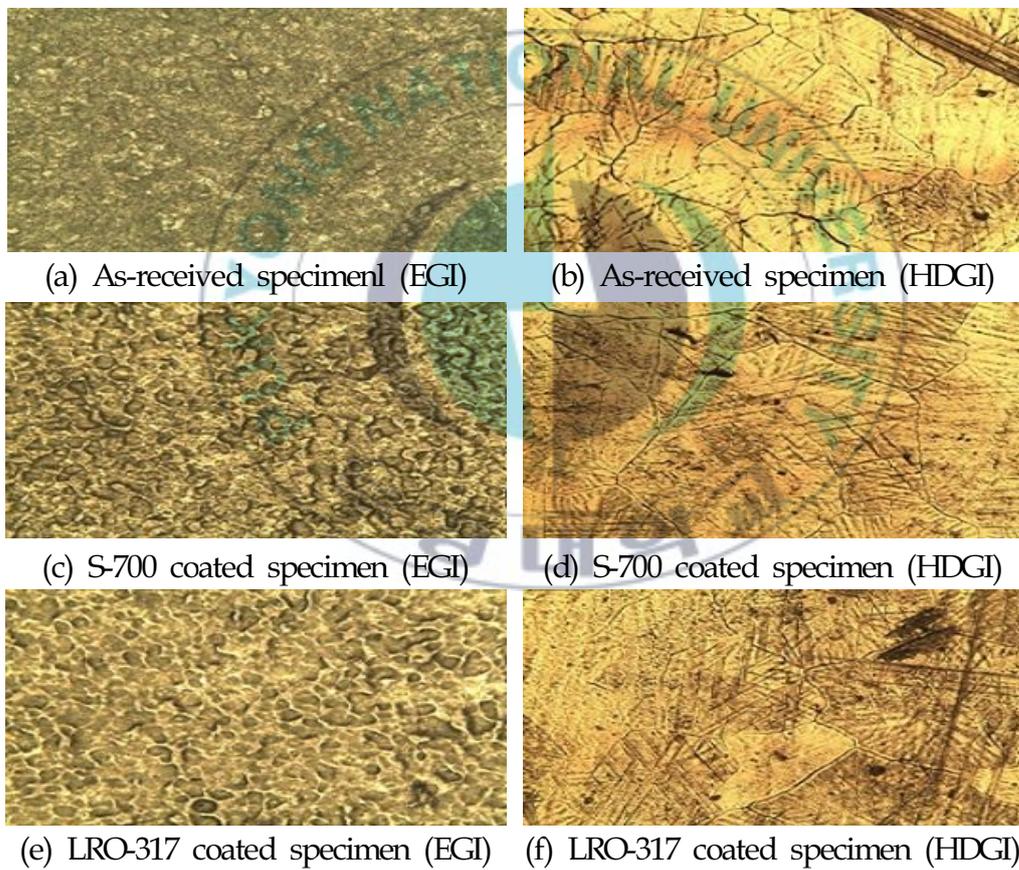
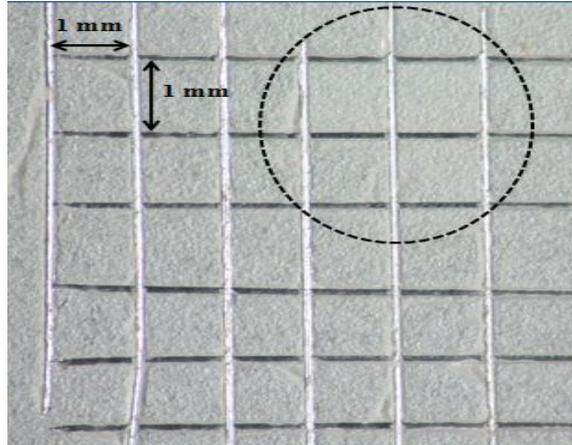


Fig. 5.4 Microphotograph of specimen surface (x50)

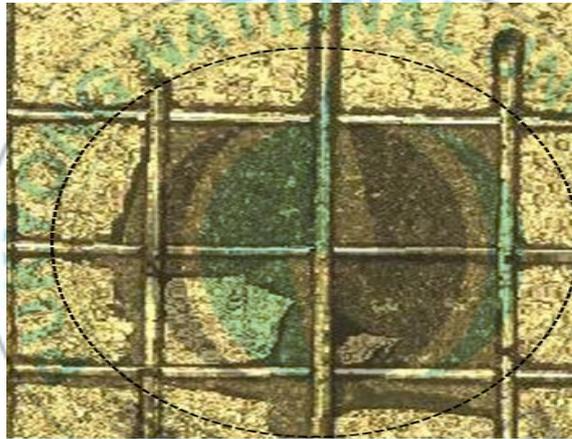
5.4.2 부착성시험

테이프를 사용한 코팅 용액 부착성 시험의 대표적인 결과를 Fig. 5.5에 나타냈다. 그림은 부분적으로 박리가 발생한 S-700으로 코팅된 전기아연도금강판의 예를 나타낸 것이다. Fig. 5.5(a)는 부착성 시험을 위하여 등간격으로 크로스 컷한 부분을 나타내며, 테이프를 붙여 떼어 내었을 때 원 부분에서 박리가 발생하였다. 이 원 부분을 확대하여 Fig. 5.5(b)에 나타내 보았다. (b)에서 세 곳은 완전하게 박리가 일어나고, 다른 부분은 가장자리에 부분적으로 박리가 발생하였다. 그러나 가장자리가 박리한 것은 크로스 컷으로 인하여 박리가 발생함으로서 일부가 박리된 것이라 판단된다. 이 그림은 25곳 중에서 3곳이 완전하게 박리되어 88 %의 부착성을 나타내었다.

실험에 사용한 2종류의 코팅한 시험편의 부착성 시험 결과를 Table 5.2에 나타냈다. 각각 3개의 시험편을 사용하여 평가하였다. 용융아연도금강판의 시험편은 2종류의 코팅액에서 박리가 전혀 발생하지 않아 양호한 밀착특성을 나타내었다. 한편 전기아연도금강판의 시험편 경우는 LRO-317 용액에서는 박리가 전혀 발생하지 않았지만, S-700 용액은 박리가 일부 발생하였다. 그러나 이 경우에도 거의 90 % 이상이 박리되지 않은 양호한 부착성이 나타난 결과로 보아 S-700과 LRO-317 모두 우수한 부착성을 확인 할 수 있었다.



(a) EGI of S-700 coating (by digital camera)



(b) Magnification of circle in (a) (by microscope)

Fig. 5.5 Appearance after cross-cut adhesion test

Table 5-2 Adhesion property of EGI and HDGI

Solution \ Materials	EGI	HDGI
S-700	Good (100 %)	Good (100 %)
	Good (88 %)	Good (100 %)
	Good (96 %)	Good (100 %)
LRO-317	Good (100 %)	Good (100 %)
	Good (100 %)	Good (100 %)
	Good (100 %)	Good (100 %)

5.4.3 염수분무시험

EGI와 HDGI 시험편을 사용하여 72시간 실시한 염수분무시험의 대표적인 결과를 Fig. 5.6에 나타낸다. EGI 모재(a)는 전 영역에 부식이 발생하여 빨간 녹이 생성되었으며, HDGI 모재(b)는 백청이 생성되었다. HDGI 모재의 경우는 EGI보다 아연도금층이 두껍기 때문에 부식의 시작이 상당히 지연되어 나타났으나, 일단 부식이 시작되면서 EGI와 비슷한 양상을 보이거나 빨간 녹까지의 부식은 발생하지 않았다. S-700 코팅 시험편 (c)와 (d)는 검은 원으로 표시한 부분에 약간의 부식이 발생하였다. 그러나 S-700 코팅 시험편의 경우, HDGI가 EGI보다 내식성이 약간 우수하게 나타났다. 이것은 HDGI의 아연도금층 두께가 두껍기 때문이라 판단된다. 따라서 S-700 코팅 시험편의 72시간 염수분무시험에서 EGI와 HDGI 코팅 시험편의 백청 생성량은 차이가 나지 않았으나, 아연도금층의 두께를 고려하면 EGI에 더욱 효과가 있는 것으로 생각된다. 한편, LRO-317 코팅 시험편 (e)와 (f)는 부식이 전혀 생성되지 않았다.



(a) As-received specimen(EGI)



(b) AS-received specimen(HDGI)



(c) S-700 coating specimen(EGI)



(d) S-700 coating specimen(HDGI)



(e) LRO-317 coating specimen(EGI)



(f) LRO-317 coating specimen(HDGI)

Fig. 5.6 Result after salt spray test during 72 h

Fig. 5.6과 같이 72시간 염수분무시험에서 백청이 생성되는 시간을 조사하여 Table 5.3에 나타내었다. EGI의 모재는 평균 약 6시간, HDGI의 모재는 평균 약 18시간 전후에서 백청이 발생하기 시작하였다¹⁸⁾. S-700 용액은 EGI 시험편과 HDGI 시험편에서 평균 약 40시간부터 백청이 생성되기 시작하였으며, LRO-317 용액은 부식이 전혀 생성되지 않았기 때문에 백청생성 또한 일어나지 않았다.

Table 5.3 Origination time (h) of white rust

Solution Specimen	Non	S-700	LRO-317
EGI (No.1)	6	42	X
EGI (No.2)	6	39	X
EGI (No.3)	8	39	X
EGI (No.4)	6	42	X
EGI (No.5)	6	36	X
HGI (No.1)	18	39	X
HGI (No.2)	15	45	X
HGI (No.3)	18	39	X
HGI (No.4)	21	36	X
HGI (No.5)	18	42	X

72 시간 염수분무시험을 실시한 6종류 시험편의 부식생성량을 조사하여 Fig. 5.7에 나타내었다. 이 그림은 Table 5.4에 나타낸 백청생성시간이 빠른 시험편을 나타내었다. 즉, 모재는 전기아연도금강판 No.1과 용융아연도금강판 No.2, S-700 코팅시험편은 전기아연도금강판 No.5와 용융아연도금강판 No.4를 나타내었다. 전기아연도금강판 모재는 약 6시간부터 백청이 발생하기 시작하여 약 12시간부터 급격한 백청 발생속도를

나타내고, 약 38시간에서 거의 포화 상태가 되었다. 한편 용융아연도금 강판 모재는 약 15시간부터 백청이 발생하기 시작하여 약 24시간에서 급격한 백청 발생속도를 보이며 약 54시간에서 포화상태가 되었다. 그러나 아연도금층이 두꺼운 용융아연도금강판의 모재는 전기아연도금강판 모재보다 백청 발생 시간이 늦으며, 급격하게 증가하는 백청 발생율도 전기아연도금강판 모재보다 완만하게 나타났다. 한편 Fig. 5.7에서 S-700과 LRO-317 코팅 시험편의 백청량은 거의 파악하기 힘들어, Fig. 5.7의 원 부분을 확대하여 Fig. 5.8에 나타내었다.

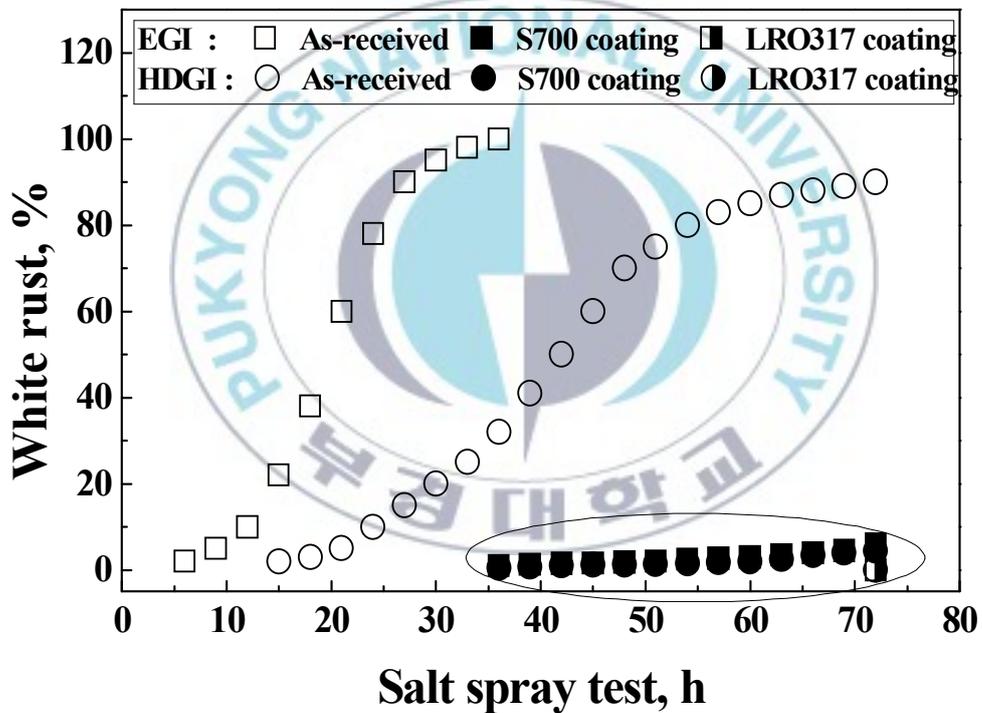


Fig. 5.7 Corrosion resistance of various coated steel specimens

Fig. 5.8에서 S-700 코팅 시험편인 전기아연도금강판은 용융아연도금 강판 보다 같은 시간에 백청의 발생이 약간 많은 것을 알 수 있다. 그러나 이것도 아연도금층의 두께를 고려하면 전기아연도금강판의 내식성이 더 우수하다고 할 수 있다. 그러나 백청 발생속도는 모재와 달리 초기에 급격하게 발생하여 완만하게 증가하며, 65시간 이후부터 급격하게 발생하는 것을 알 수 있다. 한편 LRO-317 코팅 시험편은 72시간까지 백청이 전혀 발생하지 않았다. 따라서 우레탄 용액에 Si를 치환한 유/무기 하이브리드 코팅액인 LRO-317의 내식성이 아주 우수하다는 것을 알 수 있었다.

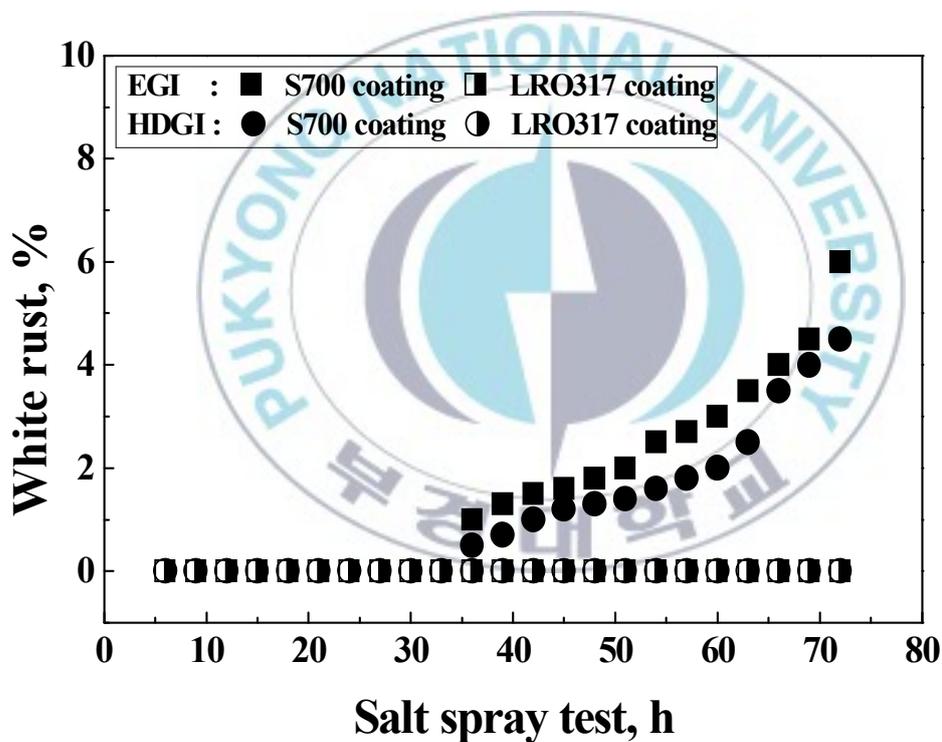
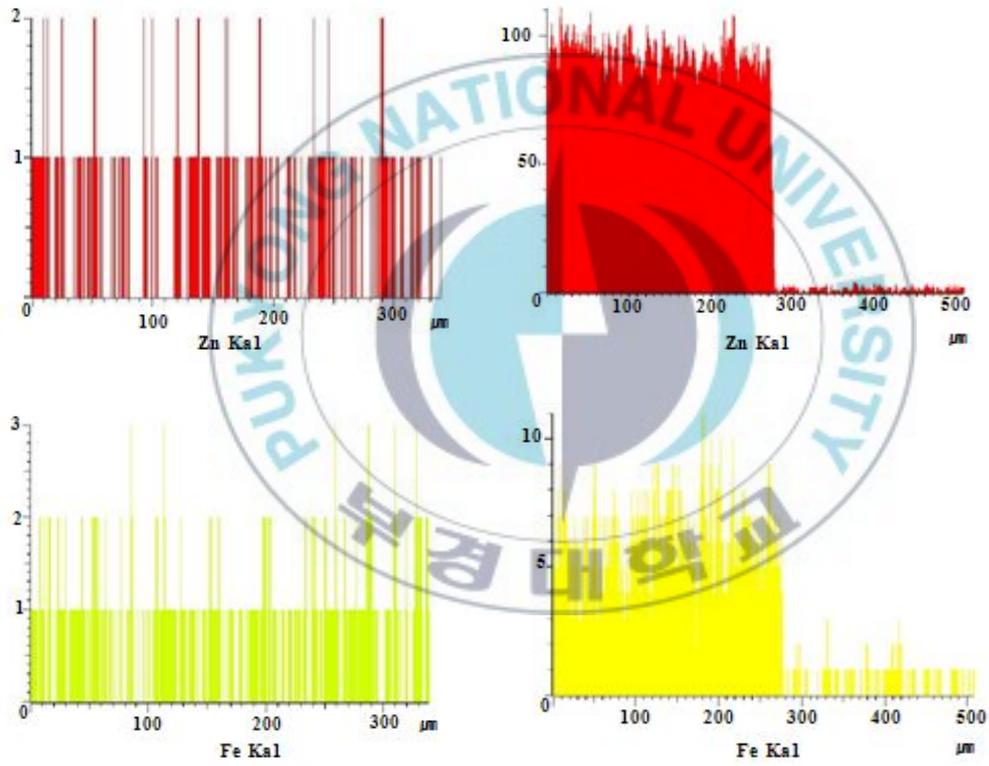
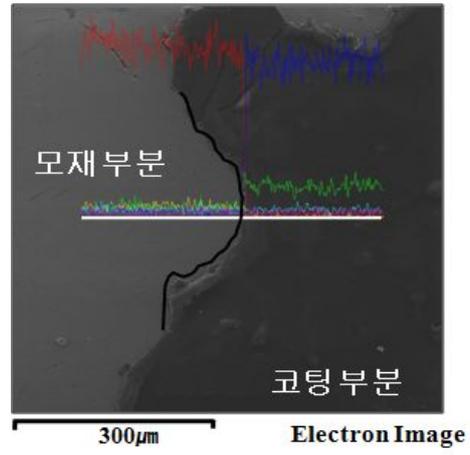
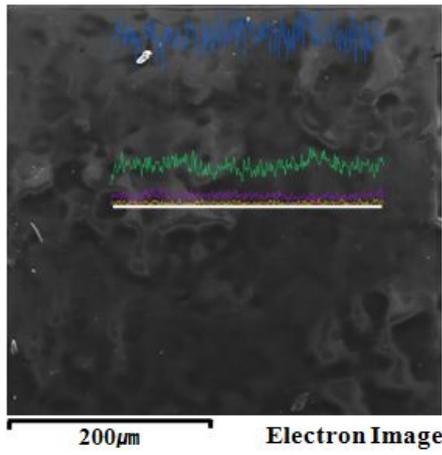


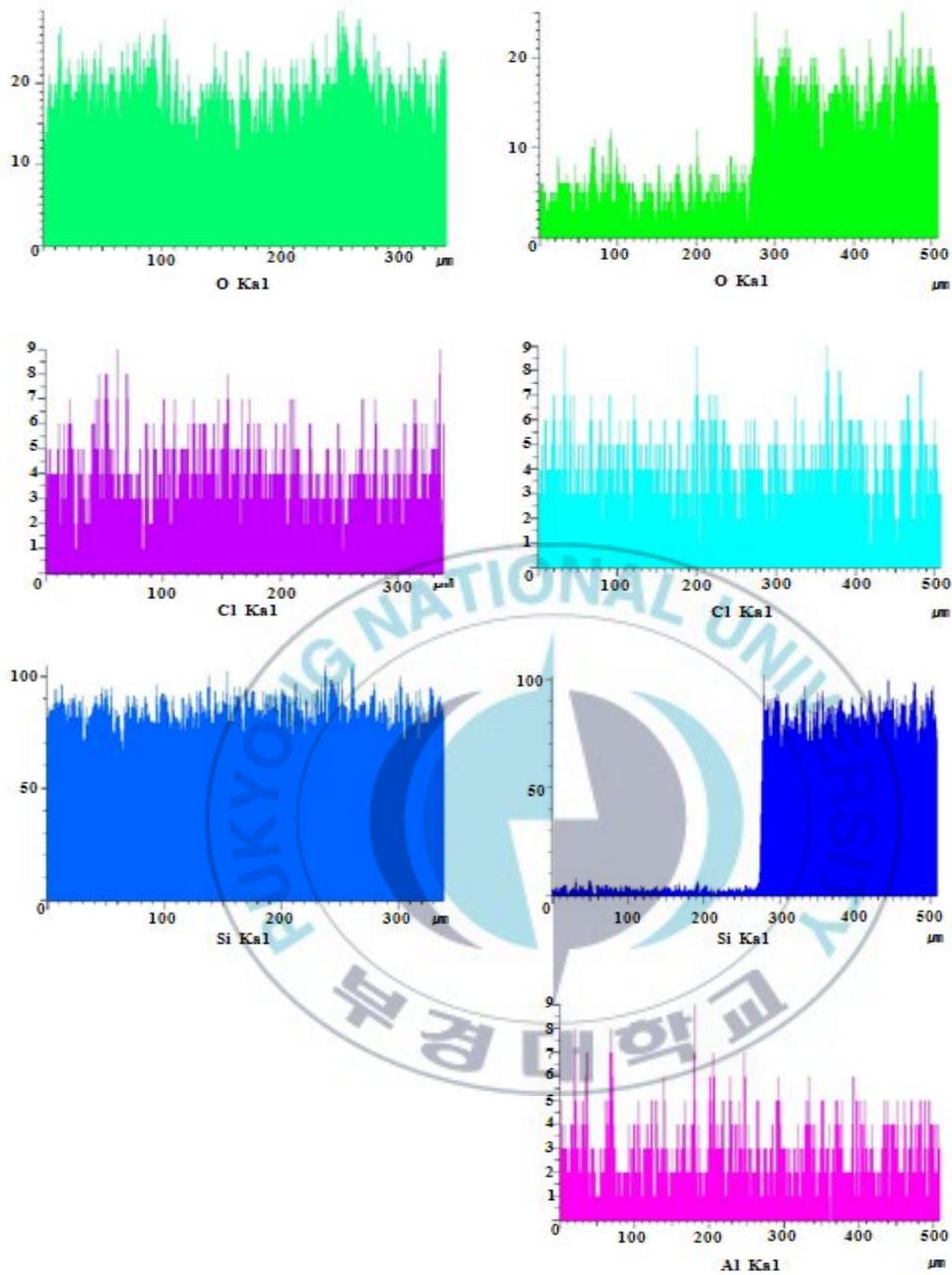
Fig. 5.8 Magnification of circle in Fig. 5.7

5.4.4 EDS 성분분석

염수분무시험 후 6종류 시험편의 부식된 부분의 성분EDS를 사용하여 분석하였다. 대표적으로 LRO-317 코팅 EGI와 HDGI 시험편의 분석 결과를 Fig. 5.9에 나타낸다. 가로축은 측정거리를 나타내고, 세로축은 상대적 세기(Relative intensity)를 나타낸다. LRO-317 용액으로 코팅된 전기아연도금강판 시험편 (a)는 코팅으로 인하여 Zn과 Fe는 상대적 세기 1~2정도로 거의 검출되지 않았으나, O와 Si는 Si 산화물의 형성으로 많은 양이 검출되었다. LRO-317 용액으로 코팅된 전기아연도금강판 시험편 (b)는 코팅막이 박리된 곳과 코팅된 곳을 비교하기 위하여 그림과 같이 연속하여 분석하였다. 코팅막이 박리된 모재 부분은 Zn과 Fe이 많이 검출되었으나, 코팅된 부분은 거의 검출되지 않았다. O와 Si도 박리된 부분은 적은 양을 나타내고 있으나, 코팅된 부분은 Si 산화물의 형성으로 많은 양이 검출되었다. 그러나 박리된 부분의 O는 Fe 산화물의 형성으로 상대적 세기가 평균 5정도 검출되었다.

Table 5.4는 각 시험편에서 72 시간 동안 염수 분무 시험 끝난 후, 부식된 부분의 성분을 EDS로 분석한 결과를 나타낸다. 모재 시험편은 S-700 용액으로 코팅한 전기아연도금강판 시험편과 용융아연도금강판 시험편보다 O의 세기가 크며, Zn과 Fe의 세기도 크다. 그러나 LRO-317 용액으로 코팅된 시험편은 Si 산화물로 인하여 O의 세기가 모재와 S-700 용액으로 코팅된 시험편보다는 크나, Zn과 Fe의 세기는 아주 적게 나타났다. 더구나 LRO-317 용액으로 코팅된 시험편은 Si의 세기가 85~100을 나타내어 표면에 형성된 Si 산화물로 인하여 부식이 전혀 발생하지 않았다고 판단된다.





(a) EGI

(b) HDGI

Fig. 5.9 Elemental analysis of coated specimen with LRO-317

Table 5-4 Relative intensity of each elemental analysis on specimen surface after 72 h

Element Specimens	Zn	Fe	O	Cl	Al	Si
As-received (EGI)	13~18 %	30~40 %	13~18 %	4~6 %	X	X
S-700 coating (EGI)	6~10 %	2~4 %	6~9 %	9~12 %	X	X
LRO-317 coating (EGI)	1~2 %	1~3 %	20~28 %	4~9 %	X	85~100 %
As-received (HDGI)	26~35 %	17~22 %	8~12 %	8~11 %	4~7 %	X
S-700 coating (HDGI)	13~17 %	4~8 %	5~9 %	3~6 %	3~6 %	X
LRO-317 coating (HDGI)	2~4 %	1~3 %	17~25 %	5~9 %	4~7 %	85~100 %

5.5 결 론

본 장에서는 크로메이트 처리 대체를 위하여 S-700 용액과 LRO-317 용액으로 EGI와 HDGI에 코팅하여 염수분무시험으로 내식성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) EGI와 HDGI에 대하여 S-700과 LRO-317용액의 코팅부착성은 우수하였다.
- 2) S-700용액으로 코팅한 HDGI 시험편의 내식성이 EGI 시험편보다 약간 우수하다고 판단된다. 그러나 아연도금층의 두께를 고려하면 EGI가 우수하거나 비슷하다고 판단된다.
- 3) LRO-317용액으로 코팅한 EGI와 HDGI 시험편은 부식이 발생하지 않았다. 이것으로 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 코팅액은 아연도금강판에 대하여 내식성이 아주 우수하다는 것을 알 수 있었다.



참 고 문 헌

- 1) Dobrzański, L. A, Brytan, Z, Actis Grande, M. and Rosso, M., "Corrosion resistance of sintered duplex stainless steels in the salt fog spray test," Journal of Materials Processing Technology, Vol. 192-193, pp. 443~448, 2007.
- 2) 김수원, 이철태, "아연도금용 친환경 3가 크로메이트 표면처리기술", 한국공업화학회지 제 17권, 5호, pp. 433~442, 2006.
- 3) 이철태, "3가 크롬황산염의 크로메이트에 의한 아연도금 내식성 증대", 한국공업화학회지 제 18권, 3호, pp. 296~302, 2007.
- 4) 김만, 이종재, 김대영, 박상언, 권식철, "친환경성 경질 3 가 크롬도금의 연구동향", 한국표면공학회지 제 37권, 3호, pp. 179~184, 2004.
- 5) Deflorian, F, Rossi, S, Fedrizzi, L, Bonora, P.L., "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products," Progress in Organic Coatings, Vol. 52, pp. 271~279 2005.
- 6) 박영준, "Cr-free 처리 용융아연도금강판의 흑변 및 백청현상 연구", 포스코 연구논문 제 12권, 1호, pp. 106~110, 2007.
- 7) 이종두, "Cr-free 차세대 나노코팅액 개발에 관한 연구" 환경부(나노코) 연구보고서, pp. 71, 2006.
- 8) 김형준, "고내식성 내지문 EGI 강판 개발", 한국표면공학회지 제 26권, 6호, pp. 307~315, 1993.
- 9) Bajat J.B, Miškovič-Stankovič V.B, Bibić N, Dražić D.M., "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel", Progress in Organic Coating 58, pp. 323~330, 2007.
- 10) Duhua Wang, Gordon. P. Bierwagen, "Sol - gel coatings on metals

- for corrosion", Progress in Organic Coatings, Vol. 64, pp. 327~338, 2009.
- 11) Steven J. H, Lowe C, James T. M, John F. W., "Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating," Progress in Organic Coatings, Vol. 54, pp. 104~112, 2005.
 - 12) Zheludkevich M. L, Miranda Salvado I, Ferreira M. G. S., "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals," J. Mater. Chem Vol 15, pp. 5099~5111, 2005.
 - 13) 조남웅, 전중환, 전재호, "크로메이트 처리 대체기술의 개발동향", RIST 연구보고서, Vol 15, No 1, pp. 108~113, 2001.
 - 14) ASTM D3359-09, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test".
 - 15) KS D 9502, "염수 분무 시험방법", 기술표준원, 2009
 - 16) Yang D, Chen, J, Han, Q. and Liu K., "Effects of lanthanum addition on corrosion resistance of hot-dipped galvalume coating," Journal of Rare Earths, Vol. 27, No. 1, pp. 114~118, 2009.
 - 17) Gillett M, Nsongo T., "Adhesion characterization of titanium and titanium nitride thin coatings on metals using the scratch test," Int. J. Adhesion and Adhesives, Vol. 15, pp. 191~196, 1995.
 - 18) Szira'ki L, Szocs E, Pilba'th Zs, Papp K, Ka'lma'n E., "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, 2001.

제 6 장



본 연구에서 제2장은 아크릴, 에폭시, 우레탄 등의 Cr-free 용액중 최적의 내식성을 가지는 고분자 용액을 조사하였으며, 또한 이 용액으로 코팅된 아연도금강판의 최적의 열처리온도를 선정하기 위하여 내식성을 평가하였으며, 제3장과 제4장은 Cr-free 용액으로 코팅된 아연도금강판의 최적의 열처리 온도와 시간을 선정하기 위하여 내식성을 평가하였으며, 제5장은 우레탄 용액과 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 용액으로 코팅된 아연도금강판의 내식특성을 연구하였다. 연구한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

아크릴, 에폭시, 우레탄(S-700) 용액으로 EGI와 HDGI에 코팅하여 염수분무시험으로 내식성을 평가한 결과, 우레탄 용액이 가장 우수한 내식성을 나타내었으며, 우레탄 용액(S-700)으로 코팅한 아연도금강판의 염수분무시험 결과, 열처리 온도는 190 °C에서 5분 열처리한 시험편의 내식성이 가장 우수했다.

유/무기 하이브리드 용액(LRO-317)으로 코팅한 최적 열처리 온도는 EGI는 190 °C였으며, HDGI 경우는 170 ~ 210 °C의 모든 열처리 온도에서 부식이 발생하지 않았기에 최적 온도는 170 °C로 판단되며, S-700 및 LRO-317 코팅층의 부착성은 열처리 온도에 관계없이 우수하였으며, 안전성은 50 °C에서 4일간 건조 후에도 우수하게 나타났다. 그리고 굽힘 시험에서 코팅층의 박리나 균열은 나타나지 않았다.

190 °C에서 3, 5 및 7분 열처리한 결과, S-700은 EGI와 HDGI 모두 5분 열처리한 시험편의 내식성이 가장 우수하였으며, LRO-317은 EGI에서 5분 열처리한 시험편의 내식성이 가장 우수하였으나, HDGI는 3분과 5분 모두 내식성이 우수하였다.

아연도금강판에 코팅한 S-700 및 LRO-317의 부착성은 건조시간에 관계없이 모두 우수하였다. 코팅층의 안정성은 열처리시간에 따른 영향은 없었고, 침지시간과 침지온도에 따라 그 결과는 다르게 나타났다.

내산성·내알칼리성 시험의 결과는 S-700 코팅액의 경우는 상온보다 60 °C에서 반응이 더 잘 일어났으며, 침지시간이 길어질수록 반응이 잘 일어났다. LRO-317 코팅액은 EGI와 HDGI 모두 4일간 열처리 한 것과 하지 않은 것의 차이는 없었으며, 침지온도가 높고 침지시간이 길수록 반응은 커졌다.

EGI와 HDGI에 대하여 S-700과 LRO-317용액의 코팅부착성은 우수하였다. S-700용액으로 코팅한 HDGI 시험편의 내식성이 EGI 시험편보다 약간 우수하다고 판단된다. 그러나 아연도금층의 두께를 고려하면 EGI가 우수하거나 비슷하다고 판단된다.

LRO-317용액으로 코팅한 EGI와 HDGI 시험편은 부식이 발생하지 않았다. 이것으로 Si기가 함유된 유/무기 하이브리드 코팅액은 아연도금강판에 대하여 내식성이 아주 우수하다는 것을 알 수 있었다.

<논문집, Journal Publication>

1. 서현수, 문희준, 김종순, 안석환, 문창권, 남기우, “Cr-free 코팅액에 의한 아연도금강판의 열처리 온도에 따른 내식특성” 한국해양공학회지, 제24권, 제5호, pp. 60~66, 2010. (2010. 10. ISSN 1225-0767)
H.S. Seo, H.J. Moon, J.S. Kim, S.H. Ahn, C.K. Moon and K.W. Nam, “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, 2010.

2. 서현수, 문희준, 김종순, 안석환, 문창권, 남기우, “Cr-free 코팅액에 의한 아연도금강판의 건조시간에 따른 내식특성” 한국해양공학회지, 제24권, 제5호, pp. 67~74, 2010. (2010. 10. ISSN 1225-0767)
H.S. Seo, H.J. Moon, J.S. Kim, S.H. Ahn, C.K. Moon and K.W. Nam, “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, 2010.

3. 서현수, 문희준, 김종순, 남기우 (2011), “Si 변성 유/무기 하이브리드 코팅액에 의한 아연도금강판의 내식특성” 한국해양공학회지, 제**권, 제*1호, pp. ***~***. (in print)
H.S. Seo, H.J. Moon, J.S. Kim, S.H. Ahn, C.K. Moon and K.W. Nam (2010), “Corrosion resistance of galvanized iron by treating modified Si organic/inorganic hybrid coating solution” J. Ocean Engineering and Technology, Vol. **, No. *, pp. ***~*** (in print)

<강연논문 등, Conference Publications/Proceedings>

1. 남기우, 문희준, 박상현, 김은선, 서현수, 김종순 (2009), "Cr-free 코팅액 개발을 위한 기초연구", 대한기계학회 2009년도 추계학술대회 논문집, pp. 380~385.
2. 문희준, 서현수, 김종순, 남기우 (2009), "Si 변성 유/무기 하이브리드코팅액에 의한 아연도금강판의 내식특성", 2009년도 한국해양공학회 학술대회 논문집, pp.141~144.
3. 문희준, 서현수, 남기우 (2010), "우레탄 용액이 코팅된 아연도금강판의 열처리 시간에 따른 내식특성" 2010년도 한국해양과학기술협의회 공동학술대회, pp. 2374~2377.
4. 문희준, 서현수, 남기우 (2010), "우레탄 코팅된 아연도금강판의 열처리 온도에 따른 내식특성", 2010년도 한국해양공학회 학술대회 논문집, pp.264.
5. 서현수, · 김종순, · 남기우 (2010), "유무기 하이브리드 용액이 코팅된 아연도금강판의 열처리시간에 따른 내식특성" 대한기계학회 2010년도 추계학술대회 논문집, pp. 307~312.

감 사 의 글

모든 것이 미흡한 저에게 이 소중한 성장과 발전을 위해 아낌없는 지도와 격려를 주신 모든 분들에게 먼저 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

본 논문이 완성되기까지 만학도의 어려움을 극복하도록 용기와 힘을 주셨고, 늘 사랑으로 대하시고 항상 성실하고 인내하는 자세로 임할 수 있도록 아낌없는 가르침을 주신 남기우 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 주심을 맡아주신 안병현 교수님을 비롯하여, 논문이 완성되기까지 많은 지도를 해주신 김진욱 박사님, 코팅액 제조부터 실험까지 꼼꼼히 지도해 주신 김종순 박사님, 대학교 학창시절부터 벗으로 만나 지금까지 학문적으로 많은 도움을 주신 안석환 교수님께 진심으로 감사드립니다. 늦은 나이에 학업을 즐겁게 임할 수 있도록 가르침을 주신 문창권 교수님, 곁에서 용기와 조언을 불어 넣어준 오정환 교수님과 손창석 박사님, 김성광 박사님께도 깊은 감사를 드립니다. 또한 논문의 기초실험부터 많은 도움을 준 재료강도 및 비파괴평가 연구실의 대학원생인 문희준 군을 비롯한 여러 후배님들(권효성 군, 황석환 군, 김은선 양)에게도 감사 드립니다.

저에게 이런 결실이 있도록 학업의 기회를 배려해 주신 국방기술품질원의 정재원 원장님, 권순범 창원센터장님, 김준원, 강홍모, 남관우, 송경진, 서재현 팀장님을 비롯해 권준식, 박동화 님 등 직장 선배님, 동료, 후배님 들에게도 진심으로 감사 드립니다.

저를 낳아 주시고 사랑과 인내로 모든 어려움을 참고 견디도록 가르

쳐주시고 저를 위해 모든 것을 아끼지 않으신 팔순의 어머님께 고개숙여 이 영광을 올립니다. 멀리 이국땅에서 항상 잘되기만을 기원해 주신 장모님과 처남에게도 감사를 드리며, 그 누구보다도 하늘에 계신 아버님과 큰형님이 무척이나 좋아하실 것으로 생각합니다. 그리고 늘 가까이서 가족을 힘쓰시는 저의 정신적 버팀목인 작은 형님과 형수에게도 감사 드립니다.

학창시절을 함께한 친한 벗인 박성식, 박상현, 박준경, 정창환, 최정동, 허상행, 허성도 에게도 감사의 마음을 전하며, 그리고 전상규 상무님, 장세운 박사님에게도 감사 드립니다.

저와 결혼하여 그저 묵묵히 따름에 마음고생이 많았을 아내 김송희, 세상에서 가장 사랑하는 딸 서지혜와 아들 서민석에게도 이 영광을 함께 나누고 싶습니다.

언젠가 어느 분의 말씀이 떠오릅니다. “원하는 것을 이루고 가졌다고 스스로가 우월하다고 교만하지 말며, 늘 부족하고 낮은 곳을 보며 희생하고 배려하는 마음으로 임하라”를 마음에 다시 새겨봅니다.

다시 한번 더 부족한 저를 도와주시고, 이끌어 주시고, 격려해 주신 모든 분들에게 감사를 드리며, 이 영광을 오랫동안 함께 하고 싶습니다.

2011년 1월

서 현 수 올림