

## Silane계 유무기 하이브리드 적용 합금도금강판 내식성 향상 코팅 기술 개발

박종원<sup>1, †</sup> · 이경황<sup>1</sup> · 박병규<sup>2</sup> · 홍신협<sup>2</sup><sup>1</sup>포항산업과학연구원 울산플랜트연구본부<sup>2</sup>에이케이켄텍 표면처리부

(2013년 11월 11일 접수, 2013년 12월 19일 수정, 2013년 12월 20일 채택)

## Development of anti-corrosive coating technique for alloy plated steel sheet using silane based organic-inorganic hybrid materials

Jongwon Park<sup>1, †</sup>, Kyunghwang Lee<sup>1</sup>, Byungkyu Park<sup>2</sup>, and Shinhyub Hong<sup>2</sup><sup>1</sup>Ulsan Industrial Technology Research Center, Research Institute of Industrial Science & Technology<sup>2</sup>Surface Treatment Department, AK ChemTech Co., Ltd.

(Received November 11, 2013; Revised December 19, 2013; Accepted December 20, 2013)

Silane surface treatments have been developed as an alternative for toxic and carcinogenic chromate-based treatments for years. It is consistently observed that ultra-thin films offer excellent corrosion protection as well as paint adhesion to metals. The silane performance is comparable to, or in some cases better than, that of chromate layers. Based on the tetra-ethylorthosilicate (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES), inorganic sol was synthesized and formed hybrid networks with SiO<sub>2</sub> nano particle and polypropylene glycol (PPG) on Zn alloyed steel surface. According to SST results, addition of 10nm and 50nm SiO<sub>2</sub> nanoparticle in synthesized solution improved anti-corrosion property by its shear stress relaxation effect during curing process. Also, SST results were shown that anti-corrosive property was affected by the amounts of organic compounds.

**Keywords :** Zn alloy coated steel, hybrid coating, anti-corrosive, temporary corrosion protection

## 1. 서 론

산업의 쌀로 비유되는 철강제품은 21세기 들어 환경친화적인 요소와 기능성을 갖춘 새로운 제품에 대한 수요가 크게 늘어가고 있다. 철강업계에서는 이에 부응하기 위해 표면처리 신기술 개발에 박차를 가하고 있다. 표면처리 기술은 일반 철강 제품에 얇은 두께의 피막을 입힘으로써 환경 친화적이고 고기능성을 갖는 고부가가치 제품으로 전환시키는 기술로 미래 첨단 기술이다. 미국, 일본을 비롯한 선진국에서는 강판 표면처리 기술에 대한 지속적인 연구 개발과 표면처리 강판 생산 능력을 키워가고 있다. 강판 표면처리 기술은 크게 용융도금, 전기도금, 화성처리, 도장기술로 나눌 수가 있는데 이 가운데 현재까지는 용융도금이 가장 많이 사용되는 기술이다. 전기도금분야에서는 폐수처리와 기능성 부여 기술과 더불어 도금 설비의 집적화와 단순화에 대한 연구도

진행 중이다<sup>1-2)</sup>.

특히, 철강 소재 중 가장 고부가가치라고 할 수 있는 자동차 용 표면처리 강판의 경우, 크게 아연도금강판(GI), 합금화 아연도금강판(GA), 2층 합금화 아연도금강판과 같은 용융아연도금강판과, Zn-Ni합금 도금강판, 2층 Zn-Fe합금 도금강판과 같은 전기아연도금강판, 박막유기피복강판, 수지코팅강판, 연료탱크용으로 사용하는 텀도금강판(Pb-Zn), 그리고 배기계용으로 사용되는 알루미늄도금강판 등이 있다.

특기할 사항은 자동차에 소요되는 강판은 방청·방식의 중요성을 고려해 일반 냉연강판은 감소하는 반면 아연도금강판은 크게 늘어나고 있다. 이는 아연도금강판 중에서도 과거에는 전기아연도금강판이 많이 사용되었으나, 제조비용을 낮추기 위해 최근에는 용융아연도금강판의 사용량이 대폭 증가하여 전기아연도금강판을 추월하고 있는 실정이다.

특히 Ni 가격 등의 상승에 의해 경량이며 값이 싼 원소인 Mg등을 이용한 합금 강판의 수요가 증가하고 있으나, Mg의

<sup>†</sup> Corresponding author: jw.park@rist.re.kr

특성에 따른 내식성 저하 등으로 제품 적용에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 따라서, 향후 자동차용 강판의 주력 상품으로 예상되는 Zn-Mg 및 Mg 강판의 내식특성 향상을 위한 표면처리 방법이 절실히 요구되고 있다.

현재 강판의 피복처리는 하층에 처리되는 크로메이트 피막과 상층의 수지 처리로 나눌 수 있으며 크롬은 내식성 향상에 기여하고 상층의 수지는 크롬 용출 억제 기능 및 도장성 향상에 기여한다. 크롬산 염은 금속표면처리 업계에서 가장 넓게 이용되는 약품 중에 하나이다. 크롬산은 크롬도금 용액의 주성분으로 속하며, 크롬산 염은 우수한 부식 억제제로서 아연, 카드뮴, 구리, 알루미늄, 은 등의 방청, 변색방지의 크로메이트 화성피막제(CCC/Chromate Conversion Coating)나 에칭제, 워셔프라이머, 양극산화처리의 봉공제 및 인산염 피막의 방청제 등에도 사용된다. 크롬은 용해도가 낮으므로 감출되는 농도는 대개 저농도이지만 오염되었을 경우 심각한 영향을 일으킨다. 3가크롬은 중성 pH에서 불용성 수산화물로 변한다. 소독한 음용수에서 3가크롬은 존재하지 않으며, 수중의 크롬은 6가 형태로 존재한다. 6가크롬은 독성이 강하다. 아스코로빈산(Vitamin C)으로 3가로 하면 독성이 감소하며, 소화기계, 암, 폐암, 구토, 설사, 호흡곤란, 의식불명, 발열 등을 일으킨다. 크롬은 소화관으로부터 흡수되어 주로 뇨로 배설된다<sup>3-6)</sup>.

전처리로서 하층에 처리되는 크로메이트 피막은 아연도금 강판 표면에 크롬산 이온을 함유한 부동태 피막(passivation layer)을 형성해서 우수한 방청효과와 상층의 수지와 접착성을 향상시키는 프라이머(primer)적인 특성을 발휘하도록 한 것으로, 크로메이트 피막 중의 6가 크롬은 높은 산화환원 전위를 가지고 아연도금강판의 표면에 용이하게 3가크롬으로 환원되어 크로메이트 특유의 보호피막을 형성한다. 그러나 환경문제가 크게 부각됨에 따라 강판의 내식성 및 도료와의 밀착성을 향상시켜 주기 위해 전처리제로 사용되는 크롬산에 대한 규제 움직임이 일고 있다<sup>7)</sup>.

따라서 각 철강사에서는 이에 대비하기 위하여 무크롬 피막처리에 대한 연구가 활발히 진행되어 가전용 박막처리용으로 최근에 개발을 완료하여 일부 제품에 적용하고 있다. 그러나 아직은 본격적으로 크롬에 대한 규제가 실시되지 않고 품질과 비용면에서 크롬산 대비 만족할만한 수준은 아닌 것으로 평가되고 있어 이의 사용은 크게 확대되지 않고 있는 실정으로 품질 성능의 향상 및 원가절감을 위한 연구가 계속 진행되고 있다. 향후 환경규제 움직임이 강화되면 단시간내에 무크롬피막이 모든 제품에 적용될 것으로 기대된다. 무크롬 피막을 통해서도 동일한 내식성을 확보하기 위해서는 무해한 무기물의 첨가가 필수적이며 특히 나노 복합 구조를 이루어야만 대체 소재로 적용이 가능하다. 이상과 같이 크롬을 함유하지 않는 코팅액 개발은 환경적인 관점에서 시급할 뿐만 아니라 나노하이브리드 공정을 이용하는 첨단 기술확

보를 통한 대외 경쟁력을 한 단계 높일 수 있다<sup>8-12)</sup>.

최근 고분자 물성 향상을 위한 연구로서 유-무기(organic-inorganic) 고분자 하이브리드(hybrid) 제조에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 지금까지 보고되고 있는 방법으로는 polyedral oligomeric silsequioxane (POSS)법, 나노복합재료 합성법 그리고 유-무기물을 이용한 Sol-Gel 법이 있다. POSS법은 나노 크기의 무기 cluster를 유기 고분자에 도입하는 방법이며, 나노 복합재료 합성법은 무기 층상 광물을 고분자 매트릭스에 분산, 박리 시켜 나노 복합 재료를 합성하는 방법이다. 고분자 대비 5wt% 미만의 clay 첨가로 제조한 나노복합재료의 경우 기계적 물성증가, 난연성증가, barrier 특성 증가등과 같이 많은 이점이 있는 반면에 clay층이 한 층 한 층 균일하게 고분자 매트릭스 내에 분산이 용이하지 않는 단점이 있다. 특히 고분자 물성 향상을 위한 연구로서 유-무기물을 이용한 Sol-Gel법에 관한 연구가 국내외에서 이루어지고 있다. 연구 결과들을 보면 유-무기물의 경우 무기물의 강도, 내열성 및 안정성 등과 유기물의 경량, 연성, 탄성 및 성형성 등의 상충된 특성이 보완되며, 새로운 특성의 재료를 개발할 수 있어 유-무기 하이브리드 재료의 합성, 공정, 응용에 이르기까지 다양하게 연구 개발되고 있다<sup>13-20)</sup>.

본 연구에서는 Sol-Gel법을 기초로한 유-무기 하이브리드 방청용 용액 개발을 하여 친환경성 및 내식 특성을 확보할 수 있는 신규 금속 표면 처리 용액을 개발하고자 하였다. 특히, 무기물 sol은 세라믹 특유의 rigid한 특성으로 인해 경화 시 crack 발생 및 전자재/가전 분야에 적용될 경우 분체 도장성 등이 매우 떨어지므로, 이를 고려하여 무기물과 유기물의 적절한 하이브리드화를 통해 산업계에서 요구하는 다양한 품질 특성 만족시키고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 전구체/축매별 용액 합성

Alkoxysilane을 이용한 sol-gel 합성을 위해 tetra-ethylorthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich., USA, 99%), methyltriethoxysilane (MTES, Sigma Aldrich., USA, 98%) 및 diethyl phosphonatoethyl trimethoxysilane (PHS, Sigma Aldrich., USA, 99%)를 선정하여 강판의 내식성 향상을 검토하였다. TEOS는 4개의 반응기를 가지고 있어 공유 결합을 통해 치밀한 박막을 형성할 수 있는 특성을 가지고 있으며, MTES는 3개의 반응기와 1개의 methyl 관능기를 가지고 있어 치밀한 박막 형성은 물론 methyl기로 인한 박막의 flexibility를 부여 할 수 있어 박막 형성과정에 있어 crack 발생을 저하할 수 있으며, PHS의 경우 무기물로 이루어진 sol-gel 박막에서 phosphonate기로 인해 모재인 합금도금강판과의 밀착력을 향상시킬 수 있

**Table 1. Type of samples with TEOS/MTES and MTES/PHS**

Samples	Type of sols (type of catalyst)	calculated S. W. (measured S. W.)	Coating condition
SA1	TEOS/MTES (0.1N HNO <sub>3</sub> )	52% (21%)	Bar coater (#9)
SA2		30% (16%)	
SA3		10% (7%)	
SA4	PHS/MTES (1.3mmol H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	52% (21%)	
SA5		30% (16%)	
SA6		10% (7%)	

\*S. W. : Solid Weight

**Table 2. Experimental conditions using TEOS/MTES sol with nanoparticle dispersion**

No.	Substrate	Base sol	Dispersion of nanoparticle
SP1	Galvalume	TEOS/MTES (S.W. : 16%)	blank
SP2			-
SP3			10nm SiO <sub>2</sub> (5wt%)
SP4			50nm SiO <sub>2</sub> (5wt%)
SP5			10nm SiO <sub>2</sub> (2.5wt%) + 50nm SiO <sub>2</sub> (2.5wt%)
SP6			minor axis(10nm), major axis(100nm) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2.5wt%)

는 특성을 가지고 있다<sup>21)</sup>.

TEOS/MTES sol의 경우 전구체 몰비는 2:1 (60ml : 30ml)로 설정하고, 용매로서 ethanol (60ml)를 첨가하여 교반을 통해 전구체 분산을 진행하였다. 그 후, 촉매로서 0.1N nitric acid(SAMCHUN Inc., Korea)를 천천히 적하하여 가수분해를 촉진하여 sol을 제조하였다. MTES/PHS sol의 경우 전구체로서 673mmol MTES에 96mmol PHS를 30mmol iso-propanol(Sigma Aldrich., USA, 99%)에 혼합한 후, 1.3mmol phosphoric acid(Sigma Aldrich., USA, 99%)를 촉매로 하여 sol을 제조하였다. 각각의 sol은 가수분해 및 축합반응 완료 후 aging을 위해 실온에서 24시간 보관 후 코팅 실험에 사용하였다.

아연함금도금강판으로 갈바륨강판(Zn-55%Al)을 사용하였으며, 시험편은 150 mm X 75 mm의 사이즈로 가공하여 코팅 시험편으로 사용하였다. 코팅을 위한 전처리 공정으로 표면 이물질 제거를 위해 acetone 침적후 초음파 세척(3min)을 통해 표면 세정을 실시후 코팅을 적용하였다.

두 종류의 sol을 제조 후 고형분 비율을 조절하여 강판에 bar coating을 진행하여 내수성 평가를 진행하였으며, SA1~6의 시험편은 bar 코팅 후 crack 억제를 위해 실온에서 30분 건조 후 120℃에서 1시간 동안 curing을 진행하여 무기질 줄-겔 피막을 얻었다. 또한, 코팅 두께별 영향을 검

토하기 위해갈바륨 강판에 SA1~6의 시험편을 bar coater로 코팅한 후 각각의 코팅 두께를 FIB 가공 후 TEM 단면관찰을 통해 조사하였다.

**2.2 나노입자 첨가 용액 제조**

실험은 TEOS/MTES sol을 제조 후 하루 동안 숙성시킨 후, 10nm, 50nm의 구형 SiO<sub>2</sub>(Sigma Aldrich., USA) 및 100nm의 판상형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sigma Aldrich., USA) 입자를 첨가하여 blending 한 후 각각의 성능을 검토하였으며, 각 입자를 함침하여 하기와 같이 blank 소재를 포함하여 총 6종의 샘플을 제작하여 SST(salt spray test)를 통해 각각의 내식성을 평가하였다.

**2.3 유기 복합화 용액 제조**

무기물인 TEOS/MTES에 첨가하기 위한 유기물로서 polypropylene glycol(PPG, Sigma Aldrich., USA, 95%)를 선택하였다. PPG는 수용성 고분자로서 주로 코팅 용액에서 분산 안정제 역할 및 코팅막의 가공 시 유연성 확보를 위해 적용되는 물질이다. 본 실험에 사용된 PPG는 Mw = ~1,000의 저분자계 물질을 적용하여 실험하였다. Table 3과 같이 TEOS/MTES sol에 첨가되는 PPG의 함량과 하이브리드화된 sol의 건조 온도에 따른 박막 두께, 화학 구조 변화 및 내식

**Table 3. Experimental conditions using TEOS/MTES sol with PPG**

Substrate	curing temp. (°C)	PPG weight (wt%)
Galvalume	150	0.1
		0.2
		0.5
		1.0
	200	0.1
		0.2
		0.5
		1.0
	300	0.1
		0.2
		0.5
		1.0

성 향상 정도를 검토하였다.

**2.4 특성 평가 방법**

본 실험에서는 코팅된 피막의 두께 및 형상을 관찰하기 위해 scanning electron microscope(GDS, EVans Inc., USA) 및 transmission electron microscope(TEM, Technai 200 G2, FEI, Netherlands)를 사용하였으며, 화학 구조의 변화를 관찰하기 위해 FT-IR spectroscopy(Perkin Elmer, Germany)를 사용하여 400cm<sup>-1</sup>에서 4000cm<sup>-1</sup>의 범위에 대한 파장을 분석하였다.

SST는 염수분무시험기(ASCOTT Inc., U.K)를 사용하

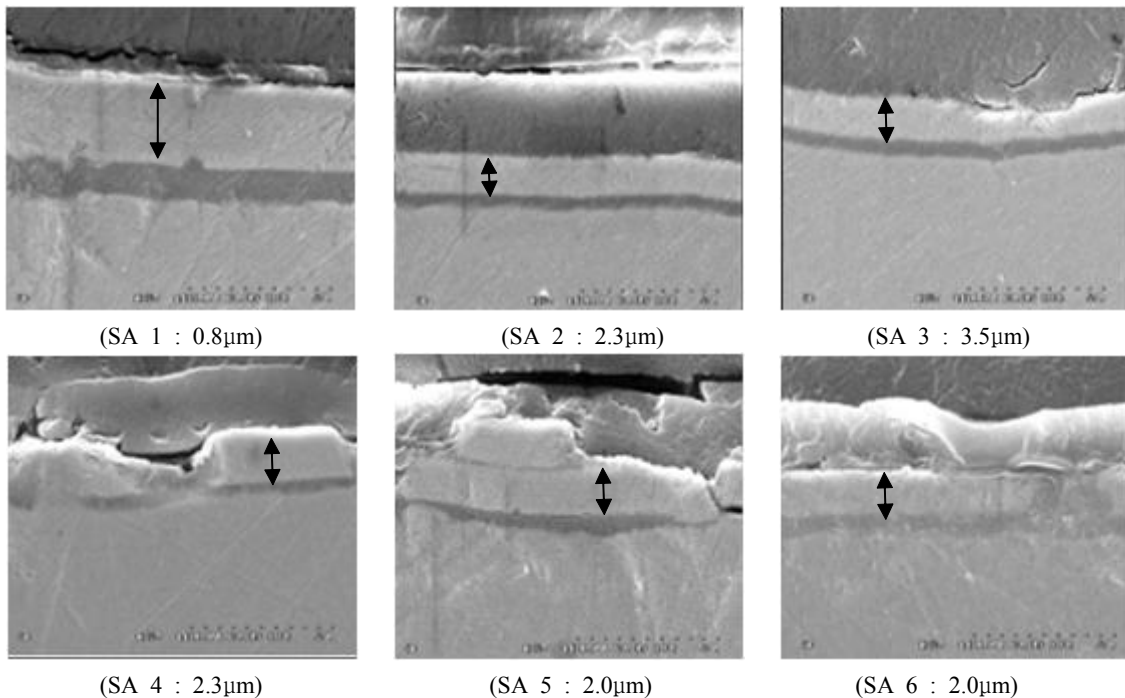
였다. 시험편은 연직선에 대하여 20° 로 기울어지게 하였으며, 분무실내의 분위기 온도는 35±2°C로 유지하면서 5% 증성염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편의 표면 관찰은 12시간 간격으로 관찰하였으며 72시간까지 시험하였다. 시험편의 내식성에 대한 평가는 촬영한 사진을 통해 백청의 생성 시간과 넓이로 판단하였다.

갈바륨 강판의 흑변 발생 관찰은 강판 제조회사에서 일반적으로 사용하는 방법을 적용하였다. 이는 코팅된 강판의 초기 색차값을 관찰하고, 코팅면이 마주보도록 시험편을 겹쳐서 압력을 가할수 있는 지그내에 삽입한 다음 20kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 볼트를 체결한 후, 항온항습기에서 95% 50°C의 조건하에 120시간 방치 후 지그를 해체하여 시험편의 외관 및 색차값을 측정한다. 색차값 측정에는 spectrophotometer(CM-3700A, Minolta, Japan)을 사용하였다.

**3. 연구결과 및 고찰**

**3.1 무기계 sol 종류별 흑변 억제 특성 검토**

각 sol의 코팅막 두께에 따라, 합금도금강판의 흑변현상 억제성에 대해 검토하기 위해 SA1~6의 시험편을 내수성 평가(끓는물 100°C, 20분 침적 후 외관 관찰)에 따라 흑변 발생 정도를 평가하였다. 일반적으로 도금강판에서 흑변현상은 아연도금층이 산소가 부족한 조건하에서 비화학량론적인 비를 갖는 아연산화물이 형성되면서 색상이 변하는 현



**Fig. 1.** Results for coating thickness according to S. W. ratios of TEOS/MTES and MTES/PHS sol.

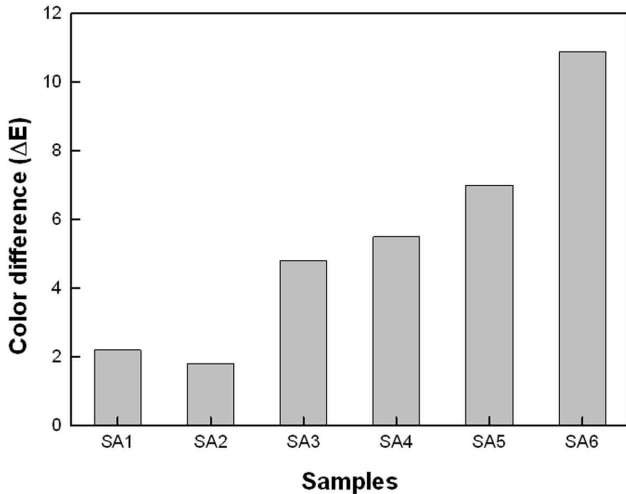


Fig. 2. Evaluating results for color difference about sol-gel coating substrate after humidity stacking test.

상이며, 이는 용융아연도금강판은 물론 알루미늄과 합금화된 갈바륨도금 강판에서 그 현상이 좀더 심하게 발생하는 경향을 나타내고 있다. 내수성 평가 전/후 각 시편은 색차계 측정에 의해 L, a, b값을 측정하여 전후의 색차값(ΔE)을 비교 하였다. 합금도금 강판인 갈바륨 강판이 상업성을 가지기 위해서는 내수성 평가 후 색차값이 2이하이어야 하나, SA3~6의 경우 매우 높은 ΔE 값을 나타냈다. SA1~2의 경우 공정 기준인 ΔE가 2 이하이므로 갈바륨 강판의 흑변을 효과적으로 억제 한 것으로 평가된다. 결론적으로,

TEOS/MTES의 경우 MTES/PHS보다 TEOS의 4개의 반응기로 인해 보다 치밀한 박막을 형성할 수 있으며, 이는 합금도금강판의 외부 환경으로 부터의 높은 차단성을 나타내어 효과적으로 흑변 억제를 할 수 있었던 것으로 보인다. 반대로, 고형분이 낮을수록 bar coater에 묻는 전체 액체의 양이 많아지고, 경화조건 또한 120℃, 60분으로 충분한 경화가 이루어지지 않았기 때문에 오히려 박막의 두께가 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 박막은 외부 환경의 차단성이 떨어져서 합금 도금 강판의 흑변 억제를 할 수 없는 것으로 판단된다.

### 3.2 나노입자 첨가에 따른 물성 검토

TEOS/MTES의 경우 Si-O-Si 결합을 통해 치밀한 박막을 형성 할 수 있으나, sol-gel 특성 상 필연적으로 진행되는 경화 공정 시 solvent 증발에 따른 막의 crack이 발생할 가능성이 매우 높아 실제 공정 적용 시 예상했던 물성을 나타내기 어려운 특성을 지니고 있으므로, 이에 따라, 경화 공정 시 solvent 증발에 따른 crack을 억제하기 위해 나노 입자를 첨가하여 증발 시 발생하는 internal stress를 분산 시켜 crack 발생 억제 및 내식성 향상을 검토하였다.

SP1~6까지 조건별로 코팅후 200℃, 1시간 경화후 각각의 시편 표면을 SEM 사진을 통해 관찰하였다. SP1과 2는 각각 무처리 및 나노입자가 함침되지 않은 TEOS/MTES이므로, SEM관찰은 진행하지 않았으며, SP3~6의 표면만 SEM을 통해 외관을 관찰하였다. 각각의 코팅 시편의 경우 분산된

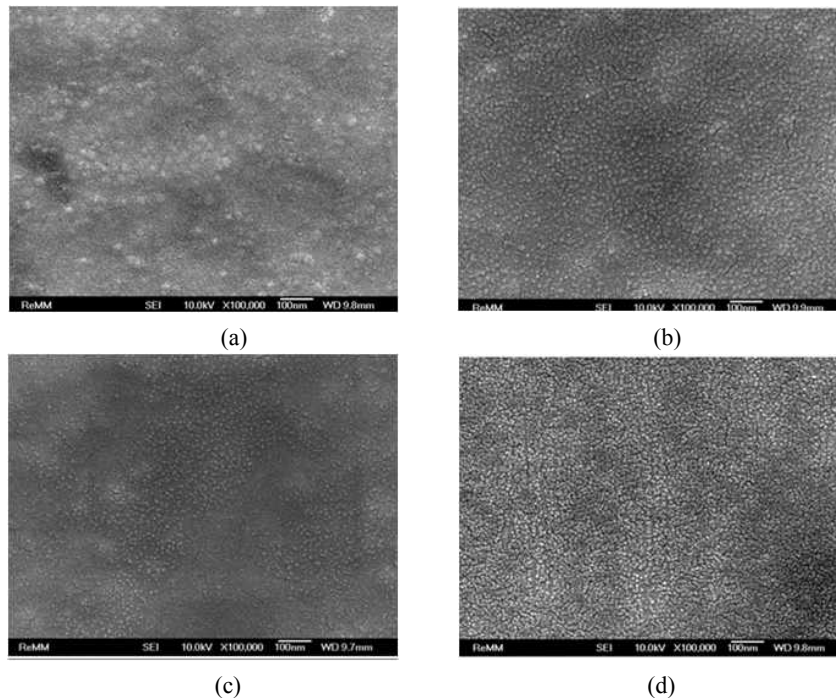


Fig. 3. SEM images for the surface of coating samples after curing:(a) SP 3, (b) SP 4, (c) SP 5, (d) SP 6

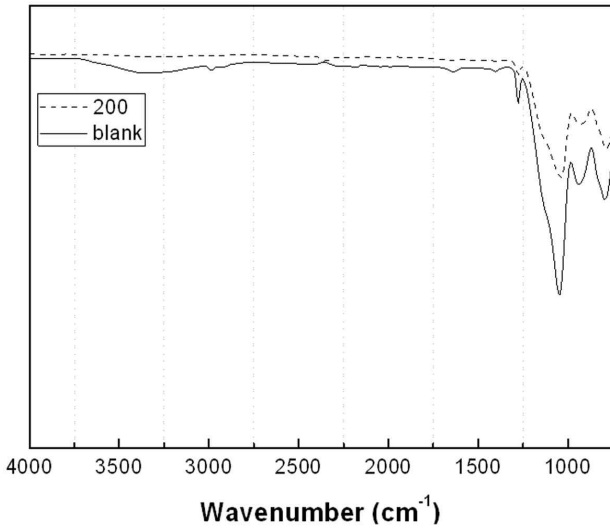


Fig. 4. FT-IR spectrum about the coating surface of TEOS /MTES before/after curing.

입자가 표면에 고르게 분포되어 있음을 확인 할 수 있었으며, SP3의 경우 10nm SiO<sub>2</sub> 입자를 분산하였으나, 분산상태가 고르지 못해 입자의 뭉침 현상이 관찰되었으며, SP6의 경우 판상형 알루미늄을 분산하여 코팅 표면에 매우 밀도가 높은 형태로 입자가 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

모든 나노입자 함침 시편의 경우 200°C, 1시간 경화조건에 있어 표면 crack은 관찰되지 않았으며, 이는 의도한대로 경화시 solvent 증발에 따른 internal stress를 입자 함침을 통해 분산시켜 효과적으로 코팅층 crack발생을 억제시킬 수 있었음을 확인 할 수 있었다. 또한, 경화 전/후의 TEOS/MTES 코팅층의 화학 구조를 FT-IR를 통해 분석한 결과 경화전 시편에 비해 경화후 시편의 Si-OH peak(940cm<sup>-1</sup>)가 확연히 줄었음을 알 수 있으며, 이는 TESO/MTES의 가수분해에 따른 Si-OH가 경화를 통해 축합반응을 일으켜 Si-O-Si (1055cm<sup>-1</sup>) 결합으로 변경되었음을 알 수 있으며, 200°C는 충분한 TESO/MTES sol에 대한 경화온도임을 확인할 수 있었다.

SP1~6의 코팅 시편을 이용하여 갈바륨 강판의 내식성 향상을 검토하기 위해 SST 평가를 통하여 내식성 향상 정도를 검토하였다. 백청발생은 시간별 관찰 사진을 촬영하여 전체면을 112mesh로 구분하고 각 mesh에서 발생하는 정도를 관찰하여 정량화하였다. Fig. 5에서 보이듯이 무처리 갈바륨 강판의 경우 SST 실험 시작 후 6시간 만에 백청 발생 비율이 100%에 달함을 알 수 있었다. 반면에, 나노입자가 함침되지 않은 TEOS/MTES 코팅 피막의 경우 SST 12시간 이후에 약 20%의 백청이 발생하였으며 72시간 이후 백청발생 비율이 거의 90%에 달하는 것을 확인할 수 있다.

내식성 향상에 가장 뛰어난 성능을 보이는 SP4의 경우

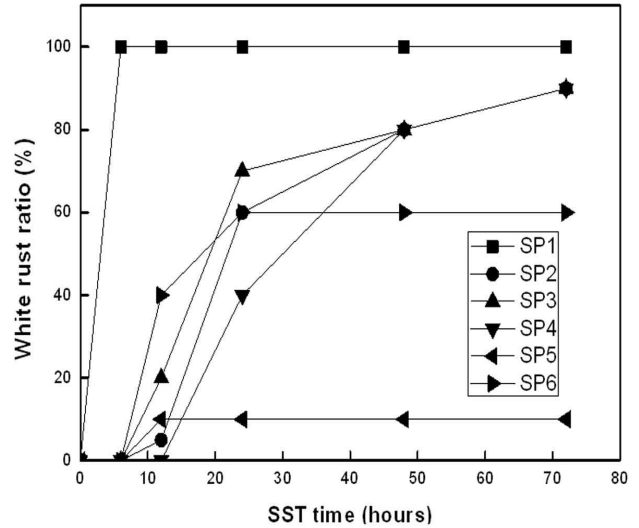


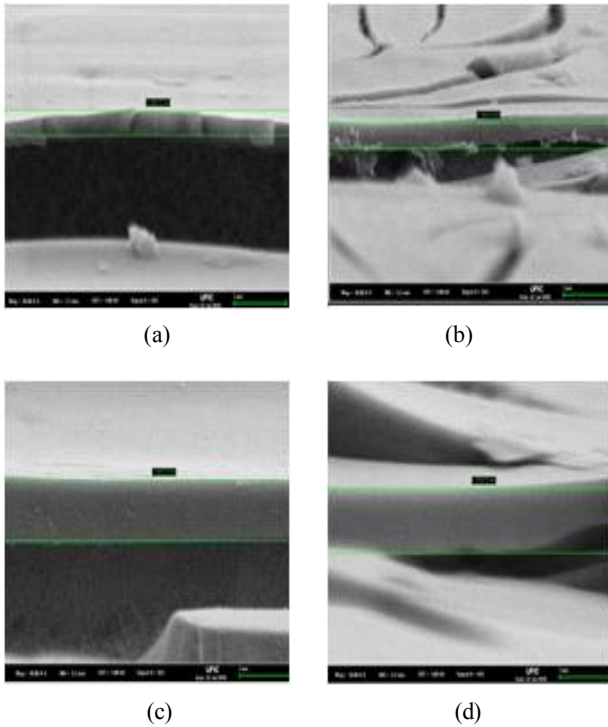
Fig. 5. Measurement of white rust areas for TEOS/MTES sol-gel coating on the galvalume substrate after SST.

10nm와 50nm의 SiO<sub>2</sub> 입자를 혼합하여 분산한 경우로서, 서로다른 사이즈의 입자를 혼합하여 분산시킴으로 가장 효율적으로 코팅막 표면의 공극을 채울 수 있으며, 이는 sol-solvent 증발에 따른 내부 internal stresses를 가장 효과적으로 분산시켜 피막의 crack 발생 억제 및 자체가 외부 환경으로부터의 barrier 역할을 수행함으로써 가장 우수한 내식성을 나타내게 되었다고 고려되어진다. 형태적으로 가장 우수한 성능을 나타낼 것으로 생각되었던 판상형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SP6)의 경우 생각보다 좋은 성능을 나타내지 못하였으며, 이것은 SEM 사진관찰 결과에서도 알 수 있듯이 판상형 알루미늄이 평행한 형태로 분산되어 외부의 수분과 산소가 침투하는 경로를 길게하여 내식성 향상을 나타낼 수 있도록 기대되었던 입자가 실제로 코팅 피막에서는 이상적인 형태로 분산되지 못하여, 예상했던 내식성 향상의 효과는 없는 것으로 판단되어진다.

### 3.3 유기 복합화에 따른 물성 검토

TEOS/MTES sol에 나노입자를 첨가하면 박막 경화 시 crack 발생을 억제시켜 내식성을 향상 시키는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 코팅 피막이 상용화를 위해서는 SST 평가 시 72시간 동안 백청발생이 0%이어야 하므로, 추가적으로 내식성을 향상 시키기위해 TEOS/MTES matrix상에 유기물을 첨가하여 하이브리드 matrix를 형성하여 강판 표면에 코팅후 특성 평가를 진행하였다. 각각의 조건에 따라 코팅 및 건조된 시편의 코팅 두께를 SEM 사진을 통하여 확인하였다. (Fig. 6 참조)

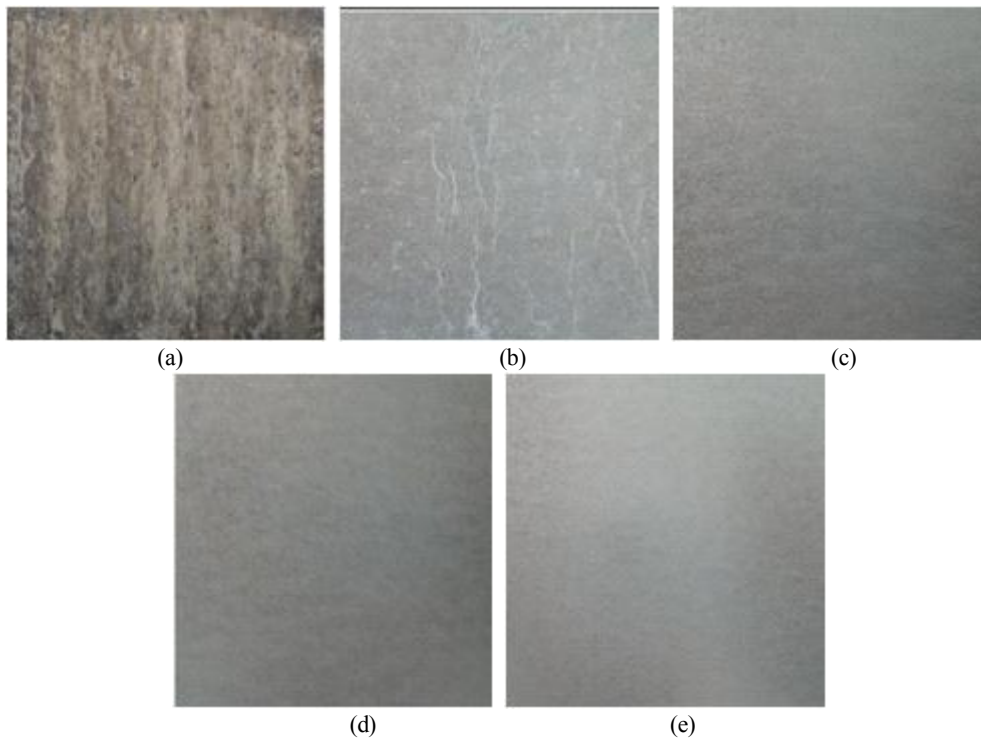
코팅 두께 관찰 결과, 유기물 첨가 함량이 높으면 높을수록 코팅막의 두께는 증가하며, 이는 PPG가 첨가됨에 따라 하이브리드 matrix의 부피가 증가하여 막의 두께가 증가하



**Fig. 6.** SEM images for the section of coating samples with PPG in TEOS/MTES sol ;(a) 0.1% PPG in TEOS/MTES, (b) 0.2% PPG in TEOS/MTES, (c) 0.5% PPG in TEOS/MTES, (d) 1.0% PPG in TEOS/MTES.

는 것으로 판단된다. 또한, 경화온도가 증가하면 할수록 코팅막의 두께가 얇아 지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 PPG가 첨가되므로써 하이브리드 matrix상에 공극이 크게 발생되며 이곳에 에탄올 및 수분등의 용제가 함침되어 있던 것이 경화 온도가 증가할수록 증발되므로써 코팅막의 밀도가 높아짐에 따라 막두께가 증가하는 것으로 판단된다. 경화온도가 400°C 이상이 되면 코팅막이 탄화될 것을 확인할 수 있는데, PPG의 Td값은 약 240°C 정도이므로, 실제적으로는 300°C의 경화조건에서 탄화되기 시작하였으나, 목시로 관찰 가능한 것은 400°C의 경화온도에서 확인할 수 있었다. 이러한 고찰로부터 추정되는 내식성 특성이 좋을 것으로 예상되는 경화 온도 범위는 약 150~200°C 사이일 것으로 추정하였다.

상기의 코팅 시편을 이용하여 SST 실험을 통해 각각의 내식 특성을 평가하였다. Fig. 7 및 8의 결과는 경화온도에 따른 PPG 함량별 하이브리드 sol의 내식특성 평가 결과이다. TEOS/MTES 단독의 경우는 SST 실험 24시간에 발청 비율이 5% 정도였으나, PPG를 첨가한 경우 전반적으로 내식성이 향상된 것으로 보인다. 150°C의 경화 조건에서는 PPG 함량이 낮을 경우 우수한 내식 특성을 보였으며, 경화온도가 200°C일 경우는 상대적으로 좋지 않은 내식 특성을 나타내었다. 300°C의 경화 조건에서는 PPG의 함량이 높을 수록 좋은 내식 특성을 나타내었다.



**Fig. 7.** Sample images of TEOS/MTES and PPG in TEOS/MTES sol after SST 72hrs; (a) blank, (b) TEOS/MTES, 300°C, (c) TEOS/MTES + 0.1wt% PPG, 150°C, (d) TEOS/MTES + 0.1wt% PPG, 200°C, (e) TEOS/MTES + 1.0wt%, 300°C.

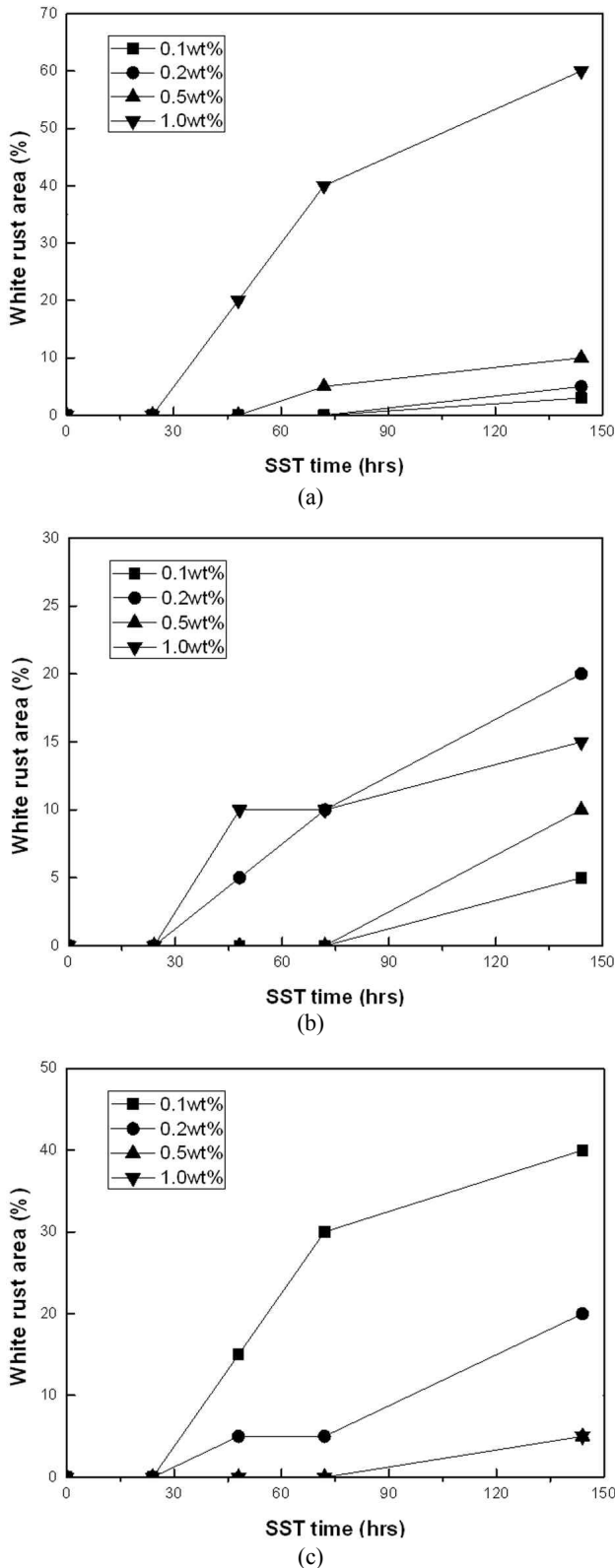


Fig. 8. Measurement of white rust areas according to curing temperature and PPG amounts in TEOS/MTES sol-gel coating on the galvalume substrate after SST ; (a) curing temperature : 150 °C, (b) curing temperature : 200 °C, (c) curing temperature : 300 °C.

코팅막 두께 결과와 비교해 보면, 경화온도가 낮을수록 코팅막의 두께가 두꺼워 내식 특성이 전반적으로 향상 된 것으로 보이며, 이때 PPG의 함량이 낮을수록 matrix 상의 공극에 존재하는 용제가 최소화 되어 내식 특성이 극대화 된 것으로 추정된다. 경화온도가 높으면, PPG 함량이 높을수록 코팅막 두께가 감소하며 충분한 경화 온도로 인해 공극에서의 용제가 휘발되고 내식특성이 극대화됨을 알 수 있었으며, 우려했던 PPG 탄화에 의한 내식성 저하는 관찰되지 않았다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 갈바륨 강판의 일시 방청성 및 기능성 향상을 위해 사용되는 기존 크로메이트 처리를 대체하는 친환경적인 유무기 하이브리드 코팅 용액을 제조하고 실제 철강사에 적용하기 위한 기초 물성을 평가하기 위해 코팅 두께, 경화 온도 및 내식성을 검토하였다.

본 연구에서 얻어진 주요 결과를 정리하면 아래와 같다.

- (1) 크로메이트 처리의 대체를 위한 유무기 하이브리드 코팅의 기본이 되는 무기물 소재는 다양한 종류의 용액을 제조하여 일차 흑변 억제 특성을 평가한 결과 TEOS/MTES의 복합 용액이 가장 우수한 것으로 판단되었다.
- (2) 무기물 용액의 코팅 후 경화 과정에서 발생하는 crack 이 내식성을 저하시키는 문제를 해결하기 위해 나노입자의 종류 및 농도를 달리하여 평가해본 결과 10nm 및 50nm 의 SiO<sub>2</sub> 2.5wt%를 첨가할 경우 가장 우수한 내식성을 확보할 수 있음을 확인하였다.
- (3) 갈바륨 도금강판에 적용 및 실제 상용화를 위한 기준인 SST 72시간 후 백청 발생 0%의 성능을 확보하기 위해 PPG를 중심으로 유기물을 혼합하여 유무기 하이브리드 용액을 제조하고 코팅 두께 및 경화온도별 물성을 평가한 결과 전반적으로 내식성이 무기물 단독의 용액 보다는 우수한 것을 확인하였으며, 코팅 두께를 고려해 볼 때 0.1%의 PPG를 혼합하고 경화온도는 200°C로 하는 조건이 가장 상용성이 뛰어나다고 판단된다.

이러한 결과를 토대로 갈바륨강판의 크로메이트 처리를 대체할 수 있는 용액으로 TEOS/MTES 기반의 용액에 나노입자 및 유기물인 PPG를 혼합하여 하이브리드화 한 용액을 제조할 수 있었다. 이는 기존 크로메이트 용액을 대체하는 친환경적인 방법으로 실제 공정에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 울산광역시와 교육과학기술부의 지방과학연구



단지 연구개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. M. S. Lee, and N. J. Jo, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 643 (2001).
2. S. Kwak, J. Shim, H. G. Yoon, and K. H. Lee, *Polymer Sci. Tech.*, **14**, 181 (2003).
3. J. D. Mackenzie, and E. P. Bescher, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 23 (2000).
4. G. Schottner, K. Rose, and U. Posset, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **27**, 719 (2003).
5. J. K. Park, J. C. Song, H. U. Kang, and S. H. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 735 (2002).
6. O. H. Park, Y. J. Park, Y. K. Choi, B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **16**, 235 (1999).
7. Y. J. Eo, D. J. Kim, B. S. Bae, K. C. Song and T. Y. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13**, 409 (1998).
8. D. H. Son, UV-curable organic-inorganic hybrid coating for flexible display substrate, *Korea University of Technology and Education* (2006).
9. D. W. Nam, Study on the preparation and characterization of organic-inorganic hybrids, *Korea University of Technology and Education* (2008).
10. T. M. Lopez, D. Avnir and M. Aegerter, Emerging fields in sol-gel science and technology, *Kluwer academic publishers*, p.96 (2003).
11. Ralph K. Iler., The chemistry of silica, *John Wiley & Sons, New York*, p.412 (1979).
12. F. Caruso., Colloids and Colloid assemblies, *Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA*, p.525 (2004).
13. Y. J. Eo, Fabrication and characteristics of silica-polymer nano hybrid materials by non-hydrolysis sol-gel, Ph. D. Thesis, *KAIST* (2005).
14. H. E. Bergna, W. O. Roberts, Colloidal silica fundamentals and applications, *CRC Press*. p.130 (2006).
15. A. C. Pierre, Introduction to sol-gel processing, *Kluwer academic publishers*, p.133 (1998).
16. D. Segal, Chemical synthesis of advanced ceramic materials, *Cambridge University Press*, p.34 (1989).
17. J. Bieleman., Additives for coatings, *Wiley-Vch*, New-York, p.75 (2000).
18. Y. C. Ke and P. Stroeve, Polymer-layered silicate and silica nanocomposites, *Elsevier B. V.*, p.39 (2005).
19. W. Que, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan and C. H. Kan, *Thin Solid Films*, **358**, 16 (2000).
20. Y. J. Ji, Y. J. Shin, Y. R. Shin, J. Y. Kim, Y. S. Yoon and J. S. Shin, *J. Adhesion Interface*, **7**, 234 (2006).
21. V. Palanivel, D. Zhu and W. J. van Ooji, *Pro. Organic Coat.*, **47**, 384 (2003).