

36개월간 국내 옥외폭로시험에 따른 아연도강의 표면외관 변화

김기태 · 김영식[†]

36729 경북 안동시 경동로 1375, 안동대학교 신소재공학부 청정에너지소재기술연구센터
(2018년 12월 11일 접수, 2018년 12월 21일 수정, 2018년 12월 21일 채택)

Surface Appearance of Galvanized Steel with Outdoor Exposure Testing in Korea for 36 Months

K. T. Kim and Y. S. Kim[†]

Research Center for Energy and Clean Technology, School of Materials Science and Engineering,
Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro, Andong, Gyeongbuk, 36729, Korea

(Received December 11, 2018; Revised December 21, 2018; Accepted December 21, 2018)

If galvanized steel is exposed to an outdoor environment, atmospheric corrosion will occur with time and red rust will form when the sacrificial protection capacity of zinc reaches its limit. With corrosion, the surface appearance of steel changes, and the properties of the exterior materials degrade. In this study, two kinds of galvanized steel, (GA and GI specimens) were subjected to an outdoor exposure test for 36 months in six regions of Korea. Chrominance (color, chroma, and brightness) and glossiness surface analyses were performed. The color change was not significant, regardless of the exposed area or the specimens tested. With increasing exposure times, the GA specimen became blackened by the formation of zinc oxide, and red coloration was increased by the formation of red rust. As the exposure time of GI specimen increased, the surface proceeded to blacken, but no red rust was formed and the color did not change significantly. Regardless of the outdoor exposure area or the specimen, longer exposure times led to lower glossiness, and this behavior appears to be influenced by the formation of zinc oxide.

Keywords: Galvanized steel, Outdoor exposure test, Atmospheric corrosion, Chrominance, Glossiness

1. 서론

옥외에 아연도강을 폭로하면 부식이 진행되며 아연의 보호능력이 한계에 이르면 붉은 녹이 발생된다. 즉, 부식의 진행에 의해서 금속 재료의 표면 외관이 변화하게 되어 외장재로서의 기능을 상실하게 된다. 이와 같이 금속재료가 옥외에서 사용되거나 노출되는 경우, 태양광선 및 온도, 습도, 강우, 결로, 대기오염가스 등의 자연환경으로 인한 노화현상이 일어나 내후성, 내식성 및 내구성이 저하되는데 이러한 금속재료의 특성변화를 측정하는 방법으로 가장 바람직한 방법은 실제 자연환경에서 행해지는 대기폭로시험이다 [1]. 대기폭로시험이란 수송기계 (자동차류, 철도, 타이어 등), 공공시설물 (교량, 도로편의시설 등), 금속제품, 섬유

제품, 고무제품, 전자재료, 안테나, 전선 등과 같이 옥외에서 사용하거나 설치되어 기후인자 (온도, 습도, 일사량, 눈, 비 등과 같은 자연조건)와 환경인자(Cl^- , CO , NO_x , SO_x , O_3)가 시간이 경과함에 따라 품질의 노화와 제품의 수명에 미치는 영향을 평가하는 내후성 시험이다. 이러한 대기폭로시험은 공업제품에 대한 소비자의 안전성과 신뢰성의 확보 뿐만 아니라 신재료, 신제품의 수명예측 및 기존 개발품의 품질향상을 위하여 필수적인 신뢰성 평가기술분야로 선진국에서는 오래 전부터 그 중요성이 인식되어 왔다 [1-4].

본 연구진은 상용 아연도강 2종 (GA(Galvannealed Steel) 및 GI (Galvanized Steel))에 대하여 옥외폭로시험을 실시하여 부식속도 결과를 보고한 바 있으며, 주요결론을 요약하면 다음과 같다 [1]; 1) 폭로 지역에 상관없이 폭로시간이 길어질수록 부식속도는 감소하는 경향을 보였으며, 폭로 초기에는 GA 시편의 부식속도가 GI 시편보다 컸으나 폭로시간이 길어질수록 GA시편과 GI 시편이 서로 유사한 부식

[†] Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

속도를 보이는 것으로 나타났다. 2) 폭로지역에 관계없이 폭로시간이 증가할수록 GA시편 표면에서 검출되는 Zn의 함량이 감소하며 Fe 및 O는 증가하는 경향을 보였다. 한편, GI시편의 경우 Zn의 함량은 감소하고 O는 증가하지만 Fe의 함량이 일정하게 나타나는 것으로 보아 GI 시편은 36개월 이상 옥외에 노출되어야 소지인 Fe가 드러날 것으로 추정된다. 3) 전원 및 해안지역에 폭로한 시편의 표면에 Simonkolleite, Zinc Hydroxysulfate, Zinc Carbonate, sodium chlorhydroxy sulfate 같은 부식생성물이 검출되었으며, 지역과 재질에 관계없이 ZnO 부식생성물이 폭로시간이 길어질수록 증가하는 경향으로 나타났다. 4) 지역별 환경인자에 따른 부식속도를 분석한 결과, GA시편은 부착염 농도가 증가함에 따라서 부식속도 또한 증가하는 경향을 보이며, GI 시편은 부착염과 상관없이 다른 경향을 보이는 것으로 나타났다. GA시편은 폭로시간이 증가함에 따라서 Zn 도금층이 파괴되어 소지인 Fe가 노출되어 부착염의 영향을 받는 반면 GI의 경우에는 폭로 36개월 이상에서도 Zn 도금층이 건전하여 부착염과의 상관성이 부족한 것으로 판단된다.

본 논문에서는 이상과 같은 옥외폭로시험을 행한 시편에 대하여 옥외폭로시험에 따른 색도 및 광택도의 변화에 미치는 폭로지역 및 폭로시간의 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 연구방법

2.1 옥외폭로시험

본 연구에 사용한 옥외폭로 시편은 GA (Galvannealed Steel) 시편은 합금화 용융아연도금 강판으로 소지금속인 철과 도금 금속인 아연 사이에 Fe-Zn 합금층을 이루고 있고, GI (Galvanized Steel) 시편은 Fe-Zn 합금층 없이 아연이 도금된 강판이다. 시편의 크기는 200 x 100 mm로 제작하였다. 옥외폭로 조건으로는 45°의 경사를 갖도록

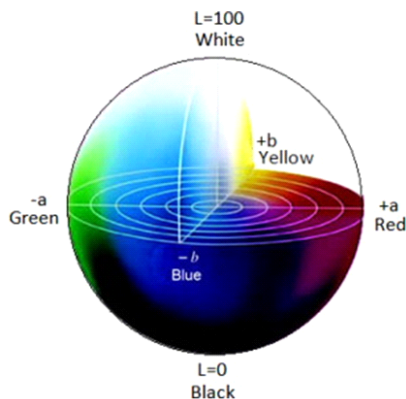


Fig. 1 CIELAB color chart [6]

설치하였으며 일조량이 항상 일정하고 통풍이 잘되며 풍향과 풍속의 제약을 받지 않는 평탄한 지반에 설치하였다. 옥외폭로 장소로는 해안, 도시 및 전원지역으로 안동, 서울, 광주, 목포, 부산, 강릉 총 6 지역에 설치하였다. 해안으로부터의 거리는 안동지역이 약 58.88 km, 서울지역이 약 39.42 km, 광주지역이 약 41.72 km 그리고 목포지역이 약 0.2 km, 부산지역이 0.15 km, 강릉지역이 1.2 km 이다.

2.2 색도 측정

아연도강의 색도를 측정하기 위해 색차측정기 (X-rite, SP64)를 이용하였다. 색도의 측정기준으로는 국제조명위원회 (Commission internationale de l'Éclairage: CIE)에서 정한 L*, a*, b* 값을 이용하였다 [5]. Fig. 1은 CIE에서 정한 L*, a*, b*의 구형 색 좌표로 L* 값은 밝기의 정도, a*와 b*는 색도좌표이다 [6]. L*값은 수치가 크게 됨에 따라 백색화, 작아질수록 흑색화가 되며 +a*는 적색화, -a*는 녹색화, +b*는 황색화, -b*는 청색화로 변화되는 경향을 의미한다. 색도 측정 방법으로는 폭로된 시편을 흐르는 물에서 연한 솔을 이용하여 세척한 후 시편의 중앙부위를 파인더에 위치 후 3회씩 반복 측정하여 그 평균값을 이용하여 L*, a*, b* 값을 얻었다.

또한 전체적인 색상변화의 양상을 확인하기 위해 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 값을 구하고, 아래의 수식을 이용하여 색차 값 ΔE^*_{ab} 를 구하였다 [7]. 전체적인 색상변화의 양상은 미국 국가표준국 (NBS: National Bureau of Standard Unit)의 규정에 의해 판정될 수 있다 [8].

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

2.3 광택도 측정

아연도강의 광택도를 측정하기 위해 광택계 (제조사: BYK Gardner, 모델명: Micro-TRI-glass)를 사용하여 측정하였다. 그리고 KS L 2405의 측정방법과 [9], 광택 표준 측정법 국제규격 ASTM D 523에 정의되어 있는 방법을 이용하여 측정하였다 [10]. 거울면 광택도는 Fig. 2의 장치도에 의해서 광원 S가 렌즈 L1을 거쳐 ϵ_1 의 벌림각으로 시료면에 입사하고, 거울면 반사 방향으로 반사하는 $\epsilon_2 = \epsilon_1$ 의 벌림각 빛다발을 렌즈 L2를 지나 검출기로 측정한다. 이 때, 사이각 δD 는 상의 조리개 δS 보다 커야 한다 [10]. 광원은 편광성이 없는 CIE 표준광원 C를 사용하고, 검출기는 CIE 표준 분광 시감 효율 CIE $V(\lambda)$ 와 등가인 분광 감응도를 갖는 것을 사용한다. 광택도 측정 전 흐르는 물에 연한 솔을 사용하여 표면에 묻은 이물질 및 부식생성물을 제거한 후 광택계를 이용하여 측정 하였다. 측정 각도는 60°로

Table 1. National Bureau of Standard (NBS) Unit [7]

ΔE^*_{ab}	Evaluation
0 ~ 0.5	trace
0.5 ~ 1.5	slight
1.5 ~ 3.0	noticeable
3.0 ~ 6.0	appreciable
6.0 ~ 12.0	much
above 12.0	very much

측정하고 측정방향은 L방향으로 5회씩 반복 측정한 후 평균값을 산출하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 3D 현미경을 통한 표면 외관의 변화

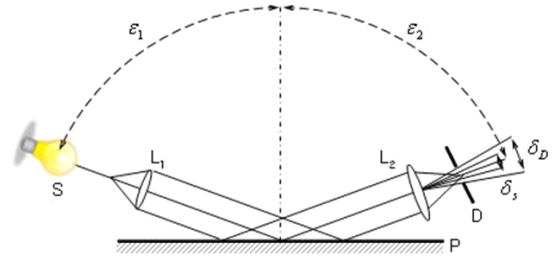


Fig. 2 Fundamentals of gloss measurement [9]

Fig. 3은 6개 지역에서 옥외폭로한 시편의 외관을 촬영하여 정리한 것이다. 즉, 폭로 시간에 따른 GA시편의 3D 표면형상으로서 각각 x500 배율로 시편의 중심 부위를 촬영하였다. 안동지역의 경우, 폭로 6개월까지는 외관 변화가 크지 않았으나, 폭로 12개월 이후부터 붉은 색으로 변화하였다. 강릉지역의 경우, 폭로시간 24개월 이후부터 변화하는 것

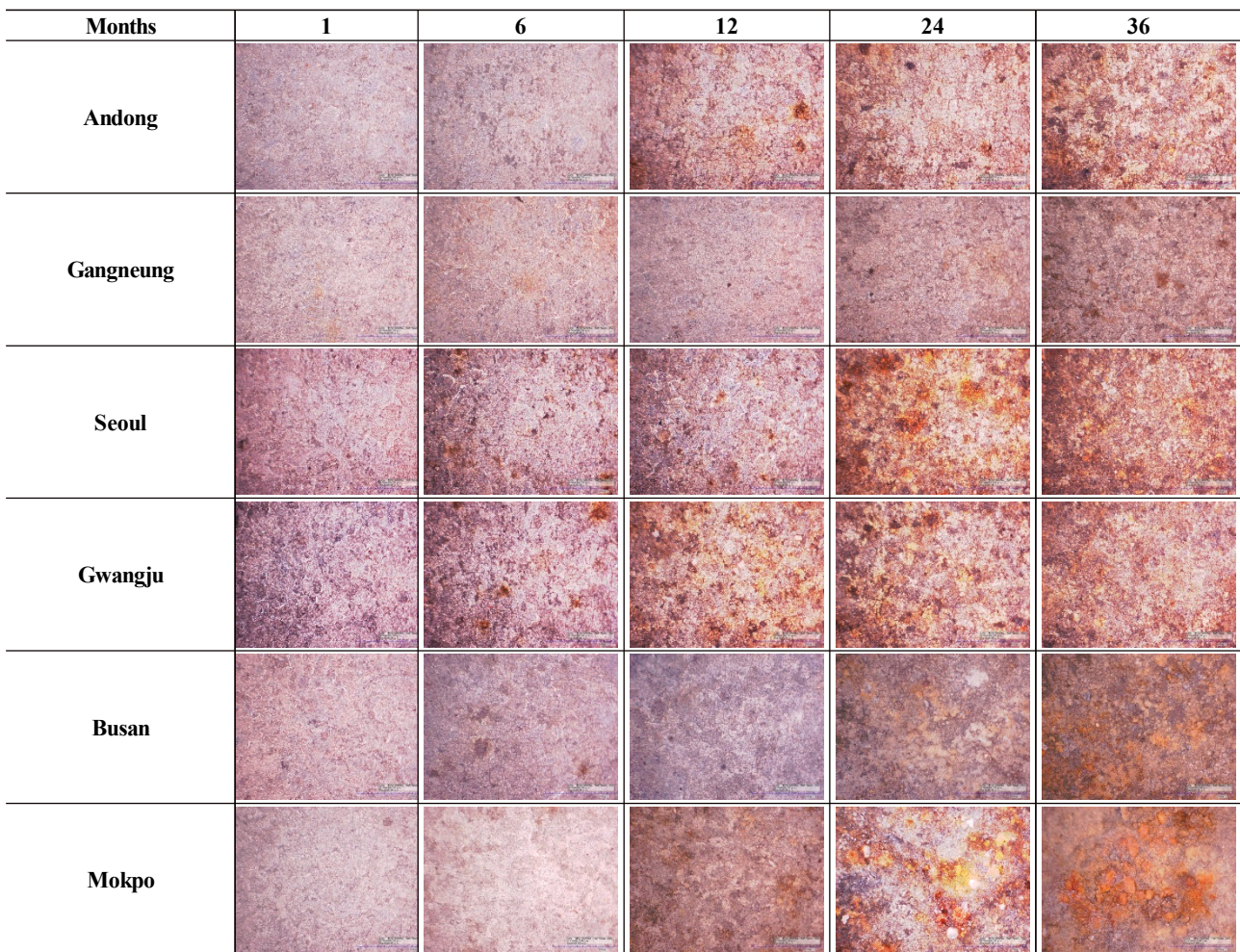


Fig. 3 Effect of outdoor exposure time on the appearance by 3D microscope of GA specimens exposed in 6 sites of Korea

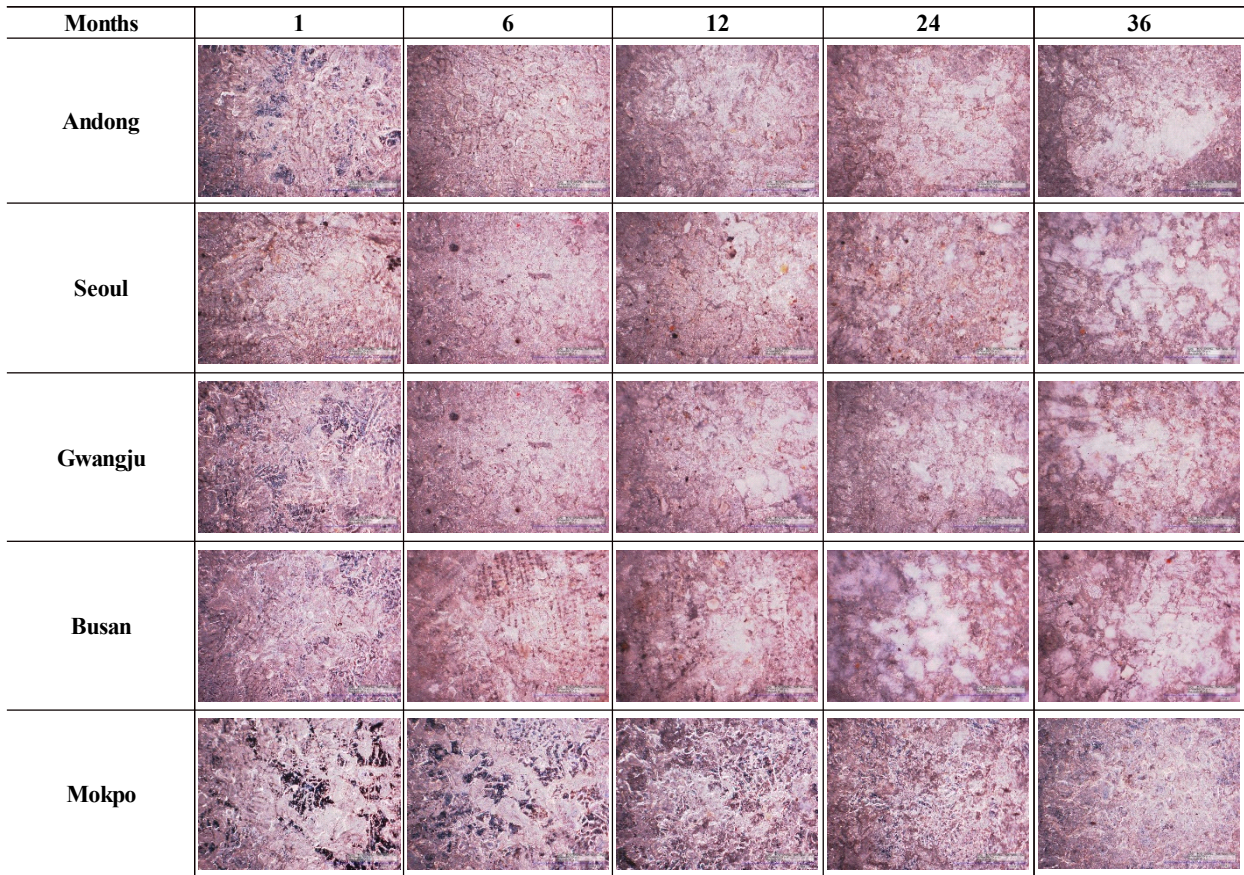


Fig. 4 Effect of outdoor exposure time on the appearance by 3D microscope of GI specimens exposed in 6 sites of Korea

을 확인할 수 있다. 서울지역과 광주지역의 경우, 폭로시간 6~12 개월까지는 표면이 어두워지는 경향을 보이다 그 후 붉은 녹이 나타나는 것으로 관찰되었다. 해안지역인 부산지역의 경우, 폭로 12개월까지는 표면이 어두워지는 경향을 보였으며, 폭로 24개월부터 붉은 녹이 생성되는 것을 확인하였다. 특히, 부산지역은 시편 모서리 부에서 심한 부식이 발생하였으며, 폭로 시간이 증가함에 따라 모서리 부에서 중심부로 부식이 촉진되는 경향을 나타냈다. Mokpo지역은 폭로 초기 큰 변화를 보이고 있지 않으나, 노출 12개월에서 표면이 어두워지는 형상을 보이며 노출 24개월 후부터 심하게 부식이 되는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 5개 지역에서의 폭로 시간에 따른 GI시편의 3D 표면 형상을 보여주고 있다. GI시편은 GA시편과는 다르게 아연이 부식되는 백청현상이 확연하게 나타났으며, 폭로 시간이 증가함에 따라서 부식되는 양도 증가하는 경향을 보였다. 각 지역별로 검토하면, 전원지역 및 도시지역의 경우, 폭로 24개월까지는 외관 변화가 크지 않으나, 폭로 36개월에서는 백청이 시편의 전체적으로 발생된 것을 확인할 수 있다. 해안지역인 부산지역의 경우, 전원지역 및 도시지역과 마찬가지로 폭로 시간이 증가함에 따라서 백청이 발생되

는 경향이 동일하게 나타났으나, Mokpo지역의 경우 백청의 발생보다는 표면 갈라짐 현상이 나타났다.

3D 영상현미경으로 표면 외관 변화 관찰결과를 요약하면, GA시편은 옥외폭로시간이 길어짐에 따라 지역에 관계 없이 적색 또는 황색으로 변화되는 형상이 관찰되었으나, GI시편은 백색화 및 표면 갈라짐이 나타나는 것으로 관찰되었다.

3.2 옥외폭로지역 및 폭로시간에 따른 색차의 변화

Fig. 5는 옥외폭로시간에 따른 GA 시편 및 GI시편의 색상 (Δa^*), 채도 (Δb^*), 명도 (ΔL^*)의 변화를 나타낸 그림으로서, Fig. 5a ~ c는 GA시편, Fig. 5a' ~ c'는 GI 시편에 대한 결과이다. 색상, 채도, 명도 분석은 Fig. 1의 CIE 색상을 참고하여 분석하였다.

Fig. 5a는 GA시편의 색상 (Δa^*)으로서 옥외폭로시간이 증가함에 따라 양의 값으로 증가하는 것으로 나타났는데 이는 GA시편의 표면색상이 적색화 된다는 의미이다. Fig. 4의 결과와 비교하였을 때, 붉은 녹에 의한 적색화가 진행된 것으로 판단된다. 한편 GA시편의 채도 (Δb^*)는 Fig. 5b에 나타냈으며, 색상과 마찬가지로 옥외폭로시간이 증가함에

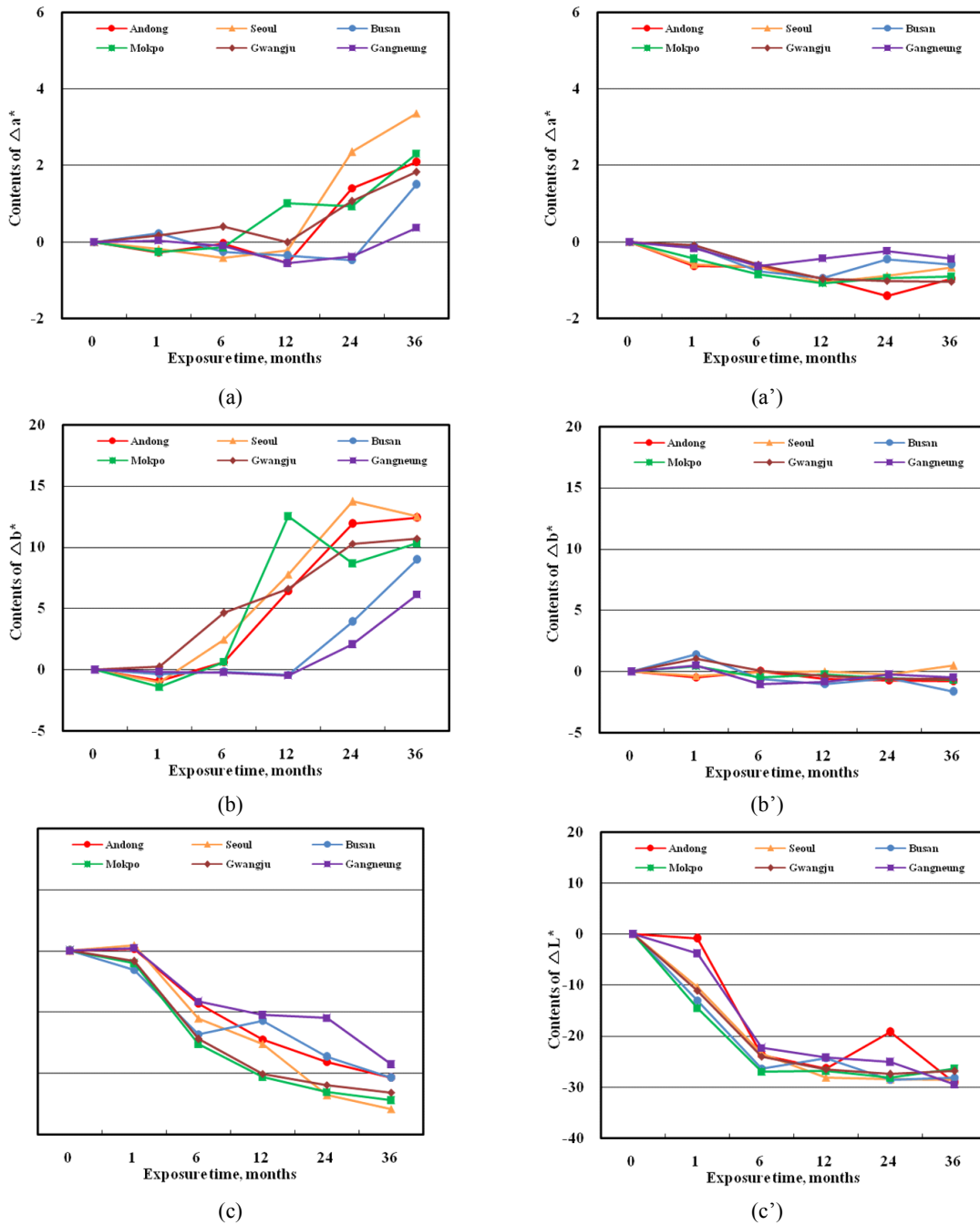


Fig. 5 Effect of outdoor exposure time on the chrominance of GA(a-c) and GI(a'-c') specimens exposed in 6 sites of Korea; (a,a') Δa^* , (b,b') Δb^* , (c,c') ΔL^*

따라서 양의 값으로 증가하는 것으로 나타났다. 채도가 양의 값으로 증가하는 것은 황색화를 의미하며, Fig. 4의 결과와 비교하였을 때 옥외폭로 12~24개월에서 황색화가 가장 많이 진행된 것으로 판단된다. 그리고 GA시편의 명도 ΔL^* 는 Fig. 5c에 나타냈으며 전체적으로 음의 값으로 감소하는 경향을 보인다. 이는 흑색화를 의미하며 붉은 녹 및 부식생성물의 생성에 의해 표면이 어두워진 것으로 판단된다.

한편, GI 시편의 경우 색상 (Fig. 5a')은 다소 그린화가 진행되었으며, 채도 (Fig. 5b')는 일정한 값을 유지하였고, 명도 (Fig. 5c')는 옥외폭로 6개월까지는 급격히 감소하다가 이후 일정한 값을 나타냈다. GI 시편은 K. T. Kim의 연구에서 언급했듯이 [1], 옥외폭로 36개월 이후에도 아연도금층이 존재하여 붉은 녹이 생성되지 않아 색상과, 채도의 변화는 크지 않은 것으로 판단된다.

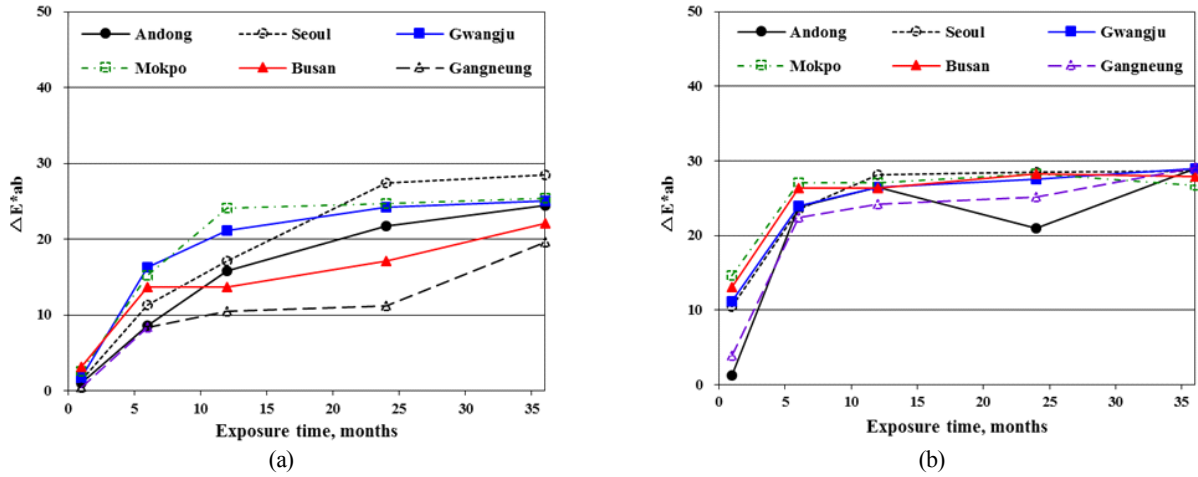


Fig. 6 Color difference of galvanized steels with outdoor exposure time; (a) GA, (b) GI

Fig. 6은 옥외폭로시간에 따른 강종별 색차 값 (ΔE^*_{ab}) 변화를 나타낸 것으로, Fig. 6a는 GA시편, Fig. 6b는 GI시편이다. 시편에 상관없이 옥외폭로시간이 증가함에 따라 색차 값은 모두 증가하는 경향을 보였으며 GA 시편은 12개월

이후, GI 시편은 6개월 이후 색차 값 변화가 작아짐을 알 수 있다.

옥외폭로시험 시간이 길어질수록 아연의 함량이 감소하는 현상은 부식에 의해서 아연산화물이 만들어지는 것을

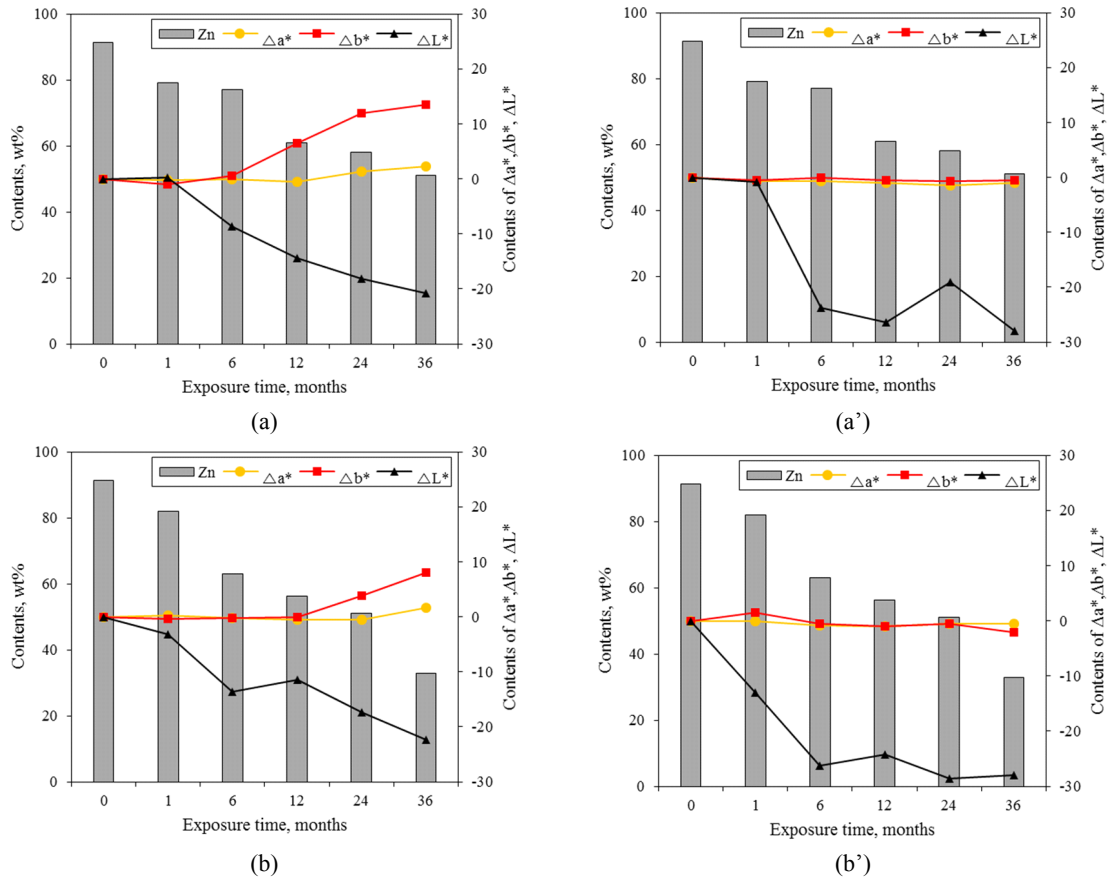


Fig. 7 Relationship between chrominance of GA(a, b) and GI(a', b') specimens and Zn content on the surface; (a, a') Andong, (b, b') Busan

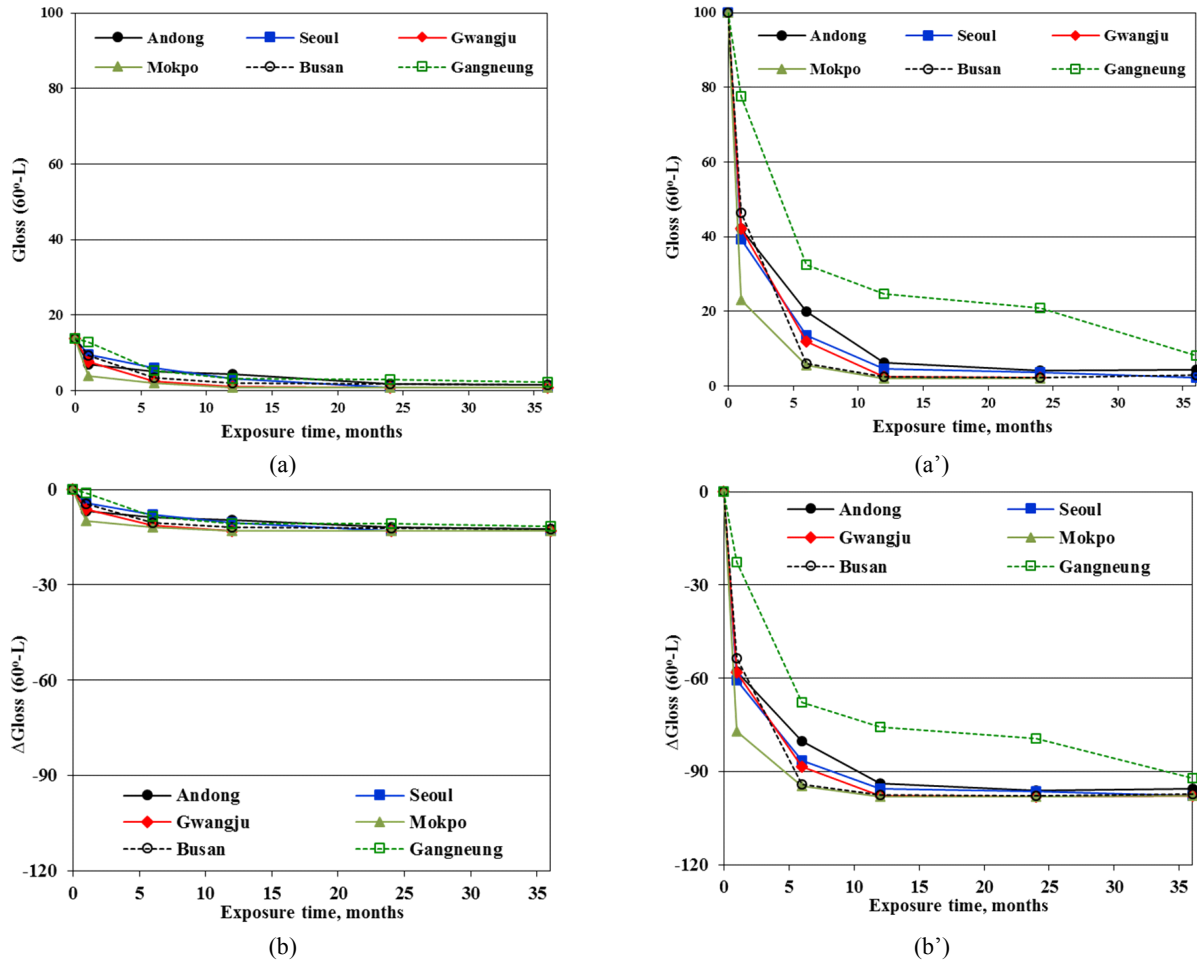


Fig. 8 Glossiness of GA (a, b) and GI (a', b') specimens with outdoor exposure time; (a, a') Gloss (60°-L), (b, b') ΔGloss (60°-L)

의미하며 이러한 부식의 심화현상이 색상, 채도 및 명도와 어떤 관계를 보이는가를 Fig. 7에 나타내었다. GA 시편의 경우, 옥외폭로지역에 관계없이 옥외폭로 시간에 따라 색상의 변화는 크지 않고, 채도가 황색화가 되며 명도는 흑색화가 되고 있다. 반면, GI 시편의 경우, 옥외폭로지역에 관계없이 옥외폭로에 따라서 색상과 채도의 변화가 거의 없으며, 명도만 흑색화가 되고 있다. 즉, GA 시편은 옥외폭로시험 시간이 길어질수록 아연산화물의 생성에 의해서 흑색화가 진행됨과 동시에 붉은 녹의 형성으로 황색화가 진행되나, GI 시편은 폭로시간이 길어질수록 아연산화물의 생성으로 흑색화가 진행되기는 하지만 붉은 녹이 생성되지 않으므로 색상의 변화가 크게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

색차 분석 결과를 요약하면 다음과 같다; GA시편은 옥외폭로시간이 증가함에 따라 적색화, 황색화, 흑색화가 진행되는 데 이는 붉은 녹 및 부식생성물에 의한 것으로 판단되며, 색차 값의 변화가 가장 작은 지역은 강릉지역이며, 서울, 광주, 목포 지역의 색차 값의 변화가 높은 수준으로 나타났다. 반면, GI 시편은 녹색화, 흑색화가 진행되는 것으로 나타

났는데, GI 시편의 표면에 아연 도금층이 존재하여 붉은 녹이 생성되지 않아 색상 및 채도의 변화는 크지 않은 것으로 판단되며, 폭로 초기에는 강릉지역과 안동지역에서 낮은 수준을 보였으나, 옥외폭로시간이 증가함에 따라서 일정한 값을 나타내었다.

3.3 옥외폭로지역 및 폭로시간에 따른 광택도의 변화

Fig. 8은 옥외폭로시간에 따른 GA 시편 (Fig. 8a, b) 및 GI시편 (Fig. 8a', b')의 광택도 및 광택도차를 나타내고 있으며 Fig. 8a, a'는 광택도 (Gloss), Fig. 8b, b'는 광택도차 (ΔGloss)이다. 옥외폭로시험 전 GA시편의 경우, 시편의 광택도가 기본적으로 낮은 값을 보이고 있는 반면에 옥외폭로시험 전 GI 시편의 경우, 시편의 광택도가 매우 높은 값을 보이고 있다. 옥외폭로시험 시간이 증가할수록, GA 시편의 광택도는 크게 변화하지 않는 반면에, GI 시편의 광택도는 급격히 감소함을 알 수 있는데 12개월 옥외폭로 후에는 대부분 지역에서의 광택도가 유사한 값을 보이고 있으며, 강릉지역을 제외한 모든 지역에서 지역간 차이가 크지 않음을

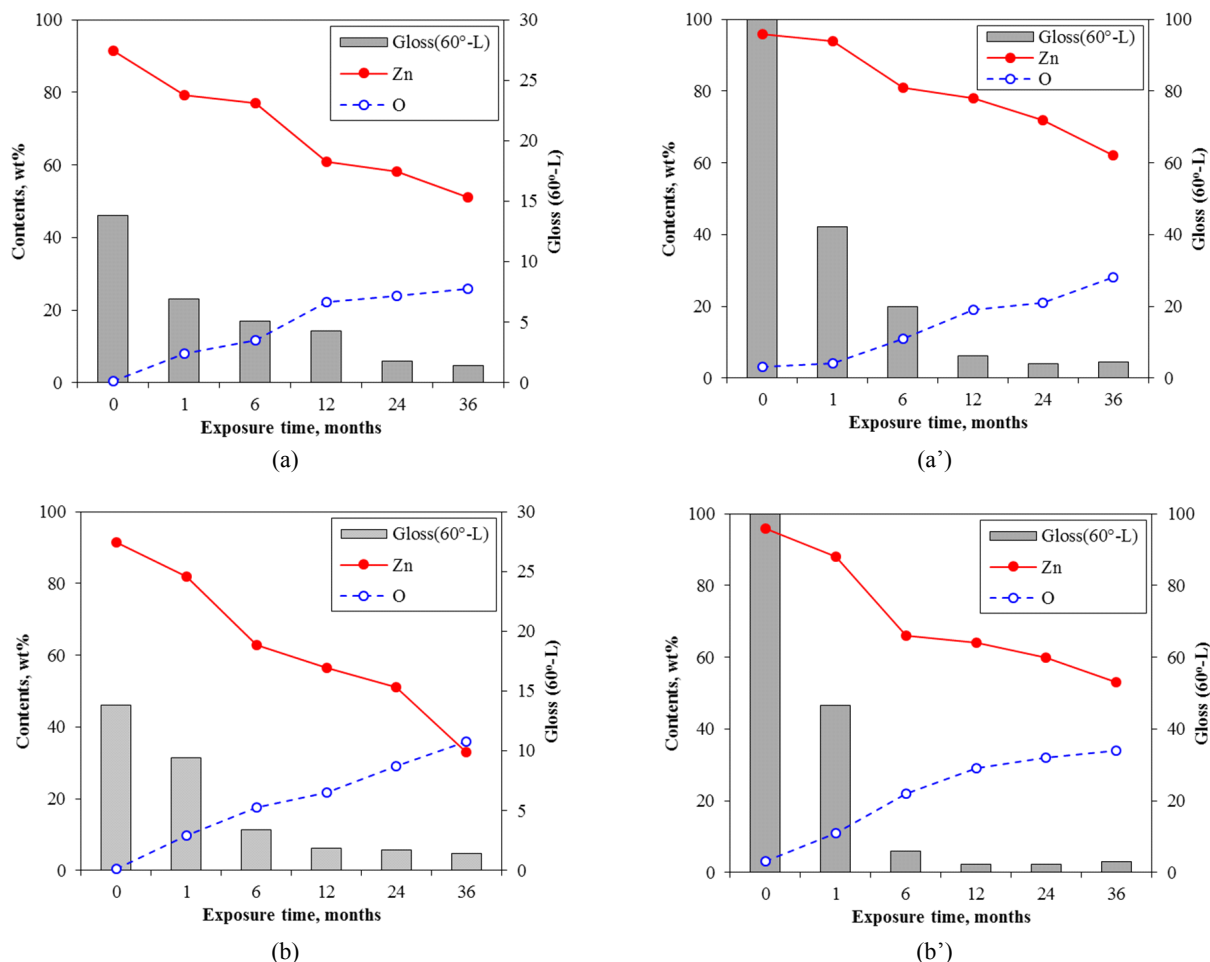


Fig. 9 Relationship between the glossiness of GA(a, b) and GI(a' b') specimens and the composition on the surface; (a, a') Andong, (b, b') Busan

알 수 있다. 광택도차를 보면 이러한 경향을 뚜렷하게 확인할 수 있는데, GA 시편의 경우는 옥외폭로시험시간이 길어 지더라도 또한 지역에 관계없이 광택도차가 크지 않다. 반면, GI 시편의 경우, 옥외폭로 초기에 광택도차가 매우 크게 감소함을 알 수 있으나 12개월 폭로 후에는 서로 유사한 값을 보이고 있다.

Fig. 9는 안동지역과 부산지역에 옥외폭로한 GA 시편 (Fig. 9a, b)과 GI 시편(Fig. 9a, b)의 표면 성분 중 아연과 산소의 함량변화와 광택도의 상관관계를 보여주고 있다. 옥외폭로지역 및 시편에 관계없이, 옥외폭로시험 시간이 길어 질수록 아연의 함량은 감소하고 산소의 함량은 증가하는데 이는 부식에 의해서 아연산화물이 생성됨을 의미하며, 아연산화물의 증가에 따라서 광택도가 감소하고 있어 광택도의 변화에 부식에 의한 아연산화물의 생성 여부가 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 GA 시편의 경우는 유사한 아연함량을 보이는 GI 시편과 달리 광택도가 매우 작게

나타나고 있는데, 이는 광택도가 아연의 함량 외에도 시편 중 철의 함량에도 영향을 받음을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 국내의 6개 지역에서 GA 시편 및 GI 시편을 36개월동안 옥외폭로시험을 행하고 표면의 외관에 대하여 색차 및 광택도 분석을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 색차 분석결과, GA 시편의 경우, 옥외폭로지역에 관계없이 옥외폭로 시간에 따라서 색상의 변화는 크지 않고, 채도가 황색화가 되며 명도는 흑색화가 되고 있다. 반면, GI 시편의 경우, 색상과 채도의 변화가 거의 없으며, 명도만 흑색화가 되고 있다. 즉, GA 시편은 옥외폭로시험 시간이 길어질수록 아연산화물의 생성에 의해서 흑색화가 진행되고 동시에 붉은 녹의 형성으로 황색화가 진행되나, GI 시편

은 폭로시간이 길어질수록 아연산화물의 형성으로 흑색화가 진행되기는 하지만 붉은 녹이 생성되지 않으므로 색상의 변화가 크게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

2) 옥외폭로지역 및 시편에 관계없이 옥외폭로시험 시간이 길어질수록 아연산화물의 증가에 따라서 광택도가 감소하고 있어 광택도의 변화에 아연산화물의 생성 여부가 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 GA 시편의 경우는 유사한 아연함량을 보이는 GI 시편과 달리 광택도가 매우 작게 나타나고 있는데, 이는 광택도가 아연의 함량 외에도 시편 중 철의 함량에도 영향을 받음을 의미한다.

감사의 글

This work was supported by a grant from the 2017-18 Research funds of Andong National University.

References

1. K. T. Kim and Y. S. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **17**, 231 (2018).
2. E. Y. Cho, G. B. Gwon, D. H. Cho and J. Y. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **12**, 209 (2013).
3. R. Vera, E. Cruz, M. Bagnara, R. Araya, and R. Henriquez, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, 898 (2018).
4. W. Wu, X. Cheng, H. Hou, B. Liu, and X. Li, *Appl. Sur. Sci.*, **436**, 80 (2018).
5. ISO 11664-4, Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space, ISO, Geneva, Switzerland (2008).
6. S. Sharifzadeh, L. H. Clemmensen, C. Borggaard, S. Støier, and B. K. Ersbøll, *Eng., Appl. Art. Intel.*, **27**, 211 (2014).
7. ISO 11664-6, Colorimetry - Part 6: CIEDE2000 Colour-difference formula, ISO, Geneva, Switzerland (2013).
8. Nimeroff I. Colorimetry. National Bureau Standard Monograph (1968).
9. KS L 2405, Method of Measurement for Specular Glossiness, KS (2011).
10. ASTM D 523, Standard Test Method for Specular Gloss, ASTM (1995).