

인산 및 콜로이드실리카 첨가에 의한 도포형 크로메이트 피막의 물성향상

이 윤 주 · 민 광 태 · 이 석 규 · 최 영 민 · 박 정 렬

포항종합제철(주) 기술연구소 광양연구팀

Improvements of the performance of coating type chromate film by the addition of Phosphate and Colloidal Silica

Yun-Ju Rhee, Kwang-Tae Min, Seok-Kyu Lee, Young-Min Choy, and Jeong-Real Park

Kwangyang Research Team POSCO Technical Research Laboratories 699 Kumho-dong, Dongkwangyang, 544-090

A minispangled galvanized sheet steel was chromated by a coating type solution containing 30g/l CrO_3 , phosphoric acid and colloidal silica.

Its properties were evaluated as a function of the additives. Amounts of Cr, P & Si in the coating were proportional to the amounts of CrO_3 , H_3PO_4 and colloidal silica, respectively, in the present concentration range. P and Cr were enriched on the outer layer and the bottom of coating, respectively, and most of Si appeared in the middle layer of the coating. Yellow color of the chromate coating decreased effectively by the addition of phosphoric acid rather than colloidal silica. Corrosion resistance in salt spray test increased with increasing amounts of the additives in the solution. The anodic polarization resistance and the oxygen reduction overpotential increased with increasing amounts of the additives in the solution.

1. 서 론

날로 그 수요 및 용도가 확대되고 있는 아연 도금강판에는 일시방청용 혹은 도장하지 처리로서 도포형 크로메이트 용액에 의한 크로메이트 처리가 실시되고 있다. 따라서 아연도금강판의 표면물성은 이 크로메이트 처리 피막에 의해 크게 영향을 받으며 크로메이트 처리 피막의 물성은 그 용액의 조성에 의해 결정된다. 기존의 반응형(reaction type) 크로메이트는 용액중 황산, 질산, 불화물이온들을 첨가하여 아연층과의 화학반응을 일으켜 피막을 형성한다.¹⁾ 그러나 반

응형의 경우 안정된 육관리가 어렵고 다량의 증금속을 함유한 폐수가 발생하는 환경문제가 있다. 그래서 최근에는 아연도금층에 형성되는 피막 성분을 용액으로 조성하여 아연도금강판에 roll coater나 air knife로 도포하는 도포형(coating type) 크로메이트가 아연도금강판용 크로메이트 처리의 주류를 이루고 있다.²⁾ 도포형 크로메이트 용액에는 자기수복효과(self-healing effect)를 갖는 Cr^{6+} 화합물과 장벽효과(barrier effect)의 Cr^{3+} 화합물의 적정 비율을 맞추기 위한 알콜계의 유기물질과 표면외관, 내식성등의 표면물성향상을 위한 인산 및 콜로이드 실리카가

첨가된다.

Nakazawa³⁾등은 전기아연도금강에 미치는 인산 및 콜로이달 실리카의 첨가효과에 의한 그물성변화를 연구하였다. 그러나 용융아연도금강관에 대해서는 연구가 없는 실정이다. 이에 본 연구는 용융아연도금강관에 인산 및 콜로이달 실리카가 첨가된 용액을 도포하여 전기화학적 수법등을 이용 그 물성변화를 알아보았다.

2. 실험방법

2.1 용액 제조

본 실험에 사용한 시료는 1급 시약 CrO₃로 증류수에 용해하여 CrO₃ 30g/l의 기본 크로메이트 용액을 제조한 후 에틸렌 글리콜을 이용하여 환원비 45%로 하고 인산 및 콜로이달 실리카의 첨가량을 변화시켰다. 본 연구에서 사용한 용액의 조성은 Table. 1과 같다.

Table 1. Composition of chromate solution and films formed

Code	H ₃ PO ₄	Si/Cr*	Si/P**	Cr***	P***
G	10ml/L	0	0	18.48	8.06
		1.5	1.53	19.63	7.55
		1	3.06	18.08	7.35
		1.5	4.60	18.73	7.93
		2	6.13	21.60	8.42
H	20ml/L	0	0	22.77	10.80
		0.5	0.44	20.86	9.66
		1	1.53	19.79	11.17
		1.5	2.30	20.82	10.63
		2	3.06	20.29	11.73
I	30ml/L	0	0	20.06	15.45
		0.5	0.51	18.96	16.28
		1	1.02	22.42	17.22
		1.5	1.53	18.41	15.70
		2	2.04	25.02	17.94

* Ratio : Weight ratio of Colloidal silica/CrO₃ in solution

** Ratio : Weight ratio of Colloidal silica/Phosphoric Acid

*** Coating weight(mg/m²)

2.2 시편제조

본 실험에서 사용한 시료는 POSCO에서 생산한 도금육 조성 0.14%Al-0.008%Pb-Zn의 minimized spangle의 용융아연도금강관(이하 SM)으로 관두께 1.0mm, 도금부착량은 편면당 120g/m₂이었다. 크로메이트 처리는 75X150(mm)의 크기로 절단한 시편을 초음파 탈지후 Table 1의 크로메이트 용액에 2초간 침적한 후 roll squeezing으로 Cr부착량을 조절하였다. Photo. 1은 squeezing roll simulator로 롤의 재질은 경도 60 Shoremeter의 Hypalon이며 roll의 회전 속도는 50 mpm으로 하고 Roll gap은 -1mm로 고정하였다.

2.3 처리재의 평가

2.3.1 표면외관

크로메이트처리된 강관의 표면색상 평가는 CIE의 L*(Lightness), a*(+ : 赤, - : 綠), b*(+ : 黃, - : 靑) color space계를 사용하였고³⁾ Color & color difference meter(SUGA社, Model : MSC-

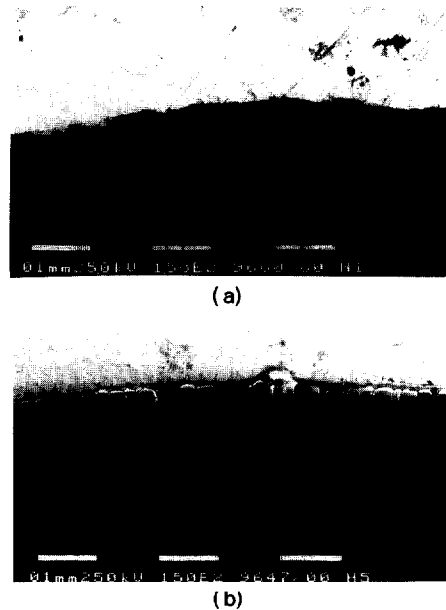


Photo. 1 SEM micrographs of sheet with chromate treatment a) H₃PO₄=20ml/L, SiO₂=0, b) H₃PO₄=2ml/L, SiO₂=60g/L

IS-2B)를 이용하였다

2.3.2 크롬부착량

크롬부착량은 XRF(Rigaku,3070)에서 50mV, 50mA의 조건으로 측정하였다. 한편 피막의 용출성을 평가하기 위하여 크로메이트 부착량을 측정한 시편을 boiling water에 30분간 침지후 다시 크로메이트 부착량을 측정하여 그 용출량을 결정하였다.

2.3.3 내식성 평가

내식성 평가는 JIS Z 2371에 의거하여 염수분무시험기(SST: SUGA社,ISO-3C-Y)에서 35°C, 5% NaCl의조건에서 행하였으며 24시간마다 시편을 관찰하여 백청 발생 개시 시간과 발청면적을 조사하였다.

2.3.4 전기화학적 분석

크로메이트 처리된 시편을 상온의 5% NaCl용액에서 50mV/min의 조건으로 분극곡선을 측정하였다.

2.3.4 피막관찰

크로메이트 처리된 강판을 SEM으로 관찰하여 피막의 형상을 관찰하고 GDLS(Glow discharge lamp spectrometer)를 이용하여 피막의 구조를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 피막부착량 및 그 구성

실험용액을 도포한 처리재의 원소별 부착량을 XRF로 측정하여 Table 1에 나타내었다. 크롬부착량은 15개의 용액조건에서 20.4mg/m²였으며 표준편차가 ±1.9로 시편간에 큰 차이가 없었다. 본 실험에 사용한 2종 첨가제가 공동첨가될 경우 Cr부착량은 주로 크롬산농도에 의해 결정되는 것으로 생각된다.

한편 P의 경우 첨가량에 따라 부착량이 직선적으로 증가하였다.(Fig.1)

Table 1을 보면 동일 첨가량에서는 거의 비슷한 부착량을 보이므로 타원소의 영향 없이 용액

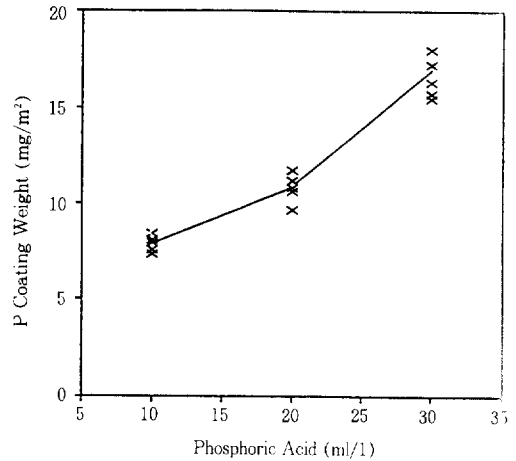


Fig. 1. Relation P coating weight in film and the concentration of H₃PO₄ in chromate solution

내 첨가된 인산은 피막을 형성함을 알수있다. 피막내 상대적 강도비의 분포를 GDLS로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. P는 주로 극표층에서 높은 강도를 보이므로서 표층에 존재함을 알 수 있으며 첨가량 증가에 따라 표면부착량 농화는 심화된다. 한편 용액내 colloidal silica의 첨가량이 일정하고 인산의 첨가량이 증가하여 첨가량비 Si/P가 3.06이 이상이 되면 표층에 Si가 우선적으로 분포하였다. 따라서 표층에서의 우선적인 원소의 분포는 P, Si의 첨가량보다는 그 첨가비에 좌우됨을 알 수 있었으며 이는 仲澤⁴⁾ 등의 연구와 유사한 결과였다.

한편 P는 도금층방향으로 갈수록 그 강도비가 감소하였으나 Si와 Cr은 반원형태로 분포하며 Si의 반원이 표층부쪽에 분포하여 Si가 Cr을 sealing하는 것으로 판단된다.

3.2 표면외관

각처리재의 표면외관을 b*로 측정하였다.(Fig. 3) b*는 Si와 인산의 증가에 의하여 (-)방향, 즉 green의 색상이 강해져 강판이 크롬의 오염에 의하여 황색으로 변하는 황변발생의 위험이 적은 표면외관의 확보가 가능함을 나타내었다.

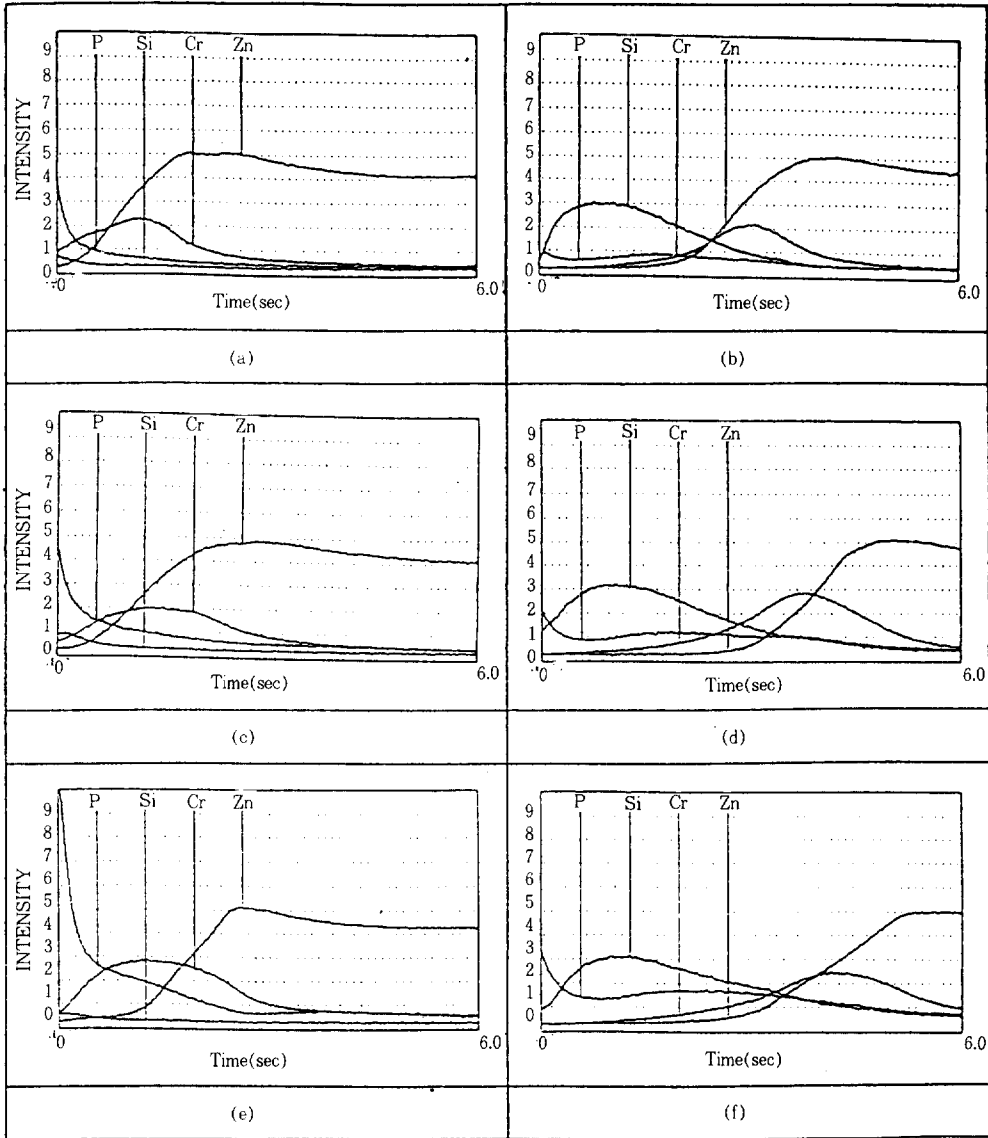


Fig. 2. Results of GDLs depth analysis for films treated in solution containing :

- a) Silica/Phosphoric acid=0, $H_3PO_4=10ml/1$
- b) Silica/Phosphoric acid=3.06, $H_3PO_4=10ml/1$
- c) Silica/Phosphoric acid=0, $H_3PO_4=20ml/1$
- d) Silica/Phosphoric acid=1.53, $H_3PO_4=22ml/1$
- e) Silica/Phosphoric acid=0, $H_3PO_4=30ml/1$
- f) Silica/Phosphoric acid=1.02, $H_3PO_4=30ml/1$

특히 황색외관의 감소는 Si보다 인산의 첨가가 더욱 효과적이었다.

이는 仲澤³⁾등의결과와 동일한 것으로 인산첨가에 의해 피막내 3가 크롬인 $CrPO_4$ 의 분율이

증가하는 것과 GDLs결과에서 확인한 것과 같이 피막 표층에 형성되는 실리카의 sealing에 의하여 크로메이트가 희석되는 효과, 즉 인산의 화학적 효과와 silica의 물리적 효과에 기인한

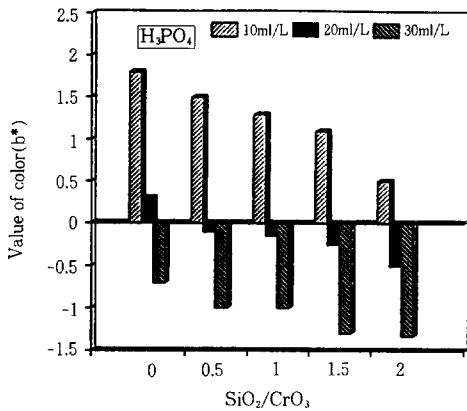


Fig. 3. Changes of surface appearance with addition of colloidal silica and H₃PO₄ in the chromate solution

것으로 판단된다. Photo. 1는 크로메이트 처리 강판의 전자현미경 관찰 사진이다. (a)는 silica 첨가없이 인산만 첨가된 용액에서 처리된 것으로 처리부는 검게 반응에 의하여 변화되어 있다. (흰 부분 무처리부) 반면 인산과 silica가 공동으로 첨가된 용액에 의한 처리재의 경우 silica에 의한 피복의 변화가 관찰된다. 표면에 미세 crack이 관찰되고 (a)에 비하여 처리부가 밝게 보인다. SEM관찰에 의해서도 인산은 반응에 의한 화학적 도포, silica는 물리적인 도포임을 알 수 있었다.

3.3 내식성

염수분무시험시간 96시간에서 처리용액의 종류에 따른 백청발생면적율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 인산과 콜로이드 실리카의 첨가량이 증가할수록 내식성이 향상하였다. 이는 본 실험 결과에서 크롬부착량이 거의 비슷하였으므로 피막내의 P와 Si부착량 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 염수분무시험 120시간 실시후 처리재 표면에 남아있는 Cr, P의 양을 XRF로 분석하여 시험전후의 비를 Fig. 5에 나타내었다. 상기 실험에서 인산첨가량 증가에 따라 피막내 잔류하는 Cr과 P의 양이 증가하였으며 Si첨가량

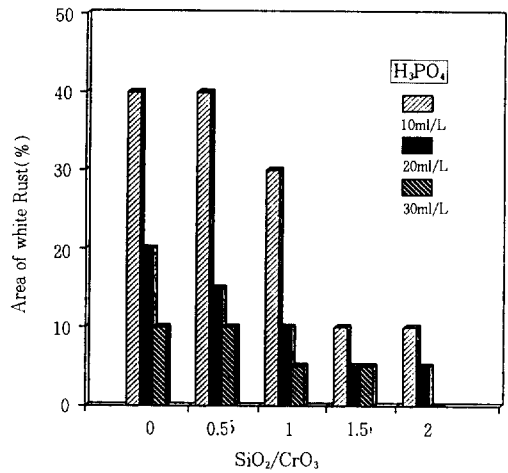


Fig. 4. Changes of corrosion resistance in salt spray test (96Hours) with addition of colloidal silica and H₃PO₄ in the chromate solution

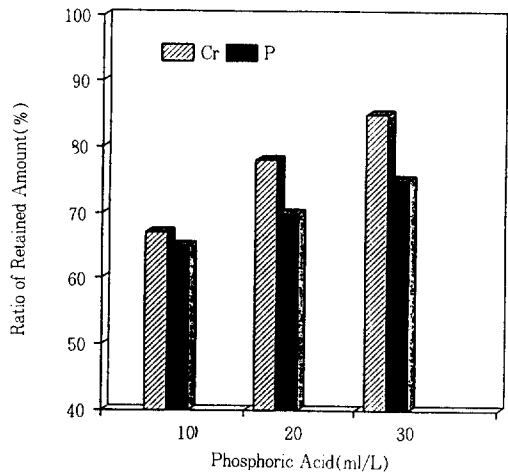


Fig. 5. Ratios of retained amounts of Cr and P in the after 120Hours in SST.

과는 무관하였다. 이것은 피막내 CrPO₄의 형성으로 피막내 수용성인 Cr 6가의 분율감소를 의미하며 silica는 단순히 피막내 방식기구 물리적 장벽에 의한 것으로 SST시험시 피막에서 이탈하였기 때문이다.

첨가제에 의한 처리재의 전기화학적 특성을

알아보기 위하여 인산이 30ml/l 첨가시 silica의 첨가량을 변화시키며 5% NaCl에서 분극곡선을 측정하였으며 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 양극반응은 아연의 용해반응이며 음극반응은 용존산소의 환원반응의 확산속(1/2 O₂ + H₂O + 2e⁻ → 2OH⁻)에 의하여 지배된다.

실리카의 첨가없이 인산이 다량 함유된 크로메이트 용액으로 처리된 시편은 전술한 바와 같이 Cr과 P를 포함한 화합물로 피막이 되어 크로메이트 처리가 안된 아연도금층과는 다른 분극거동을 보여준다.⁵⁾

즉 양극반응은 피막자체의 용해반응으로 아연의 용출속도보다 느리며 피막용해후 -1020mV 이상에서 다시 아연의 용출이 시작된다. 음극반응으로는 용존산소의 과전압이 높아 활성화 분극현상이 지배적이다. 실리카가 첨가될 경우 물리적인 sealing을 통하여 피막의 용해반응은 억제되고 음극반응인 용존산소의 환원 과전압은 증가한다. 결과적으로 부식전위는 더욱 감소하여 -1150mV범위로 되고 부식전류는 0.3 μA/cm² 범위로 감소하여 아연도금층의 내식성은 향상된다. 이는 Fig. 4에 나타낸 실리카 첨가에 따른 SST시험시 내식성 향상과 동일한 경향을 보이는 것이다. 한편 실리카 첨가량이 일정할 경우

인산 첨가량 변화에 따른 분극곡선도 측정하였으나 SST에서의 내식성 증가와 같은 뚜렷한 변화를 보이지 않는다.

4. 결 론

인산과 콜로이드 실리카의 첨가량을 변화시켜 조제한 도포형 크로메이트 용액을 용융아연도금강판에 처리한 후 물성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 처리재의 Cr부착량은 용액중의 인산과 실리카 첨가량에 상관없이 용액중 CrO₃ 농도에 의해 결정된다.
2. 처리재의 P 및 Si 부착량은 인산 및 실리카 첨가량 증가에 의해 증가하며, P는 주로 피막의 극표층, Si는 피막중앙부에 농화되며 Cr은 Zn도금층에 분포한다.
3. 처리재 피막의 황색외관은 두 성분에 의하여 감소하며 실리카보다 인산의 첨가가 황색감소에 효과적이다.
4. 처리용액의 인산 및 실리카 첨가량의 증가에 의하여 처리재 SST시 내식성은 증가하였다.
5. 인산 및 실리카 첨가에 의하여 처리된 피막은 동분극곡선 실험 결과 아연보다 부식 전위가 낮고 음극분극시 산소환원과전압이 높으며 낮은 부식속도를 보여 아연도금층을 보호함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. 박 찬 섭, 연구기보, 4(2), P. 107 (1990).
2. 鹽田俊明, '表面處理技術の進歩と今後の動向', P. 69, 日本鐵鋼協會, 東京 (1991).
3. 仲澤眞人, 米野實, '鐵과 鋼', 77(1), P. 115 (1991).
4. N. Nakazawa, 'Galvatech 89', P. 238, ISIJ, Tokyo (1989).
5. 武津博文, 出口武典, '日新製鋼技報' NO. 58, P. 74 (1988).

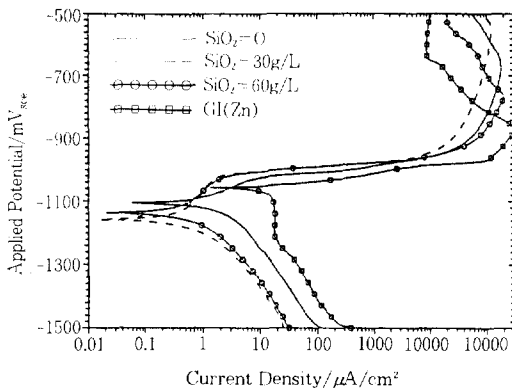


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of specimens treated in the chromate solution containing 30ml/l H₃PO₄ and colloidal silica (0, 30, 60g/l)