

합금화용융아연도금강판의 내식성에 미치는 크로메이트처리의 영향

이 윤 주 · 김 영 근

포항종합제철주식회사 기술연구소 광양압연연구팀

Effect of Chromate Treatment on Corrosion Resistance of Galvannealed Steel Sheets

Yun-Ju Rhee, Young-Geun Kim

Kwangyang Rolling Products Research Team, Technical Research Laboratories,

Pohang Iron and Steel Company, 699 Kumho-Dong,

Kwangyang-city, Cheonnam, 544-090, Korea

The corrosion behavior of galvannealed steel sheets(GA) and the effects of chromate treatment on GA were investigated. The $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ is formed at the initial stage of corrosion test and then ZnO is formed after 5 hours test. The corrosion resistance of GA is increased with chromate treatment. It is more affected by the composition and the types than the coating weight of chromate solution. However, the surface appearance is more affected by the coating weight rather than the types of chromate solution.

1. 서 론

합금화용융아연도금강판(Galvannealed steel, 이하 GA라함)은 용융아연도금강판(Galvanized Steel, 이하 GI라함)의 아연도금층을 확산열처리하여 Fe-Zn합금으로 만든 것으로 합금화시 체적변화로 인하여 도금층에 미세 균열을 형성하며 거칠고 기공이 많은 표면을 가진다. 그러나 도장하지로서 우수한 밀착성을 보이고 도금표면에서 소지철까지 연결된 미세균열은 스폿용접시 전류의 shutting을 억제하기 때문에 GI에 비하여 저전류에서 용접이 가능하고 전극의 수명도 연장되는 우수한 용접성을 보이므로 가전제품

및 자동차용 강판으로 많이 사용되고 있다. 내식성은 GI에 비하여 온화한 기후조건에서는 약간 열화하나 해안지대 및 공업지대에서는 오히려 우수하며 희생방식력도 보유하고 있어 도장 처리한 경우 도장면이 파괴되거나 scratch가 발생하여도 강판의 부식을 억제하는 기능이 있다.¹⁾ 자동차의 경우 제철소에서 도유처리를 실시하면 자동차사가 탈지 및 인산염처리한 후 전착도장하므로 GA제의 내식성에 대한 연구는 주로 도장처리후의 평가에 대한 것이 대부분이다. 그러나 前田²⁾의 연구에 의하면 GA는 GI와 달리 도금층이 Zn-Fe 합금상으로 되어있기 때문에 부식전위가 -0.89V(SCE)로서 GI의 -1.03V에 비

하여 귀한 값을 나타내고 있다. 따라서 염수분무시험에 의한 부식속도를 비교하면 GA는 부식에 의한 무게감량이 0.7g/m².h 로 GI의 1.0g/m².h에 비하여 우수하기 때문에 실제 사용시에 GI는 크로메이트 피막에 의한 내식성 효과를 크게 향상시켜 사용하고 있다.

주로 분체도장을 행하는 가전제품에서는 크로메이트처리가 된 GA재가 사용되며 이에 대한 연구도 일부 보고되어 있다. 鹽田³⁾은 합금화도에 따른 GA의 표면특성을 알아보기 위하여 A.C Impedance 방법을 사용하였다. 이때 사용한 크로메이트 용액은 CrO₃와 SiO₂로 이루어진 도포형이었다. 크로메이트 피막의 내식성은 도금표면특성에 크게 영향을 받아 비교적 합금화도가 낮은 도금표면에서 우수한 크로메이트피막을 형성한다고 보고하였다. 그러나 竹内⁴⁾의 연구에서는 합금화도가 적을 경우 크로메이트 부착량이 많아도 내식성은 감소한다고 보고하였다. 이에 본 연구에서는 GA의 무처리재 및 크로메이트 처리재를 대상으로 이들 각각에 대한 부식거동을 관찰하고 크로메이트 처리재는 용액의 조성과 성분을 달리하여 이들이 강관의 내식성 및 그 표면특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

본 실험에서 사용한 시료는 크로메이트처리나 塗油處理를 하지 않은 POSCO 광양제철소에서 생산된 합금화도 Fe 12wt%의 GA이다.

2.2 크로메이트 처리

시편 크기는 75×150(mm)로 절단하였으며 에칠알코올로 기계적 탈지하고 아세톤으로 초음파탈지한 후 건조하였다. 탈지된 시편은 크로메이트 용액에 2초간 침지 처리한 후 squeezing roll simulator에 2회 통과시켜 크로메이트 부착량을 조절하였다. Table 1은 이때 사용된 크로메

이트 용액의 종류와 조성을 나타낸 것이고 이들 4가지 용액을 CrO₃(g/L)농도로 15, 25, 35g/L가 되도록 증류수에 희석하여 사용하였다.

Table 1. Composition of chromate solutions (g/L)

Solutions	Cr ⁺⁶	Cr ⁺³	Si	Zr	F	P
A	95.1	77.1	0.1	Tr	Tr	121
B	70	Tr.	Tr.	15	-	Tr
C	135.0	45.0	0.83	-	3.35	80
D	95.3	78.8	186.7	-	-	116

2.3 표면 외관 평가

강관의 표면색상 평가는 CIE의 L*(Lightness), a*(+ : 赤, - : 綠), b*(+ : 黃, - : 青) color space계를 사용하였고 기기는 Color difference meter(SUGA, MSC-IS-2B)를 이용하였으며 크로메이트 처리를 행하고 대기중에 24시간 방치한 후 측정하였다. 또한 처리전후 강관 표면의 변화 및 피막의 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Philips 525M)이 사용되었고 표면광택도는 SUGA社 Gloss meter를 이용하여 입사각 60°로 측정하였다.

2.4 크로메이트 부착량 측정

시편을 1 : 3(HCl : H₂O) 염산용액 20ml에 넣어 도금층이 완전히 박리될 때까지 용출시키고 純水로 희석시킨 다음 원자흡광분석기로 359.7nm강도에서 크롬부착량을 측정하고 이를 XRF(Rigaku제 3070)에서 50mV, 50mA의 조건으로 측정한 Cr-K α 의 강도(kcps)와 비교하여 검량선을 작성하였다. 이후의 크롬부착량 측정은 검량선을 이용하여 XRF의 강도치(kcps)와 비교하므로써 시편의 신속하고 비파괴적인 관리 및 측정이 가능하였다.

2.5 내식성 평가 및 부식생성물 분석

내식성 평가는 JIS Z 2371에 의거하여 염수분무시험기(CCT : SUGA社, ISO-3C-Y)로 35℃,

5% NaCl의 조건에서 행하였으며 24시간마다 시편을 관찰하여 백청 발생 개시 시간과 발청면적을 조사하였다. Cupping test에 의한 가공재의 내식성 평가도 상기와 동일하게 실시하였다.

한편 부식생성물은 Cu target을 사용하여 XRD(Rigaku제)로 분석하였다.

2.6 크롬 용출성 평가

처리재 피막층의 수용성 및 난용성 Cr을 정량 분석하기 위하여 Cr강도치를 XRF로 측정하고 측정이 끝난 시편은 다시 끓는물에 30분간 침적하여 가용성 크롬을 용출시킨 후 XRF로 강도치를 측정하였다. 그리고 침적처리 전후의 강도치를 비교하므로써 가용성 Cr과 난용성 Cr의 비를 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GA의 부식과정

주로 자동차용이나 도장강관으로 사용되는 GA는 나판으로 쓰이는 경우가 드물기 때문에 내식성 평가는 주로 도장후내식성에 대한 연구가 대부분이고 나내식성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 三吉⁵⁾의 연구에 의하면 GA는 GI와 CR에 비하여 매우 우수한 도장후 내식성을 보인다고 알려져 있다. GA는 주로 δ상외 Fe-Zn합금으로 이루어져 있으며 표면에 凹凸이 심하기 때문에 η상만으로 이루어진 평활한 용융 아연도금강관에 비하여 도금층과 화성피막 사이의 계면에서 차이가 있다. 또 Fe-Zn는 Zn와 같이 알카리에 의해 침식되지만 GA에서는 상계면의 면적이 넓으므로 OH⁻이온에 의한 침식작용의 진행이 늦고 따라서 도막밀착성과 내식성이 GI에 비하여 우수한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 결과는 Ooi⁶⁾와 Shastry⁷⁾에 의해서도 밝혀져 있다. 본 연구에서는 크로메이트 처리를 하지 않은 GA에 대하여 염수분무시험을 실시하므로써 백청발생의 경시변화와 그 부식생성물을

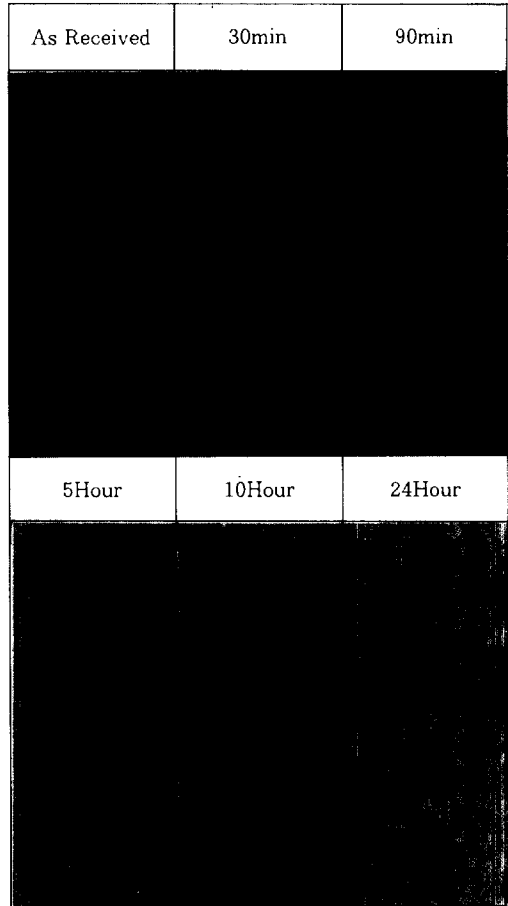


Photo. 1. The results of salt spray test for GA.

분석하였다. Photo.1은 JIS Z-2371에 의거하여 염수분무시험을 행한 결과이다. 실험 30분후에 시편을 관찰해보면 회색빛의 반점이 전면에 걸쳐 분포되어 있음을 알 수 있으며 60분에서는 그 반점들이 성장했음을 관찰할 수 있다. 90분 이후에는 일부 백색의 부식생성물이 관찰되나 강관표면과 밀착성이 있어 쉽게 박리되지 않는다. 2시간이후에는 전체적으로 백색의 부식생성물이 관찰되고 시간에 따라 3-10시간에서는 부식생성물의 흐름무늬가 관찰되고 16시간이후에는 부분적으로 백청과 적청이 혼합된 부식생성물이 관찰되며 24시간에서는 쉽게 적청이 관찰된다. 이때 시편표면의 부식생성물을 X선 회절

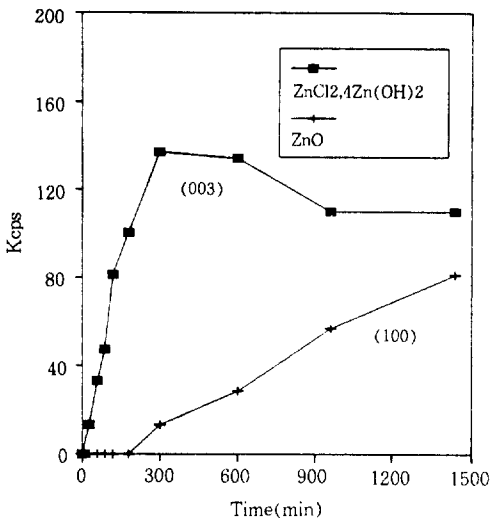


Fig. 1. Changes of XRD peaks of corrosion products in salt spray test.

법으로 분석하여 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 무처리재에는 ZnCl₂.4Zn(OH)₂와 Zn(OH)₂의 Peak는 관찰되지 않으나 염수분무시험을 실시하면 ZnCl₂.4Zn(OH)₂의 (003)Peak가 관찰되고 ZnO의 (100)Peak는 5시간이후 부터 나타난다. 두 생성물의 peak강도는 ZnO가 직선적으로 증가하나 ZnCl₂.4Zn(OH)₂는 ZnO의 생성이후 그 비율이 감소하는 경향을 보인다. 한편 前田²⁾의 연구에 의하면 Zn(OH)₂가 일단 생성되고 이것이 ZnO로 변화한다고 하였으나 본 연구에서는 Zn(OH)₂는 검출되지 않았다.

Photo.2는 부식생성물을 SEM으로 관찰한 결과로서, (a)는 백청이 발생한 부위를 저배율로 관찰한 것이고, (b)는 (a)를 EDS로 면분석한 것으로 백청이 발생한 부위에서 Cl이 다량 검출되고 있음을 볼 수 있으며, (c)는 Cl이 다량 검출되는 부위를 확대한 것으로 이는 침상조직의 ZnCl₂.4Zn(OH)₂를 나타내고 있다. 한편 (d)는 육각 관상의 조직이 다량 존재하는데 이는 아연산화물인 ZnO로 판단된다. 따라서 SST 5시간 이전에 발생하는 부식생성물은 침상의 ZnCl₂.4Zn(OH)₂만 관찰되고 5시간 이후 부터는 ZnO

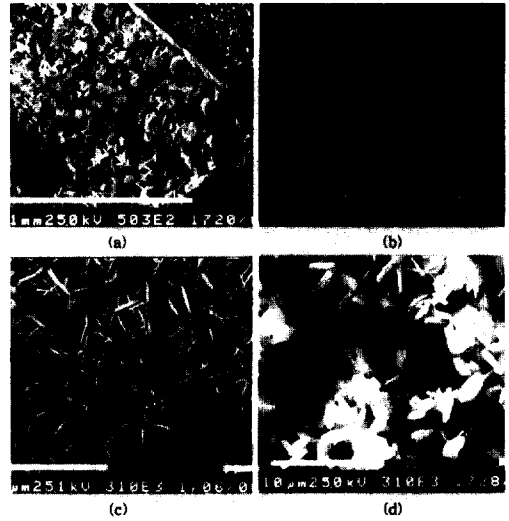


Photo 2. SEM images of corrosion products with salt spray test for 5 hours.

(a) SEM image of sheet, (b) EDS analysis of (a), (c) Image of ZnCl₂.4Zn(OH)₂, (d) Image of ZnO

로 추정되는 육각관상의 부식생성물이 급격하게 증가하는 경향을 나타낸다.

한편 염수분무시험 24시간에서도 Fe의 부식생성물인 적청이 관찰되지 않은 것으로 미루어 Zn과 Fe의 합금으로 이루어진 GA의 표면은 전기화학적으로 비한 아연의 부식이 먼저 일어나고 이후에 Fe의 부식이 일어나는 것으로 판단된다.

3.2 크로메이트 용액종류별 피막특성

현재 대부분의 제철소에서는 일부 GA에 크로메이트 처리를 실시하고 있으나 GA용 크로메이트용액이 사용되지 않고 일반 GI용으로 사용되는 크로메이트 용액을 GA에 도포하기 때문에 SST 10시간 이내에 백청이 발생하는 등 그 내식성 향상이 요구되고 있다.

이에 본 연구에서는 일반 GI용으로 사용되는 크로메이트 용액 4종을 GA에 도포하여 그 특성을 관찰하였다. 이 중 Table 1의 "B"와 "C"는 GA용으로도 사용되고 있는 용액이다. 상기 용액의 농도를 CrO₃(g/L) 기준으로 15, 25, 35g/L로 조정하여 총 12종의 용액을 제조하였다. 이때 15g/L는 실제 생산시 주로 작업되는 일반

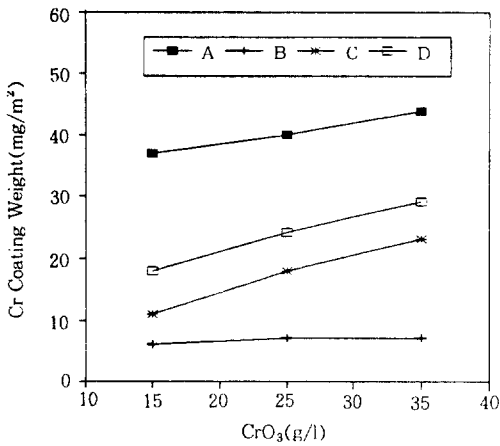


Fig. 2. Relation between CrO₃ concentration and Cr coating weight.

크로메이트처리 용액의 농도이며 35g/L는 주로 후크로메이트에 적용되는 후크롬 확보가 가능한 농도이다. 한편 25g/L는 그 중간의 농도로 본 실험에서는 비교 농도로 사용하였다. 용액온도는 공급시 권장온도로서 "A" 및 "C"가 40°C, "B"가 60°C 또 "D"는 상온에서 처리하였다.

Fig. 2는 크로메이트용액 종류별 부착량을 나타내는 것으로 일반적으로 용액중 크롬농도에 의하여 거의 직선적으로 증가하나 "B"의 경우는 용액내 크롬 농도에 관계없이 거의 유사한 값을 보인다. 이는 Table. 1의 용액성분에서 알 수 있듯이 용액의 구성 성분중 에칭제가 거의 없어 GI와는 달리 표면에 존재하는 전기화학적으로 귀한 Fe와 반응에 의한 피막 형성이 어렵기 때문인 것으로 판단된다. 前田의 연구에 의하면 GI의 부식전위는 -1.03V(SCE)이고 GA는 -0.89의 값을 나타낸다. "B"용액으로 실생산된 GA의 경우도 크로메이트 부착량은 10mg/m²이 하로 본 실험과 유사한 결과를 나타내었다.

한편 Fig. 3은 크롬부착량과 백색도(L*)와의 관계를 나타낸 것으로 백색도는 크롬부착량이 증가할수록 감소하고 있음을 볼 수 있다. 특히 고농도(35g/L)인 "D"용액은 부착량이 30mg/m²이지만 타용액에 비하여 백색도가 크게 감소하

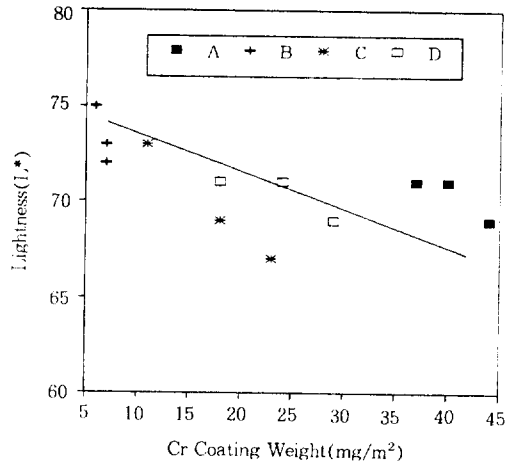


Fig. 3. Relation between lightness and Cr coating weight.

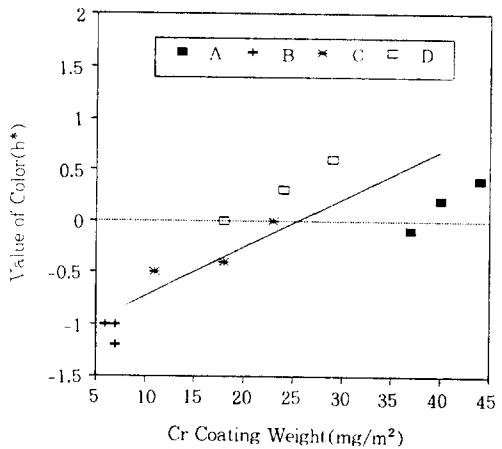


Fig. 4. Relation between b* and Cr coating weight.

였다. 이는 크로메이트 용액중에 Si가 다량 함유되어 있기 때문에 피막성분은 크롬 이외에 SiO₂가 존재하게 되고 이것이 빛을 다량 흡수하는 것에 기인된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 크로메이트용액 종류에 따른 피막의 황색도를 나타낸 것으로 일반 GI 크로메이트 실험결과와 유사한 경향을 나타냈으나 기존의 GI에 비해서는 황색도가 낮았다. 이는 크로메이트 처리를 실시하지 않은 원판의 b*값에서 GA가 GI보다 낮기 때문인 것으로 판단된다.

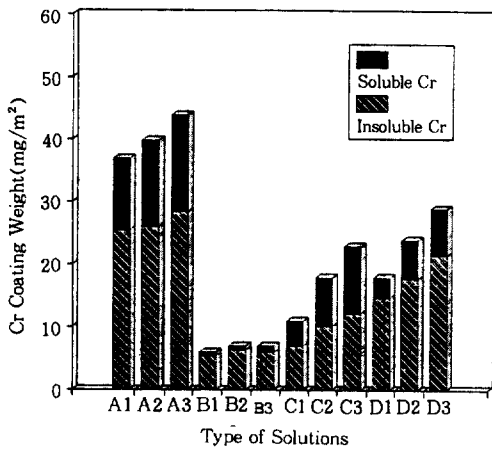


Fig. 5. Relation between type of solutions and soluble Cr in film.

	24 Hour	48 Hour	196 Hour
B 15g/l	[Dark area representing salt spray test results]		
B 25g/l			
B 35g/l			

Photo. 3. (Continued) (b) Chromate solution B

	24 Hour	48 Hour	196 Hour
A 15g/l	[Dark area representing salt spray test results]		
A 25g/l			
A 35g/l			

Photo. 3. The results of salt spray test of GA with chromate treatment(196 hour). (a) Chromate solution A

Fig. 5는 용액종류별 처리 피막내의 수용성 Cr과 난용성 Cr의 비를 도시한 것이다. "B"의 경우 부착량이 10mg/m²이하로 피막은 거의 강판과의 반응으로 이루어진 것이었다. 그외 용액에서 피막내 난용성 크롬의 비율은 D > A > C의 순이었다. "C"는 용액 자체내의 Cr 3가 25%, "A"와 "D"는 45%로 거의 비슷한 환원 크롬을 갖고 있지만 크롬 피막위에 형성되는 Si 피막에 의하여 크롬 피막이 보호되기 때문에 피막중에 더많은 난용성크롬을 함유한 것으로 판단된다.

Photo. 3은 크로메이트용액을 종류별로 강판에 도포하여 염수분무시험한 결과를 나타낸 것이다. 부착량이 가장 낮은 "B"는 크로메이트 피막에 의한 내식효과가 거의 관찰되지 않아 24시간 이내에 전면이 심하게 백청이 발생하고 48시

	24 Hour	48 Hour	196 Hour
C 15g/l			
C 25g/l			
C 35g/l			

Photo. 3. (Continued) (c) Chromate solution C

	24 Hour	48 Hour	196 Hour
D 15g/l			
D 25g/l			
D 35g/l			

Photo. 3. (Continued) (d) Chromate solution D

간에는 일부 Fe층까지 부식이 진행되어 적청이 관찰되며 용액내 CrO₃의 농도를 증가시켜도 부착량의 변화가 없었으므로 내식성 향상에도 효과가 없었다. "C"의 경우는 부착량이 30mg/m²부근에서 내식성이 우수하여 24시간내에는 백청 발생이 없었고 48시간부터 부분적으로 백청이 관찰되었다. "A"의 경우는 모든 조건에서 높은 부착량을 보였으나 "C"에 비하여 내식성은 열세이었다. 반면 "D"의 경우 모든 조건에서 24시간까지는 백청발생이 거의 없었고 특히 부착량이 높은 #3은 196시간에서도 일부분에만 백청과 적청이 관찰되어 내식성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 또 CrO₃ 농도가 낮은 경우에서도 196시간 경과후 부식되지 않은 면이 약간 관찰되었다. 이러한 커다란 내식성 향상은 용액내에 다량 함유된 SiO₂가 피막중에 존재하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

합금화용융아연도금강판의 부식거동을 조사하고 그 내식성 및 표면외관에 미치는 크로메이트 처리의 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 염수분무시험 결과 GA의 부식생성물은 ZnCl₂·4Zn(OH)₂와 ZnO로 나타났으며 초기에 前者가 형성되고 약 5시간 경과한 후 부터 後者가 형성된다. 그리고 그 존재비율은 後者가, 직선적으로 증가하는데 반해 前者는 後者가 발생한 이후에는 감소하는 경향을 나타낸다.

2) 크로메이트 부착량은 동일 CrO₃ 농도에서도 크로메이트 용액의 종류에 따라 커다란 차이가 있으며 GA의 내식성을 향상시키기 위해서는 크로메이트 용액 내에 GA 표면과 반응할 수 있

는 강력한 예칭제가 필요하다.

3) 크로메이트 처리에 의한 표면외관의 변화는 크로메이트용액 종류 보다는 그 부착량에 의해서 크게 영향을 받으며, 부착량이 증가하면 명도는 감소하고 황색도는 증가한다.

4) 내식성은 크로메이트 피막의 부착량 보다는 용액의 종류에 따른 영향이 더 크며 특히 용액중에 SiO_2 를 첨가한 경우가 내식성이 가장 우수하다.

참 고 문 헌

1. 大和康二：第 138, 139回 西山記念技術講座 (1991), 14
2. 前田：色材, Vol.56, No.9 (1983) 615
3. 鹽田, 西原：CAMP-ISIJ, Vol.1 (1988) 678
4. 竹内：鐵と鋼S, (1985) 471
5. 三吉, 吉田：鐵と鋼, Vol.66, No.7, 858
6. W.I.Van Ooij：Corrosion, Vol.46, No.2 (1990) 1620
7. C.R.Shastry：Corrosion, Vol.45, No.2 (1989) 103