

캔 제품용 알루미늄 합금의 표면 외관 및 내식성에 미치는 크로메이트 코팅 조건의 영향

김 영 식 · 육 동 남

안동대학교 재료공학과

Influences of Chromate Coating Conditions on the Surface Appearance and Corrosion Resistance of Aluminium Alloys for Can-stock

Y.S. Kim and D.N. Yook

Department of Materials Engineering, Andong National University, Andong, 760-749, Korea

Influences of coating conditions on surface appearance and corrosion resistance of chromate conversion coatings of AA5052, AA5082, and AA5182 alloys were studied. Surface appearance was evaluated using color & color difference meter. Corrosion resistance was investigated by means of salt spray test and anodic polarization test.

Increasing coating time and coating temperature, Cr contents in the coatings were increased. Lightness of the surface of the coatings showed the values of 60-80% and it seemed to be unchanged by boiling water immersion test. Increasing coating time and coating temperature, the color was changed from yellow to blue, and the boiling water immersion test accelerated the tendency for color changing of the coating surface. Corrosion resistance was improved by a chromate conversion coating, but in general, it was not directly proportional to Cr contents in the coating. Deterioration of corrosion resistance of the coatings by heat treatment is presumed to result from dehydration and micro-crack of the chromate conversion coating.

1. 서 론

알루미늄은 산소와 화합력이 강하고, 대기 속에 방치되면 자연 발생 산화 피막이 발생되며 더구나 공기 속의 수분에 의해서도 수산화피막을 생성하는 수가 있다. 이것들의 산화 진행 방향은 알루미늄의 순도, 합금 성분 및 표면 상태에 따라서 현저하게 다르며, 또한 자연 산화 피막은 어느 정도 내식성을 갖추고 있지만, 그다

지 두께를 증가되지 않으며 더구나 불균일하기 때문에 전체로서는 내식성이 부족하다. 따라서 내식성이 요구되는 경우나 도장할 때의 부착성 향상을 위해서는 양극 산화 처리(Anodizing)나 화학 피막 처리(Chemical Conversion Coating)를 해야 한다. 특히 알루미늄은 도장하고 싶어도 표면처리없이는 대부분의 도료가 부착되기 어려운 특성을 지니고 있다.

요즈음 알루미늄 수요가 급증하여 견재(샤시,

벽천정 재료), 수송재(자동차 부품, 항공기), 포장재(식기통, 호일) 등의 분야에 광범히 사용되게 되었다.¹⁾ 그와 동시에, 도장 조별로서 특히 적합한 화성 처리는 그 필요성이 급격히 증가하고 있다. 일반적으로 화성 처리란 소지 금속 표면을 일부 침식하여 화학 반응에 의해서 비금속 피막을 석출시키는 방법이라고 알려져 있으나 일부에서는 탈지 및 표면 조정을 포함한 일련의 공정 전체를 화성 처리라고 하는 것도 있다. 화성 처리는 전기적인 방법에 의한 양극 산화 처리와 비교하면, 피막의 생성 속도가 빠르고 처리 설비가 간단하여 처리 가격이 싸고 도료 부착성이 좋다는 이점이 있다. 그 반면에, 두꺼운 막으로 만들 수 없기 때문에 피막 자체의 내식성 및 내마모성이 다소 저하된다. 화성 처리 중에서도 성능, 가격, 작업성 면에서 크로메이트 처리가 주류이지만 공해 대책상 배수 중의 크롬량 규제가 강화되고 있어 폐액 처리법의 확립 및 비크롬 처리액의 개발도 시급한 과제 중의 하나이다.

한편 현재 크로메이트 처리를 행하여 국내에 공급되고 있는 알루미늄-캔의 경우, 그 원자재를 전량 수입하여 제판 업계에서 캔으로 가공하여 사용되어 왔으나, 수년전부터 일부 회사 등에서 시제품을 생산하여 국내 시장에 공급을 시작하고 있는 실정이다. 이처럼 알루미늄-캔은 가볍고 다루기가 편리하여(EOE, Easy Open End) 그 사용량이 급증하고 있으나 내식성 등의 문제로 인하여 모든 식품물을 담아 보관할 수 있는 못하는 등 개선하여야 할 점들이 있다. 크로메이트 코팅에 대한 연구는 주로 아연 도금 강판 등에 대한 방청용 또는 도장 하지 처리를 위해 이루어져 왔으며,^{2~5)} 알루미늄 합금에 대한 연구는 그리 많지 않은 실정이다.^{6~8)}

특히 인산 크로메이트 코팅 처리는 알루미늄의 대표적인 화성 처리로서, 음료용 재료를 시작으로 여러 가지의 용도에 내식성의 향상 또는 도막 밀착성의 향상을 목적으로 사용하고 있다.

이러한 코팅층의 특성은 코팅 시간과 코팅 온도에 의해서 많은 영향을 받고 있어 공업적인 측면에서 최적의 조건 도출이 매우 중요하다. 한편 크로메이트 코팅 처리 피막은 보통의 처리에서는 50-100℃로 건조시키지만, 경우에 따라서는 그 후의 공정에서 200℃ 전후의 고온에서 가열한 뒤, 도장 하지 처리 또는 방식 처리용으로 사용되는 경우가 많다. 예를 들면, 음료용 캔 뚜껑의 경우에는 180-200℃ 정도의 후열처리를 받게 되며,⁹⁾ 이러한 열처리는 크로메이트 코팅 처리 피막의 밀착성 및 내식성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

따라서 본 연구에서는 이상과 같은 연구 배경을 토대로 하여, 알루미늄 캔용 소재로 사용되고 있는 AA5052, AA5082 및 AA5182 합금의 세 종류를 시편으로 선택하여 크로메이트 처리 조건의 변화, 즉 반응 온도 및 반응 시간을 변화시켜서 이때 형성되는 크로메이트 피막의 성분, 외관 및 내식성의 변화 및 코팅 후열처리에 따른 내식성의 변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 화성 처리

본 실험에 사용된 합금은 캔용 소재로 사용되는 AA5052, AA5082, AA5182의 3가지 종류((주) 삼양금속 제품)로서 표 1은 실험 합금에 대한 화학 성분이다. 3가지의 합금을 이용하여 다음과 같이 화성 처리를 행하였다.

(1) 탈지 → (2) 수세 → (3) 크로메이트 코팅 → (4) 수세 → (5) 건조

주요 공정에 대한 개요는 다음과 같다.

2.1.1 탈지 및 수세

전처리는 크로메이트 처리에 적합한 소재와 표면을 제공하는 역할을 가진 공정이다. 사용한

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys(wt%)

| Alloys | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | Al |
|--------|------|------|-------|------|-----|------|-------|-------|------|
| AA5052 | 0.12 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | 2.3 | 0.16 | 0.001 | 0.009 | bal. |
| AA5082 | 0.08 | 0.16 | 0.009 | 0.06 | 4.2 | 0.05 | 0.08 | 0.01 | bal. |
| AA5182 | 0.09 | 0.20 | 0.04 | 0.29 | 4.1 | 0.04 | 0.001 | 0.0 | bal. |

탈지 용액은 50℃, 4% Palco 305(대한 파카라이징사 제품)이며, 탈지 방법은 스프레이식과 침지 방법 2가지를 사용하였다. 수세는 60℃의 수도수를 이용하여 6초간 침지하여 세정하였다.

2.1.2 크로메이트 코팅

크로메이트 코팅 처리에 이용한 시약은 1.5% K702SLK + 0.25% K702AC(대한 파카라이징사 제품) 혼합 용액으로 1.4kg/cm²의 압력으로 분사하여 주었다. 반응 온도는 35, 45, 55, 65℃로 변화시켰으며 반응 시간은 각 온도별로 3, 6, 12, 18초로 변화하여 이에 따른 피막의 제 특성을 규명하고자 하였다.

2.1.3 수세 및 건조

크로메이트 코팅 처리후 수세는 2단계로 행하였다. 첫번째는 상온의 수도수를 이용하여 10초간 분사하여 시편 표면의 코팅 처리액을 세정하여 주었다. 그후 두번째로는 60℃의 이온교환수를 이용하여 5초간 침지하여 표면의 이물질들을 완전히 제거하여 주었다. 한편 화성 처리 피막의 내식성은 건조 온도에 따라 크게 변화되나 본 연구에서는 60℃의 열풍을 시편 표면에 불어 주어 표면을 건조시켰다. 건조후 시편은 데시케이터에 보관하였다.

2.2 피막의 균일성 평가

2.2.1 육안 검사

정량적인 시험법은 아니지만, 육안으로 보는 피막의 관찰은 매우 중요하고 매우 실제적인 방법이다. 여기에서는 색, 균일성 등에 대하여 조

사하였다.

2.2.2 표면 외관 기기 검사

크로메이트 처리된 알루미늄 합금의 표면 색상 변화의 평가는 CIE의 L*(Lightness), a*(+ : red, - : green), b*(+ : yellow, - : blue) Color Space계를 사용하였고, Color & Color Difference Meter(SUGA 사, Model; MSC-IS-2B)를 이용하였다.

2.2.3 크롬 부착량 측정

크롬 부착량은 XRF(Rigaku 3070)을 이용하여 50mV, 50mA의 조건으로 측정하였다. 한편 피막의 용출성을 평가하기 위하여 크롬 부착량을 측정된 시편을 비등수 중에 30분간 침지한 뒤 다시 크롬 부착량을 측정하였다.

2.4 부식 특성 평가

2.4.1 염수 분무 시험

내식성 평가는 KS D9502에 의거하여 염수 분무 시험기(SST : SUGA사, ISO-3C-Y)에서 35℃, 3.5% NaCl의 조건으로 72시간 동안 행하여 녹의 발생 유무를 조사하였다.

2.4.2 양극 분극 시험

컨버전 코팅을 행하지 않은 시편과 조건 별로 행한 시편, 그리고 코팅 후 열처리를 행한 시편에 대하여 각각 다음과 같은 방법으로 염수에서의 부식 저항성에 대한 평가를 행하였다.

알루미늄 합금을 1.3x1.3cm의 크기로 절단한 다음, 알루미늄 와이어를 접합제를 이용하여 시편의 한 면에 연결한 뒤, 이 와이어의 끝부분만을 제외하고 실험 용액과의 접촉을 방지하기 위하여 고무 튜브로 싸준다. 그 후 세척한 다음 1cm²의 면적만이 시험 용액에 노출될 수 있도록 아랄다이트로 덮어준다. 단, 모든 시편은 실험 직전까지 데시케이터에 보관한다.

앞의 과정을 따라 제작된 시편은 다음 순서에 따라 양극 분극 실험을 행하였다.

a. 1,000ml의 용량을 가진 분극실험 용기에 실험 용액 500 ml를 주입한다. 보조 전극은 고밀도 흑연봉을, 기준 전극은 포화감홍전극(SCE)을 사용하였다.

b. 가열기와 온도조절기를 이용하여 용액의 온도를 고정시킨다.

c. 시편을 장치하기 전 약 30분 동안 90ml/min의 속도로 질소가스를 용액 중에 주입하여 용존 산소(DO)를 제거한다.

d. 시편을 포텐시오스타트(Potentiostat, Zahner Elektrik-Model Im5d)에 장치한 다음, 개방 회로 상태(Open Circuit State)로 유지시킨다.

e. 그뒤 부식 전위를 측정하고 이 전위로부터 양극 방향으로 1mV/sec의 속도로 주사(Scanning)시켰다. 분극 실험 후 공식(Pitting)의 발생 여부는 표면 관찰을 통해서 판단하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 크롬 부착량에 미치는 전처리 및 코팅 조건의 영향

크로메이트 코팅에 있어서 탈지 공정은 표면에 부착된 기름 등을 제거하는 기본 목적 이외에 표면 상태를 조정 또는 예칭하는 공정이 포함되어 있어 후속 공정의 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 이와 같은 탈지의 효과를 탈지 방법을 달리하여 크롬 부착량의 관점에서 살펴보았다. 그림 1은 탈지 방법이 다른 AA5052 합금에 대하여 크로메이트 처리 온도는 55℃이며, K702SLK 1.5% + K702AC 0.25%의 혼합 용액을 1.4kg/cm²의 분사 압력으로 6초 또는 18초 동안 분사하여 크로메이트 피막을 형성시킨 피막에 대한 크롬 부착량 분석 결과이다. 6초 탈

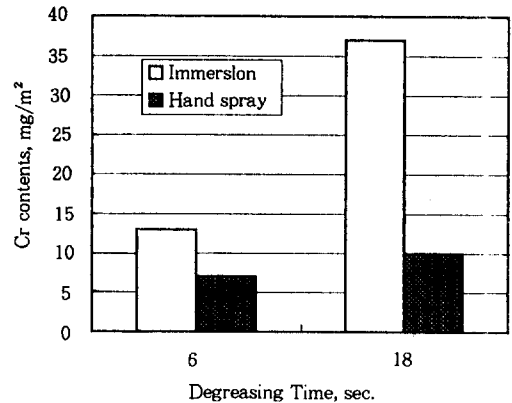


Fig. 1. Variation of Cr contents in the chromate coating film with the degreasing methods (AA5052, Coating solution : 55℃, 1.5% K702SLK + 0.25% K702AC).

지의 경우, 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 침지 방법으로 탈지를 행한 경우가 Hand spray 방법으로 탈지를 행한 것보다 크롬 부착량이 더 크게 나타났으며, 동일 공정으로 18초간 크로메이트 코팅을 행한 시편의 경우에도 크롬 부착량의 증가가 크지 않은 것으로 나타났다. 침지 탈지의 경우에는 시편을 탈지액에 담그면 격렬한 반응이 침지 시간만큼 일어나지만, 스프레이 방법으로 탈지를 행한 경우에는 스프레이 압력이 공장의 조업 조건보다 매우 작기 때문에 동일 시간 동안 탈지를 행할지라도 스프레이 압력 부족에 따른 유효 탈지 시간이 부족하여 탈지가 불충분하게 이루어진 것으로 판단된다. 따라서 이 결과는 탈지가 불충분할 경우에 크로메이트 코팅시 크롬의 부착이 매우 어렵다는 것을 보여 주고 있다.

그림 2는 각 합금 별로 코팅 온도를 55℃로 하여 코팅 시간을 다르게 할 때의 크롬 부착량을 구해 놓은 것이다. (a)는 AA5052 합금에 대한 결과로서, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 코팅 시간이 길어질수록 크롬 부착량이 증가하고 있으며, 그림에는 코팅한 상태 그대로와 비등수 중에서 30분간 침지한 뒤에 측정된 크롬

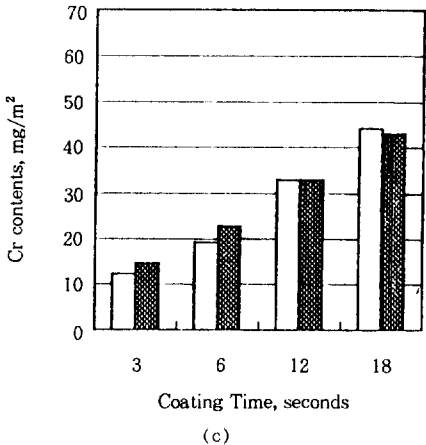
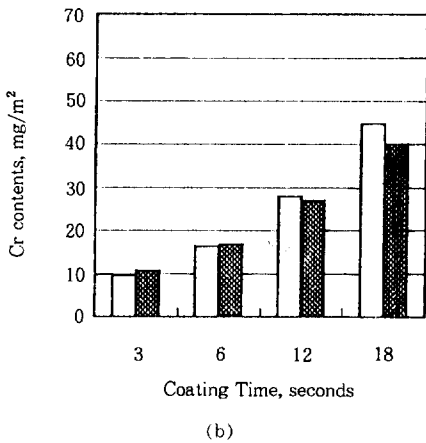
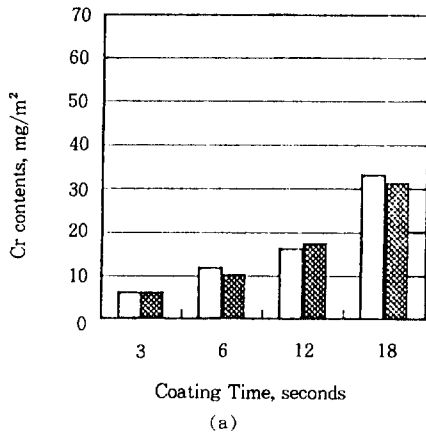


Fig. 2. Effect of coating time on Cr contents in the chromate coating films(Coating solution : 55 °C, 1.5% K702SLK+0.25% K702AC, □ as-coated, ■ after boiling water immersion test) (a) AA5052, (b) AA5082, (c) AA5182.

부착량을 동시에 표시하였다. 비록 비등수 침지에 의하여 크롬 부착량이 감소하는 경우도 있으나 증가하는 경우도 있어 이는 기기 오차 또는 시편의 측정 부위 차이에 따른 결과로 보이며, 그 차이가 크지 않아서 비등수 침지에 따른 크롬의 용출에는 큰 문제가 발생하지 않았다고 판단된다. (b)와 (c)는 각각 AA5082 합금 및 AA5182 합금에 대하여 크로메이트 코팅한 코팅층에 대한 크롬 부착량 측정 결과로서 AA5052 합금의 경우와 동일한 경향을 보이고 있다.

한편 그림 3은 AA5052, AA5082, AA5182 세 합금에 형성된 크롬 부착량을 코팅 온도 및 코팅 시간 별로 비교해 놓은 그림이다. 코팅 온도가 35°C인 경우에는 코팅 시간에 따른 부착량이 AA5082합금이 가장 저조하며, 45°C 및 55°C의 경우에는 부착량이 AA5052 < AA5082 < AA5182 합금의 순서로 증가하고 있다. 한편 코팅 온도가 65°C로 높아진 경우에는 AA5052 합금에 형성된 코팅층의 크롬 부착량이 다른 합금보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 그림 3의 (a), (b), (c), (d)를 각 합금 별로 비교하여 보면, AA5052 합금에 형성시킨 코팅층에 대한 크롬 부착량은 코팅 온도가 상승하면 코팅 시간에 관계없이 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히 65°C의 경우에 부착량이 갑자기 더 크게 증가하고 있으며, 그 이하의 온도에서는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 그런데 AA5082 합금에 대한 크롬 부착량 측정 결과는 AA5052합금의 경우와 달리, 코팅 온도의 상승에 따라서 뚜렷한 부착량 증가를 보이고 있다. 한편 AA5182 합금에 대한 크롬 부착량 측정 결과는 코팅 온도에 따라서 AA5052 합금과 AA5082 합금보다 큰 부착량 증가를 보이고 있다. 이를 평균 코팅 속도(Mean Coating Rate, mg/m²sec)의 관점에서 살펴보면, AA5052 합금의 경우 각 코팅 온도에 대하여 1.45, 1.3, 1.8, 3.86mg/m²sec의 평균 코팅 속도를 보이고 있다. 또한 AA5082합금의 경우에는 각 코팅 온

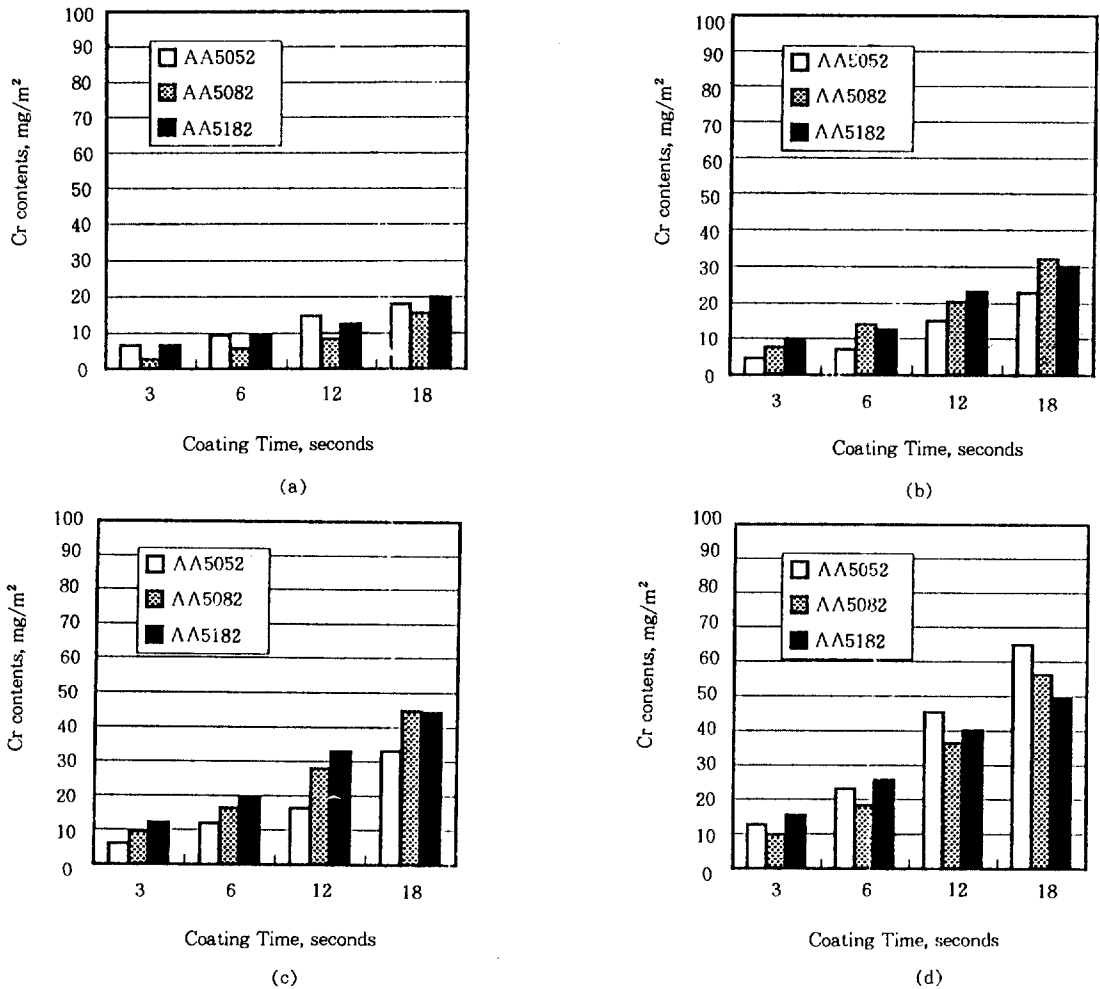


Fig. 3. Effects of coating temperature and coating time on Cr contents in the chromate coating films(Coating solution : 1.5% K702SLK + 0.25% K702AC) (a) 35°C, (b) 45°C, (c) 55°C, (d) 65°C.

도에 대하여 0.84, 2.09, 2.66, 3.12mg/m²sec의 평균 코팅 속도를 보이며, AA5182합금의 경우는 각 코팅 온도에 대하여 1.47, 1.98, 3.09, 3.87mg/m²sec의 평균 코팅 속도를 보이고 있다. 한편 이를 각 합금에 대한 전체 코팅 온도의 평균값을 계산하여 보면 AA5052합금의 경우는 2.10mg/m²sec, AA5082합금의 경우는 2.18mg/m²sec 그리고 AA5182합금의 경우는 2.60mg/m²sec의 평균 코팅 속도를 보이고 있어 전체적으로 볼 때 합금별 코팅 속도는 AA5052 < AA5082 < AA5182 합금의 순서로 나타나고

있다. 이와 같이 합금의 조성이 달라짐에 따라서 부착되는 크롬의 양이 코팅 조건에 의존하고 있음을 알 수 있다. 합금 조성에 따라서 코팅 속도가 차이가 나는 이유는 합금 중의 Mg과 Mn함량의 차이에 기인된 현상으로 추정되나 정확한 기구에 대하여는 계속된 연구가 있어야 할 것으로 생각된다. 이상의 실험 결과로부터 코팅층의 크롬 부착량에 미치는 코팅 시간과 코팅 온도의 영향을 요약하면 다음과 같다. : (1) 코팅 시간이 길어질수록 크롬 부착량은 코팅 온도에 관계없이 증가한다. (2) 크로메이트 코팅층

에 대한 비등수 침지 시험 결과, 크롬 용출에는 큰 영향을 미치지 않았던 것으로 판단된다. (3) 합금별로 동일 조건에서 형성되는 코팅층의 크롬 부착량이 다르게 나타났으며 원하는 크롬 부착량을 얻기 위해서는 합금에 따라 코팅 온도 및 코팅 시간을 달리하여 크로메이트 코팅을 행하여야 할 것이다.

3.2 표면 외관에 미치는 코팅 조건 및 비등수 침지 시험의 영향

그림 4는 AA5052, AA5082, AA5182 합금에 크로메이트 코팅한 표면에 대하여 색차계를 이용하여 측정한 명도(Lightness)를 표시한 그림이다. 명도는 60-80% 정도로서, 코팅 시간이나 코팅 온도에 따라서 크게 변화하지는 않는 것으로 보이며, 비등수 침지 시험 전후에 명도가 증가하거나 감소하는 경우가 나타나고 있으나 전체적으로는 큰 변화를 보이지 않는 것으로 판단된다.

그림 5는 AA5082 합금의 코팅층에 대하여 색차계를 이용하여 측정한 a* 및 b*값을 표시한 것이다. 여기서 a*, b*값은 a*(+ : red, - : green), b*(+ : yellow, - : blue)임을 의미한다. 이는 육안으로는 큰 차이를 발견할 수 없었으나 색차계의 측정을 통하여 코팅 조건의 영향을 알 수 있었다. 그림에서 알 수 있듯이, a*값은 모두 음의 값을 보이고 있어 “녹색”계통의 색을 띄고 있는데, 비등수 침지 시험에 의해서 증가하거나 감소하고 있으나 뚜렷한 경향을 발견할 수는 없었다. 그러나 b*값의 경우에는 뚜렷한 변화를 보이고 있다. 코팅 온도가 낮은 경우에는 코팅 시간에 따라서 + 값을 보이며, 시간에 따라 증가되는 경향을 보이다가 45℃ 18초에서 반전되고 있으며, 55℃는 12초에 그리고 65℃는 6초부터 “청색”으로의 반전이 시작되고 있다. 또한 비등수 침지 시험에 따라서도 같은 경향의 변화를 보이고 있다. 이와 같은 결과는 코팅 온도가 어느 임계 온도 이상으로 되면 코팅 시간에 따

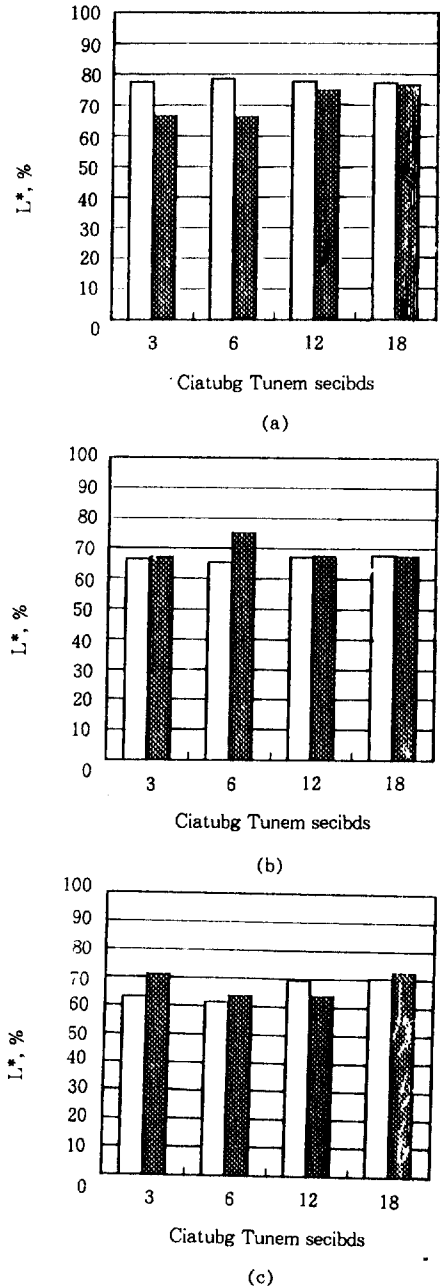


Fig. 4. Lightness of the chromate coating film with coating condition and boiling water immersion test(Coating solution : 55℃, 1.5% K702SLK + 0.25% K702AC, □ as-coated, ■ after boiling water immersion test) (a) AA5052, (b) AA5082, (c) AA5182.

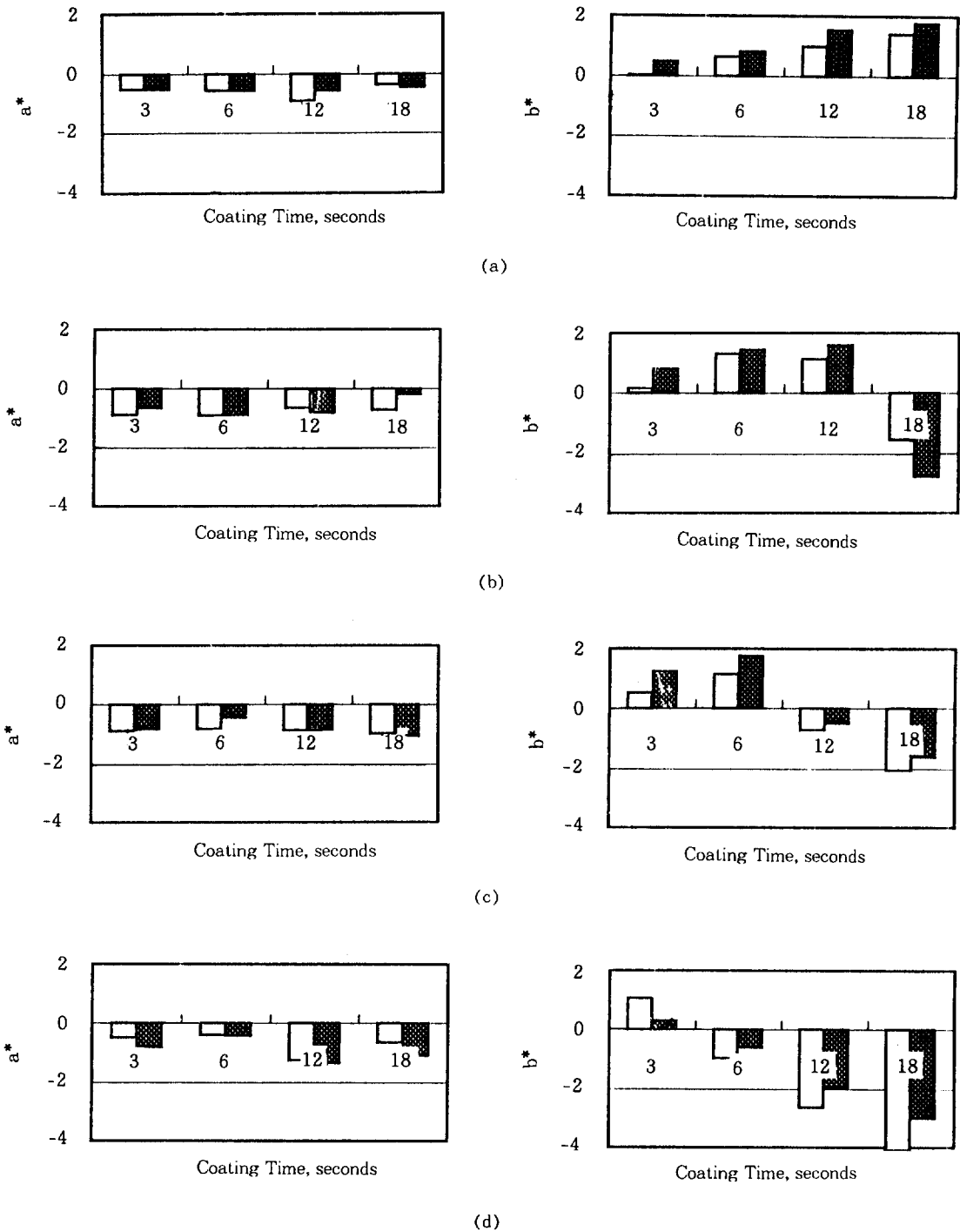


Fig. 5. Effects of coating condition and boiling water immersion test on the a^* and b^* values of the chromate coating films(AA5082, Coating solution : 1.5% K702SLK+0.25% K702AC, □ as-coated, ■ after boiling water immersion test) (a) 35°C, (b) 45°C, (c) 55°C, (d) 65°C.

라서 색의 변화가 크게 나타나는 것으로 판단할 수 있다.

이처럼 크로메이트 코팅층의 색깔의 변화는 어디에서부터 비롯되는 것인가? 이는 코팅층 중의 Cr^{6+} 및 Cr^{3+} 양의 관계로 해석되어야 할 것이다. 코팅층 중의 6가 크롬은 보호성이 부족한 상태로 비등수 침지 시험을 행하게 되면 쉽게 용출될 수 있는 물질임에 비하여 3가 크롬은 안정한 Cr_2O_3 산화물을 형성한다. 그런데 3가 크롬의 양이 많아질수록 색차계에 의한 측정 결과, 황색화를 억제시키며, "Green" 및 "Blue"계통으로 변화시키는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서 이와 같은 관점에서 상기의 결과를 해석하면, 코팅 온도가 높을수록 그리고 코팅 시간이 길어질수록 b^* 의 값이 음의 방향으로 더욱 커지는 것은 코팅시 3가 크롬의 양이 더욱 더 많아지는 것에 기인된 결과로 생각된다. 이상과 같은 결과로부터 크로메이트 코팅층의 표면 외관에 미치는 코팅 조건의 영향을 요약하면 다음과 같다. : (1) 크로메이트 코팅에 따른 표면 외관은 명도의 경우, 합금에 관계없이 60-80%의 범위를 갖고 있었으며 코팅 조건에 따라 뚜렷한 경향이 발견되지는 않았다. 또한 비등수 침지 시험에 의해서도 뚜렷한 명도의 손실은 없는 것으로 판단된다. (2) 표면 외관 중에서 a^* 값은 거의 모든 코팅 조건에서 음의 값을 보이고 있어 "녹색"계통의 빛을 띄고 있으며, 비등수 침지 시험에 따른 큰 변화는 나타나지 않았다. (3) 표면 외관 중에서 b^* 값은 코팅 온도가 낮을수록 또한 코팅 시간이 짧을수록 "황색"계통의 빛을 띄다가, 코팅 온도가 높아질수록 또한 코팅 시간이 길어질수록 "청색"계통의 색으로 변화되고 있다.

3.3 코팅층의 부식 특성에 미치는 코팅 조건 및 후열처리의 영향

내식성 평가는 KS D9502에 의거하여 염수 분무 시험기(SST : SUGA사, ISO-3C-Y)에서

35℃, 3.5% NaCl의 조건으로 72시간 동안 행하여 녹의 발생 유무를 조사하였다. 평가 대상 시편은 AA5052, AA5082, AA5182 합금의 전체 코팅 온도 및 코팅 시간에 따른 시편 48종과 탈지만을 행한 시편 3종이었다. 염수 분무 시험 결과, 탈지한 상태의 시편은 표면이 매우 변색이 되어 있고 현미경 관찰을 행한 결과 국부 부식이 시작되는 징후를 보이고 있으나 심한 부식의 발생 증거는 나타나지 않았다. 한편 크로메이트 코팅한 시편의 경우는 전체 코팅 조건에서 부식이 거의 전혀 나타나지 않았다. 이러한 결과는 알루미늄 그 자체가 내식성이 매우 높기 때문에 본 연구에서 행한 실험 조건에서는 크로메이트 코팅 조건의 변화가 평가되지 않음을 보여 주고 있다.

양극 분극 시험은 염수 분무 시험과 달리, 전기화학적인 실험으로서 단시간 내에 매우 정량적인 데이터를 얻을 수 있는 시험법이다. 그림 6은 25℃의 탈기된 1% NaCl용액을 사용하여 AA5052 합금 코팅재에 대한 분극 시험 결과이다. 크로메이트 코팅 조건은 6초로 동일하게 하고 코팅 온도를 변화시켜서 코팅층을 얻었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 탈지만을 행하고 크로메이트 코팅을 하지 않은 경우에 비하여 전체 코팅 조건에서 내식성이 향상되고 있음을 알 수 있으며, 코팅 온도가 상승할수록 저항성이 점차 증가하는 것으로 나타났다. 그림 7은 그림 6과 동일한 조건으로 행한 분극 결과로서, 코팅 온도는 55℃로 일정하며 코팅 시간에 따라서 작성한 그림이다. 코팅 온도의 영향과 마찬가지로 코팅 시간이 길어질수록 분극 저항성이 점차 향상되고 있으나 온도의 효과보다는 작게 나타나고 있으며 코팅 시간 12초까지는 탈지만을 행한 경우와 유사하게 나타났다. 이처럼 분극 저항성과 피막 중의 크롬 부착량의 관계가 일치하는 경우와 일치하지 않는 경우가 있으며, 세 합금의 모든 코팅 조건에 따른 분극 시험을 행한 결과, 크롬 부착량과 부식 저항성과의 관

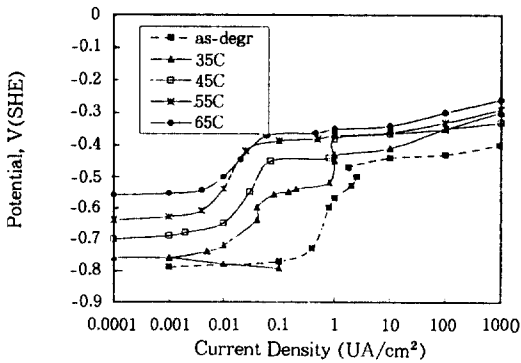
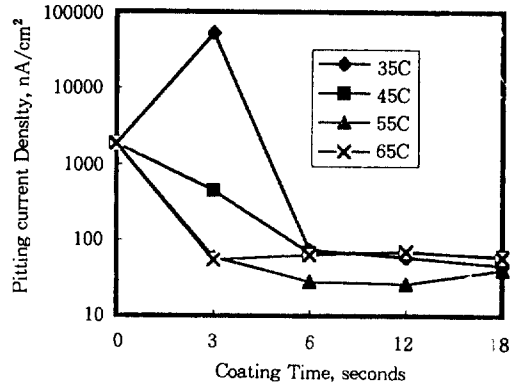
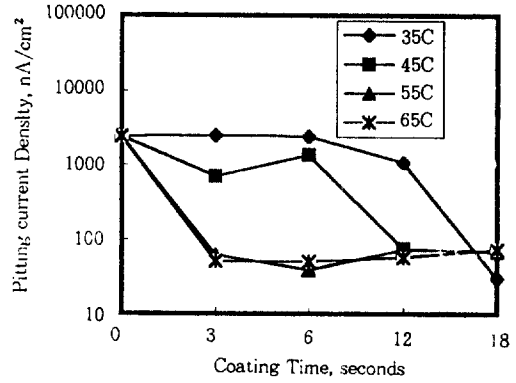


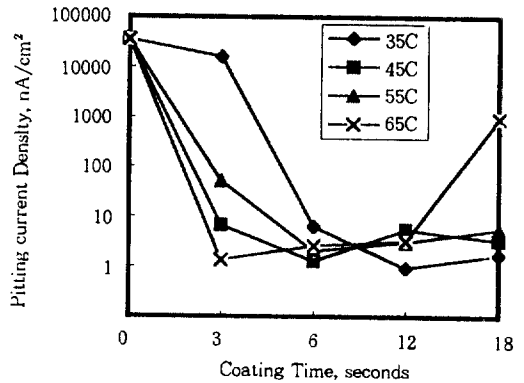
Fig. 6. Effect of coating temperature on the anodic polarization resistance in 25°C, deaerated 1% NaCl solution at the scanning rate of 1mV/sec of chromate coated AA5052 specimens(Coating time : 6 seconds).



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Effects of coating temperature and coating time on the pitting current density of chromate coated specimens (a) AA5052(25°C, deaerated 1% NaCl solution, 1mV/sec) (b) AA5182(25°C, deaerated 1% NaCl solution, 1mV/sec) (c) AA5082(25°C, deaerated 3.5% NaCl solution, 1mV/sec).

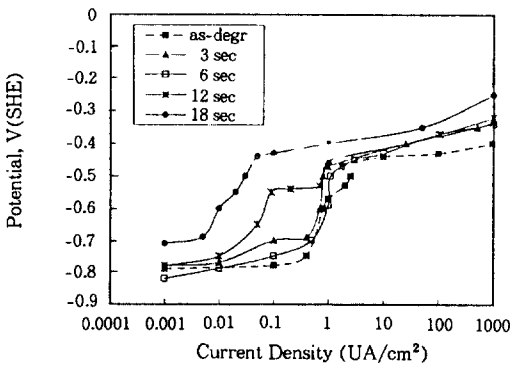


Fig. 7. Effect of coating time on the anodic polarization resistance in 25°C, deaerated 1% NaCl solution at the scanning rate of 1mV/sec of chromate coated AA5052 specimens(Coating temperature : 55°C).

계가 항상 직선적인 비례 관계는 아니라는 결과를 얻었다. 이러한 경향을 분극 시험에 따라 나타나는 공식 전위에서의 전류값(i_p , 공식 전류)을 각 합금별로 도표화한 것이 그림 8이다. 그림 8a는 AA5052합금의 경우로서, 35°C 3초간 코팅제의 공식 전류가 탈지만을 행한 시편의 전류보다 크게 나타났다. 코팅을 행하므로써 전체 코팅 온도에 걸쳐서 점차 공식 전류가 작아지는 경향을 보이고 있으나 코팅 시간에 따른 크류

부착량 증가 결과와 비교하여 보면 코팅 시간에 따라서는 공식 전류 밀도가 그다지 변화하지 않음을 알 수 있다. 그림 8b는 AA5182 합금에 대한 공식 전류로서 낮은 코팅 온도에서보다는 높은 코팅 온도의 시편의 경우에 코팅에 의해서 공식 전류가 작아지고 있으며 코팅 시간에 따라서는 큰 변화를 보이고 있지 못함을 알 수 있다. 그림 8c는 AA5082 합금에 관한 결과로서 코팅에 의해서 작은 공식 전류값을 보이고 있으나, 코팅 시간에 따라서는 큰 변화를 보이지 않고 있으며, 오히려 65°C 18초 코팅재의 경우는 증가하고 있어 크롬 부착량 이외에 다른 변수가 크로메이트 코팅재의 부식 저항성에 영향을 미치고 있는 것으로 추정된다. 한편 분극 시험에 의해서 부식 저항성을 평가할 수 있는 지표가 공식 전류 이외에도 공식 전위, 부동태 전류 밀도, 부식 전위 등이 있으나 본 고에서는 공식 전류 밀도를 이용하여 도표화하였다. 이러한 결과를 코팅 중의 크롬 부착량과 연관하여 고찰하면, 앞의 부착량 측정 결과에서는 코팅 온도가 상승할수록 또한 코팅 시간이 길어질수록 크롬 부착량이 증가하였다. 또한 코팅층 중의 크롬은 피막의 내식성 유지에 매우 중요한 역할을 담당하는 것으로 알려져 있는데, 부식 평가 결과, 피막의 크롬 부착량이 증가하여도 즉, 코팅 온도가 상승하고 코팅 시간이 증가하여도 내식성이 반드시 증가하지는 않는 것으로 나타났다. 즉, 코팅을 행하지 않은 시편에 비하여 코팅을 행한 시편의 부식 저항성이 증가하고는 있어 크로메이트 코팅과 직접적인 관련성이 있으나 본 양극 분극 실험의 경우에는 크롬 부착량의 변화가 크게 나타나는 코팅 온도 및 코팅 시간에 따른 부식 저항성의 변화는 크게 나타나지 않아 크롬 부착량과의 밀접한 관련성을 규명할 수는 없었다. 이러한 경향은 코팅층의 조성 및 구조와 밀접한 관련이 있을 것으로 예상되는데, 이에 대하여는 향후 계속된 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

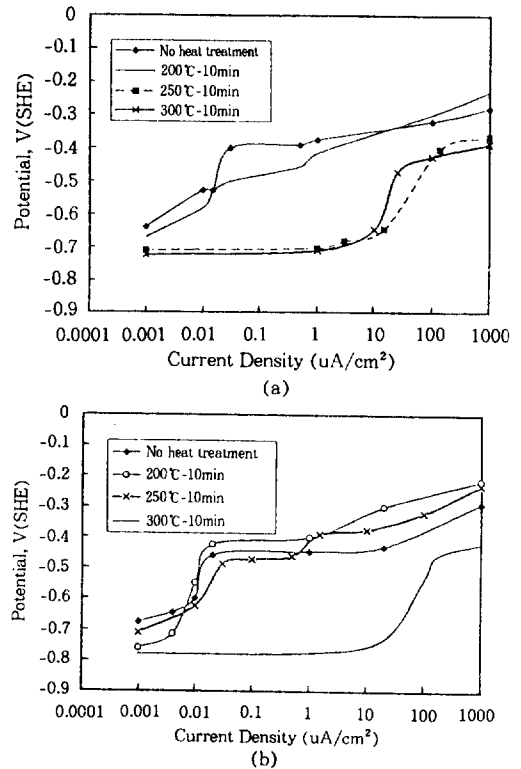


Fig. 9. Effect of post-coating heat treatment on the anodic polarization resistance in 25°C, deaerated 1% NaCl solution at the scanning rate of 1mV/sec of chromate coated specimens (a) AA5052 (Coating condition : 55°C, 1.5% K702SLK + 0.25% K702AC, 6 seconds) (b) AA5082 (Coating condition : 55°C, 1.5% K702SLK + 0.25% K702AC, 6 seconds).

한편 그림 9는 크로메이트 코팅 후에 열처리를 행한 시편에 대한 양극 분극 시험 결과로서 부식 용액은 탈기한 25°C의 1% NaCl이다. 그림 9a는 AA5052 합금에 대한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 후열처리를 행하지 않은 경우에 비하여 후열처리를 행하므로써 분극 저항성이 크게 저하하고 있음을 알 수 있다. 즉 200°C에서 10분간 열처리한 경우는 비열처리재와 비슷한 저항성을 보이고 있으나, 250°C 및 300°C 10분간 열처리재의 경우는 분극 저항성이 매우 저하하고 있다. 그림 9b는 AA5082 합

금에 대한 분극 결과로서, 250℃ 열처리까지는 큰 변화를 보이지 않다가 300℃ 열처리 경우에 부식 저항성이 크게 저하되고 있다. 이와 같이 크로메이트 코팅을 행한 뒤에 열처리를 행하게 되면 부식 저항성이 저하하는데, 이는 K. Hatanaka 등의 연구 결과와 일치하고 있다.⁷⁾ 또한 이러한 열처리에 따라서 코팅의 조성 변화와⁸⁾ 코팅 피막의 구조적 변화 중의 하나로 미소 균열의 발생으로 보고되어 있다.⁷⁾ 이렇게 열처리에 따라서 내식성이 저하되는 원인은 코팅 피막의 주성분 중의 물분자가 열처리에 의하여 이탈하기 때문으로 열처리 온도 상승에 따른 탈수 현상 및 균열 발생이 가속된 것에 기인된 것으로 판단된다.

4. 결 론

(1) 크로메이트 코팅 시간이 길어질수록 또한 코팅 온도가 상승할수록 크롬 부착량은 증가하였으며, 또한 전처리 조건에 매우 민감한 경향을 보이고 합금에 따라서는 AA5052 < AA5082 < AA5182 합금의 순서로 평균 코팅 속도가 증가하였다.

(2) 크로메이트 코팅에 따른 표면 외관은 전체적으로 60-80%의 명도를 보였으며, a*값은 거의 모든 코팅 조건에서 음의 값을 보이고 있어 “녹색”계통의 빛을 띄고 있었다. 그러나 b*값은 코팅 온도가 낮을수록 또한 코팅 시간이 짧을수록 “황색”계통의 빛을 띄다가, 코팅 온도가 높아질수록 또한 코팅 시간이 길어질수록 “청색”계통의 색으로 변화되고 있으며, 비등수 침지 시험에 의하여 색깔의 변화가 크게 나타났다. 이와 같은 외관의 변화는 코팅층 중의 6가 크롬과 3가 크롬의 양과 관련이 있는 것으로 생각된다.

(3) 코팅 온도가 상승할수록 또한 코팅 시간이 길수록, 즉 피막 중의 크롬 부착량이 많을수록 양극 분극 저항성이 높게 나타나지는 않았

다. 즉, 피막 중의 크롬 부착량이 기본적으로 내식성 유지에 큰 역할을 하지만 그 함량만으로 모든 내식성 평가의 기준이 될 수 없음을 나타내고 있다. 그러나 양극 분극 시험 결과에 기초하여 볼 때, 전 합금에 걸쳐 55℃의 코팅 온도 및 6초의 코팅 시간이 가장 적합한 코팅 조건으로 판단된다.

(4) 크로메이트 코팅 후 열처리에 의해서 내식성이 저하하고 있으며, 열처리 온도가 높을수록 가속되고 있다. 이러한 내식성의 변화는 열처리 온도 상승에 따른 피막 성분의 탈수 현상 및 균열 발생이 가속된 것에 기인된 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 (주)대한전선(영주공장)과의 1995년 안동대학교 산학 컨소시엄 사업의 일환으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. 藤本輝則, "Characteristics of can stocks and their future trends", 日本鐵鋼協會 西山記念技術講座, 日本鐵鋼協會, 1991
2. M. Nakazawa and M. Yoneno, 鐵と鋼, 1, 117(1991)
3. M. Nakazawa and M. Yoneno, 鐵と鋼, 3, 407(1991)
4. Y. J. Lee et al., 본지, 23, 3, 131(1994)
5. Y. J. Lee et al., 본지, 24, 1, 46(1995)
6. A. Suda et al., 表面技術, 42, 12, 1262(1991)
7. K. Hatanaka et al., 輕金屬, 39, 3, 211(1989)
8. A. Suda et al., 表面技術, 43, 3, 211(1992)
9. 安原, 實務表面技術, 35, 51(1988)
10. T. Kondou et al., NKK技報, 125, 80(1991)