

## 용융아연도금 및 55%Al-Zn 합금도금강판의 부식거동

김 종 범 · 이 성 근\*

연철강 기술연구소, \*동아대학교 금속공학과 및 항공재료연구센터장

### Corrosion Behavior of Hot-Dip Galvanized and 55% Al-Zn Alloy Coated Steel Sheet

Jong Beom-Kim, \*Sung Kun-Lee

Union Steel Mfg. Co., Ltd. R&D Center, 608-070, Pusan, Korea

\*Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University, 604-714, Pusan, Korea

Jointly Appointed of the Center for the Advanced Aerospace Materials

The electrochemical corrosion characteristics of Hot-Dip Galvanized and 55% Al-Zn coated steel sheet was investigated by means of potentiodynamic polarization test in 3.5% NaCl solution. Their surface characterization were observed by SEM, EDX, AES and ESCA. And corrosion rates in chromated and non-chromated conditions of Hot-Dip Galvanized and 55%Al-Zn coated steel sheet were measured by Linear polarization test.

The Al-rich phase become passive in the early stages of corrosion and the anodic erosion of the Zn-rich phase occurred preferentially. When the Zn-rich phase disappeared, the corrosion of the Al-rich phase started. However, as the corrosion products of Al acted as a inhibitor, the corrosion rate of the Al-rich phase was slower than that of the Zn-rich phase.

Corrosion rates in chromated and non-chromated conditions were  $2.43 \times 10^{-5}$  mpy and  $2.05 \times 10^{-2}$  mpy respectively.

### 1. 서 론

냉간압연제품에 내식성을 목적으로 표면처리하는 제품은 아연계 표면처리강판과 알루미늄계 표면처리강판으로 대별된다. 1938년 미국의 Armco사에서 용융아연도금법을 실용화한 이후 연속도금방식에 의한 아연도금강판의 제조기술은 생산성과 품질면에서 우수하고 실용화측면에서도 아주 유리하기때문에 전세계적으로 많은 설비증설과 함께 지속적으로 연구가 진행되어 왔었다. 특히, 현재의 아연계 표면처리강판에 대

한 개발은 아연이 가지고 있는 희생방식성을 저하시키지 않으면서 도금층의 수명을 연장시키려는 합금설계가 시도되어 부가가치를 향상시킬 수 있는 새로운 도금욕에 대한 소재개발의 연구가 활발히 진행되었고, 그 연구의 대부분은 종래의 아연도금욕에 알루미늄을 첨가하여 합금화시킨 것이 특징이다. 1972년 미국의 Bethlehem Steel사에서 생산되기 시작한 55%Al-Zn 합금의 용융도금강판(Galvalume, 이하 G/L)은 알루미늄도금강판과 아연도금강판의 양쪽특징 즉, 알루미늄도금강판의 내구성, 내열성 및 열반사성

과 아연도금이 지나는 희생방식효과를 동시에 갖추고 있기 때문에 용융아연도금강판(Hot Dip Galvanized Steel Sheet or Continuous Galvanized Iron : 이하 CGI)과 함께 각종 대기환경하에서 13년간의 옥외폭로실험을 한 결과, CGI에 비해 내식성이 2~6배 정도 우수한 것으로 나타났다.<sup>11)</sup> 그러나 옥외폭로실험 및 염수분무실험은 장시간이 소요되며 정량화가 어렵고 표면층의 부식형태와 부식기구를 조사함에 있어 재현성을 가지는데 많은 제약이 따르고 있다.<sup>2-10)</sup>

본 연구에서는 Potentiostat/Galvanostat (Model : EG&G Parc 273A)<sup>11)</sup>를 이용하여 전기화학적 방법으로 부식을 가속화시킨 시편이 옥외폭로실험을 거친 결과와 유사한지를 살폈고, 부식속도 및 전위별 부식과정에 대한 부식거동을 비교하였으며, 부식곡선을 기초로 부식전위, 한계전류밀도 및 부동태화구간에서의 부식기구의 조사와 도금층의 변화거동을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편준비

시편은 연속용융도금설비에서 제조된 CGI와 G/L의 도금강판을 사용하였고, 도금층의 부착량은 각각 편면 250g/m<sup>2</sup>, 150g/m<sup>2</sup>이며, 이 도금강판에 크로메이트처리를 Table 1의 조건으로 행하여 비교실험하였다. 이때 시편에 크로메이트용액을 처리하는 방식은 Spray법을 사용하였고 스퀴징(Squeezing)은 1~1.5kgf/cm<sup>2</sup>의 압하량으로 우레탄 롤을 사용하였다. 그리고 곧바로 피크강판온도(Peak Metal Temperature : PMT)가 70~80℃인 오븐을 통과시켜 완전건조된 제품에서 시편을 채취하여 부식시험을 행하였다.

Table 2에 CGI 및 G/L의 조성을 나타내었는데, G/L의 조성은 아연에 대한 알루미늄의 함금별 조성비에 따라서 내식성시험을 하여, 가장 내식성이 양호한 성분계로서 결정되어졌다. 현재 실용화되고 있는 아연계합금 도금강판의 내

Table 1. The conditions of Chromate Treatment

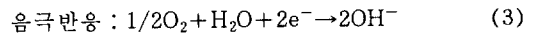
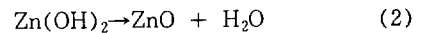
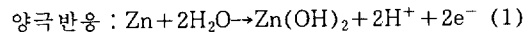
Content	Condition
Chemical composition	CrO <sub>3</sub> (5vol%)
pH	2.0
Solution temp'	55℃
Dry temp'	PMT* 70~80℃
Immersion time	4sec(in Burbling)
Chromate coating weight	25~30mg/m <sup>2</sup>

\*PMT : Peak Metal Temperature.

Table 2. Chemical Compositions of CGI and G/L Coated layer

Specimen	Chemical Composition(wt%)					
	Al	Zn	Si	Pb	Fe	Cu Sn
CGI	0.13~0.3	Bal.	Tr.	0.07↓	0.1↓	Tr. Tr.
G/L	54~58	40~44	2.0↓	Tr.	0.5↓	Tr. Tr.

식기구에 대해서 많은 연구가 되어있으며 아연의 부식반응은 다음과 같이 표시할 수 있다.



Zn(OH)<sub>2</sub>는 전기전도도가 작아서 이 피막이 Zn표면에 형성되면 Zn표면에서의 산소환원작용인 (3)식을 억제하지만, 통상적으로 Zn의 단독도금일 경우 Zn(OH)<sub>2</sub>는 (2)식의 반응처럼 ZnO로 변하기 때문에 산소환원 억제효과는 적다. 여기에 Al, Mg 등을 첨가하여 제조한 것은 Zn(OH)<sub>2</sub>를 안정화시키는 거동이 있다고 보고되어 있다.<sup>12)</sup> 즉, Al-Zn계 합금 도금강판의 방식기구로서, 부식초기에 생성한 부식피막은 도금층표면을 덮고 있으나 Al등의 작용에 의해 부식생성물이 전도도가 낮은 Zn(OH)<sub>2</sub>를 주체로 한 피막으로 구성되어 산소환원반응이 억제되고 동시에 양극분극이 커져서 Zn의 용융속도도 억제된다고 고려할 수 있다. 조성중의 Si는 소지철이 용융욕으로 침지시에 Al과의 격렬한 반응을 억제

하기 위해 첨가한 것이다.

Al의 밀도(능비중)는 2.70으로써 Zn의 밀도인 7.14보다 낮고, 체적분율로 환산시 G/L의 도금층은 Al이 약 71%로<sup>1)</sup> 이루어져야 하지만 표층부를 WDX로 정량분석시 약 80%가 Al로 나타났다. 이는 Zn의 용융점이 Al보다 낮기 때문에 최표층에서 용도가 느린 Al이 Zn보다 많아진 것으로 추정된다.

### 2.2 전기화학적 부식실험

전기화학적 부식실험을 위해 사용된 전해액은 상온에서 가혹한 부식환경에 해당하는 3.5% NaCl 수용액(pH 6.0)을 사용하였으며, 실험조건을 동일하게 하기 위하여 실험전에 고순도(99.999%) N<sub>2</sub> 가스를 전해액속에 불어넣어 1시간 동안 탈기처리하여 용존산소를 제거한 후, Flat type의 3극 cell내에 전해액을 채우고 침지초기의 자연부식전위가 평형을 이룰 때 실험을 시작하였다. 이때 전위를 측정하기 위한 기준전극(Reference electrode)으로는 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을 사용하였으며, 본 실험에 기재된 모든 전위는 이 전극을 기준전극으로 측정된 전위이다. 또한 상대전극(Counter electrode)으로는 백금망(Pt Net)을 이용하여 환원수소가스 발생의 기지금속으로 사용하였고, 시료전극(Working electrode)의 노출면적은 직경 1.0cm의 단면 원으로 하였다. 본 실험에 사용된 Potentiostat 측정장치를 Fig. 1에 나타내었다.

동전위 분극시험은 측정된 부식전위보다 약 600mV 이하인 -1600mV에서 시작하여 1.0mV/sec의 주사속도로 200mV의 전위에서 실험을 중지하였다. 선형 분극시험은 ±25mV의 인가전위 하에서 실험을 실시하였고, 그에 따른 부식전류와 전위, 속도를 Stern-Geary방법<sup>11)</sup>에 의해 구하였다. 그리고 동전위 분극시험중에 관찰되는 부식전위, 한계전류 및 부동태화 구간의 시편표면을 SEM으로 관찰하였고, 각 시편에서 도금층의 부식현상 과정을 관찰하기 위해 활성전위부

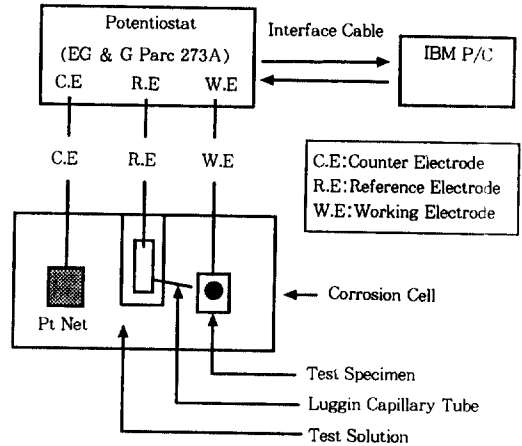


Fig. 1. Schematic diagram of Electrochemical measurement device.

분에서 정전위 전해시험(Potentiostatic Electro-dissolution)을 하였다.

### 2.3 표면층 조사

CGI 및 G/L의 부식실험 전, 후의 표면층 조직상 및 성분분포는 주사전자현미경(SEM)과 EDX(Electron Dispersion X-ray)로 관찰하였다.

또한, G/L의 표면층에 대한 화학결합구조를 분석하기 위하여 X-선 광전자 분광분석기(ESCA : Electron Scopy Chemical Analyses)를 이용하였고, 오제분석기(AES : Auger Electron Spectrometer)를 사용하여 표면과 수직인 방향의 성분분포상태를 조사하였다. 또한 도금층의 단면조직을 금속현미경으로 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 도금층의 단면조직 및 표면관찰

도금층표면의 형상을 관찰하기 위하여 SEM으로 300배 확대하여 본 상을 Fig. 2(a), (b)에 나타내었다. CGI와 G/L은 모두 스펅글(Spangle)이라 불리는 6각형 모양의 특수한 형태로서 용고결정핵을 중심으로 하여 각기 다른 방향으로 응고된 무늬들이 빛의 굴절현상으로 화려한



(a) CGI



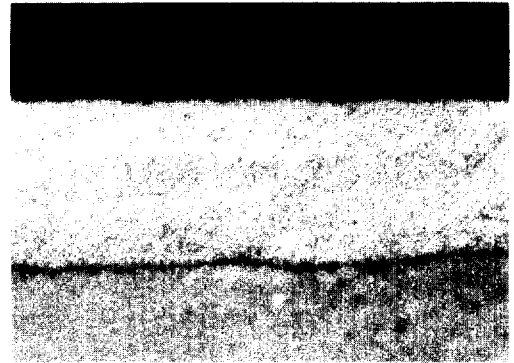
(b) G/L

Fig. 2. SEM image on the surface layer of CGI and G/L coated steel sheet ( $\times 300$ ).

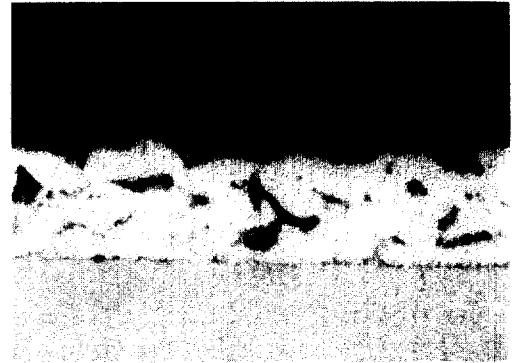
은백색무늬를 나타내고 있다.

CGI의 도금층표면은 스펅글이 불균일하게 분포되어 있고, 특히 스펅글의 경계부에서는 용융시 함유하고 있었던 가스가 빠져나간 것으로 보이는 Cratering 현상이 관찰되었다.

G/L의 도금층표면은 불규칙한 크기의 스펅글을 가지는 CGI와 다르게 중심으로부터 6방향의 방향성을 가지는 6각형의 구조로서, EDX를 이용하여 X-ray mapping을 행한 결과, 수지상(Dendrite)부는 Al-rich 조직이고, 수지상간(Interdendrite)부는 Zn-rich 조직이었다. 이들 각 도금층의 구성상태를 조사하기 위하여 단면조직을 금속광학현미경으로 500배 확대한 사진을 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. CGI와는 달리 Table 2에 나타낸 조성과 같이 도금층의 대부분



(a) CGI

20 $\mu$ m

(b) G/L

20 $\mu$ m

Fig. 3. Cross section of CGI and G/L coated steel sheet ( $\times 500$ ).

이 Al-rich 수지상부이며, 그 사이에는 Zn-rich 수지상간부가 위치하였다. 소지철과 도금층 사이에 금속간화합물층이 보이고 있으며, 그 위로 Si-particle이 분포되어 있었다.

## 3.2 전기화학적 거동

### 3.2.1 동전위 분극시험

3.5% NaCl 수용액(pH 6.0)에서 주사속도 1.0mV/sec를 주어 CGI와 G/L을 동전위 분극시험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 또한, 여기에 내식성을 부여하기 위해 크로메이트처리한 시편을 비교한 결과도 함께 나타내었다.

Fig. 4의 음극(Cathodic) 분극거동에서 (a), (b)를 살펴보면 (a)의 경우 Zn은 수소과전압이

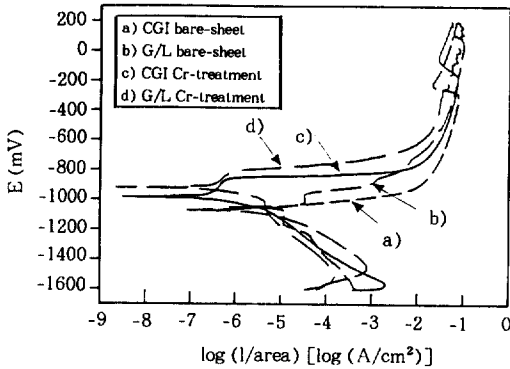


Fig. 4. Potentiodynamic Polarization Curve of Hot-Dip Galvanized Steel Sheet and 55% Al-Zn Alloy Coated Steel Sheet.

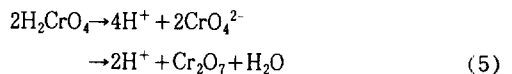
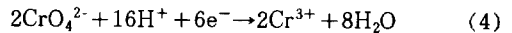
매우 높고 수소발생에 대한 교환전류밀도는 낮기 때문에 (b)보다 음극반응이 억제되어 있다. 수소과전압에 의해서 활성화분극이 커지고, 환원과정중에 -1200mV 부근에서 한계 확산전류밀도 구간이 나타나며, 이때 시편표면에서는 수소발생에 의한 기포가 생성되어 농도분극이 지배하는 것으로 예상되므로 활성화분극과 농도분극이 상호발생하여 결합분극을 나타낸다고 생각된다. 양극(Anodic) 분극거동에서는 전해질의 Ion들이 Zn보다 치밀한 Al 산화피막을 뚫고 통과해야 하므로 G/L의 경우가 CGI보다 양극분극이 커져 있는 것을 관찰할 수 있다. 또한 평형전위를 지나서 산화가 계속 진행되다가 주사속도의 변화량에 비해 전류밀도의 변화가 급격히 줄어들어 변곡되는 구간까지를 비교하면 G/L의 산화용출구간이 짧아서 CGI에 비해 느리다는 것을 예상할 수 있고, 이는 옥외폭로실험시 G/L의 내식성이 CGI에 비해 더 우수하다는 것과 유사한 결과를 나타내고 있다. 그리고 이 구간에서 G/L은 Zn이 주성분인 CGI의 분극거동과는 조금 다르게 Al의 산화피막으로 인해서 -1000mV 부근에서 한계 확산전류밀도 구간이 나타나며, CGI는 양분극 초기에 전위의 변동이 거의 없고 전류만 상승하는 것으로 보아 산화시 아연의 용출만이 계속 일어난 것으로 생각된다.

임계전류를 지나 부동태가 나타나는 영역은 CGI의 경우 아연용출이 거의 끝나고 전이금속인 소지철이 드러나면서 부동태화되어 급격한 전류의 감소현상을 보이는 반면, G/L의 경우는 짧은 전류구간에 걸쳐 지속적인 산화-환원반응을 보이는 것으로 보아 Al 및 Si의 영향으로 고찰된다.

즉, G/L은 수지상간부에 있는 Zn이 먼저 희생양극으로 부식되어 용출되고 여기에 부식생성물이 수지상간부에 차게되어 부식체의 이동에 물리적으로 장벽역할을 제공한 후, 수지상부의 Al이 희생양극으로 부식되는 일련의 과정을 계속적으로 반복하기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다. Si는 소지철과 근접한 도금층쪽의 수지상간부에 입자로서 주로 분포되어 수지상간부에 존재하는 Zn이 모두 용출한 후에도 부식환경이 소지까지 침투되는 것을 물리적장벽으로서 막아주는 역할을 하는 것으로 보인다.

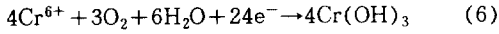
크로메이트처리 시편인 (c), (d)의 분극곡선을 살펴보면, 표면층의 크롬성분때문에 부식전위가 무처리 시편보다 귀한쪽으로 놓여져 있으며 부식전류는 무처리 시편의 경우보다 약 2 order 낮게 나타나고 있다. 이는 크로메이트(크롬산염) 피막<sup>13-17</sup>이 크롬산이온(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)을 함유한 부동태피막을 형성하여 산화반응을 억제함으로써 방청효과를 발휘하기 때문이다.

크로메이트 피막의 형성반응을 간단히 표시하면 다음과 같다.



반응식 (4)는 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원하는 반응이며 반응식 (5)는 용액중의 확산에 의한 크로메이트이온의 축착반응이다. 이러한 반응으로, 생성된 피막은 3가 크롬의 산화물과 6가 크롬이온으로 구성되며, 각각은 다른방식에

의해 방식효과를 나타낸다. 즉 3가 크롬의 산화물은 도금층과 부식환경의 접촉을 차단함으로써 부식장벽효과(Corrosion barrier effect)를 나타내고, 6가 크롬 반응식 (6)과 같이 반응한다.



(6)의 반응처럼 백철의 원인이 되는 산소와 반응하여 산소를 제거함과 동시에 자신은 불용성의 크롬산화물로 환원됨으로써 소지도금층의 노출부위(피막흡집 또는 균열부위)를 다시 자체 부동태화 시킨다. 즉, 크로메이트 피막중의 6가 크롬은 높은 산화환원전위(Redox Potential)를 갖고 있어서 도금표면에 용이하게 3가 크롬으로 환원되어 보호피막을 형성하는 자기수복효과(Self-healing effect)를<sup>18)</sup> 나타낸다.

### 3.2.2. 정전위 전해시험 및 선형 분극시험

Fig. 4에 나타난 CGI와 G/L의 동전위 분극시험후 관찰한 분극곡선에서 도금층의 영향을 조사하기 위하여 활성전위부인 -600mV의 전위를 걸어주어 7200sec 동안 정전위 전해시험을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

(a)는 가장 높은 전류피크를 나타내며, 1000sec 경과후에는 Zn의 용출이 끝나고 소지철이 드러나서 더 이상의 변화가 없어졌다. 피크가 급격히 떨어지는 것은 소지철이 드러나면서 철의 산화물형성으로 인한 부동태화 때문이라고 추정된다. (a)시편에 크로메이트처리를 한 (c)시편은 (a)시편의 반밖에 안되는 전류피크를 나타내며, 2200sec에서 소지철이 드러나므로 무처리시편보다 크로메이트처리 시편이 상당한 부식억제 효과가 있음을 나타내고 있다.

G/L 시편인 (b), (d)는 CGI와 다른 형상의 곡선을 나타내는데, 이는 활성전위부에서 Al의 산화피막이 파괴되면 Zn은 Al에 대해 양극이 되고 따라서 Al을 음극보호(Cathodic Protection)하게 되는 기구로서 합금화된 Zn과 Al의

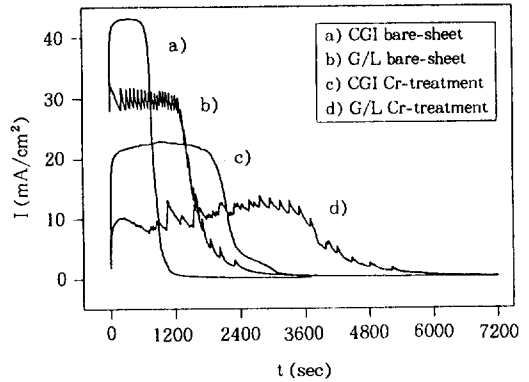


Fig. 5. Potentiostatic Electrodisolution test of Hot-Dip Galvanized Steel Sheet and 55%Al-Zn Alloy Coated Steel Sheet.

상호작용으로 여러 개의 피크가 반복하여 나타난다. 즉, 기전력계열(EMF series)에서 Zn이 Al보다 귀한 전위를 가지지만, 해수(Sea water)분위기에서 측정된 갈바닉계열(Galvanic series)에서는 오히려 Zn보다 Al이 더 귀해지기 때문이다. 이것은 동전위분극시 부동화영역에서의 현상과 유사하다. (d)의 경우, 크롬의 영향으로 무처리에 비해 완만한 피크와 전류구간이 적은 피크를 보이면서 4000sec 정도에서 소지철이 나타나기 시작했고 6000sec에서 도금층의 용출이 완전히 끝났다.

선형 분극시험은 ±25mV의 인가전위를 주어 실험을 행하였고, 그에 따른 부식전류와 부식전위, 부식속도를 Stern-Geary방법<sup>12)</sup>에 따라 구한 것을 Table 3에 나타내었다. 그러나 이들 수치로서는 기 보고된 옥외폭로 실험결과<sup>11)</sup>와 비교했을시 재현성이 부족하였다.

### 3.2.4. 표면층 관찰

Fig. 6은 동전위 분극시에 나타나는 부식전위, 한계전류밀도, 부동태화 구간에서의 표면층을 관찰하기 위해 각 부분에서 시편을 채취하여 SEM으로 표면층을 관찰한 사진이다. 여기서 (a), (b), (c)는 CGI 무처리시편이고 (d), (e), (f)는 G/L의 무처리시편이다.

Table 1. Comparisons of Corrosion rate, Potential & Current by Linear Polarization test

Specimen	Corrosion rate (mpy)	Corrosion potential (V)	Corrosion current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
G/L	bare	0.0205	1.194
	Chromated	0.00002426	$1.416 \times 10^{-3}$
CGI	bare	0.2417	16.16
	Chromated	0.1085	0.725

CGI의 경우, (a)는 도금층표면이 산화가 되어 전체적으로 아연이 용출되었고, 또한 용융욕에서 도금되어 나오는 강대의 도금두께를 조절하기 위해 Air knife로 Air를 고속분사하기 때문에 급냉되면서 도금층에 포함된 무수한 가스홀이 보이고 있다. (b)에서는 아연의 용출이 계속 진행되어 금속간화합물층에서 부식이 진행되고, 또한 소지철에서부터 도금층이 떨어져 나가려 하고 있다. (c)에서는 아연이 금속간화합물층을 경계로 많이 떨어져 나가 소지가 보이는데 한쪽 방향으로 일정한 모양인 것이 관찰된다.

G/L의 경우, (d)는 아연의 용출이 시작되면서 아연이 산화물로 변하여 표면층의 수지상간 부분에 적체되어 있는 모습을 볼 수 있고, (e)는 부식이 계속 진행되어 아연산화물층이 용출되어 Zn-rich부였던 수지상간부분이 더욱 깊이 패여져 있으며, 이때 알루미늄의 산화가 시작되어 산화물이 형성되는 모습을 볼 수 있다. 그리고 수지상간부분에서 아연이 용출되고 난 부분에 약간의 금속간화합물층 부분이 보이고 있다. (f)에서는 알루미늄의 용출이 왕성하게 일어났고 Chip모양인 대부분의 Al은 산화물로 존재하며, 그 아래로 Al-Si-Fe로 구성된 금속간화합물층이 보이고 있으며, 또한 국부적으로 소지철이 드러나고 있다.

### 3.3 G/L의 부식전, 후 표면분석 및 관찰

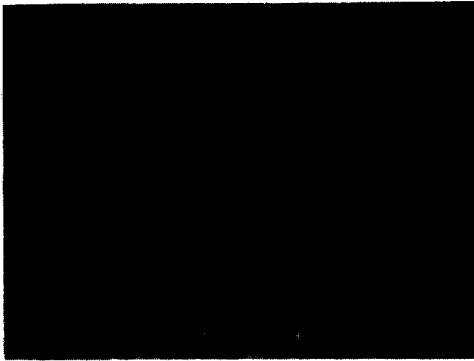
#### 3.3.1 표면분석

G/L의 정전위 전해실험시 나타나는 피크들의

현상을 알아보기 위해 실험 전과 후에 표면층의 각 성분을 AES(Fig. 7)와 ESCA(Fig. 8) 분석 시험을 하였다. (a)에서의 표면 스펙트럼은 도금층위에 산소가 상당히 많이 흡착되어 산화물로 덮여 있고, 또한 Al이 Zn에 비해 피크의 폭이 크므로 도금층 최외곽표층부의 대부분이 Al임을 나타내고 있다. (b)의 Depth profile 분석에서 약 30Å 깊이에서는 Al과 Zn의 함량이 비슷하다가 깊이방향으로 들어갈수록 Al과 Zn이 반비례적인 함량변화를 보이고 있다. 거시적으로 보면, Al과 Zn이 도금층내에서 비교적 균일하게 분포되어 있으며 그외의 성분들은 거의 없음을 보여주고 있다.

전해실험후의 도금층을 AES 분석한 결과, (c)의 표면 스펙트럼은 표면층위에 산소의 피크가 매우 높고 또한 철의 피크도 높게 나타나 도금층이 완전히 용출되어 소지철이 드러난 것을 알 수 있다. (d)의 Depth profile 결과에서 표층부는 산화물로 증명되는 산소의 농도가 높고 Sputter Time이 길어질수록 산소의 농도가 줄고 철의 농도는 늘어나고 있다. 또한, Al, Zn, Si 원소도 거의 없어 소지철이 완전히 드러났음을 나타내고 있다.

ESCA 분석은 Mg 타겟을 이용하여 Pass Energy 71.550 eV로 Ar Sputtering하여 깊이방향으로 표면, 50Å, 100Å일 때의 피크를 조사하였다. (a)는 분석시험전의 표면층을 Sputtering 전, 후로 조사한 결과를 나타내고 있다. 최외곽 표층부보다 깊이방향으로 들어갈수록 아연의 피크가 높아지고 있으며 알루미늄도 조금 높아지는 것으로 보아 산화물에 의한 영향으로 추정된다. 검출된 각성분에 대해 미소영역을 분석한 결과, 최외각 표면층과 50Å 깊이에는 아연이 거의 없고 100Å 깊이에서 아연의 피크가 높아졌다. 알루미늄은 Al 단일성분과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 공존하고 있으며, 산소피크는 산화알루미늄의 피크였다. (b)는 분석시험후의 표면층을 Sputtering 전, 후로 조사한 결과를 나타내고 있으며, 전반



(a) Corrosion potential part of CGI coated steel sheet



(b) Critical current part of CGI coated steel sheet



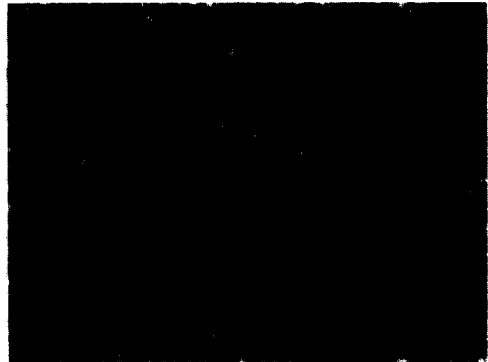
(c) Passive-state part of CGI coated steel sheet



(d) Corrsion potential part of G/L coated steel sheet



(e) Critical current part of G/L coated steel sheet



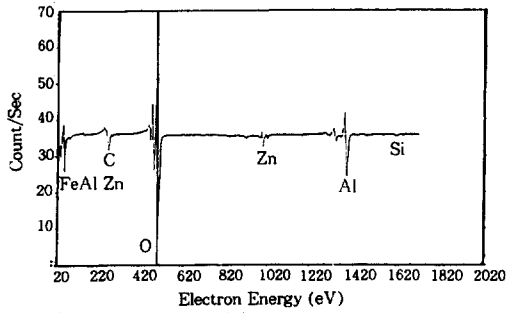
(f) Passive-state part of G/L coated steel sheet

Fig. 6. SEM image on the surface layer to Corrosion potential, Critical current and Passive-state part during Potentiodynamic test of CGI and G/L coated steel sheet.

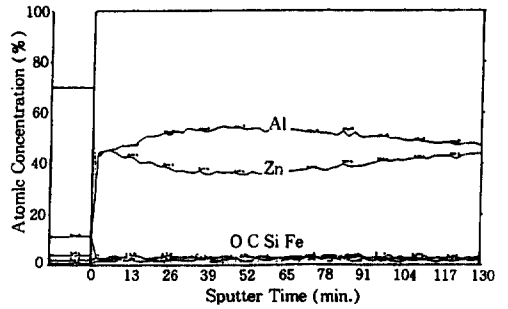
적으로 산소와 철의 피크가 두드러지고 있다. 미소영역을 분석한 결과, 알루미늄은  $Al_2O_3$ 로 존재하고 산소도 이 산화알루미늄의 피크였다. 그리고 철은  $Fe_2O_3$ 로 나타났으며 아연은 그 단

일원소와 산화아연의 결합에너지가 거의 유사하므로 이를 구별하기 위해 산소피크를 조사한 결과, 잔량의 아연은 ZnO로서 존재하고 있음을 알 수 있었다.

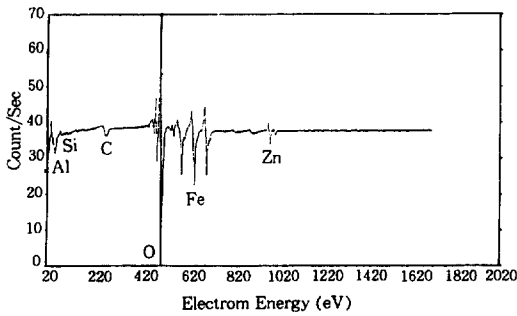




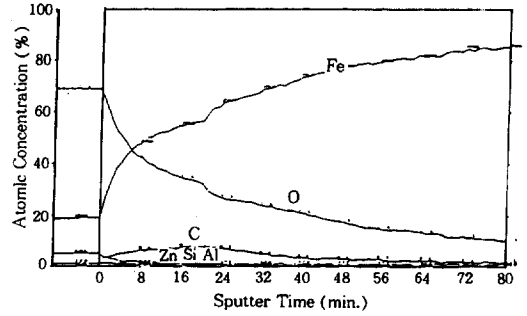
(a) AES surface spectra of G/L steel sheet before polarization test



(b) AES depth profile before polarization test

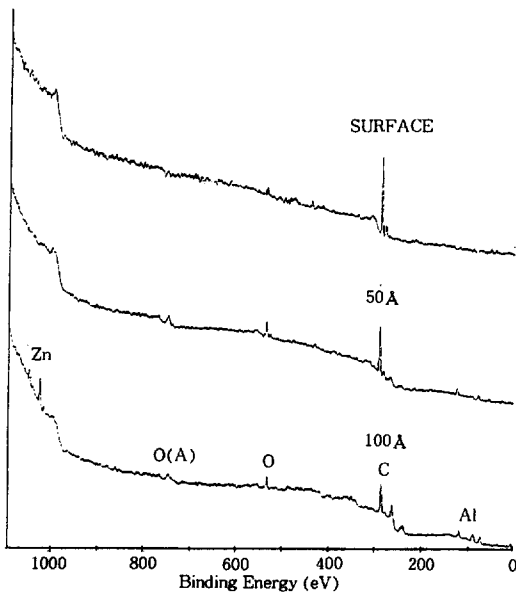


(c) AES surface spectra of G/L steel sheet after polarization test

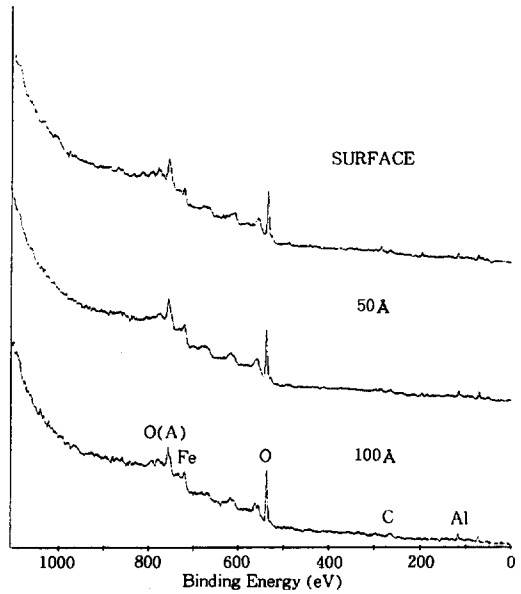


(d) AES depth profile after polarization test

Fig. 7. AES surface spectra and depth profile of G/L coated steel sheet to before and after polarization test



(a) ESCA surface survey of G/L coated steel sheet to before polarization test



(b) ESCA surface survey of G/L coated steel sheet to after polarization test

Fig. 8. ESCA surface survey of G/L coated steel sheet to after polarization test.

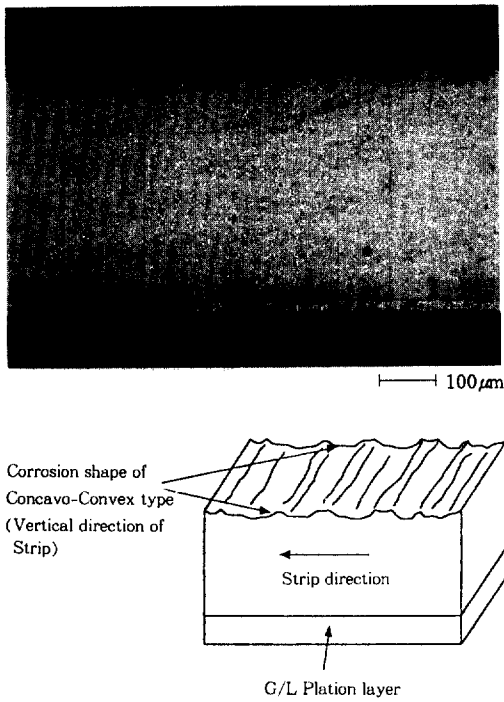


Fig. 9. Cross section of G/L coated steel sheet after polarization test ( $\times 100$ ).

이들 분석의 결과에 의해서, G/L은 CGI의 정전위 전해실험처럼 Zn 단일성분만의 부식현상으로 나타나는 최대피크부의 전류 유지구간이 없지만, Al과 Zn의 함량변화에 기인한 두 원소의 상호작용으로 연속적인 피크가 나타나는 것으로 예상된다.

### 3.3.2 표면관찰

분극시험후 G/L 도금층 부식부위의 표면을 관찰하면 도금층이 약간 남아있으나 금속간화합물층을 경계로 소지철과 분리되어 있는 형상을 볼 수 있다. 활성전위를 지난 시편을 채취하여 관찰한 결과, 도금층이 떨어져 나가는 과정은 도금층이 용출되면서 잔존 도금층에 일방향성을 가지는 균열이 발생하였고 이 균열을 따라 취약한 금속간화합물층인 도금층 하지로 부식이 진전되어 도금층과 소지철이 분리되어 도금층이 떨어져 나가고, 분극시험이 완전히 끝난 후 시

편의 단면조직을 광학현미경으로 100배 확대하여 본 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 시편의 아래 부분에 도금층이 보이며 이와는 반대로 윗부분은 도금층이 떨어져 나가고 소지철까지 요철(凹凸)자 형태로 부식이 된 것을 볼 수 있다. 강대(Strip)방향의 수직으로 요철자 형태의 부식이 발생하는 원인은 연속도금 Line에서 제품을 제조시 강대는 계속적인 인장(Tension)부하와 이완(Relax)이 반복되므로 강대방향의 수직으로 국부응력이 생겨 그 부위가 부식민감장소로 작용하여 우선침식된 것으로 추정된다.

## 4. 결 론

3.5% NaCl 수용액에서, CGI와 G/L을  $-1600\text{mV} \sim 200\text{mV}$ 의 전위구간에서 전기화학 부식실험을 한 결과를 아래에 나타내었다.

1) CGI의 부식전류는 무처리시  $16.16\mu\text{A}$ , 크로메이트 처리시  $0.725\mu\text{A}$ 였고, G/L의 부식전류는 무처리시  $1.194\mu\text{A}$ , 크로메이트처리시  $1.416\text{E}-3\mu\text{A}$ 로 나왔다.

2) 분극거동을 관찰한 결과 두시편 모두 소지철이 드러나는 전위구간( $-600\text{mV}$ )은 무처리와 크로메이트처리가 거의 동일하며 G/L은 CGI와는 다르게 연속적인 산화/환원반응이 반복되면서 부동화현상의 전위구간도 길었다.

3) 정전위 전해시험 결과, CGI의 부식은 아연의 산화현상만이 관찰되어진 반면에 G/L의 부식진행은 우선적으로 Zn이 희생양극으로 부식되어 용출되고, 이 부식생성물이 수지상간부에 차게되어 부식제의 이동에 물리적장벽 역할을 제공한다. 그후 Al이 희생양극으로 작용하여 내식성에 기여하고 이 Al이 용출되고 나면 소지철이 부식된다.

4) CGI와 G/L 시편의 부식실험에 따른 부식과정은 우선 도금층중의 희생양극화원소(Zn, Al)가 용출되고, 소지가 드러나면서 강대의 폭방향으로 균열이 발생하고 이 균열을 따라 부식

이 진전되어 도금층 아래의 취약한 금속간화합물층이 소지철과 분리되어 도금층이 떨어진다.

5) 전기화학부식실험에서 나타난 결과와 옥외 폭로 실험결과는 유사했으나, 정량적으로 일치시키기 위해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. H. E. Townsend & J. C. Zoccola : *Materials Performance*, **18**, 10 (1979).
2. Jonathan J. Martin : *Coat. Tec*, **61**, 39 (1989).
3. Michael R. Lambert : *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 378 (1985).
4. N. D. Cremer : Presented at Federatum of Society for Coating Technology 1989 Paint Show.
5. C. H. Simpson, C. J. Ray & B. S. Skerry : *Protective Coating & Linings*, **5**, 28 (1991).
6. S. A. Lindqvist : *Corrosion*, **41**, 69 (1985).
7. Yasuhiko Miyoshi : *實務表面技術*, **32**, 19 (1985).
8. B. S. Skerry : *Coating Technology*, **60**, 97 (1986).
9. J. W. Martin : *Coating Technology*, **61**, 39 (1989).
10. L. Krivian : *Br. Corros.*, **26**, 191 (1991).
11. EG & G PARC : *Corrosion Measurement Application note corr.*, **8**, 1.
12. 田野和廣 外. : *金屬表面技術*, **33**, 516 (1982).
13. J. M. West : *Basic Corrosion & Oxidation*, 2nd ed., halsted Press New York.
14. 鈴木 : *表面*, **11**, 85 (1973).
15. 三代澤ら : *日本化學會 第21回 秋季集*, 109 (1969).
16. P. Shu : *Prepr. Chem. Soc. Div. Pet. Chem*, **33**, 43 (1989).
17. 前田 : *塗膜下 腐蝕의 問題点, 講演會要旨集*, 1 (1987).
18. 久松 : *表面*, **3**, 731 (1965).