

전기화학적 합성법에 의한 Potassium Ferrate의 Aluminium의 하지 표면처리에의 응용에 관한 연구

김 영 석 · 한 성 호 · 한 명 근 · 김 상 권
한국생산기술연구원

A Study on the Application of the Electrochemically Synthesized Potassium Ferrate to Aluminium Primer Surface Treatment

Y.S. Kim, M.K. Han, S.H. Han, and S.K. Kim

Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 404-254, South Korea

A study has been made on the applications of electrochemically synthesized potassium ferrate compound which is an economical substitute for 6 valence chromate to aluminium primer surface treatment. Though 6 valence chromate has been an excellent material for its price and used in many surface finishing processes, it is classified into the hazardous materials list due to its carcinogenesis effects to human body. So the synthesis of ferrate compound has been widely investigated as a substitute for 6 valence chromate. In this study, comparisons of the results of salt spray tests between 6 valence chromate primer and ferrate primer were conducted in surface treatment using corrosion resistance aluminum alloy(1000series, 5000series & 6000series), and adhesion and corrosion resistance of painting layer by salt spray test were also conducted. From the results of experiments, ferrate primer showed excellent characteristics in above mentioned tests. Then potassium ferrate can be considered to be used as a substitute for 6 valence chromate.

Keywords : 6 valence Chromate, Primer, Potassium Ferrate, Salt spray test, Epoxy coating

1. 서 론

크롬(6가)화합물(chromate)은 가격대비 성능이 매우 우수하여 chromate conversion coating, anodizing, paint additive, corrosion inhibitor, etching 등 여러 표면 처리 공정에서 널리 사용되고 있는 중요한 산업용 화합물이다.¹⁻²⁾ 그러나 공정 중에 존재하는 크롬 6가 이온은 맹독성 발암 물질이므로 미국 환경청의 Hazardous Materials List의 소위 EPA six에 오르는 등 전 세계적으로 이의 사용이

강력히 통제되고 있다.

본 연구에서는 발암물질(carcinogen)이면서도 많은 핵심산업에 사용되고 있는 크롬 6가 화합물을 철 6가 화합물을 사용하는 청정 공정으로 대체하기 위한 일련의 기본 연구들의 일환으로, 앞의 연구³⁾에서 전기 화학적 방법을 사용하여 제조한 potassium ferrate 화합물을 현재 산업 전반에 걸쳐 내장재, 건축용 자재 및 가정용품으로 널리 사용되고 있는 알루미늄 및 알루미늄 합금 재의 하지 표면처리에 응용한 연구이다. 먼저 ESCA(XPS)를 이용하여

표면 성분 분석을 행하였고 또한 염소 분무 시험을 이용한 내식성 시험 및 에폭시 painting의 전처리 공정으로서 ferrate 하지 코팅에 의한 painting 층의 밀착성 및 내식성 시험을 기존의 chromate를 이용한 표면처리 결과와 비교하여 크롬6가 화합물의 대체물질로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험 및 실험 방법

potassium ferrate의 알루미늄 표면처리 실험은 Table 1과 같은 일련의 공정에 의해 전처리 및 코팅처리를 실시하였다.

시험편의 종류는 알루미늄 1000계, 3000계, 5000계, 6000계를 각각 Hull cell 용으로 10×6cm 크기로 맞추어 제작하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다.

각각의 시험편의 표면에는 rolling후 세척되어 masking되어 있으며, 이를 coating 처리하기 전 계면활성제와 NaOH를 이용하여 시험편의 표면 산화

막을 제거하였다. 이때 표면에 얼룩이 없도록 반복하여 수초 간격으로 약 30초 정도 행한 뒤 NaOH를 제거 후 10% 질산용액에서 smut을 제거하고 수세하여 건조한 뒤에 사용하였다.

Potassium ferrate 화합물을 이용한 표면처리액은 table 2와 같은 조성에 의해 제조되었다. Type I에서는 알루미늄코팅처리중 반응에 의해 급속도로 potassium

ferrate용액중 농도가 감소하므로 용액의 수명이 짧아 진다.

potassium ferrate 안정화제로 과망간산칼륨을 넣을 경우 안정제로서

효과가 나타남. 그러나 페라이트가 안정화 되어 코팅 반응성이 없음

(EH-PH값 측정시 안정역임)

○과망간산을 넣은후 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (소듐퍼셀파이트) 등을 넣어 반응성을 시킴. 다른 첨가제사용으로 성능향상 및 potassium ferrate의 안정성이 향상되는 결과를 보였다.

○알루미늄 판상에 얇게 도포하여도 실험하였을 경우도 동일한 코팅층을 보임. 이러한 이유로 코

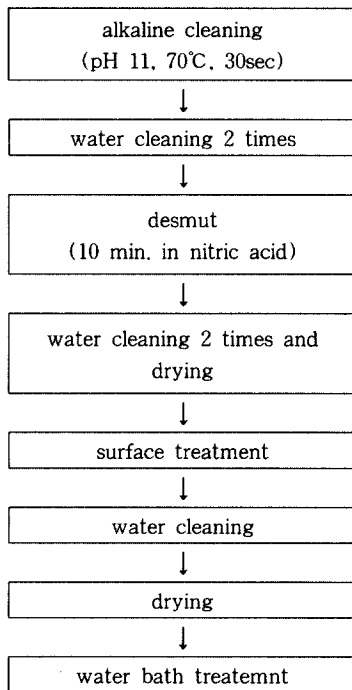


Fig. 1. Pretreatment processes of aluminium and aluminium alloys with potassium ferrate

Table 1. Composition of aluminium and aluminium alloys used in experiments

Product	compositions							
	Al	Si	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	other
1050	99.5	-	-	-	-	-	-	-
3003	98.6	-	0.12	1.2	-	-	-	-
5052	97.2	-	-	-	2.5	0.25	-	-
6063	98.9	0.4	-	-	0.7	-	-	-

Table 2. Composition of surface treatment solution including potassium ferrate

Additives	Amount
K_2FeO_4	0.5~30 g/l
NaOH	4~40 g/l
NaOCl	25~100 ml/l
KMnO_4	0.1~1 g/l
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.1~5 g/l
FeC_2O_4	0.1~10 g/l

팅 연속라인 제작이 용이함

제조된 각 용액에 세척된 시험편을 순간적으로 완전히 잠기게 한 후, 각각 5, 10, 15, 30, 60, 180sec 동안 처리하였다. 표면처리한 시험편을 수세한 후 dryer 및 1시간정도의 자연 방치로 건조한 후에 Barium nitrate ($Ba(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 1g/l 용액에 70~100°C 온도로서 5분에서 30분간 열처리를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염소분무 내식성 시험

ASTM B117 규격에 의한 염수 분무 시험에 의해 45°C로 가열된 염수를 35°C로 가열된 chamber 내부로 분사하여 내식성 시험을 실시하였다. 1000계열 알루미늄의 경우 염수 분무에 의한 내식성 평가를 위해 알루미늄 모재와 코팅재를 동시에 넣어 시험하였다. 알루미늄 모재의 경우는 2시간만에 부식이 일어나면서 흘러내렸으나, 표면을 코팅 처리한 경우 모두 500시간이상의 내식성을 유지하였다.

Table 3은 건축자재 및 산업용으로 가장 많이 사용되고 있는 5000계열 알루미늄에 potassium ferrate 표면처리 및 열처리 후의 염수 분무 시험 결과를 크로메이트 표면 처리한 결과의 비교를 나타낸 것으로 potassium ferrate를 이용한 경우가 더 우수한 특성을 보이고 있다. Fig. 2의 왼쪽 그림은 알루미늄 1000계열 시험편에 chromate 하지 표면 처리를 하고 건조한 후 염수 분무시험을 약 400시간 실시한 결과이다. 사진에서 알 수 있듯이 매우 큰 반점(pitting) 형태의 백청이 군데군데 발생한 것을 알 수 있다. Fig. 2의 오른쪽 그림은 5000계열 및 6000계열의 알루미늄에 chromate 하지 표면 처리 후 6시간 건조한 시험편을 400시간 염수 분무시험한 결과이다. 왼쪽 그림과 마찬가지로 백청과 반점이 나타난 것을 알 수 있다. Fig. 3은 5000계열 알루미늄에 potassium ferrate를 사용하여 하지 표면 처리 및 열처리 후 동일한 조건에서 550시간 및 900시간 염소 분무 시험을 실시한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 500시간이 지난 경우 아무런 변화가 없었으며, 900시간이 지난 경우 눈으로 보이지 않을 정도의 미세한 부식이 일어나는 정도였다.

Table 3. Comparative results of salt spray test of 5000series aluminium with ferrate coating and chromate coating (Unit : hr)

Time Treatment	200	400	500	600	900	1200	3000
Chromate coating	No change	pitting, white color stain	-	-	-	-	-
Ferrate coating	No change	No change	No change	Rate 9.8-5	-	Rate 9.5-6	Rate 9.5-6

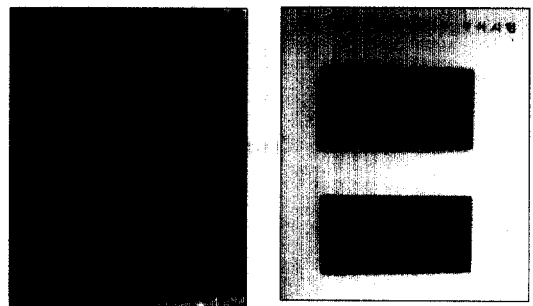


Fig. 2. Photographs of chromate-contain-primer-coated aluminum specimen after 400-hr salt spray test. (left : 1000 series, right upper : 5000 series, right below : 6000 series)

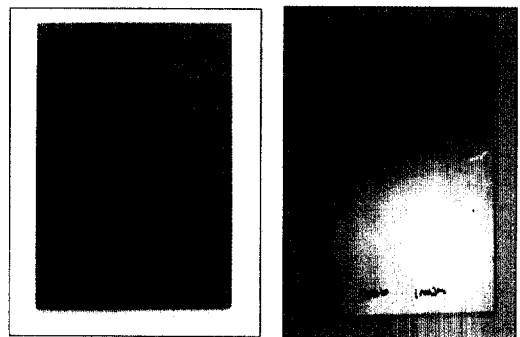


Fig. 3. Photographs of ferrate-coated aluminum specimen (5000 series) after 550hr and 900hr salt spray test. (left : 550 hr, right : 900 hr)

Fig. 4의 왼쪽 사진은 Fig. 3에서의 미세한 부식 부위를 확대한 사진을 나타내고 있으며, 아래쪽 사진은 위쪽 사진의 몇 개의 점 정도로 보여지고 있는 부위를 확대한 사진이다. 사진에서 보면 점처럼 보이는 부분은 부식이 완전히 진행된 것이 아니고 현재 부식이 진행되고 있는 것을 나타내고 있다. 실

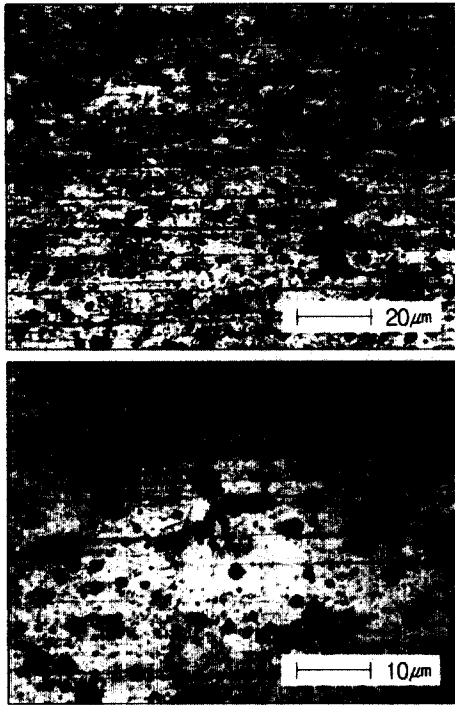


Fig. 4. Photographs of 5000 series aluminum specimen after 900-hr salt spray test : lower : magnified corrosion area

제로 ferrate 하지 표면 처리한 시편을 장시간의 염소 분무 시험 실시한 결과 3,000시간 이상의 부식 저항이 있는 것으로 판명되었다. 아무런 하지 표면 처리가 되지 않은 알루미늄 시편의 경우, 그림에 표시하지는 않았지만 2시간만에 백청이 많이 발생하였다.

3.2 WDX 표면분석

Fig. 5는 하지 표면 처리를 하지 않은 순수한 알루미늄 모재의 표면을 WDX에 의해 관찰한 결과로서 산화 피막(알루미나)이 표면에 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 potassium ferrate를 이용하여 하지 표면처리를 한 후 WDX에 의한 표면 분석 결과로서 Fe, Al, O가 관찰되며 철 산화물보다는 알루미늄의 산화물이 많이 형성되어 있음을 알 수 있고, 또한 S가 일부 잔류함을 보여주고 있다.

3.3 표면의 ESCA(XPS)분석

표면처리 및 코팅 후 모재 표면의 결합구조를 ESCA를 이용하여 관찰하였으며 시험편의 처리는 아래와 같이 실시하였다.

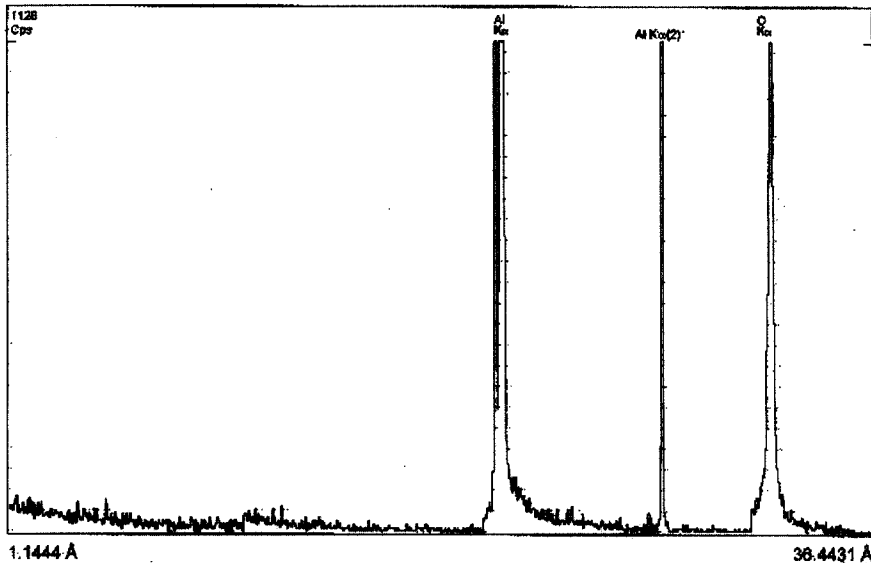


Fig. 5. Result of WDX surface analysis of bare aluminium surface(no primer surface treatment)

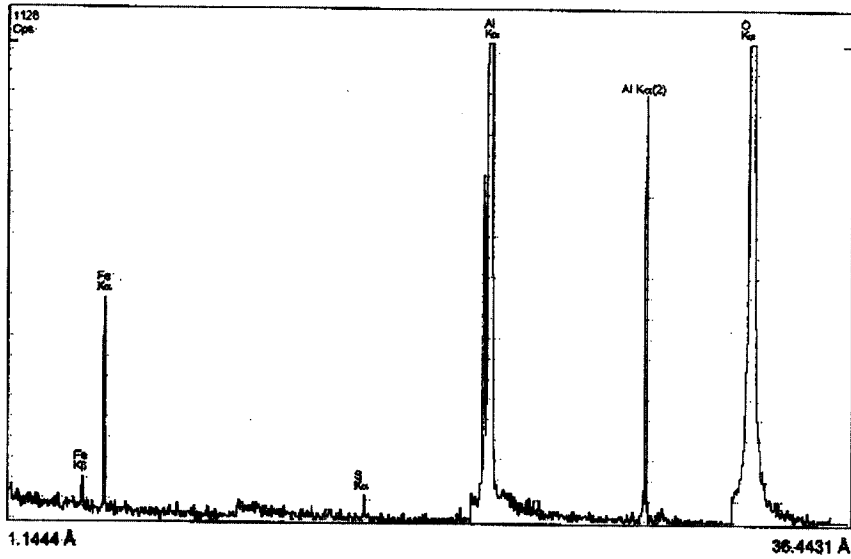


Fig. 6. Result of WDX surface analysis of aluminium with ferrate primer surface treatment

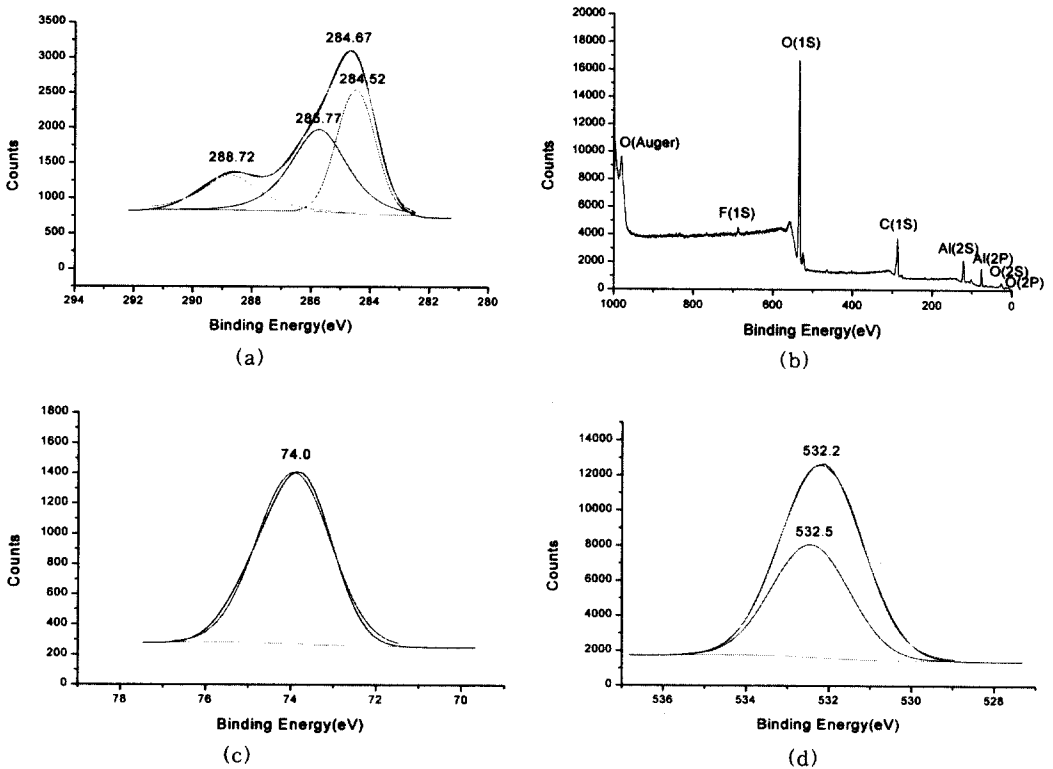


Fig. 7. ESCA(XPS) analysis spectra of aluminium with alkaline washing only

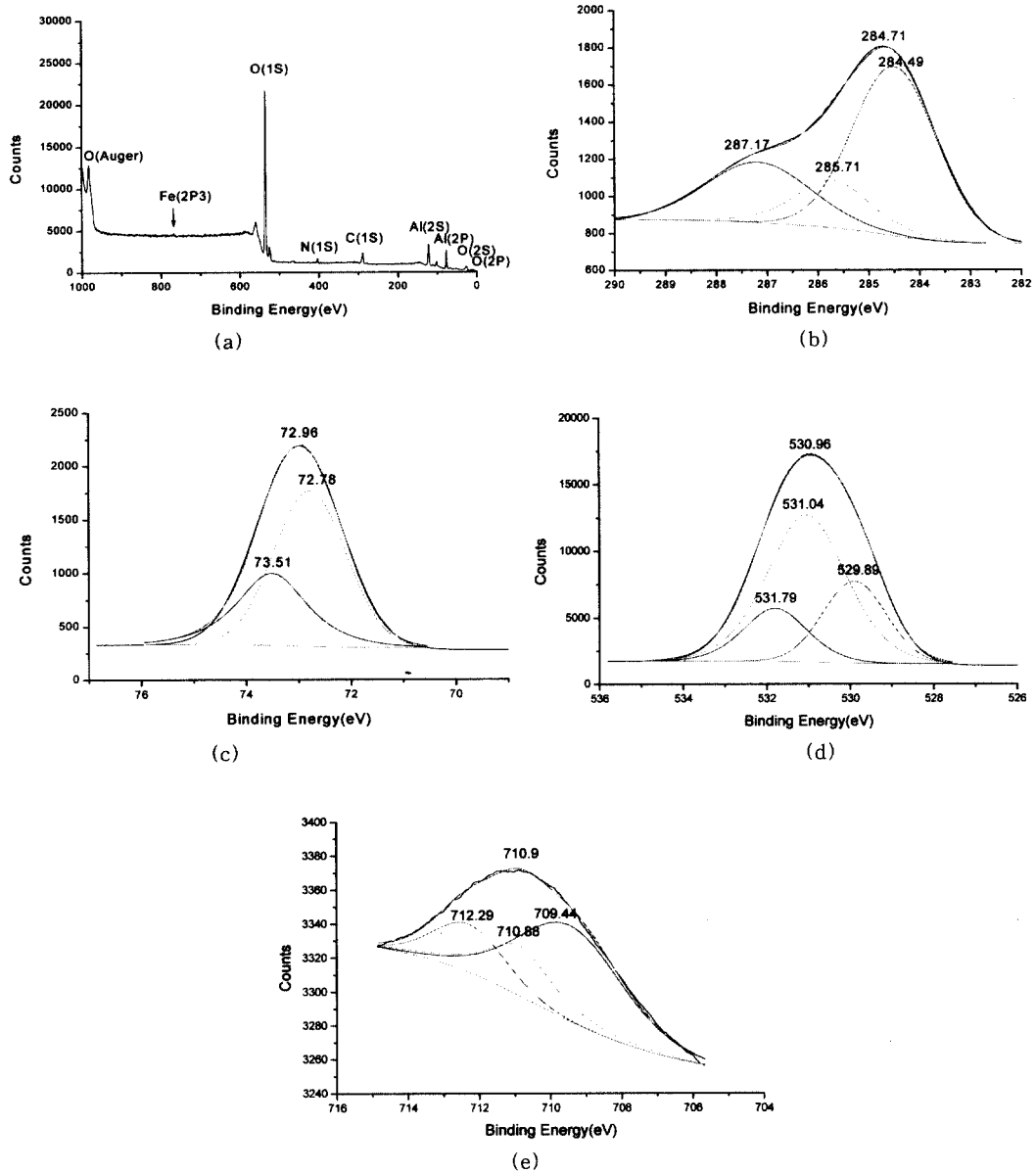


Fig. 8. ESCA(XPS) analysis spectra of ferrate coated specimen after 30 min curing

전처리 과정

- 1) 증류수 + NaOH (pH 12.75) 약 10분 세척
- 2) 흐르는 물에 세척 5회
- 3) 증류수 세척 3회
- 4) 질산(2 ml/l) 약 20분 세척
- 5) 수세 3회

6) 증류수 세척

전처리 후 potassium ferrate 수용액에 표면 처리
20sec → 열처리 100°C, 30min

Fig. 7은 알카리 세척만을 한 알루미늄 모재의 표면을 관찰한 것이다. (a)그림은 전체적인 에너지

값을 보여주며, (b)는 탄소표준으로서C-C(284.6eV)를 이용하여 기계적 오차를 측정하는 기준이 된다. 표준이 base line : 291.5~282.5이고 이때 탄소의 성분은 55.44% C-C, 23.32% C-H, 21.23% C-O로 관찰되었으며, 이것의 오차범위는 $\Delta = 2.13$ 이며, 이를 기준으로 나머지가 shift하게 된다. Al의 에너지 준위는 76.8~71.3, Al_2O_3 100%이다. 이 때 O의 결합에너지 준위는 535.6 ~ 529.0사이에서 관찰된다. 이에 따르면 모재의 산화피막성분은 $\gamma - Al_2O_3$ 가 100%이다.

Fig. 8은 ferrate 코팅 시험편을 30분간 열처리한 후 측정된 것이다. 표준 C-C base line이 290.06~281.90이고, 기기 오차는 $\Delta = 4.24$, 계산오차는 $\Delta = 0.11$ 이다. 이에 따라 Al은 76.0 ~ 70.6에서 관찰되고, O는 535.0 ~ 527.6이므로 Al_2O_3 가 100%이다. 또한 Fe의 결합에너지가 714.86 ~ 705.66에서 발견되는데 이에 의해 분석을 한 결과 FeO가 50%, Fe_2O_3 가 50%가 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 potassium ferrate의 표면산화물은 $(Al_2O_3 \cdot H_2O)FeO \cdot Fe_2O_3$ 의 복합산화물임을 알 수 있다.

3.4 알루미늄 상에의 에폭시 페인팅 처리

페인팅 표면에 Sheen Cross Hatch Cutter(1mm, 11 teeth)를 이용하여 깊게 스크래치를 낸 후에 염수 분무 시험기로 내식성 평가를 하게 된다. Fig. 9의 왼쪽 그림은 5000, 6000계열 알루미늄에 크로메이트에 의한 프라이머 처리를 하고, 6시간 건조 후 에폭시 페인트처리를 한 뒤 완전히 건조하여 스크래치를 낸 염수 분무 전의 상태이다. Fig. 9의 오른쪽 그림은 왼쪽 그림의 준비된 시험편을 410시간 염수 분무 시험 결과이다. 일반적으로 알루미늄 5000계열은 Al-Mg 합금으로서 강도를 증가시키기 위하여 Mg을 최고 5%까지 첨가하는데 이에 따라 입계 부식이나 응력 부식의 위험성이 증가한다. 그리고 알루미늄 6000계열은 Al-Mg-Si 합금으로서 우수한 내식성과 표면 처리성을 나타내며 열처리에 의해 높은 강도를 나타내는 합금이다. 이상의 이유로 본 실험에서는 Fig. 9에서 알 수 있듯이 5000계 합금에서의 표면 부식 정도가 매우 심하며 페인트의 드러남도 두드러짐을 알 수 있다.

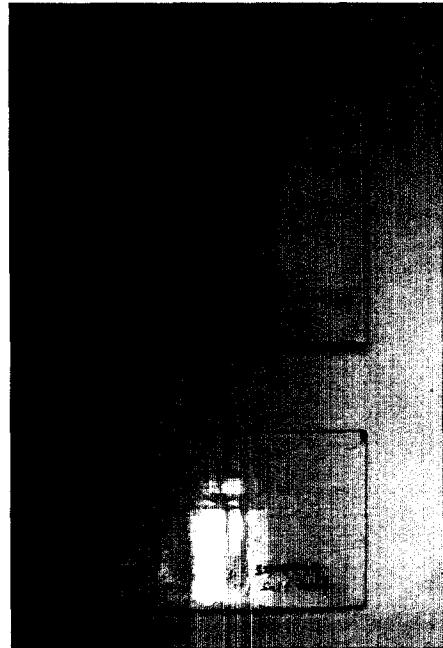
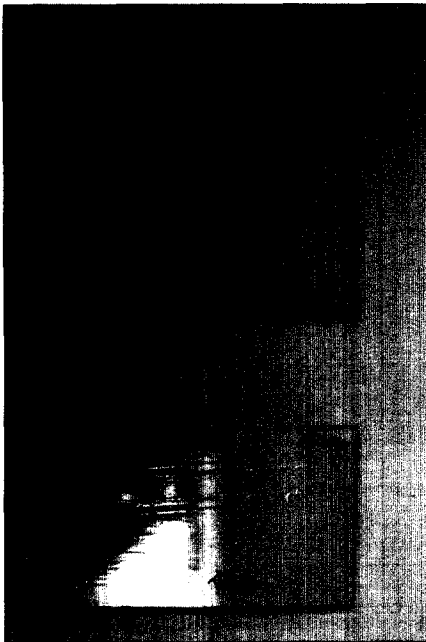


Fig. 9. Photographs of two specimens(5000series(upper) & 6000series(below)) having chromate primer coating and then epoxy painting, before(left) and after(right) salt spray test

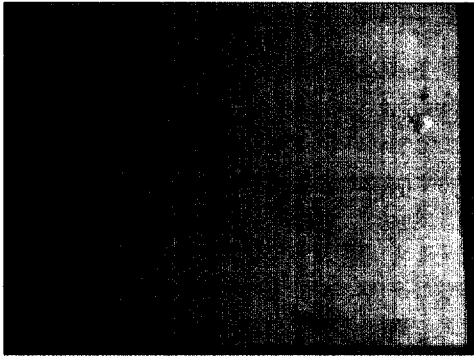


Fig. 10. Photograph of the potassium ferrate treated and then epoxy-coated specimen after 500-hr salt spray test

Fig. 10에서는 potassium ferrate로 하지 코팅을 한 후, Fig. 9에서와 마찬가지로 에폭시페인트로 코팅하고 건조한 후 스크래치를 내고 500시간 염수 분무 시험에 의한 내식성을 평가한 결과이다. 표면에 스크래치 부위만이 부식이 약간 일어났을 뿐 전체적으로는 아주 우수한 내식성 및 밀착성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

전기화학적 합성법에 의해 제조된 potassium ferrate를 각종 알루미늄 합금(1000계열, 3000계열, 5000계열, 6000계열 합금)의 primer coating처리에

적용하여 내식성 시험 및 표면 분석 실험을 행하여 다음의 결과를 얻었다.

1) Salt spray test에서 내식성 평가 시험을 통과하였다. 72시간의 내식성 유지를 규정하고 있는 ASTM 117B보다 훨씬 긴 500~3,000시간동안의 내식성을 유지하였으며, 이는 coating처리시간에 따라 조정이 가능하다

2) 알루미늄 합금 위의 ferrate coating layer는 표면의 ESCA(XPS) 분석 결과 $(Al_2O_3 \cdot H_2O)FeO \cdot Fe_2O_3$ 로 판명되었다.

3) Ferrate coating 처리 후 실시한 epoxy painting layer의 밀착성 및 내식성은 오히려 chromate 처리했을 때보다 더 우수한 것으로 나타났다.

4) 이상의 결과로부터 primer 표면처리 공정에서의 chromate 대체물질로서 potassium ferrate의 활용 가능성이 매우 높은 것으로 나타났다.

References

1. P. H. Margulles, and W. J. Tillis, U.S. Pat. 3,206,384 (1965).
2. P. J. Bonnici, and R. P. Denault, Eur. Pat. Appl. 90512 (1983).
3. Y. S. Kim, M. K. Han, S. H. Han, J. B. Lee, and K. B. Kim, *this Journal*, **30**, 41 (2001).