

## 용융아연도금 및 55%Al-Zn 합금도금강판의 내식성에 미치는 크로메이트처리의 영향

김 종 범 · 이 성 근\*

UNION STEEL 기술연구소, 동아대학교 금속공학과 및 항공재료연구소 겸직\*

### Effect of Chromate Treatment on Corrosion Resistance of Hot-Dip Galvanized and 55%Al-Zn Alloy Coated Steel Sheets

Jong Beom Kim, and \*Sung Keun Lee

R&D Center, UNION STEEL Co. LTD., 608-750

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

Jointly Appointed of the Center for the Advanced Aerospace Materials

HDG(Hot Dip Galvanized steel sheet) and Galvalume(55%Al-Zn alloy coated steel sheet) used most widely in the field of inner or outer panels as building materials have good surface appearance with corrosion resistance, but suffer from the problem of white rust and black tarnish sometimes. To prevent these defects various chromate treatment methods have been used.

In this paper, the effect of chromate treatment on corrosion resistance of HDG and Galvalume was investigated electrochemically by applying the advanced chromate treatment method.

Potentiodynamic polarization and potentiostatic electrodisolution tests were carried for corrosion characteristics in 3.5% NaCl solution. Corrosion rates in chromated and non-chromated conditions of Galvalume were measured by linear polarization test. And comparative corrosion test was conducted by SST in 5% NaCl solution. Roll-on coated HDG and Galvalume had better corrosion resistance than reaction typed materials.

*Keywords : HDG, Galvalume, Chromate treatment, Electrochemical corrosion*

### 1. 서 론

연속용융도금라인에서 생산되는 도금강판 중에서 HDG는 도금원소인 Zn이 Fe에 대한 희생방식력이 크고 저가로 제조되기 때문에 철강의 방청소재로 가장 많이 이용되어 전자재용, 가전용, 자동차용 및 도장강판의 소재로써 그 우수한 범용성이 입증되고

있는 제품이다. 그리고 Galvalume은 우수한 내식성과 미려한 표면외관 때문에 건재용 강판으로 주로 사용되며 근래에는 고내식성이 요구되는 냉기, 공조기 등의 후면 또는 하부 Panel로의 이용이 증가되는 추세이다. 이들 제품의 대부분은 도금강판 그대로 사용되지 않고 내식성, 도장성, 기능성, 의장성 등 사용목적에 따라 크로메이트 처리, 인산염처리,

수지도포, 라미네이트 처리, 도장처리 등의 후처리를 행한다.

일반적으로 이들을 도금만 한 상태로 운송하거나 사용하면 변색이 잘되고 지문이 묻기 쉬우며 특히 습기가 있는 공기 중에서는 백청(White Rust)이 발생하기 쉽다. 또한 Galvalume은 HDG에 비해 광택도는 떨어지나 표면의 미려함과 은백색의 선명도가 뛰어나기 때문에 전자결합에 의해 주로 야기되는 흑변(Black Tarnish)현상이 발생되면 변색이 더욱 두드러지게 보여서 HDG보다 미관불량의 발생정도가 높다. 이들을 방지하기 위해 크롬산을 도금층과 반응시켜서 이때 형성된 도금층 표면 위의 산화피막이 자기수복(Self-healing)효과와 장벽(Barrier)효과로 방청을 유도하는 크로메이트 처리가 도입되었다. 초기 연속용도도금라인의 크로메이트 처리는 제품이 수요자에게 도착하기까지의 일시 방청처리로서 널리 사용되어 왔지만, 최근에는 표면처리강판 제품에 대해서 고내식성 요구 및 외관에 미치는 강판표면의 청정도 강화등 수요가 육구의 다양화, 그리고 6가 크롬의 유해성에 따른 환경오염문제의 대두로 인해서 유해 크롬성분의 규제조치가 현실화되고 있기 때문에 크로메이트 용액의 개발은 기존의 6가 크롬이 주체인 반응형에서 3가 크롬이 주체인 도포형으로 교체되어 왔고 또한 크로메이트 처리를 완전 대체하는 제품이나 공정을 개발하고는 있지만 실용화에는 아직 미치지 못하고 있다. 그리고 HDG와 Galvalume의 후처리용으로 여러 가지 크로메이트 용액들이 적용되었으나 촉진부식 실험 평가에 있어서는 일반적인 염수분무시험에만 의존하고 있으며 실험결과의 평가에 있어서도 상대비교에 의한 육안판정으로 이루어지기 때문에 정량적인

결과를 나타내기가 곤란하였다.<sup>2),3)</sup>

이에 따라 현재까지 개발된 크로메이트 처리 Type에 따라서 HDG와 Galvalume에 미치는 영향을 Potentiostat/Galvanostat(Model: EG&G Parc 273A)<sup>4)</sup>를 이용하여 전기화학적 방법으로 부식거동을 조사하였다. 동전위 분극(Potentiodynamic Polarization)곡선을 기초로 평형전위, 한계전류밀도 및 부동태화 구간에서의 부식기구를 조사하였고, 한계전류밀도 구간에서의 정전위 전해(Potentiostatic Electrodisolution) 실험을 통해 시간에 따른 전류의 거동으로 부식억제 효과를 분석하고자 하였다. 그리고 널리 알려진 HDG에 비해 우수한 내식성을 가지는 Galvalume에 있어서 부식속도에 대한 정량적 평가를 위하여 선형 분극 실험을 통해 부식속도를 나타내었고 전기화학적 실험에 대한 상대평가를 위하여 일반적인 촉진내식성 실험인 염수분무시험<sup>5)</sup>의 결과와 상호 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비

시편은 연속용도도금설비에서 제조된 HDG와 Galvalume의 도금강판으로써 도금층의 부착량은 각각  $220 \text{ g/m}^2$ ,  $150 \text{ g/m}^2$ 이다. 이들 도금강판은 아세톤으로 10분간 초음파 탈지하였고 강판 표면에 처리하는 크로메이트 용액은 표 1의 조건으로 제조하여 그림 1과 2에 나타난 것처럼 반응형은 Spray 방법으로 도포형은 Roll Coating 방법으로 시편을 만들어 비교 실험하였다.

여기서 반응형-A Type은 HDG용으로 설계된 크로메이트 용액이며, 반응형-B와 도포형-A Type은

Table 1. Chemical compositions of chromate solutions.

| Type       | Application Specimen | Chemical Composition (g/Kg) |                  |                  |     | Etchant   | Additive               |
|------------|----------------------|-----------------------------|------------------|------------------|-----|-----------|------------------------|
|            |                      | Total-Cr                    | Cr <sup>6+</sup> | Cr <sup>3+</sup> | Si  |           |                        |
| Reaction-A | HDG                  | 311.4                       | 161.90           | -                | -   | -         | Zr                     |
| Reaction-B | Galvalume            | 198.4                       | 102.92           | -                | -   | Fluoride  | -                      |
| Roll-on-A  | Galvalume            | 165.2                       | 64.75            | 21.14            | -   | Phosphate | Resin<br>Wetting agent |
| Roll-on-B  | HDG<br>Galvalume     | 113.0                       | 31.18            | 27.58            | 0.2 | Nitrate   | Wetting agent          |

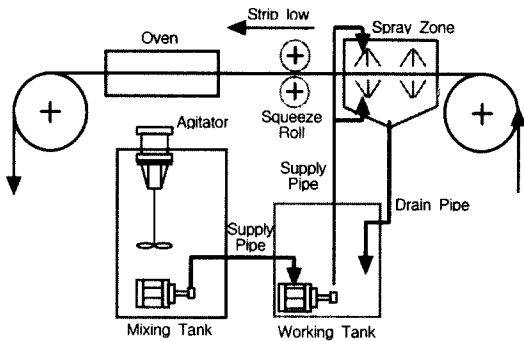


Fig. 1. Schematic diagram of chromate treatment for spray type.

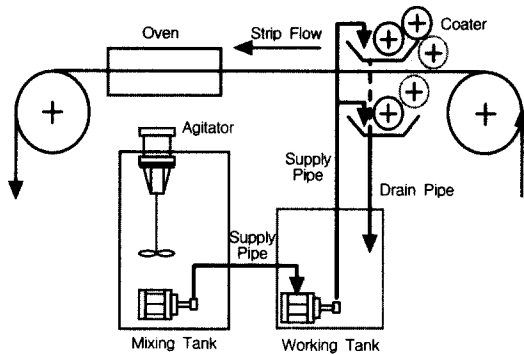


Fig. 2. Schematic diagram of chromate treatment for roll-on coating.

Galvalume용으로 그리고 도포형-B Type은 HDG와 Galvalume용으로 범용하여 사용할 수 있도록 설계된 크로메이트 용액이다.

실계에 있어서 시편별로 적용하는 크로메이트 용액이 달라지는 이유는 Zn층으로 이루어진 HDG는 크롬산에서도 표면층이 에칭되고 6가 크롬이 3가로 환원되어 자기수복 및 부식장벽효과가 나타내어져 내식성에 관여하게 되지만 Galvalume의 경우는 표면층이 치밀한 산화피막인  $Al_2O_3$ 로 대부분 이루어져 단순한 크롬산 만으로는 도금표면층과 크로메이트 성분의 화학반응이나 가교가 이루어지지 않기 때문에 크로메이트 처리효과를 볼 수가 없다. 그래서 물리적으로 산화피막을 제거하고 또한 표면층과의 가교역할을 부여해주는 각종 에칭제 및 첨가제가 들어가게 되고 용액을 제조할 때에 6가 크롬을 3가로 환원시키는 환원제 등이 필요하게 된다.

대부분의 크로메이트 용액은 반응형 A-Type인 6가 크롬이 주성분인 무수크롬산이 Base이고 반응형 B-Type은 Galvalume 표면의 에칭제로 소량의 불산을 첨가하여 제조되었다.

도포형의 경우 A-Type은 아민제를 환원제로 하여 3가 크롬으로 일부 환원시켰고 이때 pH가 상승되기 때문에 일반적으로 널리 사용되는 인산계 에칭제로 유리산도를 높였으며 가교부여제로 에폭시계 수지를 미량 첨가하여 제조하였다. B-Type은 아민제를 환원제로 하면 pH의 상승과 에칭억제 효과가 수반되므로 에칭제의 다량투여가 필요하고 탈수 축합반응으로 피막을 형성할 때 완전 건조가 되지 못하면 도금층의 변색을 조장할 우려가 있으므로 인산계를 환원제<sup>(6),8)</sup>로, 질산계를 에칭제로, 가교부여제는 콜로이달 실리카(Colloidal Silica)<sup>(9),11)</sup>를 첨가하여 제조하였다. 이로 인하여 HDG와 Galvalume에 동시 적용이 가능한 크로메이트 용액으로 제조되었다.

스프레이 법은 그림 1에 나타난 것처럼 스프레이 구역에서 크로메이트 용액을 분사하여 도금강판에 처리하고 우레탄 재질(고무 경도 70)의 스퀴즈롤을 1~1.5 kgf/cm<sup>2</sup>의 압하량으로 총크롬량이 약 25 mg/m<sup>2</sup>이 되도록 스퀴징(Squeezing)한 후, 최대강판온도(Peak Metal Temperature : PMT)가 70~80°C인 오븐(Oven)을 통과시켜 완전 건조된 제품을 선정하여 시편을 제작하였고 그림 2의 Roll-on Type은 팬의 크로메이트 용액을 Pick-up 롤에 묻혀 Applicator 롤에 전이시켜 롤 속도를 조정하여 크롬 부착량을 조정한 후, 스프레이 법과 마찬가지로 시편을 제작하였다.

표 2에 HDG 및 Galvalume의 제조시 도금욕의 조성을 나타내었는데, HDG의 조성에서 Al은 도금욕의 유동성향상을 위하여 첨가한 것이고, Galvalume의 조성은 아연에 대한 알루미늄의 합금별 조

Table 2. Chemical compositions of HDG and Galvalume coating layers.

| Specimen  | Chemical composition (wt%) |       |       |        |       |     |     |
|-----------|----------------------------|-------|-------|--------|-------|-----|-----|
|           | Al                         | Zn    | Si    | Pb     | Fe    | Cu  | Sn  |
| HDG       | 0.3 ↓                      | Bal.  | Tr.   | 0.07 ↓ | 0.1 ↓ | Tr. | Tr. |
| Galvalume | 54~58                      | 40~44 | 2.0 ↓ | Tr.    | 0.5 ↓ | Tr. | Tr. |

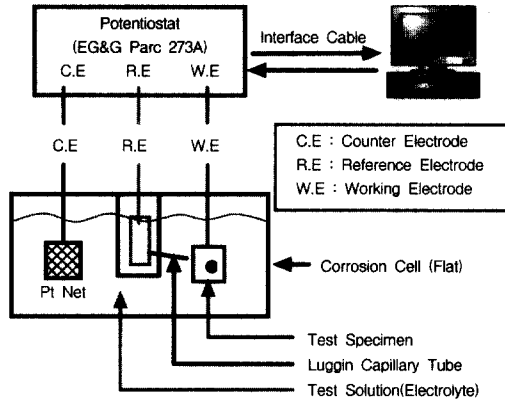


Fig. 3. Schematic diagram of potentiostat test.

성비에 따라서 내식성실험을 통한 후, 가장 내식성이 양호한 성분계로서 결정되어졌다. 여기서 Si는 기지금속인 냉연강판이 용융욕으로 침지시에 Al과의 격렬한 반응을 억제하기 위해 통상 1.6 wt% 첨가된다.

Galvalume의 도금 표면층을 부피비로 나타내면 Al과 Zn의 비중차로 인하여 75~80%가 Al로 이루어져 있고 Si는 금속산화물층 및 도금층과의 경계부분에 분산되어 존재한다.

## 2.2 전기화학적 실험

전기화학적 실험을 위해 이용된 전해액은 상온에서 일반적으로 가혹한 부식환경조건인 3.5% NaCl 수용액(pH 6.0)을 사용하였으며, 실험조건을 동일하게 하기 위하여 실험전에 고순도(99.999%) N<sub>2</sub> 가스를 전해액 속에 불어넣어 1시간동안 Purging을 시켜 용존산소를 제거(탈기)한 후, Flat cell내에 전해액을 채우고 침지초기의 자연부식전위가 평형을 이룰 때 실험을 시작하였다.

그림 3에 나타난 것처럼 전기화학적 실험은 Flat type의 3극 cell로 행하였으며, 전기화학적인 변수를 가해주거나 측정하기 위한 방법으로는 Potentiostat<sup>4)</sup>를 이용하였다. 이때 전위를 측정하기 위한 기준전극(Reference electrode)으로는 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을 사용하였으며, 본 Data에 기재된 모든 전위는 이 전극을 기준전극으로 측정한 전위이다. 또한 상대전극(Counter electrode)으로는 백금망(Pt Net)을 이용하여 환원수소가스 발생의 기

지금속으로 사용하였고, 시료전극(Working electrode)의 노출면적은 직경 1.0 cm의 단면 원으로 하였다.

부식거동을 조사하기 위한 동전위 분극실험은 측정된 부식전위보다 약 600 mV 이하인 -1500 mV에서 시작하여 2.0 mV/sec의 주사속도로 1200 mV의 전위에서 실험을 마쳤다. 정전위 전해실험은 각각의 시편에 따라서 동전위 분극실험동안 관찰되는 한계전류밀도 구간의 전위를 부여하여 전극전류의 경시변화를 추적했다. 선형 분극실험은  $\pm 20$  mV의 인가전위 하에서 실험을 행하였고, 그에 따른 부식전류와 전위, 부식속도를 Stern-Geary방법<sup>4)</sup>에 따라 구하였다.

## 2.3 표면층 조사

HDG 및 Galvalume의 전기화학부식실험 전의 표면층과 단면층의 형상은 주사전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였고 성분 원소별로의 분포상태는 EDX(Electron Dispersion X-ray)로 Mapping하여 조사하였다.

도금표면층의 형상을 SEM으로 관찰한 사진을 그림 4에 나타내었는데 HDG와 Galvalume은 모두 스팅글(Spangle)이라 불리는 형상을 가지며 관찰된 개개의 스팅글 중심부를 보여주고 있다. 이것은 응고시 응고결정핵 중심부터 각기 다른 방향으로 응고되면서 인접한 응고결정핵으로부터 응고되어진 결정들이 상충하여 경계가 생기고 이때 생긴 무늬들을 스팅글이라 하며 금속 고유의 광택과 빛의 굴절현상 때문에 화려한 은백색무늬로 나타내어지고 있다.

일반적으로 HDG의 도금표면층(그림 4 (a))은 Galvalume보다 용융점이 낮은 Zn만으로 도금을 하였기 때문에 유사한 조건으로 생각을 하면 Galvalume보다 스팅글이 크고 불균일한 크기의 형태를 가지며 표면이 편평한 형태를 가지고 있다.

그러나 Galvalume의 도금표면층(그림 4 (b))은 용융점과 비중 등 성질이 다른 3원계 합금으로 구성되어 있으므로 응고된 스팅글 형태가 중심으로부터 6방향의 방향성을 가지는 6각형의 구조로써 HDG와 유사하지만 수지상(Dendrite) 및 수지상간(Interdendrite) 조직을 가지고 있다. 5배 확대한

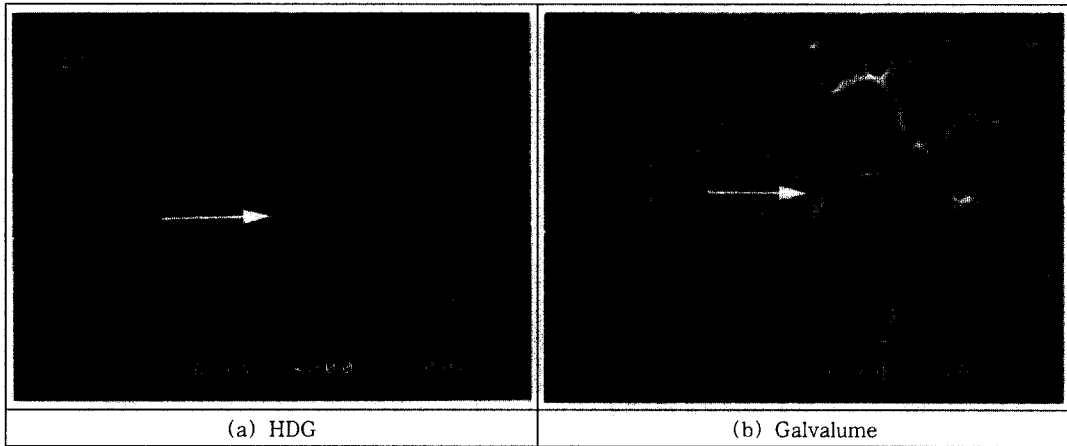
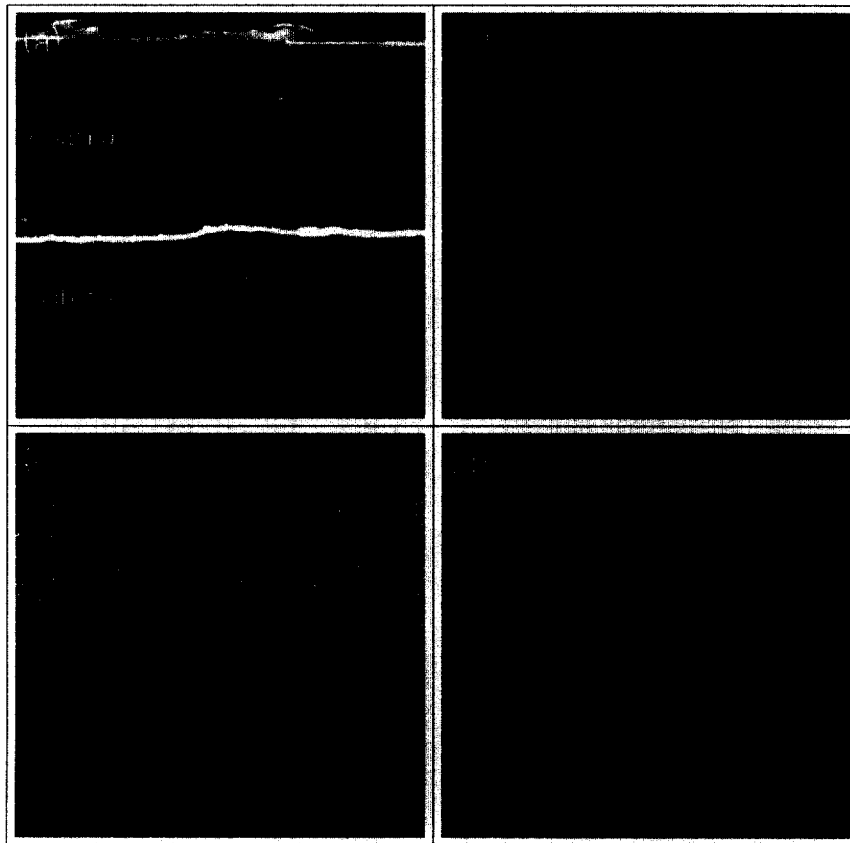


Fig. 4. SEM Micrographs of surface layer on HDG and Galvalume



10 $\mu$ m

Fig. 5. SEM Micrographs and Mapping of etched cross section layer on HDG : (a) SEI, (b) Al Mapping, (c) Zn Mapping, (d) Si Mapping.

각각의 Image를 보면 HDG에서는 스펅글 경계부가 유연하게 이어져 있으나 Galvalume에서는 수지상 조직사이에 급냉 응고시 수축현상으로 발생된 미세한 주름과 함께 수축공으로 보이는 홀이 관찰되고 있다.

그리고 이들 각 도금층의 구성상태를 조사하기 위하여 단면조직을 SEM으로 관찰하였고 주성분인 Al, Zn, Si 원소별로 Mapping한 것을 그림 5와 6에 나타내었다.

HDG(그림 5)는 소재인 철판과 도금층 사이의 육의 유동성 향상을 위하여 미량 첨가된 Al이 Fe와 우선적으로 반응하여 금속간화합물층(그림 5(b))에 분포하고 있으며 그 위의 도금층은 Zn층

(그림 5(c))으로 이루어져 있는 것을 볼 수 있다.

Galvalume(그림 6)은 소재인 철판과 도금층 사이의 금속간 화합물층에서 Al과 Fe의 격렬한 합금화반응을 감소시키기 위하여 첨가된 Si(그림 6(d))가 불규칙적으로 분포하고 있으며 이 층은 약 48%Al-24%Fe-14%Zn-11%Si의 조성으로써 일반적인 두께는 1~3 $\mu$ m이다. 강판이 도금욕을 통과한 후 Air-Knife와 냉각대(Up-leg cooler)에서 급냉되는 동안에 용융점이 높은 Al 수지상점이 먼저 고체로 응고되며, 계속해서 Al 수지상점은 성장하고 이에 따라 잔존하는 액상에는 Zn이 다량 함유하게 된다. 이 잔존 액상은 수지상의 가지 사이에서 최종적으로 응고되어 Al-rich 수지상과 Zn-rich 수지상간

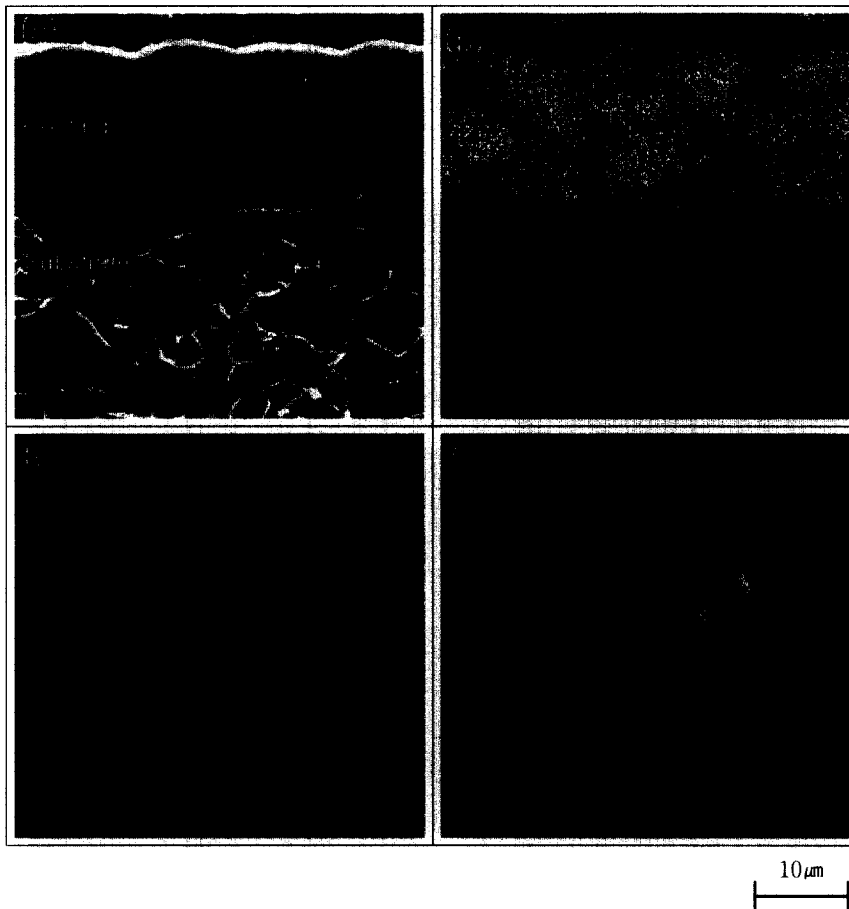


Fig. 6. SEM Micrographs and Mapping of etched cross section layer on Galvalume : (a) SEI, (b) Al Mapping, (c) Zn Mapping, (d) Si Mapping.

조직의 형태를 가지게 되며 Al-rich 상은 80%Al-20%Zn, Zn-rich 상은 78%Zn-22%Al으로 구성된다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 전기화학적 거동

##### 3.1.1 동전위 분극 실험

크로메이트 처리 전·후의 HDG와 Galvalume의 동전위 분극실험 거동을 그림 7과 8에 나타내었다. 두 그림의 음극(Cathodic) 분극거동에서 크로메이트 처리를 한 시편이 처리 전의 시편보다 억제된 거동을 보여주고 있으며 특히 HDG의 경우 Zn은 수소과전압이 매우 높고 수소발생에 대한 교환전류 밀도는 낮기 때문에 Galvalume보다 억제된 거동(그림 7 (a), 8 (a))을 보이고 있다.

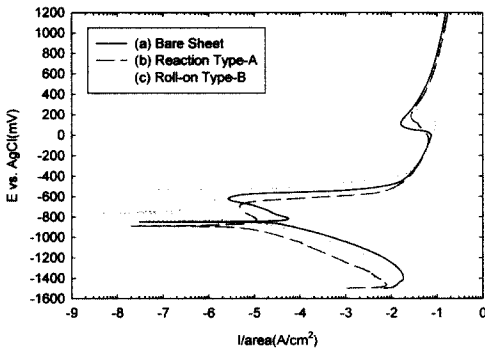


Fig. 7. Potentiodynamic Polarization Curves of HDG for various treatment.

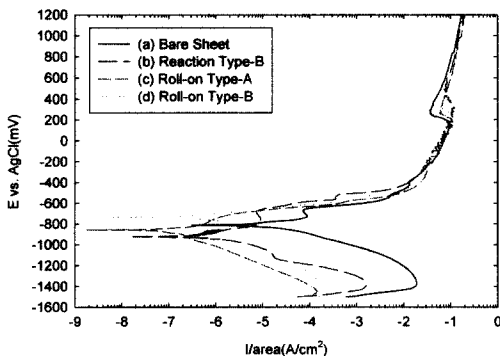


Fig. 8. Potentiodynamic Polarization Curves of Galvalume for various treatment.

양극(Anodic) 분극거동에서는 전해액의 Ion들이 Al의 치밀한 산화피막 때문에 Galvalume의 분극거동이 HDG보다는 커져 있고 한계전류까지의 산화용출구간에서 산화피막으로 인한 억제 현상으로 추정되는 부동태영역이 보이고 있다. 두 시편 모두는 전위가 귀한 쪽으로 증가하면서 80mA에서 한계전류밀도 구간이 발생되고 금속간화합물 층과 전이금속인 소지 층이 드러나면서 부동태구간이 나타나고 있다. 전체적으로 HDG는 다소 유연한 곡선으로 전위-전류 곡선이 나타나는 반면 Galvalume에서는 Al-Fe-Si 3원계로 구성된 금속간화합물 층으로 인하여 톱니모양의 전위-전류 곡선이 나타나고 있는데 이는 그림 5와 6에서 살펴보았듯이 Zn의 전면부식과 Al-Zn 합금의 선택부식에 따른 영향이다.

크로메이트 처리 Type에 따른 부식거동을 살펴보면, HDG의 경우 처리전의 시편보다 반응형 A-Type을 처리한 시편과 도포형 B-Type을 처리한 시편에서 각각 1 및 2 Order정도로 부식전류가 낮아져 있다. Galvalume의 경우는 약간의 차이는 있지만 3 종류의 크로메이트 처리시편이 처리전의 시편보다 1 Order정도 부식전류가 낮아져 있다. Galvalume에서 반응형과 도포형의 Type에 관계없이 부식전류 값이 유사한 이유는 Galvalume 표면에 있는 Al의 산화피막 때문에 산에 의해 에칭성이 큰 HDG보다 부식전류값의 변동이 적은 것으로 추정된다.

##### 3.1.2 정전위 전해 실험

HDG에 있어서 크로메이트 처리전·후의 정전위 전해 실험결과를 그림 9에 나타내었다. 정전위는 모두 -300 mV의 전위를 부여하였다. 크로메이트 처리전의 시편(a)에서는 초기전류값이 높고 약 200 sec의 시간이 경과한 후에는 124 mA까지 높아졌다가 급격히 전류값이 떨어지면서 소지철이 나타나고 있으며 반응형 A-Type(b)은 처리전의 시편에 비해 다소의 부식억제 효과는 있으나 도포형 B-Type(b)에 비해서는 효과가 적다. 또한 도포형 B-Type은 초기 전류상승곡선이 완만하고 약 260 sec 시간이 경과후 112 mA까지 보다 완만하게 소지철이 드러나고 있다.

Galvalume은 모두 -250 mV의 정전위를 부여하였

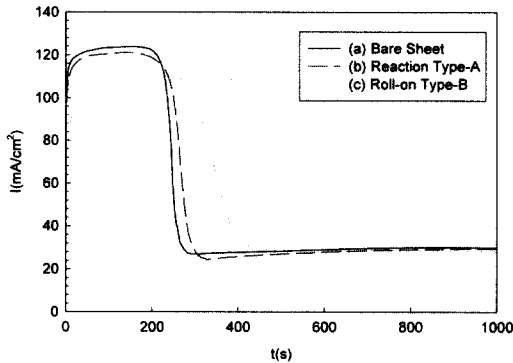


Fig. 9. Potentiostatic Electrodeposition Curves of HDG for various treatment.

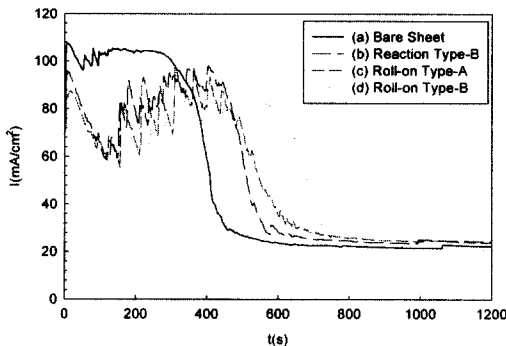


Fig. 10. Potentiostatic Electrodeposition Curves of Galvalume for various treatment.

고 실험결과를 그림 10에 나타내었다. 크로메이트 처리전의 시편(a)에서는 HDG와 마찬가지로 초기 전류값이 높고 약 280 sec의 시간이 경과한 후에 급격히 전류값이 떨어지면서 소지철이 나타나고 있으며 반응형 B-Type(b), 도포형 A-Type(c), 도포형 B-Type(d)은 처리전의 시편에 비해 상당한 부식억제 효과가 관찰되고 있다. 모든 시편에서 HDG와 다르게 전류가 높아졌다가 급격히 내려오며 다시 상승하는 거동을 보이고 있다. 이것은 그림 6의 도금층 구조로써 설명이 되는데, 부식초기에 얇지만 치밀한 산화피막으로 구성된 표면층 때문에 전류가 낮아졌다가 도금층의 Zn-rich부가 다시 부식되면서 전류가 올라가고 이 Zn-rich부가 부식됨에 따라 Zn-rich 수지상간에서 Zn의 부식생성물로 채워지면서 외부의 부식환경과 소지를 차단하는 장벽이 되

게 되는 현상인데 이 같은 작용을 “자기수복기능”<sup>(10)(11)</sup>이라고 부르는 한편, 이 작용에 의해 Galvalume의 수명이 HDG보다 향상된다고 보고<sup>(13),(14)</sup>되고 있다. 즉, 부식초기에는 아연과 비슷한 부식전위를 나타내기 때문에 HDG와 동일하게 Galvalume 도금층의 Zn-rich부가 먼저 부식되면서 희생방식효과를 나타내며, Al-rich부분은 Al 도금과 같은 방식작용을 한다.<sup>(12)</sup>

또한, Galvalume의 부식은 Zn-rich 수지상간의 경계를 따라 우선적으로 진행하므로 이 경계가 길수록 즉, 미세할수록 내식성이 향상되는 것이다. 그리고 소지에 접하고 있는 금속산화물은 Zn-rich 수지상간 경계를 통해 침입하는 부식물질을 차단시켜 소지를 보호한다.

HDG와 Galvalume의 정전위 전해실험 중에 도금층이 부식되므로 크로메이트층도 사라졌다고 추정되나 부식억제효과가 지속적으로 나타나는 이유는 크로메이트층으로 인하여 한계전류값이 낮아져 산화진행속도를 지연시키는 것으로 판단된다. 특히, Galvalume의 경우는 크로메이트 Type만 다른 동일시편이기 때문에 전류의 상승과 하강에 있어서 변화거동이 아주 유사하지만 시간에 따른 넓이의 차이가 각각 다른 현상을 관찰할 수 있다.

### 3.1.3 선형 분극 실험

Galvalume에 있어서 선형분극(Linear Polarization) 실험을 하여 부식속도,  $E_{CORR}$  및  $I_{CORR}$ 을 측정된 결과를 그림 11에 나타내었다. 선형 분극실험은 부식전위로부터  $\pm 20$  mV의 인가전위 하에서 전

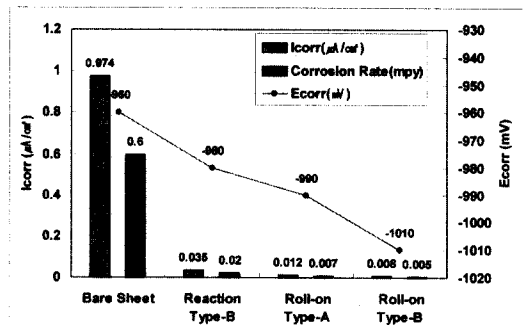


Fig. 11. Comparison of Corrosion Rate,  $E_{CORR}$  &  $I_{CORR}$  by linear polarization test from Galvalume.



해액에 따른 전압강하를 자동 보정한 상태로 0.5 mV/sec의 속도로 실험을 행하였고 부식속도는 Stern-Geary방법<sup>4)</sup>에 따라 구하였다.

크로메이트 처리시편인 반응형 B-Type, 도포형 A-Type 및 B-Type의 부식속도가 유사하지만 도포형 B-Type이 0.005 mpy로써 가장 작으며, 이에 반해 크로메이트 처리전의 시편은 부식속도가 0.6 mpy로써 100배 이상 높게 나왔다.

3.2 염수분무시험

크로메이트 처리 전·후의 Galvalume 시편을 1,080 Hrs동안 염수분무시험을 실시하여 표면의 백청 발생량을 백분율로 나타내고 초기백청(5% 백청) 시간을 표시한 결과를 그림 12에 나타내었다. 처리전의 시편은 초기백청이 72Hrs, 1,080 Hrs 경과된 후에 백청 발생량이 100%이었으나 크로메이트 처리후의 시편은 부식억제가 상당히 되어 있고 특히, 도포형 B-type의 경우는 초기백청이 850Hrs, 1,080 Hrs 경과후 10% 정도의 백청만 발생되어 대조를 이루고 있다. 또한 선형 분극 실험의 결과와 유사한 거동을 보이고 있다.

3.3 크롬 용출 실험

외장재로 널리 사용되는 HDG와 Galvalume은 외부환경에 노출될 경우, 비가 오거나 결로가 생기면 최표층의 크롬성분이 수용화되어 배출되므로 환경오염문제가 대두된다. 이에 따라 반응형과 도포형에 따른 크롬용출의 경향성을 확인하고자 HDG 시

Table 3. Cr solution weight of HDG.

| Type       | Cr Solution Weight (mg/m <sup>2</sup> ) |                       |
|------------|---|-----------------------|
|            | Solution by HCl                         | Solution by D.I Water |
| Reaction-A | 25.3                                    | 8.7                   |
| Roll-on-B  | 24.6                                    | 0.8                   |

편에 사용된 반응형 A-Type과 도포형 B-Type의 크로메이트 용액으로 처리한 시편을 교반하는 60°C의 순수 속에 3시간동안 침지한 후에 그 용액을 채취해서 ICP로 크롬을 분석한 결과를 표 3에 나타내었다.

우선 크롬의 부착량을 확인하기 위하여 HCl로 시편의 도금층을 녹여 측정한 결과, 반응형 A-Type에서 약간 높게 나왔으나 큰 차이가 없었으며 교반되는 60°C의 순수 속에 3시간동안 침지한 용액을 분석한 결과는 반응형 A-Type이 도포형 B-Type보다 10배 이상 높게 나왔다. 이는 반응형 A-Type은 수용성인 6가 크롬이 주체이므로 건조가 되어도 용출이 잘되며 도포형 B-Type은 불용성인 3가 크롬 피막이 주체이므로 그에 비해 용출량이 매우 적었다.

4. 결 론

전자재 및 외장재용으로 가장 널리 사용되는 HDG와 Galvalume 강판에 있어서 후처리용인 크로메이트 Type별 처리 전·후의 부식관계를 전기화학적인 방법으로 부식거동과 부식속도의 정량적 평가, 그리고 부식기구를 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 초기의 부식거동은 HDG에서 Zn의 수소과전압이 매우 높고 수소발생에 대한 교환전류밀도가 낮기 때문에 최표면층의 75% 이상이 Al인 Galvalume보다 다소 부식이 억제되지만, 전위가 상승하면서 Al의 산화피막으로 인한 부동화 현상 그리고 부식생성물이 Interdendrite부에 적층하여 부식제의 이동에 물리적 장벽역할을 하고 이어서 Al이 희생양극으로 작용하는 Galvalume의 부식거동으로 볼 때 내식성이 더 우수한 것으로 나타났다.

2) HDG와 Galvalume 강판에 있어서 반응형 크

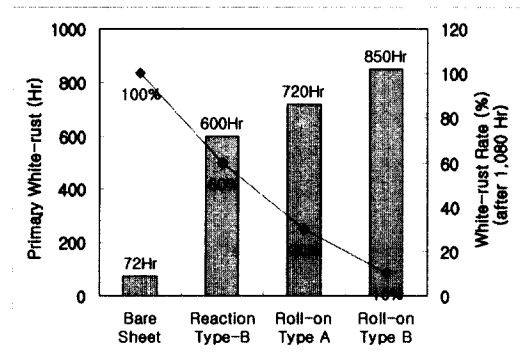


Fig. 12. Primary white-rust time(Hr) and white-rust rate(%) of Galvalume by salt spray test.

로메이트 용액으로 처리한 도금강판보다 도포형으로 처리한 도금강판의 부식전류가 대체적으로 낮고 도금층의 산화를 억제한다. 특히, 용액의 설계에 있어서 인산계를 환원제, 질산계를 예칭제, 가교부여제를 콜로이드 실리카로 첨가하여 제조한 도포형 B-Type 크로메이트 용액에서 우수한 내식성을 나타내고 있다.

3) 부식속도를 정량적으로 평가한 결과와 촉진 부식실험인 염수분무시험을 통한 결과는 재현성에 있어서 보완연구가 필요하나 유사한 경향을 나타내고 있다.

4) 시편표면의 크롬을 용출 실험한 결과, 반응형 A-Type이 도포형 B-Type보다 10배 이상 높게 나왔고 이에 따라 도포형 B-Type으로 처리한 제품이 환경오염 억제효과가 우수한 것으로 평가된다.

### References

1. H.E.Townsend, and J.C.Zoccola, *Materials Performance*, J. Corrosion Engineers
2. J. J.Martin, *J. Coat. Tech.*, **61**, 39 (1989)
3. M.R.Lambert, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 378 (1985)
4. EG & G PARC, Corrosion Measurement Application Note Corr., **8**, 1
5. ASTM B 117
6. H. Okata, J. Matsuda, M. Ohbe, and H. Tamura, Japanese Patent 52-2851 (1977)
7. H. Yazima, H. Numata, and I. Ohno, *Hyomen Gijutsu*, **48**, 62 (1997)
8. A.F.Schmeckenbecher, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 778 (1966)
9. D.H. Kim, H. Matsuda, K. Aoki, and O. Takano, *Hyomen Gijutsu*, **45**, 202 (1994)
10. M. Nagazawa, and M. Yoneno, *Tetsuto-Hagane*, **77**, 92 (1991)
11. M. Nagazawa, and M. Yoneno, *Tetsuto-Hagane*, **77**, 115 (1991)
12. H. Fujimoto, S. Koga, and A. Tsuruno, *KOBE Steel Engineering Reports*, **43**, 61 (1993)
13. J.C.Hudsen, Sixth Report of the Corrosion Committee, Iron and Steel Inst., London
14. H.E.Townsend, and A.R.Borzillo, *Mat. Pert.*, **35**, 30 (1996)