한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 26, No. 4, Aug. 1993
<기술해설>

스테인레스 강의 화학 발색법

안 운 선, 이 경 철

성균관대학교 화학과

Coloring Stainless Steel

W. Ahn and K. Lee

1. 서 론

스테인레스 강은 은백색의 금속 광택과 큰 내식성을 가지고 있기 때문에 건축물의 내외장 재료, 의료기기, 주방 용기, 그리고 자동차의 외장제 등으로 널리 이용되고 있다. 그러나 한편으로는 스테인레스 강의 은백색이 단조롭고 차가운 느낌을 주기 때문에 제한을 받는 경우도 많다. 그리하여 금속 광택과 내식성을 유지하면서 따뜻한 안정된 색상이나 또는 화려한 색상을 나타내는 스테인레스 강을 생각하게 되었다. 이러한 생각을 실현시킨 것이 스테인레스 강의 화학적 발색법이다.

Hatfield와 Green[1]은 스테인레스 강이 발견된 직후인 1927년 경에 이미 이 강을 CrO_3/H_2SO_4 수용액에 침지시키면 표면이 검게 착색된다는 사실을 발견하였다. 그리고 표면에 나타나는 색상은 표면 처리 조건에 따라 달라진다는 사실도 발견하였다. 스테인레스 강이 흑색, 청색, 황금색, 및 황갈색 등으로 착색될 수 있다는 것을 알게 된 것은 이보다 약 10년후의 일이며 Batcheller[2]에 의해서 였다. 그는 크롬산이나 중크롬산염 등과 같은 센 산화제의 황산 수용액을 발색제로 사용하였다. 이들은 적당한 masking 과정을 이용하여 multi-coloring을 시키는 방법도 고안해 내였다. 산화제인 CrO_3/H_2SO_4 용액속에 다른 첨가제들을 가하여 색상을 다양하게 하거나 착색 속도를 가속시키는 여러 연구들이 이루어 졌으며 세계 각국에서 수없이 많은 특허가 인가되었다.

스테인레스 강을 착색시키는 데는 산화크롬과 같은 산화제를 쓰는 대신에 전압을 걸어주는 방법도 개발되었다. Naylor[3]는 CrO_3/H_2SO_4 용액속에 스테인레스 강을 넣고 양극 처리를 하여 스테인레스 강을 착색시키는 방법을 발전시켰다. 그리고 James등[4]은 CrO_3/H_2SO_4 용액 속에서 ac 전류를 이용하는 방법을 발전시켰고, 또 그 후에 James와 Evans[5]는 다른 여러 용액속에서도 ac 전류를 이용해서 스테인레스 강을 착색시킬 수 있는 기술을 개발하였다.

또 수용액을 쓰지 않고 용융염을 이용하는 스테인레스 강 발색법도 개발되었다. 예로서 $Na_2Cr_2O_7$이나 $K_2Cr_2O_7$을 포함하는 용융염에 스테인레스 강을 침지시켜서 발색시키는 방법[6]이라든가 또는 공기중에서 가열 산화시켜 발색시키는 방법[7),8)] 등이 개발되었다.

위에서 소개한 여러 방법들은 특허로서 인가되기는 하였으나 산업화에 까지는 이르지 못하였다. 스테인레스 강을 다양한 아름다운 색들로 발색시키고 또한 산업화가 가능한 기술을 발전시킨 것은 영국의 International Nickel Ltd. (INCO Europe Ltd., Birmingham Lab.)이다.[9)-11)]

이 방법은 INCO법으로 알려져 있으며, 지금까지 영국과 일본을 비롯한 세계 각국에서 많이 이용되어 왔다. INCO법은 다음절에서 설명하겠지만 발색과 경화의 2단계 과정으로 이루어져 있으며, batch-processing에서는 공정상의 문제점이 없으나 연속 공정에서는 두 과정에 소요되는 시간조절

때문에 약간의 애로가 있다. INCO법과는 달리 양극 전해 처리와 음극 전해 처리를 번갈아 일으켜 주므로서 발색과 경화를 동시에 일으키는 川崎製鐵(일본)연구진에 의해서 발견되었다. 이 방법은 ACECS법[12, 13] 이라고 부른다.

산업 제품의 국제적 고급화 추세에 따라 착색 스테인레스 강의 수요는 급격히 증가하고 있으며, 또한 포철의 스테인레스 강 생산에 따라 스테인레스 강의 국내 착색 기술 개발이 절실히 요망 되었으며, 여기에 부응하여 독자적인 국내 기술이 개발된 것은 매우 의의가 크다고 생각한다. 이 기술은 후에 간략하게 소개하겠지만 윌자 등[14]에 의해서 개발되었으며 New Color Method라고 부르기로 하였다.

이상은 스테인레스 강 표면을 화학적으로 처리하여 소지 자체를 발색 시키는 방법들이다. 근년에 와서 진공 기술의 발전에 힘입어 PVD와 CVD 그리고 Ion Plating 방법에 의한 도장 기술이 발달하여 표면 착색이나 표면 개질에 이용되고 있음은 주지의 사실이다. 조금 성질은 다르지만 스테인레스 강 표면을 전기 도금하거나 또는 수지나 법랑을 도장하는 방법도 광범위한 뜻의 착색 방법으로 분류할 수 있을 것이다. 그러나 본 review에서는 스테인레스 강의 화학 발색법만을 이 분야 산업의 국내외 현황과 전망 그리고 용도 등과 관련해서 소개하고자 한다.

2. 스테인레스 강의 발색법

2. 1. 소 재

스테인레스 강은 그 조성과 구조에 따라 austenite계, ferrite계, martensite계, 및 two-phase계 등 4종류로 크게 분류할 수 있다. Austenite계 강은 AISI(미국 철광 협회 규격) 300계열의 강들로서 철, 크롬, 및 니켈이 주성분을 이루고 있으며, 특히 크롬과 니켈을 각각 18%와 8%씩 포함하고 있는 AISI 304 강은 스테인레스 강의 대명사라고 볼 수 있을 정도로 보편화된 강이다. 이 강은 내식성이나 가공성이 좋기 때문에 거의 대부분이 이 강을 발색 소재로 쓰고 있다.

스테인레스 강이 착색되려면 철이 50% 이상, 그리고 크롬이 13%이상 함유되어 있어야 한다.[15] 특히 크롬이 17~19%일 때 착색이 가장 아름답게 된다. 그리하여 austenite계 304 강 이외에도 이 계열의 316 강, ferrite계 430 강, 그리고 martensite계 410 강 들이 모두 발색 소재로 이용될 수 있다.

스테인레스 강의 표면 조성은 표면 처리 조건에 따라서 상당히 변하며 따라서 균일한 표면 처리를 해주지 않으면 발색이 고루게 되지 않는다. 표면 처리 방법으로는 emery paper를 이용한 건식 연마와 습식 연마, 그리고 화학 연마 방법 등으로 경면(mirror plane)을 얻는 방법, emery paper를 이용한 hair-line(HL) finish 방법, 그리고 Bright annealing(BA) finish 방법 등이 있다.

2. 2. INCO 법

스테인레스 강을 약 70~80℃로 가열한 2.5M CrO_3/5.0M H_2SO_4 용액에 침지시키면 강 표면에 산화 피막이 형성된다. 이 산화 피막의 두께는 용액의 온도와 농도 그리고 침지 시간에 따라 다르며, 피막 두께에 따라 황갈색, 청색, 황금색, 보라색, 녹색 등의 간섭광이 나타난다. INCO법에서는 산화 피막의 두께를 스테인레스 강의 산화 전위를 이용해서 판단하고 있다. 그림 1은 스테인레스 강이 CrO_3/H_2SO_4 용액 속에서 납이나 백금 전극에 대해서 나타내는 전위차를 시간에 따라 조사한 것이다.[16] 전위차는 부동상태 피막이 형성되는 과정에서 시간에 따라 감소하였다가 다시 증가하는데 이것은 표면에 부동상태가 이루어졌다가 그 성분의 일부, 특히 grain boundary의 철이 용액 속으로 용해되기 때문에 나타나는 현상이다.

발색 과정에서 형성된 산화 피막은 미세한 동공을 가지며 부착력도 약하다. INCO 법에서는 이와 같이 발색된 스테인레스 강을 크롬 도금액에 넣고 크롬이 석출되지 않을 정도로 음극 처리를 하여 준다. 이와 같이 하면 산화 피막이 경화되고 미세한 동공들이 없어진다.

현재 이 발색 방법은 역사적으로 가장 오래되어 여러 나라에서 산업화되고 있다. 영국에서는 이미 10여년 전에 Stainless Equipment Surfaces Ltd.(S.E.S.)가 약 60,000m²/annum 규모의 공장을 세웠으며, 일본에서는 日新製鋼 회사에서 연속 가동 공장을 세웠으며 또한 K.P.K.(關西 plant 鐵業子會社)등에서도 상당량을 생산할 수 있는 시설을 갖추고 있다.

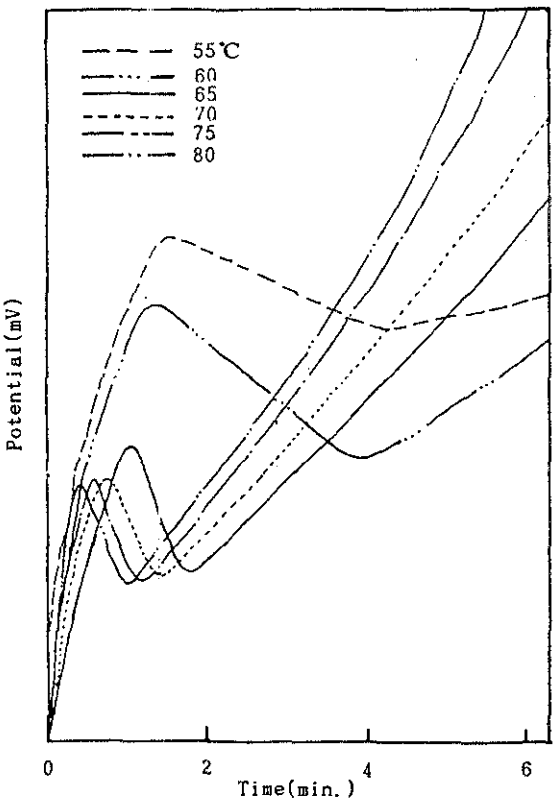

그림 1. 여러 온도의 2.5M CrO_3/5.0M H_2SO_4 용액 속에서 스테인레스강 시편이 비활성 금속 전극(백금, 납)에 대해서 나타내는 전위차를 침지 시간에 따라 도시한 그림.

2.3. 전해 발색법

스테인레스 강판을 Na_2SiO_3나 Na_2CO_3 등의 수용액에 넣고 37-107A/dm^{2}의 교류 전류를 흐르게 하면 전해 시간에 따라 여러가지 색이 나타난다. CrO_3/H_2SO_4 용액 속에서도 교류 전류를 이용하여 발색시킬 수가 있다. 이러한 교류 전해 발색법은 발색과 경화를 동시에 일어나게 할 수 있다는 이점이 있다.

근래에 川崎製鐵(日本)에서는 이 교류 전해법을 발전시켜서 연속 공정화에 성공하였는데, 이것은 ACECS(alternating current electrolyzing colored stainless steel)법[12] 이라고 부르고 있다. 이 방법에서는 CrO_3/HCl 용액 속에 스테인레스 강과 counter electrode를 넣고 양극 전해와 음극 전해가 차례로 여러 차례 반복해서 일어나게 하고 있다. 이와 같은 전류의 반복 회수에 따라서 상이한 색상들이 나타난다. 따라서 이 방법은 정확히 말해서 교류 전해법은 아니며, 산화 과정을 경화처리 용액속에서 전기적으로 일어나게 하는 것이라고 볼 수 있다. 표 1에 나타낸 바와 같이 양극 전해와 음극 전해의 반복 회수를 증가시키면 초록색으로 부터 시작하여 보라색, 황금색, 청색 등이 나타난다.

표 1. ACECS법에 의한 착색 조건

교번 회수	1	2	4	8	15	30	50	60
색	초록색	보라색	황금색	청색	검정색	청동색		

전류 밀도 ; 10A/m^2, 전체 전해 시간 ; 20분, 용액 온도 ; 60℃

ACECS 법으로 발색시킨 스테인레스 강의 발색층은 INCO 법으로 발색시킨 것과 대체적으로 대동 소이하지만 amorphous 성분을 약간 더 많이 포함하고 있다고 보고되어 있다.

2.4. New Color 법

INCO 법이나 ACECS 법은 각각 영국과 일본의 기술진에 의해서 개발되어 공업권이 특허로 보호되어 있다. New color법[14]은 완전히 국내에서 필자가 공동 연구자와 함께 개발한 기술이며, 이 방법으로 얻은 색상은 INCO법이나 ACECS법으로 얻은 것보다 더 선명하고 또한 착색층의 안정도도 대단히 높다. 이 방법은 3단계 공정으로 이루어진다.

첫 단계에서는 스테인레스 강을 활성화시키는 것이다. 스테인레스 강 표면은 부동상태 피막을 이루고 있으며 보통 조건하에서는 산화되거나 부식되지 않는다. 따라서 활성화 과정에 의해서 표면을 산화되기 쉬운 상태로 만들어야 한다. New color법에서는 스테인레스 강을 70℃정도로 균일하게 가열한 CrO_3/H_2SO_4 용액에 적당한 시간 동안 침지시키므로서 이 목적을 달성하고 있다. 이 과정에서 표면에 여러가지 색이 나타나기도 하지만 마지막 단계에서 색 조정을 하게 되어 있으므로 이 첫 단계 과정은 결코 발색 과정이 아니다. 이러한 견지에서 INCO법은 활성화 과정과 발색 과정을 동시에 일어나게 하는 것이라고 볼 수 있다.

둘째 단계에서는 음극 처리에 의해서 표면층의 크롬 농도를 조절한다. 착색 스테인레스 강이 나타내는 색이 간섭광인 것은 분명하지만 이 간섭광은 착색층의 반사광 역할이 가미된 것이다. 즉 착색층의 Cr^{3+}, Fe^{2+}, 및 Fe^{3+} 이온 자체가 내놓는 색도 중요한 역할을 하는 것이다. 음극 처리 과정에서 생기는 표면층의 조성 변화를 아직 정확하게 분석하지는 않았다. 그러나 최종적으로 얻어진 표면층의 조성 분석 결과에 의하면 색상이 산화층의 두께보다는 그 조성에 의해서 더 많은 영향을 받는 것 같다. 음극 처리까지 끝낸 스테인레스 강의 표면층은 강도가 낮고, 쉽게 손자국이 생기고 한다. 이것은 이 표면층에 있는 산화 상태 금속들이 상당한 정도로 수화되어 있기 때문이기도 하다. 실제로 INCO 법으로 착색시킨 스테인레스 강은 상당량의 수분을 수화 상태로 포함하고 있는 데, 이 착색강의 색상이 햇빛을 받거나 가열되었을 때 쉽게 변색되고 또 색상이 덜 선명한 것도 이 때문이라고 생각된다.

음극 처리를 끝낸 다음에는 공기중에서 가열 산화시킨다. 즉 450~500℃ 정도로 가열하면 상당히 빠른 속도로 표면층이 산화되면서 아름다운 색상들이 정착된다. 이 가열 과정에서 수화 상태의 수분이 날아가 버리기 때문에 색상이 선명한 금속광택을 나타낼 수 있고 열에 의한 변색도 일으키지 않는 것이다. 이 방법에 의한 발색 조건의 예를 표 2에 나타내었다.

표 2. 색의 변화에 따른 New color 법의 단계별 처리 시간(단위:분).

색	활성화처리	음극 처리	가열 산화
황갈색	3	5	2
청 색	5	10	3
황금색	10	10	5
보라색	13	15	5
초록색	18	15	5

3. 화학 발색 스테인레스 강의 물성

화학 발색 스테인레스 강은 착색되지 않은 원판에 비해서 훨씬 더 좋은 내식성을 가지고 있다. 발색층이 상당한 정도로 이미 산화되었기 때문에 내식성이 높으리라는 것은 충분히 예상되는 결과이다. CASS 시험에 의한 내식 실험결과[15), 17)]에 의하면 착색 강판의 내식성이 비착색 원판에 비해서 훨씬 더 우수하다. New color 방법에 의한 제품의 내식성 시험 결과 역시 대단히 만족스러운 것으로 나타났다.[18)]

옥외 폭로에 의한 부식 실험은 현재 진행 상태에 있으며, 현재까지 근 2년간을 폭로시킨 결과로 보아 상당히 만족스러운 결과를 줄 것으로 기대하고 있다. 표면 발색층이 산화물로 되어있으므로 착색강이 자연 산화에 의해서 변질될 가능성은 희박하지만 산성비에 의해서 표면 산화층이 녹아내린다든가 또는 태양열에 의해서 표면 성분들이 확산되어 표면 조성이 변화된다든가 하여 제품이 변질 내지는 변색될 가능성도 배제할 수 없으므로 폭로 실험은 앞으로도 3~4년간을 더 속행시켜야 결과를 말할 수 있을 것이다.

착색 스테인레스 강의 발색 피막은 소지의 일부이므로 밀착력이 대단히 강하며, 박리 현상이 전혀 일어나지 않는다. 또 가공성도 좋아서 90°이상으로 절곡시킬 수가 있으며, 내충격성과 내마모성도 뛰어나다. 한 가지 결점은 예리한 물체로 상처를 주었을 때 이 상처를 회복하기가 어렵다는 것이다.

내열 효과도 상당히 좋다. 특히, new color법에 의한 제품은 최종 공정이 열처리 과정이기 때문에 충분한 열처리가 된 상태여서 열에 의한 변질이 일어날 수 없다. 200℃정도로 가열하는 것으로는 변색이 되지 않으며, 끓는 물에는 한달 동안 담가 놔도 상관없다. 이러한 결과들을 표 3에 나타내었

표 3. 착색 스테인레스 강의 물성 비교

항 목	new color시편	건식 시편
색조 및 색의 균일성	○	○
색의 재현성	○	○
밀착성	○	×
내마모성	○	○
내열성	○	×
가공성(직각 bending)	○	×
내식성(35℃, 5% NaCl 용액에 침적)	○	○
내오염성	×	○
청소성	○	○

○ ; 양호, × ; 미흡

다. 이 표의 건식 시편은 PVD나 CVD 제품을 포괄적으로 지칭하는 것이다.

4. 현황과 전망

영국과 일본을 비롯한 공업 선진국에서는 이미 10여년전부터 착색 스테인레스 강판을 생산하고 있으며, 상당한 기술 축적을 하고 제품의 상품성을 높여서 세계 시장 점유에 노력하고 있다. 필자가 아는 범위내에서만도, 영국에서는 이미 1976년부터 Stainless Equipment Surfaces Ltd.가 INCO Europe Ltd.의 license를 가지고 제품을 생산하기 시작하였으며 연간 100만 ft^2 규모의 생산능력을 갖추고 있다. 그리고 일본에서는 1987년에 日新製鋼이 세계 최초로 연속 가동 공장을 세워 광폭의 coil 제품을 생산하고 있다. 그리고 이어서 川崎製鐵가 ACECS 법에 의한 연속 가동 공장을 세웠다. 이러한 생산 시설의 출현으로 말미아마 제품의 cost down이 상당히 이루어지고 수요가 증대될 것이 기대된다. 이와 때를 같이하여 각 분야에 걸친 고급화와 다양화 추세에 따라 스테인레스 강 제품도 더 다양해지고 고급화되지 않으면 안되게 된 것이다. 이러한 추세에 따라 착색 스테인레스 강의 수요는 매년 급속도로 증대될 것이 기대된다. 지난 10여년간 일본에서의 생산 실적을 보면 그림 2에 나타낸 바와 같이 매년 40~50%씩의 신장을 계속하고 있다.

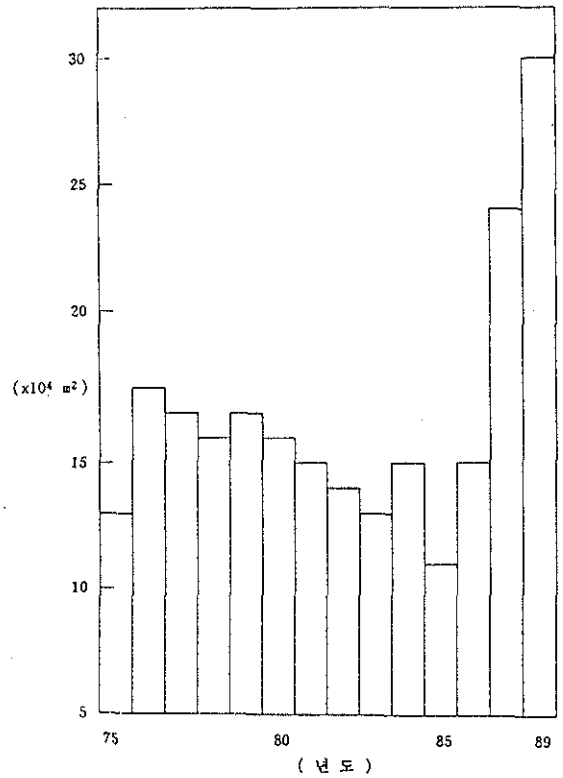

그림 2. 일본의 INCO제품 생산 실적

착색 스테인레스 강은 금속 재료로서 무한한 가능성을 가지고 있다. 특히 화학 발색 강은 건식 도장 착색 간판에 비해서 생산가가 비교도 안될 정도로 저렴할 뿐만 아니라 대형 소재의 생산이 가능하다. 이러한 장점들 때문에 화학 발색 스테인레스 강판이 건물의 내외장재로 많이 각광을 받게 되었다. 지금까지는 지붕 재료로서 기와와 함께 아연 도금 철강이 많이 이용되어 왔으나 최근에는 이들 대신에 maintenance free 재료인 착색 스테인레스 강을 쓰는 경향이 늘고있다. 예로서 Tokyo의 불교 회관의 지붕과 천정을 약 3만m^2의 착색 스테인레스 강판으로 덮어서 환상적 분위기를 조성한 것을 비롯하여 Fuji country club의 駿河 club house 지붕, 또 London30년의 Sheraton park tower hotel의 현관 차양, 그리고 영국 국립 미술관의 나선형 계단 난간 등이 착색 스테인레스 강으로 되어있다. 앞으로 鹽害 우려가 있는 임해 지역 건물의 내외장재로서도 고려해 볼 만한 가치가 있다고 생각한다.

일본에서는 川崎製鐵의 착색 스테인레스 강이 三菱電機로부터 elevator 내장재로 인정을 받은 바 있으며, 앞으로 가전제품, 주방기기, 의료기기, 자동차의 장식태, 목욕탕의 욕조 등으로 이용될 전망이다. 또 스테인레스 강 자체의 낮은 열전도성과 발색 표면층에서 나오는 특정한 파장 영역의 간섭광 등을 이용해서 microwave oven의 내장 상자나 heater의 반사경 등으로의 이용도 연구 대상이 되고있다.

앞으로 이러한 수요 창출에는 스테인레스 강 생산 업체의 협력도 또한 절대적으로 필요할 것이다. 건물의 내외장 재료로 쓰기 위해서는 제품의 품질 향상은 물론 경량화와 가격 인하를 위하여 0.4~0.6㎜ 정도의 두께를 갖는 질이 좋은 박판의

생산이 필요하다. 그리고 표면 처리 기술, 특히 섬세한 hair-line finishing과 경면 연마 기술의 발전도 뒤따라야 할 것이다.

현재 국내에서는 화성 금속이 필자가 개발한 new color법에 따라서 제품을 생산하고 있다. 황갈색, 청색, 황금색, 보라색, 및 초록색의 경면판과 HL판을 생산하고 있다. 현재의 시설 용량은 1×4m² 판재를 연간 약 25000m² 생산할 수 있는 정도이나 연속 공정을 도입하기 위하여 새로히 공장을 건설중에 있다. 우리나라 굴지의 스테인레스 강 회사인 삼미 특수강에서도 INCO법에 따라 제품을 생산하고 있으나, 그 생산 능력과 제품의 종류에 관해서는 필자도 확실히 알지 못한다. 생산 시설을 가지고 있는 것은 아니지만 일본의 關西 plant 鋼業의 자회사인 K.P.K.가 한국에 지사를 차리고 그 제품을 판매하고 있기도 하다.

이상으로서 화학 발색 스테인레스 강에 관한 국내외 현황을 소개하였는데, 필자의 견식이 부족하여 불충분한 내용이 너무 많았을 것으로 믿는다. 앞으로 이 분야에 관한 기초과학적인 연구도 함께 이루어져서 발색 기술이 더 한층 세련되고, 그리하여 한국에서 개발한 기술이 국제화되기를 기대한다.

참 고 문 헌

1) W.H.Hatfield and H.Green, U.K. Pat. No. 275781(1927).
2) C.Batcheller, U.S. Pat. No.2172353(1939), 2219554 (1940), 2243787(1941).
3) C.E.Nayler, Plating, 37, 153(1950).
4) H.James, C.G.Smith, and V.A.Smith, U.K. Pat. No.1097197(1967).
5) T.E.Evans and H.James, U.K. Pat. No. 1089496(1967).
6) Alloy Research Corporation, U.K. Pat. No.641091(1950).
7) J.C.Clingan, Metal Finishing, 42, 139 (1944).
8) J.C.Clingan, U.S. Pat. No.2431986(1947).
9) T.E.Evans, A.C.Hart, H.James, and V.A. Smith, Trans. Inst. Met. Finish, 50, 77 (1972).
10) A.C.Hart, V.A.Smith, and A.N.Skedgell, U. S. Pat. No.3839096(1974).
11) A.C.Hart, British Pat. No.1305636(1970), U.S. Pat. No.3766023 (1973).
12) S.Hasimoto et al., 川崎製鐵技報, 21, No.3 (1989).
13) S.Sato, Boundary(9), 48(1986).
14) W.Ahn and K.Lee, Korea Pat. No.043622 (1991).
15) R.Fairbairn, Finishing Industry, 5(1), 25 (1981).
16) K.Lee, K.Ham, and W.Ahn, 한국 표면 공학회지, 24(3), 144(1991)
17) T.Deguchi, 表面技術, 41, 207(1990).
18) 안운선 외, 스테인레스 스틸의 착색, 연구 보고서, p.49(1989.8.).