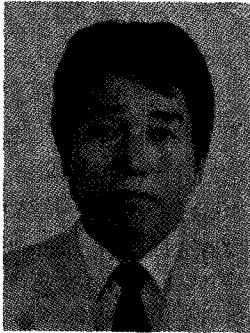


첨단기술 어디까지 왔나 鐵鋼의 表面處理 技術動向



金 弘 球
〈산업기술정보원 책임연구원〉

目 次

1. 머리말
2. 용융도금법
3. 전기도금법
4. 자동차 차체
5. 건축재 및 가전제품
6. 용기
7. 맺는말

〈이번호에 절재〉

1. 머리말

철강재료에 대한 표면처리는 내식성 향상 또는 새로운 기능 등을 추가할 목적으로 행해져 왔으며, 최근 그 수요는 폭발적으로 증가하고 있으며, 특히 1990년도 일본의 생산량은 1600만톤을 넘었다. 이러한 증가 요인의 배경에는 비교적 저렴하면서도 방청효과가 큰 아연도금 강판이 자동차나 건설분야 등으로 대량 사용되고 있기 때문이다(〈그림 1〉 참조).

따라서 본고에서는 보통강 표면처리 강판의 주요 제조 프로세스인 용융도금법과 전기도금법에 대한 기술동향을 소개하고, 최근 수요가 많은 자동차, 건축재, 가전제품 및 용기 분야에 대해 언급하기로 한다.

2. 용융도금법

이 기술은 아연, 알루미늄, 아연-알루미늄 합금 등이 도금되며, 원판의 표면세척과 열처리 공정을 겸비한 경제적인 방법으로, 고효율 프로세스인 센지미어(senzimir)법이 주류를 이루고 있으나, 이 방법에서는 저탄소강을 母材로 한 경우 일반적으로 냉연강판과 같이 양호한 가공성을 얻기 어렵다. 따라서 가공성이 좋은 용융도금 강판을 얻기 위해서는 도금 전후에 열처리를 하여야 하는데, 이럴 경우 처리공정이 증가되어 코스트가 상승되지만 최근에는 極低炭素鋼을 모재로 하여 사용하므로써 이들 문제를 해결하고 딥드로잉 특성과 도금 밀착성을 겸비한 용융도금 강판의 제조가 가능하게 됨에 따라 자동차 차체 외판에도 사용할 수 있게 되었다. 한편, 제조프로세스 상으로도 센지미어법이 개선되어 현재는 200m/min을 초과하는 통관속도가 달성되었다. 최근의 용융 아연도금 라인의 구성을 나열하면, 전처리-燒鈍爐-도금 section-합금화-후처리이다.

3. 전기도금법

아연, 아연-철, 합금, 아연-니켈 합금, 주석, 니켈, 동 등이 도금되는 전기도금 제품은 용

용도금 제품에 비해 표면이 깨끗하고 균-하며 얇은 두께 피막을 얻을 수 있기 때문에 처음에는 용기분야에서 시작되었으며 나아가서 TFS(Tin Free Steel)가 개발되었다. 또한 전기 아연도금 강판은 가전제품이나 강판 가구를 대상으로 하여 제조 되었으나 1960년도 후반부터는 자동차 차체 방청강판으로 사용되기 시작하였는데 최근 급속한 자동차 산업의 발전에 따라 아연이나 아연계 합금 도금강판이 큰 폭의 신장률을 나타내고 있다. 기타 니켈이나 동 등의 전기도금이 공업적으로 행해지고 있다.

특히 여기서는 TFS Line에 대해서 언급하기로 한다. TFS 제조법은 금속 크롬과 수산화 크롬을 析出시키는 방법(one step법)과 처음에 금속 크롬도금을 하고 이어서 다른 용액으로 수산화 크롬을 석출시키는 2액법(two step법)이 있으나, 제조되는 TFS 도금량이나 물성은 같다. TFS의 용도가 일반캔, 뚜껑 및 탄산 음료캔으로 부터 Hot Pack이나 레토르트(retort) 처리되는 접착캔으로 확대되어 가는 과정으로 도료의 이차 밀착성을 개선하기 위한 신기술로써 弗素化合物浴 사용법이나 逆電解處理法 등이 있다. 최근에는 표면 연마(또는 브러싱)를 하지 않아도 용접 가능한 TFS가 개발되고 있다. 즉 크롬산 용액중에서 斷續陰極電解, 고전류밀도전해 또는 중간 탱크에서 양극전해처리를 행함으로써 전면 에 미세한 粒狀크롬을 석출시키는 기술이다.

4. 자동차 차체

자동차의 수명 연장을 위하여 여러 가지 기술을 연구하였는데 그 일환으로 차체용 소재인 냉연강판으로 부터 표면처리 강판으로의 변환이 급속하게 진행되고 있다. 현재 자동차용으로 사용되고 있는 표면처리 강판의 주된 품종을 <표1>에 나타냈다.

합금화 용융 아연도금 강판(갈바니드 강판)은 용융 아연도금후 약 500℃의 온도에서 재가열하고 도금층을 아연광 철의 합금층(Fe 농도 약 10%)으로 전환시켰는데, 순 아연도

금에는 없는 우수한 성질을 가지고 있다. 즉 표면이 미려한 요철로 되어 있기 때문에 도료 밀착성이 양호하고 도장후의 내식성이 뛰어난 뿐 아니라 용접이 높기 때문에 연속 용접성도 우수하다. 이들 특징과 용융 아연도금의 내식성을 조합시킨 것으로 薄鍍金屬만 합금화시킨 제조기술이 개발되고 있다. 또한 최근에는 합금화 용융 아연도금 강판위에 철이 풍부한 전기도금층을 부여함으로써 자동차 제조공정에서 塗裝性이나 프레스 가공성을 개선하였으며, 이층형 합금화 용융 아연도금 강판도 개발되어 사용되고 있으며, 재질적으로도 알루미늄 킬드강 이외에 딥드로잉 가공특성이 우수한 극저 탄소강이 개발되어 차체의 내외판이나 내부 구조부재로서 사용되고 있다.

전기 아연도금 강판은 용융 아연도금 강판에 비해서 일반적으로 도금 부착량이 적고 균일하기 때문에 가공성이 좋고 도장 마무리가 우수하여 광범위하게 사용되고 있다. 차체용 방청강판으로서 강판이 사용된 초기에는 도금 부착량이 적은 것이 주류를 이루었으나 그후 차체 방청능의 향상이 중요한 과제가 되었으며 그 대응으로서 60g/m² 이상의 두꺼운 도금재가 미국이나 유럽에서 많이 사용되고 있다. 그러나 일본에서는 두꺼운 도금재 사용시 문제가 되는 가공성이나 용접성을 회피함과 동시에 두꺼운 도금화에 수반되는 강판 제조 코스트 상승을 피하기 위해 전기 아연합금 도금강판을 개발했다.

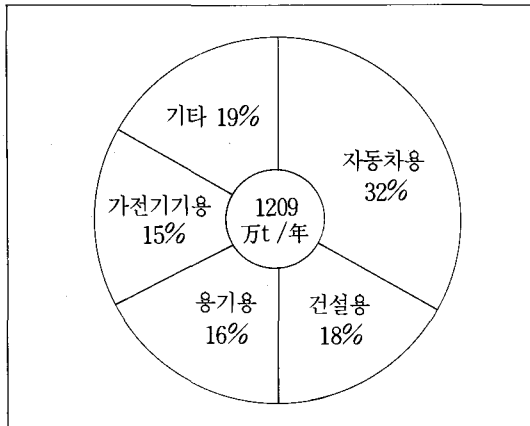
전기 아연합금 도금강판은 강판이 갖고있는 특성을 살리면서 적은 도금 부착량으로 내식성, 도장성, 용접성, 프레스 성형성을 향상시킬 목적으로 개발되고 있는데, Zn-Ni계와 Zn-Fe계가 있다. Zn-Ni계는 10~30%의 니켈을 함유하고 순아연에 비해 부식 환경하의 금속 용출속도가 느리고 부식 생성물도 안정되기 때문에, 내식성이 우수하여 노출된 상태에서도 사용할 수 있는데, 최근에는 더 나은 내식성 향상을 위해서 유기 피피막을 도포한 유기 복합 도금강판이 실용화되고 있다. 그리고 Zn-Fe는 10~30%의 철을 함유하며 주로

도장후의 내식성 향상을 증시하는 제품에 사용된다.

차체용으로 사용하기 시작한 유기 복합 도장강판의 시초는 미국에서 개발된 Zinc Rich 도장강판(zincro metal)이며, Zincro Metal 은 냉연강판 위에 아연분말을 함유한 크로메이트층(징크로메트층)과 고분자 에폭시계 징크 리치 프라이머의 이층(합계 15 μ m 두께) 구조로 되어 있으며, 내식성은 양호하나 성형성이나 용접성에 어려움이 있다. 이러한 결점을 개선하기 위해 새로 개발된 유기 복합 강판은 전기 Zn-Ni 합금 도금 강판을 사용하며 크로메이트 층을 거쳐 아크릴 수지 또는 에폭시 수지 위에 실리카졸을 복합 도포하여 막 두께를 1 μ m 정도로 하였는데, 최근에는 내식성, 전착 도장성, 용접성 및 프레스 가공성의 관점에서 이 강판이 주로 사용되고 있다.

그외 자동차의 연료 탱크로 적합한 소재로는 Pb-Sn합금(terne metal) 도금강판이 있는데, 이 강판의 도금층은 화학적으로 안정되어 있기 때문에 부식 생성물에 의한 연료 순환계의 막힘이 발생하기 어렵다. 그리고 자동차 머플러 등의 배기 계통용 소재로는 일반적으로 알루미늄 도금강판이 사용되고 있는데, 그것은 주로 알루미늄 도금강판의 내열성에 의한 것이다.

〈그림 1〉 표면처리 강판의 용도별 통계 (1990년, 일본)



〈表 1〉 自動車用 表面處理 鋼板의 주된 品種

사용부위	주된 사용 품종
차 체	용융 아연 도금강판
	합금화 용융 아연 도금강판
	전기 아연 도금강판
	전기 아연합금 도금강판(Zn-Fe, Zn-Ni)
	징크 리치 도장강판
	유기 복합 도금강판
연료탱크	터연(terne) 도금강판
배기계통	알루미늄 도금강판, 동 도금강판

5. 건축재 및 가전제품

건축재 분야에서는 종래부터 사용되었던 용융 아연도금 보다 내식성이 우수한 알루미늄-아연도금 도금강판이 널리 사용되고 있다. 또한 강판의 내구성과 미관을 향상시킬 수 있을 뿐아니라 공정도 축소할 수 있는 착색 아연강판 등의 도장강판도 수요가 많아지고 있다. 한편 가전분야에서는 각종 표면처리 강판이 사용되고 있는데 내식성, 도장 마무리, 용접성 등의 관점과 사용 위치에 따라 전기 아연도금 강판, 전기 합금도금 강판, 합금화 용융도금 강판, 용융 아연도금 강판 등이 채택되고 있다. 최근에는 다양화, 고급화하는 추세에 따라 상기 표면처리 강판에 특수한 후처리를 한 제품이나 pre-coat(도장) 강판이 개발되고 있다. 예를 들면, 내오염성, 내약품성에 뛰어난 피막을 부여한 것이나 표면의 흑화처리, 윤활성 기능을 가진 강판 등이 개발, 실용화되고 있다.

그리고 용융 아연-알루미늄합금 도금강판은 용융 아연도금 강판의 도금층중 A1 농도를 높여서 내식성을 향상시켰으며, A1 농도의 증가에 따라 내식성이 향상된다. 대표적인 제품은 Bethlehem Steel Corp.에서 개발한 갈바늄(55% A1)으로, 노출 사용시에는 순아연 도금강판에 비해 3~5배의 내식성을 갖고 있으나 도장후의 내식성 특히 에지 크리프(edge creep)에 대한 문제가 있다. 또한 4.5~5% A1과 약간의 특수 원소를 첨가한 합

금도금을 Super Zinc라고 부르는데 이것은 노출 사용시의 내식성이 1.5~3배일 뿐 아니라 합금층이 얇고 가공성이 우수해서 도장 강판용으로 많이 사용되고 있다.

또한 종래 post-coat 하던 것을 pre-coat 함으로서 공정생략, 작업환경의 개선, 코스트 다운 및 품질의 균일화를 꾀할 수 있음으로서 수요가 많아지고 있다. 도장원판으로서 아연도금 강판을 사용하는 경우의 화성처리는 통상 인산 아연처리를 한 다음 내식성을 향상시키기 위해 크로메이트 실링이 실시된다. 그러나 일부에서는 도포형 크로메이트 처리 및 CO계 산화물 또는 NI계 산화물 피막처리가 사용되는 예도 있다. 도장은 roll coat법이 가장 많고 라미네이트법, 정전분체 도장법 등이 있다. 용도별로 보면, 건재용으로는 아연강판에 고분자 에폭시프라이머(epoxyprimer)를 입히고 폴리에스테를 도장한 착색 아연강판이 주종을 이루나, 최근에는 20년의 maintenance-free를 보장하는 장기보증 컬러 또는 10년 보증의 도장강판이 공업화되고 있다. 가전용 pre-coat 강판으로서 가공성과 표면특성(도장막경도와 내오염성)을 겸비한 고가공용 pre-coat 강판, 의장성 도장강판(인쇄, 엠보스 등) 및 라미네이트 강판이 공업화하고 있다. 구체적인 적용예를 살펴보면, VTR 또는 음향제품의 pre-coat화율이 높고, 냉장고 문, 전자 레인지의 캐비넷이 그 다음이고, 에어컨이나 자동 판매기와 같이 옥외에서 사용되는 것이나 부식이 진전되기 쉬운 환경하에서 사용되는 것은 pre-coat화율이 늦어지고 있는 현상이다. 따라서 새로운 기능을 가진 여러 종류의 pre-coat 강판이 개발되고 있는 추세이다.

6. 용기

현재 생산되고 있는 통조림의 제관법과 그것에 사용되고 있는 표면처리 강판의 종류를 <표2>에 나타냈으며, 이 표에 의하면 주석 도금판, TFS 이외에 Sn/Ni 도금강판이나 Ni 도금강판이 새로운 용기용 소재로서 실용화되

고 있다. 일본에서는 통조림의 90% 이상이 음료캔으로 수요는 많지만 알루미늄과의 경합이 치열하다. 스틸캔중에서 납땜캔은 거의 자취를 감추었으며 접착캔의 비율도 저하되고 있으나, 용접캔이나 steel DI캔(Drawn and Ironed can)의 비율은 증가하고 있다. 또한 3 Piece Can(캔몸체, 캔뚜껑, 캔바닥)의 비율은 감소하고 2 Piece Can(캔몸체와 캔바닥이 일체가 된 캔)의 비율이 서서히 증가하고 있다.

접착캔은 도료의 밀착성이 우수하기 때문에 TFS가 이 용도에 사용된다. 당초 맥주나 탄산음료 등의 Cold Pack용으로 사용되었지만, 그 후 Hot Pack이나 레토르트 살균처리용 관체로 사용되고 있다.

용접캔은 통상 와이어 용접법으로 제조되나 통상의 TFS는 전기저항이 크기 때문에 크롬산화 산화물이 존재함으로 그대로는 사용할 수 없다. 따라서 용접하는 부분의 수산화 피막을 물리적으로 제거하여 사용해야 한다. 한편 저렴하면서도 용접성이 우수한 신도금 강판의 개발을 여러 회사에서 추진하고 있는데 그 중에서 Ni 도금강판이나 Sn/Ni 도금강판이 실용화되고 있으며, 입상금속 Cr 도금강판, Cr/Sn 이층 도금강판, stripe 주석 도금강판, 極薄 주석 도금강판 등은 검토되고 있다.

DI캔에서는 금속 주석의 윤활성을 살려서 주석 도금판이 사용되나 DI 가공시의 공구마모, 탈지성, 도료 밀착성 등을 고려해서 표면은 리플로우(reflow) 처리를 하지 않는 매트 마무리를 행하여 부동태화 처리를 최소한도로 억제하고, 도료는 ATBC(Acetyl Tributyl Citrate)를 사용하는 예가 많다. 한편 도금원판으로서의 극심한 가공에 견딜 수 있도록 개재물, 강성분, 결정입경, 판두께 정밀도, 주질도, 표면 거칠기 등을 엄밀하게 관리한 재료가 사용된다. 또한 관 코스트 저감을 위해서 사용 강판의 판 두께 감소, 주질도 상승, 주석 도금량의 감소도 연구 개발되고 있다. 또한 새로운 DI캔용 소재로서 유기 수지

피복강판의 특허가 많이 공개되었으나 아직 실용화에는 이르지 못했다.

DRD캔(Drawn and Redrawn can)은 DI 캔과는 달리 사전에 양면 도장한 강판을 사용하고 두 번에 걸쳐 드로잉 가공을 행하기 때문에 도료 밀착성이 좋은 TFS가 통상 사용된다. 도금원판으로서는 이방성, 개재물, 주질도 등을 컨트롤한 재료가 사용된다. 최근에는 미국에서 DTR(Draw Thin REdrawn can)로 불리우는 드로잉과 스트레치(stretch)를

조합한 캔이 개발되어 일부 실용화되고 있다.

〈表 2〉 캔 種類와 使用 表面處理 鋼板

분 류	캔종류	사용소재
3피스 캔	납땜캔	주석 도금판
	접착캔	TFS
	용접캔	수석 도금판, Sn-Ni 도금강판, Ni 도금강판
2피스캔	DI캔	주석 도금판
	DRD캔	TFS

〈그림 2〉 主要 表面處理 鋼板

	강판 종류	피막 구성	도금β부착량 (g/m ²)	특징	용도
용	용융아연도금 강판	Zn 지철	60~300	내식성	○ 자동차 내외판 ○ 석유 스토브 탱크 컬러 일원판 ○ 샷시 ○ 콘테이너 ○ 표식 ○ 드럼
	합금화 용융아연 도금 강판	Zn-Fe 합금 지철	30~90	도장후 내식성 용접성	○ 세탁기 · 냉장고의 내부 도장재 ○ 샷시 ○ 도어 샷터 ○ 자동 내외판
용	1&1/2타입 용융아연도금 강판	Zn-Fg합금 지철 Zn	30~90 — 90~150	도장후 내식성 용접성	○ 자동차 내외판 ○ 자판기 ○ 쇼우 케이스
	용융아연 알루미늄 합금 도금 강판	Zn-Al(55%) or Zn Al(4.5~5%) 지철	60~200	내후성 내열성	○ 자동차 배기계 부품 ○ 덕트 루프 ○ 사이징材 ○ 콘테이너 ○ 스토브, 토스터 부품, 금속기와
도	2층형 합금화 용융아연도금 강판	Fe-Zn합금 or Fe-P Zn-Fe합금 지철	3~6 20~60	내 성 도장후 내식성 용접성	○ 자동차 외판
	알루미늄 도금 강판	Al 지철	20~75	내후성 내열성	○ 석유 스토브 ○ 토스터 등 내열부재 ○ 자동차 배기계 부품
금	터연 도금 용융 강판	Pu-Sn 합금 지철	40~75	나내식성 납땜성	○ 연료탱크 ○ 라디에이터부품 ○ 샷시 ○ 시일드 케이스 등의 음향 부품
	전기 아연도금 강판	Zn 지철	3~50	내식성 프레스가공성	○ 자동차 내외판 ○ 샷시 ○ 스피커 ○ 스토브의 탱크 ○ 스테레오 ○ TV ○ 표식 ○ 에어컨
전	전기 아연계 합금도금	Zn-Ni, Zn-Fe Zn-Co 지철	10~40	도장후 내식성 나내식성 프레스가공성	○ 자동차 내외판 ○ 석유 스토브의 탱크

	강판 종류	피막 구성	도금β부착량 (g/ m ²)	특징	용도
기 도 금	2층 아연계 합금 도금 강판	 ← Fe-Zn, Fe-P ← Zn-Ni, Zn-Fe지철	3~5 20~40	도장후 내식성 프레스가공성	○ 자동차 외판
		 ← Sn ← 강판	2~17	내식성, 미려 도장성 인쇄성	○ 용기용 재료(缶, 옥관) ○ 건전지 케이스
	TFS	 ← 산화크롬 ← 금속크롬 ← 강판	50~150 mg /m ²	도장성 인쇄성	○ 용기용 재료(缶, 옥관) ○ 건전지 케이스 ○ 필름 케이스 ○ 가정 전기 기기
	전기 동 도금 강판	 ← Cu ← 강판	20~130	경납땜성 납땜성	○ 자동차 브레이크 파이프 ○ 급유 파이프 ○ 라디에이터 탱크 ○ 오일 쿨러 ○ 전기전자부품
도 장 강 판	도장 아연도금 강판	 ← 유기수지 ← 화성피막 ← Zn, Zn계 합금 ← 강판	25~200μm 60~300	의장성 내열성 내후성	○ 자동차 내장부품 ○ 세탁기 ○ 냉장고, 쿨러 ○ 지붕 ○ 콘테이너
	박막 유기 도장 강판	 ← 유기피막 ← 화성피막 ← Zn ← 강판	1μm 20~30	내지문성 윤활성	○ 가전기기 내외판 ○ 모터커버 ○ 사시 석유 스토브의 탱크
	흑색강판	 ← 유기피막 ← 화성피막 ← Zn, Zn-Ni ← 강판	1μm 10~20	의장성	○ 가전기기 내외판 ○ OA기기 ○ 음향기기(사시, 프레임)
	징크 리치 도장강판	 ← 강판	15μm	나내식성	○ 자동차 내외판
	유기 복합 도금 강판	 ← 유기피막 ← 크로메이트 ← Zn-Ni ← 강판	1μm 20~30	나내식성 용접성 가공성	○ 자동차 내외판

7. 맺는말

앞서 소개한 각종 표면처리 강판의 피막 구성이나 특징을 요약하면 <그림2>와 같으며, 앞으로도 표면처리 강판의 수요가 점차 증가할 것이므로 품종이나 용도의 다양화, 예를 들면, 기상 도금기술, 용융염 전해기술, 특수

후처리 및 필름, 라미네이트 기술 등이 계속 연구될 것이며, 적용되는 母材도 보통 강판 이외에 스테인리스나 티타늄 등으로 넓어질 뿐 아니라 고품질, 고능률 프로세스를 지향하는 제조 기술과 제어 기술도 개발될 것이며, 더 나아가 반응 메커니즘과 층 구조의 해석 기술도 고도화될 것으로 사료된다. <♣>