

## Zn-Ti계 용융아연 도금강판의 착색화 특성

전 선 호

포항중합제철주식회사 기술연구소 광양압연연구팀

### Characteristics of a Colored Galvanized Coating using Ti-Zn Alloy System

S. H. Jeon

Kwangyang Rolling Products Team, Technical Research Laboratories  
Pohang Iron and Steel Company, 699 Kumho-dong  
Kwangyang-city, 544-090, Korea

#### Abstract

The development of colored surface on zinc coating by the oxidation of a molten alloy of zinc with a minor amount of oxygen-avid additive such as titanium has been studied.

Using a galvanizing zinc alloy containing 0.1 to 0.3wt%Ti, gold, purple or blue color was developed clearly and stably, depending upon the extent of oxidation, by air cooling after hot dipping in a bath at temperature of 500°C to 600°C.

The source of the color is light interference with surface oxide layer. The final color depends on the thickness of  $TiO_2$ , So composition, temperature, and time at elevated temperature after immersion are all controlling variables.

Since oxidation film such as  $TiO_2$  played a role of passivation film, the corrosion resistance in a colored galvanized steel sheet with Ti addition was better than that of conventional galvanized steel sheet. It is also thought that surface oxide layer of  $TiO_2$  inhibited dissolution of the coating layer.

#### 1. 서 론

용융아연도금강판(GI)은 우수한 내식성으로 인하여 전자재용, 가전용 및 자동차용 강판으로 수요가 증대하고 있다<sup>1)</sup>.

특히 최근 소득수준 향상 및 미관중시 풍조로 용융아연 도금강판의 고급화 및 칼라화가 요구되고 있다. 이와 같은 수요가 요구에 따라 철탑, 조

명용 기둥, 가드레일, 방음벽 및 기타 외판 등에는 종래의 용융아연 도금강판과 같은 금속색을 띄는 것보다도 주위 환경과 조화되는 미관색을 띄는 칼라화가 활발히 추진되고 있다<sup>2)</sup>.

따라서 아연도금강판의 칼라화는 필요부가결한 요소로, 다채로운 색상을 확보하기 위한 연구가 활발히 행해지고 있다. 지금까지 용융아연 도금강판의 칼라화는 주로 용융아연도금 후 용제도장 및

분체도장 처리로 실시하였다. 이와 같은 도장강판은 용융아연 도금강판에 부가적으로 도장처리를 실시하기 때문에 비용 및 공정 증가를 가져오고 되며, 도료 및 용제에 의한 환경오염문제가 발생하고 있다. 또한 도장층과 도금층의 물성 차이로 도장박리 문제가 발생하게 된다<sup>3)</sup>.

상기와 같은 도장처리에 의한 아연의 칼라화 이외에 여러 가지 원리에 기초한 기술이 제안되어 있으나 대부분이 용융아연 도금후 화성처리, 양극산화, 음극처리 등의 화학처리방법 및 화학염색방법을 실시하는 복잡한 공정처리를 기초로 하기 때문에, 상기와 같은 도장처리에 의한 아연도금강판의 착색화와 유사한 문제점을 유발하고 있다.

따라서 도금층에 고유한 색상을 갖는 발색원소를 첨가하여 용융아연 도금층 자체로 칼라화하는 착색 용융아연 도금강판을 개발함으로써 상기의 도장강판의 문제점을 해결하고자 하는 연구가 활발히 추진되고 있다<sup>3-5)</sup>.

그러나 현재까지 도금층의 발색원소 첨가에 의한 착색 용융아연 도금강판의 연구는 불연속 도금공정에서 단순히 발색원소에 의한 착색화에 집중되었으며, 착색기구, 발색요인 및 발색조건에 대한 연구가 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 발색원소 Ti를 첨가한 Zn-Ti계 도금층에서의 도금층 조성 및 도금조건에 따른 착색 용융아연 도금강판의 물성 평가로 Zn-Ti계 용융아연 도금강판의 착색화 거동 특성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1. Zn-Ti 모합금 제조

아연도금강판의 착색화 실험에 사용된 Zn-Ti계 도금층 성분계는 Zn-xwt%Ti(x=0.05, 0.1, 0.3, 0.5)의 아연합금계로 하였다. 이때 사용된 발색원소 Ti는 고순도(99.99% 이상) 과립형을 사용하였

다. 그러나 아연도금층중에 직접적으로 발색원소 Ti를 투입하여 도금층 성분을 조정하는 것은 Fig. 1<sup>6)</sup>과 같이 아연(용점: 420°C)과 발색원소 Ti(용점: 1670°C)과의 용점차( $\Delta T=1250^\circ\text{C}$ )가 너무 크고, 아연에 대한 Ti의 고용한이 300°C에서 0.00044wt% 이하이기 때문에 신속하고 안정한 상태에서 도금층 조성을 조정하는 것은 불가능하다. 따라서 고용점의 발색원소를 일정량 함유하는 Zn-Ti 모합금(master alloy)으로 제조하여 도금층 성분을 조정하였다.

Zn-Ti 아연모합금의 적정 성분계는 Zn-Ti 합금의 용점, 주피내의 균일도 및 목표 도금층 조성 조정시 작업효율과 욕내 성분 균일도 및 dross발생 정도 등을 조사하여 저온의  $Zn_{15}Ti$  아연화합물을 형성하는 5wt%Ti-Zn계로 설정하였다.

이러한 성분계의 아연모합금 제조 방법은 뚜껑이 있는 고순도의 흑연도가나 하부에 Ti 과립상과 순수 아연을 넣고 800°C에서 24시간 동안 질소분위기 중에서 가열하여 제조하였다. 이때 가열온도는 아연과 Ti의 용점차가 크고, 고용한이 매우 적기 때문에 가능한 가열온도를 높게 하는 것이 짧은 시간에 Ti를 아연모합금중에서 균일하게 분포시키게 되나 가열온도가 아연의 비등점(910°C)보다 높은 온도에서는 아연의 증발로 아연모합금의 성분 조정이 불가능하게 되므로 본 연구에서는 800°C로 하였다. 또한 로내분위기는 고온에 의한 아연 및 Ti의 산화 및 환원을 방지하기 위하여 질소분위기에서 행하였다.

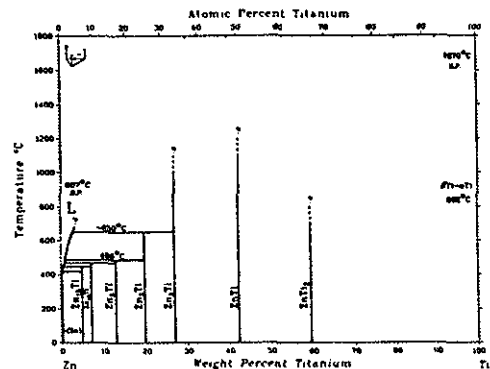


Fig. 1 Zn-Ti binary phase diagram<sup>6)</sup>

## 2.2. Zn-Ti 성분계 제조

아연의 착색화 및 도금층 물성에 미치는 Ti의 영향을 조사하기 위한 Zn-Ti계 도금욕 성분은 Zn-x wt%Ti(x=0.05, 0.1, 0.3, 0.5) 4종의 성분계를 상기의 5wt%Ti-Zn 모합금과 순수 아연을 사용하여 제조하였다. 이때 도금욕의 목표 Ti성분은 Zn-Ti 모합금의 회수율을 감안하여 조정하였으며, 이렇게 각 성분계로 제조된 도금욕 성분은 도금욕의 중간부에서 샘플을 채취하여 원자흡광분석기로 확인하였다. 각 도금욕의 Ti성분은 목표 성분계의  $\pm 0.02\text{wt}\%$  범위 내에 포함되었다.

## 2.3. Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판 제조

아연도금층의 착색화는 발색원소가 함유된 도금욕에서 도금한 후 산소분위기중에서의 노출 또는 가열에 의한 도금층 표면의 산화피막 형성에 의해서 이루어지게 된다. 따라서 도금욕 조성 및 도금조건에 따른 아연도금층의 착색화 실험은 도금후 대기 중에 노출이 가능한 미니스판글(Mini Spangle)제조 모사실험장치를 사용하여 실시하였다. 도금소재는 POSCO 광양제철소 용융아연 도금공장에서 생산된 무처리 GI SM재를 100mm W×200mm L×0.8mm T의 크기로 절단하여 사용하였다. 초음파 세척기에서 아세톤으로 충분히 표면 청정화한 시편을 상기 4종의 Zn-Ti 성분계를 도금욕으로 하는 475~600°C의 도금욕에서 30초간 침적하여 도금층 표면의 재용해 및 Zn-Ti 합금성분을 표면에 부착시킨 후 인양한 다음, 자연냉각(공냉) 또는 용액분사로 냉각속도 및 산화도를 조정하여 다양한 색상으로 아연도금층을 착색화하였다.

## 2.4. 착색 용융아연 도금강판의 물성 평가

착색 용융아연 도금강판은 표면형상, 광택도, 조도, 색차 및 내식성 평가 등의 물성 평가로 적정

도금욕 성분계 및 도금조건을 설정하였다. 발색원소 Ti 함유량과 도금욕 온도에 따른 표면형상 및 색상은 macro 및 stereoscope로 행하였다. 광택도는 디지털 변각 광택도계를 사용하여 입사각 및 반사각이 60°인 조건에서 5회 측정하여 그 평균값으로 하였으며, 평균 표면조도(Ra)는 표면조도계를 이용하여 압연방향으로 5회 측정하여 그 평균값으로 하였다. 또한 도금욕 조성 및 도금조건에 따른 색상 변화는 색차계(일본 SUGA사)를 사용하여 백색도(L\*), 적색도(a\*) 및 황색도(b\*)를 측정하였다. 여기서 백색도(L\*)는 색상의 밝기를 나타내며, 적색도(a\*)는 (+)값일 때 적색(red), (-)값일 때 녹색(green)을 나타내고, 황색도(b\*)는 (+)값일 때 노란색(yellow), (-)값일 때 청색(blue)을 나타내게 되며, 이들의 절대값이 클수록 색상이 짙어짐을 의미한다.

도금욕 조성 및 도금조건에 따른 착색 아연도금층의 표면산화물의 구조분석 및 화학결합상태 분석은 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 깊이방향 분석법(depth profile) 및 스펙트럼(Spectrum)해석으로 하였다. 측정은 Zn, Ti, O, C 4성분을 sputtering rate 30Å/min인 조건으로 하였다.

착색 용융아연 도금강판의 도금욕 성분 및 도금욕 온도 변화에 따른 내식성 평가는 JIS Z 2371에 의거한 염수분무시험 및 분극실험으로 하였다. 염수분무시험은 35°C에서 5%NaCl의 염수를 1kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 분무하여 행하였으며, 30분 간격으로 백청발생 시간을 평가하였다.

분극곡선 측정은 EG&G사의 Potentio/Galvanostat 273을 사용하여 25°C, 5%NaCl수용액 중에서 전위주사속도 1mV/sec로 측정하였으며, 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE: Saturated Calomel Electrode)을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용하였다.

### 3. 시험결과 및 고찰

#### 3.1. Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 표면 외관

Fig. 2는 도금욕 Ti 함유량 및 도금욕 온도가 다른 조건에서 도금한 후 공기 중에서의 자연냉각 처리에 따른 용융아연 도금층의 색상변화를 나타낸 것이다. 0.05wt%Ti-Zn인 도금욕 성분계에서 도금된 아연도금층 표면은 Ti 함유량 부족에 따른 착색 속도 저하 및 불균일한 착색화로 도금욕 온도 변화에 따른 도금층의 색상 변화는 미미하고, dross 부착에 의한 용융아연의 유동성 저하로 흐름무늬 발생이 도금욕 온도 증가에 따라 증가하므로 도금욕의 Ti 함유량이 0.05wt%이하인 경우에는 도금층의 착색화가 불가능하였다.

도금욕 성분이 0.1wt%Ti-Zn인 경우, 도금욕 온도가 500°C이하에서는 아연도금층이 금색(gold), 540~550°C에서는 자주색(purple), 580~600°C에서는 청색(blue)의 표면외관을 나타내었다. 또한 도금욕 온도가 금색과 자주색의 중간 온도인 520~530°C인 영역에서는 이 두 가지색이 혼합된 중간색을 나타내고 있으며, 자주색과 청색의 중간온도인 570~580°C에서는 자주색과 청색이 혼합된 중간색을 나타내었다. 또한 도금층 표면을 확대하여 나타낸 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼, 아연도금층의 착색은 부분적으로 착색된 것이 아니라 도금층 전체가 균일하고 선명하게 착색되어 있다. 따라서 도금욕의 발색원소인 Ti이 적어도 0.1wt%이상 함유되어야 도금욕 온도 변화에 의한 아연도금층 표면의 산화도 차이로 선명하고 다양한 색상의 착색 용융아연 도금강판을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

0.3wt%Ti-Zn 성분계인 경우도 도금욕 온도에 따른 도금층 색상변화는 0.1wt%Ti-Zn 성분계와 동일한 거동을 나타내고 있다. 즉 각 도금욕 온도에서의 색상 균일도는 0.1wt%Ti-Zn성분계 대비

하여 열화되나 각 도금욕 온도에서 색상 선명도는 향상되고 있다. 이는 Ti 함유량이 높은 도금욕에서 도금욕 온도가 낮은 경우에는 욱의 유동성이 확보되지 않아 용융아연이 도금층 표면에서 불균일하게 흘러내려 흐름무늬를 형성하기 때문에 도금층의 색상 균일도가 감소하는 것으로 판단된다. 또한 도금욕의 Ti 함유량이 증가함에 따라 도금층의 색상 선명도가 증가하는 것은 동일한 온도에서 도금시 도금욕의 Ti 함량이 증가할수록 도금층 표면에서의 발색원소의 농도가 증가하기 때문에 산화도가 증가하는 것으로 판단된다.

0.5wt%Ti-Zn 성분계인 경우에는 도금욕 온도가 500°C이하에서의 도금층 색상은 0.1~0.3wt%Ti-Zn와 달리 황색에 가깝고 불균일하게 나타나고 있다. 또한 540~550°C에서 자주색의 표면외관을 나타내는 0.1~0.3wt%Ti-Zn 성분계와 달리 황색과 청색이 가미된 색상을 나타내고 표면은 요철이 심하게 나타나고 있으며, 580°C이상에서는 0.1~0.3wt%Ti-Zn 성분계의 청색의 표면외관과 달리 자주색과 부분적으로 금색의 표면외관을 나타내고 있다.

즉 0.5wt%Ti-Zn 성분계에서는 0.1~0.3wt%Ti-Zn 성분계와 달리 도금층 색상이 다양하지 못함을 알 수 있다. 또한 도금욕 온도가 520°C이상에서의 표면요철은 매우 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 아연에 대한 Ti의 고용도 저하로 인한 dross 발생량 증가 및 욱 유동성 저하가 크기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같이 욱 유동성 저하로 용융아연이 강판 표면에서 젖음성을 확보하지 못하게 되므로 도금부착량 편차가 발생하게 된다. 이에 따라 도금층 표면은 색상 편차 및 색상 제한이 발생하게 되어 표면 요철이 심하게 발생되는 것으로 생각된다.

특히 Fig. 2~3에서는 나타내지 않았지만 도금욕 Ti 함유량이 0.7wt%이상인 성분계에서는 본 실험의 전 도금욕 온도에서 젖음성이 확보되지 않아 미도금이 발생하였다.

이상의 도금욕 Ti 함유량 및 도금욕 온도 변화

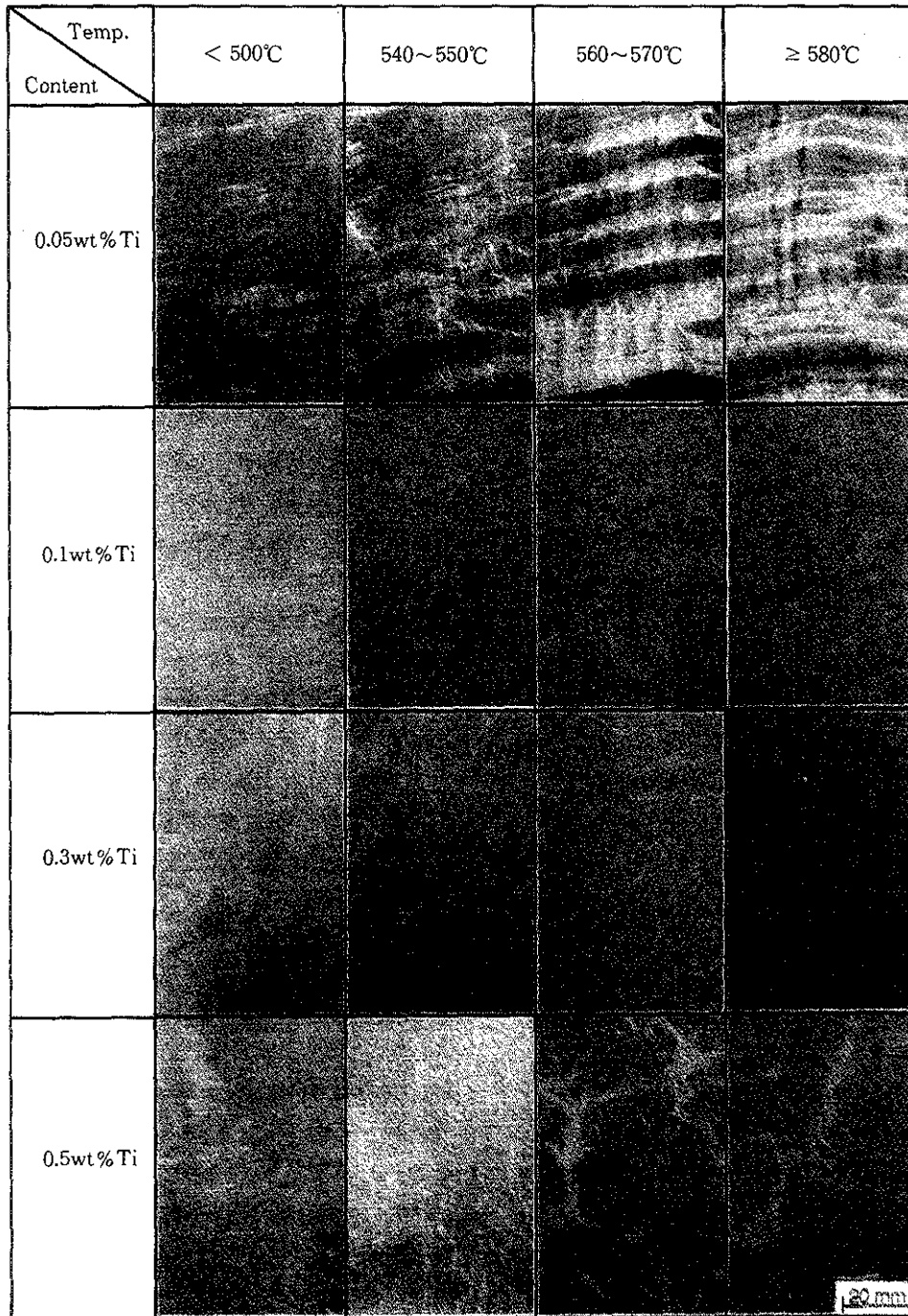


Fig. 2 Variation of surface appearance of a colored galvanized coatings according to bath temperature and Ti content in the Zn bath

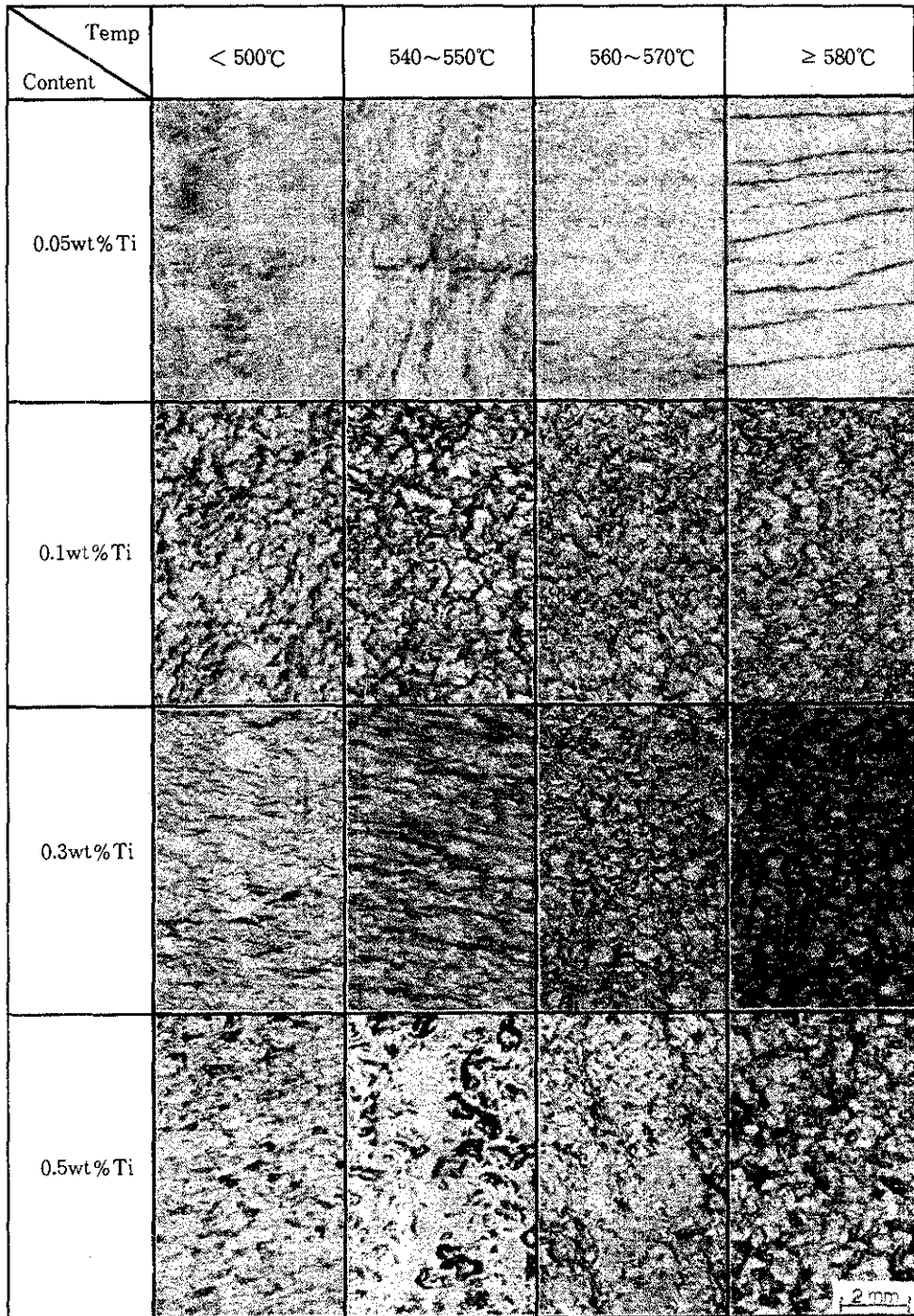


Fig. 3 Microstructure of a colored galvanized coatings according to bath temperature and Ti content in the Zn bath

에 따른 도금층 색상 변화 및 표면외관 관찰에 의하면, 0.1~0.3wt% Ti-Zn 성분계에서 금색, 자주색, 청색의 착색 용융아연 도금강판을 비교적 균일하게 확보할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 도금욕 Ti 함유량이 0.1wt% Ti-Zn인 성분계에서 도금한 후, 2% 인산수소암모늄( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) 분사용액을 용액압  $1\text{kg}/\text{cm}^2$ , 공기압  $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 인 분사조건으로 분사하여 냉각한 경우의 도금층 표면색상 변화를 도금욕 온도에 따라 나타낸 것이다.

도금욕 온도가  $500^\circ\text{C}$ 이하에서의 표면색상은 같은 온도에서 공냉처리한 경우와 같이 금색을 나타내나, 도금욕 온도  $540\sim 550^\circ\text{C}$ 일 때는 공냉처리에서의  $520\sim 530^\circ\text{C}$ 의 도금층 표면색상과 같은 자주색이 가미된 금색을 나타내고 있다. 또한  $570\sim 580^\circ\text{C}$ 에서의 표면색상은  $540\sim 550^\circ\text{C}$ 의 공냉처리시 표면색상과

같은 자주색을 나타내며,  $580\sim 600^\circ\text{C}$ 에서의 표면색상은 공냉처리시  $570\sim 580^\circ\text{C}$ 의 표면외관과 유사한 자주색이 가미된 청색의 표면색상을 나타내고 있다.

이는 도금 후 용액분사를 실시하여 냉각속도를 빠르게 함으로써 표면의 산화도가 낮아지므로 각 도금욕 온도에서의 도금층 색상은 동일한 온도에서 공냉처리시의 도금욕 온도 보다 낮은 도금욕 온도의 것과 대응되는 것으로 판단된다.

즉 착색 용융아연 도금강판은 도금후 가열 또는 급냉 등의 냉각속도 제어에 의한 산화도 조정으로 다양한 색상으로 착색화하는 것이 가능함을 알 수 있다.

### 3. 2. Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 물성 평가

Fig. 5는 도금욕 온도 및 도금욕 Ti 함유량 변

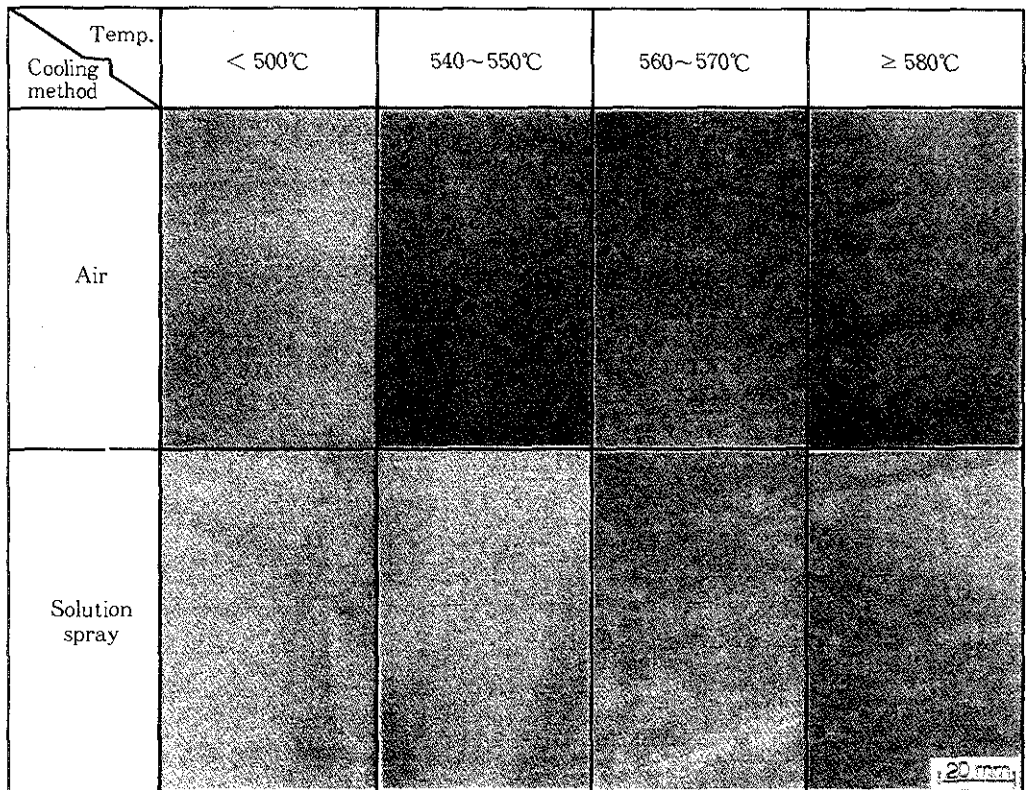


Fig. 4 Variation of surface appearance of a colored galvanized coatings developed by solution spray after hot dipping in the 0.1wt% Ti-Zn system

화에 따른 착색 용융아연 도금층의 평균조도(Ra) 변화를 나타낸 것이다. 도금욕 온도가 증가함에 따라 표면조도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 도금욕 온도가 증가함에 따라 dross 발생량이 증가하여 용융아연이 강판 표면에서 흘러내리기 못하기 때문이다. 도금욕 Ti 함유량이 0.1wt%에서는 도금욕 온도 변화에 따른 표면조도 변화가 작게 나타나는 데, 이는 Ti 함유량이 적기 때문에 dross 발생량 및 부착량이 적기 때문인 것으로 판단된다.

그러나 Ti 함유량이 0.3wt% 이상에서는 도금욕 온도에 따른 표면조도는 Ti 함유량에 관계없이 유사한 경향을 나타내고 있다. 또한 Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 표면조도는 용융아연 도금강판의 표면조도 0.6 $\mu$ m 대비 매우 높은 표면조도를 나타내고 있으므로 이를 해결하기 위한 집중적인 연구가 요구되고 있다.

Fig. 6은 도금욕 온도 및 도금욕 Ti 함유량 변화에 따른 표면광택도 변화를 나타낸 것이다. 도금욕 온도가 증가함에 따라 표면광택도가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 표면광택도가 표

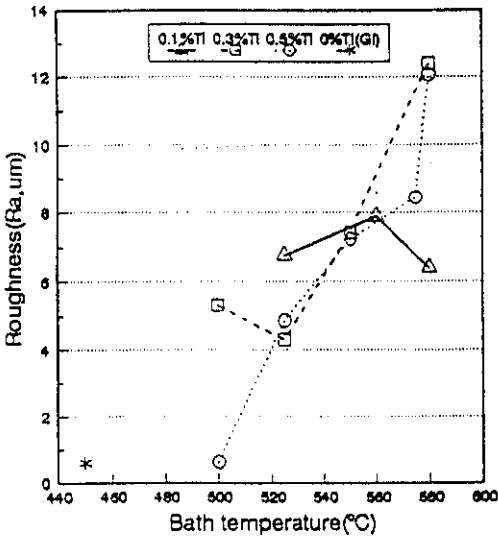


Fig. 5 Effect of bath temperature and Ti content in the Zn bath on the surface roughness

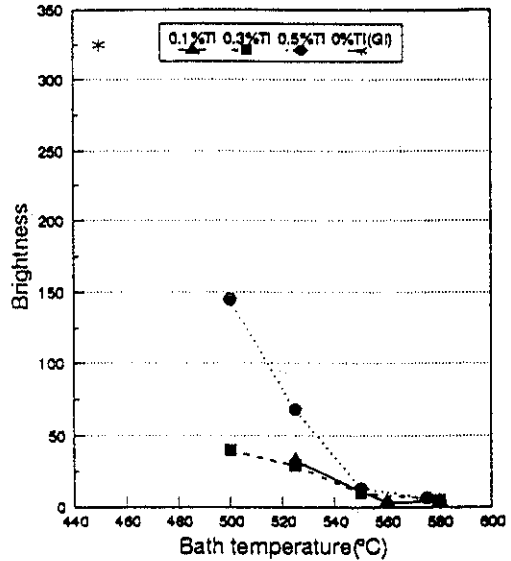


Fig. 6 Effect of bath temperature and Ti content in the Zn bath on the surface brightness

면조도와 반비례하는 현상으로, 도금욕 온도가 증가함에 따라 dross 부착량이 증가하고 이에 따라 착색 용융아연 도금층의 표면조도가 증가하게 되므로 입사된 광원이 반사되지 못하고 산란 또는 흡수되기 때문이라 생각된다.

Fig. 7은 0.1wt%Ti-Zn 성분계의 도금욕 온도 변화에 따른 색상변화를 백색도(L\*), 적색도(a\*) 및 황색도(b\*)로 나타낸 것이다. 황색도는 도금욕 온도 500 $^{\circ}$ C에서 가장 큰 값(+12)을 나타내고, 도

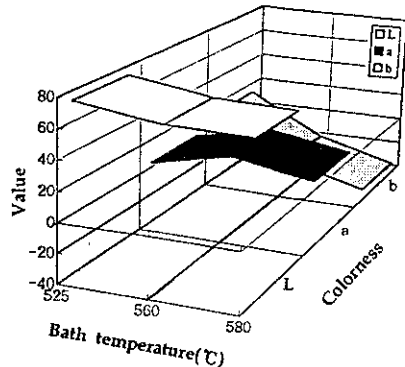


Fig. 7 Effect of bath temperature in the 0.1wt% Ti-Zn system on the surface colorness such as L\*, a\* and b\*



금속 온도가 증가함에 따라 감소하여 580°C에서는 가장 작은 값(-33)을 나타내고 있다. 또한 적색도는 도금욕 온도 증가에 따라 증가하여 560°C에서 가장 큰 값(+16)을 나타내고, 도금욕 온도가 더 높게 되면 다시 감소하게 된다. 따라서 도금욕 온도 변화에 따른 착색 용융아연 도금강판의 표면색상 변화를 나타낸 Fig. 2와 같이, 500°C이하에서의 금색, 560°C에서의 자주색 그리고 580°C이상에서의 청색과 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 8은 도금욕 온도가 500°C에서 도금욕 Ti 함유량에 따른 백색도(L\*), 적색도(a\*) 및 황색도(b\*)의 변화를 나타낸 것이다.

도금욕 온도가 500°C에서의 표면색상은 금색을 나타내므로 이와 관련된 황색도 변화를 살펴보면, 도금욕 Ti 함유량이 0.1wt%에서 0.3wt%로 증가함에 따라 b\*값은 증가하나, Ti 함유량이 0.5wt%으로 증가하게 되면 황색도는 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 도금욕 Ti 함유량에 따른 표면색상 변화에서 알 수 있는 것처럼, 도금욕 Ti 함유량 증가에 따른 dross 발생량 증가 및 젖음성 저하로 도금부착량 편차가 발생하고, 이에 따른 도금층 표면의 산화도 차이가 색상 편차를 유발하기 때문이다.

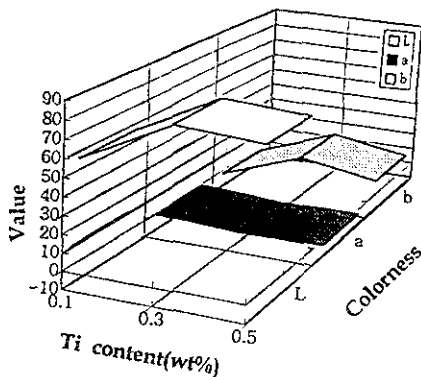


Fig. 8 Effect of Ti content in galvanized bath on the surface colorness such as L\*, a\* and b\* at bath temperature of 500°C

### 3. 3. Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 착색화 기구

Fig. 9의 a)~d)은 0.1wt%Ti-Zn 성분계에서 각각 500°C, 550°C, 570°C 및 580°C의 도금욕 온도로 도금한 후 공냉 처리하여 제조한 다양한 색상의 착색 용융아연 도금층을 ESCA로 깊이방향 성분 분석한 결과이다. 이 결과에 의하면 착색 용

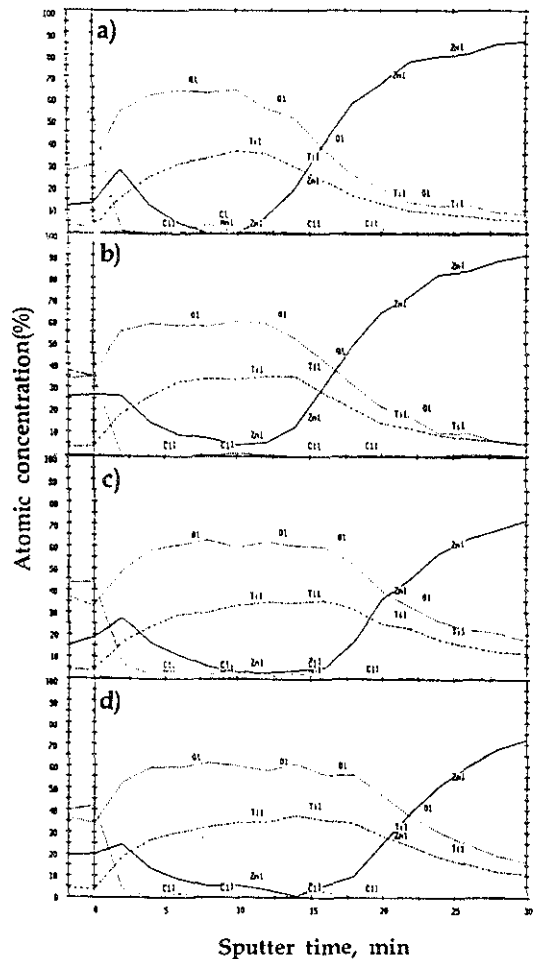


Fig. 9 ESCA depth profile for Ti, O, C and Zn of a colored surface using 0.1wt%Ti-Zn system at different bath temperature (sputtering rate : 30Å/min) a) 500°C b) 550°C c) 570°C d) 580°C

용아연 도금층은 도금욕 온도, 즉 도금층 표면색상에 관계없이 Zn, O, Ti으로 구성되어 있으므로 Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 도금층은 Ti 산화물로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 착색 용융아연 도금층의 색상 변화에 따른 Ti 성분 및 O 성분의 함량은 각각 약 30at%Ti 및 60at%O로 함량변화가 없었다.

그러나 도금욕 온도증가에 따른 Ti 산화물 두께는 Fig. 10의 결과와 같다. 도금욕 온도가 500°C인 금색의 착색 용융아연 도금층의 Ti 산화물 두께는 약 450Å인데 반해, 도금욕 온도가 550°C인 자주색의 착색 용융아연 도금층의 Ti 산화물 두께는 약 480Å, 도금욕 온도가 570°C인 자미된 청색의 착색 용융아연 도금층의 Ti 산화물 두께는 약 570Å, 도금욕 온도가 580°C인 청색의 착색 용융아연 도금층의 Ti 산화물 두께는 약 630Å으로, 도금욕 온도 증가에 따라 비례적으로 증가하고 있다.

Fig. 11~12는 각각 0.1wt%Ti-Zn 성분계에서

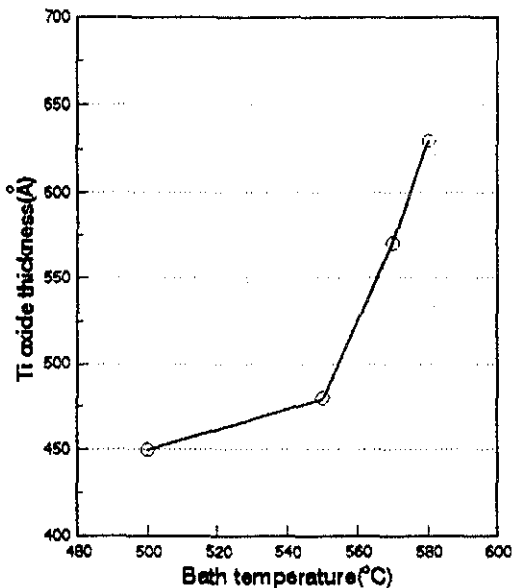


Fig. 10 Effect of bath temperature on Ti oxide thickness of a colored surface using 0.1wt%Ti-Zn system

도금욕 온도 변화에 따른 착색 용융아연 도금층의 화학결합구조를 확인하기 위한 Zn 및 Ti의 ESCA 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

착색 용융아연 도금층 표면에서의 Zn의 화학결합구조는 표면색상에 관계없이 극표면(4 cycle까지)에서는 ZnO로 구성되어 있으며, 5 cycle 이상에서는 ZnO과 Zn의 세기가 미약하게 존재하다가 일정 cycle 후 Zn으로 나타나고 있다. 여기서 극표면층의 ZnO과 도금층 내부의 Zn사이에서 ZnO

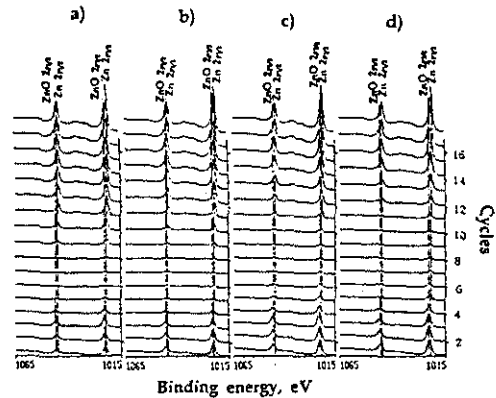


Fig. 11 Effect of bath temperature on Zn(LMN) spectrum of a colored surface using 0.1wt%Ti-Zn system a) 500°C b) 550°C c) 570°C d) 580°C

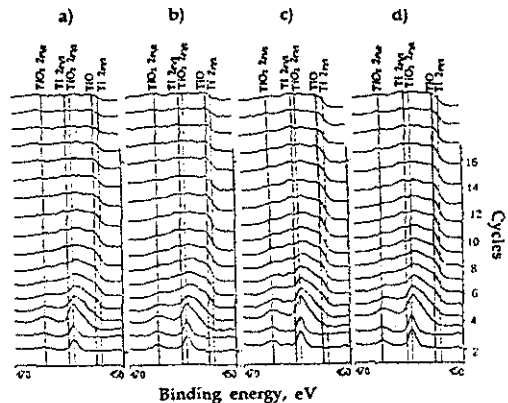


Fig. 12 Effect of bath temperature on Ti(LMN) spectrum of a colored surface using 0.1wt%Ti-Zn system a) 500°C b) 550°C c) 570°C d) 580°C

및 Zn의 세기가 미약하게 존재하는 영역은 도금욕 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다.

또한 착색 용융아연 도금층의 Ti 화학결합구조는 표면색상에 관계없이 표면층은  $TiO_2$ 로 구성되어 있으며, 이  $TiO_2$  두께는 ESCA 깊이방향 성분 분석 결과와 같이 도금욕 온도가 증가함에 따라 두꺼워지는 경향을 나타내고 있다.

이상의 결과에 의하면, Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 도금층 표면은 도금욕 온도, 즉 도금층 표면색상에 관계없이  $TiO_2+ZnO$ 의 산화물로 구성되어 있다. 따라서 착색 용융아연 도금층의 다양한 색상은 Ti의 산화물 구조에 의해서 결정되는 것이 아니라  $TiO_2$  두께에 의해서 결정되는 것을 알 수 있다. 즉 도금욕 온도 변화(증가)에 관계없이 Ti는  $TiO_2$ 로 존재하며, 이  $TiO_2$  두께는 도금욕 온도와 같은 도금조건에 의해서 결정된다. 따라서 Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 다양한 색상은  $TiO_2$  두께 차에 의한 빛의 간섭정도에 의해서 금색, 자색, 청색의 색상을 나타내는 것으로 생각된다.

### 3. 4. Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 내식성 평가

Fig. 13은 Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판에서 도금욕 온도 및 도금욕 Ti 함유량 변화에 따른 내식성 변화를 염수분무시험(SST)으로 평가한 것이다. 이 결과에 의하면 도금욕의 Ti 함유량 및 도금욕 온도 변화에 관계없이 염수분무시험 1시간 만에 아연부식 생성물인 백청이 100% 발생하고 있다. 이는 30분 이내에 100% 백청이 발생하는 무처리(Cr-free) 용융아연도금강판 대비 다소 내식성이 우수하게 나타나고 있다.

이는 0.1wt%Ti-Zn 성분계에서 도금욕 온도에 따른 부식거동은 Fig. 14와 같이 도금욕 온도에 관계없이 양극반응이 유사하기 때문에 착색 용융

아연 도금층의 표면색상에 따른 내식성 차가 없는 것으로 추정된다. 그러나 Ti-Zn계 착색 용융아연 도금강판이 용융아연 도금강판 대비 내식성이 다소 우수하게 나타나는 것은 Fig. 14의 분극곡선에서 볼 수 있는 것과 같이, 도금층 용해반응인 양극반응이 착색 용융아연 도금강판의 표면 산화피막에 의해서 다소 지연되기 때문이라 판단된다.

또한 도금욕 온도 550°C에서 도금욕 Ti 함유량에 따른 부식거동을 나타낸 Fig. 15의 분극곡선과 같이 분극거동 차이가 없으므로 염수분무시험 결과와 같이 도금욕 Ti 함유량에 따른 내식성 차이는 없음을 알 수 있다. 이는 Fig. 11~12의 Zn 및 Ti의 스펙트럼 분석 결과와 같이 Ti 함유량 및 도금욕 온도에 관계없이 도금층 표면의 산화피막 화학구조가  $TiO_2+ZnO$ 로 동일하기 때문이라 생각된다.

## 4. 결 론

도금욕에 고유한 색상을 갖는 발색원소 Ti을 첨가하여 용융아연 도금층 자체를 칼라화하는 착색 용융아연 도금강판의 착색화 거동에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 0.1~0.3wt%Ti-Zn 성분계에서 도금한 후 공냉처리시 도금욕 온도가 500°C이하에서는 금색(gold color), 540~550°C에서는 자주색(purple color), 580°C이상에서는 청색(blue color)의 착색 용융아연 도금강판을 제조할 수 있었다.

2) Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 도금층 표면은 도금욕 온도, 즉 도금층의 색상에 관계없이  $ZnO+TiO_2$ 로 구성되어 있으며, 착색 도금층의 색상은 Ti의 산화물 결합구조에 의해서 결정되는 것이 아니라  $TiO_2$  두께 차에 의한 빛의 간섭정도에 따라 금색, 자주색 및 청색의 색상을 나타내었다.

3) Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판은 도금후

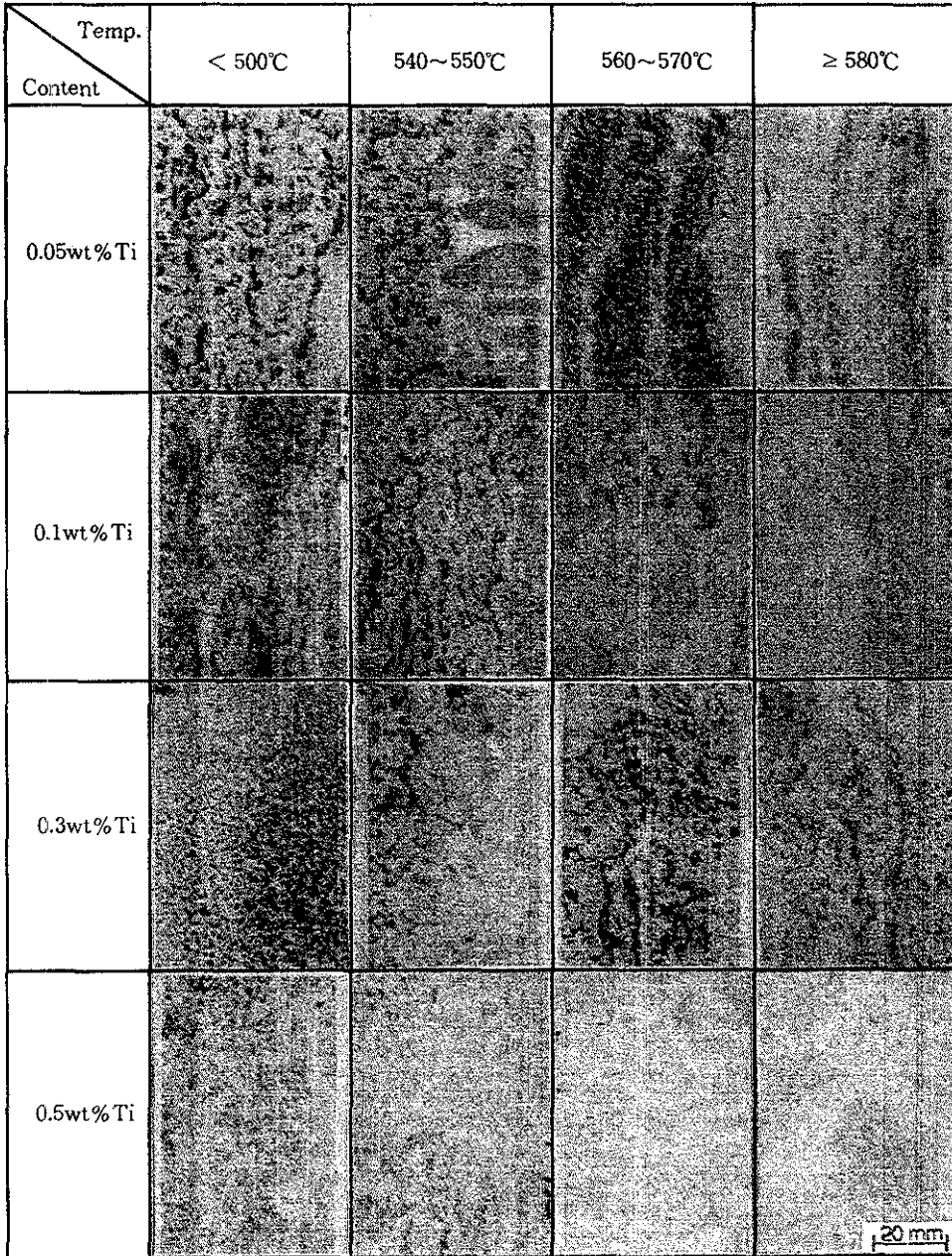


Fig. 13 Surface appearance of a colored galvanized coatings after salt spray test for 100% white rust at different Ti content and bath temperature

가열 또는 냉각 등의 냉각속도 제어에 의한 도금층 표면의 산화피막 두께 조절으로 다양한 색상으로 착색화가 가능하였다.

4) Zn-Ti계 착색 용융아연 도금강판의 내식성은 도금층 표면의 난용성  $TiO_2$  산화물 피막의 형성으로 GI 대비 2배의 내식성 향상을 가져왔으나,

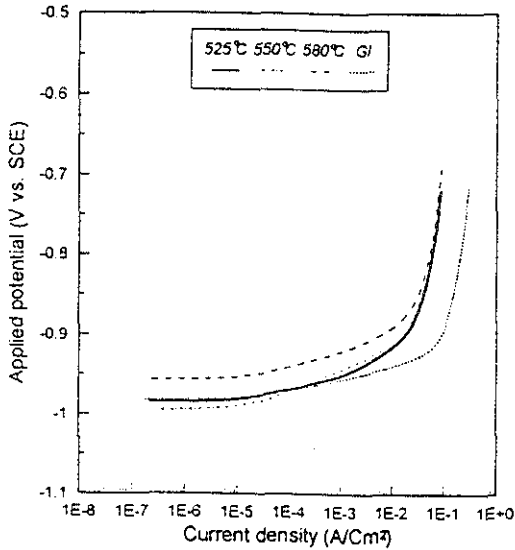


Fig. 14 Anodic polarization curves in 3.5%NaCl solution for bath temperature in 0.1wt% Ti-Zn system

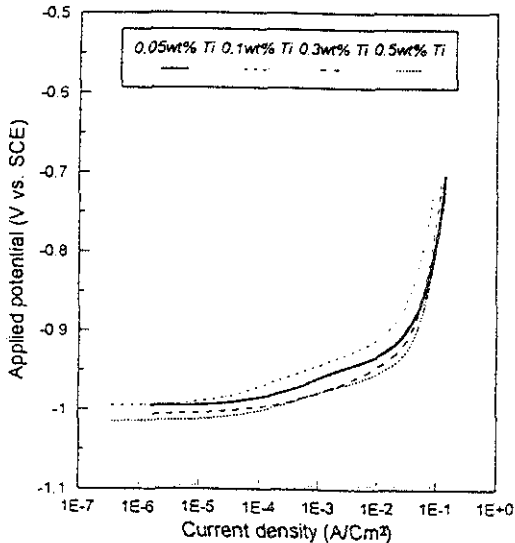


Fig. 15 Anodic polarization curves in 3.5%NaCl solution for Ti content in the bath at 500°C

도금욕의 Ti 함유량이나 도금층 색상 변화에 따른 Ti 산화물의 결합구조 변화가 없기 때문에 내식성 변화는 없었다.

## 후 기

본 연구는 포항제철의 지원으로 수행된 과제的一部分이며, 연구지원을 해주신 포항제철에 감사드립니다. 실험에 많은 도움을 준 용융도금 그룹원들에게도 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. 川崎文 一郎: 鐵鋼界, 11 (1989) 31
2. 大原 宗治: 色材, 62(10) (1989) 600
3. 彩本 正威: 鉛と亞鉛, 171 (1993) 65
4. 峯材 哲郎と安藤 壽: 國體物理, 21(6) (1986) 374
5. Japan patent, 55-91993(1980)
6. Thaddeus B. Massalski: Binary alloy phase diagrams, American Society for metals, Ohio, (1986) 2140