

유/무기 하이브리드 코팅액에 의한 냉간압연강판의 열처리 온도에 따른 내식특성

남기우* · 김정량** · 최창민**

*부경대학교 재료공학과

**부경대학교 대학원 학연협동기계공학과

Corrosion Resistance of Cold Rolled Steel coated Organic/inorganic Hybrid Coating Solution According to Heat Treatment Temperature

Ki Woo Nam*, Jung Ryang Kim** and Chang Min Choi**

*Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

**Graduate School of MR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

KEY WORDS: Organic/inorganic hybrid 유/무기 하이브리드, Cold rolled steel 냉간압연강판, Salt spray test 염수분무시험, Coating solution 코팅액, Heat treatment temperature 열처리 온도

ABSTRACT: The demand for cold rolled steel (CR) for structural members is gradually increasing. If no surface treatment (coating for corrosion resistance) for CR is conducted, its use is very limited because CR is vulnerable to corrosion. Therefore, we need to develop a coating solution to provide high corrosion resistance for CR. In this study, an organic/inorganic coating solution with Si and Ti (Si polysilicate 7 wt.% + Urethane 13 wt.% + Ti amorphous 0.5 wt.%; LR-0727(1)) was used to evaluate the corrosion resistance of CR under a salt spray test. The specimens with the LR-0727(1) coating were heat treated in a drying oven at 120~210°C for 5 min. The corrosion resistance was investigated using a salt spray test of 7 h. In addition, an adhesive test was conducted. Rust showed under a heat treatment of 150 °C, but no vestiges were found over 160 °C. The specimens with heat treatment at 160 °C or more did not experience delamination. From these results, it is considered that the temperature limit for optimum heat treatment is 160 °C considering energy efficiency.

1. 서 론

아연 도금 강판에 주로 사용하는 크로메이트 처리는 아연강판의 부식을 억제하는 방식으로 가격이 저렴해 폭넓게 사용되고 있다 (Dobrzański et al, 2007). 하지만 크로메이트 처리액에 포함된 6가 크롬은 인체 위험성 때문에 사용이 금지 되었다. China RoHS는 전자전기제품에 6대 유해물질(Pb, Hg, Cd, Cr⁶⁺, PBB, PBDE)의 사용을 제한하고 있고, 유럽에서도 폐전기 전자기기에 관련된 규정인 EU RoHS는 제품에 포함되는 사용제한 및 금지물질이 규정되어 시행되고 있다.

이러한 규제에 대응하기 위한 크로메이트 대체를 위하여 Cr⁺³ 크로메이트(김수원과 이철태, 2006; 이철태, 2007; 김만 등, 2004; Deflorian et al., 2005), Cr-free(박영준, 2007; 이종두, 2006), 무기 또는 유기계 피막처리(김형준, 1993; Bajat et al., 2007; Duhua et al., 2009; Steven et al., 2005; Zheludkevich et al., 2005) 등의 친환경 방청 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다(조남웅 등, 2001).

저자 등은 아연도금강판에 6가 크롬 코팅을 대체할 코팅 용액을 개발하여 부착성과 안정성, 내식성 등을 연구하였다(서현수 등, 2010a; 2010b; 서현수 등, 2011). 즉, 크롬 프리 코팅 용액인 S-700과 LR-0317의 최적 코팅 조건을 도출하였다. 190°C에서 5분

간 열처리하였을 때, 최적 코팅 상태가 되었고, S-700보다는 LR-0317 코팅 용액이 우수한 내식성을 나타내었다.

한편, 냉간압연강판(CR강판)은 가정용품, 해양구조물 및 각종 건축용 자재에 이르기까지 광범위하고 다양한 용도에 사용되고 있으며, 최근 수요가 늘어나고 있다. 그러나 이 강판은 부식에 취약하기 때문에 표면처리(부식방지코팅처리)를 하지 않으면 그 용도가 상당히 제한적이다.

저자 등은 냉간압연강판에 S-700, LR-0317과 새롭게 개발한 LR-0727(1), LR-0727(2) 용액의 내식성을 평가하여, LR-0727(1)용액이 최적인 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서는 냉간압연강판에 LR-0727(1)를 코팅하여 에너지 효율 등을 고려한 최적 열처리 온도를 선정하기 위하여 다양한 온도에서 열처리하여 내식성을 평가하였다. 코팅액의 부착성 평가는 Cross-cut 방법(Gillett, 1995)을 사용하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 시험편

사용한 재료는 시판되고 있는 냉간 압연 강판(Cold rolled carbon steel, CR)이다. Fig. 1에 나타내는 염수 분무 시험편의 크

기는 KS D 9502 규정의 150×70mm보다 약간 큰 160×85mm이다. 이것은 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위하여 테이핑 처리 할 여유이다. 먼저, 냉간 압연 강판 제조 당시에 부식을 방지하기 위해 뿌려놓은 기름을 제거하기 위해 탈지제(중의 휴먼텍, CW-ISC/D, 강력탈지 세척제, CW-1020)를 사용 한 뒤, 이소프로판올에서 5분간 초음파 세척하였다.

코팅은 바코터 3호(습도막 두께: 6.86 μ m)를 사용하였으며, 130-210 $^{\circ}$ C까지 10조건에서 5분간 열처리 하였다. 이때 열처리된 코팅층의 두께는 습도막의 두께×코팅액의 고형분으로 계산하면 약 1.37 μ m정도이다. 그리고 수냉 후, 가장자리에 테이핑 처리하였다.

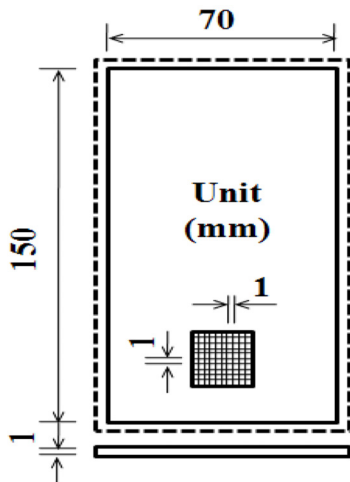
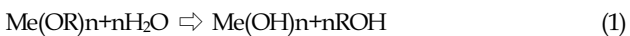


Fig. 1 Dimensions of specimen for salt spray test

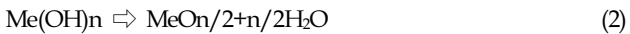
2.2 코팅용액

사용한 코팅 용액은 (주)엔지텍에서 생산한 것으로 LR-0727 (1) (우레탄 13wt.% + Si polysilicate 7wt.% + Ti 아모르퍼스 0.5wt.%)을 사용하였다.

유/무기 하이브리드 용액은 Fig. 2에 나타내는 반응의 가수분해에 의하여 폴리실리케이트 용액을 만들 수 있다. 금속 알콕사이드를 Me(OR)_n으로 나타내면, 식(1)의 반응과 같이 가수분해하여 생성된 Me(OH)_n은 용액 중에서 식(2)와 같이 반응이 진행된다.



여기서, Me는 Si, Ti, Al, Ba 등의 금속, R은 CH₃, C₂H₅, C₃H₇ 등의 알킬기, n은 금속의 산화수를 나타낸다.



Me(OH)_n이 식(2)에 의하여 중축합하여, 용액 중에 -Me-O-Me-O-의 결합이 형성된 골격을 가지는 산화물 미립자가 생성, 연결되어 열처리 후에 치밀한 피막이 형성된다.

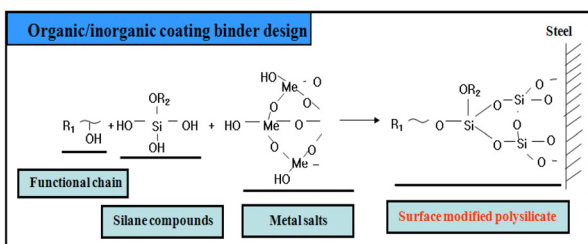


Fig. 2 Organic/inorganic coating binder design

2.3 염수분무시험

코팅된 냉간압연강판의 내식특성을 조사하기 위하여 염수분무시험기(Test mate Co. Ltd.)를 사용하였다. LR-0727 (1) 용액의 열처리 온도에 따른 내식성을 비교하기 위하여 10가지 온도조건에서 5분간 열처리한 시험편을 각각 5개씩 사용하였다. 시험편은 챔버 내의 45 $^{\circ}$ 기울어진 거치대에 설치하고, 분무실내의 온도는 35±2 $^{\circ}$ C로 유지하면서 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편은 1시간 간격으로 관찰하였으며, 7시간동안 실시하였다. 시험편의 내식성 평가는 촬영한 사진으로 초기 부식의 발생시간과 부식의 진행영역의 넓이(부식 면적률)로 판단하였다. 부식 면적률은 모눈종이법으로 구하였다. Fig. 3은 염수분무 시험의 흐름도이다.

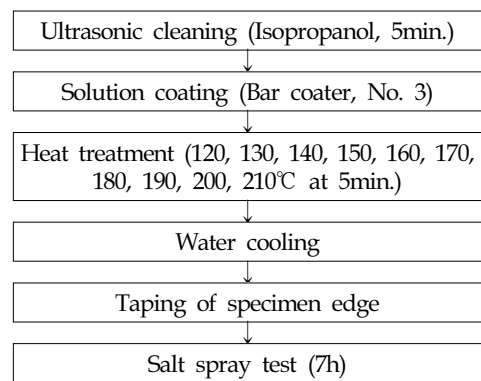


Fig. 3 Flow chart of salt spray test

2.4 부착성 평가

부착성 평가는 코팅한 시험편 위에 Fig. 1과 같이 10×10mm 면적에 1mm 간격으로 크로스 컷을 한 후, 3M 테이프로 붙여서 떼어내었을 때, 코팅 층의 박리 여부로 부착성을 평가하였다 (Gillett, 1995).

3. 결과 및 고찰

3.1 내식특성

LR-0727 (1) 용액으로 코팅한 냉간압연 강판의 열처리 온도에 따른 7시간 염수 분무 실험 후, 대표적인 시험편의 외관을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 120-150 $^{\circ}$ C 온도에서 열처리한 시험편은 7시간 후에 부식이 발생하였으나, 160 $^{\circ}$ C 이상에서는 전혀 부식을 관찰 할 수 없었다. 이것은 저온에서는 코팅액의 부착성이 나쁘다는 것을 의미한다. 이것으로 외관상의 관찰에서는 160 $^{\circ}$ C 이상에서 열처리하면 양호한 내식특성을 나타낸다고 판단된다. Fig. 4와 같은 외관 관찰에서 각 온도에 따르는 평균 부식 면적률(%)을 구하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 온도가 증가함에 따라서 부식 발생이 늦어지고 있는 것을 알 수 있으며, 160 $^{\circ}$ C 이상에서는 전혀 부식이 되지 않았다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 평균 부식 면적률을 염수분무 시간에 대하여 나타낸 것이다. 160 $^{\circ}$ C 이상에서 열처리한 시험편은 부식이 전혀 관찰되지 않아, 120-150 $^{\circ}$ C까지 그래프로 나타내었다.

Fig. 4, Fig. 5 및 Table 1을 종합하면 열처리 온도가 증가 할수록 부식 면적률이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서

열처리 온도가 증가 할수록 내식성이 우수하여 지는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 부착특성

150℃ 이하의 온도에서 열처리한 시험편의 경우에 부식이 발생하였기 때문에, 160-190 ℃까지의 4종류 시험편만 크로스 컷하여 부착성을 평가하였다. 이것은 열처리 온도가 증가하면 에너지 소비량이 많아지므로 경제적인 측면을 고려하여 부식이 발생하지 않은 최적의 온도를 도출하기 위한 것이다. Fig. 6은 부착성 시험 결과를 나타낸다. 4종류 시험편은 박리가 전혀 발생하지 않아 양호한 부착 특성을 나타내었다.

Fig. 6과 같은 크로스 컷 시험에서 박리가 발생하지 않은 최저 열처리 온도 160℃의 외관을 50배 확대하여 Fig. 7에 나타내었다. 확대한 그림에서도 크로스 컷 부분에서 박리가 전혀 발생하지 않았다 따라서. 따라서 내식성, 부착성 및 에너지 효율 등을 고려한 LR-0727 (1) 코팅용액의 최적 열처리온도는 160℃라 판단된다.

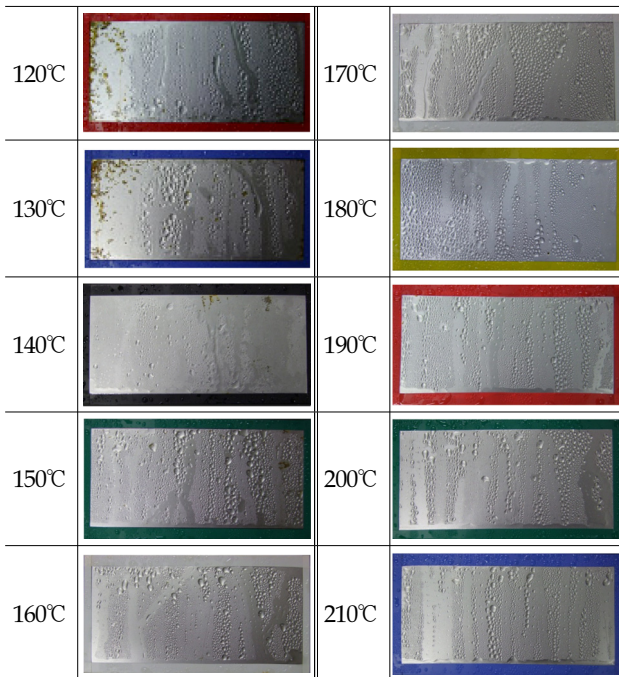


Fig. 4 Appearance after 7h in salt spray test using CR specimens with LR-0727 (1) coating

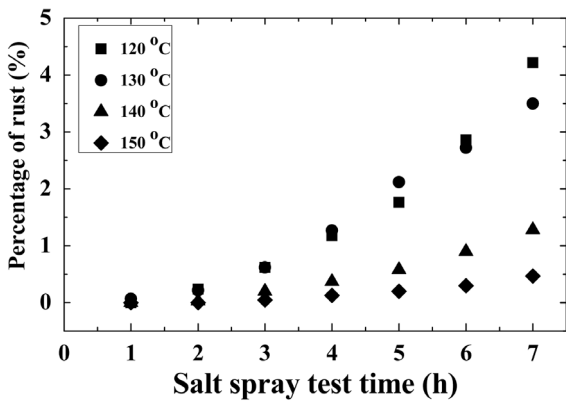


Fig. 5 The relationship between average area of rust and salt spray test time of four types of heat treatment temperature

Table 1 The average area (%) of rust during salt spray test

Heat treatment temperature (°C)	120	130	140	150	160-210
Time (h)					
1	0	0.07	0	0	0
2	0.24	0.22	0.03	0	0
3	0.62	0.62	0.20	0.05	0
4	1.18	1.27	0.37	0.13	0
5	1.76	2.12	0.58	0.20	0
6	2.86	2.72	0.90	0.30	0
7	4.22	3.50	1.28	0.47	0

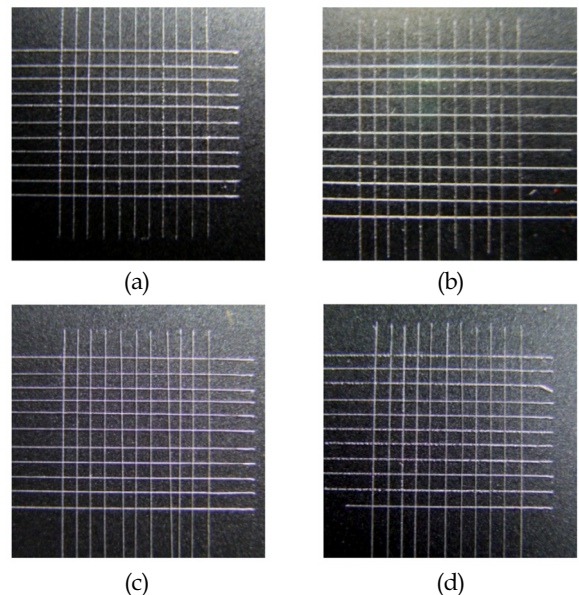


Fig. 6 Appearance of the specimens heat treated at 160 °C (a), 170°C (b), 180°C (c) and 190°C (d) after adhesion test (by digital camera)

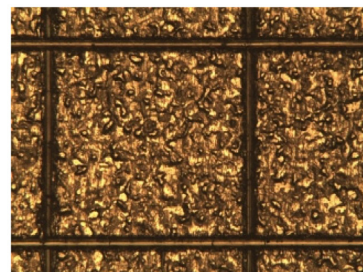


Fig. 7 Magnification of 50 times of Fig. 6 (a) (by microscope)

4. 결 론

본 연구에서는 냉간압연강판에 LR-0727 (1)를 코팅하여 에너지 효율 등을 고려한 최적 열처리 온도를 선정하기 위하여 120-210℃의 온도에서 열처리하여 염수 분무에 의한 내식성과 크로스 컷에

의한 부착성을 평가하였다. 얻어진 주요한 결과는 다음과 같다.

(1) 150°C이하의 열처리 온도에서는 염수분무시험에서 부식이 발생하였고, 160°C이상의 온도에서는 전혀 발생하지 않는 우수한 내식성을 나타내었다.

(2) 160°C 이상에서 열처리를 시행한 시험편은 크로스 컷 시험에서 모두 박리가 발생하지 않고 우수한 부착특성을 나타내었다.

(3) 상기의 결과로부터 LR-0727(1) 용액으로 코팅한 냉간압연강판의 에너지 효율 등을 고려한 최적의 한계 열처리 온도는 160°C라 판단된다.

후 기

본 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0071748).

참 고 문 헌

김만, 이종재, 김대영, 박상언, 권식철 (2004). "친환경성 경질 3 가 크롬도금의 연구동향", 한국표면공학회지, 제37권, 제3호, pp 179-184.

김수원, 이철태 (2006). "아연도금용 친환경 3가 크로메이트 표면처리기술", 한국공업화학회지, 제17권, 제5호, pp 433-442.

김형준 (1993). "고내식성 내지문 EGI 강판 개발", 한국표면공학회지, 제26권, 제6호, pp 307-315.

박영준 (2007). "Cr-free 처리 용융아연도금강판의 흑변 및 백청 현상 연구", 포스코 연구논문, 제12권, 제1호, pp 106-110

이종두 (2006). Cr-free 차세대 나노코팅액 개발에 관한 연구 환경부(나노코) 연구보고서.

이철태 (2007). "3가 크롬황산염의 크로메이트에 의한 아연도금 내식성 증대", 한국공업화학회지, 제18권, 제3호, pp 296-302.

서현수, 문희준, 김정량, 김종순, 안석환, 문창권, 남기우 (2011). "Si 변성 유/무기 하이브리드 코팅액에 의한 아연도금강판의 내식특성", 한국해양공학회지, 제25권, 제1호, pp 32-38.

서현수, 문희준, 김종순, 안석환, 문창권, 남기우 (2010a). "Cr-free 코팅액에 의한 아연도금강판의 열처리시간에 따른 내식특성", 한국해양공학회지, 제24권, 제5호, pp 67-74.

서현수, 문희준, 김종순, 안석환, 문창권, 남기우 (2010b). "Cr-free 코팅액에 의한 아연도금강판의 열처리 온도에 따른 내식특성" 한국해양공학회지, 제24권, 제5호, pp 60-66.

조남웅, 전중환, 전재호 (2001). 크로메이트 처리 대체기술의 개발동향, RIST 연구보고서, Vol 15, No 1, pp 108-113.

Bajat J.B., Mišković-Stanković V.B., Bibić N, Dražić D.M (2007). "The Influence of Zinc Surface Pretreatment on the Adhesion of Epoxy Coating Electrodeposited on Hot-dip Galvanized Steel", Progress in Organic Coating 58, pp 323-330.

Deflorian, F., Rossi, S., Fedrizzi, L. and Bonora, P.L. (2005). "EIS Study of Organic Coating on Zinc Surface Pretreated with Environmentally Friendly Products", Progress in Organic Coatings, Vol 52, pp 271-279.

Dobrzański, L.A., Brytan, Z., Actis Grande, M. and Rosso, M. (2007). "Corrosion Resistance of Sintered Duplex Stainless Steels in the Salt Fog Spray Test", Journal of Materials Processing Technology, Vol 192-193, pp 443-448.

Duhua Wang, Gordon. P. and Bierwagen (2009). "Sol-gel Coatings on Metals for Corrosion", Progress in Organic Coatings, Vol 64, pp 327-338.

Gillett M, Nsongo T (1995). "Adhesion Characterization of Titanium and Titanium Nitride Thin Coatings on Metals Using the Scratch Test", Int. J. Adhesion and Adhesives, Vol 15, pp 191-196.

Steven J.H., Lowe C., James T.M. and John F.W (2005). "Migration and Segregation Phenomena of a Silicone Additive in a Multilayer Organic Coating", Progress in Organic Coatings, Vol 54, pp 104-112.

Zheludkevich M.L., Miranda Salvado I., Ferreira M.G.S (2005). "Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of Metals," J. Mater. Chem, Vol 15, pp 5099-5111.

2011년 4월 28일 원고 접수

2011년 7월 26일 심사 완료

2011년 12월 23일 게재 확정