



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 6, 2016.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.6.513>

플럭스액의 첨가제에 의한 용융아연도금 공정개선

문경만^a, 정재현^{b,*}, 박준무^c, 이명훈^c, 백태실^d

^a한국해양대학교 공과대학 조선기자재공학부

^b한국해양대학교 공과대학 기계에너지시스템공학부

^c한국해양대학교 해사대학 기관공학부

^d포항대학교 제철산업과

Improvement of Hot Dip Galvanizing Process by Additive to Flux Solution

Kyung-Man Moon^a, Jae-Hyun Jeong^{b,*}, Jun-Mu Park^c,
Myeong-Hoon Lee^c, Tae-Sil Baek^d

^aDept. of Marine Equipment Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

^bDept. of Mechanical & Energy Systems Engineering, Korea Maritime and Ocean University,
Busan 49112, Korea

^cDept. of Marine Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan, 49112, Korea

^dDept. of Steel Industry, Pohang College, Pohang, 37655, Korea

(Received November 21, 2016 ; revised December 12, 2016 ; accepted December 19, 2016)

Abstract

Many surface protection methods have been developed to apply to constructional steels which have been used under severe corrosive environments. One of these methods, hot dip galvanizing is being widely used to the numerous constructional steels such as a guard rail of high way, various types of structural steel for manufacturing ship and for some other industrial fields etc.. Recently, the cost of zinc is getting higher and higher, thus, it is considered that improvement of hot dip galvanizing process to reduce the cost of production should be developed possibly. In this study, additives such as acid cleaning solution, NH_4OH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and H_2O_2 were added to flux solution, and omission of water washing treatment after acid cleaning was investigated with some types of flux solutions added with some additives mentioned above. The decrement of pH by adding the acid cleaning solution could be controlled due to neutralization reaction with addition of NH_4OH . The flux solution added with both NH_4OH and $\text{Al}(\text{OH})_3$ exhibited nearly the same color and pH value as those of original flux solution with no added, and the sample dipped to the flux solution which was added with additives mentioned above indicated a relatively good corrosion resistance compared to other samples. However, the flux solution added with NH_4OH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ and H_2O_2 exhibited a different color, sediment and a bad corrosion resistance. Consequently, it is considered that omission of water washing treatment may be able to perform by adding optimum additives to the original flux solution.

Keywords : Hot dip galvanizing, Flux solution, Additives, Water washing treatment, Neutralization reaction, Corrosion resistance

*Corresponding Author : Jae-Hyun Jeong

Dept. of Mechanical & Energy Systems Engineering, Korea
Maritime and Ocean University
Tel : +82-51-410-4292 ; Fax : +82-51-405-4790
E-mail : jhjeong@kmou.ac.kr

1. 서 론

산업사회의 급격한 발전과 함께 환경오염은 증대되고 있으며, 이러한 환경오염은 가혹한 부식 환경을 조성하고 그리고 이들 환경에 노출되어 있는 강구조물의 부식 문제는 산업재해의 안전성 측면에서나 경제적인 측면에서 결코 경시할 수 없는 중요한 사안이라 할 수 있을 것이다. 따라서 이들의 강구조물의 부식에 관한 연구도 많이 보고 되고 있다[1-3]. 그리고 이들 강구조물의 방식법에는 음극방식법, 피복방식법 및 표면처리법 등과 같은 여러 가지 방식법이 있으며 주위환경의 상호관계 및 구조물의 안정성, 경제성 등에 의해서 적절한 방식법이 채택되어지고 있다[4-7]. 최근에 장기적으로 경제적인 측면 뿐만 아니라 미관상 및 방식의 용이성 등의 이유로 표면처리법의 일종인 용융아연 도금이 많이 시행되고 있다. 특히 고속도로 가드레일, 중앙 분리대, 방음벽, 선박의 각종 구조물, 도로의 이정표 및 신호등의 지지파일 등 용융아연 도금된 강 구조물의 사용개소는 수없이 많으며 또한 그 수요가 날로 증가하고 있는 추세에 있다. 그리고 이들 아연도금 강판의 내식성을 증대하기 위하여 크로메이트 표면처리를 하여왔으나 환경오염문제로 최근에는 3가 크롬 또는 무기유기계 피막처리를 하고 있다[8-10]. 그러나 최근 아연 자체의 가격상승과 재래적인 공정기법(구조물의 표면의 두꺼운 녹 및 스케일을 제거한 후 산세처리 → 수세 → 플럭스액 침지 → 용탕로 침지 → 냉각)을 탈피하지 못하고 있어 이들 중소기업의 운영에 어려움이 가중되고 있다. 본 연구에서는 플럭스액에 몇 종류의 첨가제를 첨가하였을 경우 산세 후 수세처리를 생략하고 피도금체를 플럭스액에 바로 침지해도 양호한 용융도금이 될 수 있는 가능성에 대해서 고찰하고자 한다. 플럭스액은 산세에 의해서 제거하기 힘든 산화물, 스머트 및 수세에 의해서도 제거하기 힘든 철염 등을 용해 제거하여 아연용탕에서 원활한 아연도금이 되도록 하는 역할을 한다. 그런데 수세공정을 생략하고 피도금체를 플럭스액에 바로 침지할 경우 pH가 상승하고 플럭스액은 쉽게 열화되어 도금불량의 원인이 될 수 있다. 따라서 수세를 생략해도 플럭스액의 열화를 억제하고 양호한 도금이 될 수 있는 플럭스액의 개발이 무엇보다 중요하다고 생각된다. 또한 수세처리를 생략하면 공정의 간소화에 따른 생산성 향상과 환경관리비의 절약 등에 의한 원가절감효과는 물론 환경오염의 예방차원에서 환경친화적인 공정 개선 기술이라는 측면에서 그 의미가 크다고 생각된다. 뿐만 아니라 본 연구의 결과는 타 업종의 관

련 도금의 공정개선에도 유익한 참고자료가 되리라 기대된다.

2. 아연도금 강판의 내식성에 대한 이론적 고찰

아연을 전기 도금 또는 용융아연 도금한 경우 대기 중에서 우수한 내식성을 나타낸다. 이것은 아연이 대기 오염이 적은 환경에서는 표면에 방식성이 뛰어나고 치밀한 β -Zn(OH)₂와 염기성 탄산아연 Zn₅(OH)₆(CO₃)₂의 피막을 형성하여 아연 자신의 부식이 억제된다. 그리고 아연의 표면에 전해질이 존재할 경우 아연이 용해되어 소지철을 방식하는 희생양극작용을 하여 우수한 내식성을 나타내게 된다[11]. 한편 아연 도금강판의 내식성은 대기환경오염물질의 종류 및 오염정도에 따라 다르며 아연 부착량이 많을수록 수명이 길어진다[12]. 그리고 SO₂가 많은 공업지대에서는 2~7년, 해염입자가 많은 해안 지대에서는 10~12년, 오염이 없는 전원 지대에서는 15년의 수명을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 그리고 대기 중에서 아연 부식 생성물의 생성과정은 그림 1과 같다[13].

그림 1에서 알 수 있듯이 SO₂가 많은 대기 환경에서는 아연 표면에 형성된 Zn(OH)₂가 SO₂와 반응해서 수용성의 ZnSO₄·6H₂O를 형성하고 이것이 비바람과 같은 외부환경에 의해 유실되기 때문에 심하게 부식된다. 또한 NO₂가 존재할 경우 Zn(NO₃)₂·2H₂O의 보호 피막을 형성하고 SO₂가 존재하는 공업 지대에 비해서 부식속도는 현저하게 줄어든다. 그리고 해염 입자가 많은 해안지대에서는 4Zn(OH)₂·ZnCl₂가 생성되고 동시에 ZnO가 대량으로 생성되어 이것이 결정질의 Zn(OH)₂ 중에 분산해서 분말화 되기 때문에 Zn(OH)₂의 보호 피막의 역할이 저하되어 부식 속도는 비교적 큰 편이다. 그러나 해수 중에서는 칼슘염과 마그네슘염의 작용으로 시간의 경과에 따라 부식 속도는 점차 감소하게 된다.

3. 시험편 제작, 플럭스액 조성 및 실험방법

본 실험에 사용된 아연용융도금용 시험편은 SS400 강으로 가로 30 mm 세로 200 mm 두께 2 mm의 강판을 사용하였다. 그리고 표면의 산화막을 제거하기 위하여 30%의 염산용액에 24시간 침지한 후에 수세하였다. 그리고 아연용융도금의 공정순서는 다음과 같다. 즉 산세액에 3분간 침지한 후 수세를 하지 않고 바로 플럭스액에 10초 침지한 후에 아

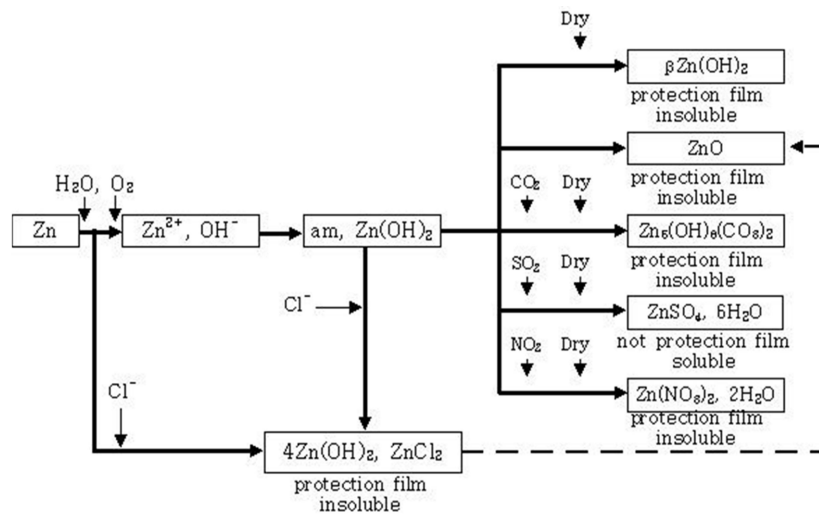


Fig. 1. Generation mechanism of Zn protection film.

연용탕로에 20초간 침지하였다(단 첨가제를 첨가하지 않은 플럭스액의 경우에는 첨가제를 첨가한 다른 플럭스액과 비교하기 위하여 수세처리를 한 후 침지하였다). 그리고 산세액의 온도는 상온이며, 플럭스액의 온도는 70°C 그리고 아연 용탕로의 온도는 440°C로 유지하였다. 즉 실험중의 용탕로 아연욕의 온도는 (주)유성도금의 아연욕 온도와 거의 일치시켰다. 그리고 아연 용탕로의 최적 침지시간은 5초에서 50초까지 비교 고찰한 결과 20초가 가장 적당 하였다. 그리고 아연용탕로에 사용한 아연괴는 (주)유성도금에서 사용하는 아연괴를 사용하였다. 각각의 플럭스액에 침지한 후 용융도금된 시험편은 20 mm × 30 mm의 크기로 절단하여 전기화학적 측정을 위하여 1cm²만을 남기고 나머지는 실리콘수지로 절연시켰으며 가장자리에 구멍을 뚫고 동선을 연결하여 시험편을 제작하였다. 시험용액은 천연해수를 사용하였으며 3 cm/s (PIV: Particle Image Velocimetry로 추정)의 속도로 용액을 유동시키면서 측정하였다. 측정방법은 부식전위변화와 양극 및 음극분극곡선의 측정과 CMS 100프로그램에 의해서 부식전류밀도를 구하였다. 그리고 사이클릭전도변화를 측정하고 전도변화를 측정한 후에 부식된 표면을 관찰하였다. 실험에 사용한 용탕로는 동일 과학(주)에서 주문 제작한 장치(전기로: 220 V, 5 kw, 용탕로: 직경 11 cm, 높이 12.5 cm, 두께 2.5 cm, 재질 : 탄소)를 사용하였으며 전기화학 실험장치는 Won. A. Tech사가 수입 판매하는 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극, 대극은 백금을 사용하였고 분극곡선을 측정하기 위한 주사속도는 1 mV/s, 그리고 delay time은 1800초로 하였다. 단 실험에 사용한 전해질 용액은 상온의 천연해수를 사용하였

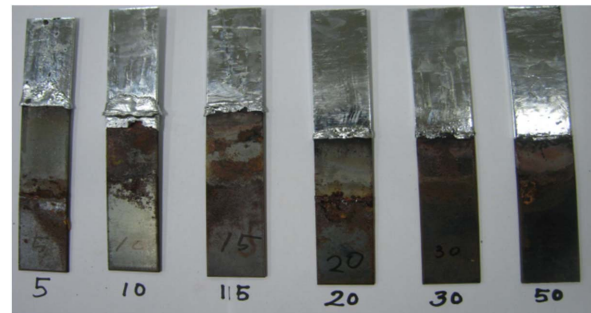


Fig. 2. Comparison of the test specimens of hot-dip galvanized with dipping time.

으며 사이클릭 전도변화 측정은 +0.8 V ~ -0.2 V 영역에서 30 mV/s의 주사속도로 하였으며 부식된 표면사진은 멀티미디어 영상현미경(Sometech사, Model: SV35)으로 200배 배율로, 그리고 SEM사진은 1000의 배율(모델:UVW 235)로 관찰하였다. 그리고 플럭스액의 산화 환원전위(ORP: oxidation and reduction potential)는 백금전극으로 측정하였다. 그리고 산세액은 도금현장의 (주)유성도금에서 사용 중인 액을 사용하였으며 플럭스액 역시(주)유성도금에서 사용 중인 액(ZnCl₂·3NH₄Cl)을 사용하였다. 그리고 산세액(HCl), 수산화암모늄(NH₄OH),수산화알루미늄(Al(OH)₃) 및 과산화수소(H₂O₂)를 첨가제로 하여 각각의 플럭스액을 조성하였다. 그림 2는 아연용탕로에 시험편을 침지한 경우 침지시간에 따른 시험편의 상태를 보여주고 있다. 육안으로 관찰한 결과

20초간 침지한 경우 가장 양호한 도금피막을 얻을 수 있었다. 그리고 표 1은 실험에 사용한 플럭스액의 조성을 나타내고 있다.

Table 1. Types of flux solutions with additives

Types of flux solution	Content of flux solution
F	original flux solution (200 ml)
H	F + acid cleaning solution (1 ml)
HN	H + NH ₄ OH (0.5 ml)
HAN	HN + Al(OH) ₃ (1 g)
HANO	HAN + H ₂ O ₂ (0.2 ml)

Table 2. Comparison of the properties with types of flux solutions

Types of flux	pH	S.G	ORP
F	4.90	1.11	0.01
H	1.68	1.43	0.01
HN	4.94	1.13	0.00
HAN	4.87	1.21	-0.99
HANO	4.68	1.20	0.01

4. 실험결과 및 고찰

표 2는 사용중인 플럭스액에 각각의 첨가제를 첨가하여 조성된 플럭스액의 종류와 pH, 비중 및 ORP 전위 등의 특성을 나타내고 있다. 첨가제를 첨가하지 않은 플럭스액(F: 이하 F로 기술)의 경우 pH는 4.90, 비중 1.11 및 ORP(산화환원전위)는 0.01를 나타 내었다. 그러나 산세액 1ml를 첨가하였을 경우 (H) 급격히 강한 산성으로 변하면서 pH는 1.68로 떨어지는 경향을 알 수 있었다. 그러나 표 1에서 알 수 있듯이 H 용액에 수산화암모늄을 첨가(HN)하면 표 2에서와 같이 pH는 다시 4.94의 값으로 회복되는 결과를 얻을 수 있었다.

그림 3은 표 2의 결과 즉 기존의 플럭스액에 각각의 첨가제를 첨가한 경우 측정된 pH의 변화를 보여주고 있다. 기존의 플럭스액의 경우 pH는 4.90이었으나 전술한 바와 같이 산세액 1ml를 첨가하였을 경우 급격히 강한 산성으로 변하면서 pH는 1.68로 떨어지는 경향을 알 수 있었다. 그런데 산세액을 첨가한 이유는 만약 도금공정 중 산세 후에 수세처리를 하지 않고 바로 플럭스액에 침지할 경우 플럭스액은 산성으로 변하게 된다. 따라서 인위적으로 플럭스액을 산성으로 변하게 한 후 첨가제에 의한 중화효과를 고찰하기 위해서이다. 산성으로 변한 플럭스액에 수산화암모늄을 첨가(HN)하면 pH는 중화반응(HCl + NH₄OH → NH₄Cl + H₂O)에 의해서 염화암모늄의 생성과 함께 pH는 4.94로 다시 상승하는 결과를 얻을 수 있었다(HN: 이하 HN으로 기술). 그리고 중화반응에 의해서 생성된 염화암모늄은 다음과 같이 반응을 하게 된다.

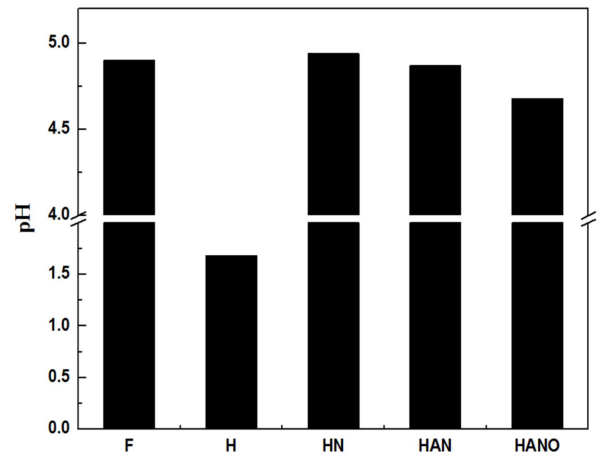
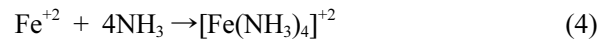
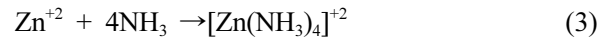
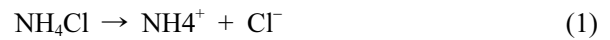
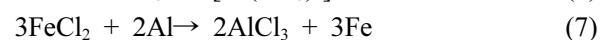
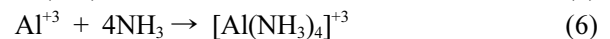


Fig. 3. Variation of pH with types of flux solutions.



염화암모늄은 상기의 1식에 의해서 전리하게 된다. 그리고 암모늄이온은 다시 2식과 같이 전리하여 암모늄과 수소이온으로 전리하게 되며 용액의 pH변화에 따라 정반응과 역반응을 반복하면서 용액의 pH를 조절하는 완충제 역할을 하게 된다. 그리고 3식과 4식에서 알 수 있듯이 플럭스액에 녹아있는 아연 및 철이온은 암모늄과 반응하여 착이온을 형성하게 된다[14]. 따라서 중화반응에 의해서 생성된 염화암모늄은 완충제와 착화제의 작용을 하는 것으로 생각된다. 그리고 pH가 상승된 플럭스액(HN)에 다시 수산화알루미늄을 첨가(HAN)하면 다음과 같이 반응을 하는 것으로 생각된다.



첨가한 수산화알루미늄은 먼저 5식과 같이 전리하며 그리고 6식과 같이 착이온을 형성하여 플럭스액내의 불순물을 흡착하며 또한 7식에 의해서 철염을 제거하여 아연 용탕로에서의 도로스의 생성을 억제하는 것으로 생각된다[15]. 그리고 그림 3에서 알 수 있듯이 HAN용액의 pH는 HN 용액과 거의 같은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 이 플럭스액(HAN)에 과산화수소를 첨가(HANO)할 경우 다음과 같이 반응할 것으로 생각된다. 즉



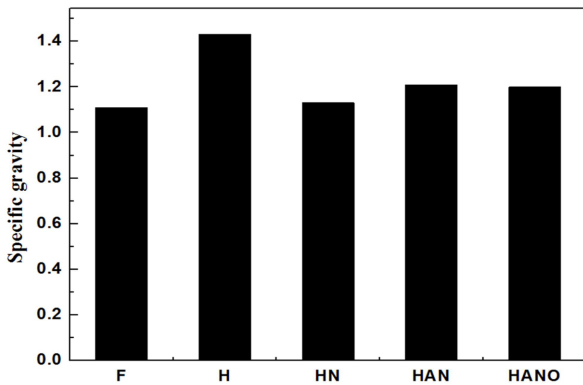


Fig. 4. Variation of specific gravity with types of flux solutions.



상기의 8식에서 과산화수소는 산소를 발생하고 이들 산소는 9식에 의해서 플럭스액에 녹아 있는 철과 반응하여 산화제 2철의 산화물을 형성하고 침전하게 된다. 그리고 과산화수소의 가수분해 반응에 의하여 HANO의 pH는 4.68로 다소 하강하는 경향이 있음을 알 수 있었다.

그림 4는 플럭스액의 종류에 따른 비중의 변화를 보여주고 있다. 기존의 플럭스액의 비중은 표 2에서 알 수 있듯이 1.11이었으나 산세액을 첨가한 플럭스액의 비중은 1.43으로 기존의 플럭스액에 비해서 상승하는 경향을 보였다. 이 액에 다시 수산화암모늄을 첨가한 HN액의 비중은 다소 하강하는 경향을 알 수 있었다. 이것은 수산화암모늄의 첨가에 의해서 중화반응에 의한 물의 생성에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 수산화 알루미늄이 첨가된 HAN액 및 과산화수소가 첨가된 HANO액의 경우 거의 같은 비중 값을 나타내었다. 그리고 첨가제를 첨가한 플럭스액의 종류에 따른 도금용액의 ORP의 변화를 측정하였다. 일반적으로 ORP가 높으면 환원력이 크므로 도금효율이나 용융도금된 도막의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 그런데 표 2에서 알 수 있듯이 ORP는 플럭스액의 종류에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 본 실험의 경우 첨가제가 전리되었을 경우 양이온과 음이온이 동일 몰수로 전리되어 ORP값은 크게 변하지 않았으며 결국 ORP가 도막의 성능에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

그림 5는 첨가제의 첨가에 의한 플럭스액의 색상 변화를 나타내고 있다. 기존의 플럭스액(F)과 가장 비슷한 색상은 산세액과 수산화 암모늄 및 수산화 알루미늄을 첨가한 HN 및 HAN액임을 알 수 있다. 그리고 HAN 액에 과산화수소를 첨가한 플럭

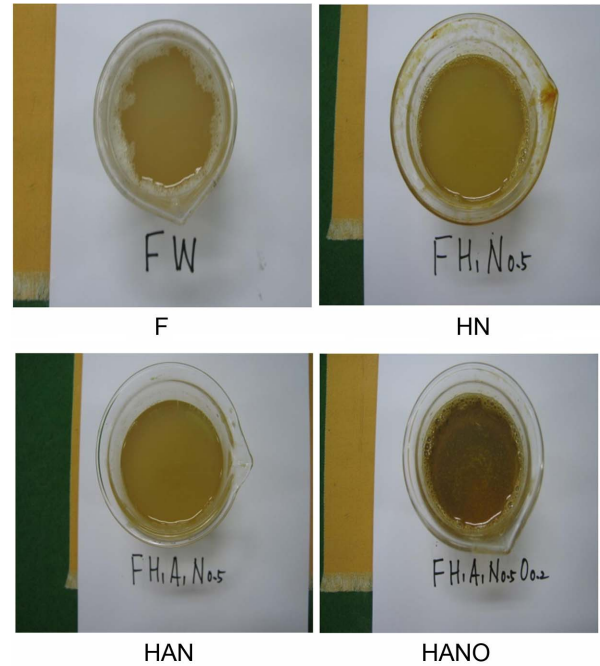


Fig. 5. Comparison of the colors with types of flux solutions.

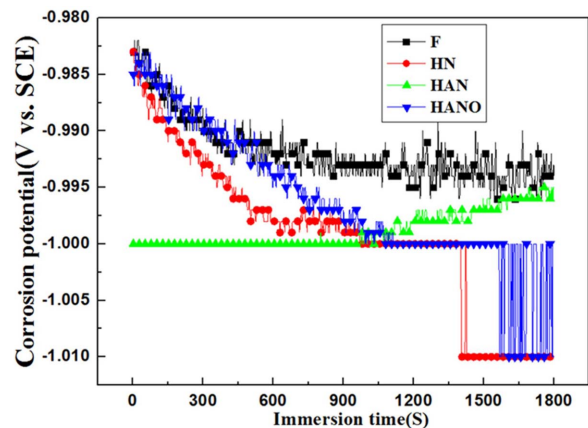


Fig. 6. Time dependence of corrosion potentials with types of flux solutions in seawater solution.

스액(HANO)의 경우 침전물의 발생과 함께 기존의 플럭스액과 상당히 다른 검은 색상을 나타 내었다. 이것은 과산화수소의 첨가에 의해서 전술한 바와 같이 과산화수소는 산소를 발생하고 이들 산소는 플럭스액에 녹아 있는 철과 반응하여 산화 제2철의 산화물을 형성하고 산화제2철은 다시 검은 색상의 사삼산화철로 변하여 침전물을 생성하기 때문에 색상이 변하는 것으로 생각 된다.

그림 6은 시험편을 산세와 수세를 한 후에 기존의 플럭스액(F)에 침지한 경우와 산세후 수세를 하지 않고 첨가제 의해서 조성된 각각의 플럭스액에 침지한 후에 아연 용탕로에 침지하여 도금된 시험편에 대해서 해수용액에서의 부식전위변화를 나타

내고 있다. 첨가제가 없는 F액에 침지한 시험편의 경우가 가장 높은 전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 HN과 HANO액에 침지한 경우 약 1380초와 1630초에서 각각 급격한 전위의 하강을 나타내었으며 HAN액의 경우 침지 약 1000초 시점까지 약 -1.0 V(SCE)의 전위를 유지하다가 그 이후부터 귀한 방향으로 상승하는 경향을 나타내었다. HAN액의 경우 수산화 알루미늄이 첨가되어 있다. 따라서 이 플럭스액에 침지되어 도금된 시험편의 경우 도막에 알루미늄이 함유되어 있어 평형전위값이 낮은 알루미늄에 의한 영향으로 다른 시험편에 비해서 부식전위가 낮은 값을 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 1300초 후에 다시 전위가 상승하는 것은 도막의 표면에 흡착된 알루미늄의 산화막의 생성에 의한 것으로 생각된다. 그리고 HN 및 HANO 시험편의 경우 부식전위가 급격히 하강하는 것은 시험편 표면의 산화막이 치밀하지 못하여 염소이온에 의해서 산화막이 급격히 파괴되어 양극분극이 감소된 상태에서 부식전위가 형성되기 때문으로 판단된다.

그림 7은 각각의 시험편에 대한 양극 및 음극 분극곡선을 나타내고 있다. 분극곡선의 형태는 거의 비슷한 모습을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그런데 HAN플럭스액에 침지된 시험편의 경우 양극 분극곡선에서 다른 시험편에서 관찰되지 않은 부동태 영역이 나타나고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 부식전류밀도에 대한 이론식은 다음의 butler-volmer 식 즉 10식으로 나타낼 수 있다. 그리고 양극 및 음극의 분극전위 값 즉 과전압이 20 mV일 경우 11식의 Stern-geary 식으로 나타낼 수 있다. 11식에 의해서 CMS-100 프로그램으로 구한 부식전류밀도를 그림 8에 나타내었다.

$$i = icor \{ \exp(-\alpha n F \eta / RT) - \exp(\beta n F \eta / RT) \}, \quad (10)$$

$$(1 - \alpha = \beta)$$

$$i_{cor} = \frac{i}{n} \cdot \frac{\beta_c \cdot \beta_a}{2 \cdot 3(\beta_c + \beta_a)} \quad (11)$$

$$\left(\beta_c = \frac{2.3RT}{\alpha n F}, \beta_a = \frac{2.3RT}{\beta n F} \right)$$

- i : 공급전류밀도(A/cm²)
- icor : 부식전류밀도(A/cm²)
- R : 기체상수(8.3144 J·mol⁻¹·k⁻¹)
- T : 절대온도(298k)
- α: 전이계수
- F : Faraday 상수(96500 C/mol)

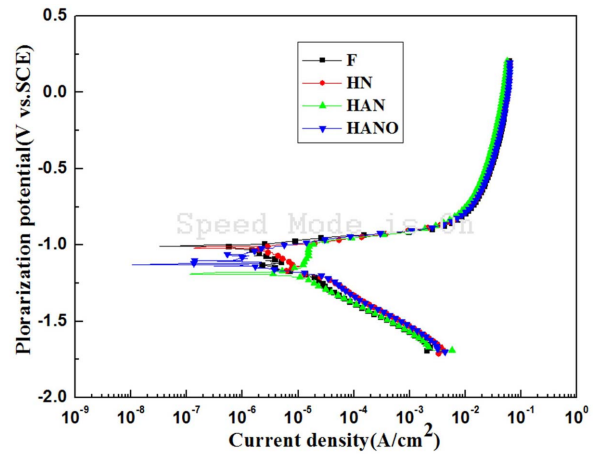


Fig. 7. Variation of cathodic and anodic polarization curves in seawater solutions.

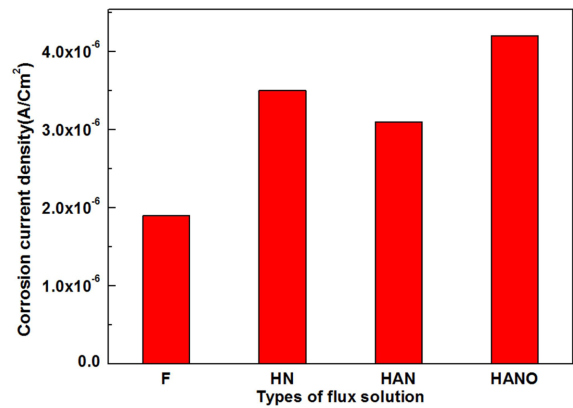


Fig. 8. Comparison of corrosion current densities with types of flux solutions.

- n: 이온가
- η: 과전압(V)

그림 8에서 알 수 있듯이 첨가제를 첨가하지 않은 F 플럭스액에 침지한 경우가 부식전류밀도가 가장 적은 값을 나타내었다. 그리고 첨가제를 첨가한 경우에는 HAN액이 다른 플럭스액에 비해서 비교적 적은 부식전류밀도를 나타 내었다. 그리고 HAN 용액의 경우 부동태영역이 나타나는 것은 전술한 바와 같이 알루미늄의 흡착에 의한 산화막의 형성에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 9는 각 시험편의 15번째의 사이클릭 볼타모그램 선도변화를 나타내고 있다. HN과 HAN 플럭스액에 침지한 시험편의 선도가 왼쪽에 위치하고 있으며 F와 HANO액에 침지한 시험편이 오른쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 사이클릭선도가 왼쪽에 위치할수록 분극저항이 크므로 내식성이 좋은 것으로 판단할 수 있다. 따라서 HN과 HAN의 시험편이 F와 HANO 시험편 보다 가혹한 부식 환경

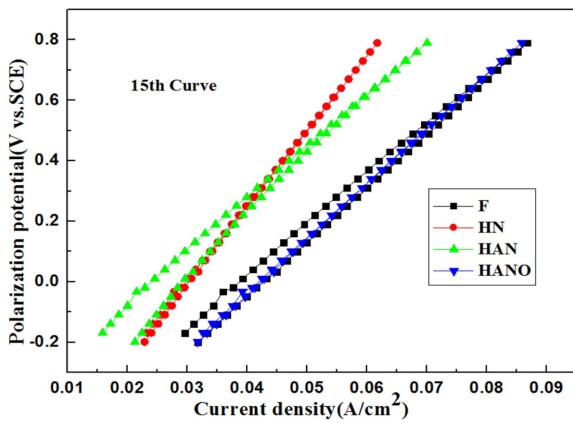


Fig. 9. Variation of cyclic voltammogram curves with types of flux solutions in seawater solution.

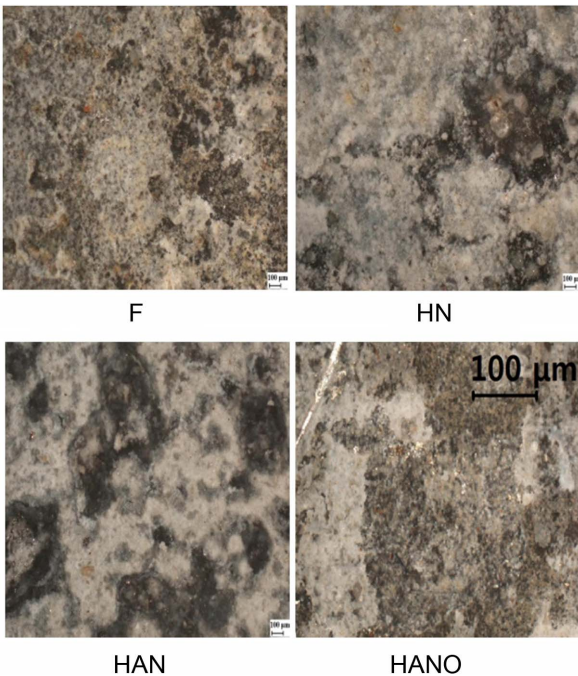


Fig. 10. Morphologies of the corroded surfaces after drawing 15th cyclic voltammogram curves in seawater solution (x 100).

하에서 내식성이 좋다고 할 수 있다. 그런데 그림 8에서 오히려 기존의 플럭스액 즉 첨가제를 첨가하지 않은 F액에 침지한 시험편이 그림 6에서 부식전위가 가장 높았으며 그리고 그림 8에서 다른 시험편보다 내식성이 좋은 경향을 보였다. 결과적으로 분극곡선에서 구한 부식전류밀도에 의한 내식성 평가는 보통의 해수환경 하에서의 내식성 비교평가이며, 사이클릭선도에서 비교한 평가는 가혹한 부식 조건에서 비교 평가한 결과라 할 수 있을 것이다. 왜냐하면 그림 9의 사이클릭선도는 -0.2 V에서 0.8 V의 양극분극 전위영역을 15번 왕복하면서 강제로 도막의 용해반응을 유도한 결과이기 때문이다. 따

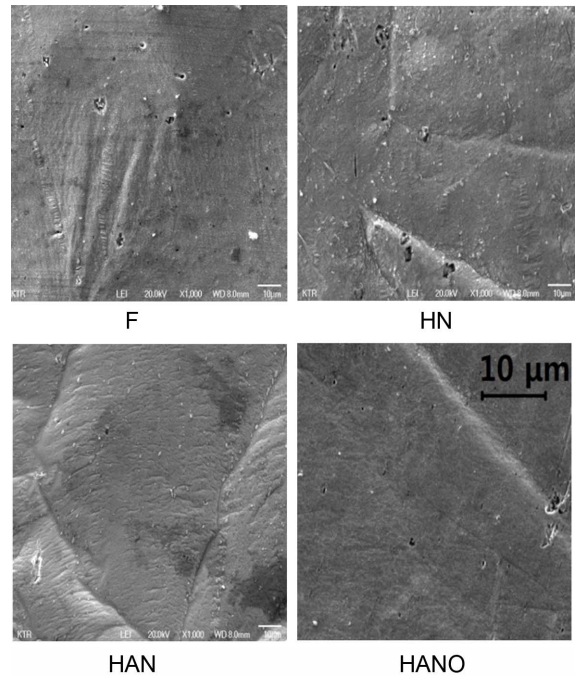


Fig. 11. SEM morphologies of the surface of hot dip galvanizing samples with types of flux solution (x1000).

라서 해수용액에서의 일반적인 내식성은 F액에 침지한 시험편이 좋다고 할 수 있으나 가혹한 부식환경 또는 장기간의 내식성 비교에서는 HN과 HAN액에 침지한 시험편이 유리할 것으로 판단된다.

그림 10은 사이클릭선도 측정 후의 부식된 표면형상을 나타내고 있다. F, HN 및 HANO 시험편에서는 붉은 녹의 흔적이 발견되고 있음을 알 수 있다. 특히 F시험편의 경우 다른 시험편에 비해서 아연도막 위에 붉은 녹의 흔적이 많이 관찰되었다. 그리고 HAN 시험편에서는 붉은 녹의 흔적이 다른 시험편에 비해서 상대적으로 적게 발견되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 부식된 표면형상과 그림 9의 사이클릭선도의 결과는 서로 일치하는 경향이 있음을 알 수 있다. 즉 사이클릭선도가 왼쪽에 있는 HAN액에 침지한 시험편이 붉은 녹의 흔적이 적게 발견되었다. 결과적으로 HAN 시험편의 내식성이 좋은 것은 플럭스액에 침지중 피도금 시험편에 묻은 알루미늄이 아연 용탕로에 침지되어 합금화 반응 중 표면에 알루미늄합금막을 형성하여 치밀한 산화막으로 작용하였기 때문으로 생각된다.

그림 11은 각각의 플럭스액에 침지한 후 용융도금된 표면의 SEM사진을 나타내고 있다. F, HN, 및 HANO 플럭스액에 침지한 시험편의 표면에는 미세한 핏팅현상이 관찰되고 있음을 알 수 있다. 그러나 HAN용액에 침지한 경우에는 시험편의 표면에서 핏팅현상이 관찰되지 않았다. 결과적으로 HAN

플럭스액에 침지한 후 아연 용탕로에 침지한 경우가 아연도막의 표면상태가 다른 플럭스액의 침지보다 양호하다고 생각된다. 따라서 본 실험의 결과 기존의 플럭스액에 적당량의 첨가제를 첨가하여 최적의 플럭스액이 조성되면 산세 후 수세처리를 하지 않고 이들 플럭스액에 침지해서 얻은 아연도막은 기존의 공정에 의한 즉 수세처리를 하고 기존의 플럭스액에 침지해서 형성된 도막보다 가혹한 부식환경 하에서는 오히려 내식성이 좋아질 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

지금까지 산세 후 수세처리를 하지 않고 플럭스액에 바로 침지하는 공정의 간소화를 위하여, 기존의 플럭스액에 첨가제를 첨가하여 몇 종류의 플럭스액을 조성하였다. 그리고 첨가제에 의해 조성된 이들 플럭스액의 물성치를 비교분석하고 또한 이들 플럭스액을 이용하여 용융도금된 아연도막의 내식성비교를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기존의 플럭스액에 산세액이 혼입되어 pH가 낮아지면 수산화암모늄의 첨가에 의한 중화반응에 의해서 pH를 원래의 값으로 회복할 수 있었다

2. 기존의 플럭스액에 산세액과 수산화암모늄 및 수산화알루미늄을 첨가한 플럭스액의 경우 pH값은 거의 변하지 않았으며 플럭스액의 색상 또한 기존의 플럭스액과 유사하였고 또한 가혹한 부식환경 하에서는 우수한 내식성을 나타내는 경향을 알 수 있었다.

3. 그러나 과산화수소의 첨가는 침전물의 생성과 함께 플럭스액의 색상을 변화시켰으며 아연도막의 상태와 내식성 역시 좋지 않았다.

4. 본 실험의 결과 기존의 플럭스액에 첨가제를 첨가함으로써 산세 후 수세처리를 하지 않는 공정의 간소화가 가능할 수 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 2016년도 포항대학교 연구년 지원에 의한 연구 결과입니다.

References

- [1] B. H. Jung, M. G. Kim, Effect of Thermal Cycle and Stress on the Intergranular Corrosion in 316 Stainless Steel, J. Kor. Soc. Mari. Eng. 80 (2006) 709-715.
- [2] S. J. Kim, J. Y. Ko, Investigation of Optimum Protection of High-Strength Al alloy for Application in Ships, J. Kor. Soc. Mari. Eng, 30 (2006) 57-168.
- [3] D. H. Youn, M. H. Lee, K. J. Kim, K. M. Moon, An Electrochemical Evaluation on the Corrosion Resistance of a Al Alloy, J. Kor. Soc. Mari. Eng. 29 (2005) 495-501.
- [4] Denny A. Jones, PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION, Maxwell Macmillian International Pub. Group, New York, USA,(1991) 398.
- [5] Techonlogy Center of the Coastal Development, Corrosion Control Manual of Harbor Steel Structure, Tokyo, Japan, (1987) 21.
- [6] W. Von Baeckmann, Handbook of CATHODIC CORROSION PROTECTION, Guef publishing Company, Houston Texas, USA (1997) 180.
- [7] Mars G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, Inc,New Jersey, USA (1978) 39.
- [8]. S. Maeda, M. Yamamoto, The role of Chromate treatment after phosphating in paint adhesion, Progress inorganic Coating, 33 (1998) 83-89.
- [9] M. Kim, J. D. Lee, S. H. Kywon, The Trend of Study of Echo-Friendly Hard Trivalent Chromium Deposition, Kor. Inst. Surf. Eng., 37 (2004) 178-184.
- [10] J. B. Bajat, The influence of zinc surface pre-treatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot dip galvanized steel, progress in organic coating 58 (2007) 323-330.
- [11] R. S. Treseder, Corrosion Engineers Reference Book, NACE,(1980) 71.
- [12] A. J. Stavros, Metals Handbook, Corrosion, 9th ed.by ASM International, Metals 13 (1987) 436.
- [13] Korea Institute Construction of Anti-corrosive Technology, Corrosion and Corrosion Control,(1998) 28-30.
- [14] H. T. Youm, The latest Metal Surface Treatment, Dong Myung Pub. (1991) 4.
- [15] Coating Technology handbook Editorial Committee, Coating Technology handbook, Nikan gouogy Shinbun Pub. Japan, (1963) 230.