



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

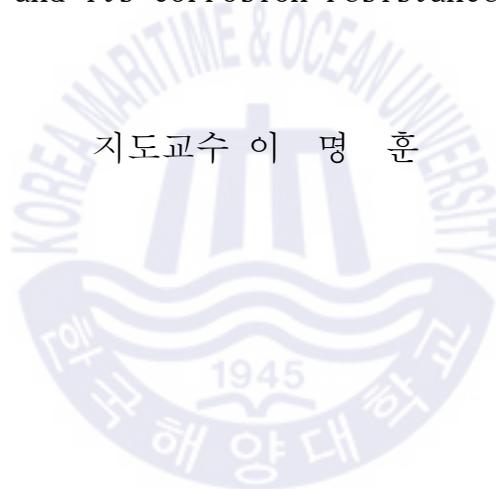
[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Zn계 합금 도금 강재의 흑화 형성 및 내식 특성

Blackening of Zn-based alloy plating steel sheet
and its corrosion resistance

지도교수 이 명 훈



2020년 8월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

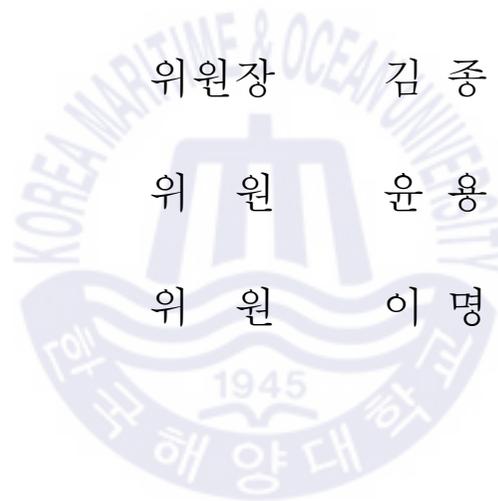
강 유 진

본 논문을 강유진의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 김 종 도 (인)

위 원 윤 용 섭 (인)

위 원 이 명 훈 (인)



2020년 7월 17일

한국해양대학교 대학원

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vii
초록	ix

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구 내용	3

제 2 장 이론적 배경

2.1 표면처리 프로세스의 종류	5
2.2 내식성 표면처리	8
2.2.1 금속의 부식 및 내식성 표면처리	8
2.2.2 내식성 표면처리의 분류	19
2.3 흑색 도금강판	21
2.3.1 흑색 도금강판의 제조 및 기술 현황	21
2.3.2 스팀 표면처리법	23
2.3.3 흑색 도금강판의 특성	24

제 3 장 실험 방법

3.1 실험 장치 및 막 시험편의 제작 방법	25
3.1.1 실험 장치 및 원리	25
3.1.2 막 시험편의 제작	27
3.2 각종 도금 강제 상 스팀 표면처리된 막의 재료 분석	29
3.2.1 막의 외관-명도 분석	29

3.2.2 막의 표면 및 단면 모폴로지 관찰	29
3.2.3 막의 원소조성 분석	30
3.2.4 막의 성분 상 및 결정구조 분석	31
3.3 각종 도금 강제 상 스팀 표면처리된 막의 내식성 평가	32
3.3.1 막의 염수분무시험	32
3.3.2 막의 복합부식시험	33
3.3.3 막의 전기화학적 부식측정 평가	35
제 4 장 실험 결과 및 고찰	
4.1 도금 강제 종류별 스팀 표면처리된 막의 외관-명도 분석 결과 ...	38
4.1.1 각종 도금 강제 상 처리된 막의 외관-명도	38
4.1.2 Mg 포함 Zn계 합금 도금 강제 상 처리된 흑색 막의 외관-명도 ...	40
4.2 Zn계 합금 도금 강제 상 처리된 흑색 막의 재료 분석 결과	42
4.2.1 막의 표면 모폴로지 및 원소조성 분석	42
4.2.2 막의 단면 모폴로지 및 원소조성 분석	45
4.2.3 막의 성분 상 변화 및 결정구조 분석	50
4.2.4 Zn계 합금 도금 강제 상 처리된 흑색 막의 주요 형성 인자 ...	54
4.2.5 Zn계 합금 도금 강제 상 처리된 흑색 막의 형성 메커니즘 ...	57
4.3 Zn계 합금 도금 강제 상 처리된 흑색 막의 내식성 평가 결과 ...	60
4.3.1 막의 염수분무시험 결과	60
4.3.2 막의 복합부식시험 결과	62
4.3.3 막의 전기화학적 부식 측정 결과	64
4.3.4 막의 내식성 평가 결과 종합 고찰	68
제 5 장 결 론	70
참고 문헌	72
감사의 글	77

List of Tables

Table 2.1 Oxide-Metal volume ratio of metals	13
Table 2.2 Contents of 3 patented technologies for manufacturing black coating steel sheet	22
Table 3.1 Type and Chemical composition of film specimens coated on steel plate	28
Table 3.2 Steam process conditions for preparation of blackening film ...	28
Table 3.3 Conditions of salt spray corrosion test	32
Table 3.4 Conditions of cyclic corrosion test	34
Table 3.5 Measurement conditions for electrochemical anodic polarization	37
Table 4.1 Brightness(L*) change of Zn based coated steel specimens before and after blackening by steam treatment	40

List of Figures

Fig. 1.1	Flow diagram of this study	4
Fig. 2.1	Electrochemical corrosion reaction of iron in acid solution	10
Fig. 2.2	Oxidation mass change of Mg elapsed time under different temperature under atmosphere	14
Fig. 2.3	Process of oxide film formation of metal	16
Fig. 2.4	Concentration of metal ions in the oxide film	16
Fig. 2.5	Oxidation mass change of Cu elapsed time under atmosphere ...	17
Fig. 2.6	The types of anti-corrosion surface coating	20
Fig. 2.7	Blackening phenomenon of Zn-based alloy coating by hot-steam ...	22
Fig. 3.1	Schematic diagram of hot-steam equipment used in this study ..	26
Fig. 3.2	Photographs of (a) FE-SEM and (b) dual beam FIB-SEM	30
Fig. 3.3	Photograph of high resolution X-ray diffractometer	31
Fig. 3.4	Photograph of salt spray tester	33
Fig. 3.5	Photograph of cyclic corrosion tester	34
Fig. 3.6	Schematic diagram of anodic polarization test system	36
Fig. 3.7	Measuring views of electrochemical anodic polarization test	36
Fig. 4.1	Surface observation images of Zn or Al alloy-coated steel specimens before and after blackening by steam treatment	39
Fig. 4.2	Surface observation images of Zn or Al alloy coated steel specimens including Mg content before and after blackening by steam treatment	41
Fig. 4.3	FE-SEM observation of surface of Zn or Al alloy coated steel specimens including Mg content before and after blackening by steam treatment	43

Fig. 4.4 EDS composition analysis result on the surface of Zn or Al alloy coated steel specimens including Mg content before and after blackening by steam treatment	44
Fig. 4.5 FIB-SEM observation of cross section of Zn or Al alloy coated steel specimen including Mg content before and after blackening by steam treatment	46
Fig. 4.6 FIB-SEM observation of cross section of ZMA32 plating steel specimen before and after blackening by steam treatment (Images below shows the magnification of the yellow square area)	47
Fig. 4.7 GDOES composition analysis result on the cross section of Zn or Al alloy coated steel specimen including Mg content before and after blackening by steam treatment	49
Fig. 4.8 XRD result of ZMA32 plating steel specimen after blackening by steam treatment	51
Fig. 4.9 XPS spectra of Zn LMM, Mg 2s and Al 2p for ZMA32 specimen (a) bare, (b) after steam treated and (c) polarization measured	53
Fig. 4.10 TEM observation and chemical mapping result on cross section of ZMA32 plating steel specimen (a) before and (b) after steam treatment	55
Fig. 4.11 Formation mechanism of blackening film of ZMA32 by steam treatment(formation stage; (a) bare situation, (b) formation of MgO and ZnO (c) formation of $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{Al}(\text{OH})_3]$, (d) formation of ZnO_{1-x})	59
Fig. 4.12 Salt spray corrosion test results for bare and steam treated ZMA32 plating steel specimen	61
Fig. 4.13 Cyclic corrosion test result for bare and steam treated ZMA32 plating steel specimen	63

Fig. 4.14 Anodic polarization curves for bare and steam treated ZMA32 plating steel specimen in 3 wt.% NaCl solution at 25 °C 65

Fig. 4.15 EIS of steam treated ZMA32 steel sheet immersed at different times in 3 wt.% NaCl solution; (a) Nyquist plot and (b) Bode plot ... 67

Fig. 4.16 Mechanism to exhibit corrosion resistance of blackening film formed by steam treatment 69



Blackening of Zn-based alloy plating steel sheet and its corrosion resistance

Kang, You Jin

Department of Marine system Engineering
Graduate School of Korea Maritime & Ocean University

Abstract

Recently, demand for surface treated steel having the shape of black appearance is getting increased in the industry where advanced design is highly important. In general, the method to make such surface-treated steel having the shape of black appearance by using black paint or varnish is widely used. However, this method has inherent flaws making the coated surface peeled and scratched frequently. Due to such problem, it was found that competence of corrosion resistance and decorative appearance can be lost. Many studies to find the method how to maintain the coating layer of coated steel black have been actively made and surface treatment method by using wet steam became to be proposed as one of effective solutions from those studies.

In this study, steam treatment was performed on various Zn-based coated steel sheets containing Mg to produce a black coating. The coated steel sheets were treated for 1 h while blowing hot water vapor at a temperature of 150 °C in equipment. Blackening was confirmed from the appearance of the

steam-treated Zn-based coated steel sheet, and in particular, excellent black appearance was observed on the ZMA32 steel sheet. Thus, the black coating steel sheet was produced by hot-steam and this method proved to be effective alternative to painting.

The morphology of black coating steel sheets was observed by using scanning electron microscope(SEM) and transmission electron microscope (TEM). And the composition of coating was determined by glow discharge optical emission spectrometer(GDOES) and energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS). Also phase and crystallinity of the coating steel sheets were analyzed by X-ray diffraction(XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS).

From the experimental results, it was confirmed that the blackening property of the coating was influenced by the presence or absence of Mg and Al, and can have a black appearance by the zinc oxide layer formed thick with these compositions. SEM, EDS and TEM results showed that the compositions present in the coating layer were diffused and distributed over the entire area after steam, and it was confirmed that oxides were formed up to about 5 μm in the depth direction. Thus, the black coating became thicker and had a darker appearance, despite the shorter processing time compared to the black coated steel plate formed by steam previously reported. In addition, X-ray diffraction analysis showed that Mg was present as a MgZn_2 intermetallic compounds.

In the corrosion resistance evaluation result, the blackened coated steel sheet did not cause problems such as deterioration in performance compared to the existing high corrosion resistance ZMA32 steel sheet. Due to the thick oxide layer formed by the steam, the corrosion resistance of the film tended to increase in the cyclic corrosion test. As a result, it is confirmed that the main factors for the formation of a high corrosion-resistant black coating by steam treatment, and could provide a basic design guideline for the production of black coated steel sheets.

KEY WORDS : Black coating steel sheet, Zn-Mg based alloy, Steam treatment, Corrosion resistance, Intermetallic compounds.

Zn계 합금 도금 강재의 흑화 형성 및 내식 특성

강 유 진

한국해양대학교 대학원
기관시스템공학과

초록

최근에는 고급 설계를 요구하는 산업 분야에서 흑색 외관으로 표면처리된 강에 대한 요구가 증가하고 있다. 현재 흑색 외관을 형성하는 방법은 일반적으로 흑색 페인트 또는 바니쉬를 도포하여 사용되고 있다. 그러나 그 코팅 표면에 박리 및 긁힘과 같은 손상이 발생할 경우에는 내식성 및 장식 외관과 같은 성능이 손실될 수 있다. 따라서 도금 또는 코팅된 강의 막층 자체를 흑화 시키는 방법이 연구되고 있고, 그 중 하나로써 스팀 표면처리 방법이 제안되었다.

본 연구에서는 Mg을 함유한 다양한 Zn계 합금 도금 및 증착 코팅 강재에 대해 스팀(steam) 표면 처리를 수행하여 흑화된 막을 제조하였다. 장치 내에 150 °C의 고온 스팀을 공급하면서 코팅된 강재를 1시간동안 처리하였다. 이에 따라 스팀 표면처리 된 Zn계 코팅 강재의 외관에서 흑화가 확인되었다. 특히, ZMA32 도금 강재에서 가장 우수한 흑색 외관이 관찰되었다. 따라서 흑색 막 강판은 도장의 대안으로써 제안된 방법인 스팀 표면처리법에 의해 제조될 수 있음이 확인되었다.

흑색 막 도금 강재의 형태는 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여 관찰되었다. 또한 코팅막의 화학적 조성 분포는 글로우 방전 광방출 분광계(GDOES) 및 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS)에 의해 조사-분석되었다. 이외에도 코팅 강재의 화합물 상 분석 및 결정구조는 X-선 회절(XRD) 및 X-선 광전자 분광법(XPS)에 의해 분석되었다.

이상의 분석 결과에 의하면, Mg 과 Al이 포함된 Zn계 합금 도금재의 경우는 Mg 및 Al의 존재 유무 및 조성비에 따라 막의 흑화 특성이 달라진다는 것을 알 수 있었다. 즉, 이것은 스팀 표면처리에 의해 형성된 산화아연층에 의해 흑색 외관을 나타낼 수 있다는 것이 확인되었다. SEM, EDS 및 TEM 결과에서는 스팀 표면처리 이후 코팅막층에 존재하는 원소의 확산에 의해 경계가 사라지며 코팅 전역에 걸쳐 Zn, Mg 및 Al이 분포하고 있음을 보여주었다. 또한 이것은 깊이 방향으로 약 5 μm 까지 산화물 층이 형성되었음이 확인되었다. 여기서 형성된 흑색 막은 이전에 보고된 고온 수증기에 의해 형성된 흑색 코팅 강판에 비해 처리 시간이 더 짧음에도 불구하고, 더욱 두껍고 어두운 흑화 코팅막의 형성이 가능하였다.

본 실험에서 제작된 흑색 코팅막 강재 중 상용화가 용이한 ZMA32를 중심으로 내식성을 평가한 결과에 의하면 흑화 코팅막 강재는 기존의 고내식성 ZMA32 강재와 비교하면 성능 저하 등의 문제가 나타나지 않았다. 이것은 염수분무는 물론 복합부식 시험 결과에서도 스팀 표면처리에 의해 형성된 두꺼운 산화층으로 인해 흑색 막의 내식성은 증가하는 경향을 나타냈다. 여기서는 결과적으로 스팀 표면처리를 통해 흑화된 Zn계 합금 코팅막의 형성이 확인되었고 흑화의 주요 요인을 규명할 수 있었다. 즉, 본 연구를 통해서 스팀 표면처리에 의해 우수한 흑색 외관을 갖는 고내식성 도금 강재의 설계가 가능하다는 것을 제시하였다.

KEY WORDS : 흑색 코팅 강판, Zn-Mg계 합금 코팅, 스팀 처리, 내식성, 금속간화합물

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

최근에는 건축, 전자제품, 가전제품 및 자동차와 같은 고급화된 디자인이 요구되는 산업 분야에 있어서 흑색의 외관을 가진 표면처리 강재에 대한 요구가 높아지고 있다^[1,2]. 현재 강재의 표면을 흑색화하기 위한 가장 일반적인 방법으로는 강재의 표면에 흑색 도료로 도막을 형성하는 방법이 사용되고 있다^[3,4]. 그러나 이러한 도료의 도장에 의한 흑색 강재의 제조는 외관의 색 변화 이외의 추가적인 성능 부여를 기대하기 어렵다. 즉, 강재는 기본적으로 부식 환경에 취약하다는 문제를 가지기 때문에 외력에 의해 도막의 벗겨짐 등과 같은 손상이 발생하는 경우에 내부의 모재 강이 노출되어 적청이 발생하게 됨은 물론 외관의 장식성도 잃게 된다^[5].

이와 같은 문제를 해결하기 위한 흑색 도료에 의한 도장은 주로 용융 Zn(아연) 도금이나 Al(알루미늄), Mg(마그네슘)을 함유하는 용융 Zn계 합금 도금 등 표면 처리가 행해진 도금 강재 상에 이루어지는 경우가 대부분이다^[6,7]. 이러한 도금 강재의 표면은 금속광택의 은백색 외관을 가지므로 우수한 흑색 외관을 얻기 위해서는 그 도막을 두껍게 도포하여 도금 강재의 색조를 은폐해야만 한다. 그러므로 이와 같이 도금 강재에 흑색 외관을 만드는 경우는 당연히 도막 두께의 증가에 의한 도장 비용 증가는 물론 도료 처리에 따른 환경 문제도 부담해야하는 실정이다. 더구나 이 경우에는 용접 또는 접합 등의 추가적인 성형 공정을 행할 수 없는 등의 추가적인 문제들이 발생되어 종종 곤란한 상황을 겪고 있다.

이러한 문제-관점에서 최근에는 흑색 도료를 도포하지 않고 도금 강재의 금속 광택 및 은백색의 색조를 은폐하고 도금층 자체를 흑색화 하는 방법들이 연구 시도 되고 있다. 현재 이와 관련한 대부분의 특허는 일본의 닛신 제강사에 의해 출원되어 있다^[8-11]. 이러한 방법들에서는 0.1 ~ 22.0 wt.% 정도의 Al 성분과 0.1 ~ 1.5 wt.% 정도의 Mg 성분을 포함하는 Zn계 도금 강재가 사용된다. 또한 여기에는 강재의 도금층 내에 흑색화 촉진을 위한 원소로서 Mn이나 Cu, Bi 등의 원소를 포함

하는 경우도 있다. 즉, 그 방법은 준비된 용융 도금 강판을 밀폐된 용기 내에서 120 °C 이상의 고온 수증기로 24시간 이상 분무하게 되면 도금층 표면에 얇은 흑색 피막이 형성되는 원리이다^[12,13].

그러나 현재 시도하고 있는 이와 같은 방법은 24시간 동안 이루어지는 장시간의 공정임에도 불구하고 흑화 코팅층이 매우 얇은 두께로 형성되기 때문에 외부의 작은 충격에도 손상 발생이 쉽고 도금층 자체의 은백색 금속광택이 노출되는 단점이 있다. 또한 이 방법은 전술한 바와 같은 흑색화 촉진 원소들의 함유량이 1 wt.%를 초과하게 되면 Zn의 산화가 억제되기 때문에 흑색화의 촉진 효과가 오히려 감소하는 문제점도 확인-보고되고 있다. 또한 이와 관련한 일본의 닛신 제강사의 특허 내용에 따르면, 도금층의 전체 두께에 걸쳐 흑화를 부여하게 되면 도금층이 취화되어 밀착성이 저하되어 버리기 때문에 두꺼운 흑색 피막을 형성할 수 없다는 문제점도 보고되고 있다^[7,8]. 이와 같은 문제 때문에, 현재 상기 공정에 의해 형성된 흑색 도금 강재는 고압의 성형가공이나 가혹한 사용 환경에 대한 적용에 있어서도 많은 한계점을 가지고 있는 실정이다. 그러므로 흑색 도금 강재를 다양한 분야에 실용적으로 적용하기 위해서는 도금층의 흑화 단면 두께에 관련한 문제점이 우선적으로 해결해야 할 과제라고 사료된다.

본 연구에서는 이러한 점을 고려하여, 가혹한 환경에서도 우수한 흑색 외관을 유지할 수 있는 고내구성의 흑색 도금 강재(black coated steel) 형성을 목적으로 다양한 Zn계 합금도금 강재 상에 간단하게 설계 제작한 고온 스팀처리(hot-steam treatment)를 수행-시도하였다. 또한 본 스팀 처리에 의해 형성한 막들에 대해서는 그에 따른 흑화 정도는 물론 그 막 재료에 대한 성분, 조직, 단면 두께별 구조 등을 분석하고 각종 부식 환경 중 내식성 평가를 진행하였다.^[14-16] 그리고 본 실험에서 활용한 흑화 공정에 따른 막의 흑화 메커니즘을 해석함으로써 다양한 분야에서 응용 가능할 것으로 기대되는 고내구성 흑색 도금 강재의 설계·응용에 관한 기초적인 지침을 제시하고자 하였다.

1.2 연구 내용

본 연구에서는 장식성 및 내식성이 우수한 흑색 도금 강재의 형성을 목적으로, 재료 표면 상 산화막의 형성을 용이하게 촉진시킬 수 있는 방식 중 하나인 고온 스팀 표면처리 방법을 이용하여 다양한 고내식성 Zn계 합금 코팅 강재 상에 흑화 처리를 시도하였다. 여기서는 다양한 성분의 합금도금 강재에 대한 선행 예비 실험과정을 통해 흑화 유무-정도를 판별하고, 최적 상태로 흑화된 도금 강재를 선정-집중연구 하였다. 즉, 이와 같이 형성한 흑색 막들에 대해서는 그 막의 표면 및 단면에 대한 조성분포, 모폴로지, 결정구조 등 전반적인 재료특성을 분석함으로써 흑화 관련주요 인자를 파악하고, 그 흑화 형성 메커니즘을 해석하였다. 또한 여기서 형성한 막들에 대해서는 임피던스, 분극과 같은 전기 화학적 측정뿐만 아니라 염수분부식, 복합부식과 같은 가속부식시험을 실시함으로써 본 도금강재의 흑화 부여에 따른 내식특성 상승변화를 확인-평가하였다. 즉, 여기서는 이상의 종합적인 실험 연구결과를 통해 기존 흑색 코팅 강판이 가진 두께 및 공정시간에 관한 문제를 개선할 수 있는 응용 설계에 관한 기초적인 지침을 제시할 수 있었다.

그 연구 진행에 따른 내용 논문에 대한 구성-순서는 다음과 같다.

- 제1장에서는 본 논문의 연구 배경 및 내용을 서술하였다
- 제2장에서는 각종 표면처리 기술의 소개와 함께 본 연구에서 사용된 스팀 표면처리된 흑색 코팅막 형성의 기본적 이론을 정리하여 기술하였다.
- 제3장에서는 시험재의 선정과 분석 및 평가 등 실험 방법에 대해 기술하였다.
- 제4장에서는 스팀 표면처리된 Zn계 코팅막의 외관 및 명도 변화를 관찰하고, 이 중 적정 흑화된 것으로 선별한 시험편을 중심으로 재료 분석 평가를 수행하였다. 즉, 흑화 처리 전후 그 막에 대한 표면 및 단면의 모폴로지, 원소조성분포, 성분 상 및 결정구조와 같은 재료특성분석은 물론 각종 내식 특성 평가를 수행하였다. 또한 여기서는 Zn계 합금계 도금강재에 대한 흑화 형성 메커니즘 및 내식 메커니즘을 해석-제시하였다.
- 제5장에서는 이상의 실험 연구 결과를 요약정리하며 결론을 작성하였다.

본 연구의 전체적인 흐름도는 Fig. 1.1과 같다

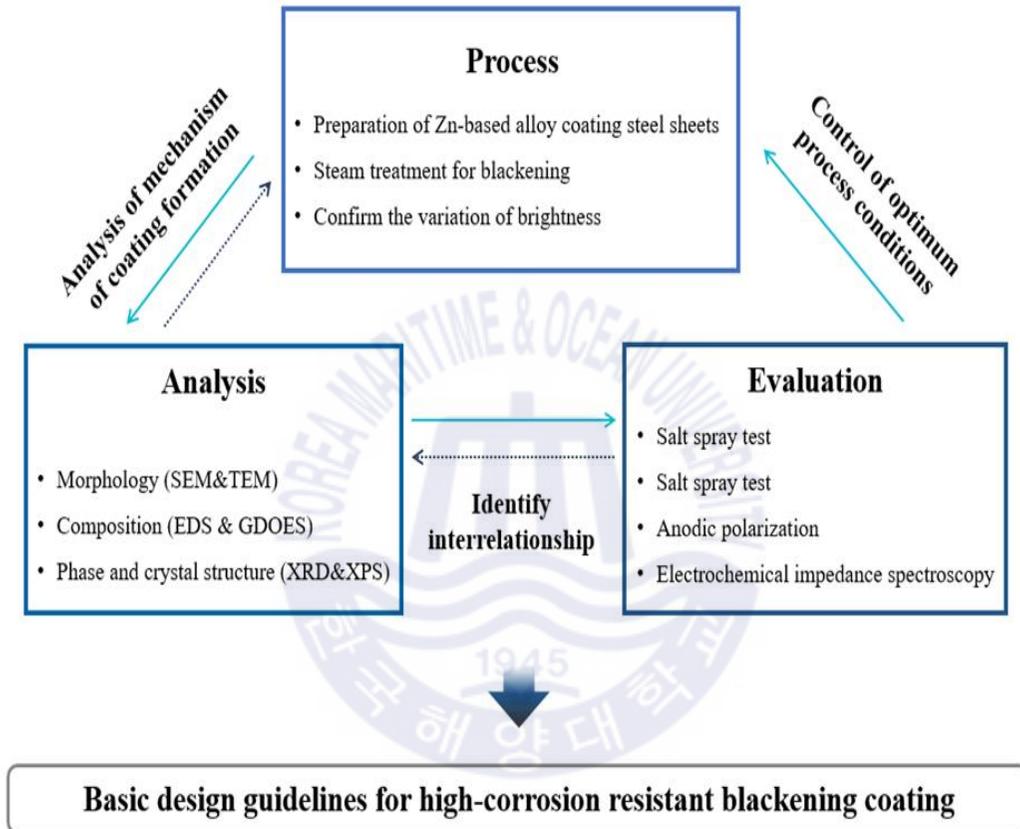


Fig. 1.1 Flow diagram of this study

제 2 장 이론적 배경

2.1 표면처리 프로세스의 종류

표면처리 프로세스는 첨단 정보전자 산업, 자동차, 항공 등의 정밀기계 산업 및 건축재, 포장재 등에 이르는 생활 산업에 이르기까지 많은 분야에 핵심적으로 적용되고 있는 기술 분야이다^[1]. 금속의 표면처리 기술은 크게 PVD, CVD와 같은 건식 공정(dry process)과 습식 공정(wet process)으로 분류되며, 금속표면처리는 부식을 방지하는 방식성, 색채 및 광택을 향상시키는 장식성, 경도 및 내열성 등을 향상시키는 기능 부여 등을 근본적인 목적으로 하고 있다^[17,18]. 또한 최근의 과학 및 산업 기술의 혁신적인 발전과 함께, 기존의 표면처리 기술의 한계를 뛰어넘는 새로운 성능을 갖는 표면처리에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 적용 분야 또한 디스플레이, 반도체, 자동차, 생체 적합 재료에 이르기까지 매우 다양하게 변화하고 있다^[19-21].

금속표면처리의 종류로는 도금, 양극산화, 화성처리, 도장, 라이닝, 코팅, 표면경화 등을 들 수 있다.

1) 도금(plating)

금속의 표면이나 비금속 표면에 다른 금속을 사용하여 피막을 만드는 처리이며, 처리방법으로는 전기도금, 화학도금, 용융도금, 진공도금, 침투도금, 이온도금 등이 있다.

(1) 전기 도금(electroplating)

전기에너지를 이용하여 금속 또는 비금속 소지에 다른 금속의 피막을 만들어 주는 방법이며, 용도로서는 장식품, 공업용품 등 용도가 가장 넓다.

(2) 화학 도금(chemical plating)

화학적 반응을 이용하여 금속 또는 비금속 표면에 다른 금속의 피막을 만들어 주는 방법이며, 용도로는 플라스틱 제품, 금속제품의 일부 부위에 다른 금속 특성을 부여하기 위해 사용된다.

(3) 용융 도금(dipping plating)

제품을 도금하고자 하는 금속 용융체에 담가서 용융금속의 피막을 형성시키는 방법이며, 아연 및 주석 도금 강재, 아연도 파이프 등에 이용된다.

(4) 진공증착 도금(evaporation deposition)

금속 또는 비금속 재료 표면에 다른 금속을 진공 환경 내에서 증발시켜 금속 피막을 만드는 방법으로써, 각종 플라스틱 장식품, 장신구, 렌즈 등에 사용된다.

(5) 확산 침투도금(diffusion coating)

금속에 다른 금속을 확산침투 시켜서 합금의 피막을 만들어 주는 방법이며, 내부식 및 내열 등의 목적에 사용된다.

(6) 이온 도금(ion plating)

글로우 방전을 통해 금속이나 가스를 (+)로 이온화시키고, (-)로 가속하여 음극소지에 피막을 만드는 방법으로, 내열, 내마모성 피막생성, 금색 코팅 등에 사용된다.

(7) 음극 스퍼터링(cathode sputtering)

진공 내 플라즈마 중에서 Ar+이온과 같은 불활성 기체의 양이온 입자로 음극물질을 때림으로써, 물리적인 힘에 의해 튕겨져 나온 음극물질이 진공 내의 피도금 물체에 피막을 형성시키는 원리를 이용하는 것으로, 전자, 자동차부품 등 금속 및 비금속 위에 금속피막을 만드는데 사용된다.

(8) 금속 용사(thermal spraying)

금속 표면에 다른 용융금속을 분무하여 피막을 만드는 방법이며, 유류 탱크 및 탱크의 내부, 마모된 부분의 보수 등에 사용된다.

2) 화학 처리(chemical conversion treatment)

금속 표면에 화학 변화를 일으켜, 일종의 화학피막을 만들어 주는 화학적인 처리를 말하며, 처리방법으로는 인산염 피막처리, 크로메이트 처리, 착색 등을 들 수 있다. 방식 및 도장 하지용 피막, 금속 착색 등에 이용된다.

(1) 인산염 피막

도료의 하지, 내마모, 소성 변형 가공의 윤활, 전기 절연 등의 목적으로 사용되며, 목적에 적합한 각종 금속의 인산염 용액을 사용한다.

(2) 크로메이트 처리(chromate treatment)

아연 도금의 단점을 보완하기 위해, 아연 도금이나 카드뮴 도금을 한 철을 크로메이트액(크롬산과 황산의 혼액)에 침지시키고, 6가 크롬과 3가 크롬 사이의 얇은 막을 만드는 조작을 말한다. 금속 표면에 크롬 특유의 독특한 광택을 부여할 수 있으며, 내식성 또한 증가한다.

(3) 양극 산화 피막(anodizing)

금속을 양극으로 하여 전해질 수용액의 전기 분해를 함으로써 금속 표면에 내식성 산화 피막이 생성되는 것으로서, 알루미늄의 방식에 널리 사용되고 있다.

3) 도장(painting)

부식을 방지하는 동시에 미관을 주기 위한 목적으로 금속의 표면에 도료를 칠하는 방법을 말한다. 각종 철물의 기계 구조 및 건축물 등에 이용된다.

4) 라이닝(lining)

어떤 물건의 안이나 밖을 다른 피복 재료로 덧바르거나 붙이는 방식으로 표면을 보호하는 방법이다. 피복 재료로써 폴리에틸렌, 폴리아마이드, 염화비닐수지, 염화비닐리덴수지, 에폭시수지, 플루오로수지, 페놀수지 등의 유기질재가 많이 사용되며, 일반적으로 방식성, 내충격성, 내마모성 등의 목적으로 이용된다.

5) 표면 경화(case hardening)

탄소나, 질소 등을 금속 표면 내부로 침투시켜서 표면을 경화시키는 등의 물리적 성질을 향상시키는 방법을 말한다. 이 처리방법은 주로 금속 열처리 분야에서 취급하고 있으며, 기어 등의 내마모성과 경도를 요하는 부속품 등에 이용되고 있다.

6) 코팅(coating)

금속 표면에 합성수지 또는 법랑(enamel), 세라믹 같은 투명 수지 피막 또는 유리질 피막을 만드는 방법이다. 도금 시 저전류밀도에서는 결정의 성장 속도가 커서 거친 도금이 되고, 적당한 전류밀도에서는 미세한 결정의 미려한 도금이 된다. 고전류밀도에서는 음극 부근의 이온농도 저하로 결정성장이 비교적 농도가 큰 부분에서만 일어나, 수지상 결정이 생기며, 과고전류밀도에서는 구멍이 많은 스폰지상 도금, 심하면, 분말상 도금이 된다.

2.2 내식성 표면처리

2.2.1 금속의 부식 및 내식성 표면처리

‘녹’은 금속의 부식생성물(corrosion products)으로써 우리의 일상생활에서 흔하게 볼 수 있다. 대표적으로 철의 경우, 대기나 물 등의 부식 환경에 의해 쉽게 부식되어 녹이 발생하는 것을 흔히 볼 수 있다^[22]. 일반적으로 부식에서 금속을 보호하기 위해서는 부식성의 환경에서 금속을 격리(피복)하는 것이 간단하고, 일반적인 방법이다. 자동차의 도장, 수도관의 도금 등이 그 예이고 오래전부터 사용된 방식 방법이다. 일반적으로 금속을 격리하기 위한 방법으로 습식법인 용융도금과 같은 방법이 사용되고 있으며, 최근에는 플라즈마나 이온 및 레이저를 이용한 박막 형성기술 즉, 건식 프로세스(dry process)가 재료의 내식성을 보호·개선하기 위한 새로운 표면 처리법 또한 연구되고 있다^[23-25].

녹(rust)은 금속이 부식하는 것이고, 부식(corrosion)은 결정격자의 금속이온이 수용액 중에 수화이온으로 이동하는 것에 의해 발생한다. 예를 들어 전해질 용액에 2개의 전도체 금속(전극)을 연결하여 침지 시키면, 하나의 전극에는 화학적인 산화반응(anode reaction)이 일어나고, 다른 전극에는 환원반응(cathode reaction)이 일어난다. 여기서 산화반응이 일어나는 전극을 양극(anode), 환원반응이 일어나는 전극을 음극(cathode)이라고 하며 전기화학적으로 구별한다. 여기서 금속의 부식은 양극에서 발생한다. 즉, 양극반응에서 발생한 금속의 부식생성물이 녹이 되는 것이다. 한 개의 금속을 전해질 용액에 침적한다고

해도 부식은 동일하게 일어난다^[26].

일반적으로 금속의 표면에는 많은 불순물이나 결함이 존재하고 있다. 이 불순물이나 격자결함이 존재하는 불균질부와 이외의 다른 균질부 사이에 양극과 음극의 국부전지가 형성된다. 이때 이 같은 경우의 금속 표면이 건조하게 있을 때는 국부전류가 흐르지 않고 부식반응이 진행되지 않지만, 표면이 젖어서 양극과 음극 사이에 전류가 흐르는 조건을 만족한다면 이에 동반하는 화학반응에 의해 금속은 부식된다. 예를 들어 염산(HCl)이나 황산(H₂SO₄)과 같은 산성의 수용액에 철(Fe)을 침적시키면, Fig. 2.1과 같이 철은 수소가스(H₂)를 발생시키고 철 이온(Fe²⁺)으로 용출해서 결국 손실된다.



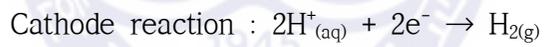
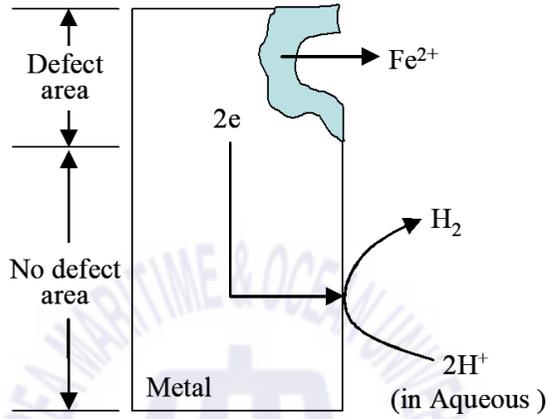


Fig. 2.1 Electrochemical corrosion reaction of iron in acid solution

이 현상은 다음과 같은 두 가지 반응으로서 진행된다^[27].



여기서 (2.1)식과 같이 금속 내에 전자를 내놓는 반응이 양극반응(산화반응)이고, (2.2)식과 같이 전자를 소비하는 반응이 음극반응(환원반응)이다.

여기서 양극반응에 의해 용출한 Fe^{2+} 는 용액의 pH에 따라 적정량으로 수화 이온 $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ 로서 용액 내에 존재하며, 물과 함께 반응하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 또는 Fe_2O_3 등과 같은 녹(rust)으로 변화한다. 이 때, 물질의 표면에서 산소(O)와 혼합하는 과정을 산화(oxidation)라고 하고, 반대로 산화물에서 금속으로 돌아가는 과정을 환원(reduction)이라고 한다.



그러나 더욱 일반적으로는 다음 식에서 나타나는 바와 같이 산소(O) 이외에 비금속원소와의 결합이나 H의 이탈도 ‘산화’의 범위에 포함시키고 있다.



이것은 일반적으로 설명하면 그 원소의 원자가(valence) 증가를 의미한다. 여기서 산화된 원소가 이온결합 하는 경우를 보면 원자가의 증가라는 것은 그 원소의 원자에서 빼앗기는 전자의 수가 증가되는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 여기서 산화는 원자에서 전자를 빼앗기는 과정이라고도 볼 수 있다. 또한 여기서 환원은 그 반대의 과정이라고 할 수 있다.

일반적으로 금속 표면에 흡착한 산소분자의 피복율이 높아지게 되면 그 금속 원자와 산소 원자 사이에 명확한 결합으로 금속의 산화가 생성된다. 이러한 표면 산화에 관한 반응 기구는 우선, 제 1 원자층의 산화가 끝나면 거의 흡착한 산소가 금속 안의 자유전자(free electron)를 양자역학적 터널링(tunneling) 효과에 의해서 받아들여 산소는 음이온이 되고, 이 음이온에 의한 강한 국부 전기장에 의해 금속 양이온이 금속 안에서 표면으로 빠져나와 산소 원자와 결합한다. 즉, 산화층이 생성된다. 이와 같은 반응이 연속적으로 발생하여 산화층이 점차 두꺼워지게 되면 그 이후에는 산화를 방해하는 작용을 할 때가 있는데, 이와 같은 경우의 산화물을 보호적(protective)이라고 표현한다. 또한 산화에 의해 금속표면에 생긴 산화물 층은 스케일(scale)이라고 하나 일반적으로 약 3,000 Å 이하 두께의 산화물 층은 산화막(oxide film)이라고 한다^[26].

금속의 산화 현상은 산화로 생긴 산화물의 성질에 따라 상당히 달라진다. 산화물이 금속에 밀착하지 않고 이탈할 때나 금속에 생성된 산화물로 인해 용적이 감소할 때에는 그 산화물이 금속 표면을 완전히 덮을 수가 없으므로 그 금속 표면은 계속하여 산화가 진행하게 된다.

금속에 산화물이 형성될 때의 용적변화는 다음과 같은 식으로 결정된다.

$$\text{용적비} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{m}{d}} = \frac{Md}{mD} \quad (2.7)$$

M : 산화물의 분자량

D : 산화물의 밀도

m : 금속의 원자량 (산화물 1분자 중에 2개 이상의 금속원자를 품을 때의 합)

d : 금속의 밀도

Table 2.1은 금속이 산화할 때의 용적비이다. 이 값이 1보다 작을 때는 산화물 층이 다공질 상태로 되어 금속 표면을 완전히 덮을 수는 없다. 이처럼 산화막이 보호적이 아닐 때 산화막의 성장 속도는 금속 표면에서의 산화반응속도에 따라 결정된다. 따라서 일정온도에서는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dx}{dt} = A \quad \therefore \chi = A \cdot t \quad (2.8)$$

χ : 산화막의 두께, t : 시간, A : 상수

결국, 산화는 시간에 대하여 직선적 관계가 된다. 이것을 산화의 직선법칙이라고 한다. Fig. 2.2에서는 이러한 형태로 산화가 진행되는 마그네슘(Mg)의 산화 시간에 따른 중량변화 그래프를 예로써 나타내었다.

Table 2.1 Oxide-Metal volume ratio of metals

Metal	Oxide	Volume ratio	Metal	Oxide	Volume ratio
Mg	MgO	0.85	Mn	Mn ₂ O ₃	1.75
Al	Al ₂ O ₃	1.38	Fe	Fe ₃ O ₄	2.10
Zn	ZnO	1.41	Fe	Fe ₂ O ₃	2.16
Ni	NiO	1.64	Mo	MoO ₃	3.01
Cu	Cu ₂ O	1.71	W	WO ₂	3.50

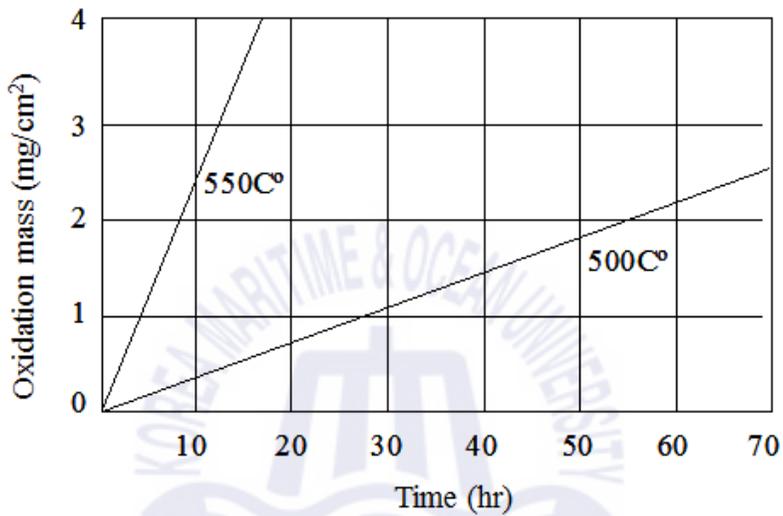


Fig. 2.2 Oxidation mass change of Mg elapsed time under different temperatures under atmosphere

다음에 산화막이 보호적인 경우에는 산소(O)와 금속의 원자가 이 산화물 층을 확산하지 않으면 서로 접촉할 수 없다. 이때의 반응은 Fig. 2.3에 나타낸 바와 같이 금속 원자는 산화물과 금속의 계면에서 전자를 잃어 이온화되고 산화물 층을 통하여 표면으로 확산한다. 한편, 이온화로 유리된 전자는 산화물 층을 통하여 표면에 이르고 여기에서 산소 원자의 이온화를 돕는다. 이 산소 이온은 산화물 층의 표면 근방에서 확산-도달한 금속이온과 결합하여 산화물을 형성한다.

이때의 산화막 성장 속도는 산화물 층 내의 금속 또는 산소 이온의 확산속도에 의하여 지배된다^[28]. 이온의 확산은 층 내의 이온농도구배에 비례한다. 평형상태에서는 산화막 양측의 계면에서 이온의 농도 차는 일정하다. 여기서 산화막 내의 이온농도 변화를 직선적으로 생각하면 Fig. 2.4에 나타낸 바와 같이 층 내의 이온 농도구배는 계면에서의 이온농도 차를 막의 두께로 나눈 것이 된다.



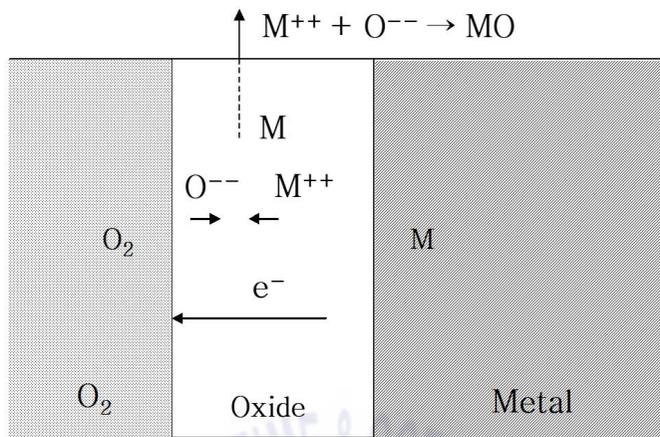


Fig. 2.3 Process of oxide film formation of metal

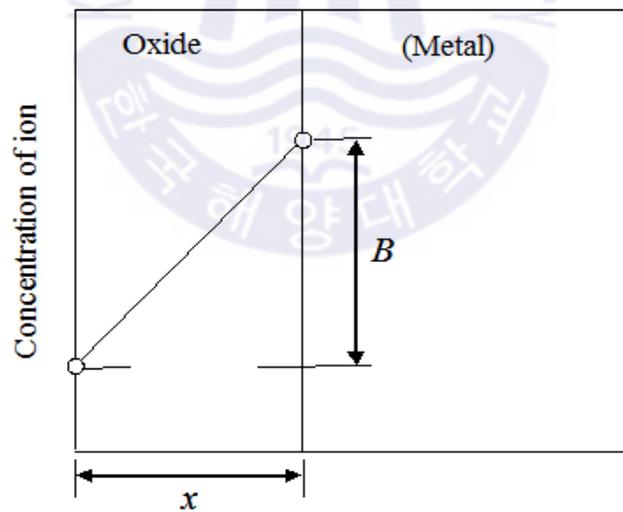


Fig. 2.4 Concentration of metal ions in the oxide film

즉, 산화는 시간의 평방근에 비례하는 관계가 된다. 이것을 산화의 포물선 법칙이라 부른다. 대개의 금속은 고온에서 이러한 형태의 산화를 한다. Fig. 2.5는 구리 (Cu)의 산화의 시간에 따른 중량 변화를 나타낸 것이다.

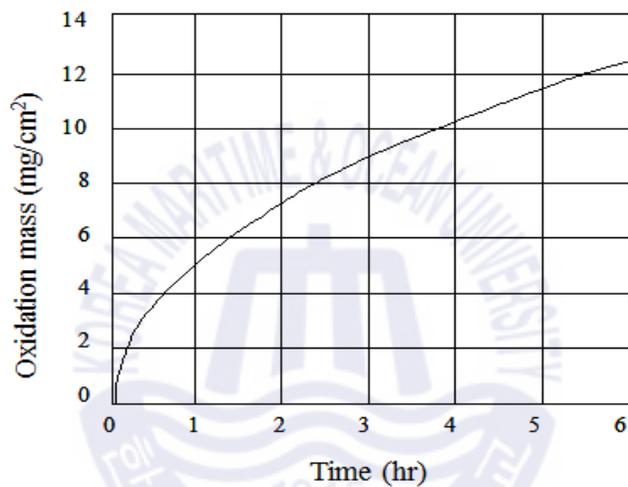


Fig. 2.5 Oxidation mass change of Cu elapsed time under atmosphere

여기서, 막의 변화율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{x} \quad \therefore \chi^2 = 2Bt$$

$$\chi^2 = Ct \tag{2.9}$$

χ : 산화막의 두께, t : 시간, B, C : 상수

산화증가량으로 나타내면,

$$W^2 = C \cdot t \tag{2.10}$$

그러나 이러한 형태의 산화에 속하는 경우라도 계면의 반응속도가 확산속도보다 늦을 때 또는 산화물이 취약하여 산화물 형성 때의 체적변화로 생기는 응력에 견디지 못하고 위의 식 (2.9), (2.10)의 상수 C 및 C' 는 온도에 따라 변화한다. 그 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$C = D \cdot e^{-Q/RT} \tag{2.11}$$

Q : 활성화에너지, R : 기체정수, T : 절대온도, D : 상수

이것은 상기한 변화가 확산으로 지배되고 있다는 것을 생각하면 이 식으로 나타내는 것이 타당하다고 할 수 있다.

순금속에 다른 원소를 첨가하면 산화의 양상이 달라진다. 일반적으로 보다 높은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 빨라지고 보다 낮은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 늦어진다. 따라서 적당한 원소를 가함으로써 내산화성을 증가할 수 있다. 반면, 특별한 경우로서 산화하기 쉬운 원소를 모체금속 중에 분산시킨 합금에서는 표면에 스케일을 형성하기보다는 금속 내부에서 산화가 진행되는 편이 빠르다. 이것을 내부 산화(internal oxidation)라고 한다. 내부 산화를 잘 이용하면 미세한 산화물을 금속 내에 분산시킨 상태로 만들 수 있고 표면경화나 금속재료의 강도 증가에 이용할 수가 있다.

2.2.2 내식성 표면처리의 분류

대부분의 금속피복은 어느 정도 다공성이다. 또한 피복은 수송 및 사용 과정에서 손상을 입게 된다. 기공(porosity) 또는 스크래치(scratch)에서 발생하는 소지 금속-피복금속 사이의 갈바닉 작용(galvanic action)은 피복 결정에 있어서 대단히 중요하다.

부식 문제의 관점에서 금속피복은 Fig. 2.6에 나타낸 바와 같이 2가지 형태, 즉 양극피복(anodic or sacrificial coating)과 음극피복(cathodic or noble coating)으로 나누어진다^[29-31].

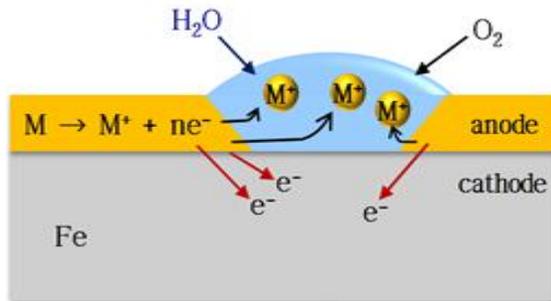
(1) 양극피복 (anodic or sacrificial coating)

Fig.2.6 (a)와 같이 소지금속보다 낮은 전위를 갖는 양극피복을 한 경우에 그 피복에 결함이 생기게 되면, 양극피복에서는 전해액을 통한 갈바닉 전류(galvanic current)가 피복에서 소지 금속으로 흐른다. 즉, 이 경우에는 상대적으로 낮은 전위의 피복금속이 이온화하는 양극으로 작용하며 소지금속을 음극 보호하게 된다. 강 표면에 아연(Zn), 알루미늄(Al) 등에 의한 금속피복이 이에 해당한다. 이와 같은 관계의 금속으로 피복한 경우에는 피복층의 결함으로 소지금속이 노출된다고 하더라도 전기적으로 접촉된 피복금속에 의해 적당한 전류를 공급받으므로 우리가 궁극적으로 보호하고자 하는 소지금속의 부식은 발생하지 않는다. 따라서 양극 피복에 있어서 다공성의 정도는 중요한 문제가 되지 못한다. 피복이 두꺼울수록 음극방식(cathodic protection)은 더 오래 지속된다.

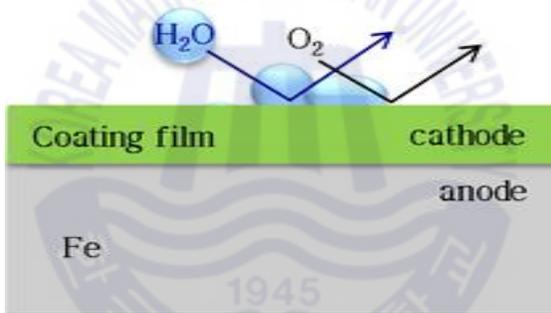
(2) 음극피복 (cathodic or noble coating)

Fig. 2.6 (b)와 같은 음극피복에서는 피복금속이 소지금속에 비해서 더 귀전위를 가지고 있다. 따라서 기공(porosity)이나 스크래치(scratch)가 생기면 피복금속에 의해 발생된 갈바닉 전류가 소지금속의 부식을 오히려 촉진하게 되며 결국은 피복의 밑을 파고 들어가게 된다. 강 표면에 피복시킨 니켈(Ni), 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb), 크롬(Cr) 등은 음극피복에 해당된다.

따라서 음극피복의 경우에는 양극피복과는 달리 피복이 완전히 연속적이고 기공이 최소한으로 적어야 하며 기공이 있어도 그 폭이 좁을수록 좋다.



(a) Sacrificial anode coating



(b) Barrier coating

Fig. 2.6 The types of anti-corrosion surface coating

2.3 흑색 도금강판

2.3.1 흑색 도금강판의 제조 및 기술 현황

흑색 도금 강판의 개발은 2012년 일본의 닛신제강사에 의해 개발되었으며, 현재 그에 관련한 3개의 특허가 공보 되어 있다. 공보 되어 있는 흑색 도금 강판의 특허 기술을 살펴보면, 흑색 코팅 강판의 제조는 Al 및 Mg을 포함하는 Zn계 합금 코팅 강판으로부터 이루어진다. 여기서, 흑색 외관을 유발하는 인자로는 Zn의 흑색 산화물이 제시되고 있으며, 초기 용융 Al, Mg을 함유하는 Zn 도금층을 갖는 코팅 강판으로부터 Zn_2Mg 상이 형성되고, 이로 인해 유발된 라멜라상으로 분포되는 흑색 Zn 산화물이 표면 도금층 내에 분포함으로써 흑색 외관을 갖는 코팅막이 얻어질 수 있다. 또한 용융 Al, Mg 함유 Zn계 도금 강판을 밀폐용기 속에서 고온의 스팀 분사를 통해 도금층을 산화시키면 표면의 명도는(L^* 값) 60 이하까지 저하될 수 있다^[32-34].

Table 2.2에 상술한 흑색 도금 강판 제조에 관한 3개의 특허기술 내용을 간략하게 나타내었고, 특허2와 특허3에 관련한 흑색 도금층의 대표도를 Fig. 2.7에서 확인할 수 있다. 특허 내용 및 대표도로부터 Mg 함량의 증가에 의해 삼원공정 조직의 분율이 증가하는 경우 증기가 깊게 침투하여 형성되는 산화층의 두께가 증가할 수 있음을 소개하고 있지만, 형성된 산화층은 균일하지 않으며, 각 성분의 분포 변화 또한 명확하지 않은 것을 볼 수 있다.

Table 2.2 Contents of 3 patented technologies for manufacturing black coating steel sheet

Category	Patent 1	Patent 2	Patent 3
Inventor	T. Nakano, M. Yamamoto and H. Taketsu	T. Nakano, M. Yamamoto and H. Taketsu	T. Nakano, M. Yamamoto and H. Taketsu
Base Material	Hot-dip galvanized steel sheet including Al and Mg $0.1 \text{ wt.}\% \leq \text{Al} \leq 22.0 \text{ wt.}\%$ $1.3 \text{ wt.}\% \leq \text{Mg} \leq 10.0 \text{ wt.}\%$	Hot-dip galvanized steel sheet including Al and Mg $0.1 \text{ wt.}\% \leq \text{Al} \leq 22.0 \text{ wt.}\%$ $0.1 \text{ wt.}\% \leq \text{Mg} \leq 1.5 \text{ wt.}\%$	Hot-dip galvanized steel sheet including Al and Mg $0.1 \text{ wt.}\% \leq \text{Al} \leq 22.0 \text{ wt.}\%$ $1.5 \text{ wt.}\% \leq \text{Mg} \leq 10.0 \text{ wt.}\%$
Process detail	Hot-steam was sprayed for 24 hours or more to form a thin black film on the coating layer, and the temperature of the steam treatment proceeded in the range of 50°C or more and 350°C or less	The hot-dip galvanized steel sheet is brought into contact with hot-steam in a sealed container. At this time, the oxygen concentration in the sealed container is 13% or less	The Zn-based coated steel sheet is heated before steam treatment. Zn_2Mg phases in the coating layer are changed to $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$, and thus, steam treatment time can be shortened
Main factor	Formation and fraction of Zn_2Mg secondary phase	Oxidation reaction of Al by primary Al phase	Al/Zn/ Zn_2Mg ratio change in the coating layer due to the difference in Mg content

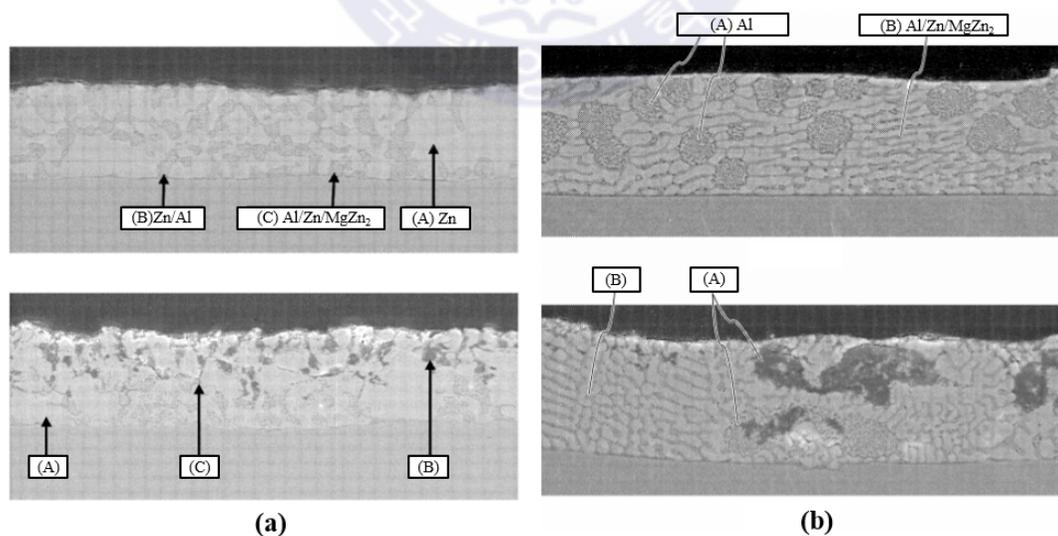


Fig. 2.7 Blackening phenomenon of Zn-based alloy coating by hot-steam

2.3.2 스팀 표면처리법

스팀 표면처리법은 압력 조건 하에서 포화 증기(saturated steam)를 사용하여 재료의 표면을 산화 처리하거나 고품질이 요구되는 우주·항공용 복합재료(glass, carbon, kevlar prepreg)를 이용하여 부품을 제조하는 경우에 주로 사용되고 있다. 이는 물의 비등점 이상의 온도에서 장치 내부의 재료를 가열함으로써 달성된다. 스팀 표면처리 된 재료는 강도, 내식성, 피로수명, 내마모성, 내충격성, 경량성, 전기절연성 등의 특성을 향상시킬 수 있다^[35].

스팀 표면처리 공정은 일반적으로 1.1 kg cm^{-2} 증기압과 $121 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 조건 하에서 부하의 부피에 따라 15~20분간 가열함으로써 이루어진다. 또한, 장치 내부의 압력은 가스 법칙에 따라 증가시킬 수 있다. 물의 비점은 주변 환경 압력에 따라 달라진다. (예를 들어, 물은 해수면 (고압)에서 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 끓지만 고도 1,905 m (저압)에서는 $93.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 끓는다.) 따라서 밀폐된 장치에서 압력을 올리면 물이 끓는 온도도 증가하게 된다. 또한, 부피가 큰 재료를 처리하는 경우 내부로의 열전달이 느리고 가열 시간이 충분히 길어야 물체가 $121 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지될 수 있으며, 대량의 액체가 원하는 온도에 도달하는 것은 더욱 긴 시간을 필요로 하기 때문에 대량의 액체를 다루는 경우 연장된 시간이 필요하다^[35].

처리 장치는 일반적으로 압력 챔버, 뚜껑 및 전기 히터의 세 개의 메인 부분으로 구성되어 있으며, 다음과 같은 세부적인 구성을 갖는다.

- 1) 재료를 넣을 수 있는 큰 챔버 (수직 또는 수평).
- 2) 건메탈 또는 스테인리스 스틸로 구성된 지지대
- 3) 스팀 자켓 (물칸)
- 4) 스크류 클램프로 고정되고 석면 와셔로 밀폐되어 있는 뚜껑. 또한, 뚜껑에는 다음을 포함한다.
 - 공기 및 증기 배출을 위한 배출 탭
 - 압력계 (압력을 특정 수준으로 설정)
 - 안전밸브 (과잉 증기 제거)
 - 재킷에 부착된 전기 히터 (물을 가열하여 증기를 생성)

2.3.3 흑색 도금강판의 특성

현재의 특허기술을 통해 제작된 흑색 도금 강판은 충분한 흑색을 가지며 내식성 또한 양호한 것으로 밝혀졌다. 또, 수증기 처리 후의 각 도금 강판에 대한 굽힘 가공 시험에서도 박리 현상은 나타나지 않았다. 따라서 스팀 표면처리를 통해 제작하는 흑색 도금 강판은, 양호한 흑색도를 가지고, 내식성 및 가공 후의 흑색 외관의 유지성이 뛰어난 것으로 보고되어 있다^[32-34].

그럼에도 불구하고, 현재 개발된 흑화 코팅 기술은 몇 가지 중대한 결함을 갖는 것으로 보고되고 있다. 특히, 흑화 코팅층의 두께가 1 μm 이하로 매우 얇기 때문에 표면에 가해지는 작은 외력에도 쉽게 손상되고 파괴될 수 있으며, 따라서 쉽게 내부의 금속이 노출되고 외관의 장식성을 잃을 뿐만 아니라 내식성, 내구성과 같은 재료적 특성의 저하 또한 유발하게 된다. 더욱이 공정시간을 늘리더라도 도금층의 두께가 증가하면 도금층의 밀착성은 저하되어 버리기 때문에, 충분한 밀착성을 갖는 두꺼운 흑색 피막을 형성할 수 없다는 문제점 또한 보고되어 있다. 따라서 흑색 도금강판의 상용화를 위해서는 단시간에 두꺼운 코팅층을 형성할 수 있으면서도 도금층의 재료적 특성을 유지할 수 있는 새로운 공정의 개발이 요구되고 있다.

제 3 장 실험 방법

3.1 실험 장치 및 막 시험편의 제작 방법

3.1.1 실험 장치 및 원리

본 연구 실험에서는 스팀(steam) 표면처리법을 이용하여 약 20 μm 두께의 다양한 Zn계 합금 도금 강재에 대해 흑화 부여를 실시했다. 여기서 흑화 부여를 위해 적용된 실험 조건은 충분한 예비 실험을 통해 설정하였다. 여기서는 각종 도금 강재에 대한 흑화 코팅막의 형성 거동 관찰을 통해서 단시간에 형성 가능한 고성능 흑화 코팅막 제작에 적합한 프로세스 조건을 제시하고자 하였다.

Fig. 3.1은 본 연구의 흑화용 스팀 표면처리를 위해 사용된 가압 항온 항습 장치의 개략도를 나타낸다. 이 장치는 흑화 처리할 도금재를 넣을 수 있는 큰 스팀 챔버(Chamber)와 스팀 재킷(jacket), 공기 및 증기 배출을 위한 배출 탭(tap), 압력계 안전밸브 및 스크루 클램프(screw clamp)로 고정된 덮개 등으로 구성되어 있다. 여기서 대부분의 구성재는 스테인리스 강(STS304)으로 되어 있다.

본 연구에서 사용된 스팀 표면처리 방법을 통한 흑화 공정의 원리는 다음과 같이 예상하며 실시하였다. 즉, 이 장치 내에 수증기를 넣고 압력을 가하면 코팅 강재 최상부에 존재하는 Zn, Al, 및 Mg 원소가 산소 결핍형의 결합 구조를 갖는 산화물 또는 수산화물을 형성하게 된다. 특히 이들 중 표면에 형성된 Zn계 산화물(ZnO_{1-n})은 검은 색조를 띠므로써 그 도금층이 흑색화 될 것으로 예상되었다^[36].

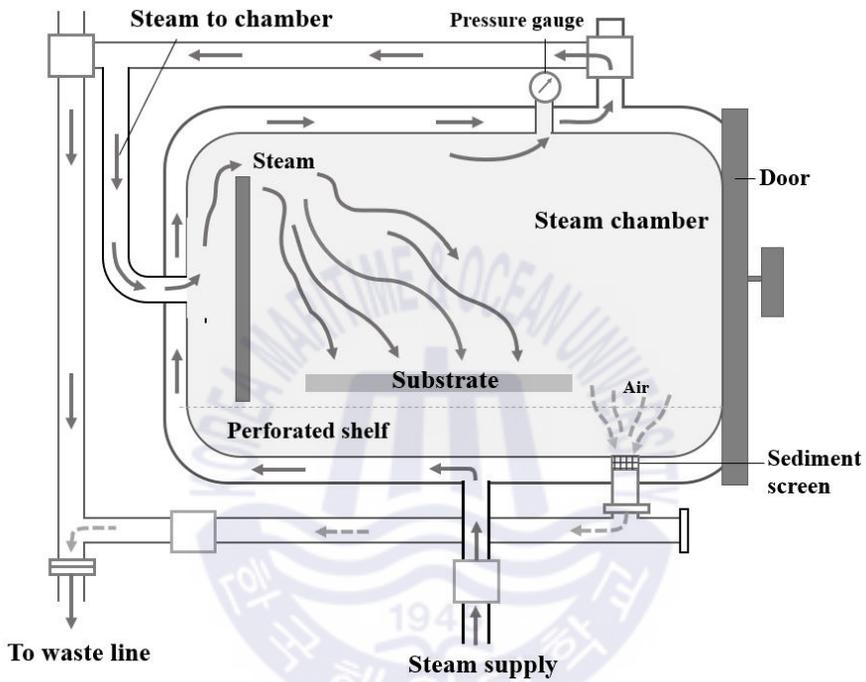


Fig. 3.1 schematic diagram of hot-steam equipment used in this study

3.1.2 막 시험편의 제작

본 실험에서는 흑색 막의 제작을 위해 다양한 Zn계 표면처리 강판이 사용되었다. 그 종류와 화학적 조성을 **Table 3.1**에 나타냈다. 여기서는 일반적으로 상용되고 있는 용융아연도금 강재(GI, galvanized steel) 및 갈바륨 강재(GL, galvalume steel)를 기반으로 Mg을 1 wt.% 이상 함유하는 도금 또는 증착 막을 제작하였다. 또한 여기서는 Mg을 10 wt.% 이상 함유할 수 없는 용융도금 프로세스 상의 한계 문제를 해결하기 위해 PVD(physical vapor deposition, 물리 증착)법을 활용하여 Mg을 그 이상 함유하는 Zn-Mg 및 Al-Mg 코팅막을 강재 상에 형성시켰다. 이와 함께 우수한 내식성을 나타내는 것으로 보고된 조성의 Zn-Mg-Al 도금 강재를 선정하여 흑색 막의 제작을 수행하였다^[37-41]. 여기서 선정한 각종 시험편은 $8 \times 4 \text{ cm}^2$ 크기로 가공하였다. 또한 이들 시험편은 흑화 처리에 앞서 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 탈지한 후, 아세톤 및 에탄올에서 각각 10분간 초음파 세척을 실시하였다. 그 후, 시험편 표면을 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 의 저항값을 갖는 초순수로 철저히 세척하였고, 대기 중에서 건조시켰다.

이렇게 전처리한 시험편은 스팀 표면처리법에 의해 흑화 처리되었고, 처리된 막의 외관 변화와 명도를 측정하여 흑화 유무를 판단하였다. **Table 3.2**는 도금 강재의 흑화 처리를 위해 사용된 스팀 표면처리법의 공정 조건을 보여준다.

Table 3.1 Type and Chemical composition of film specimens coated on steel plate

Specimen	Composition (wt.%)			
	Zn	Mg	Al	Si
GI	100	-	-	-
GL	43.4	-	55.0	1.6
Zn-Mg	70.0	30.0	-	-
Al-Mg	-	30.0	70.0	-
ZMA11	97.0	1.5	1.5	-
ZMA32	94.5	3.0	2.5	-
AZMS	1.0	1.0	89.0	9.0

Table 3.2 Steam process conditions for preparation of blackening film

Item	Unit	Conditions
Temperature in chamber	1945 °C	150
Pressure in chamber	kgf/cm ²	1.1
Humidity in chamber	%	95
steam treatment time	h	1

3.2 각종 도금 강재 상 스템 표면처리된 막의 재료 분석

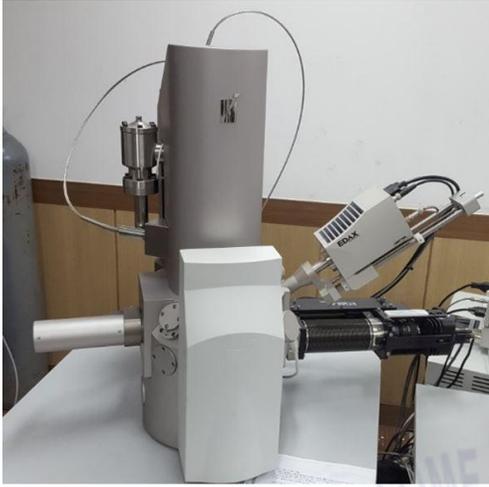
3.2.1 막의 외관-명도 분석

명도는 색상 간의 명암 정도와 색채의 밝기를 비교할 수 있는 척도를 가리킨다. 백색을 가할수록 명도는 높아지며 흑색을 가할수록 명도는 낮아진다. 명도의 기준 척도로는 무채색 스케일(gray scale)을 사용하며, 흰색에서 흑색까지의 무채색의 밝음을 11단계로 등분하여 흰색을 10, 흑색을 0으로 하여 표현한다. 따라서 도금 강재의 흑화 특성의 평가는 분광형 색차계를 사용한 명도 값의 측정을 통해 평가된다.

명도를 표현하기 위한 방법 중 하나로서 Lab 표색계를 들 수 있다. 1976년 CIE가 자신들의 이전모형을 기반으로 발표한 체계 중 하나로서 L(명도, Luminosity), a와 b(각각 빨강/초록, 노랑/파랑의 보색축)라는 값으로 색상을 정의하며 CIE L^*a^*b 모형이라 불린다. 이 색상모형은 가시파장 스펙트럼의 모든 색상을 표현할 수 있으며, 출력기기에 구애받지 않는 특성을 갖는다. 따라서 이 모형은 다른 색상 모형들 간의 색상 변환 시에 매우 효과적으로 사용할 수 있다.

3.2.2 막의 표면 및 단면 모폴로지 관찰

본 실험에서 제작한 흑색 막의 표면 모폴로지(morphology)는 전계방사형 주사전자 현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, MIRA 3, Tescan Czech)을 이용하여 관찰되었다. 또한 단면(cross section)의 모폴로지 구조는 집속이온빔(FIB, focused ion beam)에 의해 시험재를 가공한 후 FIB-SEM(Scios, FEI, USA)을 이용하여 관찰하였다. **Fig. 3.2**는 본 실험에서 사용한 FE-SEM 및 FIB-SEM 장비의 외관 사진을 각각 나타낸다. 또한 여기서는 이상의 현미경 관찰에서 명확하게 분별할 수 없는 단면의 미세한 입자 구조와 결정의 분포 등을 확인하기 위해 투과전자현미경(TEM, high resolution transmission electron microscope)에 의해 추가 분석을 수행하였다.



(a) FE-SEM



(b) FIB-SEM

Fig.3.2 Photographs of (a) FE-SEM and (b) dual beam FIB-SEM

3.2.3 막의 원소조성 분석

본 실험에서 제작한 막 표면에 의한 원소 조성 분포는 에너지 분산형 분광 분석법(EDS, energy dispersive X-ray spectroscopy)에 의해 분석하였다. 또한 여기서는 제작한 흑색 막의 표면으로부터 깊이 방향으로의 원소 분포를 확인하기 위하여 단면의 원소 매핑(cross-sectional elemental mapping) 및 GDOES (글로우 방전 원자방출 분광계, glow discharge optical emission spectrometer)가 사용되었다. GDOES 분석법은 진공 중 글로우 방전으로 발생된 아르곤이온(Ar^+)이 상당한 에너지로 시험편 표면의 원자와 충돌하며 방출된 들뜬 상태의 원자에서 발생한 빛을 분광기로 분석하는 방법이다. 이러한 분석법은 주로 표면처리 된 막에 대한 깊이 방향으로의 원소 조성 분포 분석에 매우 유용한 방법으로 보고되고 있다.

3.2.4 막의 성분 상 및 결정구조 분석

본 실험에서 흑화 처리된 막의 성분 상 및 결정구조 분석에는 XRD (high resolution X-ray diffraction, 고분해능 X선 회절 분석) 및 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, 선 광전자 분광법)방법이 활용되었다. XRD에 사용된 X선은 $\text{Cu K}\alpha$ 로 측정하였고 X선관(X-ray tube)의 전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA로 설정하였다. 또한 필터는 $\text{K}\beta$ 를 이용하였으며, 2θ 값의 범위는 $10 \sim 80^\circ$ 로 하였다. 또한 여기서 XPS는 $\text{Mg-K}\alpha$ 전리방사선 (1,254 eV)을 활용하여 15 kV와 20 mA의 전압 및 전류를 인가하여 측정되었다. 그리고 여기서는 XRD 결과로부터 막의 결정배향(crystal orientation) 및 격자정수(lattice constant)의 변화로 분석 확인하였다. Fig.3.3은 본 실험에서 사용된 XRD 분석 장비의 외관을 보여준다.



Fig. 3.3 Photograph of high resolution X-ray diffractometer

3.3 각종 도금 강재 상 스팀 표면처리된 막의 내식성 평가

3.3.1 막의 염수분무시험

본 시험에서는 재료의 부식촉진 성능평가 시험방법 중 도금 강재의 내식성을 비교적 단순하게 평가할 수 있는 염수분무 시험(SST, salt spray test)을 적용하였다. 여기서 염수분무 시험은 Table 3.3에 나타난 바와 같이 KS D 9502(도금의 내식성 시험방법)에 의거하여 VISION TEC사의 염수분무 시험기(VT-ST200)를 이용하여 실시하였다^[44]. 즉, 시험조의 내부 온도는 35 °C로 유지한 상태에서 5 wt.% NaCl 수용액을 분무하며 내식성 평가를 수행하였다. 또한 이 염수분무 부식시험 중에는 주기적으로 그 막의 외관 변화를 육안 관찰하며 사진 촬영하였다. Fig. 3.4는 시험편 막의 내식성 평가 시험을 위해 사용된 염수분무 시험장치의 형상을 나타낸다.

Table 3.3 Conditions of salt spray corrosion test

Item	Unit	Conditions
Salinity	w/v %	5.0
Temp. range in chamber	°C	35 ± 2
pH	-	6.5 ~ 7.5
Spray pressure	kgf/cm ²	0.8 ~ 1.0
Spray amount	ml/80cm ² /h	1.0 ~ 2.0



Fig. 3.4 Photograph of salt spray tester

3.3.2 막의 복합부식시험

복합부식 시험(CCT, Cyclic corrosion test)은 일정한 온도에서 진행되는 염수 분무 시험과는 달리 염수분무는 물론 온도 변화, 습윤 상태를 구현하여 제품의 실제 사용 환경과 유사한 조건을 구현할 수 있도록 개발된 내식성 평가 방법이다. 일반적으로 많이 사용되고 있는 염수분무 시험 방법은 일정한 온도 등의 가속 조건에서 재료의 부식 상태 및 진행 정도를 확인하기 때문에 제품이 실제 사용되는 다양한 환경에 대한 가속조건을 구현하기 어렵다는 단점이 있다.

한편, 복합 부식시험은 온·습도 변화 조건을 접목하여 부식시험을 가속화할 수 있도록 개발된 장비로써 사용 환경과 유사한 결과를 도출할 수 있어서 상대적으로 내식성 평가에 유효하다는 장점이 있다. 근래에는 자동차, 조선, 전기·전자 및 가전 등의 산업 분야에서도 내식성 검증용으로 널리 활용되고 있다. 따라서 본 실험에서는 이러한 실제 부식 환경을 반영한 부식 가속 시험인 복합 부식 시험을 진행하였다. 즉, 여기서는 Q-LAB 사의 Q-FOG CCT-1100 부식 시험기를 사용하여 기존 염수분무의 fog 단계에 추가로 건조(dry) 및 습윤(humid) 조건을 추가하여 싸이클(cycle)로 구성한 복합부식 시험을 진행하였다. 시험 규격은 ASTM G85에 의거하여 염수분무(fog) - 건조(dry) - 습윤(humid)을 한 사이클

(cycle)로 구성하여 시험을 수행하였다^[45]. Fig. 3.5에서는 본 연구에서 활용된 복합 부식 시험기의 형상을 보여준다. 또한 Table 3.4에서는 복합부식시험의 반복 단계 (cycle)에 따른 가속 환경 조건을 정리해 놓았다.



Fig. 3.5 Photograph of cyclic corrosion tester

Table 3.4 Conditions of cyclic corrosion test

Step	Process	Details
1	Salt spray	Temp.: 35 ± 2 °C Solution: 5 wt.% NaCl solution Spray time: 2 h
2	Drying	Temp.: 60 ± 2 °C Relative humidity: 25%RH Time: 4 h
3	Humid atmosphere	Temp.: 50 ± 2 °C Relative humidity: 95%RH Time: 2 h

3.3.3 막의 전기화학적 부식측정 평가

(1) 전기화학적 분극 측정

일반적으로 염수분무 시험이나 복합부식 시험은 경우에 따라 장기간의 시험을 필요로 하는 반면, 전기화학적 부식가속시험은 단시간에 측정이 가능하여 시험체에 대한 기초적인 부식 경향이나 상대 비교에 용이한 특징을 갖는다. 따라서 본 실험에서 제작한 막에 대해서는 전술한 염수분무 및 복합부식 시험과 함께 전기화학적 가속부식시험 중 하나인 양극분극(anodic polarization) 측정도 실시하였다.

여기서 전기화학적 분극 측정은 3전극체로 구성된 셀(cell)을 구성하고, 종합 부식시험시스템(Gamry instrument, USA)인 포텐시오스탯(potentiostat) 장치를 사용하였다. 본 시험 장치 시스템에 대한 모식도와 분극 측정 전경은 Fig. 3.6 및 Fig. 3.7에 각각 나타내었다. 본 시스템은 시험편인 작동전극(working electrode)과 백금 상대전극(counter electrode)을 각각 양극과 음극으로 하고, 기준 전극은 은-염화은전극(SSCE, silver-silver chloride electrode; Ag/AgCl)을 사용하였다. 여기서 양극 분극 측정 시험은 고순도의 아르곤(Ar) 가스로 30분 동안 탈기(deaeration) 처리한 3 wt.% NaCl 용액 중 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 면적을 노출시킨 시험편을 사용하였다. 또한 분극 측정 시 용액 온도는 약 $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. Table 3.5에서는 이상에서 기술한 바와 같은 전기화학적 분극 측정 조건을 나타낸다^[46].

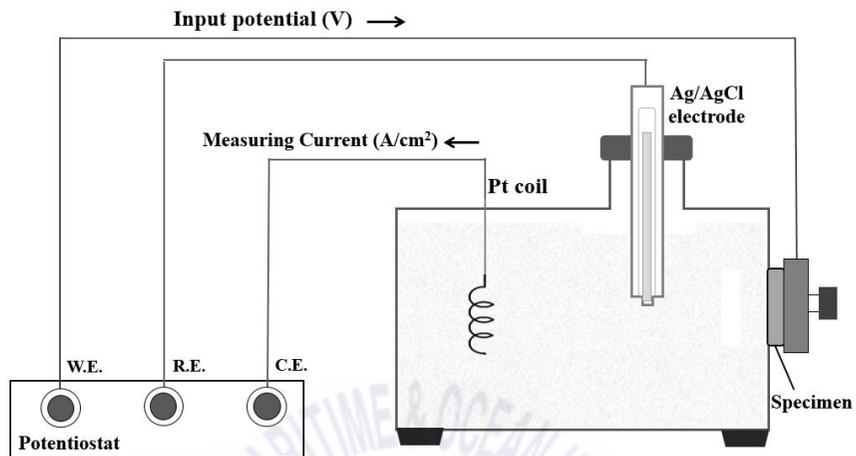


Fig. 3.6 Schematic diagram of anodic polarization test system



Fig. 3.7 Measuring views of electrochemical anodic polarization test

Table 3.5 Measurement conditions for electrochemical anodic polarization

Item	Unit	Conditions
Salinity	w/v %	3.0
Temp.	℃	RT
Reference electrode	-	Ag/AgCl
Counter electrode	-	Pt
Scan rate	mV/s	1
Potential range	V	-1.24 ~ -0.96

(2) 전기화학적 임피던스법

여기서는 전기화학적 임피던스법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)을 사용하여 막의 표면저항특성을 측정하여 내식성을 확인 평가해 보았다. 이것은 도장한 유기계나 무기계 도막은 물론 금속이나 세라믹 코팅막에 대한 전기화학적 표면 저항 거동을 분석하는 방법으로써 부식의 경향성을 판단하기 위해 활용될 수 있다. 또한 이것은 짧은 시간 동안 계면의 전하이동(charge transfer)에 의한 전기화학적 반응을 분석하여 코팅막의 내식성뿐만 아니라 부식 과정이나 부식 거동에 대한 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있어 그 적용 범위는 더욱 확대되고 있다.

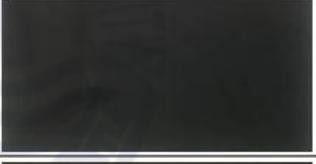
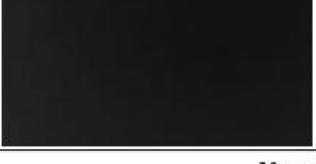
전기화학적 임피던스(EIS) 분석은 분극 측정과 동일한 포텐쇼스텝을 사용하여 상온의 3 wt.% NaCl 수용액 중 교류(AC) 전압을 인가하여 반응신호를 기록했다. 여기서는 작동 전극(working electrode)의 노출 면적을 1 cm²로 고정하였고, 상대 전극으로 백금 전극 그리고 기준 전극으로 은·염화은 전극(SSCE)을 사용하였다. 또한 이점은 OCP(open circuit potential, 자연전위)를 충분히 안정시킨 후 1MHz 주파수 범위까지 10 mV의 교류를 인가하여 EIS를 측정하였다. 그리고 여기서 제작한 흑색 막은 3 wt.% NaCl 수용액에 13일간 침지 시켜 시간 경과에 따른 임피던스 변화율도 측정하여 내식특성을 비교 평가하였다.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 도금 강재 종류별 스팀 표면처리 된 막의 외관 및 명도 분석 결과

4.1.1 각 종 도금 강재 상 처리된 막의 외관 - 명도

Fig. 4.1 및 Table 4.1은 스팀 표면처리법을 통해 흑화 처리한 Zn계 도금 및 코팅 강판의 외관 변화 관찰 및 그에 대한 명도 측정값을 각각 보여준다. 여기서 도금층 표면의 명도(L^* 값)는 제3의 실험방법에서 진술한 바와 같이 JIS K 5600에 준거한 분광반사 측정법으로 측정하였다^[32,47]. Fig. 4.1에서 볼 수 있듯이, Mg을 포함하지 않는 GI 강재 및 GL 강재는 스팀 표면처리 이후에도 외관의 큰 변화가 나타나지 않았다. 또한 Zn을 포함하지 않는 Al-Mg 합금 코팅막의 경우에는 흑변에 의해 약간의 명도 저하가 나타났다. 그러나 이점은 흑색보다는 회색의 외관을 띠는 것을 볼 수 있다. 반면, Mg과 Zn을 포함하는 코팅 강판은 스팀 표면처리 이후에 명도가 크게 저하되며 흑변하였다. 특히, Zn-Mg-Al계 코팅 강판은 가장 어두운 흑색 외관을 나타냈다. 즉, 이상의 결과에 의하면 Zn계 도금 및 코팅 강판으로부터의 흑색 막의 형성은 Mg의 유무에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 특히, Mg과 Zn이 공존하는 도금 또는 코팅 강판의 경우에는 막의 흑화가 더욱 용이하게 된다는 사실을 확인할 수 있었다^[42,43].

Specimen	Top surface-image	
	Before steam treatment	After steam treatment
(1) GI		
(2) GL		
(3) Al-Mg		
(4) Zn-Mg		
(5) ZMA11		
(6) ZMA32		

10 mm

Fig. 4.1 Surface observation images of Zn or Al alloy-coated steel specimens before and after blackening by steam treatment

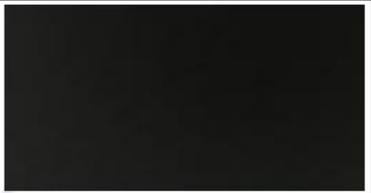
Table 4.1 Brightness(L*) change of Zn based coated steel specimens before and after blackening by steam treatment

Specimen	Brightness (L*)					
	(1) GI	(2) GL	(3) Al-Mg	(4) Zn-Mg	(5) ZMA11	(6) ZMA32
Before steam treatment	85.36	87.53	71.72	59.28	85.76	85.48
After steam treatment	70.46	66.30	44.71	24.30	31.92	27.25
ΔE	17.0	21.2	27.4	35.4	53.9	58.2

(※ ΔE : difference of brightness between before and after blackening)

4.1.2 Mg 포함 Zn계 합금 도금 강재 상 처리된 흑색 막의 외관-명도

본 절에서는 4.1.1 절에서 전술한 바와 같이 스팀 표면처리 후 가장 안정적인 흑색막을 보유하고 있는 것으로 확인된 Zn계 합금 중 ZMA32 도금(Mg원소 3 %) 및 Zn-Mg PVD 코팅(Mg원소 30 %) 강판을 대상으로 Mg원소 첨가에 따른 영향을 정리하였다. 또한 여기서는 Mg원소가 미량(1 %) 첨가된 Al 합금 도금인 AZMS 강판에 대해서도 비교 포함시켜 관찰하였다. Fig. 4.2에서는 이러한 시험편을 스팀 표면처리 한 공정 전후의 외관 관찰 결과를 나타낸다. 여기서 알 수 있듯이, Al 기반의 AZMS 도금 강판은 외관상에 거의 변화가 나타나지 않고 은백색의 금속광택을 유지했다. 반면, Zn계 도금인 ZMA 및 Zn-Mg 증착 강재들은 스팀 표면처리 이후에 모두 선명한 흑색 외관을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이들 중 Zn-Mg 증착 강재는 현재 일반적으로 생산은 물론 경제적인 측면에서 용이하지 않은 건식 프로세스 중 하나인 PVD(physical vapor Deposition)법에 의해 제작한 것으로써 여기서는 주로 제작 생산이 용이한 습식 ZMA32 도금 강재에 주목하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 ZMA32 강재를 중심으로 다른 시험편과 비교하여 흑색 막 형성에 관련된 실험 및 분석이 진행되었다.

Specimen	Top Surface – image	
	Before steam treatment	After steam treatment
(1) ZMA32		
(2) Zn-Mg		
(3) AZMS		

10 mm

Fig. 4.2 Surface observation images of Zn or Al alloy coated steel specimens including Mg content before and after blackening by steam treatment

4.2 Zn계 합금 도금 강재 상 처리된 흑색 막의 재료분석 결과

4.2.1 막의 표면 모폴로지 및 원소조성 분석

Fig. 4.3은 3개의 ZMA32, Zn-Mg 및 AZMS 합금 코팅 강재에 대한 스팀 표면 처리 전후의 표면 모폴로지 변화를 보여준다. 또한 그에 대한 원소 조성분포 변화를 Fig. 4.4에서 확인할 수 있다. Fig. 4.3의 SEM 표면 모폴로지 관찰 결과에 의하면, 각 코팅층의 표면 모폴로지는 스팀 표면처리 공정 전후에 현저한 차이를 나타내지 않았다. 그러나 Fig. 4.2의 외관 관찰 결과에서 뚜렷한 흑변으로 확인된 ZMA32 도금 및 Zn-Mg 증착 강재는 흑색화 처리 후에 그 표면이 약간 치밀해지며 연한 형태의 경향을 나타내고 있었다.

또한 이 때 Fig. 4.4의 EDS 원소조성 분석 결과에 의하면 각 시험편들은 스팀 표면처리 전후에 대조적인 경향의 변화가 나타났다. 즉, AZMS 강재에서는 전혀 변화가 나타나지 않았던 반면, Zn 기반의 ZMA32 및 Zn-Mg 코팅 강재 표면에서는 산소 비율의 증가가 명확하게 확인되었다. 또한 ZMA32 및 Zn-Mg 코팅 강재는 산소의 증가와 함께 표면 부근에 존재하는 Zn과 Mg 성분이 증가하는 경향을 나타냈다. 즉 이상의 결과에 의하면, 흑색 막의 형성은 스팀 표면처리 공정 중 수증기에 의한 Mg 및 Zn 성분의 산화 반응이 주요 인자라는 것을 확인할 수 있었다. 물론 여기서는 Zn과 Mg 성분 이외에도 Al 성분이 막 내에 소량 존재하는 경우에 막의 흑화 특성이 더욱 증가한다는 것을 알 수 있었다^[41,47,48].

한편, 본 실험과 유사한 성분과 유사 공정인 스팀 처리로 흑색화 도금 강판 가능 특허를 출원했던 자료에 의하면 Mg의 함량에 대한 영향은 서술하지 않고 있다. 여기서는 주로 스팀 표면처리 이후에 형성되는 초정 Al 상이 흑화 특성에 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다^[33]. 그러나 본 연구에서는 전술한 바와 같이 3.0 wt.%의 Mg을 포함하는 ZMA32가 ZMA11 강재보다 더욱 선명한 흑색 외관을 보임은 물론 Al 성분을 포함하지 않은 Zn-Mg 코팅 강재에서도 흑화 현상이 나타난다는 것이 확인되었다.

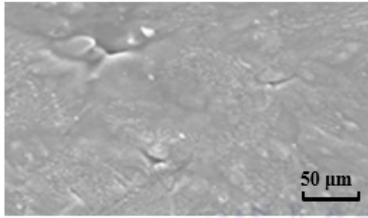
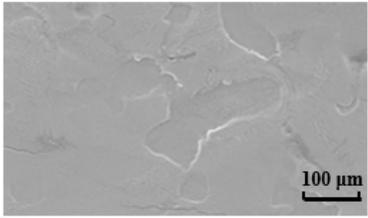
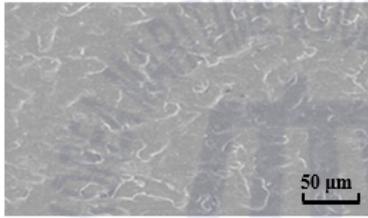
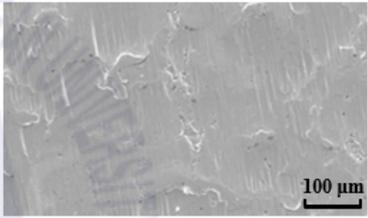
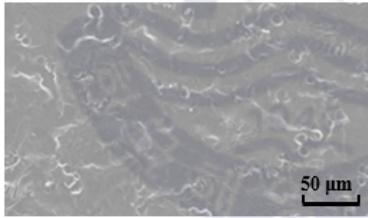
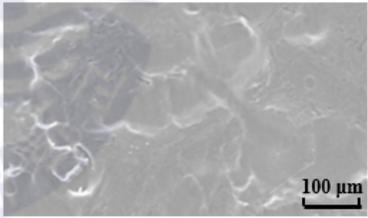
Specimen	Surface morphology	
	Before steam treatment	After steam treatment
(1) ZMA32		
(2) Zn-Mg		
(3) AZMS		

Fig. 4.3 FE-SEM observation of surface of Zn or Al alloy coated steel specimens including Mg content before and after blackening by steam treatment

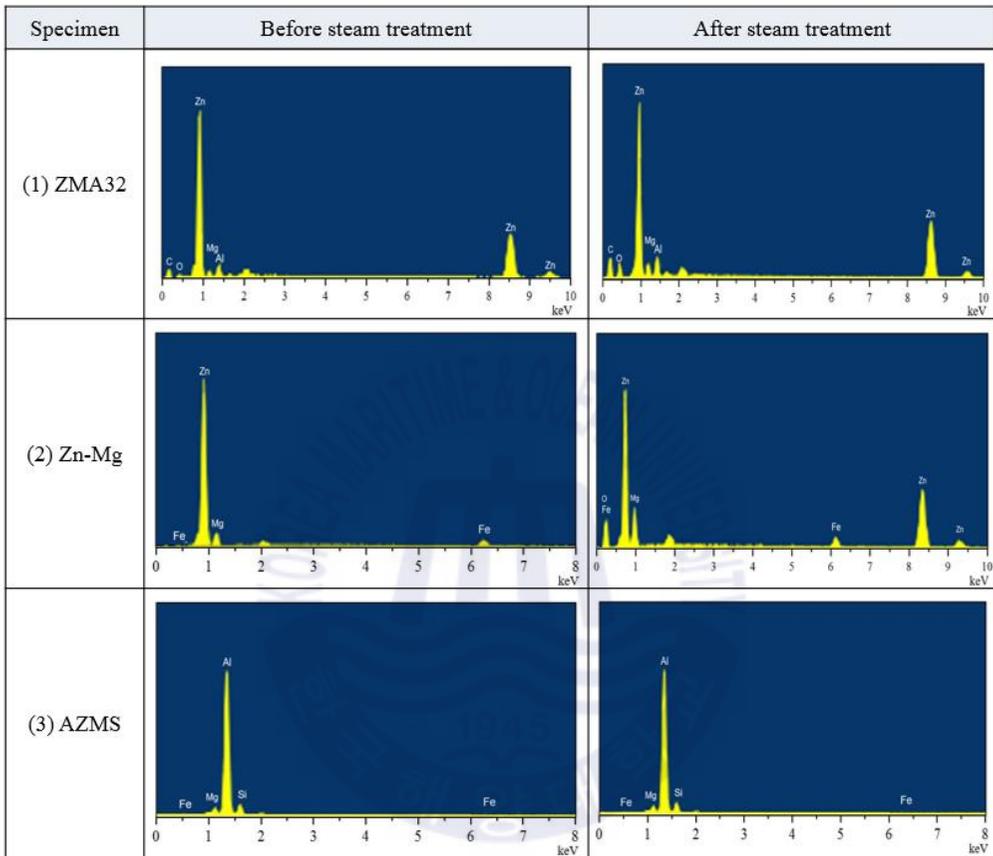


Fig. 4.4 EDS composition analysis result on the surface of Zn or Al alloy coated steel specimens including Mg content before and after blackening by steam treatment

4.2.2 막의 단면 모폴로지 및 원소조성 분석

여기서는 스팀 표면처리에 의해 흑화 된 ZMA32, Zn-Mg 및 AZMS 각각의 도금 및 증착 코팅된 강재의 단면에 대한 모폴로지와 원소 조성 분석 결과를 나타낸다. Fig. 4.5는 막 단면에 대한 FIB-SEM 관찰 결과를 보여준다. 이 모폴로지 관찰에서 알 수 있는 바와 같이, 여기서는 AZMS 강재를 제외한 시험편의 단면에서 흑화 처리 이후에 상당한 변화가 관찰되었다. 즉, 스팀 표면처리 전 ZMA32 강재의 단면에서 나타나는 주기적인 입계 구조는 처리 이후에 불명확해지며, 상부 최표면 부근에서 줄무늬 형태의 검은 영역들이 관찰되었다. 이러한 검은 영역은 Zn-Mg 강판에 대해서도 나타나고 있는 반면, AZMS 강재에서는 전혀 관찰되지 않는다. Fig.4.6에서는 ZMA32에 대한 단면 모폴로지 관찰 결과를 확대하여 상세히 나타냈다. 이 사진에 의하면, 상부 최표면에서 깊이 방향으로 약 5 μm 부근까지는 이러한 줄무늬 형태의 검은 영역이 분포되어 있다는 것을 명확하게 확인할 수 있었다. 이러한 검은 영역은 S.J. Kim 등에 의해 보고된 Zn-Mg 코팅층의 산화에서 나타나는 흑색화 현상과 관련된 것으로 사료된다^[49,50]. 따라서 막의 흑색화는 고온 환경 내의 Zn 및 Mg 성분과 수증기 간의 반응에 의해 형성된 산화물 층에 의해 유발된 것으로 생각할 수 있다.

Specimen	Cross section morphology			
	Before steam treatment		After steam treatment	
(1) ZMA32				
(2) Zn-Mg				
(3) AZMS				
Magnification scale		1 μ m	1 μ m	1 μ m

Fig. 4.5 FIB-SEM observation of cross section of Zn or Al alloy coated steel specimen including Mg content before and after blackening by steam treatment

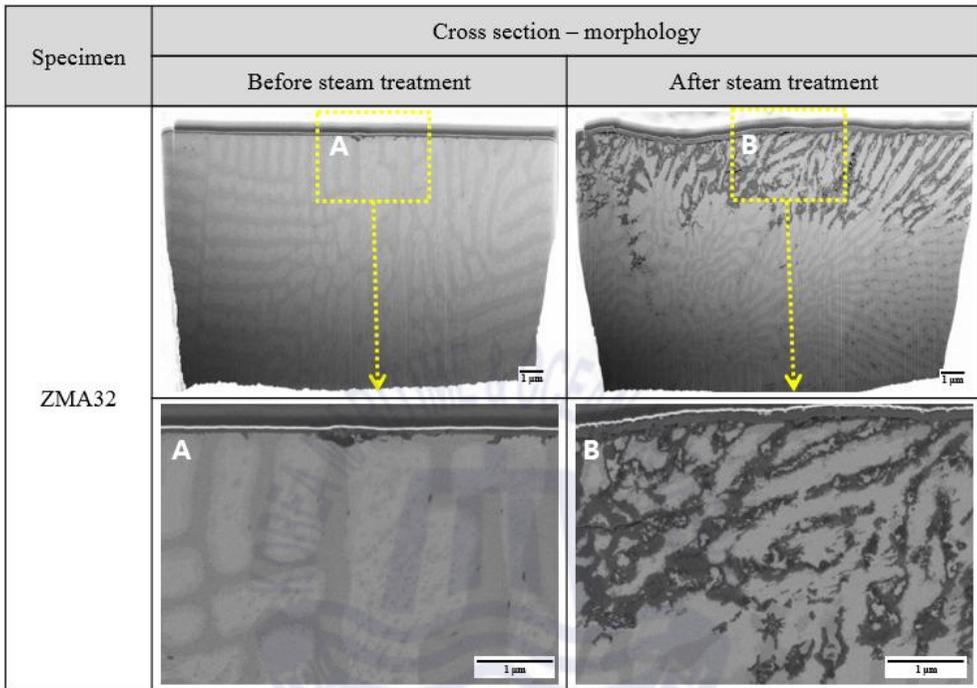


Fig. 4.6 FIB-SEM observation of cross section of ZMA32 plating steel specimen before and after blackening by steam treatment (Images below shows the magnification of the yellow square area)

Fig. 4.7은 스팀 표면처리 전후의 각 시험편의 단면에 대한 GDOES 조성 분석 결과를 나타낸다. 여기서 AZMS 강재에 대한 시험 결과는 흑화 처리 이후에도 시험편의 원소 조성이 거의 변화하지 않는다는 것을 보여준다. 한편, 이와는 대조적으로 다른 시험편의 단면 조성 분포는 스팀 표면처리 이후에 표면부의 산소(O) 성분이 상당량 증가하며 5 μm 깊이까지 분포하는 것으로 나타났다. 이와 함께 Zn과 Mg 성분은 상대적으로 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 따라서 여기서 흑색 막의 형성은 외부로부터 침투한 고온의 수증기(H_2O) 가스와 표면의 Zn 및 Mg 간의 산화 반응에 의해 유발된다는 것을 알 수 있었다. 즉, 여기서는 형성된 산화물 형태의 원소 조성이 어떻게 분포하는가에 따라 막의 외관 및 명도가 변화하는 것으로 판단할 수 있었다.



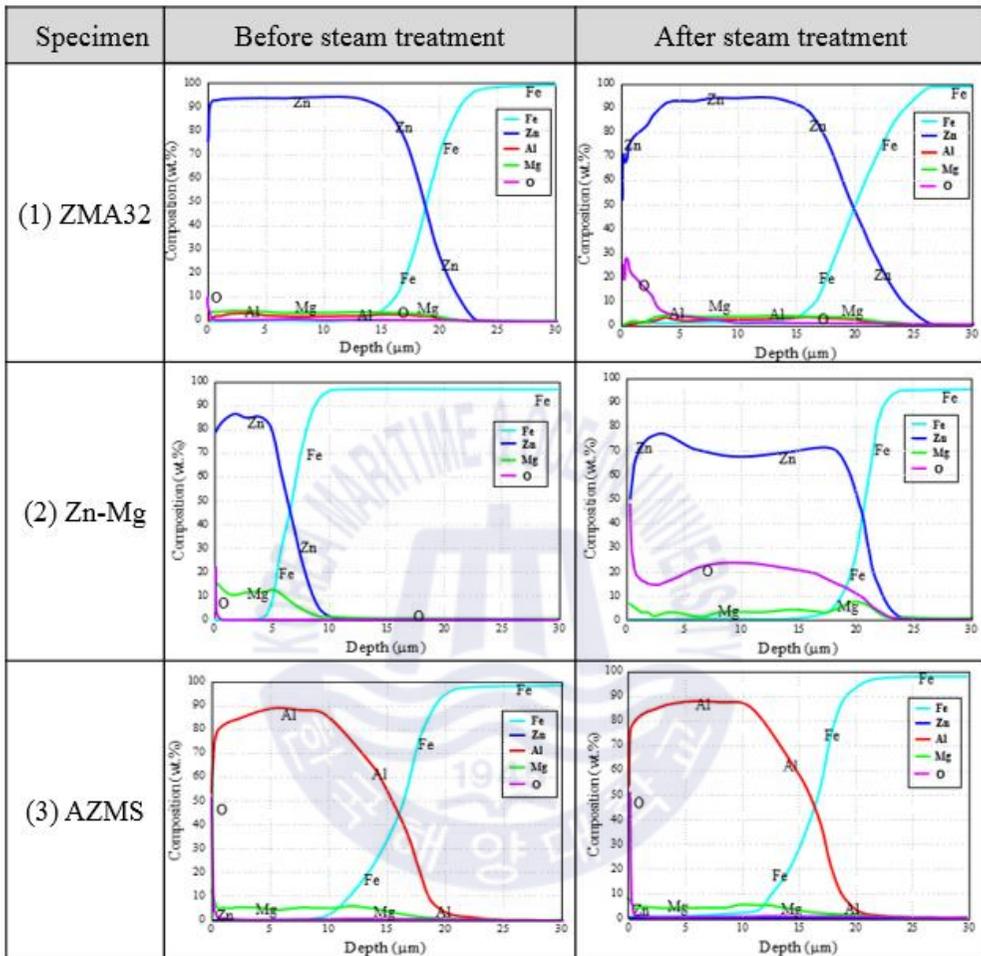


Fig. 4.7 GDOES composition analysis result on the cross section of Zn or Al alloy coated steel specimen including Mg content before and after blackening by steam treatment

4.2.3 막의 성분 상 변화 및 결정구조 분석

여기서는 전술한 EDS 및 GDOES를 통한 막의 표면 및 단면의 원소 조성분포 분석결과로는 원자간 결합 또는 금속간 화합물의 존재를 확인할 수 없기 때문에 XRD 및 XPS 분석을 통해 막 내에 존재하는 성분 상(phase), 결정구조(crystal structure) 및 원자간 결합을 분석하였다.

Fig. 4.8은 스팀 처리에 의해 흑화 처리된 ZMA32 강재의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 즉, 그 결과에 의하면 아연 산화물(ZnO)에 해당하는 높은 피크들이 선명하게 검출되고 Zn과 Mg 간의 금속간 화합물인 MgZn₂에 해당하는 피크들도 여러 각도에서 확인되었다. 또한 여기서는 산화마그네슘(MgO)에 해당하는 피크들이 다수 검출되었음은 물론 Al에 의한 회절 피크도 함께 검출되고 있었다^[51]. 즉, 이 ZMA32 도금 강재 상 형성된 흑색 막은 표면에 형성된 두꺼운 산화층이 주로 Zn 및 Mg 성분으로 이루어져 있고 Al은 그 막 상부 최표면의 바로 아래쪽에 위치하고 있는 것으로 생각할 수 있었다. 이 XRD 분석 결과는 전술한 바와 같이 Zn 및 Mg 성분간 산화 및 화합 반응에 의해 유발된 것으로 판단한 표면의 흑화 현상 이론을 입증하는 것으로 사료된다.

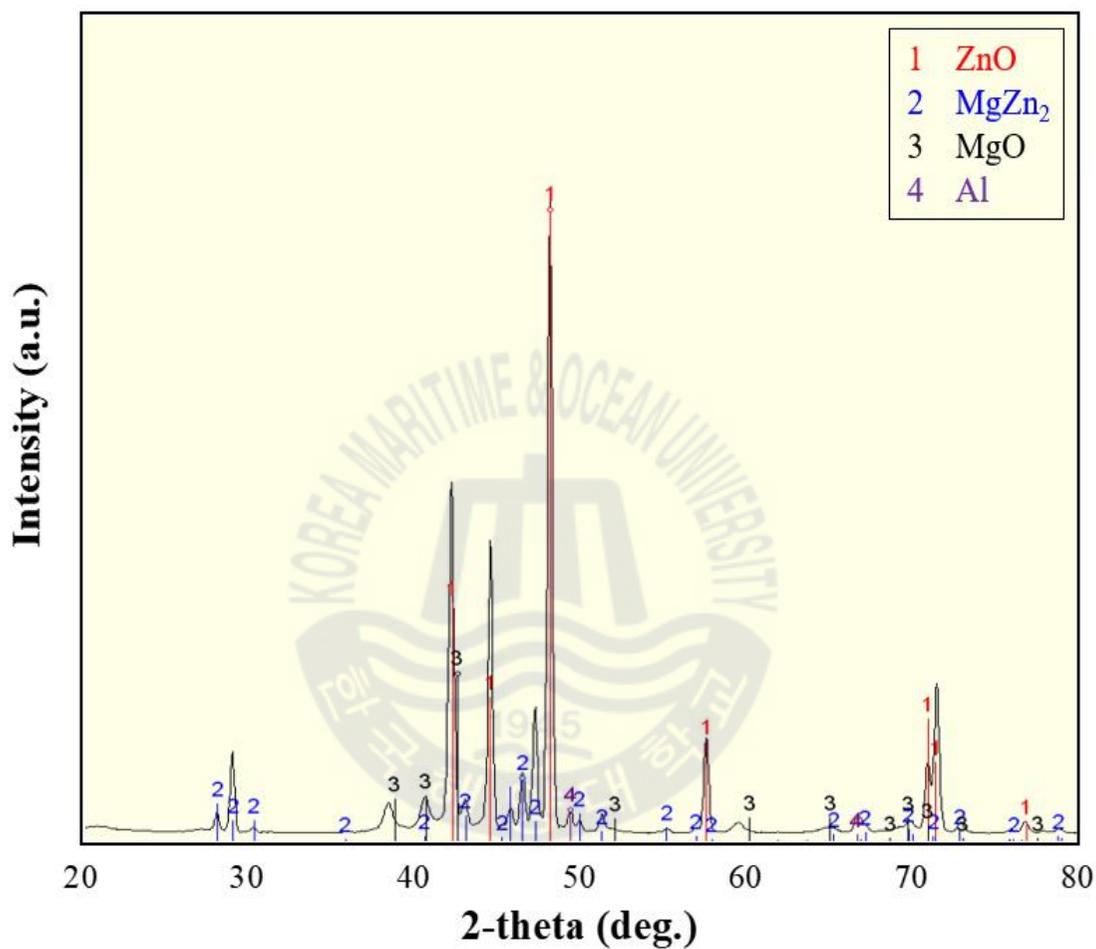


Fig. 4.8 XRD result of ZMA32 plating steel specimen after blackening by steam treatment

Fig. 4.9는 흑화 처리 전후의 Mg 3 %와 Al 2 %를 함유한 용융 Zn계 합금 도금 강재인 ZMA32 시험편의 XPS분석 결과를 나타내는 그래프이다. 이들 각각의 원소에 대해서는 Mg 2p, Al 2p 및 Zn LMM에 대하여 XPS 분석-측정되었다. 또한 여기서는 흑화 처리된 시험편의 용액 내 노출 이후의 변화 거동을 알아보기 위해 추가적으로 전기화학적 양극 분극 측정된 시험편에 대해서도 분석을 수행했다^[52,53].

그 분석 결과에 의하면, 이들 각각의 원소는 고온 수증기 처리에 의해 산화물 및 수산화물이 생성되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 즉, Mg 및 Al에 대한 신호는 흑화 처리 이후에 금속 Mg의 위치에서 나타나는 신호의 강도가 작아지며 산화물에 해당하는 위치에서 약한 신호의 강도들이 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히, Zn에 대한 XPS 결과에서는 흑화 처리 이후에 1가 양이온(Zn^{1+})에 해당하는 피크가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 수산화아연 이온($Zn(OH)^-$) 또는 산소 결핍형(oxygen deficiency) 산화물인 ZnO_{1-x} 의 형성에 해당하는 것으로 분석·측정된다^[54]. 또한 이와 같은 상태의 시험편을 측정할 경우에는 1가 양이온에 해당하는 신호 강도가 감소되며 2가 양이온(Zn^{2+})에 해당하는 피크가 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 이것은 용액 내에서 분극 측정하게 되면 MgO의 용해와 함께 불안정한 산소결핍형 Zn 산화물의 산화반응이 다시 진행하면서 ZnO로 변화되는 것으로 생각된다^[55]. 한편, Al 2p에 대한 XPS 결과에서는 흑화 처리 이후에 산화물에 대한 신호 강도가 증가하였으나 분극 이후에도 유사한 피크들이 검출되는 것을 볼 수 있다. 즉, 여기서는 수증기 처리에 의해 형성된 산화물로부터 Mg 산화물이 일부 용해되며, 막층 내부에 ZnO_{1-x} 형태로 존재하는 산화물이 ZnO로 변화 및 부동태화하면서 막은 내식성을 유지하는 것으로 사료된다.

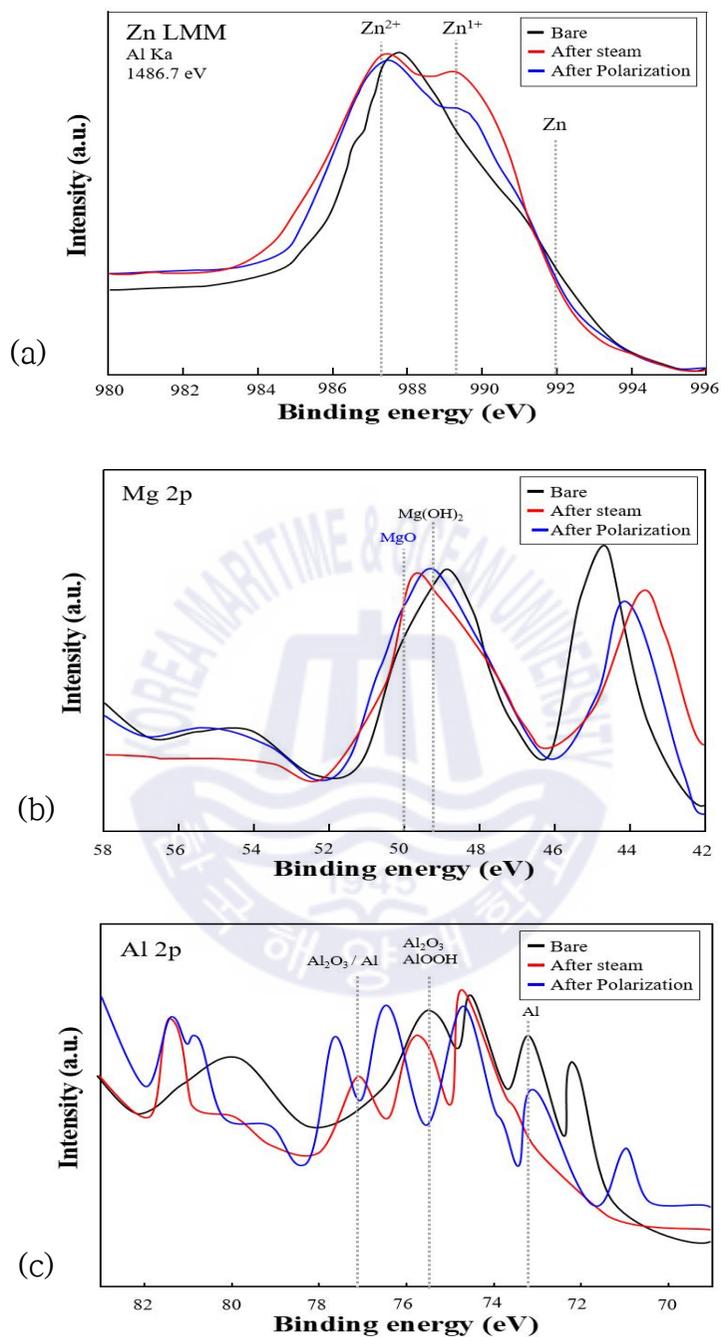
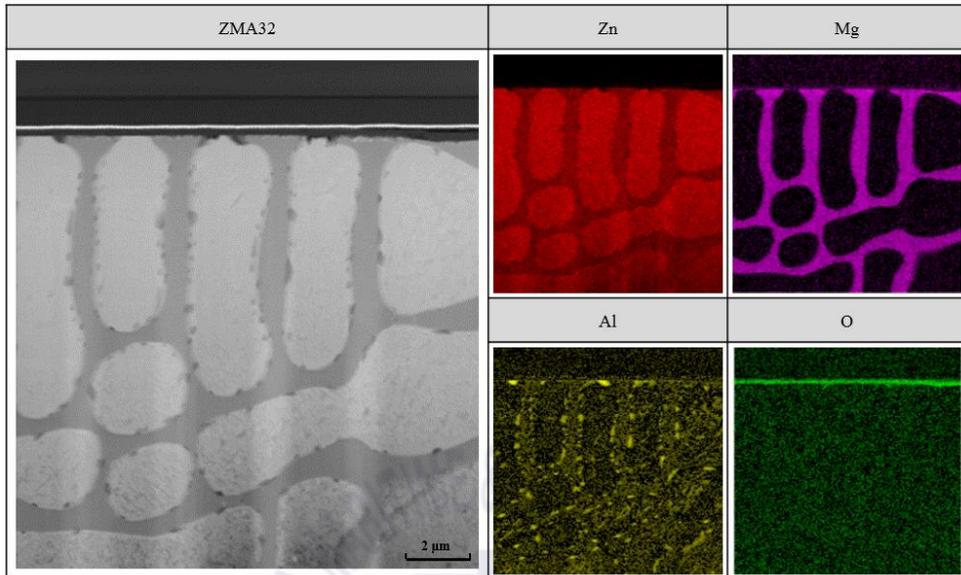


Fig. 4.9 XPS spectra of Zn LMM, Mg 2s and Al 2p for ZMA32 specimen (a) bare, (b) after steam treated and (c) polarization measured

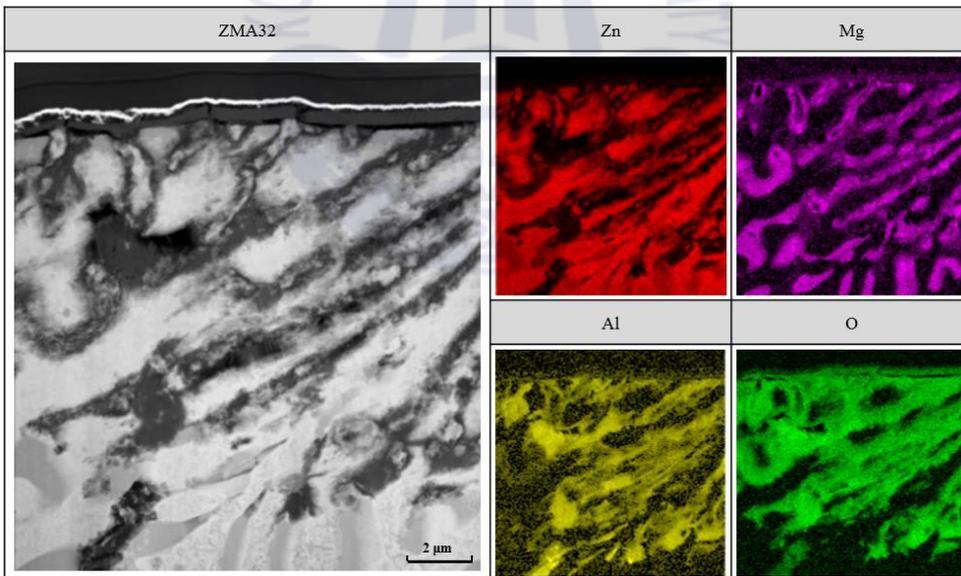
4.2.4 Zn계 합금 도금 강제 상 처리된 흑색 막의 주요 형성 인자

여기서는 전술한 Fig. 4.5의 FIB-SEM 관찰 결과에서 분석된 ZMA32 시험편의 단면 모폴로지의 변화를 더욱더 세밀하게 관찰하기 위하여 재차 TEM 측정에 의해 막의 단면 구조와 조성 분포를 확인해 보았다.

Fig. 4.10은 스팀 처리 전후의 ZMA32 도금 강제 시험편 단면의 TEM 관찰 결과와 그에 해당하는 원소조성 매핑(Mapping) 분포 결과를 보여준다. Fig. 4.10 (a)의 흑화 처리 전 코팅막 단면의 원소 분포를 보면, Zn과 O가 전체적으로 균일하게 분포하고 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 막 단면에 형성된 입계 구조를 따라 밝은 부분(bright field)은 대부분 Zn이 존재하고 있는 Zn-매트릭스(matrix, 기재)이며, 경계면의 어두운 부분(dark field)은 Mg과 Zn의 금속간 화합물이 존재하는 결정립계 (grain boundary)를 나타낸다. 여기서 Al은 막 전역에 걸쳐 분포하고 있으나, Zn-매트릭스 끝단에 금속 Al 형태로 존재하고 있는 것으로 나타났다. 한편, 흑화 처리 이후의 막은 이 결과와는 대조적으로 Fig. 4.10 (b)에서 보이는 것과 같이, 입자의 경계가 불분명해지며 각각의 원소가 확산하여 전 영역에 분포되는 경향을 보였다. 특히, 스팀 표면처리 전에 명확하게 드러나는 Zn-매트릭스와 금속간 화합물 영역의 경계가 사라지며 Zn, Mg 및 Al이 O(산소)와 함께 전면적으로 확산 분포하고 있었다. 이것은 막 표면으로부터 내부로 약 5 μm 이상 산화물이 형성 되어 있는 것으로 나타났다.



(a) before steam treatment



(b) after steam treatment

Fig. 4.10 TEM observation and chemical mapping result on cross section of ZMA32 plating steel specimen (a) before and (b) after steam treatment

또한 Fig. 4.10의 각 영역에 해당하는 원소 성분분포를 전술한 XRD 결과와 비교하여 보면 막의 상부 최표면에는 $MgZn^2$ 이차상으로부터 형성된 얇고 치밀한 산화층이 형성되어 있는 것으로 분석되었다. 얇은 산화층 아랫부분에 존재하는 각각의 원소 조성에 대한 매핑 결과를 보면, 전면적에 분포되어 있는 Zn과 함께 Mg은 Zn과 금속간 화합물인 $MgZn_2$ 상을 만들어 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 이러한 금속간 화합물 영역의 경계부에는 Al이 다량 분포하는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 종합하여 보면, 스팀 표면처리에 의한 흑색 막 형성에 있어서는 다음과 같은 주요 인자들이 있는 것으로 생각할 수 있었다. 우선 다량의 Mg은 Zn 내부에 고용되어 $MgZn_2$ 상으로써 코팅막 내부에 존재하고 스팀 표면처리 이후에 Zn과 함께 치밀한 산화층을 형성한다. 단독으로 존재하던 금속 Al은 Zn 및 Mg보다 H_2O 와의 반응성이 높기 때문에 처리 중 전면적으로 확산하며 산화물을 형성한다^[56]. 결과적으로, 이러한 Al 산화물은 $MgZn_2$ 및 Zn 간의 갈바닉 효과를 유발하여 수증기와의 반응을 촉진시킨다. 이로 인하여 생성된 산화물 층은 더욱 두꺼워지고 막은 어두운 흑색 외관을 보이는 것으로 사료된다.

4.2.5 Zn계 합금 도금 강재 상 처리된 흑색 막의 형성 메커니즘

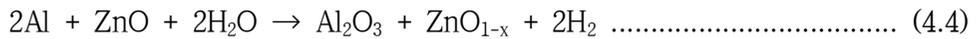
Zn계 합금 도금 강재인 ZMA32 시험편이 스팀 표면처리에 의해 흑색 막을 보유하게 된 것에 대한 형성 메커니즘을 구분 정리하여 보면 다음과 같이 추정된다. ZMA32 강재의 도금층 내부에 존재하는 Mg은 Zn과 함께 금속간 화합물 상으로써 존재하며, Zn-매트릭스와 입자 경계부에 H₂O와 반응성이 좋은 Al이 단독 상으로써 존재하고 있다. 여기서는 고온 스팀에 의해 표면에 노출되어 있는 성분들이 우선적으로 H₂O와 반응하여 수화산화물로 변화함과 동시에, 이 산화물층을 통과한 H₂O가 도금층 내부의 금속 성분들과 반응하게 되는 것으로 추정된다. 이것은 다음의 (4.1) 및 (4.2) 식과 같이 우선적으로 도금층 내부에 제일 많은 Zn이 산화되어 산화물 또는 수산화물이 된다.



이와 동시에 MgZn₂ 금속간 화합물 상에 의한 산화물의 형성이 다음의 (4.3) 식과 같이 시작되고 깊이 방향으로 산화물이 확산된다.



이 상태에서 Zn 산화물 근방에 존재하는 Al은 수증기 분위기에서 산소 포텐셜 (potential)이 저하되어 있기 때문에, 시간의 경과와 함께 Zn 산화물로부터 산소를 빼앗아 Al 산화물을 형성하게 된다. 이러한 원인으로 인하여 Zn 산화물은 비화학량론 조성으로 (4.4)식과 같이 산소 결핍형 산화물 등으로 변화하는 것으로 생각된다.



또한 이와 같이 산소 포텐셜이 낮은 상태속에서는 Al 산화물의 일부도 산소 결핍형 산화물로써 존재할 수 있다고 추정된다. 결과적으로 이 막은 (4.4)식과 같은 산소 결핍형 Zn 산화물이 생성됨에 따라 Zn의 격자 결함(lattice defect)이 유발된다. 따라서 이와 같은 결함에 의해 빛이 반사되지 못하고 막층 내부로 흡수되면서 그 막은 흑색 외관을 띠게 되는 것으로 사료된다^[57,58]. 이상의 흑색 막의 형성 메커니즘을 도식적으로 나타내면 Fig. 4.11과 같다.



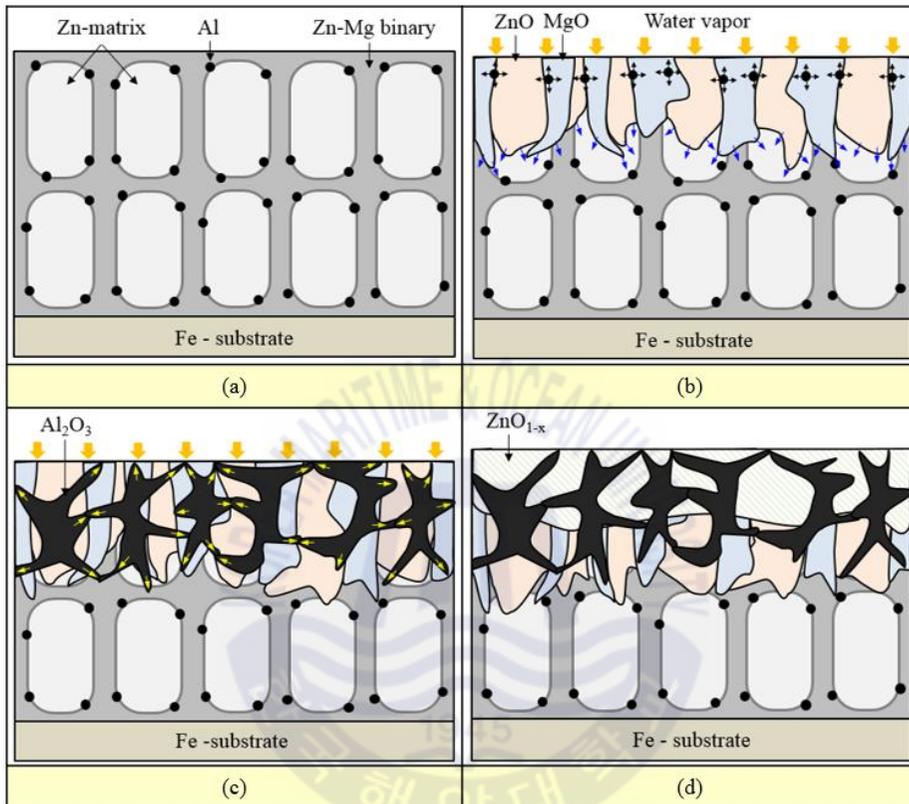


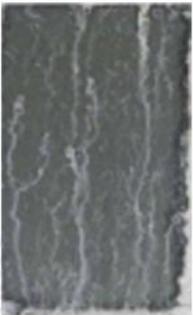
Fig. 4.11 Formation mechanism of blackening film of ZMA32 by steam treatment(formation stage; (a) bare situation, (b) formation of MgO and ZnO (c) formation of $\text{Al}_2\text{O}_3[\text{Al}(\text{OH})_3]$, (d) formation of ZnO_{1-x})

4.3 Zn계 합금 도금 강재 상 처리된 막의 내식성 평가 결과

4.3.1 막의 염수분무시험 결과

Fig. 4.12는 염수분무 가속 부식시험 환경 중 노출된 ZMA32 강재에 시험편에 대해 시험시간 경과에 따른 외관 변화를 관찰한 결과를 보여준다. 여기서는 염수분무 부식시험 장치 속에 스팀 처리를 통해 흑화 처리한 시험편과 처리하지 않은 시험편을 설치하고, 일정 주기로 변화되는 외관을 관찰하면서 이 시험편에 대한 부식 거동을 살펴보았다.

본 실험에서 사용된 ZMA32 도금 강재의 경우에는 매우 우수한 내식성을 가진 재료이기 때문에 염수분무 노출 30일이 경과된 이후에도 모재인 강(Fe)에 의한 적청 발생은 나타나지 않았다^[59]. 그러나 이 ZMA32 도금 강재를 흑색 처리 한 시험편의 경우에는 Fig. 4.12에서 볼 수 있듯이, 7일 경과 후로부터 그 시험편의 단면부를 중심으로 백색의 산화물이 형성되는 것을 볼 수 있었다. 한편, 미처리된 ZMA32 강재의 표면은 7일 경과 후에도 일부만이 변색되고 백색 산화물은 형성되지 않았다. 반면, 흑화 처리한 시험편은 염수분무 부식시험 672시간 경과 후 단면부에서 발생한 산화물의 확산에 의해 막 표면의 약 30~40 % 정도가 백색의 산화물에 뒤덮인 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이점은 해수 등의 가혹한 부식 환경에 지속적으로 노출되는 경우 흑색 도금 강재를 적용시킴에 있어 한계를 가질 것으로 예상된다. 한편, 이것은 흑화에 의해 표면에 형성된 각종 원소의 산화 및 수산화물이 염수분무 용액 중 상호반응하며 공출된 것이 불균일한 백색 외관을 보인것으로써 강 소재가 부식된 것은 아닌 상태이다. 물론 일반적으로는 흑색 처리한 막을 그대로 사용하는 것이 아니라 재차 흑색 막의 기능을 보완할 수 있는 후처리를 하기 때문에 이와 같은 외관 상태의 문제는 저감 시킬 것이다. 그러나 본 연구에서는 흑색막 보호용 후처리 코팅막에 대한 내용은 제외하였기 때문에 이 흑화막 자체 특성에 대해서만 기술한다.

Specimen	Exposure time in SST (h)				
	0	120	240	480	720
Bare - ZMA32 Before steam treatment					
ZMA32 after steam treatment					

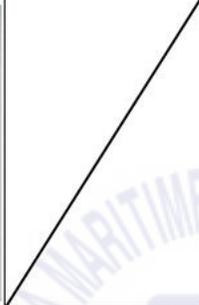
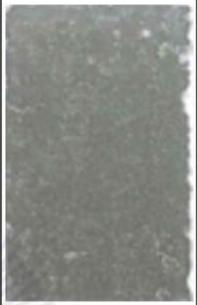
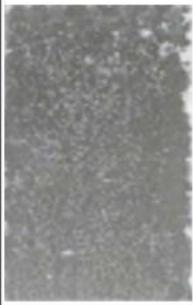
10 mm

Fig. 4.12 Salt spray corrosion test results for bare and steam treated ZMA32 plating steel specimen

4.3.2 막의 복합부식시험 결과

Fig. 4.13은 복합부식 환경 중 노출된 ZMA32 도금 강재에 대해 시간 경과에 따른 외관 변화를 관찰한 결과를 보여준다. 복합부식시험은 내식성을 평가하는 시험으로서 가장 원초적인 옥외폭로시험을 염수분무시험으로 축진한 것에 더하여 염수분무, 건조, 습윤의 분위기를 반복함으로써 생활환경에서 일어나는 부식과 가장 유사한 분위기를 조성할 수 있는 장점이 있기 때문에 외관 장식성이 요구되는 분야의 적용에 있어서 염수분무보다 더욱 높은 신뢰성을 가질 수 있다. 여기서는 Table 3.4에 나타낸 복합부식시험 조건을 반복하며, 주기적으로 코팅강재 표면의 외관을 관찰하고 사진을 촬영하였다.

전술한 염수분무 부식시험 결과와 유사하게 ZMA32 도금 강재는 복합부식 환경 중에서도 우수한 내식성을 나타냈다. 즉, 복합부식 환경 내에서 사이클이 90회 반복된 후에도 시험편은 우수한 외관을 유지했으며, 염수분무 환경에 비해서 부식생성물 또한 소량 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 여기서 흑화 처리한 시험편의 경우에는 절단면 중심으로 소량의 백청만이 관찰되었고, 표면은 양호한 외관을 유지하며 우수한 내백청성과 내식성을 나타냈다. 즉, 이것은 일반적으로 흑색 코팅막이 적용될 것으로 판단되는 전자재나 자동차, 선박 등의 분야에서 우수한 장식성과 내식성을 발휘할 수 있을 것으로 사료된다.

Specimen	Repeat cycle in CCT				
	0 cycle		30 cycle	60 cycle	90 cycle
Bare - ZMA32 Before steam treatment					
ZMA32 after steam treatment			21 cycle	42 cycle	63 cycle



※ CCT 1 cycle; salt spray 2 hrs → drying 4 hrs → wet humidity 2 hrs

Fig. 4.13 Cyclic corrosion test result for bare and steam treated ZMA32 plating steel specimen

4.3.3 막의 전기화학적 부식 측정 결과

(1) 전기화학적 분극 측정 결과

여기서는 염수분무 및 복합부식 시험에 의한 부식 경향을 재차 확인하며 각 금속의 전기화학적 거동 특성을 분석하기 위하여 탈기한 3 wt.% NaCl 용액 중 분극(polarization) 측정을 수행 하였다.

Fig. 4.14는 스팀 표면처리 전후의 ZMA32 시험편의 전기화학적 분극 거동을 나타낸다. 여기서는 내식성을 비교 판단하기 위하여 타펠 외삽법(Tafel extrapolation)을 통해 전류 밀도(I_{corr}) 및 부식 전위(E_{corr})를 측정하였다. 이 그래프에 나타난 바와 같이, 처리 이후에 E_{corr} 은 귀한 방향(noble direction)으로 이동했으며, 상대적인 부식 속도를 나타내는 I_{corr} 은 증가한 것을 볼 수 있다. 여기서 전위의 증가는 흑색 코팅층에 해당하는 두꺼운 산화층의 형성에서 기인한 것으로 볼 수 있다. 또한 이것은 산화물 내에 존재하는 MgO 또는 $Mg(OH)_2$ 가 염화물을 포함하는 용액 내에서 쉽게 용출하기 때문에 부식 속도가 증가하는 것처럼 나타난 것으로 사료된다. 한편, 실제 사용 환경은 분극 측정이 이루어지는 침지 환경과 상이한 점을 고려해보았을 때, 귀한 전위를 나타내는 흑색 코팅 강재은 일반적인 사용 환경에서 충분한 내식성을 발휘할 것으로 기대할 수 있는 것으로 사료된다.

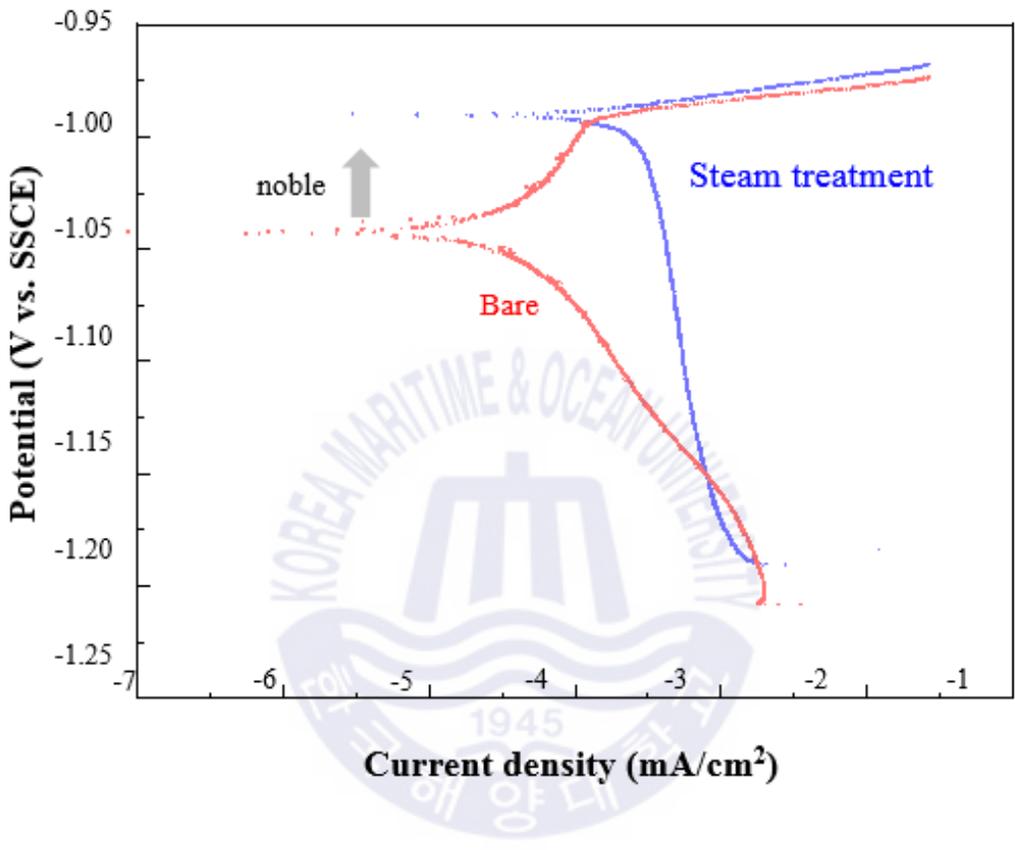
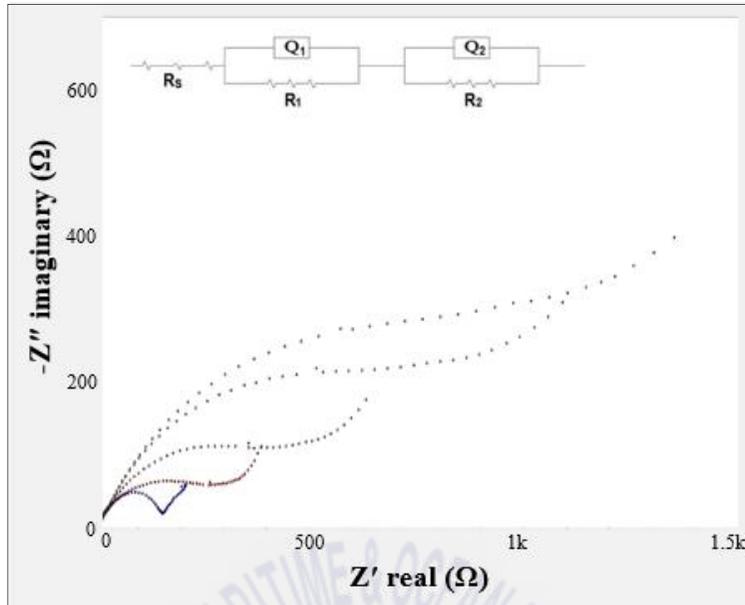


Fig. 4.14 Anodic polarization curves for bare and steam treated ZMA32 plating steel specimen measured in 3 wt.% NaCl solution at 25 °C

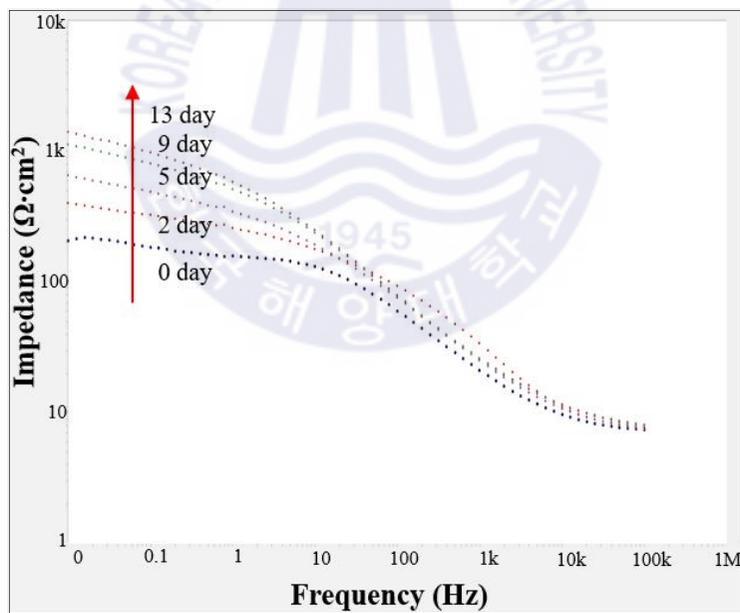
(2) 전기화학적 임피던스 측정 결과

여기서는 분극 측정과 함께 전기화학적 내식성 평가를 위해 흑화 처리 전후의 ZMA32 도금 강재 시험편에 대한 임피던스(EIS)를 측정하였다. 여기서는 시험편을 3 wt.% NaCl 수용액에 침지한 직후는 물론 2, 5, 9 및 13일 동안 각각 침지한 것에 대하여 임피던스 측정 및 분석하였다. 그 결과는 Fig. 4.15에 나타내었다. 여기서 Fig. 4.15 (a)의 나이퀴스트 선도 분석 결과를 살펴보면, 막 표면에 두 개의 층이 존재하는 것을 보여주고 있다. 이것은 막의 내식성을 나타내는 반원의 직경 ($R_s + R_{ct}$)은 침지 시간에 따라 점점 증가하며 막이 충분한 내식성을 발휘할 수 있음을 시사하고 있다. 또한 침지 2일 경과 이후부터는 시험편 막의 R_{ct} 값이 서서히 증가하여 13일 경과 후까지 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 침지 시간이 13일이 지난 이후에도 부동태화 된 피막이 파괴되지 않고 조금씩 소모되고 있는 것으로 추정할 수 있었다.

Fig. 4.15 (b)의 보드 선도 분석 결과에서도 동일하게 스팀 처리된 ZMA32 도금 강재 시험편은 침지 시간이 경과함에 따라 저주파 영역에서 임피던스가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 따라서 이것은 막의 내식성은 침지 시간이 경과하더라도 치밀한 부동태 피막을 유지하며 내식성을 발휘할 것으로 기대할 수 있다.



(a) Nyquist plot



(b) Bode plot

Fig. 4.15 EIS of steam treated ZMA32 steel sheet immersed at different times in 3 wt.% NaCl solution; (a) Nyquist plot and (b) Bode plot

4.3.4 막의 내식성 평가 결과 종합고찰

이상에서 서술한 바와 같이 본 실험에서 형성된 흑색 막 도금 강재의 종합적인 내식성 평가 결과를 고찰하면 다음과 같다.

우선, 고온의 스팀 표면처리 중 표면에 형성된 두껍고 치밀한 ZnO 부동태 산화층에 의해 흑색 막은 기본적인 보호 내식특성을 가진다. 특히, 이것은 기존의 얇은 흑색 막에 비해 약 5 μm 두께의 두꺼운 산화층이 형성되기 때문에 막 표면에 손상이 있더라도 흑색의 외관을 유지하며 우수한 내식성을 발휘할 수 있다. 한편, 부동태 층 내부에 존재하는 산화마그네슘(MgO) 및 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)은 염소이온(Cl⁻)에 의해 쉽게 용출할 수 있기 때문에, 침지 환경과 같은 지속적으로 산화물이 용해되는 조건에서는 장식성 유지 면에서 한계를 갖는 것으로 나타났다.

그러나 전기화학적으로 활성인 Mg이 희생양극으로 작용하고 상대적으로 산소 포텐셜이 낮아진 Al이 코팅막 내부에 산화층을 형성하기 때문에, 염수분무시험에 비해 피막 형성 시간이 상대적으로 충분한 복합부식시험 조건에서는 Al계 부식 생성물이 ZnO 및 MgO 산화물과 함께 단계적인 이중층(double-layers)을 형성하게 되어 외부 부식 전해질의 침투를 더욱 어렵게 할 수 있다. 따라서 분무, 건조, 습윤을 반복하는 복합부식 시험에서 시간이 경과하더라도 흑색 코팅막은 우수한 외관을 유지했다. 이러한 부동태 이중층의 형성은 임피던스 측정 결과에서도 확인되었다.

각각의 과정을 보면 초기에는 스팀 표면처리에 의해 형성된 치밀한 Zn계 산화막이 부식 환경으로부터 차단(barrier) 역할을 한다. 이후 내부의 MgO 또는 Mg(OH)₂은 부식 환경 중에 용출되게 되고, 수증기 환경에서 산소 포텐셜이 낮아진 Al이 반응하여 산화알루미늄(Al₂O₃)이 생성된다. 이후 단계적으로 형성된 치밀하고 두꺼운 산화 이중층에 의해 코팅막은 내식성을 유지하게 된다. Fig. 4.16에서는 이상의 흑색 코팅막의 내식성 메커니즘을 도식적으로 표현했다.

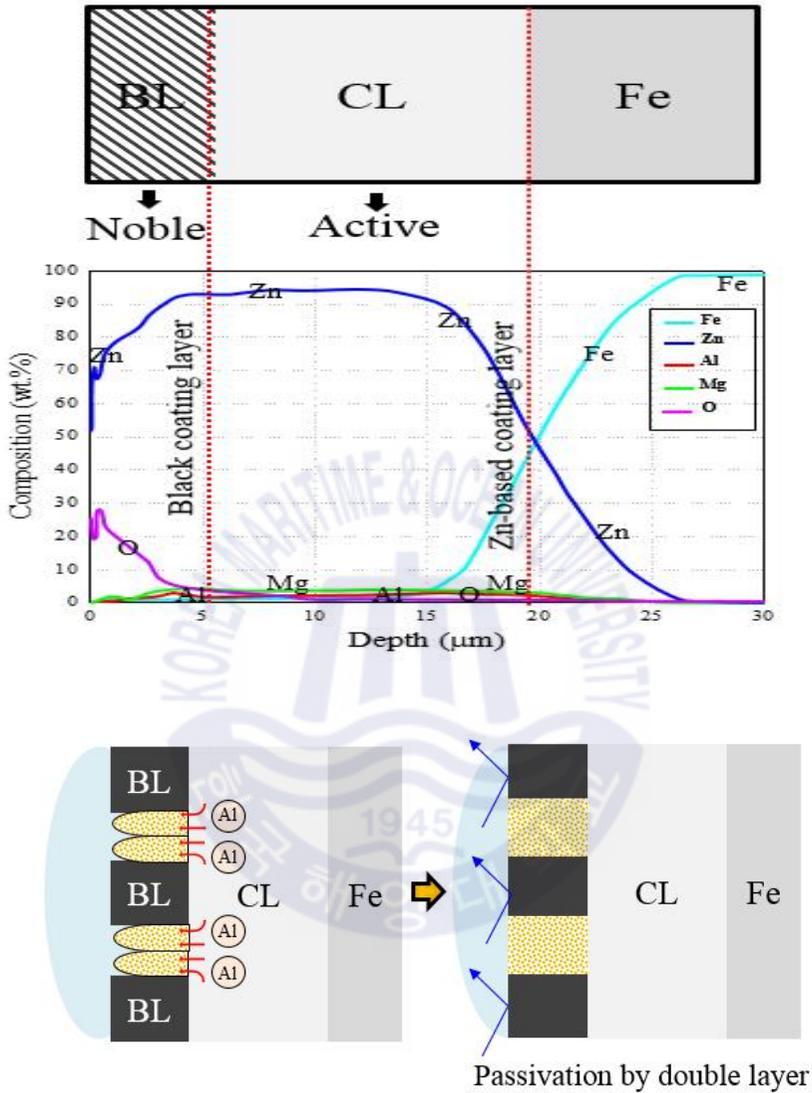


Fig. 4.16 Mechanism to exhibit corrosion resistance of blackening film formed by steam treatment

제 5 장 결 론

고온 스팀 표면처리를 통해 형성한 흑색 도금 강재의 형성 및 내식성 평가에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 다양한 조성의 Zn계 합금 도금 및 코팅 강판에 대한 흑화 처리 결과에 의하면, ZMA32 도금 강재가 가장 우수한 흑색 외관이 관찰되었다.
- 2) SEM 및 TEM에 의한 단면관찰 결과로부터 흑화에 의한 각 원소의 확산 및 깊이 방향으로의 산화물 형성이 확인되었다.
- 3) 본 실험에서 형성한 흑색 도금 강재는 기존의 흑색 코팅층에 비해 짧은 시간 동안 스팀 표면처리했음에도 불구하고 적절한 두께의 산화층이 형성되는 것으로 나타났다.
- 4) 원소분석을 통하여 코팅막의 흑화는 Zn 및 Mg에 의한 산화물 형성에 의해 나타난다는 것이 확인되었다.
- 5) XRD 및 XPS 분석에 의하면, Zn의 화학적 구조가 변화된다는 것이 확인되었다. 이것은 H₂O와의 반응성이 높은 Al에 의해 Zn의 산소결핍형 산화층(ZnO_{1-x})이 형성되는 것으로 나타났다.
- 6) 코팅막의 흑화에 관한 주요 인자는 Al에 의해 유발되는 Zn 층의 격자 결함을 들 수 있으며, Zn 내부에 고용된 Mg 또한 영향을 미치는 것으로 나타났다.
- 7) 복합부식 시험에서 흑화 이후의 코팅막도 충분한 내식성을 발휘할 수 있다는 것이 확인되었다.
- 8) 전기화학적 분극 및 임피던스 특성 분석에 의해 흑화층이 단계적인 부식 과정을 일으키고 있음을 확인할 수 있었다.
- 9) 종합적인 내식성 평가 시험을 통해 ZMA32 강판 상에 형성된 흑색 막이 부식환경 중에서도 우수한 내식성과 외관을 유지할 수 있다는 것이 규명되었다.

본 연구를 통해 간단한 스팀 표면처리를 통해 우수한 흑색 외관의 고 내식성 코팅 강재의 형성이 가능하다는 것이 확인되었다. 여기서 형성된 두꺼운 흑색 막은 기존의 흑색 코팅 강재들이 가진 두께 문제와 긴 공정시간을 해결함과 동시에 더욱 우수한 내식성을 보였다. 따라서 위와 같은 다양한 흑화 형성 주요 인자들을 제어하여 더욱 우수한 내식성을 갖는 고성능 흑색 코팅 강재의 제작이 가능할 것으로 기대된다. 한편, 향후에는 여러 조건의 전처리 및 후처리와 같은 기관 준비 조건에 관한 추가 시험을 통해 최적의 특성을 갖춘 흑색 코팅 강재의 제작 조건에 관한 추가적인 확인 및 검증이 필요할 것으로 사료된다.



참고 문헌

1. K. Saito et al., 1989. Method of making a black surface treated steel sheet, US4861441A.
2. K. Saito et al., 1991. Black surface treated steel sheet, US5011744A.
3. M Maggetti et al., 1981. Campanian pottery; the nature of the black coating, *Archaeometry* 23, pp. 199-207.
4. M. Bimson, 1956. The technique of Greek Black and Terra Sigillata red, *Antiquaries Journal* 36, pp. 200-204.
5. Y. Miyoshi et al., 1983. Fundamental Research on Corrosion Resistance of Precoated Steel Sheets for Automobiles, *Transactions of the iron and steel institute of Japan* 23, pp. 974-983
6. Y. Miura et al., 2014. Method for treating surface of zinc-aluminum-magnesium alloy-plated steel sheet, EP3075879B1.
7. Y. Shindo et al., 1987. Black molten zinc-aluminum alloy plated steel sheet and its production, JPS6456881A.
8. T. Nakano et al., 2013. Method for producing black-plated steel sheet, JP6121227B2.
9. M. Sakaki et al., 2015. Black plated steel sheet excellent in slipperiness, JP2016141870A.
10. M. Choi and G. Lee, 2016. Black metal steel sheet and method for manufacturing the same, KR2018007119A.
11. T. Nakano et al., 2018. Black-plated steel sheet, US9863027B2.
12. T. Nakano et al., 2016. Method for producing black-plated steel sheet, apparatus for producing black-plated steel sheet, and system for producing black-plated steel sheet, JP6072952B1.
13. U. Suzumu and T. Nakano, 2017. Quality evaluation method for steam-treated products, JP6232157B1.

14. R. Ud Din et al., 2015. Accelerated growth of oxide film on aluminium alloys under steam: Part I: Effects of alloy chemistry and steam vapour pressure on microstructure, *Surf. Coat. Tech.* 276, pp. 77-88.
15. R. Ud Din et al., 2016. Microstructure and corrosion performance of steam-based conversion coatings produced in the presence of TiO₂ particles on aluminium alloys, *Surf. Coat. Tech.* 296, pp. 1-12.
16. C. Ha et al., 2012. Moisture diffusion analysis for bendable electronic module under steam treatment test condition, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A* 36(5), pp.523-528.
17. W. Gao and Z. Li, 2008. Developments in high-temperature corrosion and protection of materials, *Technology & Engineering*.
18. 김영우, 표면처리강판의 기술 및 시장동향, 포항: RIST
19. C. Moseke and U. Gbureck, 2019. Surface treatment Metals for biomedical Devices, *Metals for Biomedical Devices*.
20. D. Shahrjerdi et al., 2007. Impact of surface chemical treatment on capacitance -voltage characteristics of GaAs metal-oxide-semiconductor capacitors with Al₂O₃ gate dielectric, *Appl. Phys. Lett.* 91, p. 063501.
21. Y. Taga, 1999. Review of plasma thin-film technology in automobile industry, *Surf. Coat. Technol.* 112, pp. 339-346
22. S.J. Oh et al., 1998. Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel, *Hyperfine interactions* 112, pp. 59-66.
23. 橋本哲, 1998. 亞鉛系めっき鋼板上に生成する腐食生成物の構造解析, 表面技術協会, No.4 Vol.49, pp. 378-382.
24. M. Hashimoto, 2013. 溶融アルミニウムめっきの耐食性, アルミニウムの腐食・防食(その9), 日本表面科学会.
25. H.A. Jehn, 2000. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems, *Surf. Coat. Technol.* 125, pp. 112-117.
26. D.L. Piron, 1991. *The Electrochemistry of Corrosion*, NACE, pp. 245-256.
27. Z. Qiang, 2003. Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes, *Water Res.* 37, pp. 1308-1319.

28. A.T. Fromhold, Jr and E.L. Cook, 1967. Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals: Electron Tunneling and Ionic Diffusion, *Phys. Rev.* 158, pp. 600-612.
29. S.S. Pathak et al., 2012. Magnesium-Based Sacrificial Anode Cathodic Protection Coatings (Mg-Rich Primers) for Aluminum Alloys, *Metals* 2, pp. 353-376
30. S. Yamaguchi, J. Maki, M. Kurosaki, T. Izaki, 2013. Composition and Corrosion Behavior of Hot-dip Al-Si-Mg Alloy Coated Steel Sheets, *鉄と鋼*, Vol.99, pp. 617-624.
31. K.R. Baldwin et al., 1996. Aluminium-Magnesium alloys as corrosion resistant coatings for steel, *Elsevier Science Ltd*, 38(1), pp.155-156.
32. Nippon Steel Corp., (1988) Patent No. DE69230523D1.
33. Nippon Steel Corp., (2012) Patent No. JP5097305B1.
34. Nippon Steel Corp., (2013) Patent No. JP2013062220A.
35. 일신오토클레이브 공식 블로그, <https://suflux.tistory.com/26>.
36. S.J. Kim et al., 학위논문, 2010. Corrosion of galvanized with Zn-Mg alloy coatings in aqueous solutions, 포항공과대학교.
37. E. Oberg et al., 1996. Machinery's handbook: A reference book for the mechanical engineer, designer, manufacturing engineer, draftsman, toolmaker, and machinist (25th ed.). New York: Industrial Press. p. 1444.
38. J. J. Malinowski et al., 2008. Fabrication and characterization of Zn-ZnO core-shell microspheres from nanorods, *Chem. Phys. Lett.* 465, pp.249-253.
39. J. W. Lee et al., 2020. Influence of Alloy Content on Microstructure and Corrosion Resistance of Zn-based Alloy Coated Steel Product, *Korean. J. Met. Mater.* 58, pp.169-174
40. J. W. Lee et al., 2019. Corrosion Resistance and Adhesion of Paint Coating Film on Zn-Mg-Al Hot-Dip Galvanized Steel Sheets, *Korean. J. Met. Mater.* 57, pp. 1-7.
41. 이종찬, 내식성이 우수한 용융 Zn-Mg-Al 합금 도금 강판, *KisTi*, pp. 1-6.

42. M. H. Hong et al., 2016. Effect of Added Magnesium on the Coating Properties of Galvanized Steel Sheet, Korean. J. Met. Mater. 54, pp.723-731.
43. Kim, S. J et al., 2015. Surface darkening phenomenon of Zn-Mg alloy coated steel exposed to aqueous environment at high temperature, J. Mater. Res. 30(23), pp. 3605-3615.
44. 한국산업규격, 1992. KS D 9502, Methods of Neutral Salt Spray Testing.
45. American Society for Testing and Materials, 2003. ASTM D 6899, Standard Guide for Laboratory Cyclic Corrosion Testing of Automotive Painted Steel.
46. American Society for Testing and Materials, 2010. ASTM G 102, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
47. M.S. Azevedo et al., 2015. Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes, Corros. Sci. 90, pp. 482-490.
48. S. Jang et al., 2005. Effects on Time and Current Density in Anodizing of Mg-Al Alloy in Alkaline Solution, J. Korean Soc. Mar. 29, pp. 107-115.
49. S. Bae et al., 2019. Effect of Anodizing and Dyeing Treatments on Coloring of Al-Mg, J. Korean Inst. Surf., Eng. 52, pp. 30-36.
50. Film Formation composition for preventing blackening of steel sheet, and steel sheet having film formed by composition, WO2012134179A2.
51. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (1967) JCPDS File
52. J. Winiarski et al., 2018. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions, J. Spectrosc. 2018, pp. 1-14.
53. S. Ardizzone et al., 1997. Magnesium salts and oxide: an XPS overview, Appl. Surf. Sci. 119, pp. 253-259
54. H. Guo et al., 2015. Oxygen deficient ZnO_{1-x} nanosheets with high visible light photocatalytic activity, Nanoscale 7, pp. 7216-7223

55. A. Fedorockova and P. Raschman, 2008. Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO, Chem. Eng. J. 143, pp. 265-272.
56. Y. Sun et al., 2017. Effects of additives on the hydrogen generation of Al-H₂O reaction at low temperature, Int. J. Energy Res. 41, pp. 2020-2033.
57. M.J. Brett, 1986. Optical properties of nonstoichiometric zinc oxide films deposited by bias sputtering, J. Vacuum Sci. Tech. A 4, p. 423.
58. A.P. Dostanko, 2014. Electrical and optical properties of zinc-oxide films deposited by the ion-beam sputtering of an oxide target, Semiconductors 48, pp. 1242-1247.
59. C. Choi et al., 2016. Corrosion Properties of High-Corrosion-Resistance Galvanized Steel Sheet, Posmac(R), ECS Meeting Abstracts



감사의 글

2011년 상선 기관사로 승선을 하던 중 잠시 육상 근무를 하게 되었을 때 우연한 기회로 이명훈 교수님을 뵙고 대학원 석사과정에 입학하게 되었습니다. 꽤 오랜 시간이 지나 졸업을 앞두고 된 지금 저와 제 주변의 환경 또한 참 많이 변화되었음을 느끼며 학위논문이 잘 마무리되기까지 많은 도움을 주신 분들께 이 글을 통해 감사의 인사를 드리고자 합니다.

언제나 넓은 생각과 큰 꿈으로 도전하며 연구자와 전문가로서의 성장할 수 있도록 인도해 주시는 이명훈 지도 교수님께 진심으로 감사의 인사를 드립니다. 교수님께서 주말 아침 수업을 하고자 앉아있던 학생들에게 꿈꾸고 노력하는 사람만이 인생의 목표를 이룰 수 있다는 가능성에 대해 조언 해주시기 위해 한 영화의 명대사를 인용하여 말씀해 주셨던 “Yesterday is history, Tomorrow is a mystery, today is a gift. That’s why we call it the present.” 는 제게 큰 힘이 되었습니다. 교수님께 지도를 받았던 과거부터 앞으로 지도 받을 알 수 없는 미래까지 선물 같은 오늘을 깨닫게 해주신 점 진심으로 감사드립니다.

제가 학부생일 때부터 늘 변함없이 매일 늦은 시간까지도 연구에 몰두하시고 학생들에게 모범이 되어주시는 김종도 교수님께 감사의 말씀을 전합니다. 그리고 언제나 따뜻한 미소로 대해주시고 바쁘신 와중에도 아낌없는 학문적 조언과 논문 지도를 해주신 윤용섭 교수님과 많은 후배들에게 연구자로서 롤 모델이 되어주신 강준 교수님께도 감사의 인사를 전합니다.

또한 본 논문의 연구가 진행되기까지 많은 도움을 주셨던 이경환 박사님과 항상 친절하게 알려주고 도와주었던 연구실 선배님들, 후배님들께도 감사의 인사를 드립니다.

마지막으로 부족한 저를 오직 하나뿐인 보배로 키워주신 부모님과 자랑스럽고 소중한 동생, 그리고 드러나지 않은 곳에서도 나를 믿고 응원하며 이끌어주는 보석 같은 내 편에게 진심으로 감사의 인사를 올립니다.

이 외에 제가 미처 언급하지 못한 고마운 분들이 너무나 많습니다. 그분들의 이름을 모두 언급하지 못한 점 죄송하게 생각하며, 도움을 주신 모든 분들께 진심으로 감사의 인사를 전합니다.

조금은 오래 걸렸던 대학원 기간 동안 너무나 소중한 인연을 많이 만났고 앞으로 더욱 성장할 수 있는 시작점이 된 귀중한 시간이었습니다. 앞으로 세상에 도움이 되는 연구자가 될 수 있도록 노력하겠습니다. 함께한 모든 사람들의 행복과 건강을 기원합니다. 감사합니다.