



# 일정한 SiO<sub>2</sub> 폴리실리케이트와 멜라민을 갖는 유/무기 하이브리드 용액에 의한 아연도금강판의 내식특성

## Corrosion Resistance of Galvanized Steel by Organic/Inorganic Hybrid Solution with Constant Amount of SiO<sub>2</sub> Polysilicate and Melamine

김성민\* · 정희록\*\* · 강창룡\*\*\* · 남기우\*\*\*\*†  
 Sung-Min Kim\*, Hee-Rok Jeong\*\*, Chang-Yong Kang\*\*  
 and Ki-Woo Nam\*\*\*\*†

(Received 19 February 2018, Revision received 12 September 2018, Accepted 14 September 2018)

**Abstract:** The cold-rolled steel sheet for automobile is liable to corrosion, and will be painting in a variety of ways for the anticorrosive. In this paper, cold rolled steel (SPCC and SPFC590) for automobiles was coated with five kinds of organic/inorganic hybrid solution. This evaluated corrosion resistance and so on by the salt spray. Corroded area was reduced by increasing of curing time in two types of steel plate with five types of the coating solution. No. 1 solution exhibited the best corrosion resistance regardless of the kinds of the steel sheet. It is considered that the melamin hardner had the role of bridge between SiO<sub>2</sub> polysilicate and urethan resin. Other properties were found to be excellent in all kinds of solutions.

**Key Words :** Cold Rolled Steel Sheet for Automobile, Corrosion Resistance, Coating, Salt Spray Test, Organic/Inorganic Hybrid Solution

### 1. 서 론

최근 자동차는 승차자의 안전성 강화에 의하여 고속에서 높은 충돌 성능을 요구하고 있다. 특히 센터 필라는 경량화 및 측면 충돌로 인한 승객의

안전성을 확보하기 위하여 상부에 고강도 재료를 적용하여, 하부보다 충돌 강성을 더욱 높게 유지해야 한다. 그러나 자동차는 안전성도 중요하지 만, 외관의 심미성도 좋아야 한다. 자동차 센터 필라에 적용하는 냉연 강판은 부식에 취약하기 때

\*\*\*\*† 남기우(교신저자) : 부경대학교 재료공학과  
 E-mail : namkw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6358  
 \*김성민 : ㈜프리폴 & 부경대 학원협동기계공학  
 \*\*정희록 : ㈜프리폴  
 \*\*\*강창룡 : 부경대학교 금속공학과

\*\*\*\*† Ki-Woo Nam(corresponding author) : Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.  
 E-mail : namkw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6358  
 \*Sung-Min Kim : Prepoll Co., Ltd. & UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering.  
 \*\*Hee-Rok Jeong : Prepoll Co., Ltd.  
 \*\*\*Chang-Yong Kang : Dept. Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

문에, 내식성을 위하여 다양한 방법으로 도색을 실시하고 있다.

내식성 향상을 위한 크로메이트 처리액에 포함된 6가 크롬은 인체 위험성 때문에 오늘날 사용이 금지되었다. China RoHS는 전자전기제품에 6대 유해물질(Pb, Hg, Cd, Cr<sup>+6</sup>, PBB, PBDE)의 사용을 제한하고 있고, 유럽에서도 폐전기 전자기기에 관련된 규정인 EU RoHS는 제품에 포함되는 사용제한 및 금지물질이 규정되어 시행되고 있다.

최근 전 세계적으로 이러한 규제에 대응하기 위하여 Cr 등 유해 물질의 사용을 제한하고 있으므로, 환경 친화형 코팅 용액의 개발이 활발하다. 즉, Cr<sup>+3</sup> 크로메이트,<sup>1,4)</sup> Cr-free,<sup>5,6)</sup> 무기 또는 유기계 피막처리<sup>7-12)</sup> 등의 친환경 방청 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되었다.<sup>13)</sup> 저자 등은 아연도금강판 및 냉간압연강판에 유/무기 하이브리드 용액을 코팅하여, 내식성 등 제 특성을 연구하였다.<sup>14-20)</sup>

본 연구는 5종류의 유/무기 하이브리드 용액을 자동차용 냉연 강판 SPCC와 냉연 고장력강판 SPFC590에 코팅하여, 염수 분무에 의한 내식성, 부착성, 내비등수성, 문지름 특성 및 내굴곡성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 실험 방법

사용한 재료는 산업용으로 사용되는 두께 1 mm의 용융아연도금강판(GI, hot-dip galvanized steel sheet), 합금화아연도금강판(GA, galvanized steel sheets) 및 전기아연도금강판(EGI, electrolytic galvanized steel sheet)이다. 아연도금강판은 냉간 압연기로 압연한 박강판을 아연으로 도금하여 부식에 잘 견디고 표면을 매끄럽게 만든 강판을 말한다. GI는 아연을 녹인 상태에서 강판을 담가 만들며, GA는 아연 도금한 강판을 열처리하여 표면을 철과 아연의 합금으로 만든 것이고, EGI는 강판을 음극으로 하고 전기를 사용하여 도금한다. 도금강판에 부착된 아연의 양과 두께는 Table 1에 나타내었다. 염수분무 시험편의 크기는 KS D 9502 규정의 150×70 mm보다 약간 큰 160×90 mm

로 만들었으며, Fig. 1에 나타내었다. 이것은 염수분무 시험을 할 때 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위하여 테이핑 처리하기 위한 것이다. 시험편은 제조 시에 부식 방지를 위하여 뿌려놓은 기름을 제거하기 위하여 이소프로판올에서 5분간 초음파 세척하였다.

코팅은 습도막 두께 6.86 μm인 바코터 3호를 사용하였다. 코팅의 경화조건은 190℃에서 3분으로 하였다. 이때 경화된 코팅층의 두께는 습도막의 두께에 코팅 용액의 고형분을 곱하면, 1.37 μm 정도이다. 코팅 용액은 우레탄 수지, SiO<sub>2</sub> 폴리실리케이트 및 멜라민(경화제)을 증류수와 에탄올에 혼합하여 (주)프리폴에서 제조한 것으로 Table 2에 나타낸다.

염수분무시험<sup>21)</sup>은 사용 강판의 내식성을 조사하기 위하여 염수분무시험기(ATS-SST900)를 사용하였다. 시험편은 챔버 내의 45° 기울어진 거치대에 설치하고, 분무실내의 온도는 35±2℃로 유지하면서 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편의 외관은 72시간 동안 관찰하였다. 시험편의 내식성 평가는 초기 부식의 발생시간과 부식의 넓이로 판단하였다. Fig. 2는 염수분무 시험의 흐름도이다.

내비등수성, 내마모성 및 내굴곡성을 평가하였다. 내비등수성과 내마모성은 코팅 시험편을 끊는

Table 1 Specification of GI, GA and EGI

Materials	GI	GA	EGI
Specific Character			
Deposited weight of Zn(g/m <sup>2</sup> )	122.8	42	18.4

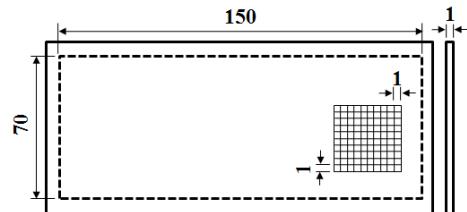


Fig. 1 Dimensions of specimen for salt spray test (Unit : mm)

Table 2 Composition of coating solution (wt.%)

Materials	BM	U5	U10	U21	U32	U42
Distilled water	0	64	59	48	37	27
Urethane resin	0	5	10	21	32	42
EtOH	0	21	21	21	21	21
SiO <sub>2</sub> polysilicate	0	7	7	7	7	7
Melamine	0	3	3	3	3	3

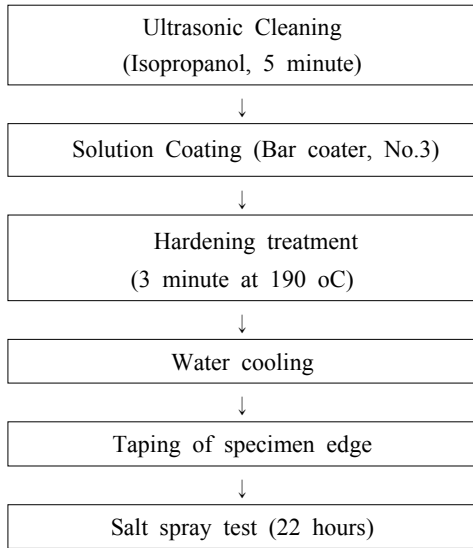


Fig. 2 Flow chart of salt spray test

물에 1시간 동안 침적한 후 건져내어 표면을 관찰하고, 젖은 상태에서 손가락으로 30회 문질러 표면의 색변화를 관찰하였다. 굴곡성은 180° 굽혀서, 코팅 표면의 균열 및 박리 등의 발생 유무를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

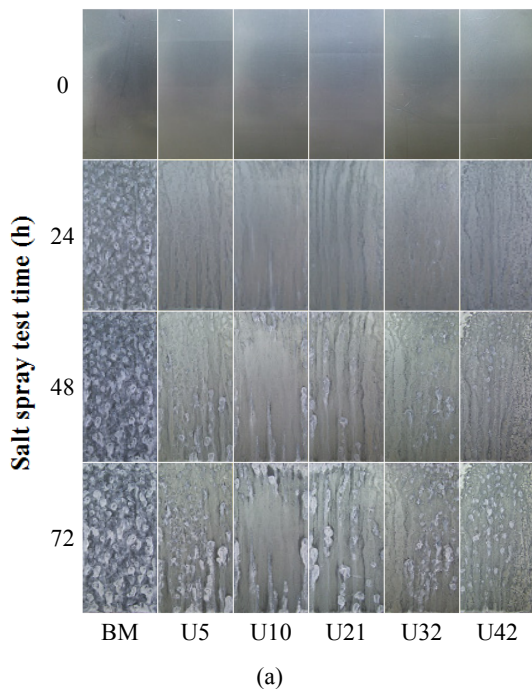
#### 3.1 염수분무에 의한 내식성

모재, U5, U10, U21, U32 및 U42으로 코팅한 GI, GA 및 EGI 시험편은 72시간 염수 분무 시험하고, 외관을 각각 Fig. 3에 나타낸다. Fig. 3에서 (a)는 GI, (b)는 GA, (c)는 EGI 시험편이다. 시험편 종류와 용액에 관계없이, 코팅 시험편은 백청이 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 시간이 지남에

따라서 적청이 나타났다.

Fig. 4(a),(b),(c)는 5종류의 용액을 코팅한 GI, GA 및 EGI 시험편의 염수분무 시간과 백청(white rust) 비율과의 관계를 각각 나타낸다. (a) GI의 모재는 급격하게 백청이 발생하고, 30시간에서 90% 이상 발생하였다. U5, U21 및 U32는 거의 비슷한 발생을 보이며, U42는 가장 많은 백청을 나타내었다. 그러나 U10은 36시간 및 72시간까지 2개의 직선 구간으로 발생하였으며, 가장 적은 백청을 나타내었다. (b) GA의 모재는 18시간까지 급격하게 백청이 발생하였으나, 그 후는 감소하면서 적청이 나타났다. 그리고 U5, U10, U21, U32 및 U42는 시간의 증가에 따라서 완만하게 증가하였으며, 우레탄의 양이 많을수록 백청이 적게 발생하였다. (c) EGI의 모재는 GA와 비슷하게 12시간까지 백청의 발생이 급격하게 나타났으나, 그 후는 감소하면서 적청이 발생하였다. 그리고 U5, U10, U21 및 U32는 48시간까지 증가하다가, 그 후는 감소하면서 적청이 발생하였다.

한편 U42는 54시간까지 백청의 발생이 증가하다가, 그 후는 일정한 백청을 나타내었다.



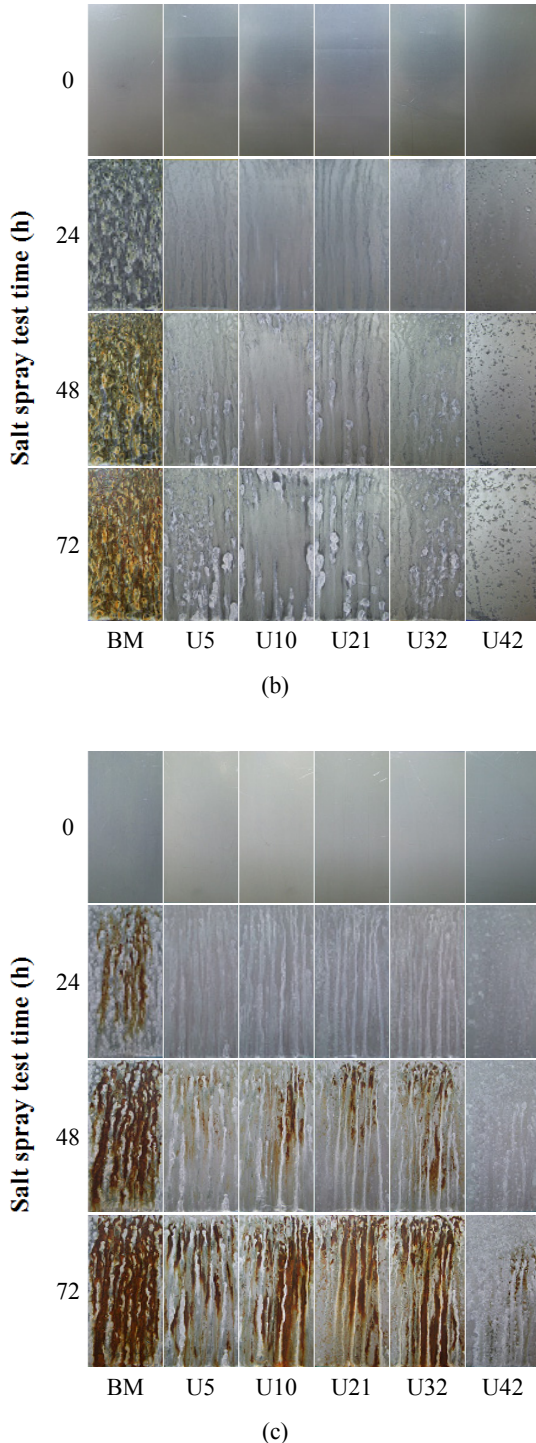


Fig. 3 Appearance after salt spray test. (a) GI, (b) GA, (c) EGI

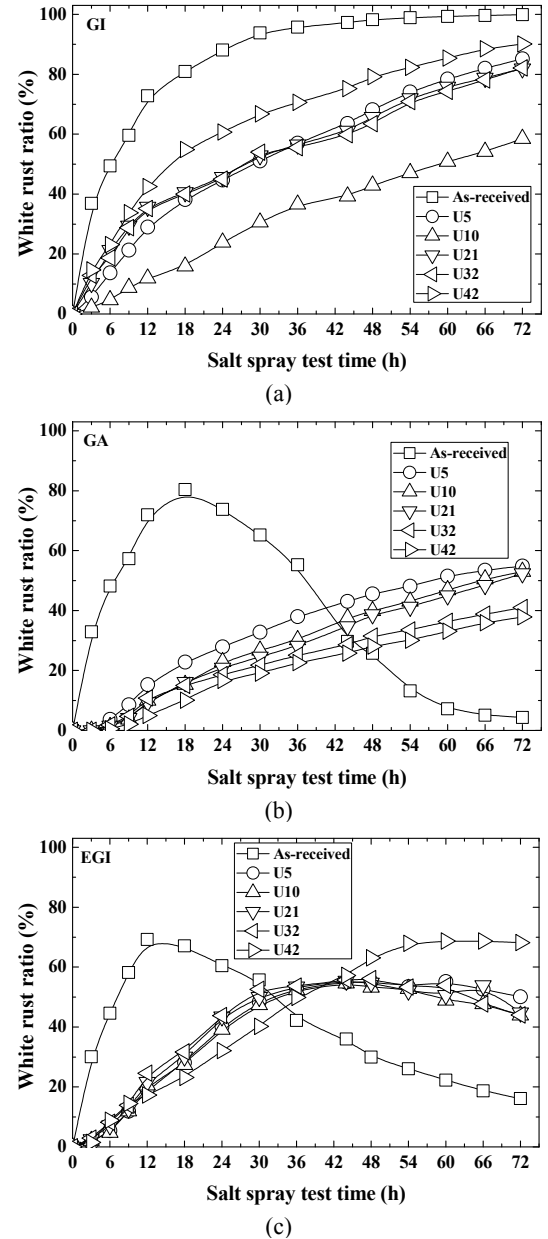


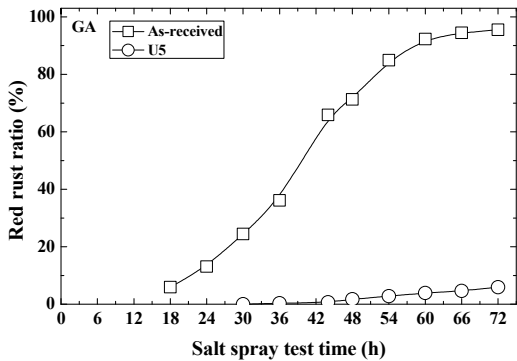
Fig. 4 Relationship between salt spray test time and white rust ratio. (a) GI, (b) GA, (c) EGI

Fig. 5(a), (b)는 5종류의 용액을 코팅한 GA 및 EGI 시험편의 염수분무 시간과 적청(red rust) 비율과의 관계를 각각 나타낸다. GI는 72시간까지 백청만 발생하여 나타내지 않았다. (a) GA의 모재는 18시간에서 적청이 발생하기 시작하여, 60시간

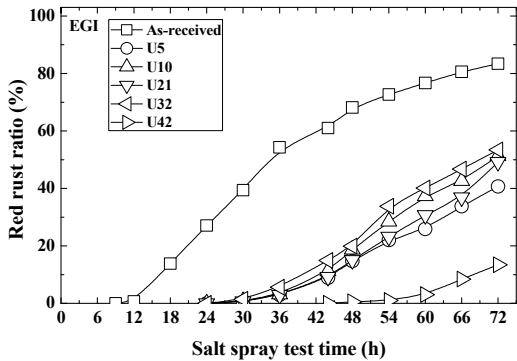
까지 급격하게 발생하였다. 72시간에서 약 96%의 적청이 발생하였다. 우레탄의 양이 가장 작은 U5는 36시간에서 약 0.3% 발생하기 시작하여, 72시간에 약 6%의 적청이 발생하였다. (b) EGI의 모재는 12시간에서 약 0.6% 정도 소량의 적청이 발생하여, 72시간에 약 83%의 적청이 발생하였다. 그리고 U5는 30시간에 0.5%의 적청이 발생하여, 72시간에 약 41%의 적청을 나타내었다.

한편 U10, U21 및 U32는 30시간에 0.7-1.4% 정도 적은 적청이 발생하였고, 72시간에서 약 50% 전후의 적청이 발생하였다. 그러나 우레탄 양이 가장 적은 U5는 48시간에 0.5% 정도의 미소한 적청이 발생하여, 72시간에서 약 13.4%의 적청이 발생하였다.

Fig. 6(a), (b), (c)는 5종류의 용액을 코팅한 GI, GA 및 EGI 시험편의 염수분부 시간과 total rust



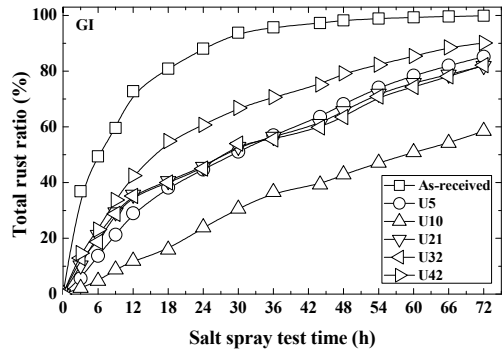
(a)



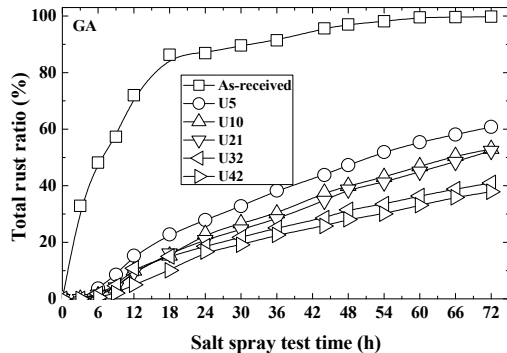
(b)

Fig. 5 Relationship between salt spray test time and red rust ratio. (a) GA, (b) EGI

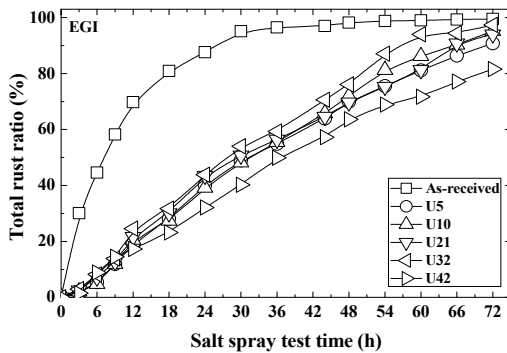
비율과의 관계를 각각 나타낸다. (a) 백청만 발생한 GI는 Fig. 4(a)에서 설명하였다. (b) GA의 모재는 18시간에서 약 86%의 녹이 발생하였으나, 완만하게 증가하면서 72시간에 약 100%의 녹이 발생하였다. 그리고 U5, U10, U21, U32 및 U42는 시간의 증가에 따라서 완만하게 증가하였으며,



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Relationship between salt spray test time and total rust ratio. (a) GI, (b) GA, (c) EGI

우레탄의 양이 많을수록 녹이 적게 발생하였다. 즉, 72시간에서 각각 약 61%, 53%, 52%, 41% 및 38%를 나타내었다. (c) EGI의 모재는 12시간에 약 70%, 30시간에 95%의 녹이 발생하였고, 그 후는 완만하게 증가하여 72시간에 약 10%의 녹이 발생하였다. 그리고 U10, U21 및 U32는 직선적으로 녹이 발생하였으며, 72시간에 약 95% 전후의 녹이 발생하였다. 그러나 U5는 약간 적은 녹이 발생하였으나, U42는 72시간에 약 82%의 녹이 발생하였다.

Table 3, 4 및 5는 염수 분무 시간 72시간에서 각각 백청 면적비, 적청 면적비 및 전체 녹 면적비를 나타낸 것이다.

Table 3 White rust ratio (%) at 72 hours of salt spray test time

Solution Steel	BM	U5	U10	U21	U32	U42
GI	99.9	85.2	58.5	81.9	82.1	90.1
GA	4.3	54.9	53.0	52.4	41.0	37.9
EGI	16.1	50.1	43.9	44.9	44.0	68.2

Table 4 Red rust ratio (%) at 72 hours of salt spray test time

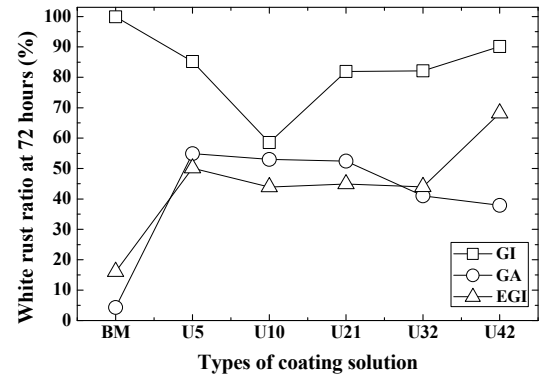
Solution Steel	BM	U5	U10	U21	U32	U42
GI	0	0	0	0	0	0
GA	95.5	5.9	0	0	0	0
EGI	83.4	40.7	51.3	49.2	53.4	13.4

Table 5 Total rust ratio (%) at 72 hours of salt spray test time

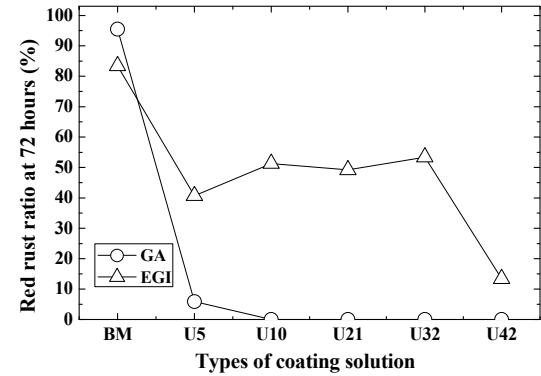
Solution Steel	BM	U5	U10	U21	U32	U42
GI	99.9	85.2	58.5	81.9	82.1	90.1
GA	99.8	60.8	53.0	52.4	41.0	37.9
EGI	99.5	90.8	95.2	94.0	97.4	81.6

Fig. 7(a), (b), (c)는 Table 3, 4 및 5를 각각 그래프로 나타낸 것이다. 백청 면적비 (a)에서, GI의

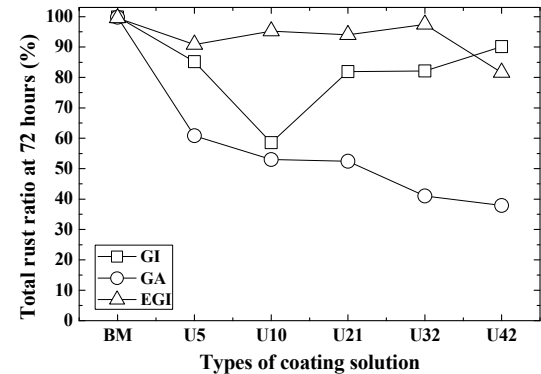
모재는 100% 정도, U5, U21 및 U32는 비슷하였으나, U42는 약 90%의 백청 면적비를 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7 Relationship between rust ratio and coating solutions at 72 hours of salt spray test time. (a) White rust ratio, (b) red rust ratio, (c) Total rust ratio

그러나 U10은 백청 면적비가 약 60%를 나타내었다. 그러나 GA와 EGI의 모재는 아주 적은 백청을 나타내었고, U5, U10 및 U21은 비슷하였다. GA의 U32 및 U42는 더욱 감소하였다.

한편 EGI의 U32는 감소하였으나, U42는 증가하였다. 적층 면적비 (b)에서, GI는 백청만 발생하였으므로 그림에 나타내지 않았다. GA의 모재는 약 96%, U5는 약 6%가 나타났으나, U10, U21, U32 및 U42는 적층이 전혀 발생하지 않았다. GI와 GA 시험편은 우레탄 양이 증가할수록 백청 면적률이 증가하였다. 그러나 EGI는 우레탄 양에 관계없이 거의 비슷하였다.

앞선 연구에서 SiO<sub>2</sub> 폴리실리케이트 및 우레탄의 합성에 멜라민 경화제가 가교 역할을 하여,<sup>24)</sup> 우수한 내식성을 나타내었다. 그러나 우레탄의 양이 어떤 역할을 하는 것인지 규명이 필요하다.

### 3.2 코팅층의 특성

내비등수성, 내마모성 및 내굴곡성은 4종류의 용액을 3종류의 시험편에 코팅하여, 190°C에서 3분 경화 처리하여 평가하였다.

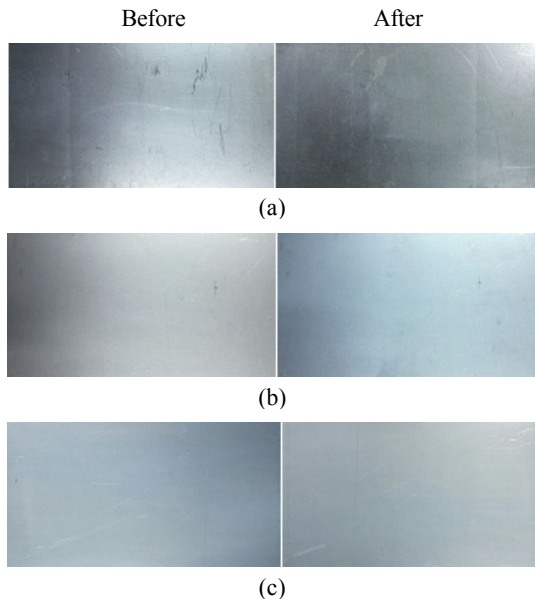


Fig. 8 Results of boiling water resistance test with coating of U10 solution. (a) GI, (b) GA, (c) EGI

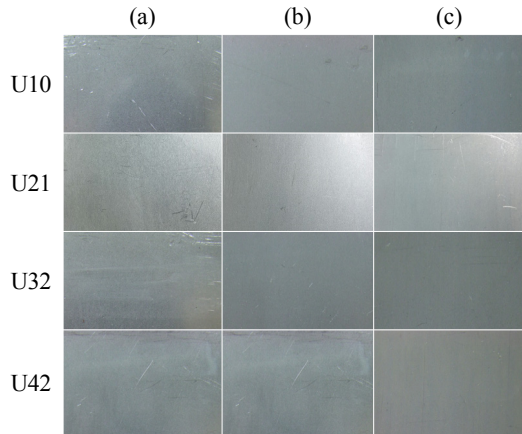


Fig. 9 Results of abrasion resistance. (a) GI, (b) GA, (c) EGI

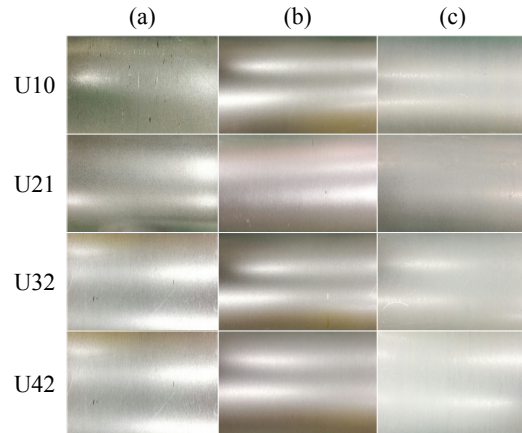


Fig. 10 Results of bending resistance test with coating of solutions. (a) GI, (b) GA, (c) EGI

Fig. 8 및 Fig. 9는 내비등수성 및 내마모성의 결과를 나타내었다. 4종류의 용액에 대하여 3종류의 강판은 비등수 시험에서 코팅층의 박리 또는 부풀음이 전혀 발생하지 않았고, 마모 시험에서도 변화가 없었다.

굴곡성의 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 3종류 강판의 굽힘 시험에서 코팅층의 균열 또는 박리가 전혀 발생하지 않았다. 4종류의 용액은 우수한 내굴곡성을 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구는 우레탄 수지 양을 달리한 고내식 코팅액을 제조하여, 3종류의 아연도금강판의 내식성 등 제 특성을 평가하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1) GI와 GA 강판은 우레탄 수지 양이 증가할수록 내식성이 나쁘게 나타났다. 그러나 EGI는 우레탄 수지 양에 관계없이 비슷한 내식성을 나타내었다. 이것은 향후 연구 과제라 생각한다.

2) 내비등수성, 내마모성 및 내굴곡성은 3종류의 아연도금강판에 코팅한 4종류의 코팅액에서 우수한 특성을 나타내었다.

3) 코팅액의 우수한 내식성은 SiO<sub>2</sub> 폴리실리케이트 및 우레탄 수지에 멜라민 경화제가 가교 역할을 하였다고 판단된다.

## References

1. S. W. Kim and C. T. Lee, 2006, "Environment-friendly Trivalent Chromate Treatment for Zn Electroplating", J. Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 17, No. 5, pp. 433-442.
2. C. T. Lee, 2007, "Enlargement of Anti-corrosion of Zinc Plating by the Trivalent Chromium Sulfate Conversion Coating", J. Korean Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, No. 3, pp. 296-302.
3. M. Kim, J. J. Lee, D. Y. Kim, S. U. Park and S. C. Kwon, 2004, "The Trend of Study of Echo-Friendly Hard Trivalent Chromium Deposition", J. the Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 37, No. 3, pp. 179-184.
4. F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi and P. L. Bonora, 2005, "EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products", Progress in Organic Coatings, Vol. 52, No. 4, pp. 271-279.
5. E. N. Michael and P. B. Gordon, 2004, "Mg-rich coatings: A new paradigm for Cr-free corrosion protection of Al aerospace alloys", J. Coatings Technology and Research, Vol. 1, No. 2, pp. 69-80.
6. G. B. Rudolph, G. Hong, M. Suhakar and W. Fariaty, 2003, "Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 47, No. 3 - 4, pp. 174-182.
7. R. Zandi-zanda, A. Ershad-langroudia. and A. Rahimia, 2005, "Silica based organic - inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection", Progress in Organic Coatings, Vol. 53, No. 4, pp. 286-291.
8. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen and G. Z. Cao, 2001, "Organic - inorganic hybrid coatings for corrosion protection", J. Non-Crystalline Solids, Vol. 290, No. 2-3, pp. 153-162.
9. H. J. Kim, 1993, "Development of Anti-Finger Printed EGI Steel Sheet with High Corrosion Resistance", J. the Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 26, No. 6, pp. 307-315.
10. J. B. Bajat, V. B. Miskovic-Stankovic, N. Bibic and D. M. Drazic, 2007, "The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel", Progress in Organic Coating, Vol. 58, No. 4, pp. 323-330.
11. J. H. Steven, C. Lowe, T. M. James and F. W. John, 2005, "Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating", Progress in Organic Coatings, Vol. 54, No. 2, pp. 104-112.
12. M. L. Zheludkevich, S. I. Miranda and M. G. S. Ferreira, 2005, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", J. Materials Chemistry, Vol. 15, pp. 5099-5111.
13. N. W. Cho, S. H. Kim and K. T. Kim, 2000, "Silica Coating on Al-Si Alloy by the Sol-Gel



- Method", RIST Research Paper, Vol. 14, No. 3, pp. 358-363.
14. K. W. Nam, D. W. Kim, N. S. Kim and K. Y. Seong, 2014, "Characteristic of Corrosion Resistance under Different Heat Treatment Conditions of Coated Zinc Coating Steel with Cr-Free Solution", Lecture Notes in Electrical Engineering, Vol. 282, pp. 635-643.
  15. K. W. Nam, J. R. Kim and C. M. Choi, 2013, "Corrosion resistance characteristics of cold rolled steel by Cr-free green organic/inorganic hybrid coating solution", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 27, No. 2, pp. 33-38.
  16. K. W. Nam, J. R. Kim and C. M. Choi 2011, "Corrosion resistance of cold rolled steel coated organic/inorganic hybrid coating solution according to the heat treatment temperature", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 25, No. 6, pp. 56-59.
  17. J. R. Kim, C. M. Choi and K. W. Nam, 2012, "Corrosion resistance of cold rolled carbon steel by treating organic/inorganic hybrid coating solution", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 36, No. 4, pp. 405-412.
  18. H. S. Seo, H. J. Moon, J. R. Kim, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion resistance of galvanized iron by treating modified Si organic/inorganic hybrid coating solution", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 25, No. 1, pp. 32-38.
  19. S. H. Seo, H. J. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion Resistance according to the Heat Treatment Temperature of Cr-free Coating Solution on Zinc Coated Steel", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 24, No. 5, pp. 60-66.
  20. H. S. Seo, H. J. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion Resistance of Zinc Coating Steel coated Cr-free Coating Solution according to the Heat Treatment Time", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 24, No. 5, pp. 67-74.
  21. KS D 9502, 2009, "Neutral, acetic acid and copper-accelerated acetic acid salt spray,"
  22. T. Nsongo and M. Gillett, 1995, "Adhesion characterization of titanium and titanium nitride thin coatings on metals using the scratch test", International J. Adhesion and Adhesives, Vol. 15, No. 3, pp. 191-196.
  23. ASTM D3359-09, Standard test methods for measuring adhesion by tape test.
  24. K. W. Nam, H. R. Jeong and K. H. Lee, 2017, Corrosion Resistance of SPCC, SPFC590, SPFC780 Steel by Organic/Inorganic Hybrid Solution (Case of different SiO<sub>2</sub> polysilicate under a constant melamin)" Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 21, No. 2, pp. 5-13.