

고분자 도장한 알루미늄의 시멘트에 의한 부식

이광학 · 김홍식
첨단소재공학부

<요약>

본 연구에서는 아파트 공사현장에서 거푸집으로 사용중인 고분자도장 알루미늄 판재의 시료를 채취하여 광학현미경, SEM/EDS 및 EPMA/EDS로 전착도막의 파괴단계 및 부식 생성물을 분석하여 도장층의 박리현상을 실험적으로 규명하므로서 도장층의 내구성을 향상시키는 연구를 수행하였다. 알루미늄 표면과 도장막 사이에 적절한 접합이 이루어지지 아니하였고, 도장층이 국부적으로 파손된 곳에서 알루미늄과 시멘트가 반응하여 알루미늄 표면에 부식생성물 Al_2O_3 -CaO 또는 Al_2O_3 -CaO-SiO₂ 화합물이 생성되었다. 따라서, 도장층의 내식성을 향상시킬 수 있는 방안으로 도장층과 알루미늄 사이에 희생양극 역할을 하는 인산아연처리를 실용화하여 내식성이 우수한 고분자도장 알루미늄 거푸집을 생산할 수 있도록 하였다.

Corrosion of polymer coated Aluminium plate by cement

Kwang-Hak Lee · Heung-Shik Kim
School of Materials Science and Engineering

<Abstract>

A research for enhancing corrosion resistance of polymer coated aluminium plate in cement consolidating environment has been conducted. Examination of specimen polymer coated aluminium using SEM/EDS, EPMA and optical microscopes revealed the causes of polymer film rupture from the aluminium surface to be cathodic disbonding. Corrosion products, such as Al_2O_3 -CaO, Al_2O_3 -CaO-SiO₂ compounds formed by the reaction of

aluminium surface with cement have been observed at the locally degraded polymer film. Therefore, zincphosphating process has been developed and applied on the surface of aluminium for the zinc sacrificial cathodic protection of aluminium from carbonaceous corrosion environment in the cement consolidating process.

1. 서론

전해도장은 금속의 내식성을 향상시키기 위해 전기적인 방법으로 금속에 고분자를 도장하는 방법으로서 염료입자들이 담겨진 전해조에 전하를 가하면 염료입자들은 금속전극에 모여드는데 도장이 원하는 두께에 이르기까지 전극표면과 갈라진 틈 등에 편평한 막을 형성하게 되며 염료입자의 전하종류에 따라 양극도장과 음극도장으로 분류된다.(1~4)

양극 전해도장은 전해조 내에 -전하인 고분자 이온이 +전극에 도장이 되는 것이며 도장되는 동안 소량의 +금속이온이 도막에 혼입되어 내식성이 감소할 수 있다. 양극 전해도장에는 에폭시 양극도장과 아크릴 양극도장이 있는데 에폭시 양극도장은 저온에서 경화한 특성이 있어 농기구, 자동차 부품 및 강 구조물등에 이용되고 있으며, 아크릴 양극도장은 탁월한 색상과 광택조절을 할 수 있는 경제적 조업법으로 금속사무용 가구, 선반 및 옷걸이 등에 이용되고 있다.(5~7)

음극 전해도장은 +전하인 고분자가 -전극에 도장되는 것으로 +금속이온이 도장피막에 혼입 되지 않으므로 내식성이 양호하다는 장점이 있다. 음극도장에는 에폭시 음극도장과 아크릴 음극도장이 있으며 에폭시 음극도장은 화공약품 등에서도 우수한 내식성을 가지므로 자동차 부품, 변압기 및 가정용 기기 등으로 널리 이용되고 있으며 미국과 유럽등 선진국에서는 대부분 에폭시 음극도장을 사용하고 있다. 아크릴 음극도장은 양호한 내식성, 색깔제어 및 자외선에 강한 특징이 있어 장식품, 정원용 기기 등 비교적 내식성을 요구하지 않는 제품에 사용된다. 외국에서는 화공약품 등에도 우수한 내식성을 보이는 전처리를 실시한 에폭시 음극도장을 선호하지만 국내 산업현장에서는 경제적, 기술적인 이유로 아크릴 음극도장이 이용되고 있다.(8~11)

현재 산업현장에서 생산하고 있는 고분자도장 알루미늄 거푸집은 알루미늄판에 아크릴 음극도장을 시행한 건축용 거푸집이다. 알루미늄 거푸집을 아파트 공사현장에 사용하였을 때 초기에는 콘크리트 양생 중 수분이 집적한 곳에서 시멘트와 국부적으로 반응하여 콘크리트의 양생을 방해하고 양생된 콘크리트 벽면의 표면상태를 심하게 훼손시킨다.

따라서, 본 연구에서는 아파트 공사현장에서 사용중인 알루미늄 거푸집 시료를 채취하여 광학현미경, SEM/EDS 및 EPMA로 전착도막의 파괴단계 및 부식생성물을 분석하여 알루미늄표면에 부착된 도장층의 박리현상을 규명하고 전해도장하기 전에 전처리를 실시하여 도장층의 접착력과 내구성을 증대시킬 수 있는 전처리 방법을 개발하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 표면분석

알루미늄 거푸집 표면과 도장층의 상태를 알아보기 위하여 시공현장에서 1회, 10회 및 18회 사용한 자재를 알루미늄 거푸집의 종류(압연재/압출재) 및 표면처리 상태(전착도장/VT832)를 구분하여 채취하였다.

채취한 알루미늄 거푸집의 도장층 표면 및 단면의 손상부를 분석하기 위해 광학현미경 (AXIOSKOP, ZEISS), 주사전자현미경(SEM/EDS, JSM-820(JEOL)) 및 전자미소분석기(EPMA/EDS, EPMA-1400(SHIMADZU))를 이용하여 관찰 및 분석하였다.

2.2 전처리 및 음극도장실험

전처리로서 인산아연과 아크릴 음극도장 실험은 표 1과 같은 방법으로 실시하였으며, 전처리는 시료면적을 가로 및 세로 각각 15cm로 하여 수조에 침적하는 방법으로 표 2와 같이 Zinc Phosphate($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)는 일정(30g/l)하게 하고, HF, H_3PO_4 및 시간을 변화 시키면서 반복실험을 통하여 최적조건을 얻었다. 또한, 전해도장은 전착도료로 아크릴멜라민을 이용하여 65V의 전압으로 140초 동안 실시하여 도장을 하였다.

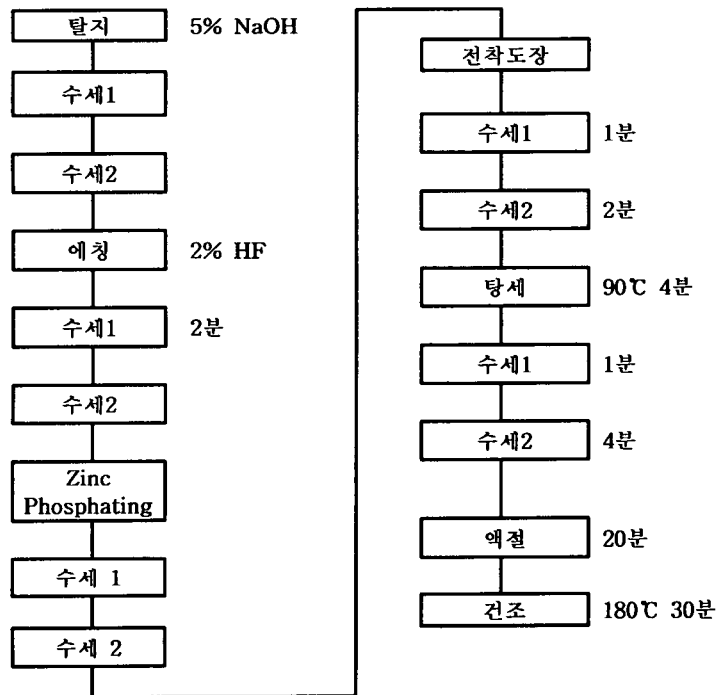


표 1. 전처리(인산아연)와 아크릴 음극도장 실험방법.

표 2. 전처리 최적조건실험($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 는 일정 ; 30g/l).

HF(%)	H ₃ PO ₄ (ml/l)	시간(sec)
0	15	30
2	25	60
4	35	90
	45	
	55	

2.3 접착력 평가

전착도장, VT832도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 각 시험편에 폭 1mm 간격으로 서로 직교하도록 패션을 CROSS CUT EXFOLIATION TESTER (SH-PF-905)를 이용하여 11줄씩 굵고 1×1mm 눈금을 100개 만들어서 그 위에 KS A1528에 규정하는 접착체이프를 붙인 후 떼어 내어 도막층이 벗겨지는지를 관찰하여 평가하였다.

2.4 내식성 평가

내식성을 평가하기 위하여 그림 1과 같이 시멘트 반응실험을 실시하였다. 전착도장, VT832 도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시료를 가로×세로가 각각 15cm정도 되도록 판을 만들고 그 위에 시멘트를 충전시킨 직경 약 10cm인 파이프를 세워서 각 시료 표면에 대하여 반복적으로 시멘트를 양생시킨 후 표면상태를 관찰하였다.

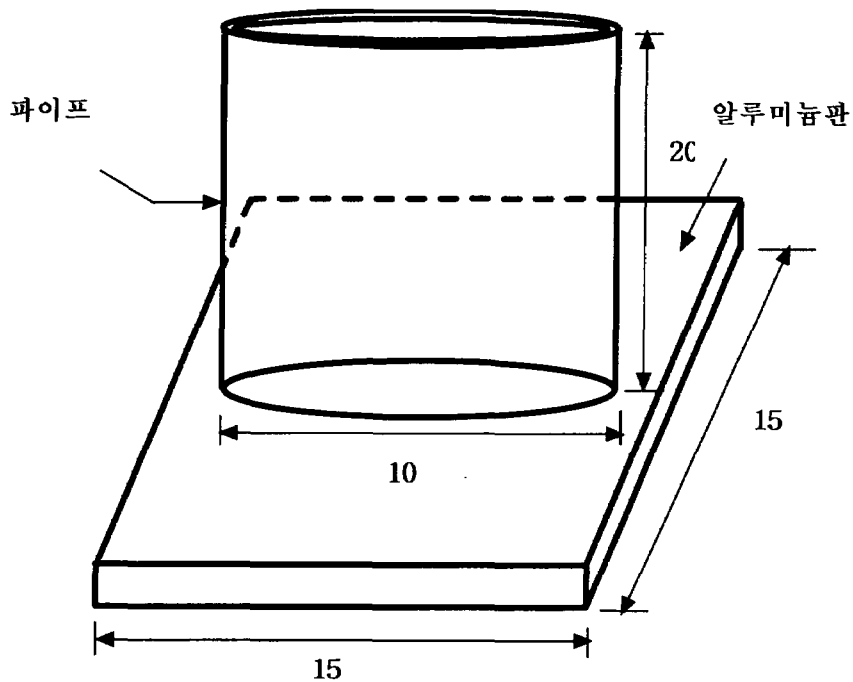


그림 1. 시멘트 반응실험 모형도(단위;cm).

3. 연구결과 및 고찰

3.1 전착도장한 알루미늄 거푸집

압연제 및 압출재로 제작한 알루미늄 거푸집(이하 시료라 한다) 전착도장층을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 전착층과 시료가 잘 부착된 것처럼 보이나 근본적으로 전착층과 시료표면 사이에는 결합력이 약하기 때문에 전착층이 분리되는 현상이 많이 관찰되었다. 그림 2에 보인바와 같이 주사전자현미경으로 관찰한 표면은 많은 결합들이 존재하고 있으며 단면조직에는 두께 약 $15\mu\text{m}$ 인 도장층이 보이고 도장층 아래에는 알루미늄 소지금속이 보인다. 도장층과 알루미늄 표면사이의 경계는 서로 부착되지 아니하고 분리되어 있음이 관찰된다. 이와 같이 도장층이 알루미늄 표면에 잘 부착되지 아니하였기 때문에 1회 시공으로도 전착층이 알루미늄 표면으로부터 분리되었음이 관찰된다. 또한, 시료표면이 시멘트에 의하여 침식되지 아니한 경우에도 표면으로부터 전착층이 분리되었고, 부분적으로 약간 침식된 곳은 전착층이 부풀어올라 파손되기 시작했으며 18회 시공한 도장층은 시멘트와 화학반응을 하였고 그 결과로 반응생성물이 시료표면에 부착하였으며 이 반응생성물을 전자탐침미소분석기(EPMA/EDS)로 분석한 결과 그림 3에 보인바와 같이 전착층과 시료표면

사이에 결합력이 약하기 때문에 전착층이 파손되면서 시료표면에 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 화합물 층이 형성되었다.

3.2 VT832 도장한 알루미늄 거푸집

시공전이나 시공후에도 VT832 도장층의 접착성은 전착도장과 비슷하거나 약간 양호한 것으로 관찰되었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 시료 표면은 전체적으로 볼 때 결합이 전착도장에 비해서 조금은 적은 것으로 보이며 단면조직은 1회 시공으로도 도장층이 시멘트에 의하여 국부적으로 손상되었으나 10회 시공까지는 도장층은 전착도장에 비하여 크게 훼손되지는 아니하였다. 그 이유는 VT832 도장층의 표면에 대한 부착성이 전착층보다 양호한 결과라고 판단된다.

18회 시공으로 도장층은 파괴되어 도장층에 부식생성물이 형성되었으며 이 결합층을 전자탐침미소분석기(EPMA/EDS)를 이용하여 분석한 결과, 그림 5에 보인바와 같이 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 화합물이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

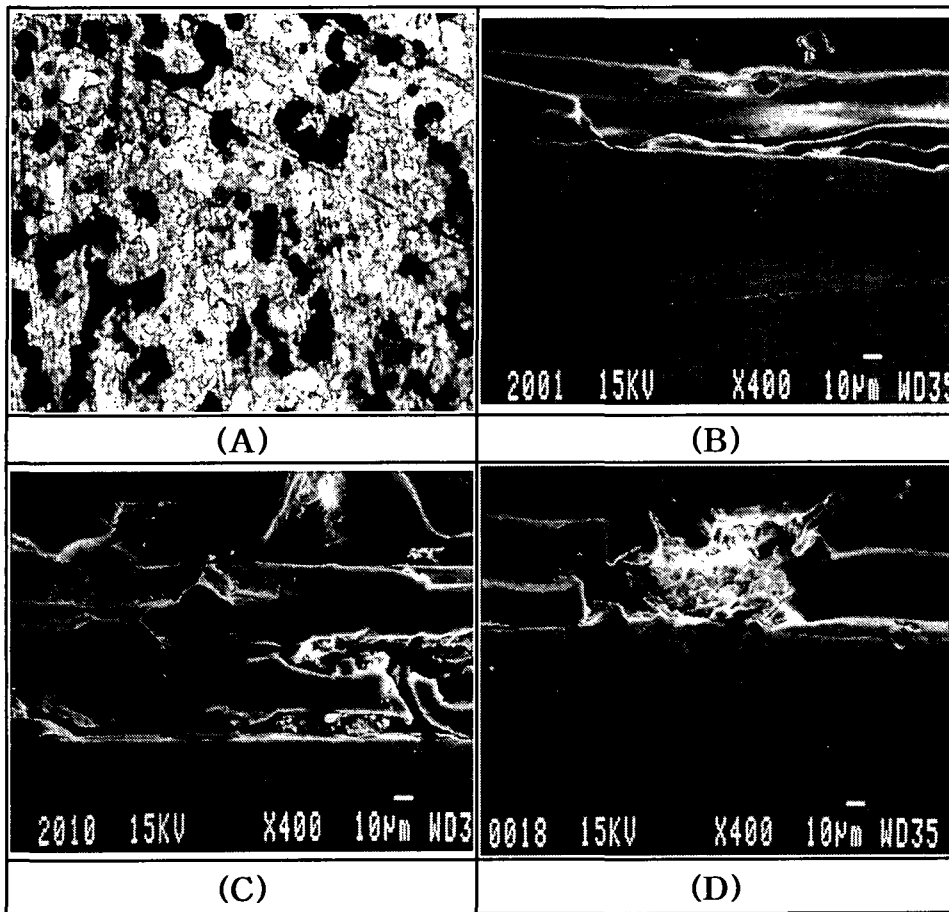


그림 2. 전착도장한 알루미늄 거푸집.

- (A) 표면 결함부 (B) 1회 시공한 도장층 단면
 (C) 10회 시공한 도장층 단면 (D) 18회 시공한 도장층 단면

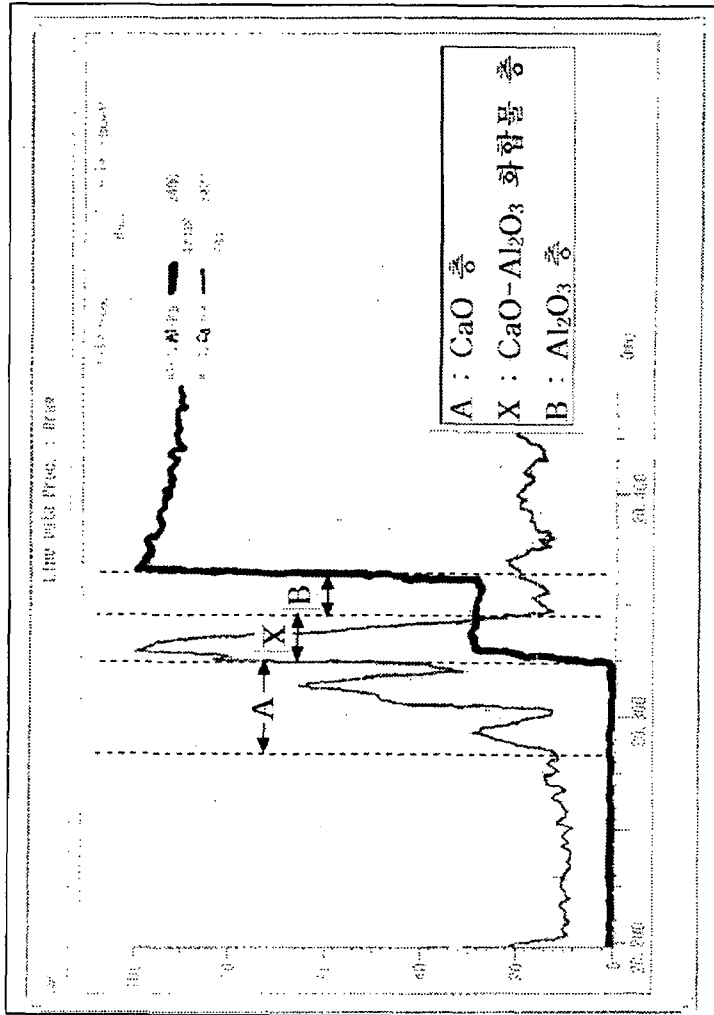


그림 3. 18회 시공한 전착도장층의 결합부의 EPMA X-ray Spectra.

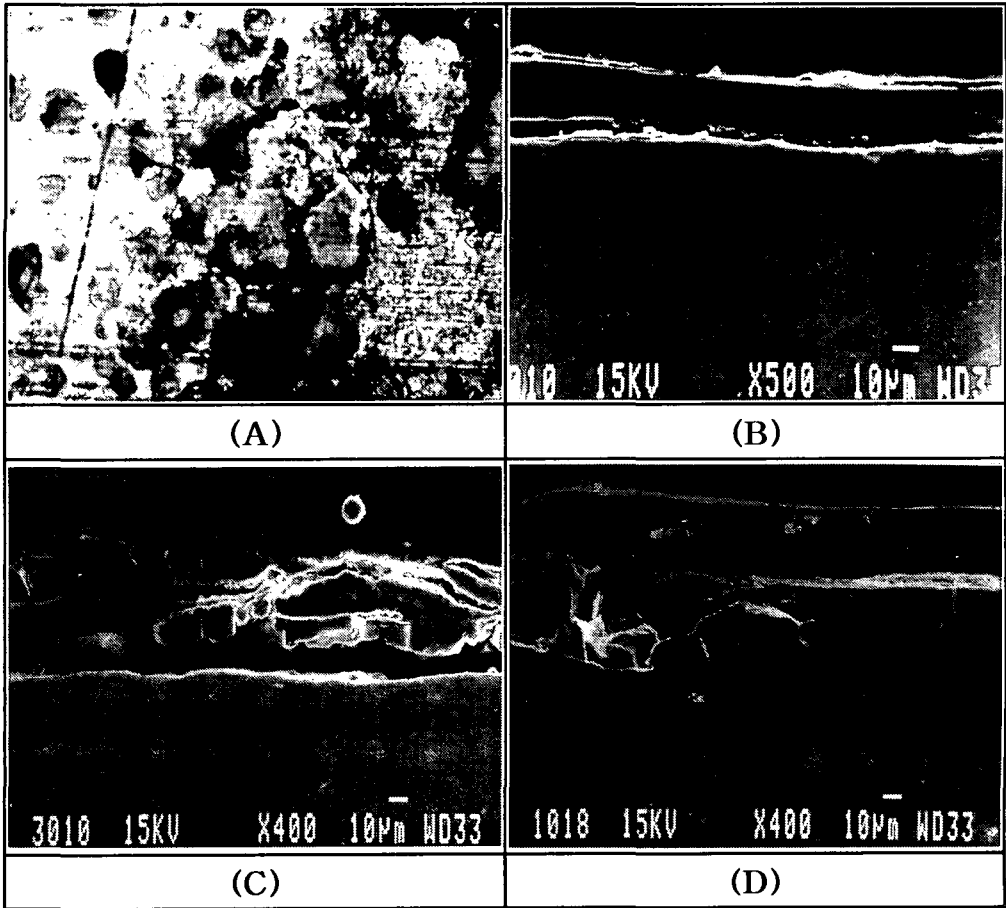


그림 4. VT832 도장한 알루미늄 거푸집.

- (A) 표면 결함부 (B) 1회 시공한 도장층 단면
(C) 10회 시공한 도장층 단면 (D) 18회 시공한 도장층 단면

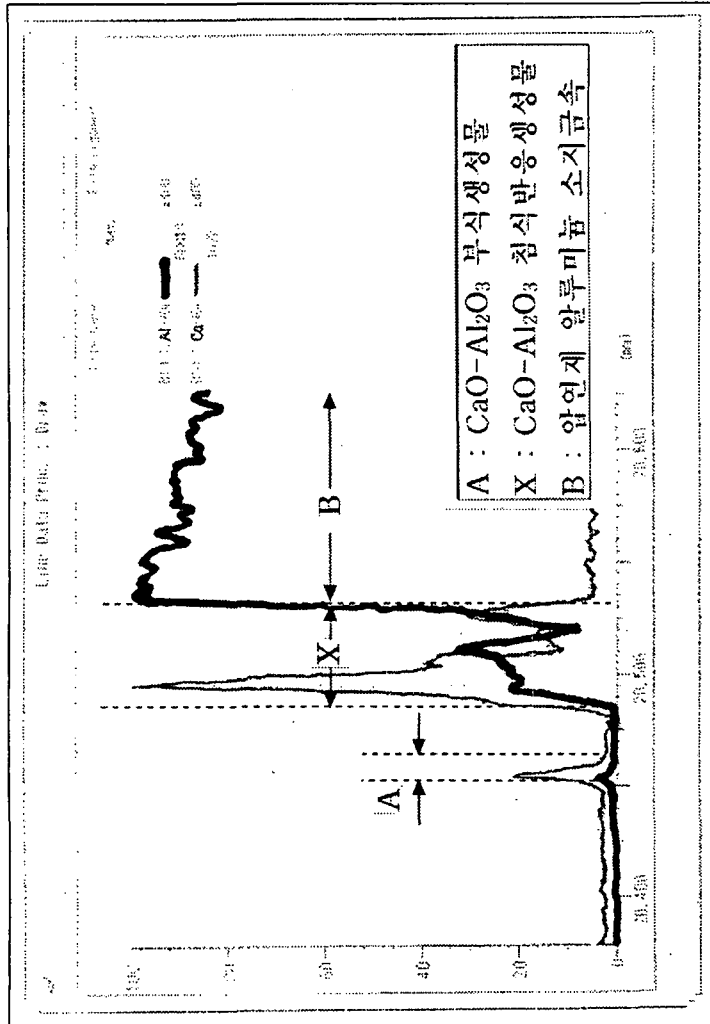


그림 5. 18회 시공한 전착도장층의 결함부의 EPMA X-ray Spectra.

3.3. 전처리를 시행한 알루미늄 거푸집의 표면관찰 및 접착력과 내식성 평가

3.3.1 인산아연으로 전처리 한 시료의 표면관찰

인산아연으로 전처리 한 시료표면을 관찰해 본 결과 그림 6에 보인바와 같이 최적조건 ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; 30g/l, H_3PO_4 ; 50ml/l, 60sec)으로 전처리 한 시료표면에서는 전체적으로 피트가 균일하고 일정하지만 일반조건 ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; 30g/l, H_3PO_4 ; 50ml/l, 90sec)으로 전처리 한 시료에서는 깊고 넓은 구멍이 불균일하게 분포하고 있음을 관찰 할 수 있었다.

또한, 그림 7에 보인 그림은 최적조건으로 전처리 한 시료의 표면을 SEM/EDS로 분석한 것으로서 표면에 접착력과 내식력이 뛰어난 인(P)과 아연(Zn)이 알루미늄 표면에 deposit 된 것을 관찰 할 수 있었다.

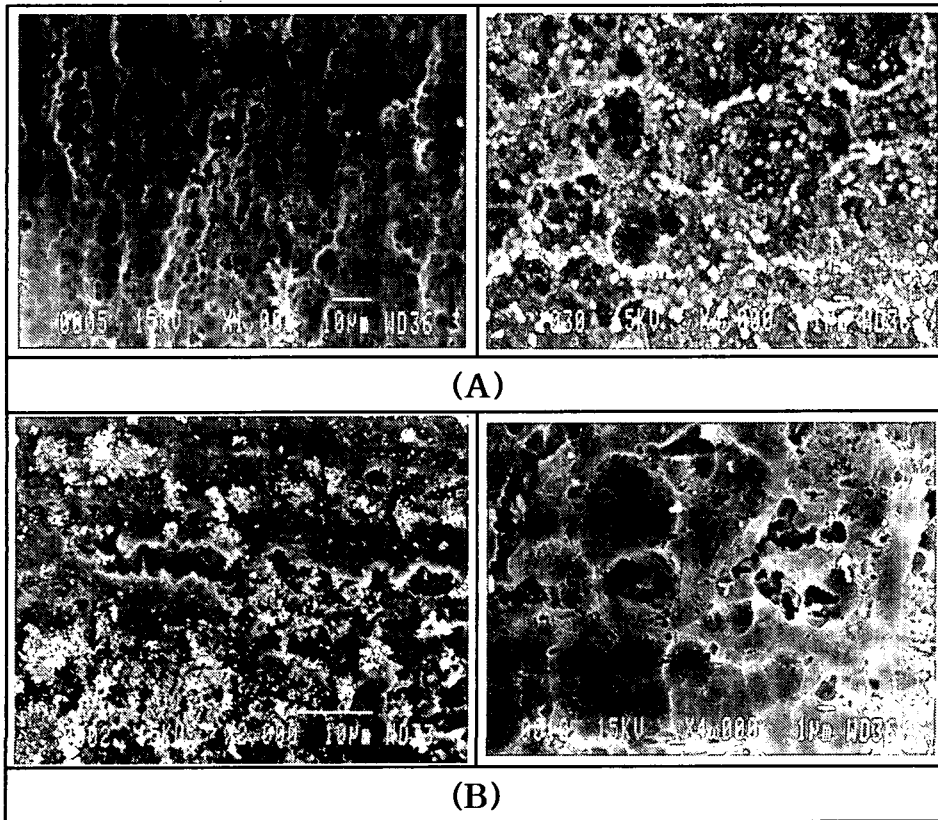


그림 6. 최적조건과 일반조건의 표면비교.

(A) 최적조건 (B) 일반조건

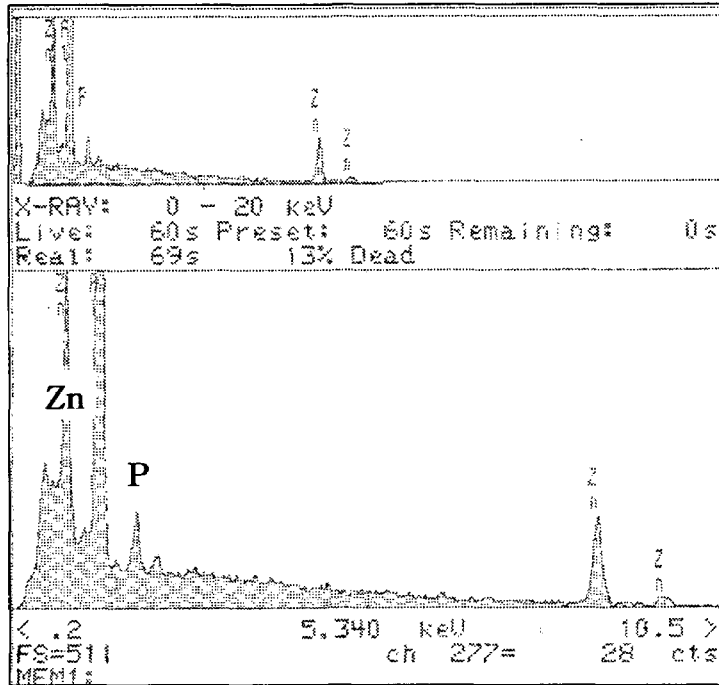


그림 7. 최적조건에서의 표면 SEM/EDS X-ray Spectra.

3.3.2 접착력 평가

전착도장, VT832도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 각 시험편에 폭 1mm 간격으로 서로 직교하도록 패션을 CROSS CUT EXFOLIATION TESTER (SH-PF-905)를 이용하여 11줄씩 굵고 1×1mm 눈금을 100개 만들어서 그 위에 KS A1528에 규정하는 접착테이프를 붙인 후 떼어 내어 도막층이 벗겨지는지를 관찰 한 결과 그림 8에서 보는 바와 같이 전착도장, VT832도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 세가지 모두 접착력이 양호한 것으로 나타났다.

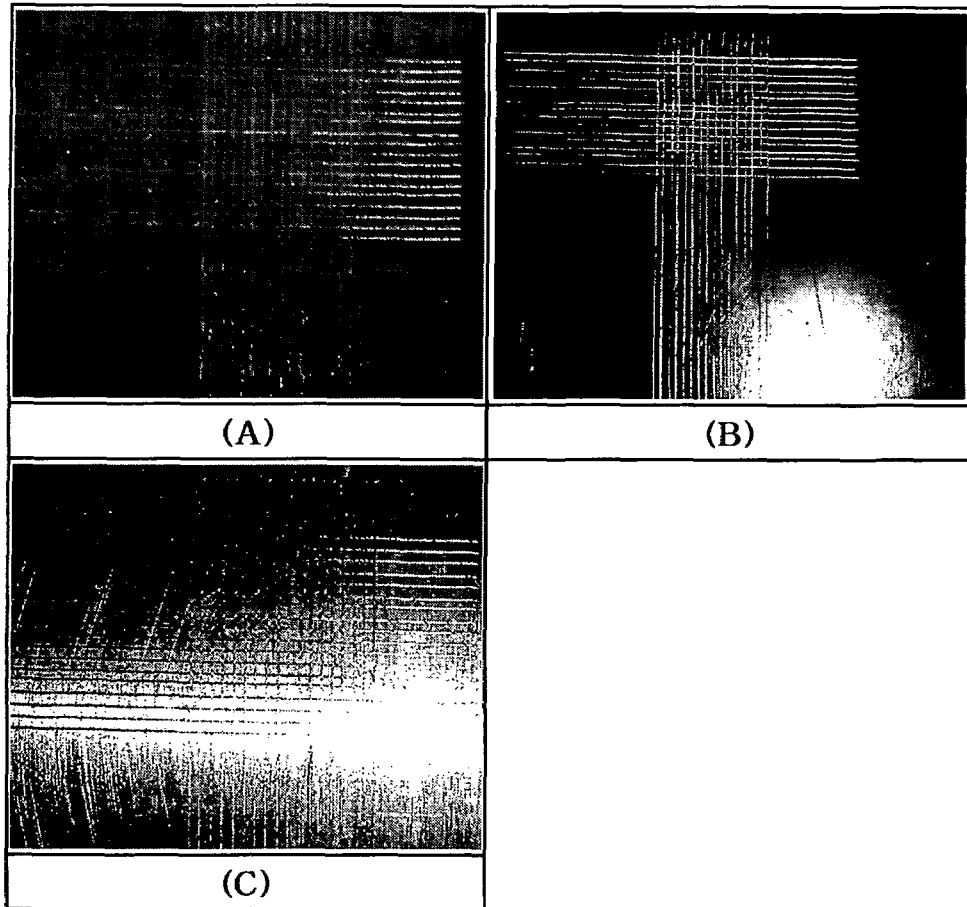


그림 8. 접착력 평가 후 표면 상태.
(A) 전착도장 (B) VT832도장 (C) 인산아연/전착도장

3.3.3 내식성 평가

내식성을 평가하기 위하여 시멘트 반응 실험을 실시하였으며 전착도장, VT832 도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시험편에 대하여 반복적으로 양생시킨 후 표면상태를 관찰하여 본 결과 그림 9(A)에서 보는 것과 같이 1회 시공을 한 경우에는 전착도장, VT832 도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 등 세가지 시료 모두 양호한 표면 상태를 나타내었다.

3회(B) 시공을 했을 경우에는 전착도장 및 VT832 도장한 시험편에서는 시멘트가 군데군데 표면에 달라붙어 있음을 관찰 할 수 있었으며, 그림 9-1(C)에 보인 바와 같이 5회 시공을 했을 경우에는 전착도장, VT832 도장에서는 시료전체에 시멘트가 달라 붙어있었으나, 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시험편에서만 군데군데 시멘트가 붙어있음을 볼 수 있었다. 이는 5회 시공으로도 전착도장, VT832 도장에서는 시멘트와 반응을 하는 것으로 판단되며 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시험편에서는 아직도 양호한 부분이 남아 있음을 관찰 할 수 있었다.

그리고, 7회(D) 시공한 경우에는 전착도장, VT832 도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시험편 등 세가지 시료 모두 시멘트가 달라붙어 있었으며, 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시험편에서는 5회 시료보다는 시멘트가 많이 붙어있으나 여전히 양호한 부분이 존재하는 것으로 보아 전착도장, VT832 도장보다는 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시료로 실험한 것이 내식성이 우수한 것으로 판단된다.

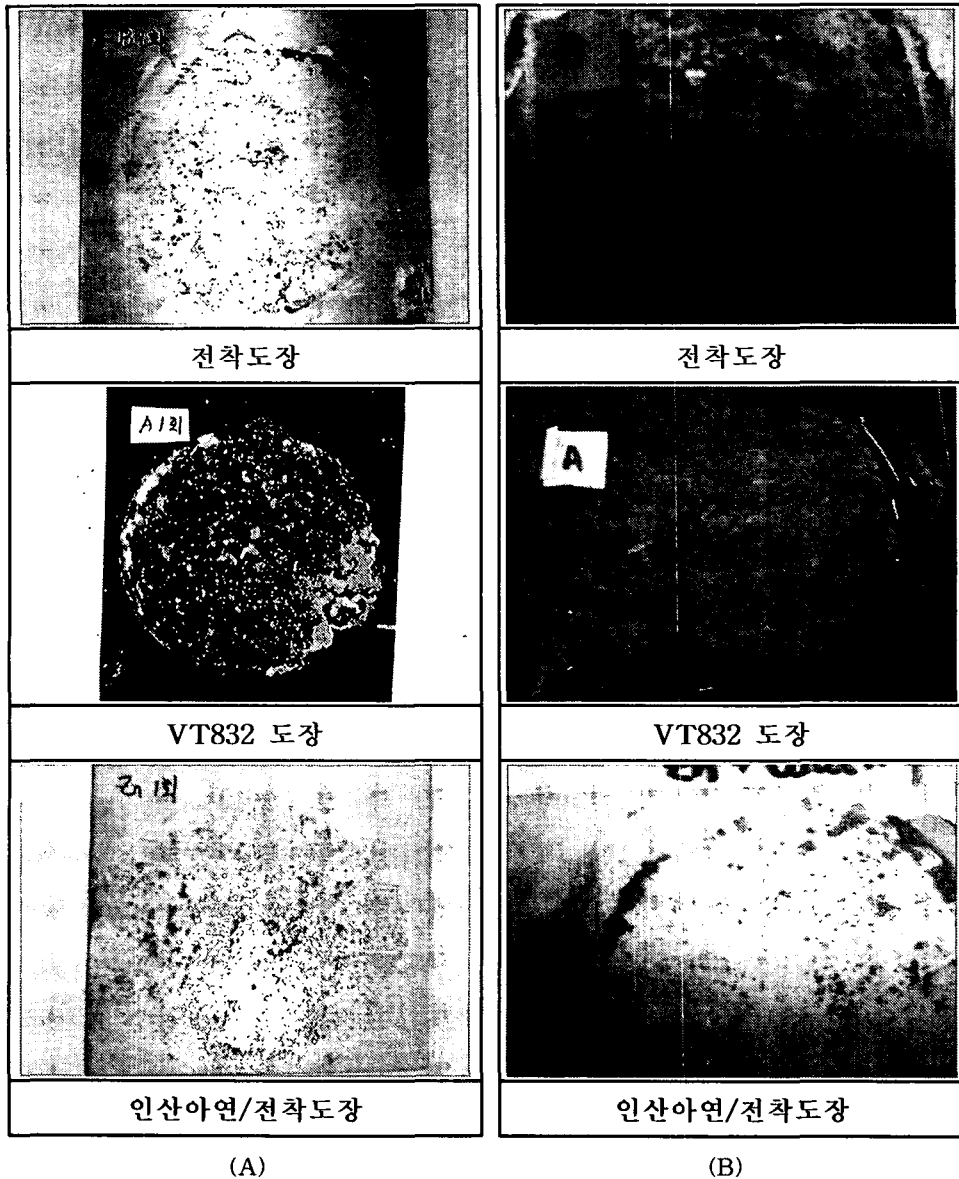


그림 9. 시멘트 반응실험 표면 상태
(A) 1회 실험 (B) 3회 실험

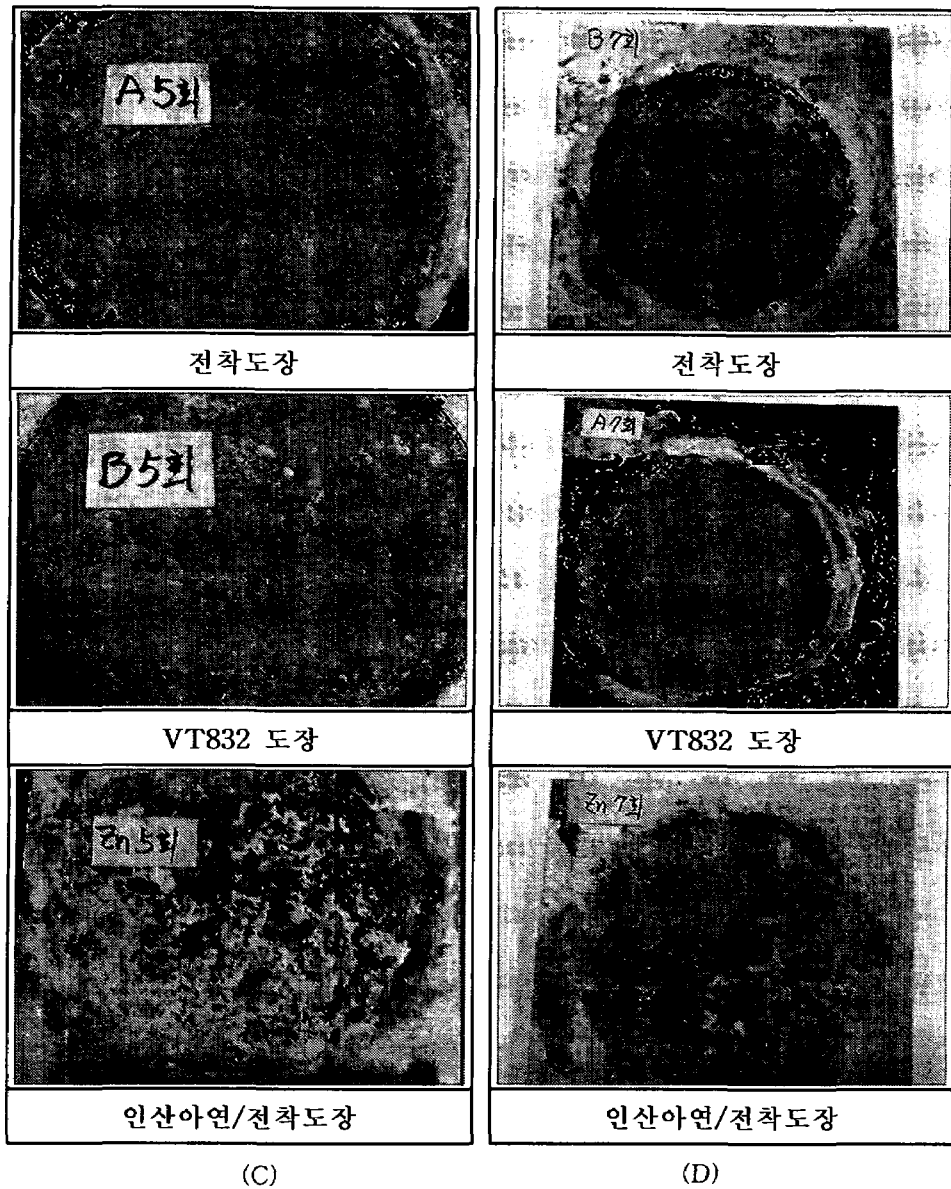


그림 9-1. 시멘트 반응실험 표면 상태
(C) 5회 실험 (D) 7회 실험

또한, 시멘트 반응실험을 7회 정도 반복 실시한 전착도장, VT832도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시료의 단면을 SEM/EDS로 분석한 결과를 그림 10에 보였다.

그림에서 보는 것과 같이 전착도장 및 VT832 도장한 시료에서는 도장층이 남아있는 부분도 존재하지만 부분적으로 심하게 파손되어 시멘트와 반응한 것을 관찰할 수 있었다. 그러나, 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시료에서는 도장층이 파손되지 아니하고 양호

한 도장층 존재하고 있음을 관찰할 수 있었다.

전착도장 한 시료로 시멘트 반응실험을 한 시료의 도장층이 파손된 부분을 EPMA/EDS 로 분석한 결과를 그림 11에 보였는데 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 화합물이 전착도장 파손층에서 형성되었음을 확인할 수 있었다.

그러나, 그림 12에 보인바와 같이 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시료에서는 화합물이 형성되지 아니하였다. 이는 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 경우 접착력과 내식력이 뛰어난 인(P)과 아연(Zn)이 표면에 deposit되면서 내식력이 향상된 것으로 판단된다.

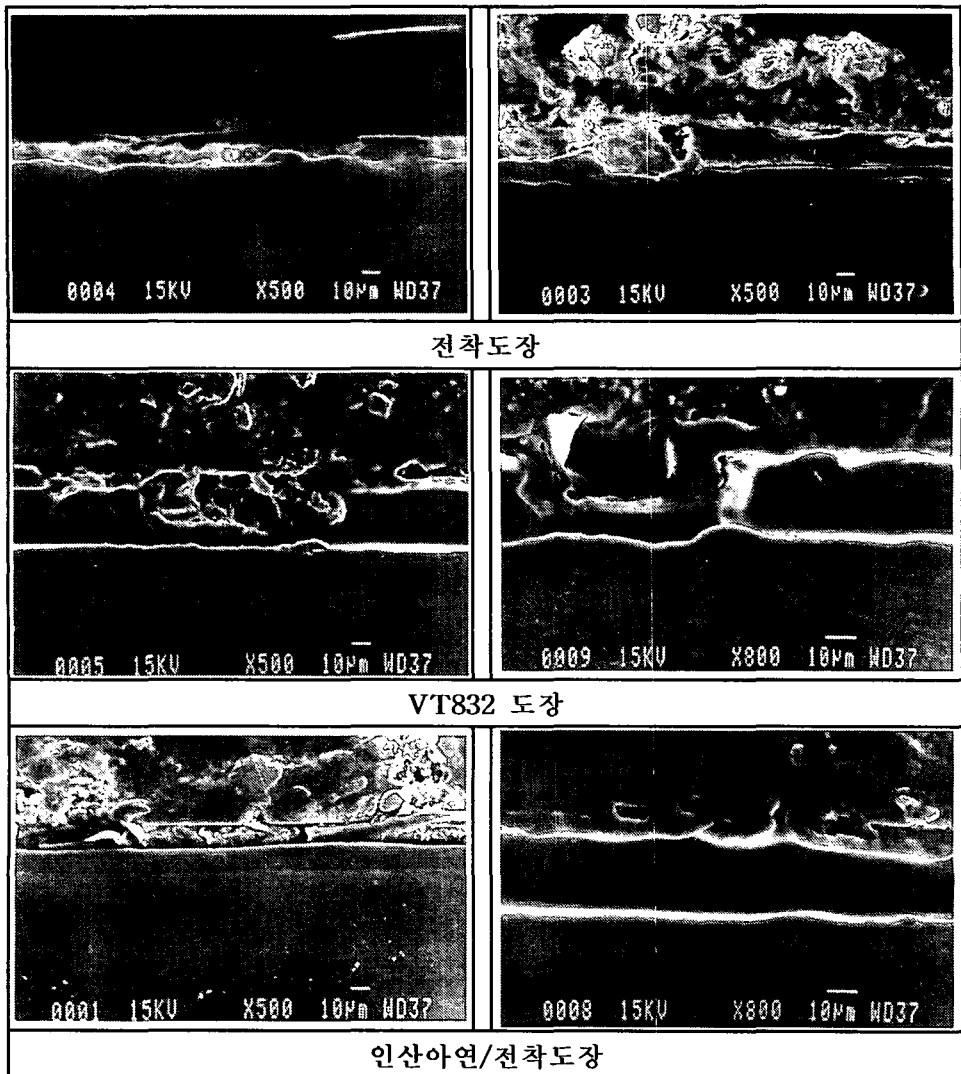


그림 10. 7회 시멘트 반응실험 한 전착도장 시료의 단면분석.

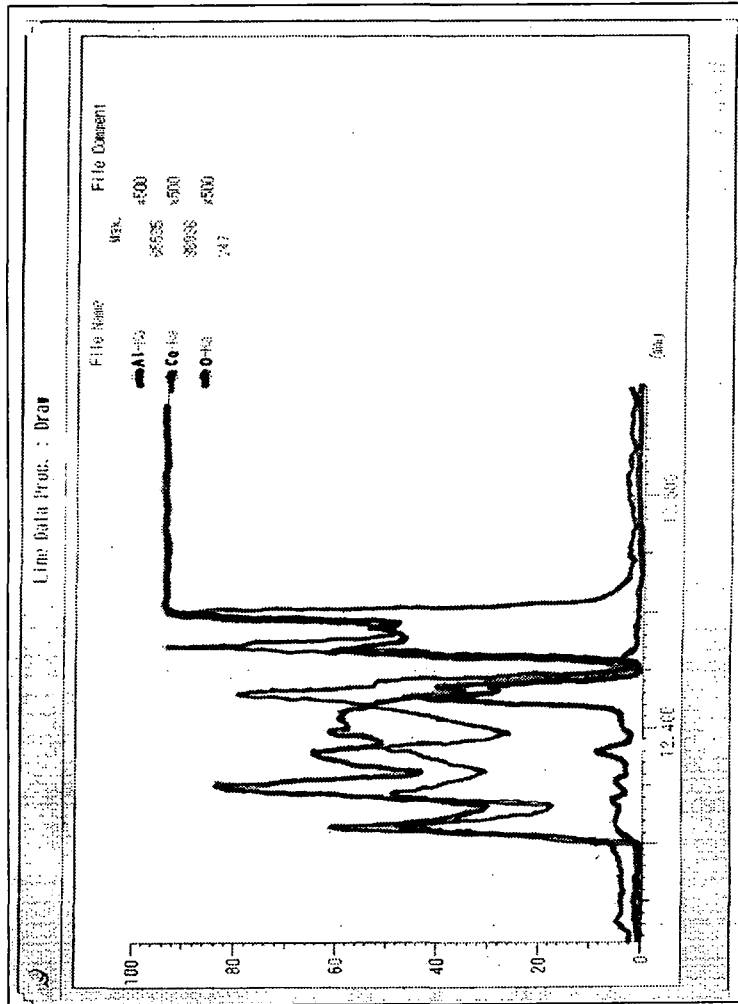


그림 11. 전착도장한 시료의 7회 실험 후 단면 EPMA X-ray Spectra.

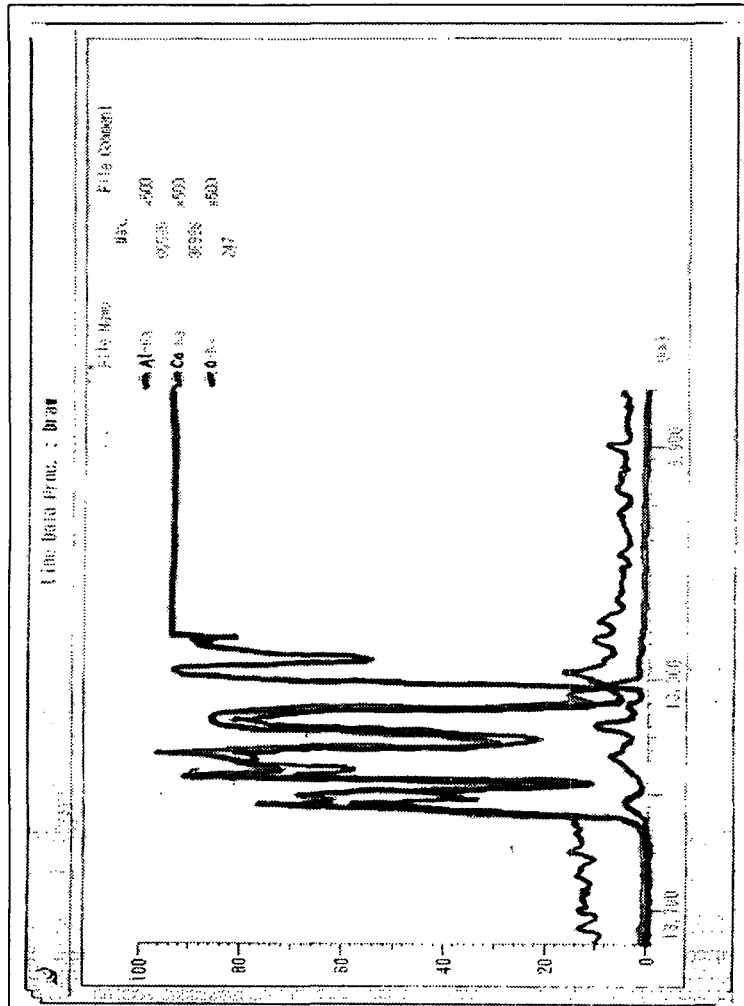


그림 12. 인산아연/전착도장 한 시료의 7회 실험 후 단면 EPMA X-ray Spectra.

4. 결 론

건축현장에서 1회, 10회, 및 18회 시공한 알루미늄 거푸집의 부식상태를 광학현미경, 주사전자현미경(SEM/EDS), 전자미소분석기(EPMA/EDS)를 이용하여 관찰 및 분석하고 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 알루미늄 거푸집의 접착력과 내식성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 전착도장층은 VT832 도장층에 비하여 알루미늄 거푸집에 대한 부착성이 불량하여 시공 중 도장층이 더 빠른 속도로 훼손되었다.

(2) 도장층에 내재한 고유결합 및 도장층이 국부적으로 파손된 곳에서 알루미늄과 시멘트가 반응하여 알루미늄 표면에 부식생성물 Al_2O_3-CaO 또는 $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ 화합물들이 생성되었다.

(3) 전착도장, VT832도장 및 인산아연으로 전처리 후 전착도장등 세가지 시료 모두 접착력이 양호한 것으로 나타났다.

(4) 내식성을 평가하기 위하여 시멘트 반응 실험을 실시한 결과 전착도장, VT832 도장한 시료보다는 인산아연으로 전처리 후 전착도장 한 시료가 내식성이 더 우수하였다.

참고문헌

1. DEPOT MAINTENANCE PROJECT as of 940923, "Aluminium Conversion Coating", Envir Sense.
2. CAGE, "Electrodeposition Coating(E-Coat, E-Painting, Electro- Painting)"
3. Duffy, J. I. 1982. "Electrodeposition Process, Equipment, and Compositions". Nes Jersey:Noyes Data Corporation.
4. Roobol, N.R. 1991, "Industrial Painting:Principles and Practices". Carol Stream, Hitchcock Publishing Co.
5. Jeffrey J. Oravitz, "Trends and Developments in Electrocoat", PPG Industries, Inc., Springdale, Pennsylvania.
6. H. S. Kim, "Anodic Film Formation on Aluminium and Selected Alloys", 박사학위논문, 1984.
7. "Production of Phosphate Film", Eldorado Chemical Company, Inc.
8. EPA Self-Audit and Inspection Guide, "Paint-Coating Materials", Organic Finishing of Metals.
9. Joseph Subda, "PF-Collecting Data Within an Electrocoating Tank", Dupont Electrocoating Technical Group, Mt. Clemens, Michigan.
10. "The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys", Fifth edition, Volume 2.
11. Milton Ohring, "The Materials Science of Thin Films", ACADEMIC PRESS, INC.