

수용성 흑색 착색제의 개발과 이의 응용

김무길 · 정병호 · 문명준* · 김상수**

부경대학교 금속공학과
*부경대학교 공업화학과
**광림 C & T

The Development of Water-Soluble Black Coloring Agent and Its Application

M. G. Kim, B. H. Jung, M. J. Moon*, S. S. Kim**

Dept. of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

*Dept. of Industrial Engineering, Pukyong National University

**Kwang Rim C & T Co.

Abstract In order to develop the economic and environmental water-soluble black coloring agent, some adequate chemical mixtures were mixed and this solution was applied to coat quenched and tempered 51B20 steel bolt. Some basic properties of the solution and characteristics of the coated film in addition to the corrosion resistance were investigated. The developed 100 kg of water-soluble black coloring agent solution was a chemical mixture consisted of 10 kg of aqueous coloring agent, 40 kg of surface active agent, 0.3 kg of anti-foam agent and 50 l of water. The coated film of the bolt was composed of hard layer of about 2 μm and the disbondable soft layer of about 4 μm above the hard layer. Many surface active agents peaks and a few hydrophilic peaks were observed in the coated film. Surface roughness value of the coated bolt was lower than that of the non-coated bolt. Corrosion resistance of the coated bolt considerably improved and also relatively showed a good polarization resistance at test condition of 40°C colorizing temperature and 5% the solution concentration in 3% NaCl anodic polarization test. Initial appearance time of the surface rust was greatly retarded owing to the coated film in salt spray test.

(Received July 15, 2002)

Key words: Water-soluble black coloring agent, 51B20 steel bolt, Characteristics of the coated film, Corrosion resistance.

1. 서 론

최근 코팅(Coating)이라는 말은 두께면에서, 1~2 mm의 라이닝(Lining)으로부터 100 μm 이하의 얇은 도막에 이르기까지 넓은 범위로 사용되고 있으며[1], 구미지역에서는 피복(Covering)이라는 말로도 표현되고 있다[2]. 코팅은 공학적 측면에서 코팅모재, 코팅재료, 코팅기술 및 코팅물성 등에 대한 연구가 필요하다. 코팅의 여러 가지 방법 중 환경친화적이고 공해 문제가 적은 수성 코팅은 통상 액체(Sol) 상태에서 고체(Gel) 상태로의 이행에 의하여 코팅 피막이 만들어지기 때문에 코팅 피막의 형성과정과 더불어 필요한 성능이나 기능을 발휘하기 위하여 여러 가지 성분의 구성에 대한 방법과 기술들이 요구되고 있다[3]. 그러나 이러한 기술도 이해

하기 어렵고 또 다분히 시행착오적인 요소도 있어 연구자에 따라서는 서로 다른 견해가 발생 할 수도 있으나, 결과적으로 코팅피막의 역할은 소재에 대한 부식, 열화 및 부식 오염물 등의 환경으로부터 보호와 더불어 코팅된 물질이 지닌 기능을 이용하는 것이므로 요구되는 목적과 기능에 부합하는 환경친화적이고 생산성과 경제성이 높은 코팅재료의 개발과 적용 기술은 중요하다. 이러한 의미의 한 예로서 최근 일본에서 개발한 수용성 흑염수지피막제 Blacker 9696이 있다. 이 물질은 특수한 바인더(Binder)를 기초로 한 고흡흑염제로 볼트재 등 금속 부품의 퀴칭·템퍼링 열처리시 소재가 지닌 300°C~500°C의 템퍼링 열을 이용, 처리부품의 표면에 밀착시키고 흑염수지피막을 형성시켜 내식성을 증대시키는 것이다. 이러한 코팅피막은 급속히 건조되는 성질

을 지너 그 후 방청유를 도포시키면 균일하고 광택이 있는 경질피막으로 된다고 알려져 있으나[4], 제조 가격 뿐 아니라 흑염제 용액의 관리와 코팅온도 유지 등 열처리 현장에서 어려움이 많고, 또 도금과 같은 후처리가 요구될 때 피막물질이 수용성이라고는 하지만 수치 피막에 가까워 제거가 곤란한 점이 많다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 제조 및 유지의 용이함과 더불어 환경친화적이고 생산성과 경제성을 겸비한 수용성 흑색착색제 용액을 개발하고자 하였으며, 또 이의 실질적인 적용으로 퀘칭·템퍼링한 금속 볼트재 소재를 개발된 흑색착색제 용액에 직접 침적·건조시켜 코팅피막을 형성시킴으로써 방청유의 도포없이 내식성이 우수하고 장기간 보관이 가능할 뿐더러, 도금 등의 후처리시에도 피막의 제거가 용이한 볼트재의 코팅피막 특성에 대하여 조사·연구하였다.

2. 실험 방법

수용성 흑색착색제의 제조를 위해 카본블랙(Carbon black)의 합성안료분말과 액상의 계면 활성제인 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)을 혼합하여 먼저 수성착색제(Aqueous coloring agent) 용액을 만든 다음, 비누성분의 비이온 계면활성제 I과 음이온 계면활성제 II를 각각 첨가하여 안료의 분산을 잘 이루어지게 하였다. 그 후 실록산(Siloxane)계통의 소포제(Anti-foam agent)와 물을 혼합, 전체 원액의 량을 약 100 kg으로 일정하게 하여 교반 후 제조하였다. 수용성 흑색착색제의 기초 물성을 조사하기 위하여 제조한 원액에 물을 혼합, 원액의 농도를 50%, 25%, 10%, 7%, 5%, 3%로 각각 희석한 후 원액과 더불어 pH 측정, 표면장력 측정(Dynometer 사용), 접촉각 측정(ERMA 접촉각 측정기 G-1 사용) 및 점성(회전점도계 사용)을 각각 조사 하였다. 또 수성착색제 용액내에 분산된 안료 입자의 분포와 크기는 레이저 입도분석기를 이용하여 측정하였다. 한편 제조된 수용성 흑색착색제는 Table 1에 나타난 화학조성을 가진 AISI 51B20 볼트재(규격: M20×2.5P)

에 적용하였는데, 볼트재는 소정의 퀘칭과 템퍼링 열처리 후 약 200°C의 여열이 존재하는 상태에서 일정 농도(3%, 5%, 7%, 10%)와 일정 액온(20°C에서 70°C까지 10°C 간격)으로 유지한 수용성 흑색착색제의 용액에 약 4~5초 침적시킨 다음 건조시켜 볼트재에 코팅피막을 형성시켰다. 각각의 농도와 액온에서 침적·건조 시킨 볼트재는 나사부의 단면에 주의하여 절단하고 냉간 마운팅, 연마 및 에칭 과정을 거쳐 주사전자현미경(SEM)으로 코팅된 피막층의 두께와 상태를 관찰하였다. 또 볼트재의 표면거칠기 정도는 표면조도시험기(Surf-corder SE-40D 사용)로 측정, 코팅 전·후를 비교하였으며, 표면경도는 로크웰 경도기를 사용하여 측정하였다. 또한 볼트재에 코팅된 피복물질의 주요 성분은 FT-IR 적외선 분광광도계를 사용하여 수용성 극성기의 존재 여부를 조사하였으며, 내식성 시험은 KSD 9502에 의거한 염수분무시험과 더불어 3% NaCl 용액에서 양극분극 시험을 실시하여 부식전류밀도(I_{cor})와 Tafel[5,6] 법을 이용한 분극저항(R_p)을 조사, 경제적이고 내식성이 우수한 코팅피막 형성을 위한 적합한 착색제 용액의 농도와 액온을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 수용성 흑색착색제의 기초물성

Table 2는 최종 개발한 수용성 흑색착색제의 각 혼합물과 그 양을 나타낸다. 전체 원액의 혼합량은 약 100 kg이고, 혼합시 교반 시간은 약 3시간으로 하였다.

Table 3은 100% 농도로 표시된 원액과 더불어 물로 희석된 착색제 용액의 각 농도에 따른 pH, 표면장력

Table 2. Mixtures and its amount added to make a water-soluble black coloring agent solution

Mixture	An amount of mixture
Aqueous black coloring agent	10 kg
Surface active agent (I+II)	40 kg
Anti-foam agent	0.3 kg
Water	50 l

Table 1. Chemical composition of 51B20 bolt material used for coating

Material for coating	Chemical composition (wt.%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	B	Fe
AISI 51B20	0.19	0.20	0.75	0.022	0.018	0.73	0.02	0.01	0.0019	Bal.

Table 3. Basic properties of water-soluble black coloring agent solution

Basic properties	Concentration of solution (%)						
	3	5	7	10	25	50	100
pH	7.0	7.1	6.9	7.1	6.9	6.8	6.6
Surface tension (dyne/cm)	41.5	40.0	39.7	39.2	35.6	33.4	36.3
Contact angle (°)	55	49	48	47	45	43	44
Viscosity (poise)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06	1.50

(Surface tension), 접촉각(Contact angle), 그리고 점도(Viscosity)를 상온에서 측정된 값으로 나타낸 것이다. 특히 접촉각은 측정시의 오차를 줄이기 위하여 평활한 유리판 위에서 측정된 것이다.

Table 3에서 알 수 있듯이 수용성 흑색착색제 원액의 pH 값은 수성착색제 제조시 첨가된 강염기성인 에틸렌 글리콜의 영향 때문에 약한 산성으로 나타나고 있으나, 물로 희석된 농도의 용액은 순수한 물의 pH 값인 7.0에 가까운 중성을 나타내고 있다. 또 원액의 표면장력은 상온에서 약 36.3 dyne/cm로 순수한 물의 0°C 값인 76 dyne/cm에 비하여 상당히 낮은 값을 나타내고 있으며, 원액의 농도를 3%까지 물로 희석함에 의해 약 41.5 dyne/cm까지 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 표면장력의 증가량이 그리 크지 않고 또 순수한 물에 비하여 매우 낮은 값을 나타내는 것은 착색제 제조시 첨가된 계면활성제의 영향이 컸기 때문으로 생각된다. 즉 원액과 희석된 용액의 표면장력 값이 큰 차이를 보이지 않음은 희석된 착색제 용액도 금속소재의 코팅에 충분히 사용될수 있음을 의미하므로 경제적인 측면에서 유리한 것으로 판단된다. 아울러 수용성 흑색착색제가 금속소재 표면에 코팅되어 부착력이 우수한 피막을 형성하기 위해서는 소재 표면에 대한 젖음성이 양호한, 즉 접촉각이 작아야 하는데 이러한 젖음(Wetting) 현상은 소재 표면에 대한 흡착의 문제와도 깊이 연관되고 또 표면장력과의 밀접한 관계가 있어 코팅피막의 양부를 결정짓는 중요한 요소라 할 수 있다[7]. 수용성 흑색착색제 원액의 경우, 접촉각은 약 44°로 실험에 사용한 물의 접촉각 약 65°에 비하여 낮게 나타나고 있다. 또 3%까지 희석된 경우도 약 55°로 물보다 낮으며 그 증가량이 크지 않다. 이러한 이유도 역시 계면활성제의 영향으로 생각되며, 일반적으로 젖음성이 좋다는 것은 접촉각이 낮다는 것이고 접촉각이 낮게 되면 표면장력도 낮게 나타난다. 따라서 낮은 표면장력은 소재 표면에 대한 젖음성을 향상시키고 코팅피막의 평활성을

양호하게 해주므로 농도가 높은 용액을 사용함이 바람직하나, 표면장력 값에 큰 차이가 없으므로 경제적인 측면이나 착색제의 점성을 고려시 5~10% 범위의 농도를 가진 용액도 실제의 코팅시에는 충분하다고 생각된다. 한편, 점도 값을 관찰하면 용액의 농도가 10% 이하에서는 물의 점도와 유사한 1cp(Centi-poise)에 가까우나 25% 이상의 농도에서는 점도가 증가됨을 알 수 있다. 높은 점도는 코팅시 소재 표면에 대한 평활성을 오히려 저하시키고 침적시간과 젖음에도 영향을 미치게 되어 부적합한 코팅피막을 형성시킬 수 있다고 생각되므로 실제 사용시는 10% 이하의 농도가 적합하다고 판단된다. 또 Table 3에 나타내지 않았지만 용액내에 분산된 안료 분말의 평균입자 크기는 약 0.18 μm 로 미세하고 균일한 입도 분포를 나타냄이 확인되었으며, 가늘고 미세하게 분산된 안료입자는 금속소재 표면의 미세공에 대한 침투가 더 효과적이고 착색력도 좋을 것으로 판단되었다.

3.2. 코팅된 볼트재의 특성

Fig. 1은 코팅된 51B20 볼트재의 SEM에 의한 단면 조직과 코팅피막의 형태를 대표적으로 나타낸 것이다. 퀀칭·템퍼링 후, 볼트재 소재 위에 코팅된 피막의 전체 두께는 약 6 μm 인데, 소재(A)와 단단히 고착된 하층의 피막층(B)는 약 2 μm 정도이며 그 위에 약 4 μm 의 상층 피막층(C)과 경계를 이루고 있다. 전체 피막층은 핀홀(Pin hole) 등의 내부 결함이나 균열은 보이지 않으나 상층의 피막은 부착력이 약하여 외부와의 마찰력으로 박리 가능성이[8] 큰 것으로 추정되었다. 또 2 μm 정도의 단단히 고착된 것으로 보이는 피막층 하부에도 볼트재의 열처리시 형성된 얇은 산화 피막이 존재하고 있어 본 연구의 코팅이 야금학적인 결합은 아니며, 일반적인 도장막이나 도금층보다는 부착력이 약한 것으로 생각되었다. 또한 그림으로 나타내지 않았으나, 경제성을 갖춘 10% 이하로 희석된 착색제의 농도 변화나 착

색시의 액운을 20°C나 40°C로 각각 변화시켜도 2 μm 정도의 하부 고착층 두께에는 거의 차이가 없음이 단면 조직 관찰 결과 확인되었다.

Fig. 2는 FT-IR 적외선 분광분석기[9]로 볼트재에 형성된 코팅피막의 주요성분을 정성분석한 것이다. Fig. 2에서와 같이 안료입자들을 분산시키기 위하여 사용된 여러 가지 계면활성제의 흡수 피크가 1200~1000 cm⁻¹의 영역에 주로 많이 나타나고 있으며, 특히 1700 cm⁻¹ 근방에 보이는 C = O 기의 효과는 본 연구에서 개발한 흑색착색제가 수용성의 극성기를 가지고 있다는 것을 증명하고 있어, 이러한 결과는 볼트재 소재 표면에 착색제가 효과적으로 결합될 뿐 아니라 코팅 후 도금 등의 후처리가 필요할 때 피막제거 공정이 더욱 용이함을 추정 할 수 있는 결과이다. 그 외 2000 cm⁻¹ 이상의

피크들에 대한 분석은 확인되지 않았지만 주로 계면활성제 피크들로 추정되며 코팅피막의 형성에 어떤 특별한 영향을 주는 것은 아니라고 생각되었다.

Table 4는 표면조도 측정기를 이용, 착색제 용액의

Table 4. Surface roughness value of 51B20 bolt

Measuring condition	OR.Speed : 0.1 mm/s, M.Length : 3.0 mm, Cut off : 2.5 mm			
	Ra	RMS	Rz	R _{max} . D
Before coating	2.8 μm	3.6 μm	12 μm	21.2 μm
After coating	2.5 μm	3.1 μm	13.1 μm	16.2 μm

Fig. 1. Typical micrograph showing the cross section microstructure and coating layer of 51B20 bolt (A; base metal, B; hard coating layer, C; soft coating layer).

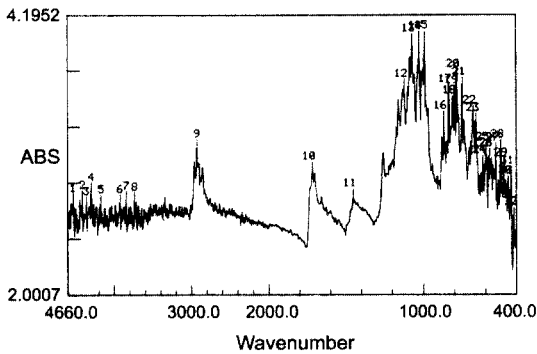


Fig. 2. Absorption peaks of coated film analysed by infrared spectrometer.

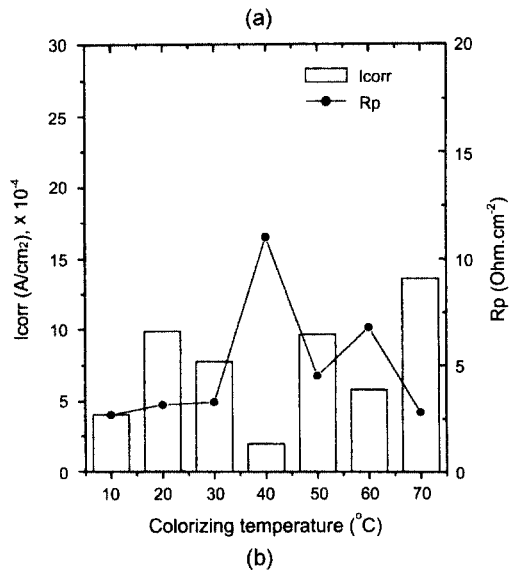


Fig. 3. Effect of colorizing temperature on polarization curves (a) and I_{corr} and R_p value (b) of 51B20 bolt colorized at the concentration of 10%.

농도 5%, 액은 40°C에서 코팅한 볼트재의 표면거칠기 (Surface roughness)를 코팅하지 않은 경우와 비교하여 나타낸 것이다. Table 3에서 Ra는 중심선 평균거칠기, RMS는 지승평균거칠기, R_z 는 10점 평균거칠기를 나타내며, R_{max} 는 표면요철의 최대 높이이다. Table 4에서 알 수 있듯이 일반적으로 가장 많이 사용하는 Ra와 R_{max} 값은 코팅 후가 코팅 전에 비하여 다소 낮은 값을 보여주고 있는데, 이것은 켄칭·템퍼링 후에 볼트재 표면에 형성된 산화피막의 표면 요철부가 착색제에 의해 매꾸어져 표면의 평활도가 다소 증가 되었음을 의미한다. 한편, 도표로 나타내지는 않았지만 켄칭·템퍼링된 51B20 볼트재의 표면경도 값은 코팅 전·후에 관계없이 HRC 약 34~35의 범위로 거의 동일하게 나타났다.

Fig. 3의 (a)는 켄칭·템퍼링한 볼트재에서 코팅 전·후의 내식성을 전기화학적으로 평가하기 위하여 양극분극시험한 결과로, 코팅시 착색제의 농도를 10%로 일정하게 하고 착색시의 액은 변화에 따른 부식전류밀도 (I_{corr}) 값을 비교한 것이다. Fig. 3의 (a)에서와 같이 코팅한 경우가 코팅하지 않은 경우에 비하여 활성부동태로의 천이지점에서 자연전위도 약간 커서 귀(Noble)하고 또 I_{corr} 값도 낮아 초기 부식속도가 낮으므로 내식성이 증가된 것으로 평가되며, 착색시의 액은은 40°C가 적합한 것으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 Fig. 3의 (b)에 나타낸 분극저항(R_p) 값에서도 잘 알 수 있듯이 농도가 10%로 일정할 때 액은 40°C의 경우가 I_{corr} 값이 가장 낮고 R_p 값이 높게 나타나 부식속도가 낮음을

확인해 주고 있다.

Fig. 4는 경제성을 갖춘 착색제 농도를 10% 이하로 볼 때, 착색시의 액은 40°C에서 착색제 용액의 농도변화에 따른 양극분극곡선이다. Fig. 4에서와 같이 농도가 10%일 때 I_{corr} 값이 낮게 나타나고 있으나, 3%, 5% 및 7%의 농도에 비하여 큰 차이는 없다. 따라서 열처리 현장에서 착색제 용액의 제조에 따른 경제성을 고려할 때 착색제의 농도는 3% 또는 5% 중 어느 것을 사용해도 내식성의 향상에 큰 문제가 없다고 생각된다.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 코팅시 착색제 용액의 농도가 5%로 일정할 때 액은에 따른 양극분극곡선과 R_p 값을

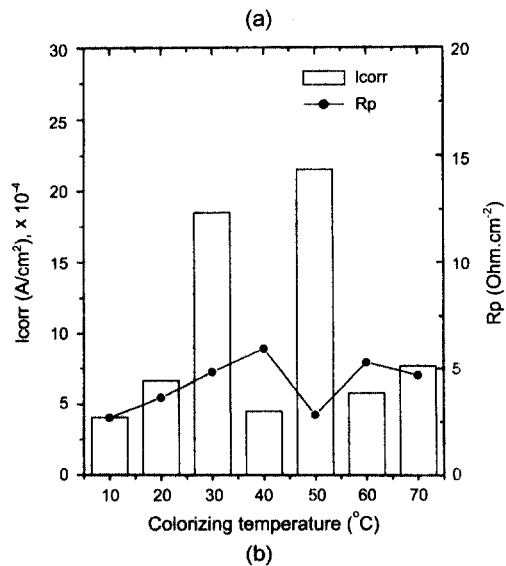


Fig. 4. Effect of concentration on polarization curves of 51B20 bolt colorized at the temperature of 40°C.

Fig. 5. Effect of colorizing temperature on polarization curves (a) and I_{corr} and R_p value (b) of 51B20 bolt colorized at the concentration of 5%.

각각 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서와 같이 농도가 5%로 일정할 때 액온에 따른 특정한 경향은 보이지 않으나, 액온이 40°C 이상이면 코팅하지 않은 경우에 비해 코팅한 볼트재는 상당히 우수한 내식성을 보여준다고 할 수 있으며, 이것은 Fig. 5의 (b)에서도 쉽게 확인할 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 코팅한 경우가 코팅하지 않은 경우에 비하여 초기 부식속도가 낮아 내식성이 향상되었음을 알 수 있으며, 또 경제성과 생산성을 고려할 때 착색제의 농도는 5%, 착색시의 액온은 40°C가 비교적 적합한 것으로 판단된다. 이와 같이 코팅 피막이 내식성을 부여할 수 있는 것은 이것이 이온투과와 저항체로 되어[10], 피막의 저항이 크게 되므로 이온의 이동을 방해하여 부식전류를 감소시킬 수 있기 때문이다. 즉 착색제 내에 포함된 안료와 계면활성제 성분에 의한 부식억제 작용과 피막의 이온확산에 대한 장벽으로 금속소재의 방식이 이루어진다는 것이다. 따라서 금속소재에 코팅된 피막은 전기화학적 부식반응에 필수적인 전하의 운반이나 이동을 막아주어 코팅하지 않은 경우보다 코팅한 경우가 내식성이 증가될 수 있다[11].

Fig. 6은 염수분무시험 규정에 의거, 켄칭·템퍼링의 열처리 후 코팅하지 않은 볼트재 (A)와 코팅한 볼트재 (B)에 대하여 각각 일정시간(24시간 염수분무 후 45시간 폭로) 염수분무 시험을 실시하여 발청(發靑) 정도를 비교하여 나타낸 것으로 볼트재의 코팅은 착색제 용액의 농도 5%, 액온 40°C에서 실시한 것만 시험하였다. Fig. 6에서와 같이 열처리 후 코팅하지 않은 (A)의 경우는 극심한 전면부식이 발생되었으며, 또 최초로 발청이 발견된 시간이 1시간으로 매우 짧았는데 비하여, 코팅한(B)의 경우는 부식된 정도가 코팅하지 않은 (A)에 비

해 적고, 또 최초 발청시간이 8시간으로 내식성이 더 우수함이 확인되었다.

4. 결 론

생산성과 경제성이 우수하며, 환경친화적인 수용성 흑색착색제를 개발하여, 이의 기초적인 물성을 조사하였으며, 또 이를 이용, 실제 켄칭·템퍼링된 51B20 볼트재에 코팅처리시, 코팅된 볼트재의 여러 가지 특성과 내식성을 조사·연구한 결과는 다음과 같다.

1. 개발된 흑색착색제는 수성착색제 10 kg, 계면활성제 (I+II) 40 kg, 소포제 0.3 kg, 그리고 물 50 l로 혼합된 화학혼합물로 구성되었다.
2. 코팅된 볼트재는 약 2 μm 의 단단한 피막층과 약 4 μm 의 박리가능성이 있는 피막층으로 구성되었으며, 피막층은 수용성 극성기를 나타내었다.
3. 볼트재의 표면거칠기 값은 코팅한 경우가 코팅하지 않은 경우보다 낮은 값을 나타내었다.
4. 양극분극시험결과, 코팅 피막의 존재는 부식전류밀도(I_{corr})를 낮추어 볼트재의 내식성을 증가시켰으며, 착색제 용액의 농도 5%, 액온 40°C에서 비교적 우수한 분극저항(R_p) 값을 나타내었다. 또 염수분무시험결과, 코팅한 경우의 볼트재가 코팅하지 않은 경우에 비해 초기 발청시간이 크게 증가되었다.

참고문헌

1. 花園繁彌：概設金屬塗裝工學，理工出版社，(1980) 7.
2. B. Chapman et al.; Science and Technology of Surface Coating, (1974) 1.
3. シェムン編輯部；水性コーティングの最新技術，(1996) 1.
4. 日本 그리스技術研究所；水溶性黒染被膜劑，Blacker-9696.
5. Denny A. Jones; Principles and Prevention of Corrosion, Macmillian pub., (1996) 143~145.
6. 金武吉；工學博士學位論文，韓國海洋大學校，(1999) 165.
7. 花園繁彌；概設金屬塗裝工學，理工出版社，(1980) 123~134.
8. Henry Leidheiser, Jr; Corrosion Control by Organic Coatings, National, Association of Corrosion Engineers, (1981) 103~110.
9. 小間篤，八木克道等；表面物性ハンドブック，丸善，(1987) 268.
10. 田大熙；腐蝕과 防蝕의 管理，一中社，(1985) 350.
11. Gordon P. Bierwagem; Organic Coatings for Corrosion Control, American Chemical Society, (1998) 1~8.

Fig. 6. Feature of 51B20 bolt after salt spray test (spray time; 24 hr, exposure time; 45 hr).