

유/무기하이브리드 코팅액에 의한 Al6061-T6의 내식 특성

Corrosion Resistance of Al6061-T6 by Organic/Inorganic Hybrid Coating Solution

박미향¹, 신기향¹, 최병철², 안병현³, 이금화⁴, 남기우^{5*}

Mi-Hyang Park¹, Ki-Hang Shin¹, Byoung-Chul Choi², Byung-Hyun Ahn³,
Gum-Hwa Lee⁴, Ki-Woo Nam^{5*}

〈Abstract〉

In this study, the corrosion resistance by salt spray was evaluated using A6061-T6 for an electric vehicle battery pack case coated with an organic/inorganic hybrid solution. The lowest curing temperature of 190 °C resulted in significant corrosion and pitting. Meanwhile, no corrosion was observed in the coated specimens at 210 °C and 230 °C except at 210 °C - 6 min and 8 min. The surface of the as-received coating specimen observed by FE-SEM exhibited streaks and dents in the rolling direction, but the coating surface was clean. On the 190 °C - 6 min coating specimen, which had a lot of corrosion, rolling streaks spread, and dents were caused by corrosion. The 200 °C - 12 min coating specimen did not show corrosion, but it showed an etched surface. In the line profile, Si, the main component of the coating solution, was detected the most, and Ti was also detected. In the coating specimens with salt spray, O increased and Si decreased, regardless of corrosion. The peeling rate by adhesion evaluation was 26 - 87% for the 190 °C coating specimen, 4 - 83% for the 210 °C coating specimen, and 94 - 100% for the 230 °C coating specimen. The optimal curing conditions for the coating solution used in this study were 210 °C for 10 min.

Keywords : *Corrosion Resistance, Organic/Inorganic Hybrid Coating Solution, Temperature, Time*

5* 부경대학교 재료공학과 및 마린디자인융합디자인공학과, 교수 5* Professor, Dept. of Materials Science and Engineering, Pukyong National University
E-mail: namkw@pknu.ac.kr

1 부경대학교 재료공학과, 대학원생 1 Graduate Student, Dept. of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

2 한국폴리텍대학 석유화학공정기술교육원 석유화학공정과 교수 2 Professor, Department of Energy and Chemical Process, Petro Chemical Training Center of Korea Polytechnics

3 부경대학교 재료공학과 교수 3 Professor, Dept. of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

4 부경대학교 마린융합디자인공학과, 대학원생 4 Graduate Student, Dept. of Marine Design Convergence Engineering, Pukyong National University

1. 서론

자동차는 단순한 교통수단에서 친환경 및 지능형 자동차로 변모하고 있으며[1], 미래에는 친환경 자동차가 주류를 이룰 것이다[2, 3]. 이와 같은 상황에서 자동차용 강판의 내식성은 아연 표면처리에 크로메이트(Chromate) 처리하면[4], 우수하지만 장시간의 사용에서 Cr⁺⁶이 용출된다. 이것은 발암 물질로서 인체에 치명적이고, 물에 용출이 쉬워 환경오염 문제가 심각하다[5]. 따라서 세계적으로 인체와 환경에 유해 성분을 대체할 표면처리는 Cr-Free[6], Cr⁺³ 크로메이트[7], 무기 또는 유기계 피막처리[8] 및 유/무기하이브리드[9] 등의 친환경 방청 기술 및 유해물질 흡착에 관한 연구[10]가 활발하다. 유/무기 하이브리드 코팅용액은 유기성분과 무기성분을 결합함으로써 전기전도성, 흡착성, 투명성, 이온전도성, 공정특성 등을 동시에 나타내는 소재이다. 그러므로 유/무기 하이브리드 코팅용액은 기존의 복합소재가 가지고 있는 물성의 한계를 극복할 수 있는 코팅용액이다.

최근 전기자동차 등 친환경 자동차는 경량화를 위하여 알루미늄을 적용하는 추세며, 특히 6000 계열은 내식성이 우수하여 자동차용으로 연구하고 있다[11-13]. 알루미늄은 강보다 밀도가 1/3 정도이므로 경량화에 도움이 많이 된다. 알루미늄은 산화피막을 형성하여 내식성이 좋으며, 전기전도성 및 전도성이 우수하다. 또한, 용융점이 낮아서 재활용이 쉽고, 접합성 및 가공성이 우수하며 저온에 강하다.

전기자동차는 100% 배터리 시스템으로 구동하므로 200kg이 넘는 배터리를 탑재하는 수도 있다. 배터리 팩 케이스는 배터리 셀의 보호를 위하여 기밀성과 충돌 시 보호 기능을 확보하여야 한다[14]. 따라서 각국의 자동차 제작사는 케이스의 안전을 위하여 다양한 소재를 적용하고 있다. 케

이스의 재료는 유리섬유 강화수지, 아연 도금 강판이나 알루미늄 등이 적용되고 있다. 금속 및 비철금속은 다양한 부식 환경에 접하게 되므로, 내식성의 평가는 중요하다[15].

따라서 본 연구에서는 전기자동차 배터리 팩 케이스에 적용되는 A6061-T6에 유/무기하이브리드 용액을 코팅하여, 염수분무로 내식성을 평가하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 시험편

본 연구에 사용한 재료는 전기자동차 배터리 팩 케이스용으로 사용되는 A6061-T6이다. Table 1은 A6061-T6의 화학성분이다. Fig. 1은 내식성을 평가하기 위한 염수분무 시험편의 치수를 나타낸다. 시험편은 100 × 50 × 3mm를 사용하였으며, 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위하여 테이핑 처리 후의 치수는 90 × 40 × 3mm이다. 시험편의 표면은 이소프로판올에서 5 min 초음파 세척하고, 80 °C에서 60 min 건조하였다.

Table 1 Chemical compositions of A6061-T6

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
0.63	0.40	0.22	0.12	0.9	0.12	0.17	0.04

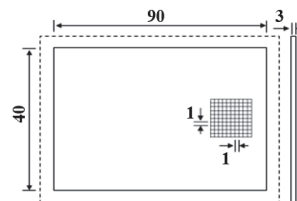


Fig. 1 Dimensions of specimen for salt spray test (unit: mm)

코팅은 바코터 5호(습도막 두께: 11.43 μm)를 사용하였으며, 190 °C, 210 °C 및 230 °C에서 6, 8, 10 및 12 min간 경화하였다. 이때 경화된 코팅층의 두께는 습도막의 두께에 용액의 고형분(29.30%)을 곱하면 약 3.35 μm 정도이다.

2.2 코팅용액

본 연구에서 사용한 코팅액은 도료나 접착제로 널리 사용되고 있는 고분자 합성수지를 이용하여 제조하였다. 사용한 고분자는 우레탄 및 멜라민 수지를 사용하였으며, SiO₂ poly silicate를 혼합하여, 유/무기 하이브리드 코팅액을 제조하였다. Table 2는 Si기가 함유된 코팅액의 조성을 나타낸다.

Table 2. Composition of organic/inorganic hybrid coating solution

Products	Percentage (%)	Solid contents
Isopropanol	20	
Distilled water	10	
SiO ₂ polysilicate	40	45%
Melamine resin	20	40%
Uethane resin	10	33%
Total	100	

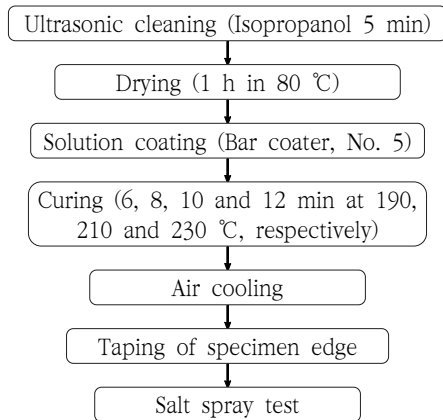


Fig. 2 Flow chart of salt spray test

2.3 염수분무시험

내식성 평가는 염수분무시험기(ATS-SST 900, AT system. co. Ltd)를 사용하여 실시하였다[16]. 시험편은 챔버 내의 45° 기울어진 거치대에 설치하고, 분무실의 온도는 35 ± 2 °C로 유지하면서 5% NaCl 용액을 분무하여 시험하였다. 시험편은 24 h 간격으로 관찰하였으며, 모재는 456 h, 코팅재는 1,606 h 동안 관찰하였다. 관찰 시간은 모재와 코팅재의 외관이 변형하는 시간으로 결정하였다. 시험편의 내식성은 육안, 사진 촬영 및 실체현미경으로 평가하였다. Fig. 2는 염수분무 흐름도이다.

2.4 부착성 시험

코팅층의 부착성은 테이프 법을 사용하여 평가하였다[17, 18]. 시험은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 10 × 10 mm의 면적에 1 mm 간격으로 선을 긋고 3M 테이프를 붙였다 떼어내었을 때, 코팅층의 박리 여부로 부착성을 평가하였다.

2.5 Line profile

코팅재는 염수분무 후에 코팅층의 표면 성분을 비교하기 위하여, line profile 하였다. 즉, 모재 코팅층, 부식 후의 코팅을 비교하였다. 사용한 장비는 FESEM을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 육안 관찰

Fig. 3 및 4는 모재시험편 및 코팅시험편에 대

한 염수분무 시간에 따르는 외관을 나타낸다. 모재시험편(0 h)은 염수분무 시간이 증가(264 h → 360 h → 456 h)함에 따라서 외관이 변색하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4는 코팅시험편의 경화온도와 시간에 따라서 관찰한 것이다. 코팅시험편

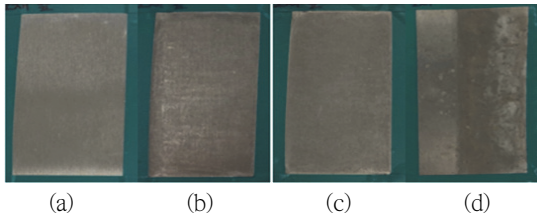


Fig. 3 Appearance of base metal specimen according to salt spray (a) Base metal, (b) 264 h, (c) 360 h, (d) 456 h

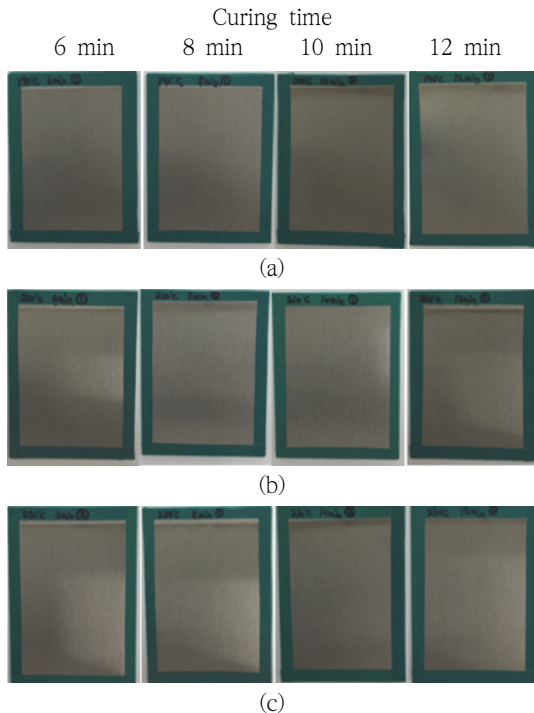


Fig. 4 Appearance obtained from salt spray of 1606 h at coating specimen with different curing temperate and time. (a) 190 °C, (b) 210 °C, (c) 230 °C

은 1,606 h이 되어도 경화온도와 시간에 상관없이 모재와 같은 변색은 나타나지 않았고, 일부에 약간의 변화를 감지하였다.

3.2 실체현미경에 코팅 표면관찰

Fig. 5는 코팅시험편의 외관을 나타낸다. (a), (b) 및 (c)는 각각 190 °C - 8 min, 210 °C - 10 min, 230 °C - 12 min의 시험편을 대표적으로 나타내었다. 표면은 압연에 의한 줄무늬를 관찰할 수 있으나, 경화온도 및 시간에 상관없이 코팅 외관은 비슷하였다.

3.3 실체현미경에 의한 내식성 관찰

Fig. 6은 456 h 염수분무한 모재시험편의 외관

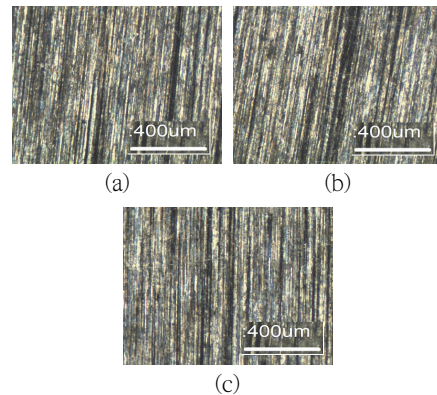


Fig. 5 Appearance of coating specimen. (a) 190 °C - 8 min, (b) 210 °C - 10 min, (c) 230 °C - 12 min

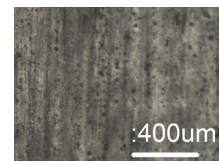


Fig. 6 Appearance of base metal specimen obtained from salt spray of 456 h

을 나타낸다. 모재시험편의 표면은 검게 변색하였으며, 피팅이 많이 발생하였다.

Fig. 7은 경화온도 및 시간에 따르는 표면관찰을 나타낸 것이다. 190 °C 코팅시험편은 경화시간과 관계없이 부착성이 나빠서 부식이 발생하였고, 피팅이 관찰되었다. 210 °C - 6 min 및 210 °C - 8 min 코팅시험편은 부식이 발생하였다. 따라서 이들의 조건은 코팅액과 A6061-T6의 부착에 부족한 조건이라 판단된다. 한편 210 °C - 10 min & 12 min 코팅시험편, 230 °C - 6 min & 8 min & 10 min & 12 min 코팅시험편은 부식이 전혀 발생하지 않아, A6061-T6와 부착 조건이 우수하다고 판단된다. 이들 시험편은 세척 후의 건조 과정에서 남은 액체 흔적이 남았으나, Fig. 5의 코팅시험편과 같이 압연에 의한 줄무늬가 관찰되었다.

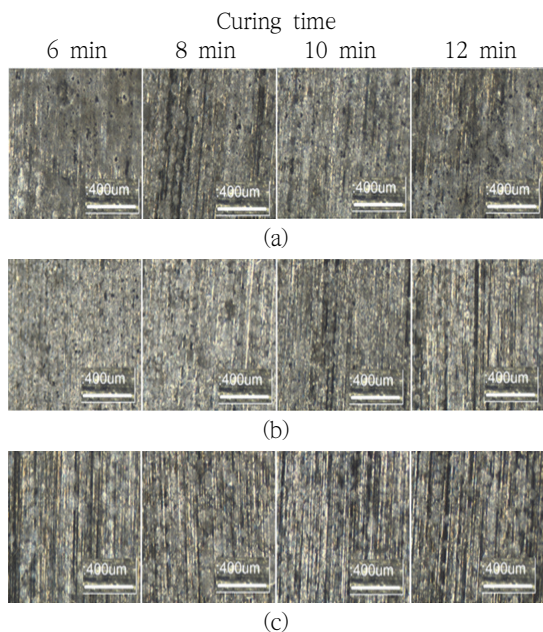


Fig. 7 Appearance obtained from salt spray of coating specimen with different curing temperature and time (a) 190 °C, (b) 210 °C, (c) 230 °C

3.4 Line profile에 의한 성분 조사

Fig. 8은 모재코팅시험편과 경화코팅시험편의 line profile을 나타낸다. 각각 (a) 모재코팅시험편,

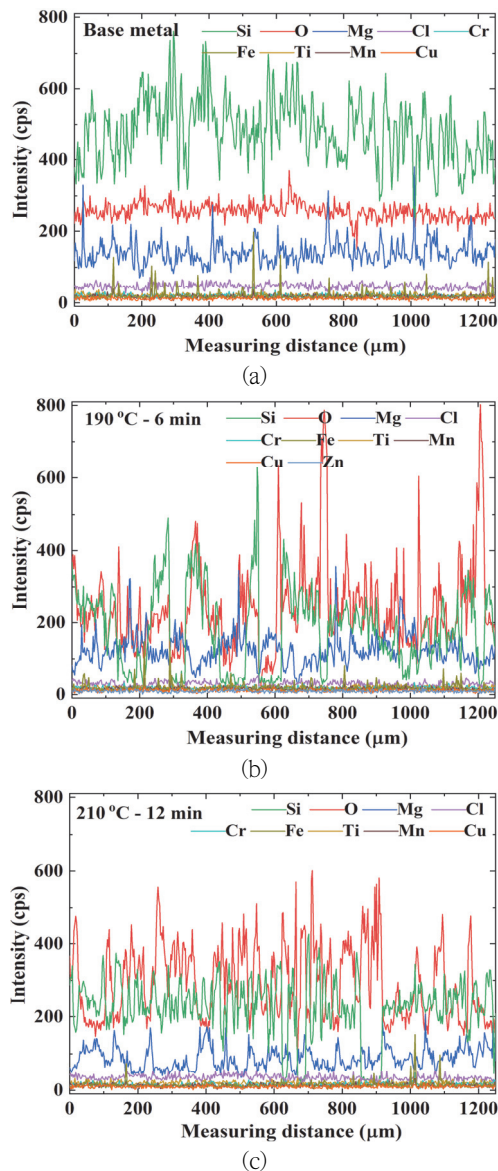


Fig. 8 Line profile analysis (a) Base metal coating specimen, (b) 190 °C - 6 min coating specimen, (c) 210 °C - 12 min coating specimen

(b) 190 °C - 6 min 코팅시험편, (c) 200 °C - 12 min 코팅시험편이다. (a)는 경화 전 모재코팅 시험편의 결과이고, (b),(c)는 1,606 h 염수분무 시험한 후의 경화코팅시험편 결과이다. 각각의 line profile 거리는 1300 μm이다. (a) 모재코팅 시험편의 표면은 압연 방향의 줄무늬 및 움푹 들어간 곳이 있지만, 깨끗하게 코팅된 것을 확인할 수 있다. (b) 190 °C - 6 min 코팅시험편은 Fig. 7에 나타낸 부식 부분의 표면으로 압연 줄무늬가 모재와 다르게 넓어졌으며, 부식 부분은 움푹 패었다. (c) 200 °C - 12 min 코팅시험편은 외관상 부식이 발생하지 않았지만, 반도체 공정의 식각과 같은 형상을 확인할 수 있다.

한편 (a) line profile은 코팅액의 주성분인 Si가 가장 많이 검출되었고, Ti도 검출되었다. (b) 부식으로 line profile은 O가 증가하고, Si가 감소하였다. 특히 O는 부식 상태에 따라서 들쭉날쭉한 것을 알 수 있다. 또한 코팅 손상 및 부식으로 모재 성분 Zn이 검출되었다. (c) 외관상 부식은 관찰되지 않았지만, line profile은 염수분무로 O가 증가

하고, Si가 감소하였다. 그렇지만 O는 전체적으로 균일하게 분포하여 부식이 발생한 (b)와 다른 분포를 나타내었다. 그러나 염수분무에 의한 시험편은 외관의 부식 및 손상 여부와 관계없이 코팅층의 Si가 감소하고, O가 증가하였다. Table 3은 Fig. 8(a), (b), (c)에서 얻어진 표면 성분을 나타낸다.

3.5 부착성 평가

Fig. 9(a), (b), (c)는 부착성 평가의 결과를 나타낸다. (a)는 190 °C의 결과, (b)는 210 °C의 결과, (c)는 230 °C의 결과이다. 부착성은 10 mm x 10 mm 정사각형에 1 mm x 1 mm 정사각형을 100개 만들고, 3M 테이프를 부착하여 코팅층의 박리 여부로 판정하였다. 그림에서 흰부분은 박리를 나타내고, 검은 부분은 코팅층이 남은 것을 나타낸다. 190 °C 코팅시험편은 10 min 이외

Table 3. Surface compositions of obtained from line profile analysis

Element	Base metal	190 °C - 6 min	210 °C - 12 min
Al	77.06	78.41	72.17
Si	5.52	2.88	3.53
O	15.97	17.20	23.06
Mg	0.75	0.78	0.61
Cl	0.25	0.11	0.02
Cr	0.08	0.10	0.09
Fe	0.18	0.21	0.14
Ti	0.03	0.03	0.24
Mn	0.06	0.07	0.04
Cu	0.09	0.15	0.10
Zn	-	0.06	-
Total:	100.00	100.00	100.00

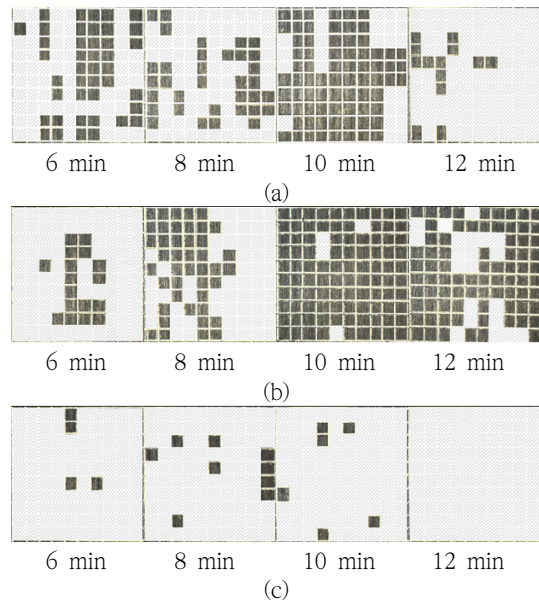


Fig. 9 Results from adhesion test. (a) 190 °C, (b) 210 °C, (c) 230 °C

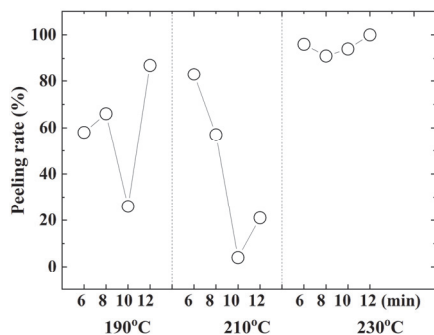


Fig. 10 Peeling rate according to curing temperature and time

는 박리가 많았고, 210 °C 코팅시험편은 6 min과 8 min은 박리가 많고, 10분과 12 min은 코팅층이 많이 남았다. 또한 230 °C 코팅시험편은 대부분 박리가 발생하였다.

Fig. 10은 경화온도와 시간에 따르는 박리율을 나타내었다. 190 °C 코팅시험편은 경화시간의 증가에 따라서 박리율이 증가하다가 10 min에서 약 26%를 보인 후, 12 min에서 87%를 나타내었다. 210 °C 코팅시험편은 83% (6 min) → 57% (8 min) → 4% (10 min) → 21% (12 min)의 박리율로 10 min에서 가장 우수한 부착성을 나타내었다. 230 °C 코팅시험편은 94~100% 박리율을 나타내어, 부착성에 대한 경화 조건이 가장 나빴다.

4. 결론

본 연구는 전기자동차 배터리 팩 케이스용 재료 Al6061-T6에 유/무기하이브리드 용액으로 코팅하여, 염수분무에 의한 내식성을 평가하였다. 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 육안 관찰에 의한 모재 외관은 염수분무 시간이 증가함에 따라서 변색하였으나, 코팅 시험편은 국부적으로 약간 변색하였다.

- (2) 실체현미경 관찰에 의한 모재 표면은 검게 변색하였으며, 피팅이 많이 발생하였다. 코팅시험편은 국부적으로 부식이 발생하였으며, 경화온도 및 시간에 따라서 다르게 나타났다. 210 °C 및 230 °C 코팅시험편은 210 °C - 6 min 및 8 min 이외는 부식이 관찰되지 않았다.
- (3) FE-SEM의 관찰에서 부식이 많이 발생한 190 °C - 6 min 코팅시험편은 압연 줄무늬가 퍼졌으며, 부식으로 움푹 패었다. 외관상 부식이 발생하지 않은 200 °C - 12 min 코팅시험편은 식각과 같은 표면이었다.
- (4) Line profile에서 코팅액의 주성분인 Si가 가장 많이 검출되었고, Ti도 검출되었다. 염수분무한 코팅시험편은 부식과 관계없이 O가 증가하고, Si가 감소하였다.
- (5) 부착성 평가에 의한 박리율은 190 °C 코팅 시험편 26~87%, 210 °C 코팅시험편 4~83%, 230 °C 코팅시험편 94~100%였다.
- (7) 이상에서 가장 우수한 코팅액 경화 조건은 210 °C, 10 min이다.

후 기

이 논문은 “2019학년도 부경대학교 연구년(II) 교원 지원사업”에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] Cheap Car Insurance, “The Environmentally Friendly Car”, (2021).
- [2] B. Yacobucci, “Alternative Fuel and Advanced Vehicle Technology Incentives: A Summary of

- Federal Programs,” Congressional Research Service, pp. 1-40, (2021).
- [3] Ministry of Commerce, Industry and Energy, “The 4th basic plan for supplying eco-friendly vehicles (2021~2025),” pp. 1-62, (2021).
- [4] International Agency For Research on Cancer, “Some inorganic and organometallic compounds; IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man,” IARC Publications, (1973).
- [5] H. J. Gibb, P. S. J. Lees, P. F. Pinsky, B. C. Rooney, “Lung cancer among workers in chromium chemical production,” *Am. J. Ind. Med.* vol. 38, pp. 115-126, (2000).
- [6] D. H. Jo, M. J. Kwon, J. S. Kim, “Chromate-free Hybrid Coating for Corrosion Protection of Electrogalvanized Steel Sheets,” *Corrosion Science and Technology*, vol. 11, pp. 15-19, (2012).
- [7] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, “EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 52, pp. 271-279, (2005).
- [8] W. A. Zoubi, J. H. Min, Y. G. Ko, “Hybrid organic-inorganic coatings via electron transfer behaviour, *Scientific Reports*,” vol. 7, Article number: 7063, (2017).
- [9] K. W. Nam, J. R. Kim, C. M. Choi, “Corrosion Resistance of Cold Rolled Steel coated Organic/inorganic Hybrid Coating Solution According to Heat Treatment Temperature,” *Journal of Ocean Engineering and Technology*, vol. 25, pp. 56-59, (2011).
- [10] H. K. Kim, A. Irodakhon, K. W. Nam, “The study for adsorption of indoor pollutants by ocher and diatomite filter,” *J. Korean Society of Industry Convergence*, vol. 23, pp. 581-589, (2020).
- [11] T. Ogura, K. Horikawa, Y. Kitani, M. Miara, S. N. Kim, E. Kobayashi, T. Sato, H. Kobayashi, “Effect of High-Speed Impact Compression on Natural Aging and Subsequent Artificial Aging of a 6061 Aluminum Alloy,” *Materials Transactions*, vol. 57, pp. 1282-1286, (2016).
- [12] T. Sakiyama, G. Murayama, Y. Naito, K. Saita, Y. Miyazaki H. Oikawa, T. Nose, “Dissimilar Metal Joining Technologies for Steel Sheet and Aluminum Alloy Sheet in Auto Body,” *Nippon Steel Technical Report*, no. 103, pp. 91-98, (2013).
- [13] M. C. Tuzemen, M. Agaoglu, M. Karakaya, E. Salamci, G. Kucukturk, “Design and Analysis of Lightweight Automotive Component for Turbocharger Units,” *Manufacturing Science and Technology*, vol. 3, pp. 278-285, (2015).
- [14] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, B. Li, “A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, pp. 83-99, (2021).
- [15] D. S. Bae, J. S. Kawk, J. K. Lee, Effect of surface treatment and fatigue of STS410 materials, *Journal of The Korean Society of Industry Convergence*, vol. 22, pp. 987-992, (2022).
- [16] KS D 9502, “Neutral, acetic acid and copper-accelerated acetic acid salt spray,” (2009).
- [17] T. Nsongo and M. Gillett, “Adhesion characterization of titanium and titanium nitride thin coatings on metals using the scratch test,” *International J. Adhesion and Adhesives*, vol. 15, pp. 191-196, (1995).
- [18] ASTM D3359-09, Standard test methods for measuring adhesion by tape test.