

차체용 알루미늄합금의 인산염피막 처리액의 특성에 관한 연구

이규환, 노병호, 김 만

한국기계연구원 재료공정연구부

A study on the characteristic of phosphating solution for automobile-aluminum-body sheets

K. H. Lee, B. H. Ro, and M. Kim

Department of materials processing, Korea Institute of
Machinery & Metals, Changwon, Kyungnam, 641-010

Abstract

In consideration of global environmental protection and fuel saving, aluminum alloy sheets for auto body panels such as hood, fender etc., are expected one of the most promising materials for weight saving of cars. The chemical conversion coating is required to prevent the filiform corrosion occurring on painted aluminum. However the conventional process for the composite material mixed with aluminum and steel is complex; aluminum part is chromated and assembled to the body, and then the steel body undergoes Zn phosphating. In order to overcome the low productivity due to the complex process and the environmental problem with a conventional process, a simultaneous zinc phosphating process for aluminum and steel in an assembled condition is demanded. Newly developed phosphate solution has been investigated to characterize the phosphating behavior under various conditions. The optimum conditions of the phosphating solution for the application of the paint treatment derived as follow : about 0.3 for the ratio of Zn to PO_4 , 200~500ppm for the concentration of fluoride ion, and 2.5~4.0 for pH. The concentration of dissolved aluminum ion must be kept below 200ppm and suitable accelerator is found to be a mixture of $1g/\ell NO_2^-$ and $6g/\ell NO_3^-$.

1. 서 론

오늘날 선진국의 자동차 산업에서는 에너지 절약 및 공해방지책으로 자동차 경량화 방안을 가장 효과적인 방법으로 주목하고 종래의 철강재를 가볍고 강도가 높은 알루미늄 합금으로 대체하고자 하는 연구가 활발하게 진행중이다. 자동차 차체용 강판은 도장 밀착성과 내식성을 부여하기 위하여

인산염 피막처리를 하고 있으나 차체경량화 방안으로 hood, fender 등에 알루미늄 합금이 도입될 경우, 기존의 인산염 피막처리제로는 인산염 피막의 형성을 방해하는 유리알루미늄을 제거할 수 없기 때문에 알루미늄 합금상에 피막처리가 불가능하다. 그러므로 알루미늄 합금이 포함된 차체를 표면처리하기 위해서는 Fig. 1과 같이 먼저 알루미늄 합금상에 크로메이트처리를 한 뒤 강판과의

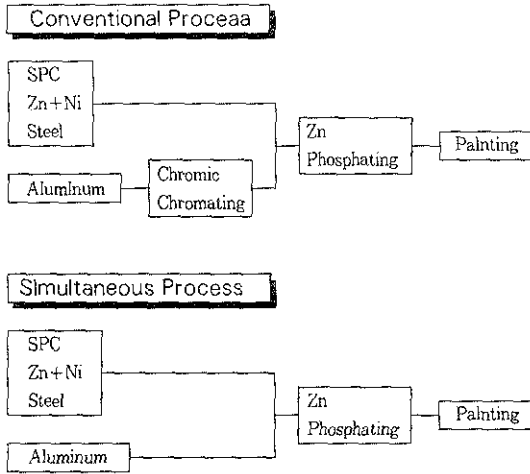
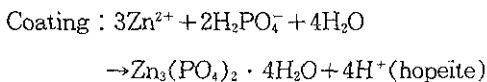


Fig. 1. Comparison of the simultaneous zinc phosphating process and the conventional process.

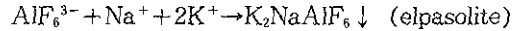
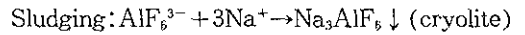
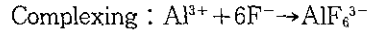
조립과정을 거쳐 강판을 위한 인산염 피막처리를 하고 도장을 하는 2단계의 복잡한 처리공정이 소요된다. 이러한 복잡한 처리공정으로 인한 낮은 생산성과 크롬산 폐수로 인한 공해문제도 발생하기 때문에 알루미늄 합금과 강판을 동시에 처리할 수 있고 강판은 물론 알루미늄 합금에도 크로메이트처리 이상의 내식성 및 도장밀착성을 부여할 수 있는 저공해의 동시처리제 및 공정의 개발이 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족하는 동시처리 공정으로 아연계 인산염피막처리가 일본등 일부 선진국에서 연구중에 있다.¹⁻³⁾

인산염피막의 생성반응은 다음과 같다. 산성의 인산염용액 중에서 표면의 국부적인 전위차이로 인해 금속의 용해지역(양극)과 수소의 발생지역(음극)으로 나뉘고 수소의 발생으로 금속의 표면에 국부적인 pH의 상승으로 용존하는 Zn 이온과 PO₄ 이온이 불용성의 금속염 (Zn₃(PO₄)₂ · 4H₂O)으로 금속의 표면에 석출하게 된다.



그러나 반응중에 용해되는 Al 이온은 AlPO₄를

형성하여 인산아연염으로 생성될 PO₄³⁻를 소모하기 때문에 피막생성을 방해하므로 불소이온을 이용하여 불소화제 착체를 형성시킨 뒤 알칼리 금속이온과 반응시켜 sludge화 하여야 한다.



불소이온은 용존알루미늄을 조절하는데 필수적이지만 너무 많이 첨가되면 오히려 알루미늄을 심하게 에칭시켜 인산염 피막의 생성이 불가능해지므로 불소이온의 농도 조절이 가장 중요한 요인으로 여겨지고 있다.

본 연구에서는 자체 개발한 알루미늄합금용 인산염 피막액의 구성 성분과 처리조건등을 변화시키면서 그 특성을 파악하고 성능을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 2는 알루미늄합금에 인산염 피막처리공정을 나타낸 흐름도이다. 시편은 일반 냉연강판(1t)과 5,000 계열의 알루미늄 합금판재 (Sumitomo 사,

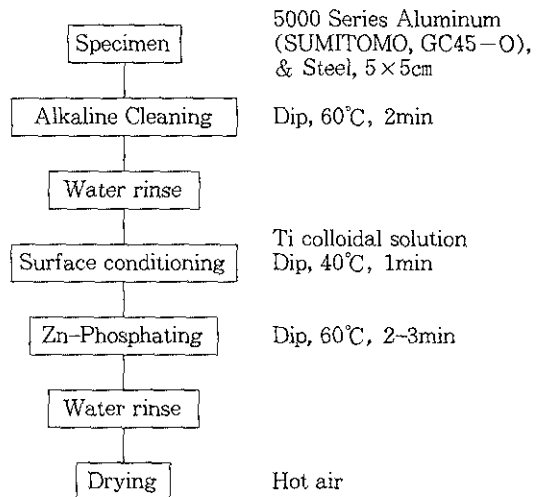


Fig. 2. Flow diagram for experimental procedure.

GC45-O, 1t, O : annealed)를 사용하였다. 시편은 $5 \times 5\text{cm}$ 의 크기로 절단하고 상부에 펀치로 구멍을 뚫어 rack에 걸수 있도록 하였다. Table 1은 알루미늄 합금 시험편의 화학조성을 나타낸 것이다.

Table 1. Chemical composition of Al alloy sheet specimen.

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Composition	0.06	0.09	0.36	0.16	4.7	0.05	<0.01	0.04	R

시편은 60°C 의 알루미늄용 알칼리 탈지액에서 2분간 침적식으로 탈지를 한 뒤, 흐르는 물에서 수세를 하고 표면조정을 하였다. 표면조정액은 Ti제-콜로이드 용액으로 작업조건은 40°C , 1분이었다. 인산염 처리는 침적식으로 처리조건은 60°C , 2~3분이었다. 피막처리가 끝난 시편은 수세를 한 뒤 dryer를 이용하여 건조하였다.

실험은 먼저 시판되고 있는 철강용 인산염 피막액의 조성을 분석하고 구성성분들을 modify하면서 알루미늄상에 피막의 생성 여부, 피막입자의 크기, 치밀도 및 피막량, 에칭량등을 관찰하였다. 피막입자의 크기 및 치밀도는 SEM(JEOL사, JEOL 35CF)으로 관찰하였고 피막량과 에칭량은 피막전후의 시편 중량변화를 측정하여 다음과 같이 구하였다.

피막량(g/m^2)

= 피막후 시편무게 - 박리후 시편무게

에칭량(g/m^2)

= 피막전 시편무게 - 박리후 시편무게

인산염 피막의 박리액은 모재에는 아무런 손상없이 피막을 완전히 용해시키는 것으로 알루미늄은 상온에서 증류수와 1:1인 질산용액으로 1분간 처리를 하였고, 철강은 70°C 의 5% 크롬산용액에서 5분간 처리하였다. 피막생성에 크게 영향을 주는 불소이온 및 용존 알루미늄의 측정은 각각 이온선택성 전극(Orion사, 9609BN)과 ICP를 이용하였고 피막의 결정구조와 성분분석은 X-ray diffractometer(Rigaku사, Model D/MAX-3C)와 EPMA(JEOL사, JXA-8600)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 피막형상 및 결정구조

Fig. 3은 알루미늄 합금 및 철강상에 처리된 인산염 피막을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 철강과 알루미늄의 인산염 피막의 형상이 다소 차이가 있는 것을 알 수 있는데 철강은 입상(粒狀, granule)으로 색상은 어두운 회색이고 알루미늄은 엽상(葉狀, leaf)으로 밝은 회색이었다. 입자의 크기는 알루미늄이 철강($3 \sim 5\mu\text{m}$)에 비해 다소 커서 $6 \sim 10\mu\text{m}$ 이고 덜 치밀한 것처럼 보였다.

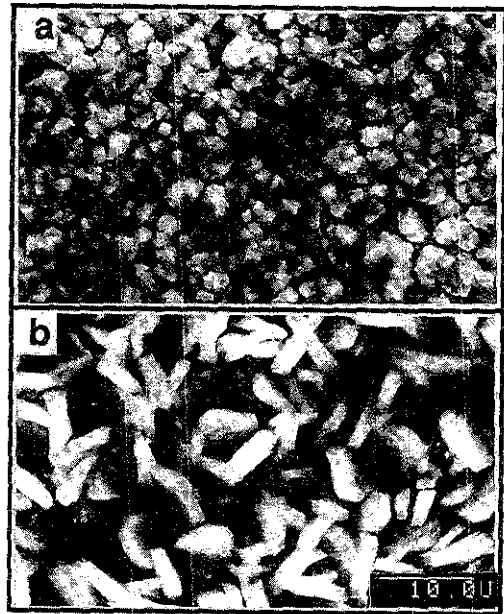


Fig. 3. SEM micrographs of zinc phosphate crystals on steel and Al alloy.
(a) Steel (b) Aluminum

Fig. 4는 이들 피막에 대한 X선 회절시험을 한 결과이다. 철강의 경우에는 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hopeite)와 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (phosphophyllite)로 이루어져 있는 것으로 나타났고 알루미늄은 $\text{Zn}_3(\text{FO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hopeite) 만으로 이루어져 있다는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 알루미늄과 철강에서의 인산염 피막생성반응이 다르기 때문이다. 철강에서는 다음과 같은 반응으로 용액중에 용해된

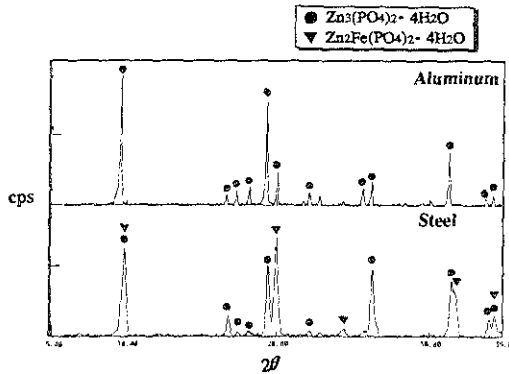
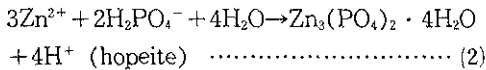
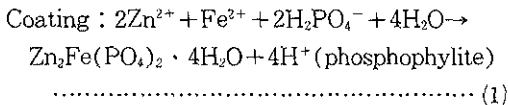
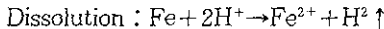


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of zinc phosphate crystals on aluminum and steel.

철이온이 철강표면/용액의 계면에서 초기에 3가 인산염(phosphophyllite)을 형성하고 그 이후에 아연의 3가 인산염(hepeite)을 형성하게 된다.



그러나 알루미늄에서는 용해된 알루미늄이 인산염 피막생성반응에 참여하는 것이 아니므로 식(2)와 같이 직접 hopeite만 생성된다.

3. 2. 인산염 피막액의 특성

Fig. 5는 Zn/PO₄의 비율에 따른 알루미늄의 피막량과 에칭량의 변화를 관찰한 것이다. 그림(a)에서 에칭량은 Zn/PO₄의 비가 커질수록 거의 직선적인 감소를 하지만 피막량은 Zn/PO₄가 0.7까지는 급격하게 증가를 하고 그 이후에는 다시 급격한 감소를 하는것으로 나타났다. 또한 양호한 피막이 얻어지는 Zn/PO₄비의 범위는 0.1~1.3이고 0.1 이하에서는 에칭반응만이 일어났으며, 1.3 이상에서는 조잡하거나 분말상의 피막이 얻어졌다. (b)는 (a)의 A라고 표시한 영역에서 얻은 피막의 형상이다. 피막입자의 크기가 10~20μm으로 조대하고 피막량이 많으므로 소성가공용으로 사용이 가능하리라 생각된다. (c)는 B영역에서 얻어진 피막인데 입

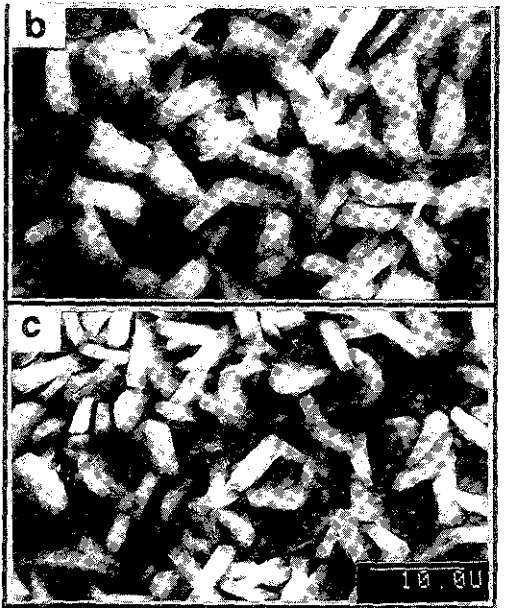
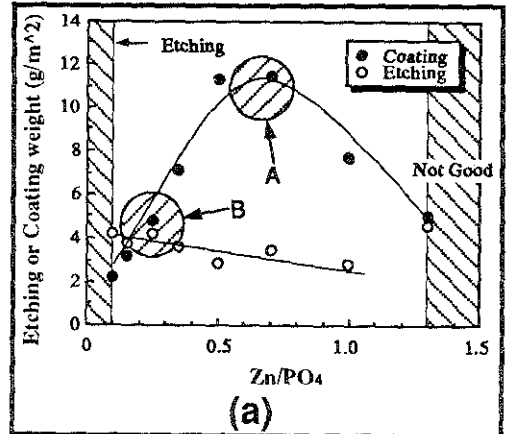
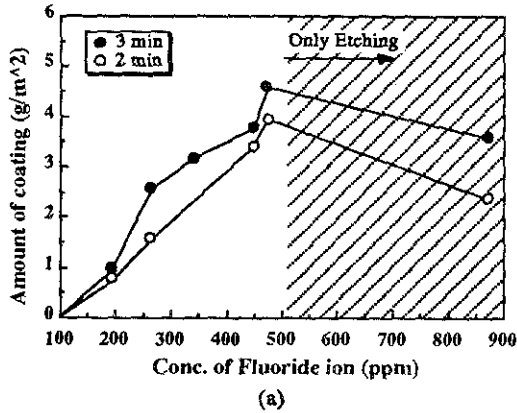


Fig. 5. Effect of Zn/PO₄ ratio on zinc phosphate coating behavior of aluminum.

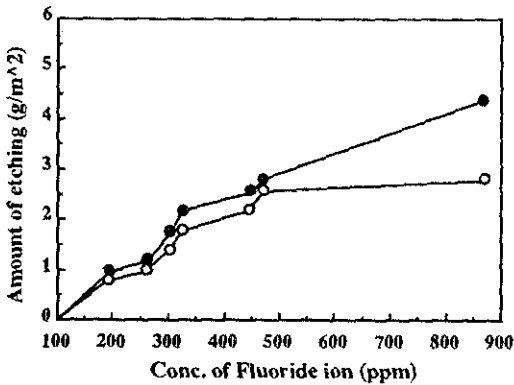
- (a) variation of etching and coating weight
- (b) phosphate crystals obtained from region A
- (c) phosphate crystals obtained from region B

자의 크기가 5μm 내외로 미세하고 치밀하며 피막량도 4g/m² 정도로 작아 도장전처리용으로 사용할 수 있는 가능성을 보이고 있다. 본 연구의 목적이 자동차 차체의 도장 전처리를 위한 인산염 피막처리이므로 이후의 실험은 모두 Zn/PO₄의 비가 약 0.3인 영역에서 행하였다.

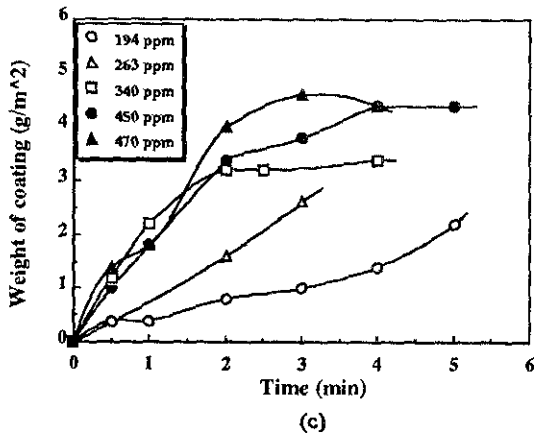
Fig. 6의 (a), (b)는 불소이온의 농도에 따른 알루미늄의 피막량과 에칭량을 관찰한 것이다. 이때 처



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Effect of fluoride ion and processing time on phosphating behavior on aluminum.

- (a) conc. of fluoride ion vs. coating weight
- (b) conc. of fluoride ion vs. etching weight
- (c) variation of coating weight with process time at various conc. of fluoride ion

리액의 온도는 60℃이고 처리시간은 2분과 3분이었다. 인산염 피막은 용액중에 불소의 농도가 200ppm을 넘어서야 생성이 되고 불소이온이 증가하면서 계속 피막량이 증가하다가 불소이온이 500ppm을 넘으면 에칭반응이 지배적이어서 피막생성량이 감소하였다. 한편 에칭량은 불소이온에 따라 계속 증가 하였다. 용액중에 불소이온이 존재하면 용존된 알루미늄을 sludge화하여 용액중에서 제거하므로 피막생성에 도움을 주나 그 양이 지나치게 많으면 알루미늄 표면/용액 계면에서의 에칭속도가 pH상승으로 인한 피막생성속도보다 현저하게 커지는 것을 확인할 수 있었다. (c)는 피막생성이 가능한 불소이온 농도범위에서 시간에 따른 피막생성량을 조사한 것이다. 불소이온이 증가할수록, 처리시간이 길수록 피막량은 증가하였다.

알루미늄의 인산염피막은 용액중의 불소이온과 용존 알루미늄에 크게 영향을 받는다. Fig. 7은 알루미늄의 인산염 피막특성이 불소이온과 용존 알루미늄에 따라 변화하는 것을 나타낸 것이다. 용존 알루미늄이 증가할수록 피막은 불량해지는 경향을 나타내는데 불소이온이 200ppm에서는 용존 알루미늄이 30ppm 이상, 불소이온이 250ppm에서는 용존 알루미늄이 50ppm이상에서 부분적

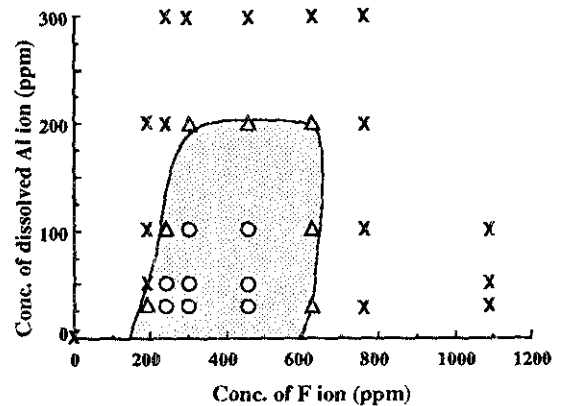


Fig. 7. Effect of fluoride ion and dissolved aluminum on zinc phosphating behavior on aluminum.

- : well phosphate
- △ : partially phosphated
- × : not phosphated

으로 피막형성이 안되는 곳을 발견할 수 있었고, 그 이상의 불소이온이 있으면 100ppm이상의 용존 알루미늄이 존재하여도 양호한 피막을 얻을수 있었다. 그러나 용존 알루미늄이 200ppm이상이면 피막의 생성이 불가능 하였다.

Fig. 8은 용액의 pH가 피막생성 거동에 미치는 영향을 조사한 것이다. 용액의 pH가 2.5 이하에서는 거의 예칭반응만이 일어나다가 2.5 이상에서는 pH가 상승함에 따라 피막량이 증가하였다. 그러나 pH가 4 이상이 되면 용액이 불안정해지고 가열시에 용액이 분해하여 sludge가 다량 발생하므로 인산염 피막처리를 위해 적당한 pH범위는 2.5~4이고 pH가 약 3일때 피막량도 도장하지용으로 적당한 약 3g/m²이고 가장 미세하고 치밀한 피막을 얻을 수 있었다.

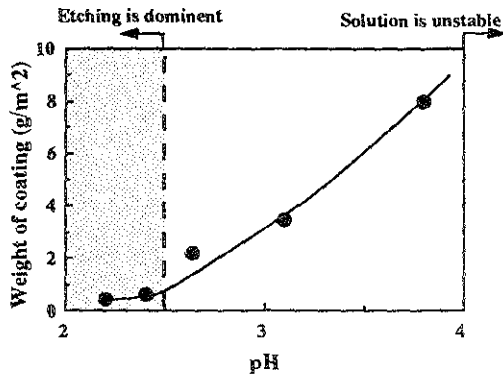


Fig. 8. Effect of pH on zinc phosphating behavior on aluminum.

인산염 피막의 생성속도가 Fig. 6에서와 같이 알루미늄의 예칭속도와 관계가 있는 것은 일반적인 금속의 산성용액중에서의 용해반응의 용속반응이 수소발생반응($2H^+ + 2e \rightarrow 1/2H_2$)이고 인산염 피막의 생성은 금속표면의 pH에 관련되기 때문이다. 인산염 용액중에서 산화제를 첨가하여 알루미늄 표면에 존재하는 국부적인 음극지역을 더욱 분극시키면 인산염피막 생성이 촉진되는데 이러한 첨가제를 촉진제(accelerator)라 한다. 일반적으로 철강의 인산염 피막처리시에 사용되는 촉진제는 NO_3^- ,

NO_2^- , ClO_3^- 등이다.⁴⁾ 이들은 H^+ 을 신속히 소모하고, N_2 , NO , Cl_2 등을 발생하여 알루미늄 표면에 흡착되어 있는 H_2 를 제거함으로써 인산염피막의 생성을 촉진시킨다. Fig. 9는 이들 촉진제가 알루미늄의 인산염피막생성 거동에 미치는 영향을 관찰한 결과이다. 실험조건은 pH=3, F^- = 350ppm의 60 °C 용액에서 3분간 침지한것인데 이 용액에는 2500ppm의 NO_3^- 가 이미 포함이 되어 있어 그림의 X축의 농도는 이 용액에 부가로 첨가된 양을 나타내는 것이다. ClO_3^- 를 첨가하면 피막량이 감소하지만 피막특성에는 영향을 미치지 않는것으로

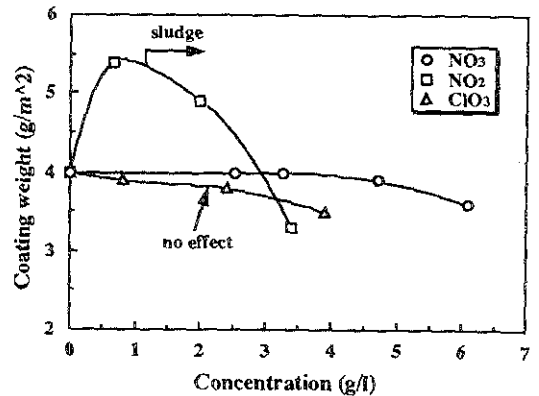


Fig. 9. Effects of accelerators on zinc phosphating behavior on aluminum.

나타났고 NO_3^- 는 그 양이 증가하면 피막량은 거의 변하지 않고 피막입자가 치밀해지는 경향을 보였다. 그러나 NO_3^- 는 1ppm까지는 피막량이 증가하고 입자가 미세해지다가 그 이후에는 그 양이 다시 감소하면서 부형제 sludge가 발생하고 조대한 피막입자가 밀착력없이 분말상으로 생성되는 거동을 나타내었다. 이것은 NO_2^- 가 증가하면서 그 산화력으로 인해 용액이 안정성을 잃어 인산염피막이 알루미늄 표면뿐만 아니라 용액내에서도 생성되는 즉, 용액의 분해가 일어났기 때문인 것으로 판단되었다. 그리고 ClO_3^- 를 사용하는 경우 인산염 피막중에 Cl성분이 포함되어 도장후에 내식성에 영향을 미칠수 있으므로 알루미늄에서 우수한 인산염 피막을 얻기 위해서는 NO_3^- 가 6000ppm, NO_2^- 가

1000ppm인 것으로 판단되었다.

Zn galvanized 강판에서 인산염 피막처리에 내식성을 향상시키기 위하여 Ni과 Mn을 첨가하는 것으로 알려져 있다. 이들 금속은 알루미늄상의 도장에서 심각하게 대두되는 사칭(filiform corrosion)문제를 극복할수 있으리라고 기대되고 있다.⁵⁻⁶⁾ Fig. 10는 용액중에 첨가된 Ni과 Mn이 인산염 피막내에 얼마나 함유되는지를 알아보기 위하여 피막의 성분을 EPMA로 측정된 결과이다. 기본 용액에는 50ppm의 Ni이 포함되어 있고 여기에 1200ppm의 Ni과 200ppm의 Mn을 단독 혹은 혼합하여 첨가하였으며 측정값은 probe의 직경을 20 μ m으로 하고 임의의 4곳을 측정하여 평균을 낸 것이다. 아무것도 첨가하지 않은 기본용액에서 얻어진 피막은 66.76wt%의 Zn와 0.78wt%의 Ni로 이루어져 있고, 1200ppm의 Ni을 첨가하면 Zn는 61.93 wt%로 감소하는 대신 Ni은 5.3wt%로 증가하였다. Mn을 200ppm 첨가한 경우에는 Mn이 4.4wt%로 증가하면서 Zn가 63.2wt%, Ni이 0.59wt%로 감소하였다. Ni과 Mn을 모두 첨가하였

을 경우에는 Zn가 61.74wt%, Ni이 3.55wt%, Mn이 2.73wt%로 나타났는데 1200ppm인 Ni에 비하여 200ppm인 Mn이 상대적으로 더 많이 피막

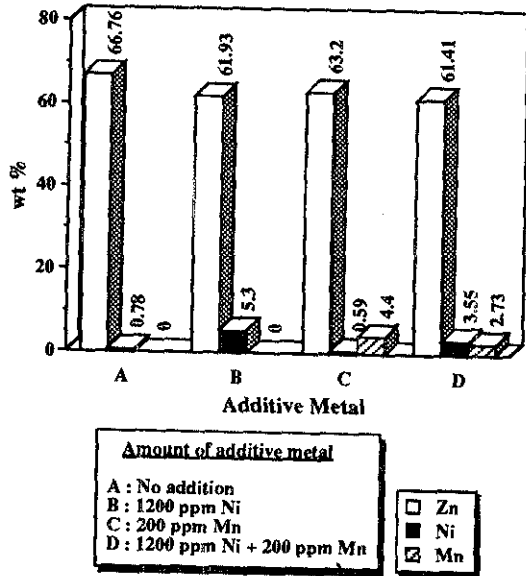


Fig. 10 Comparison of compositions of Zn, Ni and Mn in bath and in coating films.

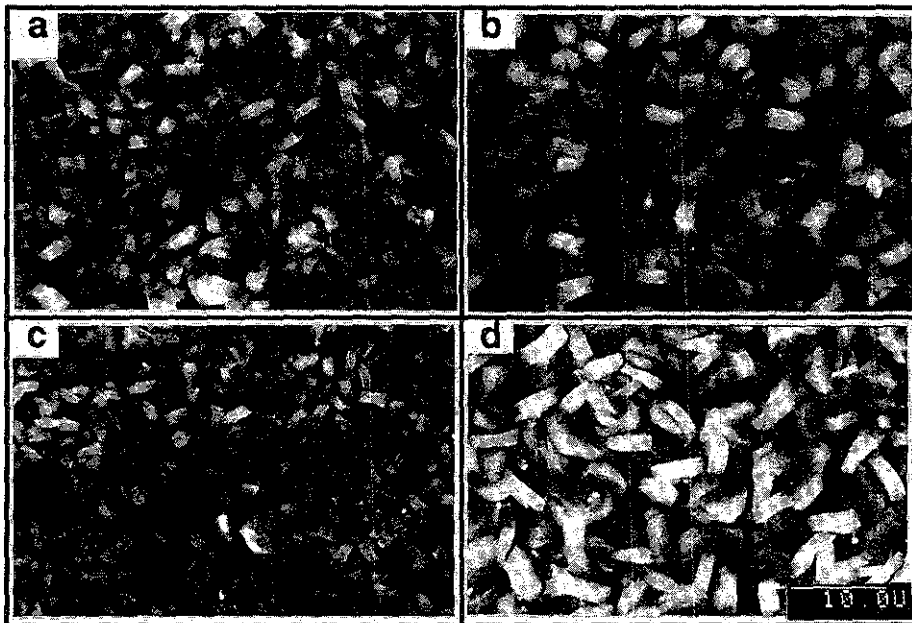


Fig. 11 SEM micrographs of zinc phosphate obtained from 4 solutions in fig. 9
 (a) no addition (b) 1200ppm Ni
 (c) 200ppm Mn (d) 1200ppm Ni+200ppm Mn

에 함유되는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 용액중에 Ni, Mn이 존재하면 피막에도 이들 금속 성분이 함유되는 것을 알 수 있었으며 이런 금속들이 내사정성 및 내식성에 크게 기여할 것으로 기대되었다.

Fig. 11은 위의 4가지 피막의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 첨가금속에 따라 피막입자의 형상이 달라지는 것을 알 수 있는데 (b)와 같이 Ni이 첨가되는 피막입자는 다소 길어지고, (c)와 같이 Mn이 첨가되면 입자의 길이가 짧아지고 입자가 작아져 Mn이 grain refiner역할도 하는 것으로 판단되었다. 그러나 Ni과 Mn이 동시에 첨가된 (d)의 경우에는 (c)에서 보다 입자가 길어지고 커져서 입자의 형상은 첨가된 금속의 양에 영향을 받는 것으로 나타났다.

5. 결 론

1) 인산염피막처리를 철강과 알루미늄합금에 모두 적용을 할 수 있었으며 피막은 철강에서는 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (hopeite)와 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (phosphophyllite) 이 있고, 알루미늄에서는 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (hopeite)이었다.

2) 피막의 양과 형상은 Zn/PO₄의 비율에 따라 변화하는데 Zn/PO₄의 비가 작을수록 피막량과 입자의 크기가 작아지는데, 도장하지용으로 사용이 기대되는 범위는 Zn/PO₄≒0.3으로 피막량이 약 4g/m²이었다.

3) 인산염피막을 생성하기 위한 불소이온의 농도범위는 약 200~500ppm이었다.

4) 용존 알루미늄은 인산염 피막생성을 방해하는데 불소이온을 증가시키면 양호한 피막을 얻을 수 있지만 용존 알루미늄의 농도가 200ppm 이상에서는 불소이온을 더 첨가하여도 피막 생성이 불가능하였다.

5) 피막이 생성될수 있는 용액의 pH 범위는 2.6~4.0이고 3.0 근처에서 가장 양호한 피막을 얻을 수 있었다.

6) 알루미늄의 인산염피막액의 촉진제 조성은 NO₃⁻가 6g/l, NO₂⁻가 1g/l 이 적합하였고 용액중에 Ni, Mn을 첨가하면 피막에도 함유되는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 長谷川 義文 등 : 住友輕金屬技報, 32(1991) 74
2. 小山 高弘 : アルトピア, 10(1993) 16
3. Miovech, Victor M., Canadian patent No. 1, 206, 851
4. T. S. N. Sankara Narayanan, M. Subbaiyan : Prod. Finish, 45(1992) 6
5. Mats Eriksson : The fabricator, July(1992) 124
6. 鈴木正教, 小泉宗榮 : アルミニウム 研究會誌, 268(1992) 5