

도장 알루미늄 합금판의 성능에 미치는 인산염피막의 영향

이규환, 노병호

한국기계연구원 재료공정연구부

Effects of phosphate coating on some performance of painted Al alloy sheet

K. H. Lee and B. H. Ro

Department of materials processing

Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

Abstract

The effects of phosphate coating have been studied on physical properties and corrosion resistance of painted aluminum alloy sheet for automobile body. The physical properties (surface roughness, paint adhesion, impact resistance and pencil hardness) and corrosion resistance(cyclic corrosion and filiform corrosion) were investigated. Phosphate coatings enhanced the physical properties of painted Al alloy sheet, especially paint adhesion after the 240hours water immersion test. Phosphate coating also markedly improved the resistance for cyclic corrosion and filiform corrosion of painted cold rolled steel and Zn-Ni plated steel sheet as well as painted Al alloy sheet. The corrosion resistance of painted Al sheets was varied with the concentration of free fluoride ion and metal additives like Ni and Mn in the phosphating bath. A maximum corrosion resistance was obtained at about 300ppm of fluoride ion and additives of Ni and Mn obviously increased the corrosion resistance of painted specimens.

1. 서 론

자동차차체에 사용되는 금속재료는 강판 및 각종 도금강판, 도장강판 등이 있다. 이들 재료로 구성되는 차체에 대한 미장, 방식때문에 인산염화성피막과 유기페인트의 복합도장계가 적용된다. 이들은 다른 미장 및 방식을 목적으로 하는 표면처리 방법들보다도 낮은 원가로 우수한 생산성을 지니기 때문에 자동차차체의 표면처리로서 채용되어 왔다,

특히, 인산염화성피막은 금속표면의 국부적 전위차를 감소시키는 동시에 금속표면에 epitaxial적으

로 석출한 수 μm 이내의 두께를 갖는 피막으로 부식전류밀도를 감소시켜 금속표면을 부동태화한다. 이 인산염피막 단독으로는 장기간의 실용적 내식성은 없지만, 어느정도 기계적 강도가 있고, 또 물과 산소, 염소이온 등의 부식 촉진요소에 대한 차폐(遮蔽)작용을 갖는 페인트와 병용이 되면 한층 방식기능이 향상된다. 이러한 이유로 인산염피막은 도장하지로서 불가피한 것으로 여겨지고 있다¹⁾.

인산염피막은 일반적으로 다음과 같은 성질이 요구된다.

① 도료의 도장시, 페인트 피막의 형성과정을 방

해하지 않을 것.

② 페인트층의 부착성을 향상시킬 것

③ 페인트층과의 상호작용에 있어서 소지금속을 보호할 것

④ 소지금속과 고착할 것

저자들은 前報²⁾에서 차체 경량화를 목적으로 알루미늄 차체를 도입하는 연구와 관련하여 알루미늄 차체용 인산염피막 처리제를 제조하였고, 그 용액의 제성분 및 처리조건의 변화가 피막의 생성 및 성장 거동에 미치는 영향에 대하여 주로 입자의 morphology 관찰 및 피막중량측정법으로 고찰하였다.

본 연구는 前報의 후속연구로서 알루미늄 합금에 인산염피막 처리를 하고 그 위에 여러종류의 도장을 하여 자동차 차체가 요구하는 제특성을 시험함으로써, 인산염피막이 알루미늄 합금에 대한 도장하지로서의 기능을 발휘하는가에 대하여 알아 보았다. 또한 일반냉연강판과 Zn-Ni 전기도금 강판도 동일한 시험을 하여 동시처리의 가능성도 검토하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 시험편

본 연구에서는 자동차 차체용으로 연구되고 있는 5000계열의 알루미늄 수입소재(SUMITOMO사, GC45-O, 1t, 이하 Al로 칭함)를 사용하였다. 판재는 7×20cm 크기로 절단하여 아래 15cm를 시편으로 하고 위의 5cm는 epoxy수지로 masking하고 구멍을 뚫어 rack에 걸수 있도록 하였다.

2. 2. 인산염 피막처리

본 연구에서 사용한 인산염 피막처리 용액의 조성은 Table 1과 같다. 시편의 전처리 공정 및 인산염피막 처리공정, 피막특성의 측정방법등은 전보에 상세히 소개되어 있으므로 여기서는 생략하였다.

알루미늄 합금상에 인산염 피막처리성에 가장 중

요한 인자인 플루오르화 이온의 농도가 도장성능에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여, 육종의 플루오르화 이온 농도를 달리하여 알루미늄 합금에 인산염 피막처리를 하였다. 또 용액중에 Ni^{2+} 과 Mn^{2+} 이 내식성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Ni^{2+} 과 Mn^{2+} 의 농도를 달리한 4가지 인산염피막 용액에서 피막처리를 하였는데, Table 2는 그 4가지 인산염 피막처리 용액을 나타낸 것이다.

Table 2의 A용액은 본 연구에서 기본용으로 사용한 것으로 촉진제 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 사용하면서 첨가된 Ni^{2+} (50ppm) 이외에 별도로 Ni^{2+} 이나 Mn^{2+} 을 첨가하지 않은 것이다. B육은 기본용인 A육에 Ni^{2+} 을 1150ppm을 첨가하여 총 Ni^{2+} 양이 1200ppm이 되도록 한 것이며, C육은 A육에 Mn^{2+} 을 200ppm 첨가한 것이다. D육은 한육에서 Ni^{2+} 과 Mn^{2+} 이 각각 1200ppm과 200ppm이 되도록 첨가한 것이다.

Table 1. Chemical compositions of phosphating bath and operating conditions

Phosphating Bath		Conditions	
Constituent	Composition	Temp.	60~65°C
Zn ²⁺	1.5g/ℓ	Time	3min
PO ₄ ²⁻	3.8g/ℓ	pH	3.4
NO ₃ ⁻	2.5g/ℓ		
F ⁻	350ppm		

Table 2. 4 Kinds of phosphating baths for preparing the painted specimens

	A bath	B bath	C bath	D bath
Ni ²⁺ (ppm)	50	1200	50	1200
Mn ²⁺ (ppm)	0	0	200	200

2. 3. 도장시편 제작

도장시편은 전착도장처리만 한 것 4종류와 상층 페인트 및 투명 래커(clear층)까지 3층도장(3-coat) 처리된 것 2종류를 준비하였다. Table 3은

Table. 3. Type and history of painted specimens

Specimen	History	Thickness (μm)	Remark	
Grey	Electrodeposition(1-coat) with cationic epoxy resin	~25		
Black	Electrodeposition(1-coat) with cationic epoxy resin	~25		
H1-1	Electrodeposition(1-coat)	~30	1st lot	coated by Hyundai Motor Co.
H1-3	Electrodeposition & electrostatic deposition(3-coat)	~110		
H-1	Electrodeposition(1-coat)	~30	2nd lot	
H-3	Electrodeposition & electrostatic deposition(3-coat)	~110		

도장시편의 종류에 대하여 설명하였다. Grey와 Black은 자동차 차체 및 부품에 사용되는 cationic epoxy 수지를 기본 골격으로 하는 후막형 전착도료로 도장을 한 것이다. 전착도장은 최초 15초 동안 서서히 전압을 상승시킨 뒤 150V에서 2분간 도장하였고, 도료의 온도는 상온, pH는 약 8이었다. 양극으로 SUS 316을 사용하고 극판의 면적비는 양극 : 음극이 1 : 2로 하였으며, 극간거리는 5cm로 유지하였다. 도장하는 동안 도료는 계속하여 교반해 주었고 도장 후에 바로 수세를 하고 공기중에서 건조시킨 뒤 180℃의 강제 순환식 열풍건조기에서 20분 동안 가열건조(baking)하였다³⁾. H 1-1, H 1-3, H-1, H-3은 인산염 처리만 된 시편을 현대자동차(주)에 의뢰하여 자동차 생산 라인에서 직접 도장한 것이므로 실제로는 H 1-1과 H-1, H 1-3과 H-3은 각각 같은 종류의 도장시편으로 볼 수 있다.

페인트층의 두께는 와류식 두께 측정기(Helmut Fischer BmBH.+Co., Permascope-EW)를 사용하여 측정을 하였는데 Grey와 Black은 약 25 μm , H 1-1과 H-1은 약 30 μm 이었고 H 1-3과 H-3은 약 110 μm 이었다.

2. 4. 도장시편의 성능시험

도장된 제품, 특히 자동차의 차체는 무수하게 많은 특성을 요구받는다. 예를 들어 페인트층과 소지간의 밀착성, 내chipping성, 내굴곡성, 내마모성, 내충격성등의 물리적 성질과 내식성, 내약품성, 내수성등의 화학적 성질뿐만 아니라 광택성, 반사율등의 광학적인 성질등이 요구된다⁴⁾.

본 연구에서는 표면조도 측정과 페인트층의 밀착성 시험, 내수2차 밀착성시험, 내충격성 시험과 내식성을 측정하기 위한 cycle시험, 사청(사상부식, filiform corrosion)의 시험을 수행하였다.

2. 4. 1. 표면거칠기 측정

원소재, 인산염피막층, 도장층의 표면거칠기를 측정하기 위하여 표면조도측정기(Nano Surf 488, SAS Technologies, France)를 사용하였다. 표면거칠기의 지표는 Ra(중심선 평균거칠기)값으로 평가하였는데 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

2. 4. 2. 밀착성 시험

페인트층의 밀착성 시험은 cross cut-tape peeling법으로 JIS K 5400의 방법에 따라 수행하였다⁴⁾. 예리한 칼날로 페인트층에 일정한 간격(1층

도장 : 1mm, 3층도장 : 2mm)으로 가로 세로 11개의 직선을 그어 100개의 눈금을 만든 뒤 scotch tape 을 붙이고 수직방향으로 순간적인 힘을 가해 떼어 낸 뒤 페인트층이 남아 있는 갯수를 세어 $n/100$ 으로 표기하였는데 이 시험을 3회 실시하여 그 평균 값으로 나타내었다.

2. 4. 3. 내수 2차 밀착성시험

이 시험은 도장 시험편을 50°C의 증류수에 240 시간동안 침적시킨 후 꺼내어 cross cut-tape peeling 시험을 하는 방법을 3회 실시하여 탈락되지 않은 페인트층의 수를 평균내어 $n/100$ 으로 표시하였다.

2. 4. 4. 내충격시험

내충격시험은 JIS K 5400에 의하여 Du Pont식 충격시험기를 이용하였다. 반구형 홈이 파진 바닥 위에 시편을 얹고 질량이 500g 이고 충격을 가하는 부분이 반경 6.35mm 크기로 반구처럼 볼록나온 추를 직상에서 낙하하여 페인트층에 손상을 관찰하였다. 판정은 500g의 추로 h cm에서 떨어뜨렸을 때 소재가 패인 부분에서의 페인트층 파괴가 발생하였는가를 500/h로 나타내었다.

2. 4. 5. 연필경도 시험

연필경도 시험은 연필심을 자루와 수직으로 평평하게 깎은 연필을 도장면에 45° 방향으로 누고 1kg의 하중을 가한 상태에서 긁는 것으로 연필경도 시험기를 이용하여 연필이 하중을 받고 정지한 상태에서 아래에 있는 도장 시편이 움직이도록 하였다. 연필은 무른 재질에서 경한 것 순으로 교환, 측정하고 판정은 소지면이 드러나는 연필을 표시하였다. (...2B, B, HB, F, H, 2H...)

2. 4. 6. 부식시험

부식시험은 두종류의 시험을 하였다. 그 하나는 cycle부식시험이고 다른 하나는 사청시험이었다. Cycle부식시험은 염수분무 혹은 염수침적 후에 건조, 습윤, 결로, 냉동 등 여러가지 조건을 조합하여

부식환경을 simulation한 시험법으로 실제 부식을 단기간에 simulation하는 것을 목적으로 하기 때문에 정해진 규격이 없이 자동차회사의 독자적인 방법에 따라 행해지고 있고 사청시험도 ASTM⁽⁵⁾에 명시된 방법은 있으나 사상부식 발생이 극히 경미하다⁽⁶⁾는 보고가 있기 때문에 본 연구에서는 자동차회사, 도료회사등의 자체 기준들을 종합 검토하여 다음과 같은 실험조건을 정하였다.

① 복합 cycle시험

5% NaCl(실온, 15분) ⇒ 건조(75분)

⇒ 습윤(85% RH, 50°C, 22.5시간) : 60cycle

② 사청시험

염수분무시험(24시간) ⇒ 습윤(85% RH, 50°C) : 1,200시간

3. 결과 및 고찰

3. 1. 인산염피막처리

그림 1은 알루미늄 합금상의 인산염피막의 형상을 관찰하기 위하여 Table 2의 A육으로 3분간 인산염피막처리를 한뒤 SEM으로 관찰한 것이다. 또한 비교를 위하여 동일용액에서 냉연강판과 Zn-Ni 전기도금 강판에 대해서도 피막형상을 관찰하였다. 그림에서 (a)는 알루미늄 합금, (b)는 일반 냉연강판, (c)는 Zn-Ni 전기도금강판상의 인산염피막을 나타낸다. (a)의 알루미늄 합금상의 인산염피막은 10 μ m 정도의 크기를 한 판상(plate-like)의 입자들이 시편의 표면에 대하여 수평 혹은 수직으로 성장한 것이 뺨뺨하게 혼재되어 있는 모양을 나타내고 있다. 이에 비하여 (b)의 냉연강판에서는 침상(needle-like)의 전형적인 아연계 인산염피막의 형태를 하였고, (c)의 Zn-Ni 전기도금 강판은 하나하나의 입자는 (a)와 비슷하지만 약간 더 둥글고, 주로 수평으로 성장해 있는 것을 볼 수 있다. (b)와 (c)의 경우에는 피막 입자 하나하나가 서로 붙어 연속성을 유지하여 마치 도금층과 같은 어떤 하나의 층(layer)의 개념으로 볼 수 있는

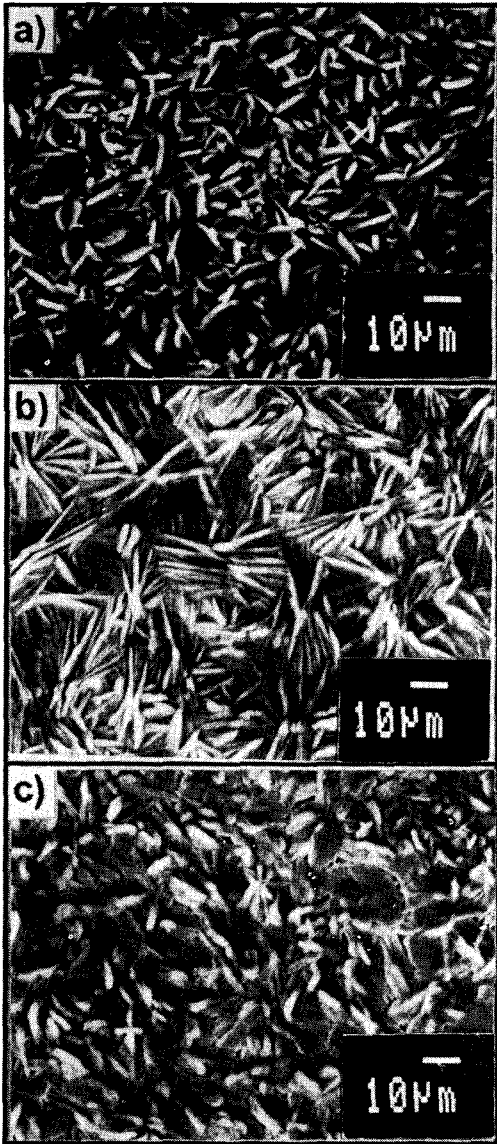


Fig. 1. SEM micrographs of zinc phosphate crystals on (a) Al alloy, (b) cold rolled steel (c) Zn-Ni plated steel.

반면 (a)의 알루미늄에서는 입자들이 서로 연결되어 있기 보다는 각기 입자가 따로따로 떨어져 있는 것처럼 보인다. 즉 알루미늄 합금상에서 생성된 인산염피막은 냉연강판이나 Zn-Ni 도금강판에서 생성된 피막보다 치밀성이 떨어진다고 판단되었다. 또한 (a)의 알루미늄에서의 피막 입자가 (c)의

Zn-Ni도금강판의 입자 모양과 비슷한 반면, (b)의 냉연강판에서와는 현저하게 다른 것은 알루미늄과 Zn-Ni 도금강판에서 석출된 인산염은 거의 Hopeite($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) 뿐이지만, 냉연강판은 Hopeite와 Phosphophyllite($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)가 같이 석출하므로 피막을 이루는 구성 결정들의 차이에 의해 발생한 것으로 생각된다.

3. 2. 도장시편의 성능시험

3. 2. 1. 일반 특성시험

(1) 표면거칠기

도장면의 표면거칠기는 도장면의 광택 및 외관에 큰 영향을 미치는 중요한 성질중의 하나이다. 이 시험은 인산염피막의 입자가 가장 큰 알루미늄 합금(H 1-1, H 1-3)에 대해서만 측정하였다. 인산염피막 처리후 Ra값은 $0.62\mu m$ 로 원래의 소지($0.49\mu m$)에 비하여 표면이 약간 거칠어 지는 것을 볼 수 있다. 그림 1(a)와 같이 입자들로 구성된 인산염피막의 무수한 표면 요철이 도료와의 접촉면 증가와 anchoring 효과를 제공하여 밀착성을 높이는 것으로 보인다. 전착 도장을 하면 Ra값이 $0.24\mu m$ 로 표면이 현저하게 평활해지고 정전도장으로 상층 페인트와 clear층이 완료되면 Ra값이 $0.06\mu m$ 으로 광택성이 뛰어난 매우 평활한 페인트층 표면을 얻을 수 있었다. 그러므로 인산염피막에 의한 표면거칠기 증가는 도장 후 표면거칠기에 영향을 주지 않는 것으로 판단되었다.

(2) 밀착성

Al alloy 판재에 인산염피막 처리를 한 뒤 각 도장 시스템으로 도장을 하고, 밀착성 및 내수2차 밀착성 시험을 한 결과를 Table 4에 나타내었다. 밀착성 시험 결과는 모든 시편에 대하여 탈락하는 페인트층이 없이 100/100으로 인산염피막이 페인트층과 우수한 밀착력을 보이고 있다. 그러나 인산염피막 처리를 하지 않은 시편에서도 밀착성 시험 결과는 100/100이므로 인산염피막이 도장 밀착성에

Table 4. Results of adhesion tests

Specimen \ Test	Cross cut test (n/100)	Water immersion -cross cut test (n/100)
Black	100	100
H1-1	100	100
H1-3	100	100
No phosphate	100	0

기여하는지는 알 수 없었다.

더욱 가혹한 조건에서 시험한 내수2차 시험 결과에서 인산염피막처리를 하지 않은 소재는 전부 페인트층이 떨어져 버렸으나, 인산염피막처리된 시편에서는 하나도 떨어지지 않았다. 그러므로 인산염피막이 도장 밀착성의 향상에 크게 기여한다는 것을 알 수 있었다.

(3) 내충격성

이 시험은 여건상 H1-1과 H1-3의 알루미늄 소재에 대해서만 수행하였다. 전착도장만 되어 있는 H1-1의 경우는 500g의 금속 추가 50cm 위에서 자유낙하하였을 때 비로소 페인트층에 손상이 있었고(500/50), 3층 도장인 H1-3의 경우에는 500g의 추가 35cm 위에서 떨어질 때 페인트층에 손상(500/35)이 있었다. 이것은 강판을 기준으로 하였을 때 기존의 자동차 차체의 기준에 만족하였다.

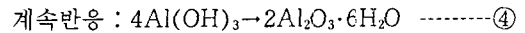
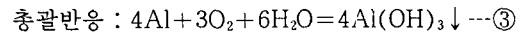
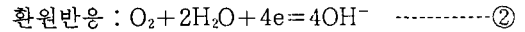
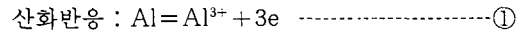
(4) 연필경도 시험

페인트층의 경도를 측정하는 방법중의 하나인 연필경도 시험은 알루미늄에서만 시험하였는데 Black과 Grey는 3H를 나타냈고 현대자동차에 의뢰했던 시편은 5H를 나타내어 알루미늄 상의 페인트층은 매우 우수한 페인트층 경도를 갖는 것으로 나타났다.

3. 2. 2. 부식시험

부식의 메카니즘은 다음의 식과 같이 원리적으로는 전기화학반응이므로 전위차에 따른 국부 양

극부(部)에서의 산화 및 용해, 음극부에서의 환원이다.



즉, 식 ①과 ②가 결합된 식 ③으로 녹이 발생한다. 식 ④는 녹의 주성분을 Al_2O_3 로 가정한 것이다.

도장시편에서 페인트층 밑에서 발생하는 부식은 scab corrosion과 사상부식(filiform corrosion)으로 구분된다.

Scab corrosion은 페인트층의 chipping 손상부이나 찰상부를 기점으로 blister와 사침이 혼재하며 발생하는 페인트 하부 부식이다. 페인트층이 들뜨는 현상 즉, blister는 두가지 메카니즘이 있다. 하나는 페인트층 손상부가 양극, 페인트층 하부의 금속이 음극이 되어, 부식반응이 진행되면서 음극부에 식 ③의 반응에 의한 pH의 상승이 페인트층과 페인트층 아래의 인산염피막을 열화시키고 침입하는 수분에 의한 부식 생성물이 페인트층의 밑에서부터 부풀어 오르는 cathodic delamination(CD)⁵⁻⁷⁾에 의한 것이다. 다른 하나는 손상부가 음극, 페인트층 하부 금속이 양극이 되어 양극에서의 식 ①에 의한 용해반응이 페인트층 밑으로 진행하면서 부식생성물을 만들고 이것이 페인트층 밑에서부터 부풀어 오르는 anodic undercutting(AU)이다. 이 AU는 이미 잘 알려진 틈부식⁸⁾ 메카니즘으로 설명된다. 사침⁹⁻¹¹⁾은 폭이 0.1~0.5mm인 실선(絲線)이 페인트층 밑에서 무작위 방향으로 금속을 얇게 침식하며 뺏어나가는 부식으로 발생원리는 통기차전지(differential aeration cell)이다. 사침에서 부식부위는 머리부분과 꼬리부분으로 구성되어 있는데 머리부분은 활성이 있고 부식액이 존재하는 부분이고 꼬리부분은 마른 부식생성물로 채워져 있는 불활성인 부분이다. 머리부에는 양극과 음극이 존재하는데 통기차 전지에 의해 filament 진

행방향의 전방이 양극, 후방이 음극이 된다. 확산에 의해 물과 산소가 페인트층 손상부로 부터 꼬리부를 통해 머리부분으로 공급되고 머리부분에서부터 금속 양이온과 수소이온이 꼬리부로 이동한다. 머리부에서 존재하는 염소 이온과 물은 머리의 선단으로 이동하고 다시 금속은 부식해간다. 그 물은 즉시 꼬리부로 확산하여 음극반응으로 OH⁻를 생성하고 Al³⁺과 반응하여 Al(OH)₃를 형성한다. 그리고 최종적으로는 수화산화물(Al₂O₃·6H₂O)을 형성하게 된다.

본 연구에서는 인산염피막처리의 인산염 처리 용액내의 플루오르화 이온의 농도와 Ni²⁺, Mn²⁺의 농도가 cycle 시험에 의한 외면 부식과 사청에 대한 저항성에 미치는 영향을 관찰하였다.

1) 인산염피막의 영향

그림 2는 Al합금과 SPCC에 대하여 인산염피막을 하지않고 탈지만 한 뒤 도장을 한 경우와 인산염피막 처리를 한 소재에 대하여 cycle 시험과 사청시험을 한 결과이다. 각 시험의 결과에 대한 판정은 X-scribe에서부터 뺀어나온 페인트층의 부풀음이나 filament의 최대 길이로 하였으나 부풀음이나 filament의 발생빈도는 최대 발생 길이에 비례하였다. 알루미늄 합금의 경우에 그림에서 보듯이 인산염피막처리가 되지 않은 시편은 페인트층의 부풀음과 filament의 최대길이가 5mm인데 반하여 인산염 처리를 한 시편에서는 3.5mm와 1.5mm로 발생정도가 상당히 작은 것을 알 수 있다.

이것은 당연히 인산염피막이 도장알루미늄 합금판의 내식성에 중요한 역할을 하고 있음을 나타내는 것이다. 또한 철강에서도 인산염 처리를 하지 않은 도장강판은 최대 부풀음과 최대 filament의 각각 10mm와 12mm에서 4.5mm와 6.5mm로 현저하게 작아지고 있다.

두 소재에 대하여 부식 진행거동을 비교해보면 Al은 지름이 매우 작은 (0.5mm 이하) 부풀음이 X-scribe 1cm당 1개 미만으로 떠엄떠엄하게 발생하는데 비하여 SPCC는 지름이 수mm가 되는 부풀음

과 약 1mm의 filament가 X-scribe를 따라 시편 전

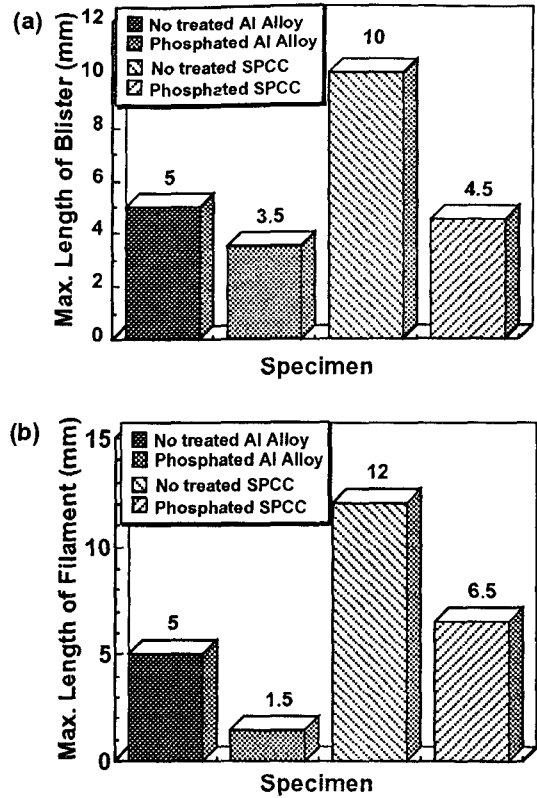


Fig. 2. Effect of phosphate coating on the corrosion resistance of painted Al alloy and steel. (a) Cyclic corrosion test (b) Filiform corrosion test

체에 걸쳐 발생하고 있다. 결과적으로 Al이 SPCC에 비하여 도장 내식성이 매우 뛰어나다는 것을 확인할 수 있었다.

2) 플루오르화 이온의 영향

그림 3은 알루미늄 합금에 인산염피막처리를 할 때 인산염피막 용액중에 첨가하는 플루오르화 이온이 내식성에 미치는 영향을 고찰한 결과이다. 그림에서 (a)는 cycle 시험결과이다. 용액중에 플루오르화 이온이 200ppm일때 페인트층의 최대 부풀음은 1.5mm인 것이 314ppm에서는 1mm로 작아졌다가 500ppm에서는 2mm로 다시 커졌다. 사청시험 결과인 (b)를 보면 플루오르화 이온이 200ppm과

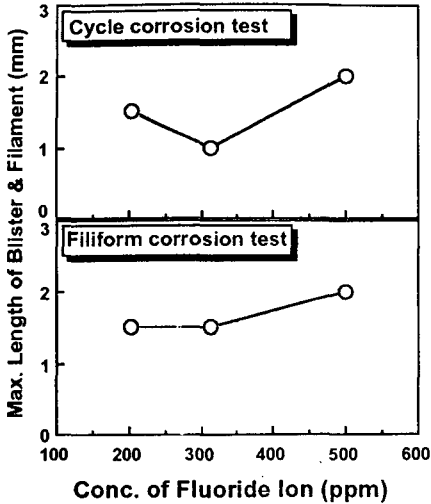


Fig. 3. Effect of fluoride ion in phosphate bath on the corrosion resistance of painted Al alloy.

314ppm에서는 최대 filament의 길이가 거의 같지만 플루오르화 이온이 증가하여 500ppm이 되면 오히려 내사청성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 위의 결과로 부터 우수한 내식성을 얻기 위해서는 인산염피막 처리용액에 플루오르화 이온이 적정농도로 첨가되어야 함을 알 수 있었다. 그림 4는 플루오르화 이온농도가 200~550ppm인 범위에서 플루오르화 이온 농도에 따른 피막량을 측정하였다. 여기에서 피막처리 시간은 3분으로 도장시편의 인산염피막 처리시간과 동일하게 하였다.

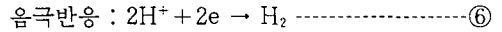
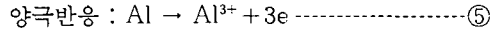
플루오르화 이온이 200ppm에서 450ppm로 증가함에 따라 피막 생성량이 직선적으로 증가하여 플루오르화 이온의 농도가 약 450ppm에서 최대 피막량을 나타내고 그 이후에는 피막량이 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다.

피막의 형상은 450ppm까지 대체로 양호하지만 그 이상의 농도인 빗금친 부분은 알루미늄의 에칭 반응이 매우 심하게 일어났고, 표면에 생성된 피막은 결정 자체가 매우 크고 영성하며 밀착성이 거의 없는 powder상이 있다. 용액중의 플루오르화 이온의 농도에 따른 피막량의 변화 거동은 알루미늄 상에서의 인산염피막 생성반응을 고려하면 이해할 수

있다.

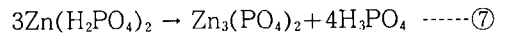
알루미늄 상에서 인산염피막의 생성 기구는 다음과 같이 크게 2단계로 나타낼 수 있다.

(1) 알루미늄의 용해



반응이 진행되면 음극근방에서 수소이온이 소비되어 계면에서의 pH가 상승한다. 그 결과로 Al합금의 표면에 인산아연 결정이 석출하게 된다.

(2) pH상승에 의한 인산아연 석출반응



⑦식의 반응은 pH에만 의존하는 반응이다.

위와 같은 두 단계의 인산염 생성반응에 대하여 유리 불산은 알루미늄의 용해를 가속시키는 일종의 촉진제로 작용한다. 즉 유리불산에 의해 식 ⑤의 알루미늄 용해반응이 활발히 일어나면 식 ⑥의 반응이 함께 활발해지므로 결국 식 ⑦의 반응에 따라 인산아연염의 석출이 촉진된다. 그러므로 플루오르화 이온이 증가함에 따라 알루미늄의 인산염피막의 석출량이 증가를 하는 것이다. 그러나 플루오르화 이온이 지나치게 많으면 식 ⑤의 알루미늄 용해반응이 지배적으로 일어나서 피막 생성이 어려워질 것이 예상된다.

그러므로 그림 3의 부식시험 결과와 그림 4의 피막 생성량 측정 결과를 종합하면, 플루오르화 이

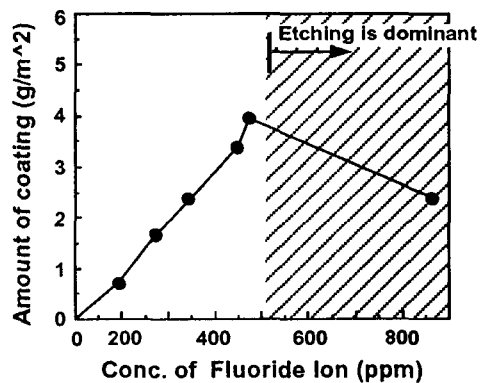


Fig. 4. Effect of fluoride ion in bath on the coating weight of zinc phosphate crystal.

은 농도가 200ppm인 용액에서 생성된 인산염피막은 플루오르화 이온이 314ppm에서 생성된 피막에 비하여 피막량이 절반정도로 적기 때문에 부식매질로부터 알루미늄의 표면을 보호하기 어렵고, 또 500ppm에서는 피막의 구조가 치밀하지 못하므로 내식성이 떨어지게 된다고 판단되었다.

3) 첨가금속의 영향

용액중에 Ni²⁺과 Mn²⁺의 농도를 달리한 Table 2의 A, B, C, D의 4가지 용액에서 알루미늄 합금을 피막처리 한뒤 각기 다른 도장을 하여 cycle부식시험과 사청시험을 행하였다. 그림 5에서 Y축은 최대 부풀음이나 최대로 뺨어나간 filament의 길이로 X-scribe에 수직으로 측정하여 mm 단위로 나타낸 것이고, X축은 각 인산염피막용액을 나타낸

(a) Cyclic corrosion test
(b) Filiform corrosion test

것이다. 먼저 (a)의 cycle 시험결과를 살펴보면 부풀음의 발생정도는 각 도장종류에 따라 다르게 나타났지만 전체적으로 D욕이 가장 작게 나타났다. D욕에서 4가지 도장의 최대 부풀음 평균은 0.45mm로 기본욕인 A욕에서의 1.75mm에 비해 26% 밖에 되지 않는 상당히 우수한 내식성을 보이는 것이다. 또한 Ni²⁺과 Mn²⁺이 단독으로 첨가되어 있는 B 및 C욕도 기본 A욕에 비해 내식성이 우수한 것으로 나타났다. (b)의 사청시험 결과도 (a)와 마찬가지로 각 도장종류마다 filament의 발생정도가 다르기는 하지만 전체적으로 판단하면 D욕이 A욕에 비해 평균 최대 filament진행거리가 23% 정도 밖에 되지 않는 아주 우수한 내사청성을 갖는 것으로 나타났다.

물론 B와 C욕도 A욕에 비해서 우수한 내사청성을 보였다. 위의 실험 결과에서 알루미늄상의 인산아연피막은 인산염 용액중에 Ni²⁺이나 Mn²⁺을 첨가함으로써 내식성 및 내사청성이 크게 증가한다는 사실을 알았다.

철강제품에 아연계 혹은 철계 인산염피막처리에서 내식성을 향상시키기 위한 방법중의 하나로 용액중에 금속원소(Ni, Mn, Ca)을 첨가하는 것이 많이 연구되고 있다¹²⁻¹⁴⁾. 이들 연구에서 용액중의 금속원소는 다음의 두가지 기구로서 내식성 향상에 기여한다고 하였다. 첫째, 용액중의 금속원소에 의한 인산염피막의 조성변화이다. 즉, 용액중에 첨가된 금속원소들에 의해 여러가지의 금속-인산염과 산화물로 구성된 복합피막을 형성한다. 생성 가능한 금속-인산염과 산화물은 Ni₃(PO₄)₂·8H₂O, Mn₂Zn(PO₄)₂·4H₂O, Fe₃O₄(magnetite), FeHPO₄·H₂O, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O(vivianite), CaHPO₄·2H₂O(brushite), Zn₂Ca(PO₄)₂·2H₂O(scholzite) 등으로 Zn₃(PO₄)₂·4H₂O(hopeite), Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O(phosphophyllite)와 함께 복합 인산염피막을 이루는데 이들은 부식환경에서의 용해도가 인산아연염(Zn₃

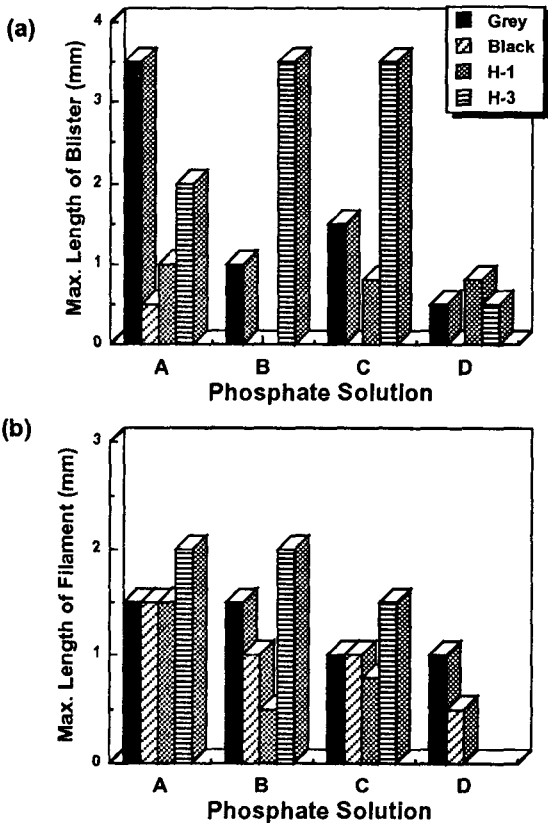


Fig. 5. Effects of metal additives in bath on the corrosion resistance of various painted Al alloy sheets.

(PO_4)₂·4H₂O)보다 매우 작기때문에 내식성을 증가시키는 결과를 가져온다는 것이다. 또한 Ni은 소재표면에서 금속 Ni의 형태로 직접 환원되어 존재하여 내식성에 영향을 미친다는 연구 결과도 발표되었다. 둘째, 금속원소를 첨가하면 피막결정이 미세화한다. 예를들어 용액중의 Ni²⁺은 금속의 표면에 환원 석출하여 앞의 식 ⑥에서 발생한 수소분자의 표면이탈에 대한 촉매로 작용하여 인산아연염의 핵생성을 촉진시킨다고 여겨지고 있다. 입자결정이 작을수록 피막은 더 치밀한 피막이 형성되기 때문에 피막내의 기공감소와 폐쇄가 발생하여 소재금속의 부식매질에의 노출을 지연하는 역할을 한다.

용액중의 금속이온에 의한 인산염피막의 내식성 증가가 알루미늄 합금에서도 위의 기구에 의한 것인지를 알아보기 위하여 각 욕에서 처리된 인산염피막을 SEM으로 관찰하고 그 조성을 EPMA로 분석하였다.

먼저 표면형상을 SEM으로 관찰한 결과는 전보의 그림 11에 나타나 있듯이 각 욕에서 얻어진 피막입자의 크기는 C욕에서 가장 미세하고, 그 다음은 A욕, D욕, B욕 순으로 작은 것으로 나타났다. 게다가 입자가 가장 작은 C욕과 가장 큰 B욕의 입자 크기가 각각 4 μm 과 7 μm 으로 큰 차이도 없었다²⁾. 그러므로 그림 5의 결과가 피막입자의 미세화와 크게 관계하지는 않은 것으로 판단되었다.

Table 5에 각 용액중에서 처리된 인산염피막에서 Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺을 EPMA로 정량분석한 결과를 나타냈다. 여기에서 분석된 Zn를 전부 Hopeite(Zn₃(PO₄)₂·4H₂O)로 부터 기인한 것이라고 가정하여 Ni²⁺과 Mn²⁺의 농도를 Zn₃(PO₄)₂·

Table 5. Concentration of Ni and Mn in phosphate films

	From A bath	From B bath	From C bath	From D bath
Ni (%)	0.5	3.6	0.4	2.5
Mn (%)	0	0	3.0	1.9

4H₂O에 대하여 환산하였다. 각 피막에서는 용액에 첨가한 금속성분들이 검출되어 용액중의 금속이온들이 피막내에 공석이 된다는 사실을 확인할 수 있었다. Ni²⁺이 50ppm 용해되어 있는 기본욕인 A욕에서 생성된 피막은 Ni²⁺이 0.5wt% 존재하고 있고 Ni²⁺이 1,200ppm인 B욕에서는 피막내에서 Ni²⁺이 3.6wt% 검출되었다. Mn을 200ppm 첨가한 C욕의 경우에도 피막에서 Mn²⁺이 3.0wt% 검출되었다.

또 Ni²⁺과 Mn²⁺을 동시에 첨가하는 D욕에서는 Ni²⁺과 Mn²⁺이 각각 2.5wt%와 1.9wt%로 나타났다. 도장시편의 내식성은 Al과 SPCC, SZ 강판에서 A욕 보다는 B, C, D욕이 좋은 것은 용액내의 Ni²⁺과 Mn²⁺의 농도가 클수록 피막내에 공석되는 Ni²⁺과 Mn²⁺의 양도 증가하여 더욱 복잡한 복합인산염피막을 이루기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

차체용 알루미늄 합금판재에 도장 전처리로서 본 연구팀에서 제조한 용액으로 인산염피막처리를 한 후 도장을 하여 제특성을 시험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 인산염피막처리된 표면의 거칠기(Ra)는 원소재의 표면보다 증가하지만 상층 페인트까지 처리되면 Ra는 0.06 μm 으로 감소하므로 광택 및 평활성에 문제가 없었다.

2) Cross-cut시험결과는 인산염피막처리를 하지 않은 시편에서도 페인트층의 탈락은 없어 도장 밀착성에 미치는 인산염피막의 영향을 볼 수 없었다. 그러나 내수2차 밀착성시험에서 인산염피막 처리를 한 시편은 100/100으로 인산염피막처리를 하지 않은 시편에서의 0/100과 비교하면 밀착성에 크게 기여하는 것을 알 수 있었다.

3) 내충격 시험 및 연필경도 시험결과에서 전착 도장 시편(H1-1)은 500/50과 5H, 3층도장 시편

(H1-3)은 500/35와 5H으로 우수한 결과를 나타냈다.

4) 알루미늄 합금 판재와 일반 냉연강판에 인산염피막처리를 하여 cycle시험 및 사칭시험을 한 결과 도장시편에 부풀음 부식과 사칭이 현저하게 감소하는 것을 관찰하였다.

5) 인산염 용액의 조성에 따라 도장후 내식성 및 내사칭성이 크게 달라지는 것을 알 수 있었다. 용액중의 플루오르화 이온은 300ppm 근처에서 가장 우수한 내식성을 나타내었고, 용액중에 첨가된 Ni^{2+} 과 Mn^{2+} 도 그 양이 증가할수록 피막내에 공석되는 양이 증가하여 복합 인산염피막을 형성하여 도장후 내식성 향상에 크게 기여하는 것을 관찰하였다.

후 기

본 연구 수행에 많은 도움을 주신 현대자동차(주) 승용제품개발연구소 강혁 대리께 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 川井 均 : 防青管理, 2 (1984) 21
2. 이규환, 노병호, 김만 : 한국표면공학회지, 27 (1994) 207
3. Automotive electrocoat reference manual, 동주산업(주)
4. JIS K 5400
5. R. R. Wiggle, A. G. Smith, and J. V. Petrocelli : J. Paint Technology, 40 (1968) 174
6. R. A. Lezzi, et al. : Corrosion, 37 (1981) 28
7. H. Leidheiser, Jr. : Ibid., 38 (1982) 374
8. M. G. Fontana : Corrosion Engineering, 3rd. Ed. McGraw-Hill, (1986) 53
9. H. Kaesche : Werk und Korr, (1959) 668
10. W. H. Slavaugh et al. : J. Paint Technology, 44(1972) 76
11. W. H. Slabaugh and E. J. Chan : J. Paint Technology, 35 (1966) 417
12. G. Lorin : Phosphating of metals, Finishing Publication, Middlesex, England, (1974) 57
13. G. D. Cheever : J. Paint Technology, 39 (1967) 1
14. D. B. Freeman : Phosphating and Metal Pretreatment, Woodhead Faulkner, Cambridge, England (1986) 9
15. ASTM 2803 70