

UNS G41400 강의 인산염 표면 처리에 따른 국부 부식 저항성

이준섭^{1,†} · 박시욱²

¹국립창원대학교 신소재공학부

²국방과학연구소

(2023년 11월 28일 접수, 2023년 12월 04일 수정, 2023년 12월 04일 채택)

Effect of Phosphate Surface Treatment on the Localized Corrosion Resistance of UNS G41400 Steel

Jun-Seob Lee^{1,†} and Siwook Park²

¹School of Materials Science and Engineering, Changwon National University,
20 Changwondaehak-ro, Changwon, 51140, South Korea

²Agency for Defense Development, Deajeon, 34186, South Korea

(Received November 28, 2023; Revised December 04, 2023; Accepted December 04, 2023)

This study investigated the localized corrosion behavior of a UNS G41400 steel surface treated with manganese phosphate. The phosphate coating, primarily composed of oxygen (O), phosphorus (P), and manganese (Mn) elements, had an approximate thickness of 6 μm . The particles comprising the coating varied in size by several micrometers; smaller particles were mainly composed of O, P, Mn, and iron (Fe) elements, indicating incomplete formation of the manganese phosphate film. Potentiodynamic polarization curves revealed a decrease in anodic current after surface treatment and a shift in corrosion potential toward the noble direction after treatment. After immersion in a 3.5 wt% NaCl solution for 96 hours, localized corrosion was observed, with some regions retaining residual phosphate film. Even though localized corrosion occurred on the treated surface, it was less severe than that on the untreated UNS G41400 steel surface. These findings suggest that manganese phosphate coating improved resistance to localized corrosion.

Keywords: Phosphate coating, Corrosion, Steel, Chloride

1. 서론

망간계 인산염 피막 표면 처리 기법은 금속 표면에 화성 피막을 만들어 하지 도장용, 표면 마모 저항성 향상 또는 표면의 부식 저항성 향상 등의 목적으로 산업의 다양한 분야에 활용되는 표면처리 기법 중 하나이다 [1-5]. 자동차 기어 휠, 변속기 부품 및 캠 샤프트, 밸브 등의 구동 부품 뿐만 아니라 자동차의 브레이크 시스템, 코일 스프링, 볼트, 너트 등에 다양하게 적용된다 [6,7]. 이 기법은 자동차 부품 중 현가 장치의 부품들에 적용되기도 하는데, 이는 망간계 인산염 피막 처리를 바탕으로 고강도 저합금강들의 취약한 국부 부식 저항성을 향상하기 위한 목적도 있다 [7,8].

UNS G41400 강은 Cr, Mo, Mn의 함량이 1 wt% 이하로 일반 저탄소강보다 적게 첨가된 저탄소 합금강으로 [9], 일반 저탄소강보다는 높은 약 650 MPa 이상의 인장 강도값을 가져 주로 피로, 마모, 마찰, 고강도 특성이 필요한 곳에 사용되고 있다. 자동차에서는 특히 현가 장치류의 부품 재료로도 사용되고 있다 [6-8]. 이러한 부품이 노출되는 부식 환경은 주로 염화물 환경의 국부 부식 환경이므로 현가 장치 안전성을 확보하기 위한 합금강 국부 부식 거동을 검토하는 것은 매우 중요하다. 일반적으로는 UNS G41400강을 표면처리 후 사용하고 있는 예가 많으며 그 방법은 주로 인산염 화성 피막 처리 기법으로 강 표면에 흑색 피막 처리한 뒤 마모 저항성과 부식 저항성을 확보하고 있다. 많은 연구자들은 UNS G41400강에 인산염 피막 처리한 뒤 국부 부식 저항성에 대하여 전기화학적 정보를 바탕으로 보고하였다. 다만, 인산염 피막 자체의 국부 부식 저항

[†]Corresponding author: junseobleec@changwon.ac.kr

이준섭: 교수, 박시욱: 연구원

성의 향상에 대한 전기화학적 데이터 보다는 피막의 국부 부식 저항성 향상에 목적을 두고 다양한 후 공정 방법을 제시하였다. Totik 등은 인산염 피막 처리 후, 열처리 공정에 따른 국부 부식 저항성을 검토하여 열처리 공정에 의해 국부 부식 저항성이 향상되었음을 밝혔다 [3]. Noh 등은 UNS G41400강에 인산염 피막 처리를 하면서 첨가한 알루미늄의 효과로 국부 부식 저항성이 향상됨을 밝혔다 [10]. Duszczyk 등은 구리가 첨가된 망간계 인산염 피막 처리하여 국부 부식 저항성을 개선하였다 [11]. 반면, UNS G41400강에 다른 후공정 없이 형성된 망간계 인산염 피막의 전기화학적 국부 부식 특성을 평가한 사례는 찾아보기 어렵다. 이에 본 연구에서는 UNS G41400강에 망간 인산염 피막 처리한 뒤 전기화학적, 그리고 표면 분석 기법을 활용하여 국부 부식 저항성의 특성을 평가하는 것을 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 기지 합금은 UNS G41400 강이다. 이 합금강은 중량 백분율로 C 0.4, Si 0.2, Mn 0.7, P 0.03, S 0.03, Cr 1.1, Mo 0.2으로 이루어진 철계 합금이다. 시편은 지름 32 mm, 두께 5 mm로 가공한 뒤, 상온에서 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (tetrasodium pyrophosphate)에 침지하여 표면 조정 후, HNO_3 (nitric acid)와 H_3PO_4 (phosphoric acid) 그리고 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (manganese phosphate)가 포함된 총산도(total acid) 13.5, 유리산도(free acidity) 2.0, pH 6.8의 용액에서 97 °C로 16분간 침지하였다. 이후 수세, CrO_3 (chromic acid) 수세, 탕세하고 실온의 압축 공기로 건조하였다.

표면 처리되기 전, UNS G41400 강의 미세조직과 표면 처리 후 시편의 단면은 SiC 연마지로 #3000까지 연마하고 지름 1 μm 의 diamond가 포함된 현탁액으로 경면 연마한 뒤 3 vol%의 Nital 용액에 침지하여 에칭하였다. 표면처리된 시편의 표면 형상을 관찰하고 분석하

기 위해 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM; MIRAI LMH, TEZCAN)을 활용하여 이차 전자상(Secondary Electron Image)를 얻었고 에너지 분산 분광기(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 사용하여 표면의 화학 조성을 분석하였다.

표면 처리 전후 시편 표면의 전기화학적 거동을 알아보기 위해 삼 전극계에 전위차계(sp-200, Biologic)을 연결하여 전기화학적 분극 시험을 하였다. 삼 전극계는 작업 전극은 표면 처리 전/후의 UNS G41400 강을 사용하였다. 상대 전극과 기준 전극은 각각 지름 6 mm의 고밀도 탄소봉, 그리고 포화 KCl에 담긴 Ag/AgCl 전극(silver/silver chloride electrode; SSCE)을 사용하였다. 실험 용액은 상온의 3.5 wt% NaCl이다. 표면 처리된 시편의 국부 부식 저항성과 그 부식 거동을 알아보기 위한 침지 시험을 진행했다. 이 실험은 상온의 3.5 wt% NaCl에 표면 처리된 시편(직경 30 mm, 두께 6 mm)을 최소 3개씩 96시간 동안 침지한 뒤 꺼내어 침지 전후의 무게 감량 값을 얻었다.

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 (a) 표면 처리 전, UNS G41400 강을 경면 연마한 뒤와 (b) 표면 처리 후 추가 연마를 하지않고 얻은 SEM 이차 전자상 사진들이다. 일반적으로 UNS G41400 강은 페라이트, 마텐자이트, 그리고 펠라이트로 구성된 미세 조직을 가지고 있다고 알려져 있고 [3] SEM 이차 전자 사진에서 확인되는 것처럼, 수십 μm 크기의 페라이트 조직과 펠라이트 등의 상으로 구성된 미세 조직을 가지고 있다. 표면 처리 과정을 거친 후, 표면 처리 전과 같은 비율로 관찰한 표면에는 수십 또는 수 μm 크기의 입자가 분포되어 있다. 이는 인산염 용액에서 수행한 표면 처리 과정에서 UNS G41400 강 표면에 입자가 형성되는 것으로 파악된다. 다만, 표면에 형성된 입자들의 크기는 상대적으로 조립(수십 μm) 또는 세립(수 μm)

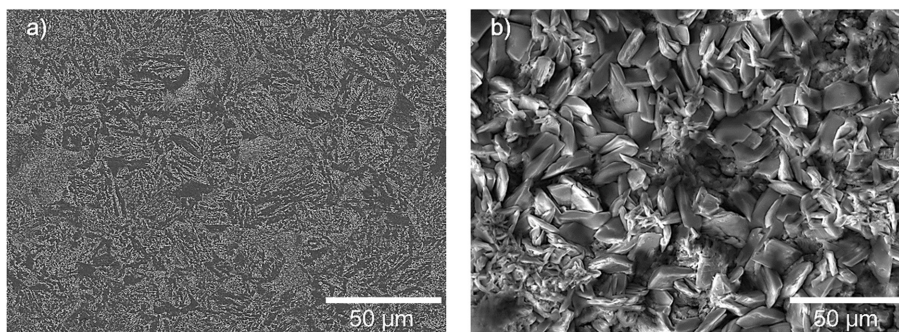


Fig. 1. Scanning electron microscopic (SEM) secondary ion (SE) images of UNS G41400 steel surfaces (a) before and (b) after the surface treatment

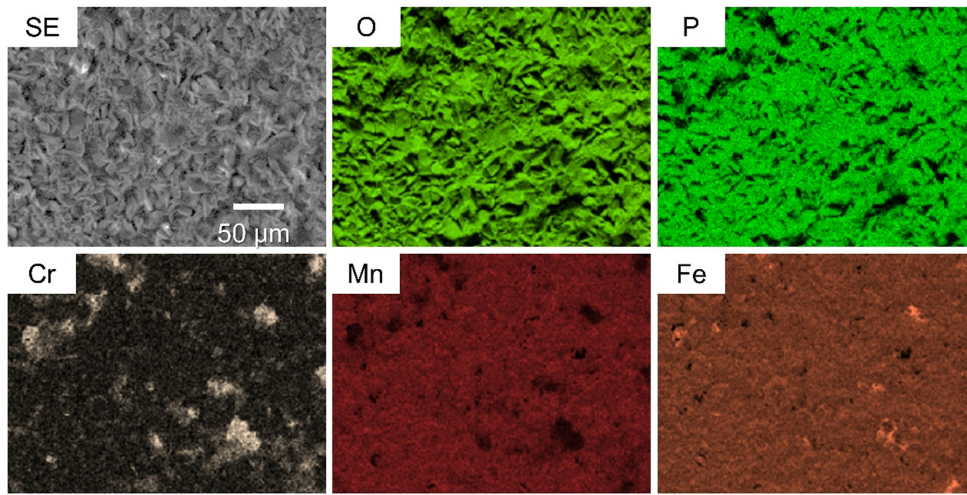


Fig. 2. SEM-SE image and EDS elemental mapping images of UNS G41400 steel surfaces after the surface treatment

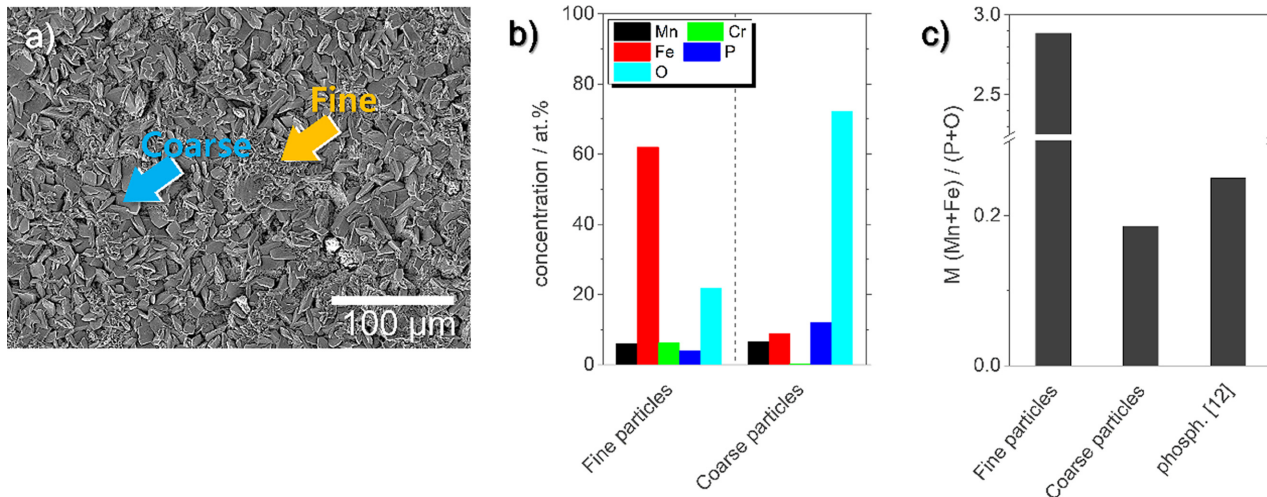


Fig. 3. (a) SEM-SE Image, (b) atomic concentration of coarse and fine particles formed on the UNS G41400 steel surfaces after the surface treatment by SEM-EDS analysis, and (c) the atomic concentration ratio of (Mn+Fe) to (P+O) obtained from Fig. 3(b)

형태로 구분할 수 있다.

Fig. 2는 표면 처리 후 시편의 표면을 SEM-EDS로 분석한 뒤 얻은 원소 분포도이다. Fig. 1의 다양한 입자들은 O, P, Mn 등의 원소로 구성된 반면 부분적으로 Cr의 분포는 다른 원소에 비해 국부적으로 집중되어 있는 부분이 있다. 일부 표면에 형성된 입자들에서 O, Fe, Mn의 농도가 다른 입자들에 비해 낮지만 Cr, Fe 등의 농도가 상대적으로 높은 곳도 있다. 주로 망간계 인산염 피막을 구성하는 원소가 O, P, Mn 등이므로 [3,4,6,10-12] 표면에 망간계 인산염 피막이 형성된 것을 추론할 수 있다.

Fig. 3은 (a) 인산염 표면 처리 후 관찰된 조립 또는 세립 입자의 (a) 이차 전자상 사진과 (b), (c) EDS 분석

을 통해 얻은 화학 성분비를 나타내는 그림이다. Fig. 1에서 확인된 조립 및 세립 입자 각각의 EDS 점 분석 결과, 조립과 세립 입자의 성분에서 차이를 보인다. 세립 입자의 경우, 조립 입자보다 상대적으로 Fe, O의 원자 백분율 농도의 값이 더 크다. 반면, Mn의 원자 조성 비율은 입자의 크기와 상관없이 비슷하였다. 일반적으로 알려진 망간 인산염 피막의 대표 조성은 manganese phosphate hydroxide hydrate ($(\text{Mn}, \text{Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12])로 알려져 있으므로 $(\text{Mn}, \text{Fe})_w(\text{P}_x\text{O}_y)_z$ 의 원자 백분율 조성비로 나타낸 뒤, 세립, 조립 입자들의 $(\text{Mn}+\text{Fe})/(\text{P}+\text{O})$ 의 비율을 보면 (Fig. 3c), 세립 입자의 화학양론적 비율이 조립 입자들에 비해 10배 이상 큰 값을 나타낸다. 더욱이 manganese phosphate hydroxide hydrate의

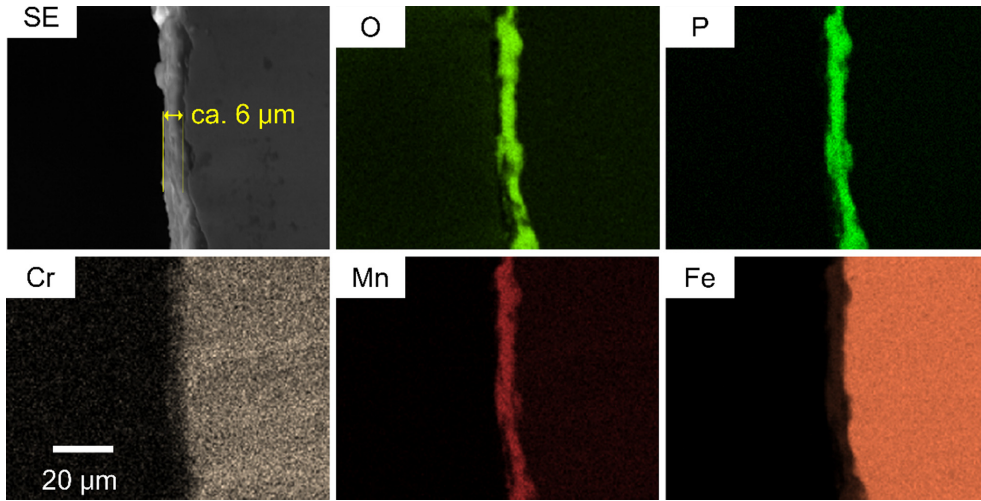


Fig. 4. SEM-SE and SEM-EDS elemental mapping images of a cross-sectional region of UNS G41400 steel surfaces after the surface treatment

(Mn+Fe)/(P+O)는 조립 입자와 유사한 값을 보인다. 이것은 인산염 피막의 성분 중 세립 입자에는 Fe 성분이 조립 입자에 비해 더 많이 포함되어 있고 세립 입자는 망간계 인산염이 조성적으로 불완전하게 형성된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 인산염 피막 처리 후 시편을 단면으로 절단하고 경면 연마까지 한 뒤 얻은 SEM 이차 전자상 사진과 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림의 왼쪽에서 오른쪽으로 중간 부분에 주로 O, P, Mn의 성분으로 이루어진 두께 약 6 μm 피막이 형성되어 있고 오른쪽 깊어 방향으로 Fe, Cr 등의 농도가 높은 지역이 있다. 이는 각각 표면 처리된 시편의 표면과 UNS G41400 강 기체로 판단된다. 인산염 피막의 경우 기체에서 벗겨진 부분들이 많이 보이지 않고 비교적 균일한 두께로 형성되어 있는 것을 확인하였다. 일반적으로 망간계 인산염 피막의 경우 그 두께가 10 μm 내외 [13]이기 때문에 UNS G41400 강 표면에 형성된 피막은 일반적인 두께의 망간계 인산염 피막으로 판단할 수 있다.

Fig. 5는 3.5 wt% NaCl에서 UNS G41400 강과 UNS G41400 강에 인산염 표면처리를 한 시편의 동전위 분극 곡선이다. 양극 분극 중, 두 시편 모두 활성화 분극 거동이 일어나지 않는 양극 전류의 증가세를 보이고 있다. 중성의 NaCl 용액에서 활성화 용해 거동을 보이지 않고 시편 표면에서 국부 부식이 발생함에 따라 표면에서 측정되는 양극 전류의 평균값을 포함하고 있기 때문이다. 그러므로 일반적인 부식 전류 밀도 값으로 평균적인 국부 부식 속도를 비교하기에는 어려움이 있다. 다만, 인산염 피막 처리 후 표면 전극에 흐르는 양극 전류 밀도의 값은 부식 전위에서부터 양극 분극 영역에 걸쳐 표면 처리 전에 비해 감소하는 경향을 보인다. 예

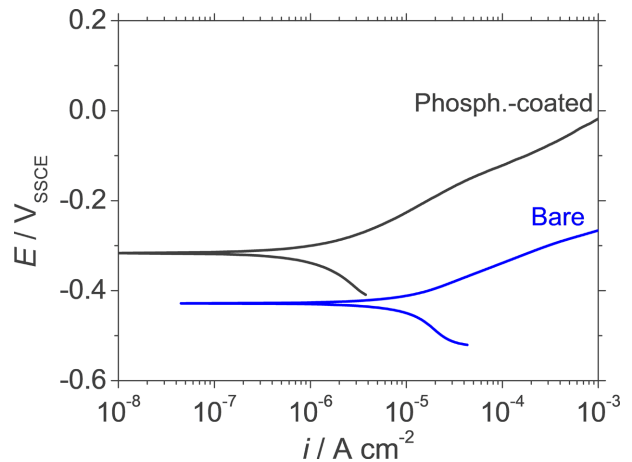


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of bare and surface-treated UNS G41400 steel in 3.5 wt% NaCl solution

를 들면, 양극 분극에 의한 과전압(over potential, η)이 100 mV이면, 표면 처리 전과 후의 양극 전류 밀도는 각각 134, 12.3 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 이다. 즉, 표면 처리 후 시편의 표면에서 인산염 피막이 존재함으로 인해 표면에서 일어나는 양극 반응(인산염 피막의 양극 반응 또는 피막, 기체 등의 국부 부식에 의한 양극 반응)에 의한 양극 전류가 감소한다고 유추할 수 있다. UNS G41400 강을 인산염 표면 처리한 뒤에는 부식 전위의 값이 -0.428 에서 $-0.316 \text{ V}_{\text{SSCE}}$ 로의 상대적으로 귀 방향에 있다. 부식 전위의 값은 용액에서의 전극 표면과 전해질 사이의 분극 측정 동안의 순간적인 전기화학적 양극/음극 반응의 비평형 전위를 나타내기 때문에 표면 처리에 의해서 UNS G41400 강의 표면이 기체와 다른 표면 상태를 가지고 있다는 것을 유추할 수 있다. 인산염 피막 자체의 전기화학적 또는 반도체적 특징은 국부 부식이 발생하

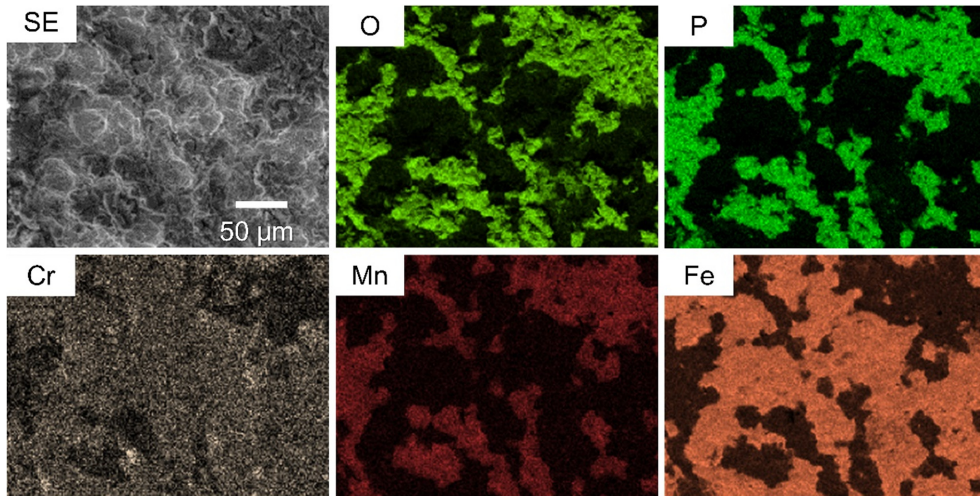


Fig. 6. SEM-SE and SEM-EDS elemental mapping images of surface treated UNS G41400 steel after the immersion for 96 h in a 3.5 wt% NaCl solution

지 않는 용액에서 검토할 수 있다. 저자들은 인산염 피막의 반도체적 성질을 바탕으로 피막의 전기화학적 특성을 검토할 예정이다.

Fig. 6은 표면 처리된 후 UNS G41400 강을 96시간 동안 3.5 wt% NaCl에서 침지한 뒤 얻은 SEM 이차 전자상 사진과 EDS 원소 맵핑 사진이다. 침지 시험 후 표면처리 된 시편의 부식 속도는 $4.85 \pm 1.37 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 이다. 표면 처리된 시편의 침지 시험에 의한 부식 속도는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$\text{Corrosion rate, } \text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1} = \frac{10^4 \cdot W}{A \cdot T} \quad (1)$$

여기서 W 는 무게 감량 (g), A 는 표면적 (cm^2), 그리고 T 는 침지 시간 (h)이다. Fig. 6의 이차 전자상 사진에서 상대적으로 어둡고 밝은 지역이 확인되고, 밝은 지역에서는 구덩이 형태의 부식 및 손상 지역이 있다. 주로 직경이 약 $50 \mu\text{m}$ 형태의 국부 부식이 시편 전체에 발생하였다. 원소 맵핑 사진에서는 어두운 부분의 O, P, Mn 등의 농도가 밝은 지역보다 높고, 밝은 지역은 Fe, Cr 등의 농도가 어두운 지역보다 높다. 이는 상대적으로 어두운 부분이 망간계 인산염 피막이 침지 시험 후에도 남아있는 반면, 밝은 지역은 인산염 피막이 국부 부식 등에 의해 소실되어 기지 조직이 노출되어 국부 부식이 발생한 것으로 판단된다. 인산염 피막이 부분적으로 남아있는 지역도 피막을 구성하는 입자의 형상이 침지 시험 전 다각형의 조립 및 세립 입자 형태로 존재하기보다는 열화되어 부서진 형태의 입자들로 변하였다. 망간계 인산염 피막이 표면의 열화 과정을 거치고 더욱이 기지까지 국부 부식이 발생하게 되는 것으로 판단된다. 이는 염수 환경에서의 인산염-산화물 복합 피막의

성분 중에서도 국부 부식의 저항성에 차이를 보이는 것으로 판단된다. 특히, 피막을 구성하는 세립 입자 등의 Fe 농도가 높은 것으로부터(Fig. 3b) 다른 조립 입자들에 비해 국부 부식 저항성이 감소하여 이러한 입자들이 있는 지역에서 국부 부식이 발생하면서 피막을 열화시키거나 기지를 노출시켜 국부 부식이 전파되는 것으로 판단한다. 세립 입자가 UNS G41400 강에서 형성되는 이유에 대한 전기화학적 거동과 미세 구조와의 관계를 바탕으로 망간계 인산염 피막의 형성 과정에 대하여 검토할 예정이다.

4. 결론

UNS G41400 강에 망간계 인산염 피막 처리를 한 뒤 국부 부식 거동을 전기화학적 동전위 분극과 침지 그리고 표면 분석 기법을 바탕으로 검토하였다. UNS G41400 강에 형성된 피막은 두께가 약 $6 \mu\text{m}$ 이고 그 조성은 주로 O, P, Mn으로 이루어져 있다. 다만, 피막을 구성하는 입자는 그 크기가 수십 ~ 수 μm 으로 구분할 수 있으며 입자의 크기가 상대적으로 작은 경우 그 조성은 주로 O, P, Mn, Fe이며 특히 Fe 농도가 다른 입자들에 비해 높았다. 이는 부분적으로 망간계 인산염 피막이 불완전하게 형성되어 있는 것을 의미한다. 동전위 분극 시험 결과 피막이 형성된 전극의 표면에 흐르는 양극 전류가 피막 형성 전보다 작았으며 피막 형성 후 부식 전위의 값은 보다 귀 방향에 있었다. 침지 시험 후 피막에는 국부 부식이 발생하였으며 부분적으로 인산염 피막이 남아있는 경우도 있었지만, 전체적으로 국부 부식이 발생한 것으로 파악되었다. 인산염 피막이 UNS G41400 강 표면에 형성되어 있음에도 불구하고 국부 부

식은 발생하였지만, UNS G41400 강 표면보다는 국부 부식 저항성이 높은 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문에서 사용된 시편은 ㈜SNT 모티브에서 제공 받았고 저자들은 도움에 감사드립니다.

References

1. S. R. Yoon, and J. Y. Kim, Properties of Zinc Phosphate Coatings Formed on Cold-Rolled Steel Used for Automobile Body Panel, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, **15**, 34 (1986). <https://www.j-cst.org/main/download.htm?code=J00150300034>
2. S. R. Yoon, and J. Y. Kim, Effects of Phosphate Coatings on Corrosion Resistance of Painted Cold-Rolled Steel Sheet, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, **16**, 3 (1987). <https://www.j-cst.org/main/download.htm?code=J00160100003>
3. Y. Totik, The Corrosion Behaviour of Manganese Phosphate Coatings Applied to AISI 4140 Steel Subjected to Different Heat Treatments, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 2711 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.004>
4. Y. J. Lee, K. T. Kim, S. K. Lee, Y. M. Choy, and J. R. Park, Improvements of the Performance of Coating Type Chromate Film by the Addition of Phosphate and Colloidal Silica, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, **23**, 131 (1994). <https://www.j-cst.org/main/download.htm?code=J00230300131.pdf>
5. Y. J. Park, and M. S. Kim, Effect of Impurities During Nickel Flash Coating on Phosphate Film in Sulfate Bath, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, **27**, 75 (1998). <https://www.j-cst.org/main/download.htm?code=J00270100075.pdf>
6. Y. M. Byoun, J. K. Park, S. K. Seob, and C. H. Lee, Characterization of Tribology for Automobile Part of Manganese Phosphate Solution with Addition agent, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **48**, 56 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.2.56>
7. H. Y. Kim, Y. T. Noh, J. H. Jeon, and H. S. Kang, Effect of Mechanical Polishing Pretreatment on Tribological Properties of Manganese Phosphate Coating of Carbon Steel, *Journal of the Korean Institute Surface Engineering*, **52**, 350 (2019). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2019.52.6.350>
8. C. Shin, T. W. Kang, S. Kim, and, C. J. Na, Design Technique for Durability Improvement of Military Vehicle Wheel, *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, **19**, 521 (2018). Doi: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2018.19.11.521>
9. C. K. Lee, and H. C. Shih, Structure and Corrosive Wear Resistance of Plasma-Nitrided Alloy Steels in 3% Sodium Chloride Solutions, *Corrosion*, **50**, 848 (1994). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3293475>
10. Y. T. Noh, Y. M. Byoun, H. Y. Kim, H. S. Kang, J. K. Park, S. G. Seo, and C. H. Lee, Effects of Al₂O₃ Additive on Manganese Phosphate Conversion Coating of Carbon Steel, *Materials Science Forum*, **932**, 81 (2018). Doi: <https://10.4028/www.scientific.net/MSF.932.81>
11. J. Duszczuk, K. Siuzdak, T. Klimczuk, J. S. Nowak, and A. Z. Medynsk, Modified Manganese Phosphate Conversion Coating on Low-Carbon Steel, *Materials*, **13**, 1416 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma13061416>
12. Ph. Hivart, B. Hauw, J. Crampon, and J. P. Bricout, Annealing Improvement of Tribological Properties of Manganese Phosphate Coatings, *Wear*, **219**, 195 (1998). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00211-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00211-7)
13. O. Kevin, and M. Wolpers, Phosphate conversion coatings, *ASM Handbook 13A*, pp. 712 - 719 (2003). Doi: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13a.a0003678>