한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 16, No. 1, March, 1987.

〈研究論文〉

도장강판의 내식성에 미치는 인산염 피막의 영향

尹 勝 烈 · 金 進 泳
한양대학교 공과대학 재료공학과
秦 榮 述 · 朴 贊 燮
포항종합제철(주) 기술연구소

Effects of Phosphate Coating on Corrosion Resistance of Painted Cold-Rolled Steel Sheet

S. R. Yoon · Jin Young Kim
Dep't of Materials Eng., College of Eng., Hanyang Univ.
Yeong-Sool Jin · Chan-Sub Park
Technical Research Laboratories, Pohang Iron & Steel Co., Ltd.

ABSTRACT

Effects of phosphate coating on the corrosion resistance of the painted cold-rolled steel sheet have been studied by means of a salt spray test plus scanning electron microscopic observations of the corroded spots. Painting was carried out by a cation type electrodeposition after various zinc phosphate pre-treatments. The painted test specimens were scribed through the paint film to bare metal to give a so-called X-cut. Experimental results showed that the phosphate treatment reduces the corrosion rate of painted steel sheet at least to a 1/4 value of that in case with no conversion coating. It was also confirmed that the shape and size of the phosphate crystals, the porosity in coating, and the ratio of the amount of Phosphophyllite to that of Hopeite influence the corrosion resistance of the painted steel sheet, and in an order as they are written. It was revealed in the microscopic observations that both anodic undercutting and cathodic delamination phenomena induce paint adhesion failure. Also ascertained is that zinc phosphate coatings function as a barrier to the anodic undercutting, while cathodic delamination is dependent on the properties of the phosphate coating.

1. 서 론

최근 우리나라에서도 자동차산업이 활발해짐에 따라 자동차용 강판(박판재)의 생산확대가 계획되고 있으며, 아울러 자동차 차체의 수명을 좌우하는 도장강판(painted steel sheet)의 내식성에 대한 기초연구 수행이 요청되고 있다.

외국에서는 이러한 연구가 이미 오래전부터 이루어져 왔고[1-7] 최근에는 "5/10 program"에 대한 가능성도 검토되고 있는데[2] 이 계획(program)이란 바로 적어도 5년동안 녹슬지 않고 또 10년동안 구멍이 나지 않는 자동차 차체를 만들어 낸다는 품질보증계획을 말하는 것이다.

차체에 도장할 때에는 도료의 밀착성과 도장된 강판의 내식성을 향상시키기 위하여 도장의 전처리 과정으로 박판재의 인산염처리가 수행되고 있다. 현재, 인산아연계처리가 가장 많이 쓰이고 있으며 이때 형성되는 인산염피막의 특성중 결정립크기와 형태, 기공도,** $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Phosphophyllite,

** 여기서의 기공도(porosity)는 인산염피막내의 空洞때문에 강판이 부식환경에 노출된 정도를 뜻하는 것으로서 이후 본문에서는 강판위에 인산염피막이 완전히 덮혀있지 않은 경우에도 그 의미를 확장하여 기공도란 용어를 사용하였음.

이하 P라 약칭함) 결정과 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopeite, 이하 H라 약칭함) 결정의 量比인 P/(P+H)比가 도장강판의 내식성에 미치는 영향은 대단히 큰 것으로 알려져 있다[4]. 즉 결정립크기와 형상이 작을수록, 기공도가 작을수록, 또 P/(P+H)비가 클수록 내식성이 향상된다고 한다.

그러나 이 세가지 조건중 어떤 것이 더욱 도장강판의 내식성에 지배적인 역활을 하는가는 아직까지 구체적으로 연구된 것이 없으며 또 인산염피막처리가 도장강판의 내식성향상에 과연 어떻게, 어느 정도로 기여하는가에 관하여도 연구결과가 많지 않다.

著者들은 前報[8]에서 자동차용 냉연강판의 인산염처리 피막 특성을 연구하면서, 인산염피막의 형성과정은 강판의 전위－시간 곡선 측정으로, 피막의 형상은 주사전자현미경 관찰로, 인산염피막 내의 P와 H 결정의 양비는 해당 결정의 X-선 회절 피이크 강도를 비교하므로서, 또 피막의 기공도는 기공에서의 산소환원 전류를 전기화학적 분극곡선으로부터 측정하므로서, 피막의 특성이 정량적으로 분석될 수 있음을 보인바 있다.

특히 강판 위에 인산염피막이 형성되는 과정을 전위－시간 곡선으로 측정할 때, 전위－시간 곡선은 인산염처리 시간에 따라 "전위하강 → 최소전위값 → 전위상승 → 최대전위값 → 완만한 전위하강" 경향을 나타내며, 이러한 전위－시간 곡선은 임의의 코팅용액과 임의의 강판 조합에서 코팅의 양과 미세화 정도를 신속하게 상호 비교할 수 있는 수단이 될 수 있음을 밝힌바 있다. 즉, 처음 전위하강 속도가 빠르고 최소전위값이 낮을수록 미세한 결정이 인산염처리 초기부터 다량 생성되며, 전위상승속도가 빠를수록 피막의 성장속도는 빠르고, 최대전위는 석출되는 결정의 미세화가 이루어졌음을 나타내는 척도가 되며, 최대전위에 도달된 뒤에는 결정의 조대화가 시작되는 것을 보인바 있다.

본 연구는 前報의 후속연구로서 인산염피막 특성과 도장강판의 내식성 사이의 상관관계를 염수분무시험을 통하여 조사한 것이다. 본 연구에서는 또한 염수분무시험 결과 생긴 녹 발생부의 주사 전자 현미경 조직 관찰을 통하여 인산염피막처리가 도장강판의 내식성향상에 기여하는 메카니즘에 관하여도 고찰해 보았다.

2. 실　험

2－1. 강판의 인산염처리

Table 1은 본 연구에서 사용한, 인산염처리된 시편의 특성을 모아놓은 것이다. 인산염처리는 일반 냉연강판과 A, B, C 3종류의 인산아연계 인산염처리욕을 사용하여 처리시간을 달리하며 수행하였는데 그 처리욕 및 처리과정, 피막특성의 측정방법들은 모두 前報에 자세히 실려 있다.

Table 1에서 전위특징 란은 앞서 언급한 전위－시간 곡선에서의 특징을 나타낸 것이며, 결정립 형상 및 크기는 주사전자현미경조직 사진에서 판독한 것이다. Fig. 1에는 인산염처리욕에 따르는 결정립 형상의 변화를 한눈에 보이기 위하여 전위상승 구간에 해당하는 주사전자현미경조직 사진을 참고로 실었다. Fig. 1을 보면 A욕에서의 현미경조직은 板狀의 결정이 시편 표면에 수평 또는 수직하게 성장한 것이 혼재된 모양을 나타내고 있고 B욕에서는 미세한 결정이 빽빽히 들어선 모양의 가장 미세한 조직을 보이고 있으며 C욕에서 얻은 결정모양은 대체로 繊維狀의 모양을 나타내고 있다. Table 1에는 주사전자현미경조직 사진에서 판독한 단위면적당 결정립 숫자를 몇가지 경우에서 나타내었다. 또 Table 1에 있는 기공도와 P/(P+H)비 값은, 전술한 바와 같이, 기공도는 산소 환원전류를 분극곡선으로부터 측정하여 환원전류 比로부터 구한 것이고 P/(P+H)비는 X－선 회절 피이크 강도로부터 구한 것이다.

2－2. 전착도장

강판에 인산염처리를 한 뒤, 도장은 국내 자동차 업계에서 쓰고 있는 Epoxy Urethane수지계(방청안료가 포함된) cation type 전착도료[9]를 사용하여 양이온 전착도장하였다. 전착도장후 수세, 공기건조 과정을 거친 뒤 도막의 가열건조는 175℃로 유지된 대류열풍기 내에서 20분동안 행하였다.

전착도장시 도장전압은 250V, 도장시간은 3분, 도료온도는 28℃, 도료 pH는 6.5이었고 도장전압은

Table 1. Properties of phosphate coatings for use in pre-treatment of painted steel sheet specimens

Specimen Code	Phosphating Solution	Phosphate Treatment Time (min)	Characteristic in Potential (E) - Time Curve	Shape and Size** of Phosphate Crystal	Porosity in Coating (%)	Ratio of P/(P+H)
A - 1	A	0.5	minimum E	platelike 3.8×10^5	91.6	0.77
A - 2	A	2	fast rise in E	platelike	15.5	0.79
A - 3	A	5	maximum E	platelike 5.8×10^5	13.3	0.24
A - 4	A	20	slow fall in E	platelike	1.7	0.21
B - 1	B	0.17	minimum E	very fine 2.8×10^6	28.5	0.74
B - 2	B	2	fast rise in E	very fine	14.1	0.85
B - 3	B	4	maximum E	very fine 2.8×10^6	11.4	0.96
B - 4	B	20	slow fall in E	very fine	9.9	0.93
C - 1	C	0.33	minimum E	fibrous 3.8×10^5	99.9	0.52
C - 2	C	2	fast rise in E	fibrous	15.5	0.52
C - 3	C	4	maximum E	fibrous 1.6×10^6	11.3	0.65
C - 4	C	20	slow fall in E	fibrous	11.3	0.61

**Number of crystal grains per cm^2

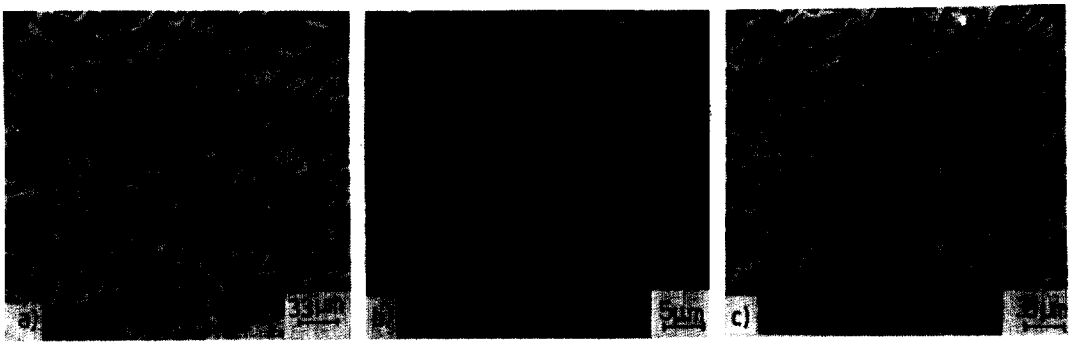

Fig. 1. Scanning Electron Micrographs for zinc phosphated steel sheets in each phosphating solution for a given dipping time. a) in solution A for 2 min., b) in solution B for 3 min., c) in solution C for 2 min.

처음 30초간은 서서히 증가시키다가 30초 후부터 250V를 유지하였다. 이렇게 전착도장하였을 때 도막의 두께는 자석식 도막측정장치로 10~15μ 범위에 있었다.

2 - 3. 염수분무시험

도장된 시편의 내식성을 평가하기 위하여 가속부식시험 중 가장 보편적인 염수분무시험을 ASTM B-117-73에 따라 행하였다. 아래에는 염수분무시험에 관련된 세부사항을 요약해 놓았다.

(1) 시편 : Table 1의 각 시편분류당 3개씩의 시편을 1조로 하여 재현성도 보면서 시험하였다. 또 유기용매 탈지한 강판에 인산염처리 없이 전착도장한 시편을 갖고 인산염처리의 효과를 비교시험하였다.

(2) 장치 : ATLA ELECTORIC DIVISION Co. 의 SF 1930 Corrosive Fog Expoxed System을 사용하였다. 염수농도는 5 wt%, 온도는 35℃ (95°F)를 유지하였다.

(3) 방법 및 절차 : 도장된 시편 위에 칼날(Snap Off Blade Cutter, HANIL, IND. Co. Ltd. 일반 문방구용 칼)로 힘주어 선을 그어 11cm의 두 선분이 X자 모양으로 교차되도록 하였다(소위 X-cut함). 이때 힘주는 정도는 도막하의 강판이 베어져 노출될 정도로 하였다.

염수분무시험 기간은 인산염처리 강판의 경우 480시간, 인산염처리하지 않은 강판의 경우는 120, 240, 360, 480시간 수행하였고 시험을 끝낸 뒤 조심스럽게 염수분무장치에서 시편을 꺼내어 흐르는 상수도물로 시편위의 염분을 제거하고 선풍기 바람으로 물기를 없앴다.

(4) 평가 : 염수분무시험 결과의 평가는 ASTM D 1654-79a에 의하여, 칼날로 베어서 생긴선(scribed line, 이하 칼날선이라 약칭함)에서의 녹 發生幅의 길이를 각각 mm 단위로 측정하고 그 평균값을 취하여 Table 2에 규정된 급수(Rating Number, 이하 RN으로 표기함)에 따라 평가하였다. 단 두 개의 칼날선이 교차되는 중심부에서 1cm 이내에 발생한 녹은 평가하는데 고려하지 않았다.

Table 2. Evaluation of Rating Number (RN) for the specimens subjected to a salt spray test.

Mean Failure Distance From Scribe	
Millimeters	Rating Number
0	10
0 ~0.5	9
0.5~1.0	8
1.0~2.0	7
2.0~3.0	6
3.0~5.0	5
5.0~7.0	4
7.0~10.0	3
10.0~13.0	2
13.0~16.0	1
16.0 이 상	0

3. 실험결과 및 검토

Fig. 2~4는 인산염전처리한 도장강판의 염수분무시험 결과를 사진으로 나타낸 것이고 Fig. 5는 인산염전처리를 하지 않은 도장강판에 대한 결과이다. 각 사진 밑에는 시험결과를 평가하여 얻은 RN 값을 표기해 놓았다. Fig. 2~4에서 a)는 인산염처리 시간이 앞서 언급한 전위-시간 곡선의 최소 전위값에 해당하였던 시편들이고 b)는 전위상승구간 c)는 최대전위값에 해당하였던 시편들이며 d)는 20분 처리한 시편들이다.

인산염전처리한 도장강판의 염수분무시험 결과는 전체적으로 RN 7 이상의 급수를 나타내었는데 외관상 X-cut 線上에 녹 발생 폭이 현저하지 않았고 녹 발생 부위가 국부적으로 나타나는 현상을 보였다. 또 칼날선 밖의 도막의 상태도 전체적으로 양호하였다.

그러나 인산염전처리를 하지 않은 도장강판의 경우 120시간 후에 이미 2mm 폭의 녹이 X-cut 선상에 균일하게 발생하여 RN 7의 부식정도를 나타내었으며 240시간 경과후에는 RN 5~6정도로 폭 3~4mm의 녹 발생이 칼날선 선상에서 균일하게 관찰되었고 360시간 후에는 240시간의 경우에 비해 다소 넓은 폭으로 변하였으며(RN 5), 480시간

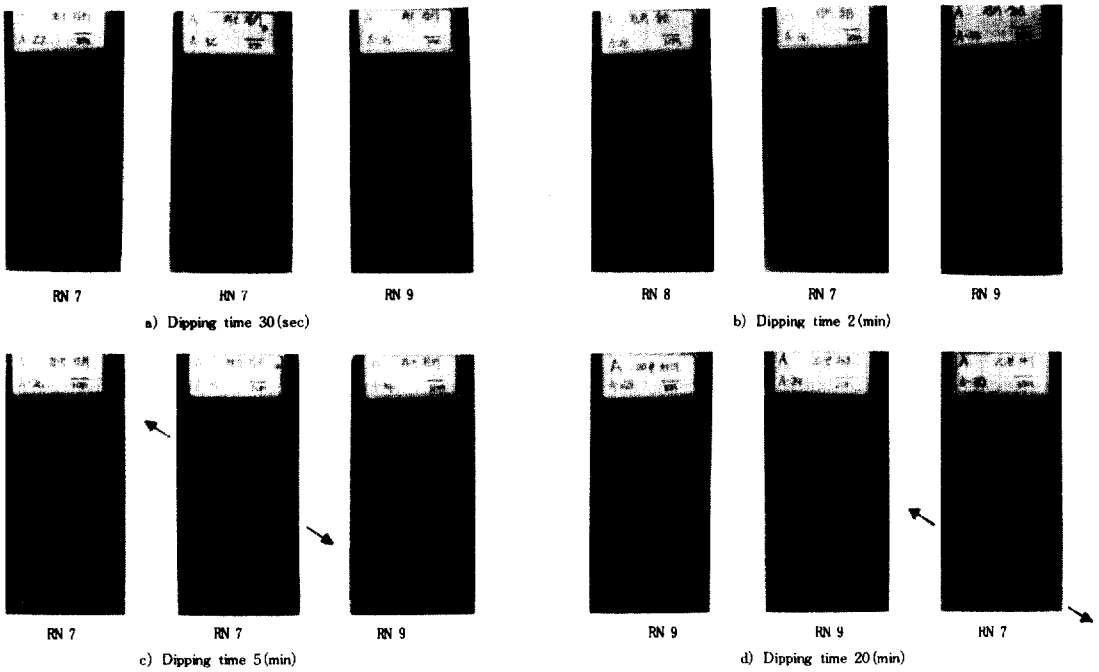

Fig. 2. Photographs showing the results of 480 hrs salt spray test for the painted steel sheet specimens which had been treated in phosphating solution A for a given dipping time before cation-electrodeposition painting.

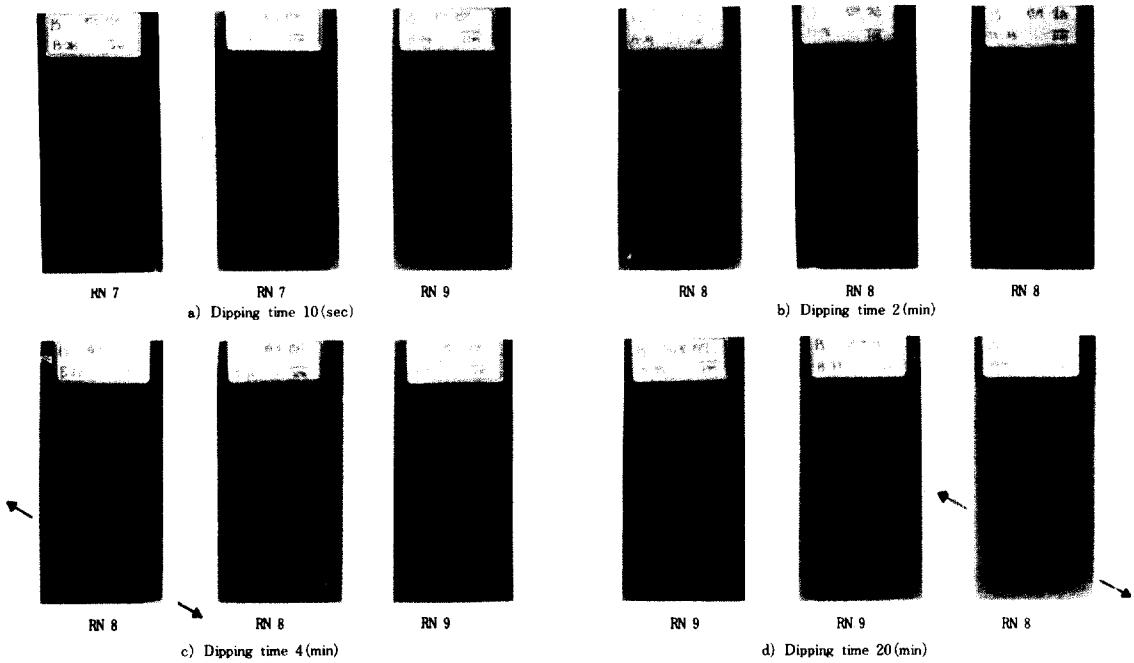

Fig. 3. Photographs showing the results of 480 hrs salt spray test for the painted steel sheet specimens which had been treated in phosphating solution B for a given dipping time before cation-electrodeposition painting.

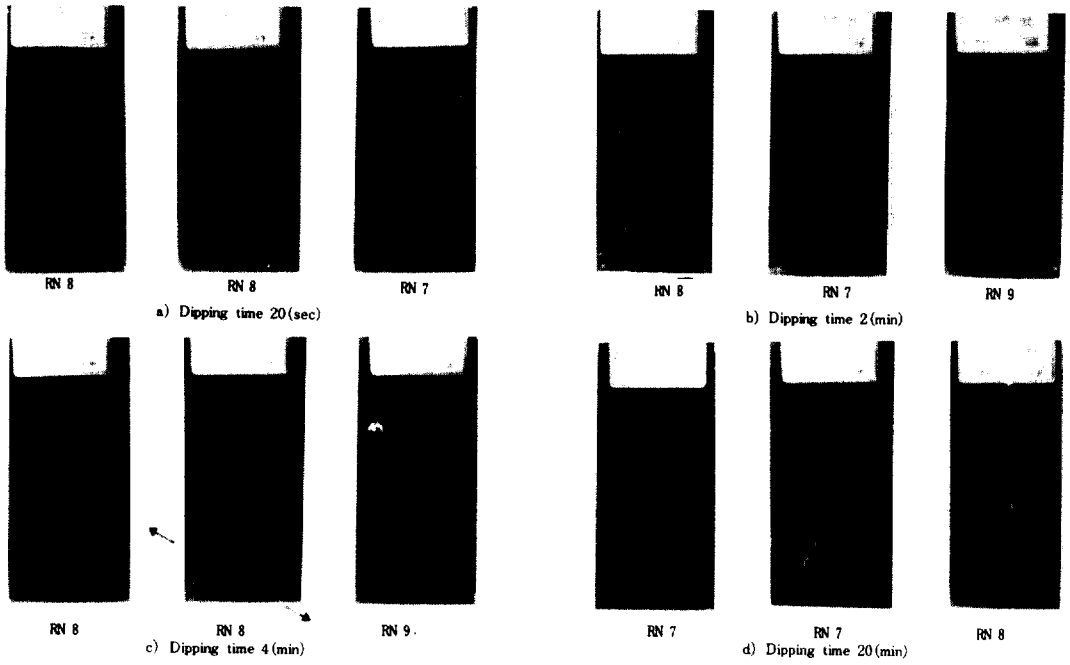

Fig. 4. Photographs showing the results of 480 hrs salt spray test for the painted steel sheet specimens which had been treated in phosphating solution C for a given dipping time before cation-electrodeposition painting.

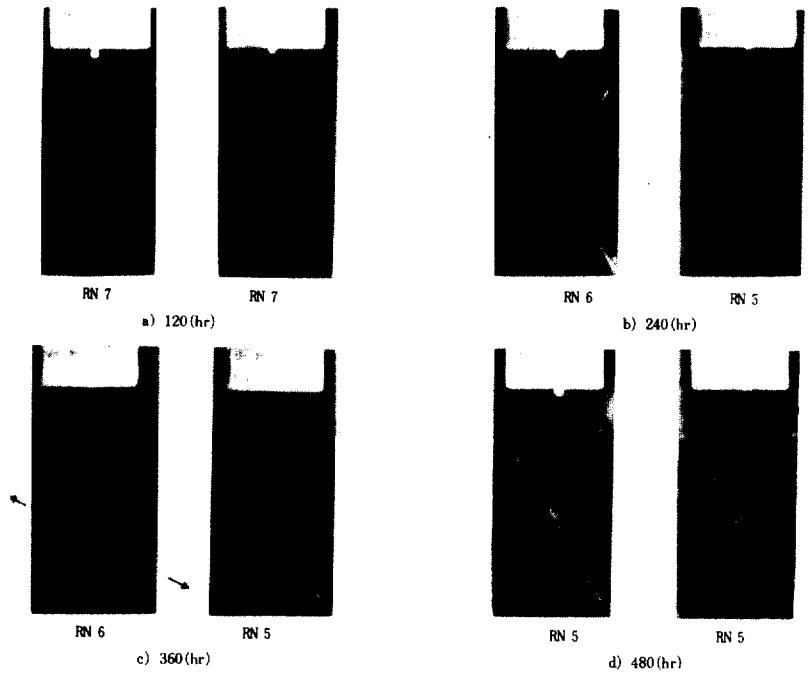

Fig. 5. Photographs showing the results of salt spray test for the cation-electrodeposition painted steel sheet specimens with no prior phosphate treatment. Salt spray period: a) 120 hrs b) 240 hrs c) 360 hrs d) 480 hrs.

후에는 4～5㎜에 달하는 큰 폭의 녹 발생을 보이었다(RN 5).

이것은 말할것도 없이 인산염전처리가 도장강판의 내식성에 중요한 역활을 하고 있음을 나타내는 자료로서, Fig. 2～5를 서로 비교 검토해 보면, 인산염전처리한 도장강판의 염수분무시험 결과중 가장 나쁜 상태가(480시간에서 RN7) 인산염전처리 하지 않은 도장강판의 염수분무시험 결과중 120시간, RN7 상태와 유사하다. 따라서 인산염전처리 만으로 도장강판의 부식속도가 대략 1/4이하로 줄어드는 것을 알 수 있었다.

3－1. 인산염피막 특성과 염수분무시험 결과 対比

인산염피막 특성과 도장강판의 내식성과의 관계를 좀 더 구체적으로 고찰해 보기 위하여 앞서 Table 1에 나타낸 인산염피막의 특성과 염수분무시험 결과를 対比해 보았다.

前述한 바와 같이 도막의 내식성은 인산염피막의 특성중 결정립 형상 및 크기, P/(P+H)비, 기공도에 따라 좌우된다. 결정립의 형상은 針狀이나 葉狀보다는 鍾柱形이, 결정립 크기는 결정립이 작고 치밀할수록 도막의 내식성 및 밀착성이 향상된다고 하며, 피막의 주 구성성분인 P결정과 H결정중 내알카리성이 큰 P함량이 많을수록, 즉 피막의 P/(P+H)비가 클수록 도막의 내식성이 우수해진다고 알려져 있다.[4] 또 기공도가 크면 기공이 있는 자리는 인산염처리를 하지 않은 도장강판에서의 염수분무시험 결과와 유사한 결과를 나타낼 것이기 때문에 내식성이 떨어질 것이다. 이제 이러한 인산염피막의 3가지 성질을 염두에 두고 도막의 두께는 모든 시편에서 거의 일정하다고 가정하고 Fig. 2～5의 염수분무시험 결과를 비교 검토해 보면 다음과 같다.

Fig. 2를 보면 A욕으로 인산염처리한 경우 20분 처리한 시편의 내식성이 대체적으로 가장 양호하며 처리시간이 짧아질수록 내식성이 떨어짐을 알 수 있다. 이것은, Table 1의 피막특성과 대비해 보면, A욕에서의 기공도가 20분처리한 시편에서 가장 작았고 처리시간이 짧아질수록 기공도가 컸었던 사실과 일치하는 경향을 나타내고 있다.

한편 A욕에서의 P/(P+H)비는 최소 전위값에 해당하는 처리시간에서 0.79, 20분 처리한 경우 0.21이어서(Table 1 참조) P/(P+H)비만 고려한다면 인산염처리시간이 짧았을 경우가 내알카리성이 큰 P함량이 많아서 내식성이 좋을 것이 예상되나, 염수분무시험 결과는 이와 상반되고 있다.

따라서 기공도가 클 경우는 도막의 내식성을 좌우하는 주 인자가 P/(P+H)비 보다는 기공도임을 알 수 있으며 Fig. 2의 염수분무시험 결과는 기공도가 도막의 내식성을 지배하는 경우의 예이라 생각된다.

Fig. 3을 보면 B욕으로 인산염처리한 경우, 인산염처리시간이 길어질수록 내식성이 대체로 향상됨을 알 수 있다. 이것은 예상하였던 것으로서, B욕에서는 인산염처리시간이 길어질수록 기공도가 작아지고 P/(P+H)비도 증가하였기 때문이다(Table 1 참조).

한편 C욕의 경우에서는(Fig. 4) 최대전위에 도달될 때까지 인산염처리한 시편의 내식성이 가장 양호하였고 인산염처리시간이 전위상승구간, 최소 전위값, 20분 처리에 해당하는 순으로 내식성이 떨어졌다. 특히 C욕의 경우에는 녹 발생이 3～4㎜ 정도가 되는 큰 것도 눈에 띄었는데 이것은 C욕에서의 P/(P+H)비가 다른 욕에 비하여 상대적으로 적기 때문에 피막의 내알카리성이 약해져서 나타난 현상이라고 판단되었다. 뒤에서 좀더 자세히 설명하겠지만 도장강판이 부식될 때에는 OH^- 이온이 캐소드(cathode)자리에서 발생되며 이렇게 생긴 알카리성 분위기는 인산염피막의 내알카리성이 부족할 때 도막의 열화를 촉진한다.

염수분무시험한 전 시편에 걸쳐 총괄적인 내식경향을 살펴보면, B욕으로 처리한 시편이 A욕과 C욕에 비하여 양호한 결과를 나타내었다. 이것은 물론 인산염처리시간의 차이가 약간 있기는 하나, 피막의 특성중 B욕의 인산염피막 결정립 형상 및 크기가 A욕과 C욕에 비하여 훨씬 미세하였기 때문에 나타난 결과라 생각되었다. 예를 들어 A욕에서 20분 처리한 시편과 B욕에서 20분 처리한 시편의 내식성은 후자의 경우가 다소 양호하였는데 피막의

기공도는 전자의 경우가 훨씬 작았고 P/(P+H) 비는 후자의 경우가 컸었다. 그런데 앞서 A욕에서 보였던 것처럼 P/(P+H)비는 기공도에 비하여 내식성을 지배하는 주 인자가 되지 못한다. 따라서 결론은 결정립 크기가 작은 것이 기공도에 우선하여 내식성을 좌우하는 인자가 된다고 말할 수 있겠다.

염수분무시험에 의한 내식성 평가는 평가자의 주관에 따라 약간씩 달라질 수 있지만 원래 통계적 성질을 갖고 있는 것이어서 시편의 숫자가 많을 때에는 객관적 수긍이 갈 수 있는 평가가 된다. 이제 본 연구에서 얻은 염수분무시험 결과를 토대로 결론을 내리면, 인산염피막 특성중 도장강판의 내식성을 지배하는 우선 순위는 대략 결정립크기, 기공도, P/(P+H)비 순이라 판단된다.

3 - 2. 녹 발생 부위의 주사전자현미경조직 고찰

Fig. 6～7은 인산염피막의 특성과 도장강판에서의 녹 發生 形態 사이의 관계를 구명해보기 위하여 염수분무시험한 시편에서의 녹 發生 部位를 diamond cutter로 절단하고 그 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 녹 발생 부위는 A, B, C 욕에서 최대전위값에 해당하는 시간까지 인산염처리한 도장강판 시편에서 임의로 택하였고 인산염처리 효과를 비교해보기 위하여 인산염처리 없이 도장한 강판에서도 녹 발생 부위 단면을 관찰하였다. Fig. 2～5에 나타낸 화살표들은 이 녹 발생 부위의 절단 방향을 표시해 놓은 것이다.

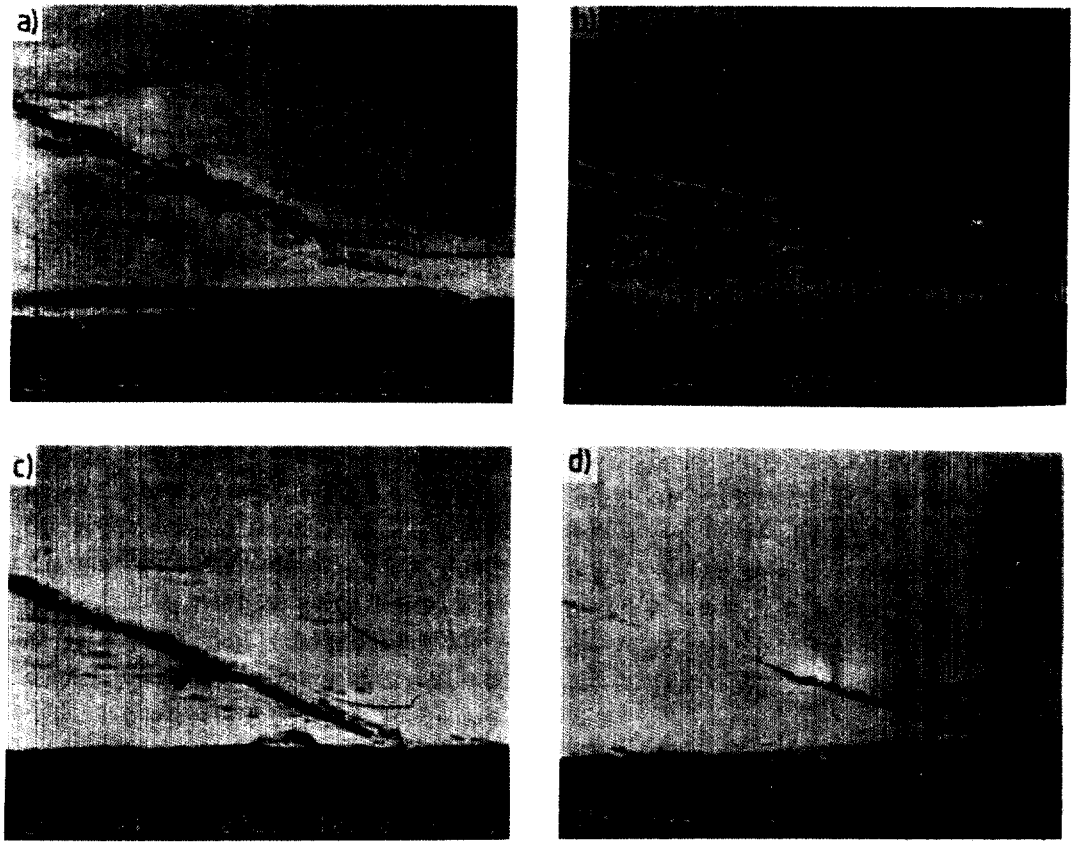

Fig. 6. Scanning Electron Micrographs of a scribe line marked on the painted steel sheet, the cross-section of which is prepared by cutting along an arrow mark shown in Fig. 2-5, in c). Phosphate treatment: a) none　b) in solution A　c) in solution B　d) in solution C.

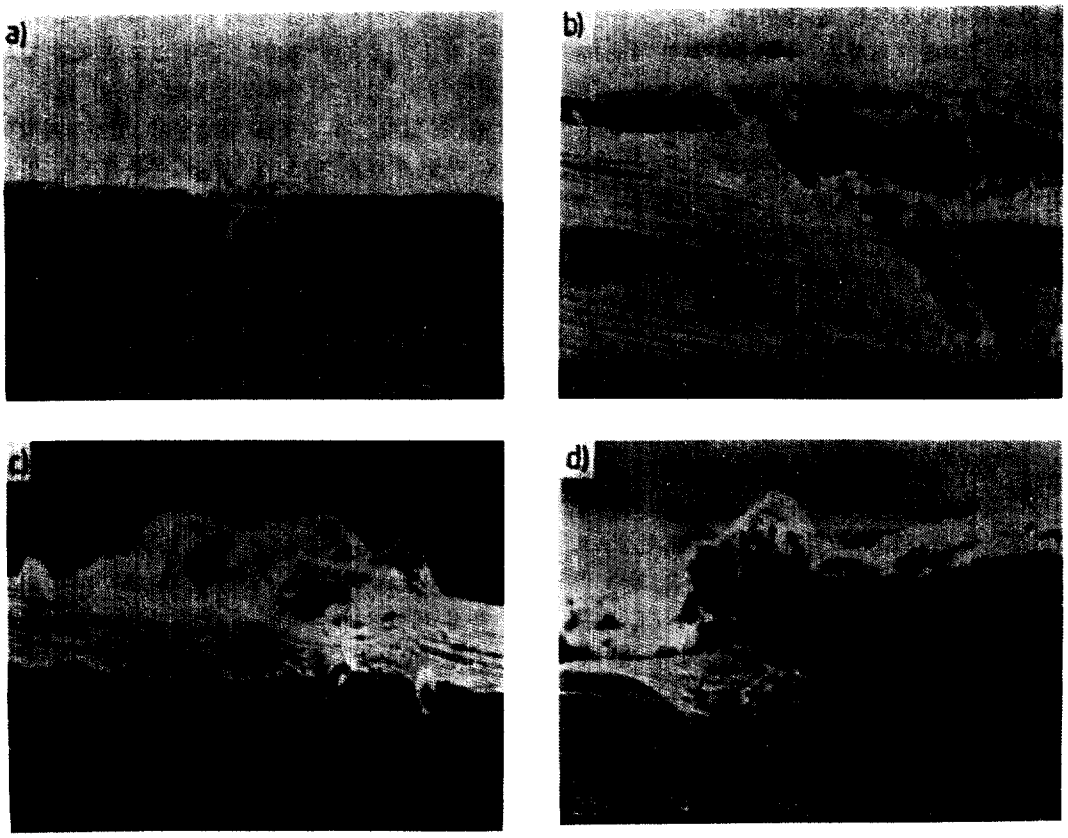

Fig. 7. Scanning Electron Micrographs observed in the normal direction to the cross-section of a scribe line showing characteristic corrosion features of the painted steel sheet specimens with various phosphate pre-treatments: a) no phosphate treatment b) specimen code A-4 in Table 1 c) specimen code B-4 d) specimen code C-3. Also notice in a) anodic undercutting, in b) a pore in coating, in c) tunnel-like rust forming, and in d) cathodic delamination occurred at phosphate coating/steel sheet interface.

Fig. 6을 보면 인산염처리를 하지 않은 도장강판의 경우(그림 a) 칼날선자국이 노출된 상태에서 칼날선 가장자리 도막위에 부식생성물(녹)이 발생해 있는데 반하여 인산염처리한 도장강판에서는 모두 칼날선이 부식생성물로 덮혀 있는 것을 주목할 수 있으며(특히 B욕의 경우는 마치 터널 모양으로 되어 있다), 또 절단면을 주목해 보면 인산염처리를 하지 않은 도장강판의 경우 도막이 제일 심하게 들떠 있고 C욕의 경우는 칼날선 근처에만 도막이 심하게 들떠 있으며 A욕의 경우는 도막이 약간 들떠 있으나 그 범위는 칼날선 주변에서 비교적 멀리 떨어진 곳까지 퍼져 있다. 즉, 도막의 녹 발생형태는 인산염피막의 존재여부와 그 성질에 따라 달랐다.

이상과 같이 관찰된 현상은 식 (1)~(4)로 나타낸 도막하에서의 부식반응과 관련지어 설명될 수 있다.

산화반응 : $Fe = Fe^{2+} + 2e$ ..... (1)

환원반응 : $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ ..... (2)

총괄반응 : $2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + 4OH^- = 2Fe(OH)_2 \downarrow$ (3)

계속산화 : $2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3$ ..... (4)

즉, 식 (1)과 (2)가 결합된 총괄반응 식(3)으로 녹이 발생된다. 식 (4)는 녹의 주성분을 수산화제2

철로 가정하고 반응식을 쓴 것이다.

도막이 들뜨는 현상은 식 (1)에 의한 Anodic Undercutting(이하 AU라 약칭함)과 식(2)에 의한 OH^-의 발생으로 도막이 劣化되는 Cathodic Delamination(이하 CD라 약칭함) 과정에 의한다고 알려져 있다.[1-3, 10-11] 여기에서 AU란 도막하 강판에서 식 (1)의 산화반응이 일어나는 자리에 흠이 파이는 현상을 말하는 것이며 잘 알려진[12] 틈부식 메카니즘으로 설명된다. 한편 CD에 관하여서는 도막/인산염피막 계면, 인산염피막 자체, 인산염피막 / 강판 계면중 어디에 열화가 일어나 도막이 들뜨게 되는지 사람들에 따라 주장하는 바가 엇갈리고 있다.

Fig. 7 a)는 인산염처리 하지 않은 시편인 Fig. 6 a)의 절단면을 수직방향에서 확대해 본 주사전자현미경조직 사진인데 도막하에서의 AU 현상으로 도막이 들떠 있는 모양을 뚜렷이 보여주고 있다. 이렇게 AU현상이 진행되면 부식액이 도막하로 침투되어 식(1)의 산화반응은 칼날선에서 멀리 떨어진 도막하에서도 일어나게 되므로 Fig. 6 a)에서 볼 수 있듯이 녹 발생 폭이 넓어지고 칼날선이 그대로 노출된 상태에서 부식생성물은 칼날선 주위에 산재하게 된다.

Fig. 7 c)는 B욕에서 20분간 인산염전처리한 도장강판에서의 녹 발생 부위 절단면을 수직방향에서 확대하여 본 주사전자현미경조직 사진이다. 이 경우에는 AU가 발생되어 있지 않고 또 부식생성물이 마치 터널의 입구 모양을 나타내며 덮혀 있는 것을 주목하기 바란다. 이러한 형태가 생긴 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 인산염처리된 강판의 경우 완벽한 인산염피막 자체는 AU의 전파에 장벽으로 작용하게 된다. 이러면 식 (1)의 산화반응은 이상적으로 생각할 때 칼날선 선상에만 국한되어 일어나게 되고 인산염피막의 장벽 때문에 옆으로 전파되지 못한다. 따라서 식 (2)의 반응도 칼날선 인접부위, 예를 들어 칼날선 가장자리에서만 발생하게 되고 그 결과 식(1)과 (2)의 총괄반응으로 생긴 부식생성물은 칼날선 선상이나 가장자리에 퇴적되어 Fig. 7 c)의 형태를 나타낼 것이다.

Fig.7b)는 A욕에서 20분간 인산염전처리한 도장강판에서의 녹 발생 부위 절단면을 수직방향에서 확대하여 본 주사전자현미경조직 사진이다. 이 경우에는 칼날선 우측에 도막이 들떠 있고 도막과 강판 사이에 붙어 있는 인산염결정에는 기공이 많은 것을 볼 수 있다. 이 경우는 칼날선이 인산염피막의 바로 기공 부위를 지난 경우로서 국부적으로 인산염처리를 하지 않은 도장강판의 부식상황을 나타내고 있으며 따라서 부식생성물도 터널 모양으로 퇴적되지 못한다.

Fig. 6 b), c), d)를 보면 인산염처리된 강판에서는 칼날선이 모두 부식생성물로 덮혀 있는데 이것은 바로 위의 인산염 효과에 대한 설명을 뒷받침해주는 현상이라 생각된다. 한편, Fig. 6 b), c), d)에서 도막이 들뜨는 경향이 다른 것은 인산염피막의 특성이 다르기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 즉, Fig. 6의 인산염처리시간은 모두 각 욕에서의 최대 전위값에 해당하는 것인데, Table 1의 인산염 특성 데이터에 의하면 이때 결정립크기는 B욕이 최소, A욕과 C욕은 거의 비슷하였고, 기공도는 3욕에서 거의 비슷하였으며 P/(P+H)비는 B→C→A욕 순으로 떨어졌다. 따라서 CD의 가능성은 내알카리성이 큰 P함량에 따라 주로 좌우될 것이 예상되며 B→C→A욕 순으로 CD의 가능성이 커질 것이다. 이 설명은 Fig. 6에 보인 결과와 일치하고 있다.

Fig. 7 d)는 Fig. 6 d)의 절단면을 수직 방향에서 540배로 확대하여 본 주사전자현미경조직 사진이다. 이 사진을 주목해 보면 칼날선 우측에 도막과 인산염피막이 함께 붙어 들떠 있는 모양을 볼 수 있다. 이것은 CD가 인산염피막/강판 계면에서 일어남을 잘 입증해주는 자료라 생각된다.

4. 결　론

1) 염수분무시험 결과 도장강판의 부식 속도는 인산염전처리를 하면 이러한 처리를 하지 않았을 경우에 비하여 적어도 1/4로 줄어들 수 있음을 알 수 있었다.

2) 인산염피막 특성중 도장강판의 내식성을 결정하는 순위는 첫째 결정립형태 및 크기, 둘째 기공도, 셋째 P/(P+H)비라 평가되었다.

3) 도장강판에서 도막이 들뜨는 현상은 Anodic Undercutting(AU)과 Cathodic Delamination(CD)에 기인됨을 확인할 수 있었다. 인산염피막은 AU에 장벽역활을 하였으며 피막의 성질에 따라 CD에 차이가 있었다. 또 CD는 인산염피막/강판 계면을 따라 발생하는 것도 관찰할 수 있었다.

④ 염수분무시험을 끝낸 인산염전처리한 도장강판에서 X-cut선상의 녹 발생부를 주사전자현미경으로 관찰하였을 때 부식생성물은 마치 터널 모양의 형태를 나타내었다.

후 기

본 연구를 수행하는데 많은 도움을 주신 입시화학의 이용희 과장, 대한페인트의 조영호 차장 및 김영돈 연구원, 또 기아산업의 박용근 연구원께 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) R. R. Wiggle, A. G. Smith, and J. V. Petrocelli, J. Paint Technology, **40**(519), 174 (1968).
2) R. A. Iezzi and H. Leidheiser, Jr., Corrosion, **37**, 28(1981).
3) H. Leidheiser, Jr., ibid., **38**, 374(1982).
4) H. Okita, T. Miyawaki and M. Miyaji, 防錆管理, **26**, 254(1982).
5) H. Kawai, ibid, **28**, 53(1984).
6) A. G. Smith and R. A. Kikie, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **17**(1), 42(1978).
7) Y. Sato, Prog. in Organic Coatings, **9**, 85 (1981).
8) 尹勝烈, 金進泳, 秦榮述, 朴贊燮, 한국부식학회지, **15**(3), 34(1986).
9) Technical Service Data, 전착도장 소개, 대한페인트.
10) S. Naito and M. Yoneno, 金屬表面技術, **33**, 345(1982).
11) H. Leidheiser, Jr. and M. W. Kendig, Corrosion, **32**, 69(1976).
12) M. G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, 1986, p 53.