



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

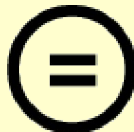
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

자동차용 알루미늄강판에서 인산처리액중의 불소함량에
따른 전착도막의 내식성에 관한 연구



2009年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

金 約 童

工學碩士 學位論文

자동차용 알루미늄강판에서 인산처리액중의 불소함량에
따른 전착도막의 내식성에 관한 연구

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2009年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

金 約 童

金約童의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2009年 2月



主	審	工學博士	徐 且 守 (印)
委	員	工學博士	李 根 大 (印)
委	員	工學博士	朴 振 換 (印)

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 고찰	3
2.1 자동차 부품에 대한 내식성 시험방법의 연구동향	3
2.2 자동차의 부식환경	4
2.3 자동차의 부식형태와 메커니즘	7
2.4 유기도막층의 박리 기구	10
2.5 전기화학적 임피던스 분광법	18
2.6 알루미늄 강판의 표면처리	24
3. 실험방법	30
3.1 Test 시험편의 제작	30
3.2 도막 찰상 시험에 의한 내식성 평가 방법	33
3.3 전기화학적 시험에 의한 내식성 평가 방법	34
3.4 도막물성 비교시험	36
3.5 표면상태의 확인	36
4. 실험 결과 및 고찰	37
4.1 불소이온 농도에 따른 인산피막 입자의 표면상태	37
4.2 염수분무 시험에 따른 내식성 변화	39
4.3 복합 부식시험에 따른 내식성 변화	40
4.4 전기화학적(교류임피던스) 시험에 의한 내식성 변화	43
4.5 도막물성 비교시험	45
5. 결론	47

Reference	48
-----------------	----



A study of anti-corrosion resistance of cataphoretic coating on the automotive aluminum substrate depending on fluoride contents in pretreatment.

Yag Dong Kim

Department of Industrial Chemistry, Graduate school,
Pukyong National University

Abstract

The evaluation of the effect of fluorine ion content which is contained phosphate agent to coat substrates before electrocoating was studied by electrochemical impedance spectroscopy, salt spray test and cyclic corrosion test. Fluorine ion content were varied from 30 to 170ppm and Al, CR, GA plates were used in this study. On the 20ppm in the phosphating agent, crystal density was rare while that of 170ppm was dense on the Al plate. However, rare crystal density of Al performed as good as dense one. But fluorine content in the phosphating agent did not affect crystal density on the CR.

1. 서론

지구 환경문제와 경제적인 문제로 자동차 재료의 경량화는 필수적인 요소가 되었다. 차량의 무게가 증가할수록 배출되는 이산화탄소의 양은 급증하며, 연비는 현저하게 감소한다. 이에 대한 대책으로 알루미늄과 마그네슘 합금과 같이 비중이 낮으며, 인장강도가 높은 금속의 적용이 급격하게 증가하고 있다. 자동차용 재료는 강성, 프레스 성형성, 내식성과 경제성 등의 특성을 지녀야 한다. 그러나 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg)같은 경금속들은 부식전위가 낮아 이종 금속과 접촉시 갈바닉 부식의 우려도 존재하고 표면처리 특성도 좋지 않아 표면처리에 어려움을 겪어왔다. 특히, 자동차 Body용 강판으로 사용되는 재료로써는 외관과 외부의 부식환경에 대한 내식성이 중요하다.

제설염의 사용 및 SO_x, NO_x 같이 산성배출물의 증가로 인해 자동차를 둘러싼 부식환경은 자동차 생산자에게 부식 대응책을 요구하게 만들었다. 이러한 부식 대응책으로 표면처리 강판의 사용, 침지형 인산아연 피막과 양이온 에폭시 전착도장의 도입과 방청 보조 재료로 방청 실란트, undercoat, stone guard coat, 방청왁스 등이 지속적으로 개발되어 적용되고 있다.

현재 Al 강판은 자동차의 Hood, Fender, Trunk Lid 부위에 많이 사용되고 있다. 그러나 그 외 재료는 철계 재료가 많으므로, 자동차 표면처리인 전처리-전착공정에서는 갈바닉 부식의 억제를 위하여 철계 소재와 Al 소재 사이에 200V 이상의 고전압에서만 전류가 흐르는 절연체의 적용과 별도 통전방식이 이루어지고 있다. 또한 Al 강판의 인산염 피막의 생성을 억제하는 유리 Al 이온을 제거하기 위하여 F⁻ 첨가제의 보급 등이 검토되고 있다. 이 농도의 관리가 불충분할 경우는 전착도장에서 평활성 저하

와 같은 외관불량, 도막성능저하, 1, 2차 밀착성 및 내식성의 저하가 나타날 수 있다.

본 연구에서는 첨가되는 F^- 농도 변화에 의해 강판별로 나타나는 영향과 도막과 소재밀착성, 내식성을 확인하는데 그 목적을 두었다.

이 연구를 통하여 Al이 철계에 비해 소량 적용되는 도장라인에서도 별도의 작업성과 경제성에 영향을 미치는 F^- 가 적용 가능한가를 검토하였다.

내식성시험으로는 염수분무시험과 복합부식시험(Cyclic Corrosion Test), 전기화학적 임피던스 (Electrochemical Impedance Spectroscopy)으로 확인하였다.



2. 이론적 고찰

2.1 자동차 부품에 대한 내식성 시험방법의 연구동향

자동차 강판 및 부속품에 대한 표면처리는 경제성과 방청 내구성, 도장 작업성 등을 고려하여 활발히 진행되고 있다. 내식성 시험은 크게 실험실에서의 가속화 부식 시험과 실차 주행 환경을 모사한 필드에서의 시험방법으로 나눌 수 있다. 또한 이 두 가지를 결합한 방법도 사용되고 있다. 그러나 실험실 방법은 짧은 시간에 데이터를 얻을 수 있는 장점은 있으나, 실제 주행환경에서 실시하는 필드 테스트가 더 신뢰성을 주고 있다.

시험인자는 크게 화학적 인자와 물리적 인자로 구분된다. 화학적 인자는 유발인자의 구성, pH, 용존 가스의 종류와 농도 등으로 나타낼 수 있지만, 하나의 인자가 독립적으로 소재의 부식에 영향을 주는 것이 아니기 때문에 복합적으로 작용하고 있다. 물리적 인자는 온도, 습도, 기압의 기후적 인자와 스트레스, 치핑 등의 기계적 인자가 포함된다. 두 시험방법 모두 실제 주행환경을 얼마나 모사하고, 기후 환경에 대한 데이터를 취득하여 어떻게 실험에 반영하느냐에 따라서 방청 신뢰성이 결정된다. 최근에는 실험실 시험과 필드 시험, 실차의 부식 간에 상관관계를 연구하는데 연구의 초점이 맞추어 지고 있다.

자동차 부품의 표면처리 부분에서 국외기술의 의존성이 강한 현실을 고려해 볼 때 자동차 부품 및 도막설계부터 특성평가까지 일련의 과정에서 정확한 수명 예측 기법을 개발하는 것은 매우 중요하다. 이를 통해 독자적인 기술력 확보로 향후 무역장벽을 극복하고 수출증대를 위해 대단히 중요하다고 할 수 있다.

2.2 자동차의 부식환경

자동차 차체 강판의 부식 환경은 1960년대 이후 제설작업을 보다 효과적으로 하기 위하여 제설용 염분(CaCl_2)을 사용하면서 매우 가혹하게 되었다. 1950년대에는 주로 해수환경이 주 부식인자였지만, 1960년대 이후는 제설용 제설염이 가장 큰 주요인이 되었다. 미국에서의 제설염 사용량은 1990년대 들어 일시적으로 2000만톤에 달하기도 하였지만, 평균 1000~2000만톤의 범위에서 사용되고 있다. 제설용 염으로 주로 사용되는 CaCl_2 와 NaCl 의 제설효과는 그림 1의 $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$ 와 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 의 상태도에 나타나 있는 공정점(eutectic point)을 고찰함으로써 잘 설명될 수 있다. CaCl_2 는 공정점이 -55°C 로써 29.8%의 CaCl_2 함량을 가진다. 이 공정점 이하에서는 고체상의 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 얼음이 공존하지만 이 이상의 온도에서는 용해된 상태가 존재한다. CaCl_2 에 비하여 NaCl 은 공정점이 비교적 높은 -21.2°C 로써 23.2%의 NaCl 함량을 가진다. 이상과 같이 눈 혹은 얼음에 CaCl_2 가 뿌려지면 NaCl 에 비하여 절대적으로 낮은 온도에서 용해되므로 결빙방지 효과가 상대적으로 큰 CaCl_2 를 주로 사용하지만 NaCl 을 함께 사용하는 경우도 많다.

눈, 비, 얼음 등은 수증기를 제공하며, 이 수증기는 염분이 존재할 때 이들과 반응하여 부식성이 매우 높은 용액을 형성한다. 특히, 수화물(hydrate)을 형성하는 염은 수증기와 반응하여 조해(deliquescence)현상을 일으키는데, 이 현상은 어떤 염이 주어진 온도에서 그 염의 수화물이 가지는 포화 증기압보다 높은 수증기에 노출되면 서서히 수분을 흡수하여 용해하는 현상이다.

표 1은 CaCl_2 와 NaCl 이 여러 가지 온도에서 조해 현상을 일으키는 임계습도를 보여주고 있다. 조해하는데 있어서 25°C 에서 CaCl_2 는 30%의 상

대습도를 필요로 하는데 비하여 NaCl은 76%의 높은 습도를 필요로 한다. 이와 같은 조해현상으로 인하여 제설용 염으로 CaCl₂를 사용하는 도로에서는 보다 강한 염수 부식분위기가 조성되고 있다.

염분과 수증기 외에도 대기 중에 함유되어 있는 공해물질로 인하여 부식분위기가 조장되는데, 대표적으로 SO₂, NO_x, H₂S, NH₃ 등을 들 수가 있다. 식 (1)과 같이, SO₂ 및 NO_x 등은 수화 및 산화반응을 통해 금속의 표면에서 H₂SO₄ 및 HNO₃ 수용액을 형성하는데, 이는 전기 전도도의 증가와 pH의 강하를 일으켜 부식을 더욱 촉진시킨다.



자동차 차체 강판이나 부품들에 대한 부식은 일차적으로 제설용 염에 의하여 발생하며 산성비 혹은 다른 공해 물질에 의한 부식은 이차적인 문제로 간주된다.[1]

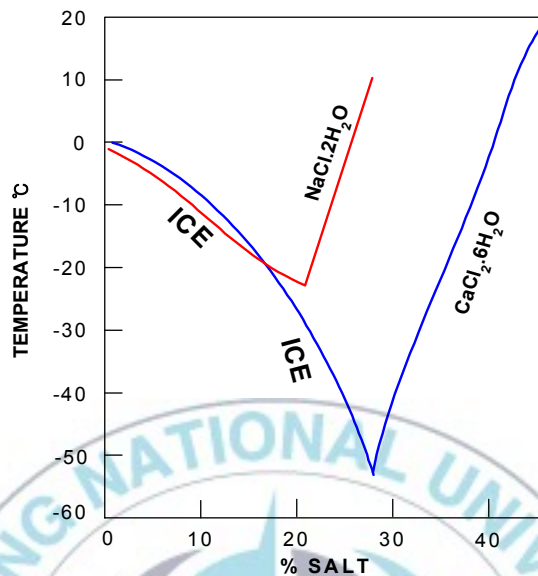


그림 1. 수용액 염화나트륨과 염화칼슘에 대한 상태도.

표 1. NaCl와 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 조해(deliquescence) 자료.

온 도 (°C)	임계 상대습도	
	NaCl	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
25	76	30
10	76	41
0		45

2.3 자동차의 부식형태와 메커니즘

자동차의 부식메커니즘은 자동차를 구성하는 재료와 구조, 위치, 그리고 물리 화학적 인자에 따라 다르게 나타날 수 있다. 표 2에 자동차부품에서 주로 발생하는 부식 메커니즘을 나타내었다.[2]

표 2. 자동차 부품에서 발생하는 부식 메커니즘

차체 판넬-구조	Uniform, pitting, crevice , fretting, coating failure , poultice
차체 판넬-표면	Crevice , galvanic , fretting, coating failure
차체 하부	Uniform, pitting, crevice , fretting, stress cracking, coating failure , poultice
트림, 프레임	Uniform, pitting , crevice , galvanic , dealloying, intergranular, coating failure
배기 시스템	Uniform, pitting, crevice, dealloying, erosion, fretting, intergranular , stress cracking, coating failure , high temperature oxidation
엔진, 관련부품	Uniform, pitting, crevice, galvanic, dealloying, fretting , intergranular, stress cracking, high temperature oxidation
변속기	Uniform, crevice, galvanic, fretting
결속재	Uniform, pitting , crevice , galvanic , fretting , stress cracking, coating failure
냉각 시스템	Uniform, pitting , crevice , galvanic, dealloying, erosion , cavitation , intergranular
연료 시스템	Pitting , crevice, coating failure
브레이크 시스템	Pitting , crevice, galvanic, fretting , coating failure
전장 부품	Uniform, pitting , crevice , galvanic , dealloying, fretting , stress cracking, coating failure , corrosion product creep

차체 외판은 구조부식(관통부식)과 표면부식으로 나눌 수 있다. 구조부식은 주로 내판의 틈이나 홈에 오염물이 쌓여있거나, 도막 불균일 부에서 발생한다. 표면부식은 주로 코팅 불균일 부위, 또는 물리적인 손상부에서 주로 발생하는데 이것은 도막 자체의 성질과 소재의 부착성에 크게 의존한다.[3]

자동차 차체의 방청대책은 차체의 설계와 사용되어지는 소재와 표면처리 및 도장기술과의 조화로 확립된다. 고성능의 표면처리 강판을 적용해도 그 위에 형성되는 화성피막과 도막성능이 좋지 않으면 전체적으로 내식성은 저하한다.

최근 차체 재료도 표면처리 강판의 사용량도 늘어나고 있지만, 알루미늄 합금과 플라스틱 같은 경량화 재료 등의 적용되는 빈도도 늘어나는 등 복잡화되고 있는 실정이다. 이에 대응하기 위하여 표면처리 공정도 재구성 등 각각의 재료기술, 생산기술, 구조기술 모두 각각 발전을 이루면서도 종합적인 검토가 필요하다.[4]

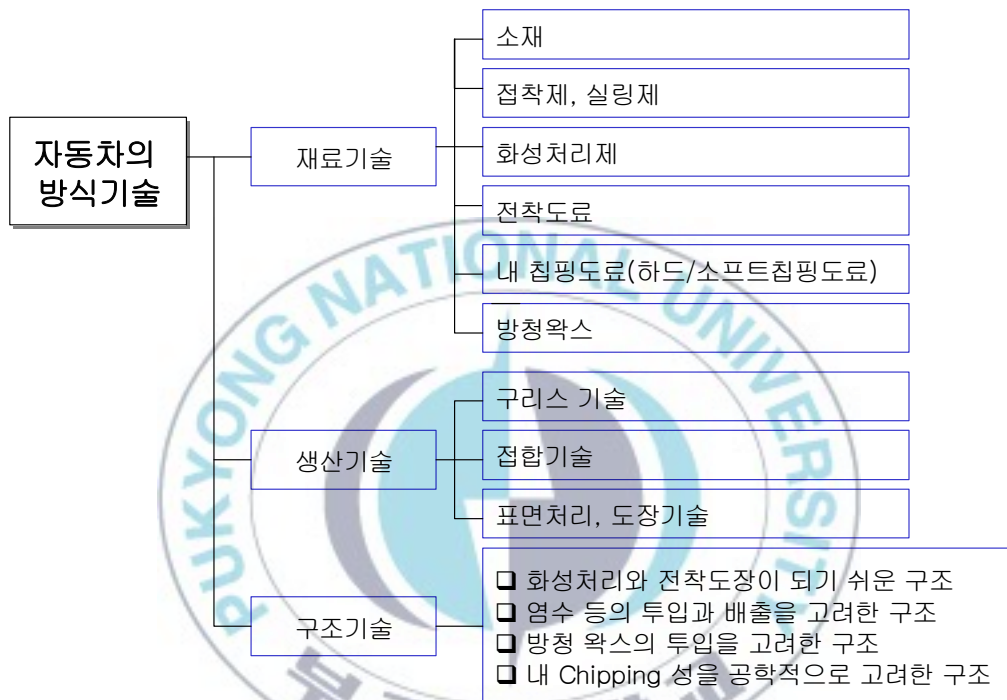


그림 2. 자동차 방식 기술

2.4 유기도막층의 박리 기구

많은 연구자들에 의해서 유기도막에 대한 열화 기구(degradation mechanism)는 여러 가지 모델로 제시되어 왔으나 현재까지 통일된 모델은 없다. 자동차 운행환경 및 차량관리에 따른 환경적 요소 (염분, 습윤, 온도, 물리적 충격요소인 작은 돌멩이와 모래, 산성비 등)에 의해 복합적으로 발생하기 때문이며 코팅 층의 구조(전처리층, 하도, 중도, 상도 층)와 모재(피막 처리된 강판, 일반 냉간 압연강판)사이에서 열화 되는 기구가 다소 상이한 면이 있기 때문이다. 현재까지 규명된 열화기구는 표 3과 같다.

표 3에서 제시된 열화기구에서 공통적으로 언급되는 것은 산소, 물이나 Na^+ , Cl^- 이온들이 유기도막과 금속사이 결함(도막 층의 기공과 물리적 충격으로 인한 흠집)을 통해 침투한다는 것이다. 산소의 음극환원은 산소, 물, 이온들이 충분히 농축되는 계면에서 발생한다. 음극반응에 의한 pH증가는 유기도막이 용해되고 밀착력을 감소시킨다. 이런 박리(delamination) 과정이 증가함에 따라 결함을 통한 물과 이온의 확산이 활발히 일어나고 부식은 가속화된다.

도막 층의 박리기구는 크게 **음극박리(cathodic delamination)**와 **기계적 박리(mechanical delamination)** 등 2가지로 나눌 수 있다. 그러나 실제 자동차 도장강판에서의 부식은 음극박리와 기계적 박리가 복합적으로 발생된다.[5, 6] 그림 4는 전착 코팅된 시편과 고품에서 관찰되는 단면을 중심으로 박리기구를 구별한 것이다. 그림 3(a-c)은 음극박리 기구와 그림 3(d-e)에 기계적 박리를 나타내었으며 그림 3(f)에 기계적 박리와 음극박리가 복합적으로 나타나는 사형부식을 나타내었다. 이를 바탕으로 그림 4에 코팅 층의 박리기구를 모델링하였다.

표 3. 유기코팅에서의 열화기구.

연 구 자	주요 열화기구 내용	보 완 사 항	참고 문헌
D.A. Jones	유기코팅의 열화기구를 크게 두 가지로 대별하여 제시 -음극박리, 산화물 부풀림	전처리 층에서 국부부식에 대한 설명은 전무	[7]
A. Amirudin	자동차 운행간 발생하는 다양한 환경에 따라 부식기구 규명 -습윤, 건조, 반복되는 습윤/건조 상태에서의 부식기구 -일반 galvanized steel에 대한 부식 기구 언급	다양한 도장강판에서 국부부식 기구 미규명	[5]
J.H. Park	습윤과 건조가 반복되는 환경에서 코팅의 결함을 통한 blistering의 기구 언급	실험적 증명은 미흡	[8]
J.H.W. de Wit	부식생성물에 의한 박리 설명 Filiform 부식에 대해 설명	일반 자동차 도장강판에 대한 부식기구 설명 제한	[9]

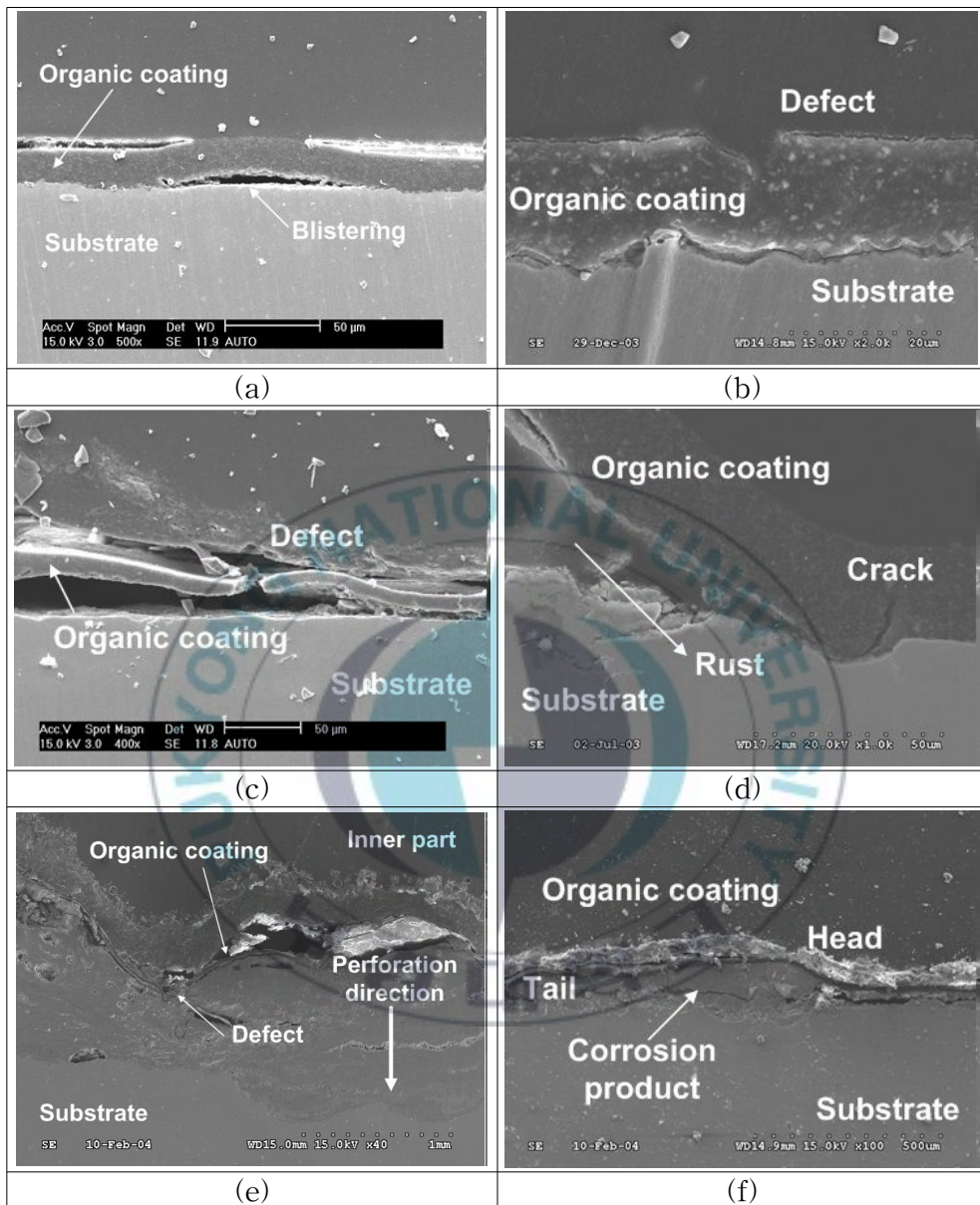


그림 3. 코팅 결함부에서 발생하는 부식기구:

(a)-(c) 음극박리, (d)-(e) 기계적 박리, (f) 사형부식.

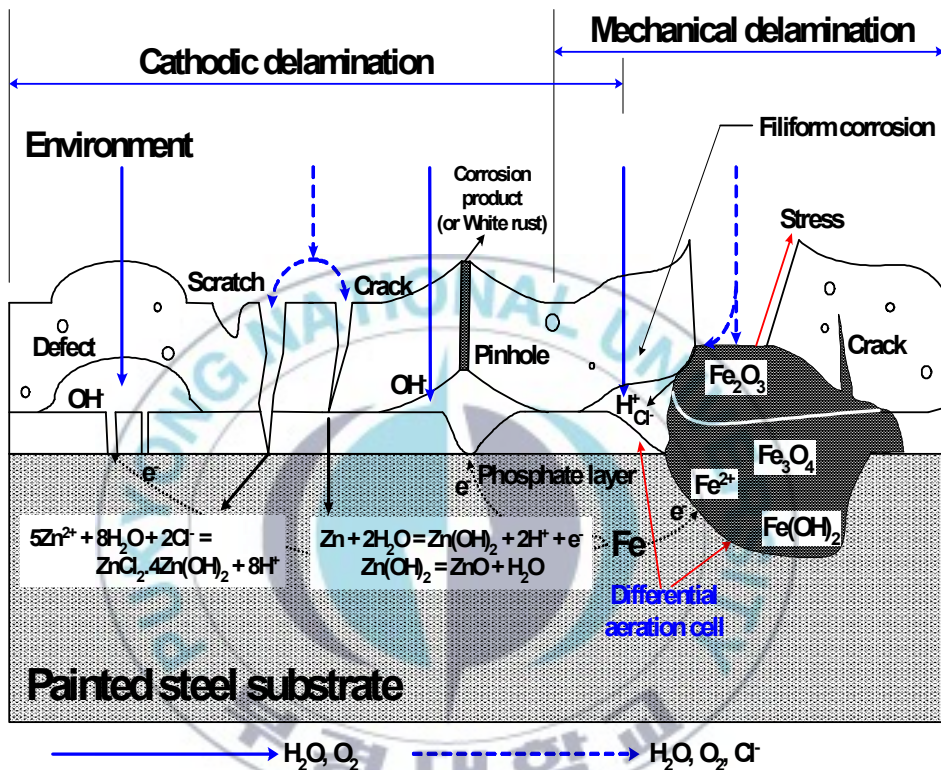
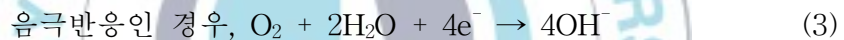
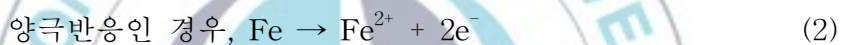


그림 4. 코팅 결함부에서 발생하는 부식기구에 대한 모델링.

가. 음극박리(cathodic delamination)

현재까지 음극박리에 대한 주요 부식기구는 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 두 가지를 구별하는 기준은 음극반응이 각각 코팅층과 물리적 손상으로 인한 전처리층이나 모재가 노출되었을 때 발생하는 경우이다.

첫째, 코팅층으로 물, 산소 등이 침투해서 일어나는 음극반응이다. 이때, 외부환경으로부터 염화이온의 침투가 되지는 않지만 반응식 (3)에 의한 환원반응으로 pH증가가 고분자 구조를 약화시키게 된다. 양극반응은 물, 산소가 침투할 경우 다공성의 전처리층과 모재를 통해 발생된다. 이때 발생된 전자는 음극반응을 지원하게 된다



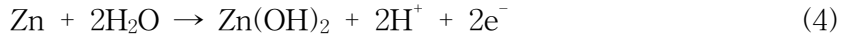
특히, 습윤과 건조 상태가 반복되는 환경에서 물에 의해 부풀려진 도막층은 건조 상태에서 완전히 원상태로 회복이 어렵기 때문에 밀착력이 감소된 부위는 제 2차적인 결함부로 존재하게 된다. 따라서 부식 환경과 반응하는 면적은 증가하게 된다.

둘째로, 도막층에 유발된 물리적 흠집(손상)을 통해서 물, 산소 등이 침투하는 경우로서 이때는 부식환경의 염화이온, 알칼리이온 등의 침투가 용이하므로 부식은 가속화된다. 그림 3의 경우처럼, 물리적 외부충격에 의해 노출되는 전처리층 또는 모재에 따라 음극반응은 동일하지만 양극반응에서 다소 차이가 발생한다.

① 전처리층 전까지 물리적 손상이 가해졌을 경우

음극반응은 반응식 (3)과 동일하며 양극용해반응이 반응식 (4)와 같이

전처리 층에서 발생하는 경우이다 (그림 5, 6).

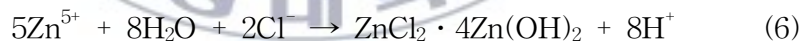


반응식 (4)의 결과 형성된 Zn(OH)_2 는 불안정한 산화물이기 때문에 반응식 (5)의 ZnO 로 변화된다. 결국 반응식 (3)의 음극반응을 가속화시켜 코팅열화는 촉진된다.

② 전처리층까지 손상되어 모재가 노출되었을 경우

직접 외부환경에 노출된 모재의 부식은 가속화되며 반응식 (6)에 의해 염화이온과 전처리층과의 반응으로 zinc hydroxychloride($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$)가 형성되어 열화를 증가시킨다. 이때 전처리층과 유기 도막사이에서 음극반응이 일어나게 된다.

따라서, 전처리층과 유기도막 사이의 밀착력이 감소함으로써 물, 산소 등의 침투면적을 높이게 된다. 양극반응은 모재부와 음극반응의 결과 노출된 전처리층에서 동시에 발생된다.



또한, W. Funke[10]에 의하면 도장결함(기공, 핀홀)을 통해 모재가 부식될 경우, 부식생성물(white rust 포함)이 도장 결함부를 채우게 되고 부식생성물은 주위 산소, 물과 반응해서 적철광(Fe_2O_3)을 형성하게 된다. 이런 경우는 도장결함을 중심으로 음극박리와 같은 효과가 나타나며 부풀림이 발생한다고 했다.

단지, 물리적인 손상에 의한 결함부에서 발생하는 부식반응과 위 반응과

는 모재의 최초 반응면적의 차이를 두고 구별하고 있으나, 기본적인 부식 기구는 같다.

나. 기계적 박리(mechanical delamination)

물리적 충격으로 모재부가 직접 부식환경에 노출되었을 때 양극용해반응이 일어난다. 이때 건조와 습윤이 반복과정으로 부식생성물이 결함부와 코팅 밑에 축적되어 부식생성물에 의한 부풀림 현상이 발생된다.

이때 유기코팅에 응력을 가하게 되어 코팅이 점차 박리되는 기구이다.

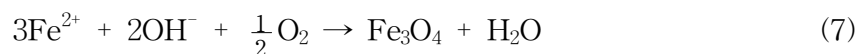
모재부에서 치밀한 산화물이 부풀어지고 그 결과 undercutting되는 현상은 건조와 습한 분위기가 반복적으로 존재할 때 발생하게 되며 연속적으로 침지되어 있는 경우에는 발생하지 않는다.

이에 대한 명백한 기구는 아직 불분명하지만 물속에서 양털모양으로 되어 있던 부식생성물이 건조되면 치밀한 상태로 되기 때문이다.

내부층인 자철광(Fe_3O_4) 밑의 철의 용해로부터 반응식 (2)에 의한 다음 반응식이 진행된다.



위의 제 1철 이온은 자철광 표면에 있는 산소와 반응하여 자철광을 추가적으로 만든다.



이때 음극반응은



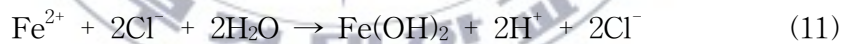
이때 FeOOH는 부식생성물의 외부층인 적철광(Fe_2O_3)이 물과 반응해서 생성된다.



따라서 외부 층이 FeOOH 산화물인 경우 틈 또는 균열을 통해 산소나 물이 침투하면 자철광을 다시 산화시키게 된다.



산화물 층 하단부와 모재 계면에서는 다음 반응으로 pH감소로 부식은 가속화된다.



2.5 전기화학적 임피던스 분광법

자동차의 도막은 외부적인 충격이나 전착도장시 나타나는 결함부위에 부식 환경이 결합됨으로써 도막이 열화하게 된다. 교류를 사용하는 임피던스 분광법은 부식환경에 노출된 도장 재료가 시간에 따른 열화 정도를 모니터링 함으로써 내식성을 예측할 수 있다. DC와는 달리 AC sine wave파를 사용함으로써 얻어지는 실험적 데이터는 등가회로(equivalent circuit)를 구성하고 도식(fitting)함으로써 저항(resistance)과 정전용량(capacitance) 값을 정량적으로 얻어낼 수 있다. 이런 전기화학적 인자들을 이용하여 도막 열화과정에서 발생할 수 있는 박리면적(delamination area, A_d)과 함수율(volume fraction of water uptake)을 측정할 수 있다.

이러한 EIS는 용액저항에 의한 오류를 보정한 분극저항 및 부식속도를 측정하기 위한 좋은 방법으로 알려져 있으며 전기화학적인 반응역학과 관련된 여러 인자들을 결정할 수 있다는 장점이 있다.

도장된 금속이 부식환경에 노출되었을 때 대부분의 임피던스 측정값은 그림 5와 같은 등가회로 모델과 일치한다.

여기서, R_s 는 기준전극(reference electrode)과 작업전극(working electrode) 사이의 용액저항을, R_{pore} 는 도막을 통과하는 이온들의 전도흐름에 따른 도막저항을, R_{ct} 는 도막/금속계면에서의 분극저항을, C_c 는 코팅의 정전용량을, C_{dl} 은 도막/금속계면에서의 이중층 정전용량을 나타낸다.

그림 6은 그림 5의 등가회로를 각각 시뮬레이션 하여 나타낸 이론적인 Nyquist 및 Bode plot이다. 그림 6(a)(Nyquist plot)은 실수축과 세 점에서 만나는 두 개의 반원을 관찰할 수 있는데 고주파 영역에서(실수축의 왼쪽)부터 저주파 영역(실수축의 오른쪽)으로 각각의 접점은 R_s , $(R_s + R_{pore})$, $(R_s + R_{pore} + R_{ct})$ 를 나타낸다.

그러므로 고주파영역(왼쪽 반원)에서 반원의 지름은 도막의 열화 특성을 나타내는 R_{pore} , 저주파영역(오른쪽 반원)에서 반원의 지름은 도막내부의 금속에 대한 열화특성을 나타내는 R_{ct} 로 정의된다. 그림 6(b)(Bode plot)의 경우, 아래로부터 세 개의 수평선은 각각 R_s , $(R_s + R_{pore})$, $(R_s + R_{pore} + R_{ct})$ 를 나타내며, 두 수평선과의 차이가 각각 코팅(R_{pore}) 및 도막내부의 금속(R_{ct})에 대한 열화특성을 나타내게 된다.

그림 5에 제시된 등가회로를 바탕으로 실험적으로 측정된 Nyquist 및 Bode plot으로 부터 R_{ct} , R_{pore} , C_{dl} 그리고 C_c 와 같은 물리적인 측정치를 분리하여 해석함으로써 코팅내부의 부식거동에 대한 정보를 얻어낼 수 있다. 그러나 초기 부식환경에 노출된 유기코팅은 높은 저항으로 인해 정전용량 측정이 안 될 수 있다. 따라서 장시간 침지된 시편은 주기적인 측정을 통해 두 개의 계면반응(two time constants)이 나타날 때 정확히 검토하는 것이 중요하다. 기공저항(R_{pore})은 도막 내 존재하는 실제 기공들의 저항이다.

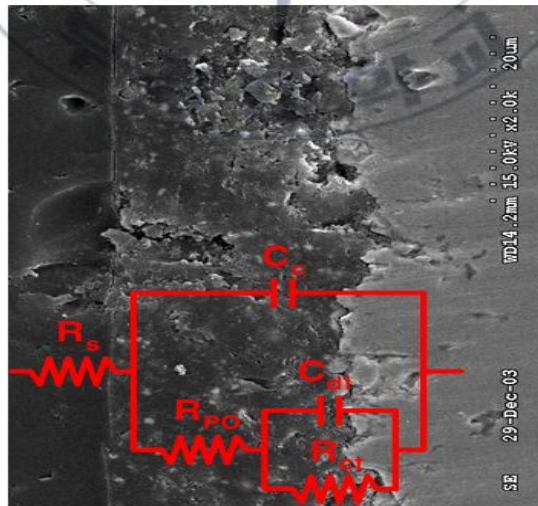


그림 5. 코팅된 시편에서 적용되는 등가회로 모델.

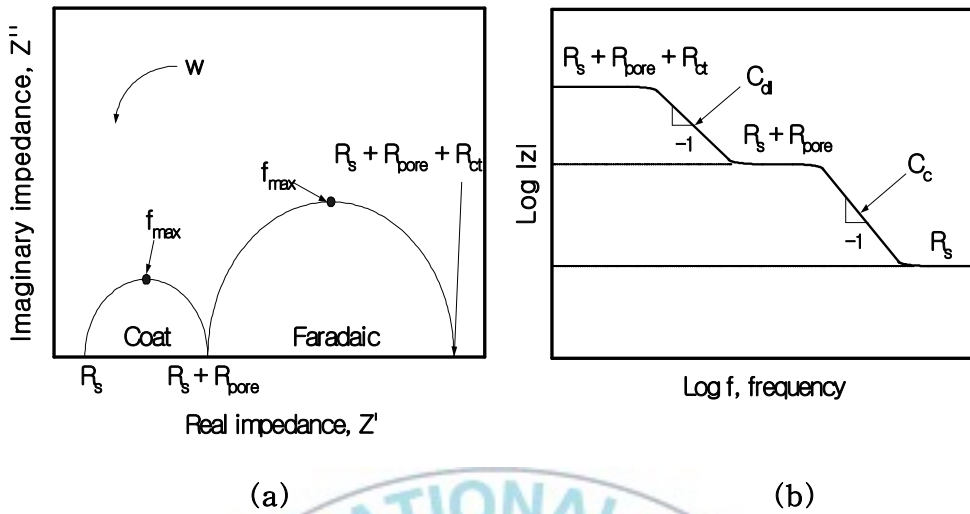
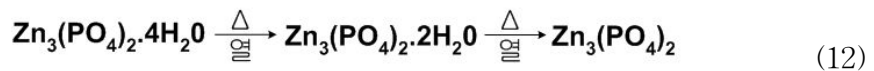


그림 6. (a) Nyquist format. (b) Bode magnitude format.

그림 7에서 보는 것처럼 실제 기공은 도막에서 낮은 가교밀도나 high pigment volume concentration (PVC)과 같은 영향으로 생성된 국부면적이다. 전착도장의 공정 중 소부 처리 시 탈수반응이 일어나고 일부는 2수 화물이 4수 화물로 복수(復水)하는 성질이 있다. 이때 결정의 체적팽창이 일어나서 도막의 밀착성을 떨어뜨리거나 가교가 덜된 부분에서 결함이 발생되고 내식성이 떨어지는 원인을 제공한다.



위 탈수과정에서 제 2탈수는 고온(200℃ 이상)에서 일어나기 때문에 자동차 도장과정 중에서는 일어나지 않는다.

유기코팅 자체는 물, 산소, 이온, 기타 화학원소들에 대해 반투과성의 특

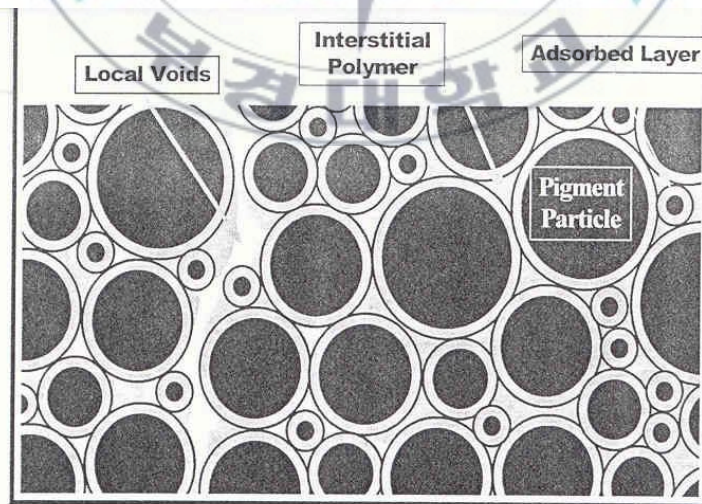
성을 갖기 때문에 코팅 내 결함을 통해 물의 침투는 일어나게 되고 불균일하게 분포된다. 안료와 기타 첨가제의 계면에서 국부적인 전위구배가 발생하기 때문에 물 침투양상 및 정도의 차이가 발생하게 된다.

코팅결함을 통한 이온들의 침투는 물보다 느리기 때문에 기공저항 (R_{pore}) 은 짧은 시간 안에 정확히 측정될 수 없다. 따라서 R_{pore} 자체만으로 박리면적을 독립적으로 계산할 수 없기 때문에 반드시 캐패시턴스 값과 조합해서 결정해야 한다.[11]

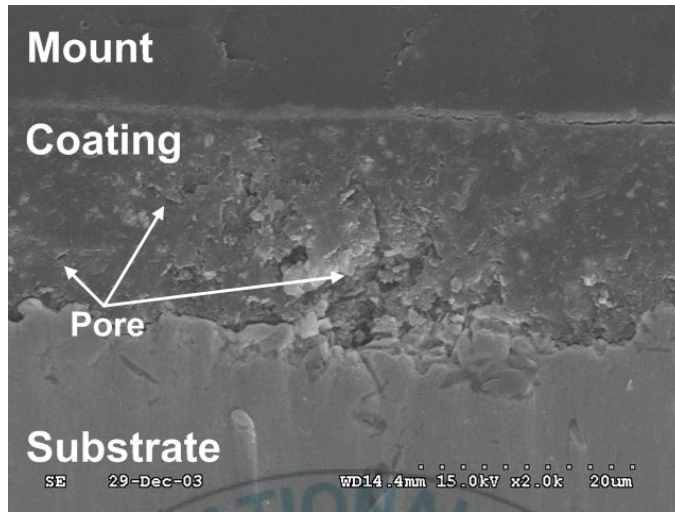
코팅의 캐패시턴스 값(C_c)은 박리면적과 직접적인 연관성이 없으며 수용액중의 총 노출면적(A), 코팅두께(d) 및 코팅의 유전상수(ϵ)에 의존한다. 따라서

$$C_C = \left(\frac{\epsilon \epsilon_o}{d} \right) A = C_c^o A \quad (13)$$

이 성립한다.



(a)



(b)

그림 7. (a), (b) 유기코팅 내에서 발생하는 결함.

식 (13)을 바탕으로 Bellucci와 Niodemo등은 물의 흡습성을 측정하였다. 일반적으로 물의 유전상수 값은 코팅의 유전상수에 비해 대략 20배 정도 크기 때문에 코팅 캐패시턴스(C_c)는 물의 흡수정도에 따라 그 값이 상당히 민감하게 된다. 초기시간 $t=0$ 에서 코팅의 캐패시턴스를 $C_c(0)$ 라 하고 임의의 시간 t 에서의 코팅의 캐패시턴스를 $C_c(t)$ 라 하면 물의 흡수도는 다음과 같은 식 (14)로 나타낼 수 있다.

$$V = \frac{\log \{C_c(t)/C_c(0)\}}{\log(80)} \quad (14)$$

이 식이 성립하기 위한 가정으로 균일한 물의 분포(분산), 물과 고분자 사이의 상호화학적 반응이 없어야 하며 swelling 반응도 없어야 한다.[12]

그러나, 위 식 (14)는 침지 초기에 물의 흡수가 제한적이므로 적용하는데 타당하지 않고 최소한 $C_c > C_o$ 관계가 성립해야 한다.

Mansfeld와 Haruyama 등은 물리적인 측정값들로부터 코팅열화에 따라 모재로부터 박리된 면적은 다음과 같은 상관관계가 있음을 밝혔다.[13-19] 즉,

$$A_d = \frac{R_{pore}^o}{R_{pore}} \quad (15)$$

$$A_d = \frac{R_{ct}^o}{R_{ct}} \quad (16)$$

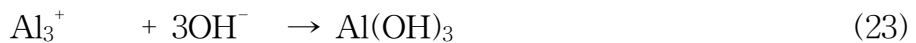
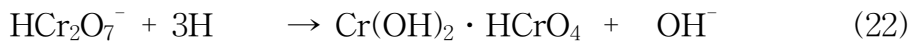
$$A_d = \frac{C_{dl}}{C_{dl}^o} \quad (17)$$

여기서 R_{pore}^o , R_{ct}^o 그리고 C_{dl}^o 등은 코팅의 열화에 따라 변하지 않는 초기 특성 값을 나타낸다. R_{pore}^o 와 R_{ct}^o 는 비저항(ρ)과 코팅두께(d)의 곱인 초기 코팅의 저항 값이고 C_{dl}^o 은 모재의 캐패시턴스이다. 방정식 (15), (16), (17)으로부터 코팅열화에 따른 박리면적을 측정할 수 있다. 일반적으로 박리면적을 구할 때 식 (15)를 사용하나 용액이 코팅의 결함을 통해 모재나 전처리층까지 침투되어 박리면적이 부식면적보다 클 경우 식 (16)을 이용하는 경우도 있다.

2.6 알루미늄 강판의 표면처리[20]

가. 크로메이트 (chromate) 처리

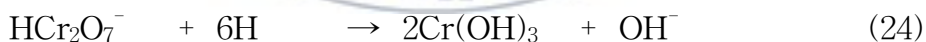
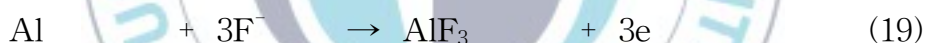
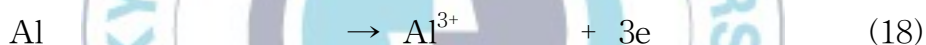
크로메이트 처리는 알루미늄 합금의 하지 처리로서 많은 실적을 가지고 있다. 처리액의 종류에 따라 크롬산 크로메이트나 인산 크로메이트등으로 분류된다. 크롬산 크로메이트 처리액은 크롬산 또는 중크롬산 염을 주성분으로 하고 에칭제로서 불산을 첨가한 비촉진형과 여기에 촉진제로서 페리시안염 등이 첨가된 촉진형 크로메이트로 구별된다. 크로메이트 피막은 다음 반응식으로 표시된 대로 알루미늄의 용해에 수반하는 크롬 화합물의 6가에서 3가로 환원반응에 따라 생성된다.



이 결과 비촉진형 크로메이트로는 $\text{Cr}(\text{OH})_2 \cdot \text{HCrO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 분자식으로 표시되는 크로메이트 피막이 형성되며 페리시안염을 촉진제로 하는 크롬산 크로메이트에는 페리시안화 크롬산을 함유한 $\text{CrFe}(\text{CN})_6 \cdot$

$6\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 가 생성한다고 생각되고 있다. 또 J. A. Treverton 등은 축진형 크롬산 크로메이트 피막에 관하여 XPS로 해석을 행하여 표면층에는 페리시안화 크롬이 흡착하고 그 밑에 주성분으로 수화 산화크롬 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(x=1\sim2)$ 층이, 다음으로 최하층에는 알루미늄의 산화물이나 불화물이 존재한다고 추정되고 있다.

한편 인산염 크로메이트 처리는 크롬산 또는 중크롬산염과 인산을 주성분으로 하고 에칭제로서 불산을 함유한 처리액이 사용되고 있다. 인산크로메이트 피막의 생성과정은 크롬화합물이 6가에서 3가로 환원될 때까지는 크롬산 크로메이트 처리와 같은 것이지만, 3가의 크롬화합물은 용액중의 인산과 반응해서 난용성의 인산 크롬으로서 석출한다. 인산 크로메이트의 반응식을 아래에 나타내었다.

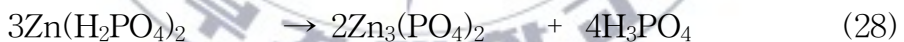


인산크로메이트 피막은 인산크롬(CrPO_4)이 주성분으로 인산 알루미늄이나 산화 알루미늄도 존재한다는 것이 확인되고 있다. 크로메이트 피막의

생성은 위에 서술한 것 같이 알루미늄 합금 원소의 용해를 따르므로 처리액 중에 합금성분이 축적되어 피막형성반응을 저해한다. 알루미늄 축적량의 증가와 더불어 피막 부착량은 감소하여 안정한 크로메이트 피막량을 얻기 때문에 처리액의 관리가 중요하다는 것을 알수 있다.

인산 크로메이트 처리에서도, 처리액 중에 함유되는 알루미늄이나 아연, 마그네슘, 구리 등의 금속 이온이 크로메이트 피막의 형성이나 밀착성에 악영향을 주는 것이 보고가 되고 있다.

나. 인산아연 (zinc phosphate) 처리



인산염 아연처리는 과거부터 강판이나 표면처리 강판의 도장 전처리로 널리 사용되어 왔지만 알루미늄 합금의 경우에는 용출된 알루미늄 이온이 인산염 아연피막 형성 반응을 저해하였다. 그러나 차체 판넬재로서 알루미늄합금을 사용할 때는 처리공정의 간략화의 관점(표 4)에서 볼 때 철계 소재와 같이 인산아연 처리하는 것이 바람직하여 불화물이온의 첨가 등 처리액의 개선이 검토되고 있다. 인산아연 처리액은 인산, 제일인산아연, 불화물 및 산화 촉진제를 함유하고 내식성이나 밀착성을 향상시키기

위해 니켈, 망간 등의 금속염이 첨가되고 있다. 알루미늄 합금위에 형성되는 인산 아연피막은 호페이트 $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ 주체의 피막으로 생성된다.

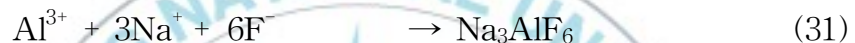
알루미늄 합금의 인산아연 처리에는 불화물 이온의 관리가 중요하게 된다. 종래의 인산아연 처리액 (불화물이온 : 약 500ppm)에서는 강관에 비해서 석출 상태가 드문드문하고 결정도 조대화되고 있다. 이것은 알루미늄합금의 반응성이 낮은 것에 기인하며 반응을 촉진시키기 위해서는 처리액중의 불화물 이온농도를 높일 필요가 있다. 또 처리액 중에 용해된 알루미늄이온의 제거에 대하여도 불화물이온의 첨가가 효과 있다. 인산 아연피막은 식 (28)에 따라 형성되지만 처리액중의 알루미늄이온농도가 상승하면 인산알루미늄($AlPO_4$)이 우선적으로 석출하여 인산 아연피막의 형성이 저해된다.

표 4. 알루미늄 표면처리 공정.

공정	내용	특징
A	$\begin{array}{l} \text{<알루미늄> 크로메이트처리} \cdot \text{양이온 ED} \\ \text{<강판> 인산아연 처리} \cdot \text{양이온 ED} \cdot \text{조립} \rightarrow \end{array}$	- 크로메이트처리 라인, 전착도장라인 설계 필요 - 조립 라인 변경이 필요
B	$\begin{array}{l} \text{<알루미늄> 크로메이트처리} \\ \downarrow \\ \text{<강판> 인산아연 처리} \cdot \text{조립} \cdot \text{양이온 ED} \rightarrow \end{array}$	- 크로메이트처리라인 신설, 조립라인 변경 필요 - 조립 핸들링에 의해 크로메이트 피막의 오염
C	$\begin{array}{l} \text{<알루미늄> 크로메이트처리} \\ \downarrow \\ \text{<강판> 조립} \cdot \text{인산아연처리} \cdot \text{양이온 ED} \rightarrow \end{array}$	- 크로메이트처리라인의 신설이 필요 - 조립 핸들링에 의해 크로메이트 피막의 오염
D	$\begin{array}{l} \text{<알루미늄>} \\ \downarrow \\ \text{<강판> 조립} \cdot \text{인산아연 처리} \cdot \text{양이온 ED} \rightarrow \end{array}$	- 현행라인 설비 변경 없음 - 설비적으로 도장시 갈바닉 부식 대비 필요 - 통전조건의 검토필요



알루미늄 이온의 증가에 함께 피막 부착량은 감소하고 강재에 있어서도 결정이 조대화하는 등 악영향이 확인되고 있다. 불화물이온의 첨가에 따라 처리액 중의 알루미늄 이온은 불용성의 엘파소라이트 (K_2NaAlF_6), 크라이오라이트(Na_3AlF_6)로 침전되고 계 외로 제거가 가능하다.



따라서 알루미늄 합금에 치밀한 인산아연 피막을 형성시키기 위해서는 불화물 이온등의 정량적인 보급이 필요하다. 사카우치는 알루미늄합금재와 강재를 1:3의 면적비율로 연속적으로 처리한 때의 인산염 처리액 조성 변화를 조사하여 불화물 이온 등의 보급에 따라 처리액중의 알루미늄 이온은 20ppm이하로 억제하고 처리액의 중요 성분으로 아연이나 니켈, 불소 등의 각 이온 농도에도 영향을 받지 않는다고 보고하고 있다.

다. 알루미트 (alumite) 처리

알루미늄 합금의 중요한 표면처리 기술로서 알루미트 처리가 있다. 알루미트 피막은 내식성, 내마모성, 내열성, 전기 절연성 등 수많은 특성을 가지므로 건재분야를 중심으로 폭넓게 사용되고 있다. 알루미트 처리액은 유산, 질산, 크롬산, 붕산이나 그 혼합액에서 만드는 산성용액과 인산나트륨 수용액 등의 알칼리성 용액으로 크게 구별된다. 또 알루미

트 피막에는 다량의 다공질형 피막과 경계형 피막이 있고 처리액 종류에 따라 구조가 변화한다. 알루마이트 피막은 알루미늄 합금을 용액 중에서 양극 전해로 얻어지고 알루미늄의 무정형산화물로 구성된다. 다공질형 알루미늄 피막의 구조는 다수의 미세공을 가지는 다공층과 치밀하고 매우 얇은 활성층(경계층)에서 만들어지고 구멍의 크기나 결정크기, 활성층의 두께는 처리액의 종류나 전해조건에 따라 결정된다. 내마모용으로서 사용되는 경질 알루미늄 처리법에는 황산용액에서 저온전해법이나 질산이나 개미산등의 유기산을 사용하는 방법이 있고 비커스 경도 450이상의 경질 피막이 얻어진다. 급전 방법도 직류, 교류, 교직 중첩 등 많은 방법이 개발되었으며 일반적으로는 직류가 주류를 이루고 있지만 직류처리가 곤란한 알루미늄 합금의 알루마이트 처리에는 교직 중첩법등이 채용되고 있다. 또 황산법에는 고전류밀도, 고전압처리로 되므로 처리액의 냉각이나 교반 등도 중요하다.

3. 실험 방법

3.1 Test 시험편의 제작

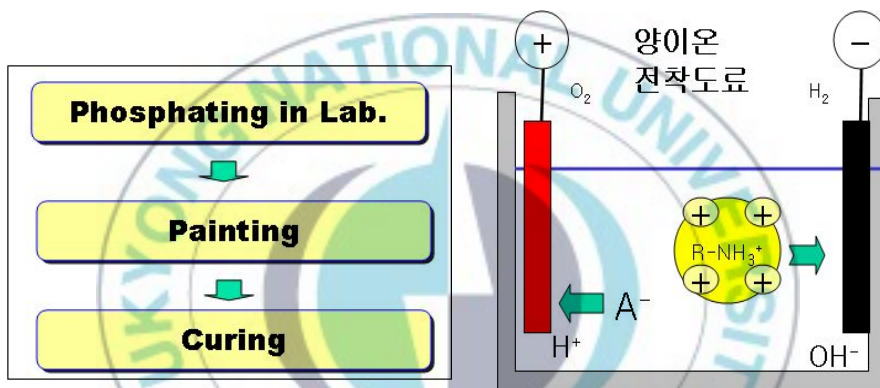
본 시험에 사용된 도장전 전처리하는 자동차 도장라인에서 실시하는 것과 동일하게 알칼리 탈지(3분)-수세(30초)-표면조정(1분)-인산아연처리(2분)-수세(30초)의 순서로 진행하였다. 모든 강판에 적용되는 알칼리 탈지와 표면조정, 수세는 동일하지만, 인산아연처리제는 Al 제거용으로 사용되는 촉진제의 유리 불소이온 함량을 20ppm과 170ppm으로 농도를 조절한 2가지 종류를 사용하였다.

도료는 현재 자동차 도장 라인의 하도도료에 적용되고 있는 우레탄 변성 에폭시형 양이온 대전형 전착도료이다. 각 도막의 두께는 $20 \pm 2\mu\text{m}$ 으로 하였으며, 도막두께는 도막두께 측정기(LE-200, Germany)를 사용하였다. 이때 사용한 강판은 자동차 차체에 사용하고 있는 0.08 cm 두께의 냉연 강판과 알루미늄 강판이다. 인산염 피막내 불소이온의 농도별로 인산아연처리를 행하여 시험편을 준비하였다. 제조된 시험편의 사양은 표 5와 그림 8에 나타내었다.

전착도장의 조건은 극비(+/-)를 1/6로 고정시키고, 교반기로 교반하면서 각 도막두께를 얻을 수 있는 규정 전압으로 전착을 하였다. 도장을 행한 후 자동차 도장라인의 외관 건조 조건인 170℃에서 20분 동안 도막을 경화시켰다. 시험편은 7 cm×15 cm의 크기로 준비하였다.

표 5. 시험에 사용된 시험편들의 조건.

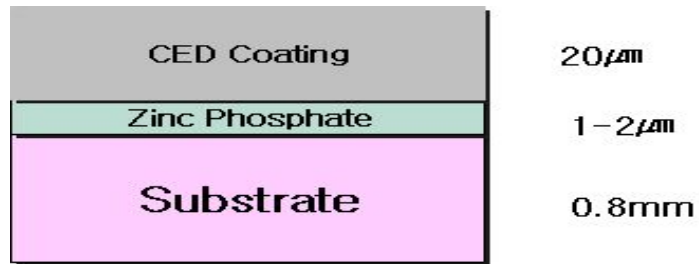
No.	1	2	3	4	5	6
피막내 불소함량 (ppm)	30	170	30	170	30	170
강판	Al	Al	CR	CR	GA	GA



(a) 시험편 제조의 과정 및 전착도장방법

욕도료 특성	NV(%)	20
	ASH(%)	22
	MEQ	27
도장 조건	Temp.(℃)	28-29
	+/-	1/6

(b) 도장시의 전착욕조내 도료조건



(c) 시험편 구성의 모식도

그림 8. 시험편 제조의 조건.



3.2 도막 찰상 시험에 의한 내식성 평가 방법

시편은 1000시간 동안 염수분무시험법(ASTM B 117)으로 행하였고, 복합부식시험(표 2의 닛산자동차 자체의 복합부식 시험방법 Mode 1)은 그림 9, 10에 나타난 조건에 따라 400시간 동안 수행하였다.

일정시간 간격으로 시편을 꺼낸 후, X자 찰상면을 중심으로 부식된 정도를 분석하였다. X자 찰상 깊이는 시판용 칼로 금속 소지에 도달하도록 하였다. 시험편 1매를 찰상할 때마다 새로운 Cutter날로 교환한다. 이때, 찰상깊이는 10 cm가 되게 하였다.

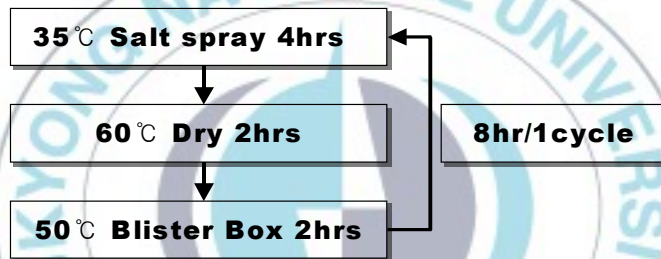


그림 9. 복합부식 시험 조건.



그림 10. 복합부식 시험기.

3.3 전기화학적 시험에 의한 내식성 평가 방법

전기화학적 분석으로는 전기화학적 임피던스 시험(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)을 행하였다. 임피던스 측정(그림 11, 12)은 SI 1296 Dielectric Interface에 연결된 Solatron의 SI Impedance/Gain Phase Analyzer를 이용하여 실시하였다. 이 측정 장비의 경우 내부에 매우 정밀한 기준 측정기를 통한 교류신호와 관찰하고자 하는 셀을 통한 교류신호와의 차이를 분리하여 위상차 및 임피던스를 계산하는 방식을 사용하고 있다. 이러한 측정방법으로 100 Ω 이상의 고저항체의 임피던스를 계산해 낼 수 있어 도료, 접착제, 콘크리트 등의 임피던스 측정에 사용되고 있다. 임피던스 시험은 상온에서 3.5% NaCl용액에 노출시켜 30일 동안 행하였다. EIS 측정간 주파수 범위는 10 kHz와 10 mHz사이에서 행하였고, 진폭 20 mV의 사인 곡선의 전압을 가하며, DC 전위는 개방회로 전위(open-circuit potential, OCP)로 설정하였고 용액내 노출면적은 7cm²로 하였다. 일정한 시간 간격으로 측정한 임피던스는 소프트웨어 Zsimpwin을 이용해서 전기화학적 인자들을 구하였다.



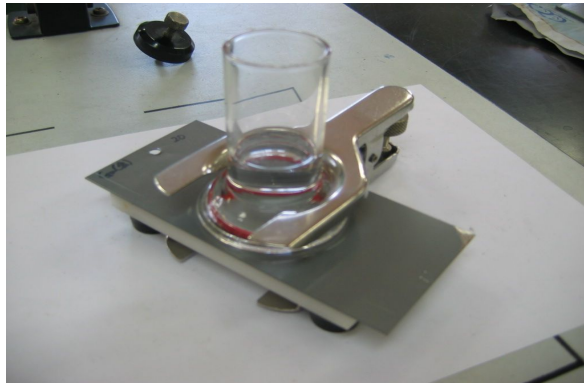


그림 11. 전기화학적 부식시험

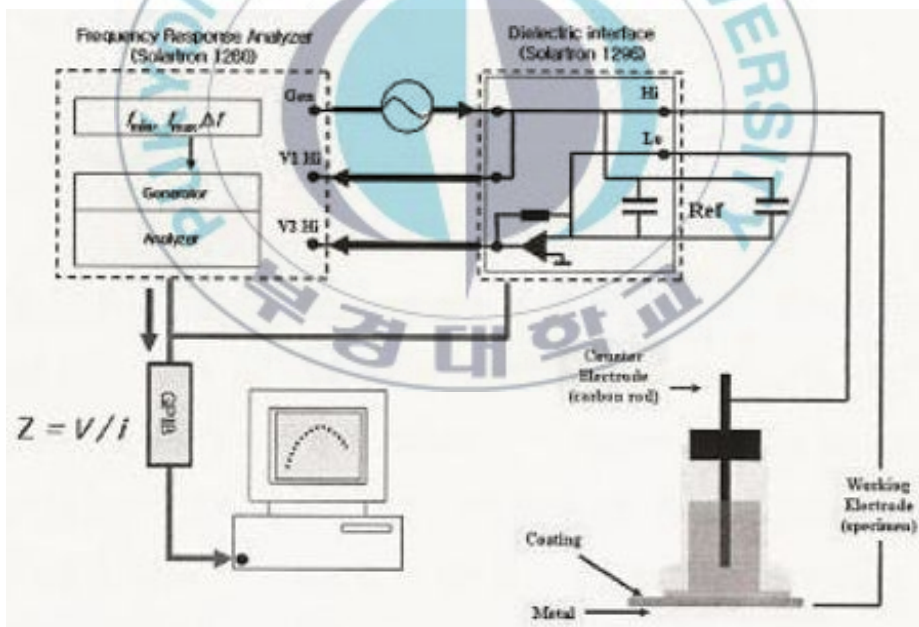


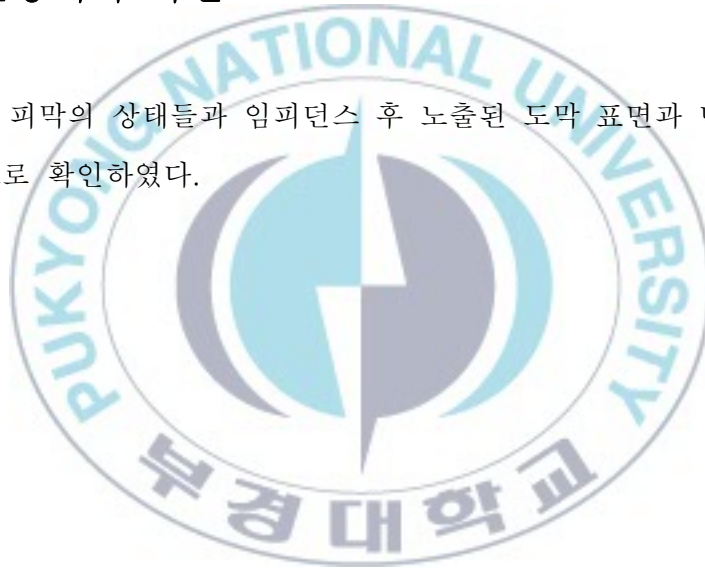
그림 12. 전극 시스템을 이용한 임피던스 측정 개략도.

3.4 도막물성 비교시험

준비된 시험편을 ASTM D2247의 시험방법으로 내습성시험, 자동차도막의 시험에서 내수밀착성을 확인하는 방법으로 내온수성시험을 40℃에서 1000시간, 도막의 충격에 의한 신장성을 확인하기 위해 10℃ 조건에서 신장성(에릭센)과 Dupont식 내충격성을 실시하였다.

3.5 표면상태의 확인

도장 전 피막의 상태들과 임피던스 후 노출된 도막 표면과 단면의 상태를 SEM으로 확인하였다.



4. 실험 결과 및 고찰

4.1 F⁻농도에 따른 인산피막 입자의 표면상태

유리 알루미늄의 제거를 위해 화성피막제에 첨가제로 투입되는 불소이온의 농도에 따른 각 시험편 위에 형성된 인산염 피막의 상태를 그림 13에 나타내었다. 표 6에는 인산아연 피막처리제의 처리조건을 나타내었다. 알루미늄용 첨가제를 사용하지 않은 피막제에서 처리된 알루미늄 판은 피막성장이 국부적으로만 발생된다. 그러나 같은 처리제로 처리된 CR강판에서는 전 영역에서 피막성장이 균일하게 나타나고 있다. 이는 CR소재에서는 알루미늄용 첨가제의 농도가 크게 영향을 주지 않는다는 것을 보여준다. 또한, CR 강판에서 입자의 크기는 2~4 μm 이지만, 알루미늄 강판에서는 2~6 μm 으로 입자가 거칠고 크게 된다. 그러나 인산염 입자의 크기는 불소이온 농도에 따른 영향보다 강판의 종에 따른 영향에 더 받는 모습을 보여준다. 이는 불소이온의 농도는 입자의 균일한 성장에는 영향을 주지만, 입자크기에 주는 영향은 작음을 보여준다.

표 6. 시험제작에 사용된 화성피막제의 조건.

	F ⁻ 함량	
	30ppm	170ppm
전산도	20	23.8
유리산도	0.6	0.9
촉진도	2.8	3.7
적용시험편	1, 3, 5	2, 4, 6

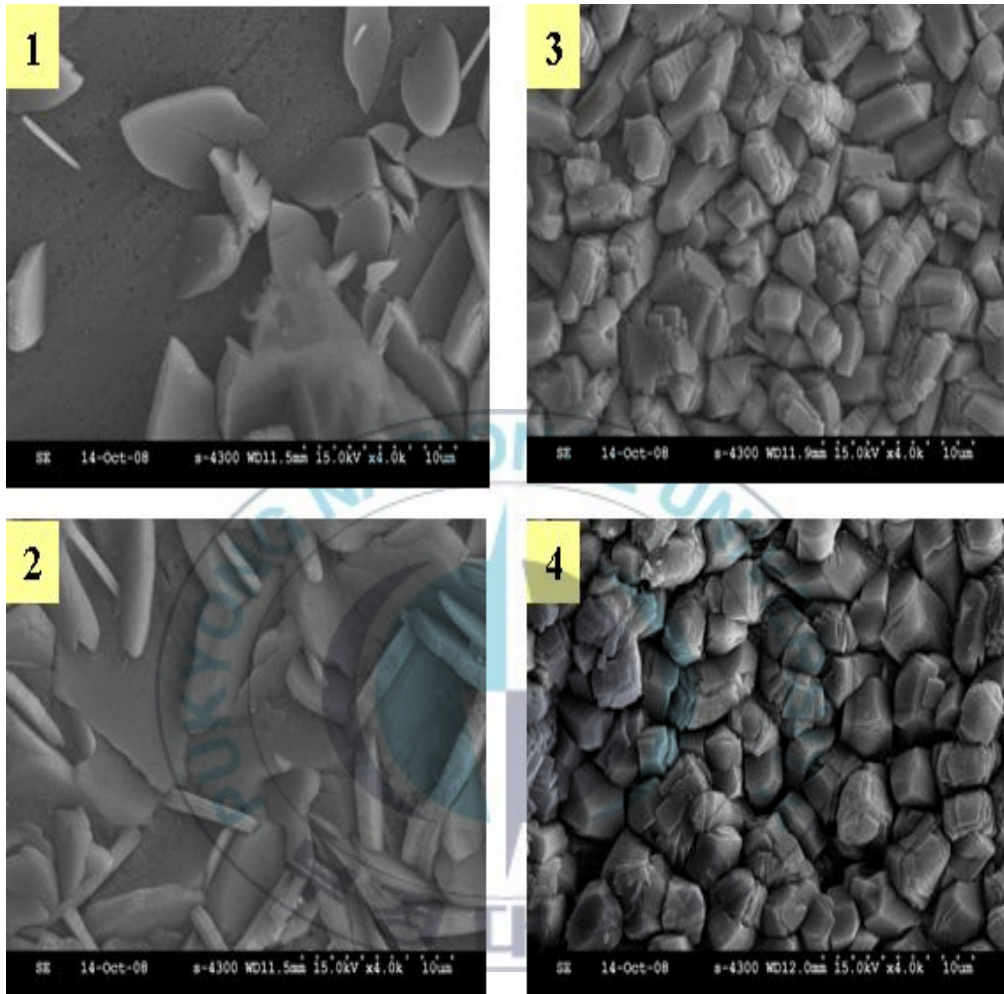


그림 13. F⁻농도에 따른 Al, CR 강판에서의 인산염 입자에 대한 SEM 이미지.

4.2 염수분무 시험에 따른 내식성 변화

염수분무 시험조건에 노출시킨 전착 primer들의 강판종류에 따른 표면의 부식된 상태를 그림 14에 나타내었다. 소지발청율(Rusting Degree, ASTM 610)은 모든 시험편에서 10으로 나타나고 있다. 특히, CR보다 알루미늄 시험편에서 특히 내식성이 좋은 것으로 나타나며, 60% 상대습도 이상에서 나타날 수 있는 사철부식(Filiform Corrosion)도 거의 관찰되지 않는다. 또한 찰상면으로부터 편측 박리폭은 자동차 규격에서 요구하는 2mm 이내로 나타나며, $Al \geq GA \gg CR$ 의 형태를 보인다. 그러나 염수분무시험의 결과로부터 불소이온농도에 따른 피막결정의 상태에 따른 전착도막간의 내식성을 명확히 평가하는 것은 매우 제한적이다.

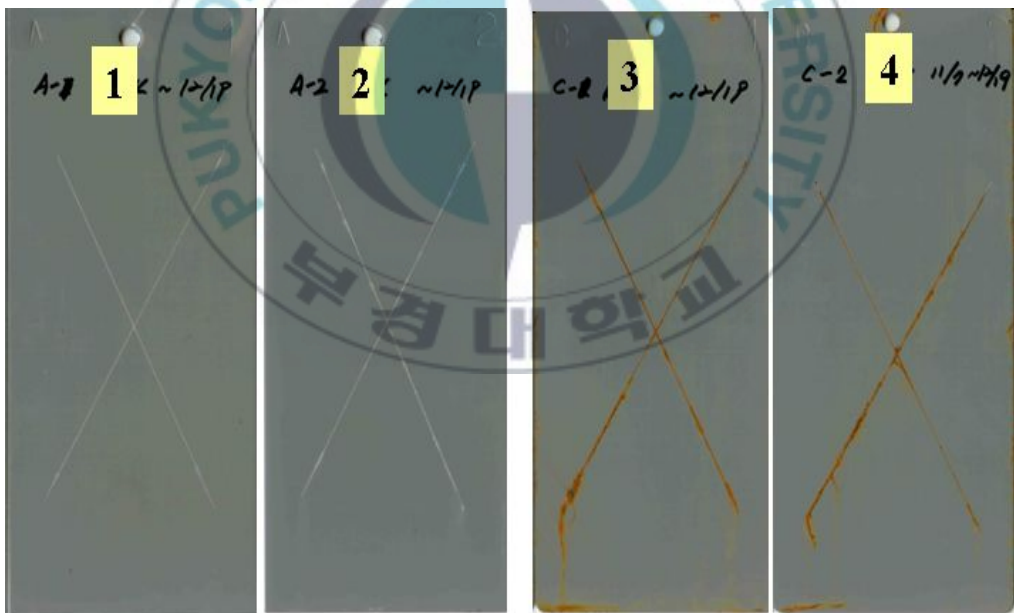


그림 14. 염수분무시험 1000시간후의 찰상부위 표면부식 형태 관찰.

4.3 복합 부식시험에 따른 내식성 변화

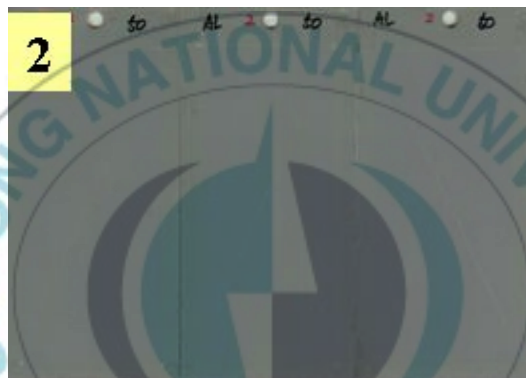
복합부식시험결과로부터 강판의 표면처리 유무에 따라 유기 방청도막의 내식성을 상대적 비교 평가하는 것은 가능하다. 염수분무시험보다는 복합 부식 시험결과가 도막의 내식특성을 판단하는데 보다 효과적이다.

복합부식시험은 염수분무시험과 비교하여 건조 조건이 포함되어 있고, 이 건조 조건에서 원활한 산소 공급이 이루어지며 발생하는 부식생성물로 인해 도막이 소재로부터 박리되는 정도가 크게 발생된다. 즉, 복합부식시험은 전착도막의 부식 기구를 모사하기에 적합하다.

그림 15는 그림 9에 설정된 복합부식시험 조건으로 각각 400시간 동안 시험 후 표면을 관찰한 것이다. 염수분무시험의 결과와 같이 복합부식시험에서도 소지발청율(Rusting Degree, ASTM 610)은 모든 시험편에서 10으로 나타나고 있다. 특히, CR보다 A1 시험편에서 특히 내식성이 좋은 것으로 나타나며, 60% 상대습도이상에서 나타날 수 있는 사청부식(Filiform Corrosion)도 거의 관찰되지 않는다. 또한, 찰상면으로부터 편층 박리폭은 자동차 규격에서 요구하는 2mm 이내로 나타나며, $A1 \geq GA \gg CR$ 의 형태를 보인다.

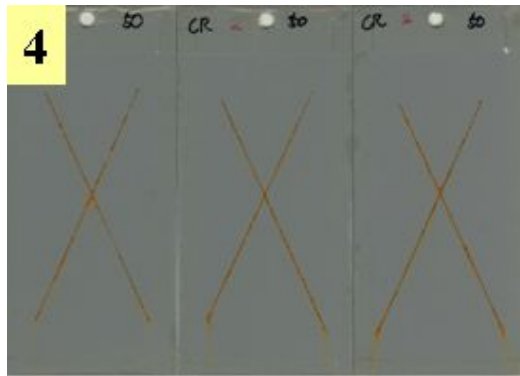
시료 1과 2에서의 결과는 일반적인 CR 전처리 상태에 따른 결과와 비교하여 다른 결과를 나타낸다.

CR 소재에서 화성피막이 불균일하게 형성되었을 때, 현저한 박리와 블리스터링이 나타나는데, 표면처리가 불균일하게 된 A1 시험편에서 그러한 현상이 나타나지 않는다. 이에 대한 원인으로는, A1 소재에 치밀한 $Al(OH)_3$ 가 형성되어 CR보다 우수한 내식특성을 나타내며, 도막과 소재 간의 밀착성도 향상시키는 것이 그 차이를 나타는 것으로 판단된다.



(a) Al





(b) CR



(c) GA

그림 15. 복합부식시험(400시간)후 찰상부위 표면부식 형태 관찰

4.4 전기화학적(교류 임피던스) 시험에 의한 내식성 변화

그림 16에 21일 동안 상온에서 노출시켜 얻은 전기화학적 임피던스 시험결과에 대해 Bode Plot으로 나타내었다. 4번 시료를 제외하고는 노출시간 경과에 따라 소폭 도막저항의 감소하는 현상을 나타내었다. 전체적으로 불소이온 농도에 큰 영향을 받고 있지 않는 것으로 나타났고, $10^9\Omega$ 이상의 도막저항을 나타내는 것은 높은 Barrier 효과가 있는 것으로 생각된다. 또한 21일 경과 후에도 약간의 저항감소만 나타났다. 이는 CCT 결과와 동일하다.

그림 16의 결과를 ZSimpwin 프로그램으로 도식한 결과, 도막의 정전용량(C_c)의 값이 거의 일정하게 나타나고 있다. 상온조건에서는 3.5% NaCl 수용액이 거의 흡수되지 않는 것을 알 수 있었다. Brasher and Kingsbury 식에 의한 값도 약 0.1~0.2로 낮은 값을 나타내었다. 전착도막과 같이 Barrier Effect가 큰 도막은 유리전이온도(T_g) 이하 10~20℃에서는 정전용량이 측정되지 않고, 상온에서 단시간내에 도막저항의 변화를 나타내는데 한계가 있다.

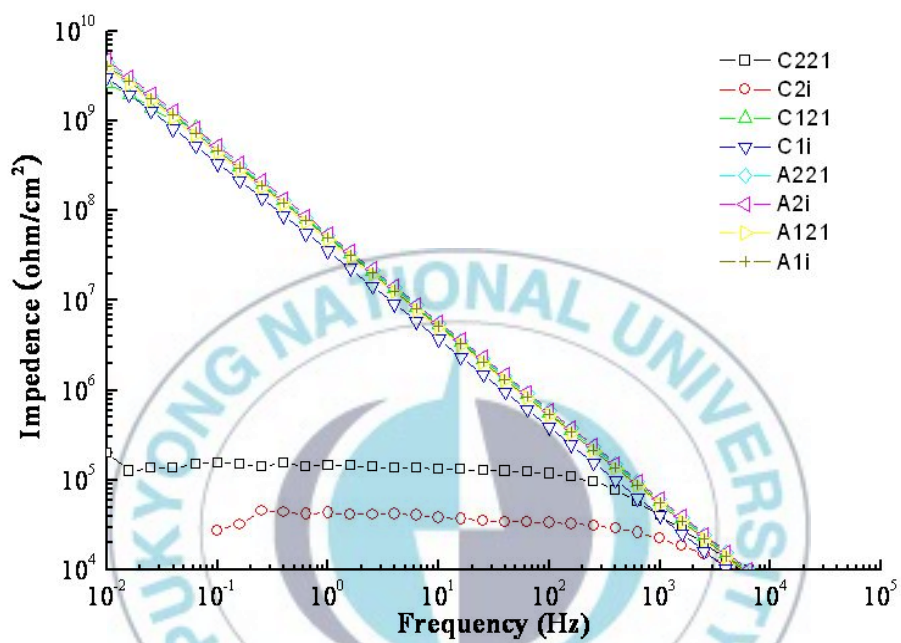


그림 16. 임피던스 시험결과

4.5 도막물성 비교시험

불소이온의 함량에 따라 전착도막에서 기계적 특성변화가 나타내는가를 검토하기 위하여 일반적인 자동차 도막 평가법을 이용하여 확인하였고, 그 결과는 그림 17과 표 7, 8에 나타내었다.

1차 부착은 상온에서 바둑판 박리시험으로 실시한 후 동일한 시편을 100℃ 비등수에 2시간 동안 침지하여 도막의 2차 부착성을 확인하였다. (그림 17) 결과의 그림에서 상부가 비등수에서 2시간 침지 후 확인한 결과이고, 하부가 상온에서 도막 부착성을 실시한 결과이다. 부착성 시험에서도 피막내의 불소이온 농도에 따라 도막의 부착성에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.



그림 17. 1,2차 도막 밀착성 결과.

40℃ 온수에서 1,000시간 동안 침지한 내온수성과 98%, 60℃에서 1,000시간 동안 실시한 내습성 결과를 표 7에 나타내었다. 결과에서 불소이온

의 농도는 강판 종류에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다.

표 7. 내온수성, 내습성 시험결과

	F 농도	Al	CR	GA	비고
Rusting Degree	30ppm	10	10	10	ASTM 714
	170ppm	10	10	10	
Adhesion Degree	30ppm	5B	5B	5B	ASTM 3359
	170ppm	5B	5B	5B	

도막의 충격성과 신장성 특성(표 8)은 천천히 신장되는 도막에서는 Al 강판이 우수하나, 급격한 신율이 요구되는 충격조건에서는 CR 강판에서 보다 더 우수한 것으로 나타난다. 또한, 신장성은 입자가 적게 형성되는 조건에서 더 양호한 것으로 나타나는데, 이는 전처리 입자의 영향에 의한 것으로 판단된다.

표 8. 내충격, 신장성(Erischen) 시험결과.

	F 농도	Al	CR	비고
Impact	30ppm	3	4	
	170ppm	3	4	
Erichen	30ppm	35	25	
	170ppm	30	25	

Impact: Excellent:5, Good:4, Medium:3, Poor:2, Bad:1

5. 결 론

피막제에 불소이온 함량이 30ppm에서는 알루미늄 강판 위에서 인산염 입자가 소량밖에 형성되지 않으나, 170ppm에서는 충분한 인산염 입자가 형성된다. 이는 불소이온 농도가 알루미늄 강판에서는 인산염 입자형성에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 반면에 CR강판에서는 불소이온 농도에 관계없이 인산염 입자는 균일하게 형성되었으며, 이는 CR강판에서는 불소이온 농도가 인산염 입자 형성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 또한 불소이온 농도는 입자의 크기에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

인산염 피막제의 불소이온 농도에 따른 내식성은 CCT와 SST 조건에서는 각 강판 종류가 불소함량에 따른 영향성을 확인되지 않았다. 단, 강판의 종류에 의한 내식성은 $Al > GA \gg CR$ 로 나타났다. 일반적인 CR강판에서 전처리 입자가 거의 형성되지 않았을 때, 급격한 내식성과 부착성 저하를 나타내었으나, 알루미늄에서는 그 효과가 작았다. 이는 알루미늄 소재에 형성되는 $Al(OH)_3$ 피막의 영향으로 판단되었다. 이 결과로부터 알루미늄 피도물 비율이 적을 때는 별도의 불소 첨가제를 첨가하지 않아도 전처리 Line의 운영이 가능함을 알 수 있었다.

Reference

- [1] 김규영, 박정열, J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 20(1), (1991)
- [2] R. Babonian: Corrosion tests and standards(2nd)/ASTM Int. PA, (2005), p.673-686.
- [3] C. H. Hare: Paint film degradation/SSPC, PA, (2001), p.205-284.
- [4] 佐藤登, 自動車の腐食, 防食技術と車体外観品質の向上策, p.2-82, 應用技術出版, 日本 (1993)
- [5] A. Amirudine, D. Thierry, Prog. Org. Coat. 28 (1996) 59.
- [6] Robert Baboian, Automotive Corrosion and Protection, #8-1, NACE, TX,(1991).
- [7] D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, (1992), p.49-59.
- [8] J.H. Park, G.D. Lee, H. Ooshige, A. Nishikata, T. Tsuru, Corro. Sci. 45 (2003) 1881.
- [9] S. Ishiwata, 國內外発表に見る塗装技術動向 (第三回 電着 技術動向) 38(3) (2003) 105.
- [10] W. Funke, Corrosion Control by Organic Coatings, p. 97-102, NACE, (1980).
- [11] C.G. Oliveria, M.G.S. Ferreira, Corro. Sci. 45 (2003) 123.
- [12] F. Deflorian, V.B. Miskovic-Stankovic, P.L. Bonora, L. Fedrizzi, Corrosion 50 (1994) 438.
- [13] H.P. Hack, J.R. Scully, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 33.
- [14] F. Deflorian, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, Corrosion 50 (1994) 113.
- [15] R. Hirayama, S. Haruyama, Corrosion 47 (1991) 952.

- [16] F. Mansfeld, C.H. Tsai, Corrosion 47 (1991) 958.
- [17] J.N. Murray, H.P. Hack, Corrosion 48 (1992) 671.
- [18] C.H. Tsai, F. Mansfeld, Corrosion 49 (1993) 726.
- [19] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, p. 53-59, McGraw-Hill, Singapore (1986).
- [20] 佐藤登, 自動車用材料の表面解釋と設計 p.45-81, 山海堂, 日本 (1996)

