

인산염처리성에 미치는 소재 제조조건 영향

김 형 준

포항제철(주) 기술연구소 표면처리연구팀

Effect of Manufacturing Conditions of Substrate on Phosphatability

H. J. Kim

Surface Treatment Research Team, Technical Research Laboratories, POSCO
 Koedong-dong, Nam-ku, Pohang 790-785

Abstract

The purpose of this study is to investigate the effect of the specific alloying elements in steel such as Cr, Ni and Cu, and surface roughness of substrate with two different FCS temperature zones in the CAL process on the phosphatability of the cold-rolled sheet used for the drum in order to improve the zinc phosphating property. Phosphatability is dependent of the surface oxide and roughness on the substrate and can be indirectly improved by increasing surface roughness of the steel sheet. Basically, in order to obtain the good phosphatability, the low concentration of the retained elements such as Cr, Ni and Cu among the steel alloy elements should be required. Phosphatability of substrate with high concentration of the retained elements and surface roughness, however, can be effectively improved instead of low FSC temperature.

1. 서 론

통상 드럼용 소재로 사용되고 있는 냉연강판은 내식성 및 도장밀착성을 부여하기 위해 인산염처리를 실시하며 후처리로 도장을 실시한다. 드럼용으로 처리되는 인산염처리의 종류는 인산철 및 인산아연등이 있다. 인산염처리시 발생하는 품질문제점을 살펴보면, 인산철을 소재에 처리할 경우에는 종종 소재 표면에 색상얼룩이 발생하는데 이에 관한 연구는 본학회지에 게재하여 고찰한바 있다¹⁾.

한편, 인산아연을 소재에 처리하면 국부적으로 인산염처리가 안되는 경우가 있다. 즉 인산아연처리시 불균일한 인산염처리성이 발생되어 표면얼룩 및 인산염피막의 미형성으로 인해 소재의 표면에 녹발생의 원인이 된다. 따라서, 균일한 인산염처리성을 확보하기 위해서는 소재인 냉연강판과 인산아연용액간의 균일한 반응성이 요구된다.

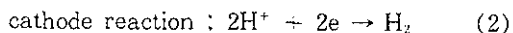
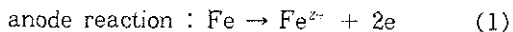
균일한 인산아연반응을 확보하기 위해 조절압력으로 표면산화막을 파괴하여 균일한 인산염처리성을 확보할 수 있지만 이는 신뢰성 있는 방법이 아

니므로, 본 연구에서는 보다 확실하게 인산염처리성을 확보하기 위해 냉연강판의 강 성분중 잔류원소에 대해서 집중적으로 고찰하고자 한다. 먼저, 인산염피막 형성에 미치는 영향을 고려하면 소재 표면특성변화 즉, 표면산화피막이며 이는 강 성분중 잔류원소의 종류 및 농도, 냉연강판 소둔 공정중 final cooling section(FCS)온도 및 표면조도에 의해 표면특성이 변하며 이 특성에 따라 인산아연 반응의 차이로 인해 인산염처리성이 상이하게 발생된다.

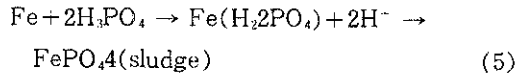
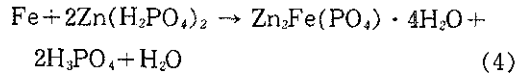
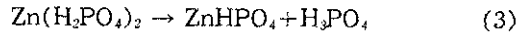
따라서, 본 연구에서는 균일한 인산염처리성을 확보할 수 있는 냉연강판을 제조하기 위해 강 성분, 표면조도 및 FCS온도가 인산염처리성에 미치는 영향을 고찰하였으며 전기화학적 기법으로 소재의 표면산화막을 분석하여 인산염처리성을 판단하였다.

2. 이론적 배경

인산아연피막은 반응초기에 화성처리액으로부터 강판표면의 음극부위에 석출된 후 결정화와 성장을 통하여 수많은 결정으로 이루어진다. 결정석출 초기에는 결정성장이 불충분하기 때문에 3축방향으로의 성장속도에 차이가 없어 원형으로 되지만 결정이 성장함에 따라 3축방향의 결정성장속도의 명확한 차이가 생겨 장방형 박판상의 결정으로 되고 강판표면에 불규칙한 방향 및 경사를 갖고 성장함으로써 인산아연피막이 된다. 피막결정은 인산아연피막처리조건에 따라 3축방향의 결정성장속도가 달라 결정피막을 관찰하면 대단히 복잡한 형상을 나타내며 인산아연피막의 품질을 결정한다. 인산아연피막의 양극 및 음극반응은 다음과 같다.



이때의 피막석출반응은 아래와 같다.



여기서, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 이 냉연강판에 형성되는 phosphosphyllite의 인산염 결정구조가 된다. 인산염피막의 용도는 자동차 도장하지, 냉연강판의 내식성 및 도장성 향상, 칼라도장강판의 도장하지등이며 각 용도별로 요구특성이 상이하다. 이들 피막의 성능은 인산아연용액의 조성 및 인산아연처리 조건 뿐만 아니라 소재의 표면특성, 표면조정등 인산아연처리의 전·후처리도 인산아연결정의 핵생성 및 성장에 영향을 미치게 되어 인산아연결정의 피막품질에 큰 영향을 미친다.

인산염처리성에 미치는 영향을 소재측면에서 고찰하면, 소재의 표면특성에 따라 그 품질이 결정이 되며 표면산화막 형성에 미치는 인자는 강 성분, 소둔과정 및 조질압연후 대기 방치과정이다. 통상 강판의 첨가원소로는 Ti, P, Nb, Si, Mn, Cr, Ni 및 Cu등이 있으며 Si경우는 표면조정시 Ti의 흡착을 방해함으로써 조대한 인산염결정을 초래하며 Mn은 표면반응성을 향상시켜 인산염형성에 유리하다고 알려져 있다²⁾. 그러나, 강중에 첨가원소로 많이 사용되고 있는 Ti는 인산염처리성을 열화시킨다는 보고가 있으나 이때의 Ti영향이 나타나는 영역이 고농도의 Ti를 첨가한 경우이며 실제의 강조성과는 차이가 있다³⁾. 한편, 소둔로에서 형성된 산화피막은 조질압연시 료표면과 강판간의 가공변형을 받는 과정에 그 일부가 제거되어 인산염처리성을 향상시킨다. 그러나 조질압연후 소재를 사용할 때까지 소재 보관 상태가 불량하면 대기와 접촉한 소재에 인산염처리성에 나쁜 영향을 주는 표면산화막이 재형성되므로 각별

한 주의가 필요하며 이를 방지하기 위해 소재에 적절한 도유를 실시하여 인산염처리성에 영향을 주지 않도록 하여야 한다.

3. 실험방법

본 연구에서 사용한 소재는 Table 1에 나타난 것과 같이 포항제철(주) 냉연공장에서 생산되는 냉연강판으로 소재종의 잔류성분, FCS온도 및 표면조도를 변화시켰으며 이들 소재에 대해서 강판의 표면특성 조사 및 인산염처리를 실시하였다.

냉연강판의 표면산화막 정도를 측정하기 위해 전기화학적 기법을 사용하였으며 이에 대한 내용은 분학회지에 게재하였다¹⁾. 한편, 소재의 표면에 존재하는 농화원소를 분석하기 위해 Auger Electron Spectroscopy (AES, Perkin Elmer사 PHI 600) 및 Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)를 사용하여 표면특성을 분석하였다.

현장에서 채취한 시편의 표면조도를 측정하기 위해 3차원 조도계 (Rodenstock사 Model RN 600)을 사용하여 냉연강판의 표면거칠기를 조사하였다.

상기 소재를 대상으로 인산염처리를 실시하였고 이때 사용된 인산염 처리용액은 일본페인트사에서 제조한 용액이며 각 처리 조건은 Table 2에 기재

Table 1. Substrate conditions used in this study

No.	Cu+Ni+Cr (PPM)	FCS temperature (°C)	Surface Roughness (Ra, target)
1	300	107	<0.8
2	200	107	>1.2
3	300	136	<0.8
4	200	137	>1.2
5	800	109	<0.8
6	1000	108	>1.2
7	800	135	<0.8
8	1000	135	>1.2

-FCS : final cooling section

Table 2. Procedures and conditions of the phosphating treatment

	conditions		
	concentration	temperature(°C)	time(sec)
pre-degreasing	20g/l	50	70
degreasing		50	70
rinsing	-	Tr	15
surface conditioning	1g/l	Tr	15
phosphating	TA : 13 FA : 0.8 accelerator : 1~3	55	90
rinsing	-	Tr	15
drying			

하였다. 소재표면에 형성된 인산염 피막의 결정을 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM)분석 및 피막부착량 측정을 실시하였으며 표면색상측정 및 육안관찰로 인산염처리된 정도를 판정하여 각 소재에 대한 인산염처리성의 등급을 평가하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1 인산염처리성 불량원인분석

Table 3은 소재별 인산염처리의 피막부착량을 분석한 결과이며 인산염처리성이 양호한 CK소재의 인산염 피막 부착량이 2.4 g/m^2 인 반면에, 인산염처리성이 불량한 시편인 CP1 및 CP2의 피막부착량은 1.0 g/m^2 미만으로 인산염결정이 형성되지 않았으며 이는 SEM분석에서도 확인할 수가 있다(Photo 1). 먼저 인산염처리성이 양호한 CK소재의 경우를 살펴보면, 침상의 인산염결정 조직

Table 3. Coating weights of the phosphated films

	coating weight(g/m ²)
CK	2.4
CP1	<1.0
CP2	<1.0

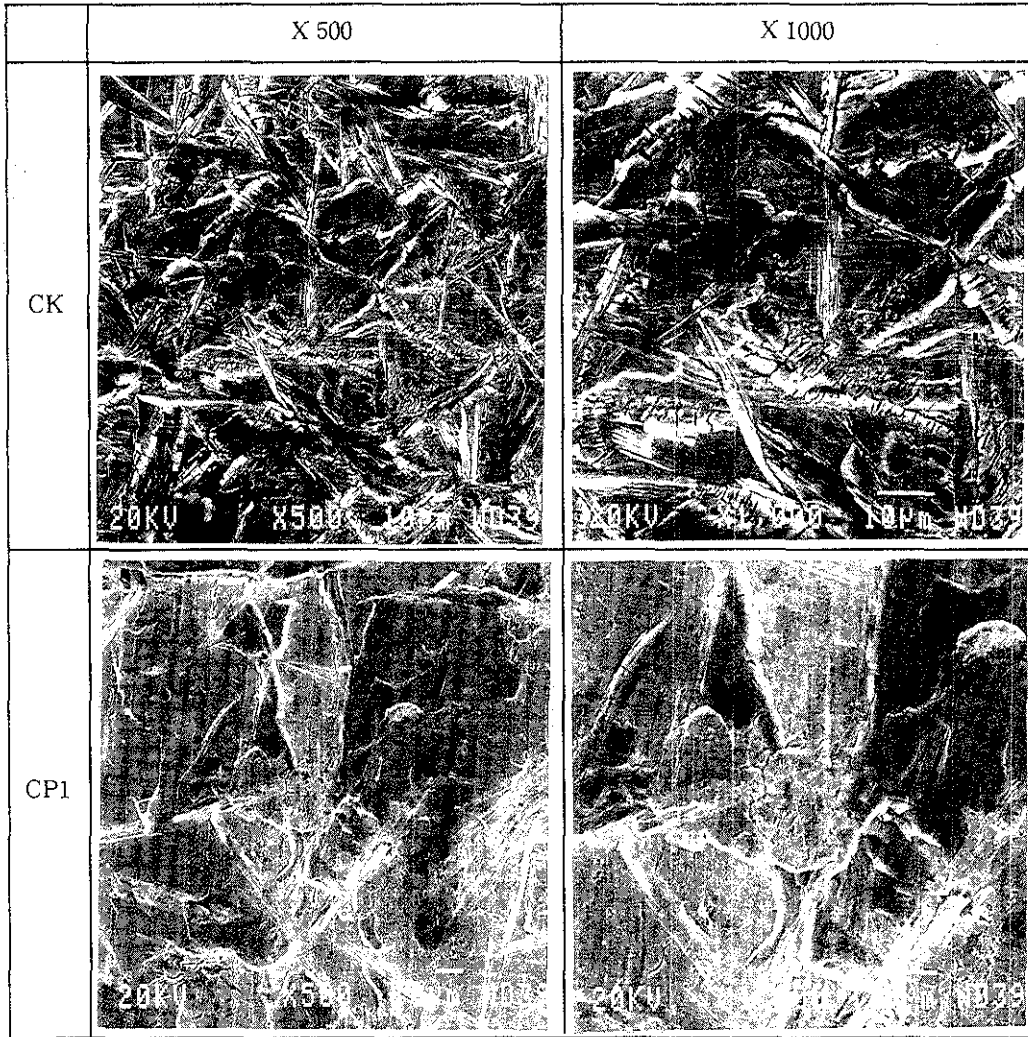


Photo. 1. SEM micrographs of the phosphated sheets with the good and bad phosphatability

을 보이고 전 표면에 걸쳐서 양호한 피막이 형성됨을 알 수 있다. 그러나, 인산염처리성이 불량한 CP1소재의 경우 인산염 결정이 극히 일부 생성이 되었으나 생성된 해도 성장하지 못하여서 강판 표면 전체에 인산염 피막이 형성되지 못하였음을 알 수 있다. 각 소재에 대해 동일한 인산염처리조건에서 상이한 인산염처리성의 원인을 분석하기 위해 인산염처리의 하지 소재인 냉연강판의 표면특성을

분석하였으며 그 결과를 Table 4에 기재하였다.

먼저, 각 소재에 대해 표면거칠 정도를 살펴보면, 인산염처리성이 양호한 CK소재가 인산염처리성이 불량한 소재인 CP1 및 CP2보다 Ra, Rz, Rmax인 표면거칠기가 높음을 알 수 있다. 이는 지난 번에 인산철에서도 고질한 바와 같이 인산철처리성이 양호한 소재에서 표면거칠기가 높은 결과와 동일하다¹⁾.

Table 4. Surface characteristics of substrates for analysis of phosphatability

substrate	Surface roughness(top/bot, unit : μm)			Surface carbon(mg/m^2)				r value (sec)
	Ra	Rmax	Rz	before degreasing	after degreasing			
				average	average			
CK	1.03/1.04	6.46/6.65	5.21/5.27	89/120/98	102	12/10/12	11	460
CP1	0.83/0.91	5.83/5.88	4.61/4.88	50/104/131	95	10/9/17	12	1163
CP2	0.79/0.72	5.19/5.40	4.27/4.16	72/118/121	104	10/12/15	12	1315

통상 인산염처리성에 영향을 미치는 인자중에 하나가 인산염처리의 전처리인 탈지상태이므로 동일한 탈지조건에서 각 소재의 탈지정도를 평가하기 위해서 탈지전.후의 표면탄소를 분석하였다. Table 4에서 알 수 있듯이 조사된 냉연강판의 표면탄소의 평균측정값은 유사하나 인산염처리성이 불량한 소재의 탈지성 경향이 다소 불량하지만 인산염처리성에 영향을 줄 정도는 아니다.

표면산화막이 인산철처리에서도 인산염처리성에 큰 영향을 주는 것과 같이 인산아연처리성에 영향을 주는 큰 인자인 표면산화막정도를 측정하기 위해 τ 값에 대해서도 분석하였다. 각 소재에 대해서 값을 측정한 결과를 살펴보면 CK소재의 460초보다 CP1 및 CP2소재의 τ 값이 2~3배 더 큰 값으로 측정되었으며 이는 CP1 및 CP2소재의 산화막 두께가 두껍고 균일한 인산염처리의 반응성을 저해할 수 있음을 의미한다.

상기의 결과를 종합하여 보면 인산철처리와 동일하게 인산아연처리의 경우에서도 표면거칠기가 높고 표면산화막 두께가 적으면 양호한 인산염처리성을 확보할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 조건의 표면특성을 확보하기 위해서는 일단 표면산화막이 두껍게 형성되어도 조절압연으로 표면산화막을 파괴하여 균일한 인산염처리성을 확보할 수 있지만 이는 일시적인 방법이다. 따라서, 본 연구에서는 보다 확실하게 균일한 인산염처리성을 확보하기 위해 냉연강판의 강종 산류원소등 냉연강판의 제조조건이 인산염처리성에 미치는 영향을 살펴보았다.

4.2 냉연강판의 제조조건별 인산염처리성

Table 1은 본 연구에서 사용된 냉연강판의 제조조건인 강종의 산류원소농도, FCS온도 및 표면조도를 나타내었으며 이를 대상으로 Table 2의 조건으로 인산염처리를 실시하여 인산염처리성을 상호 비교 분석하였다.

먼저, 제조조건별 냉연강판의 3차원 표면조도의 측정결과를 Fig. 1에 기재하였다. 이 결과를 살펴보면, 당초 계획한 바와 같이 표면거칠기를 확보할 수가 있었다.

한편, 냉연강판의 표면농화원소를 조사하기 위해 AES분석을 실시하였다. AES분석결과에 의하면, Cu, Cr, Ni등의 특정원소가 표면에서 검출되지는 않았다. 이는 강 성분중에서 전체 산류원소 성분농도가 0.1%이하이므로 AES분석으로는 검출하기 어려움에 기인한 것으로 판단된다. 따라서, 극미량을 분석할 수 있는 Secondary Ion Mass Spectroscopy(SIMS)로 상기 시편중 소재 No. 5

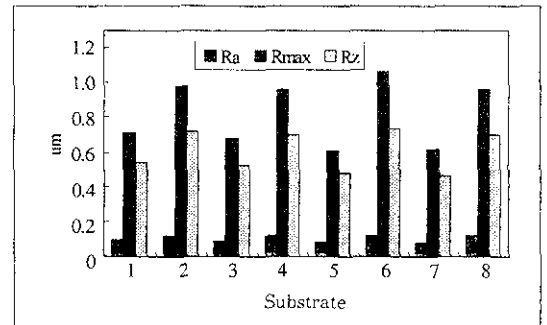


Fig. 1. Profiles of surface roughness of the various substrates for this study

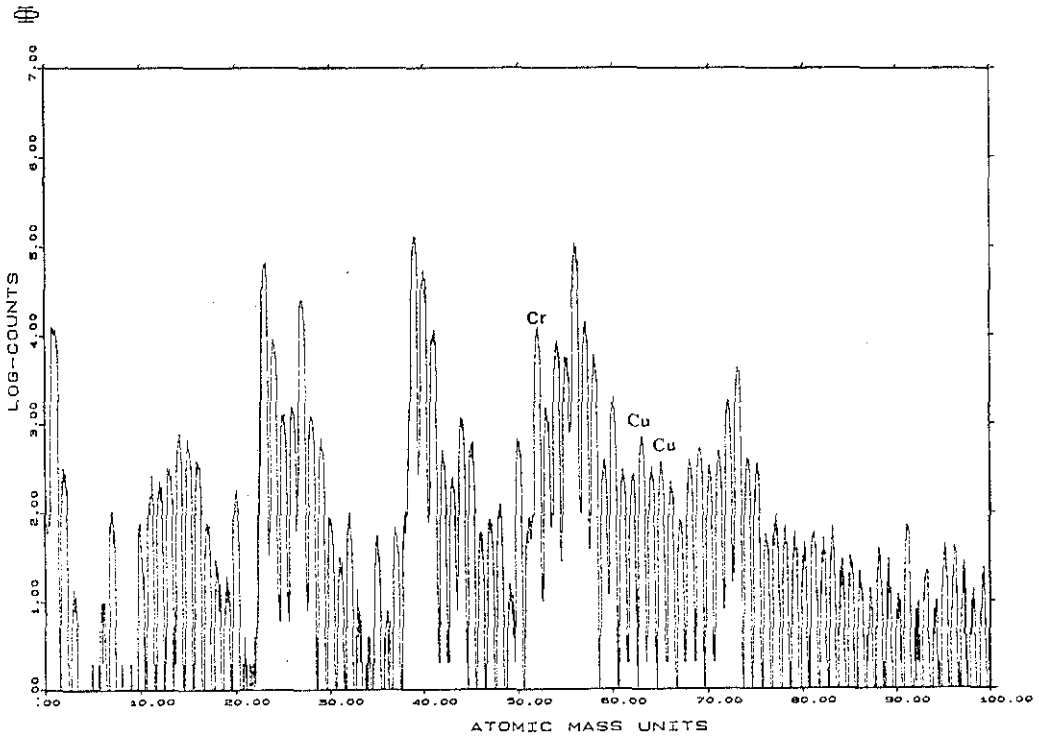


Fig. 2. Surface analysis of sample No. 5 by SIMS

를 분석하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 잔류원소가 높은 소재는 표면에 Cu, Cr 및 Ni등의 원소가 높게 잔존하고 있음을 알 수 있다. 이는 이들 잔류원소가 안정된 표면산화막 형성으로 인해 인산염용액과 소재와의 반응성을 저해시켜서 인산염처리성을 나쁘게 하는 요인이 된다.

인산염처리한 소재를 육안관찰하여 인산염처리성을 평가한 결과를 Fig. 3에 나타내었으며 각 시편의 표면색상 측정 결과도 Table 5에 나타내었다. 각 인산염처리된 시편은 표면색상 및 균일성을 기준으로 평점하였다. 즉, 인산염처리성이 양호한 시편은 균일한 회색을 보이는 반면에, 인산염처리성이 열화한 시편은 황색을 보이므로 황색도(b*)가 증가하고 백색도(L*)가 다소 떨어진다. 이들 결과에 의하면, 강중 잔류원소농도가 낮은

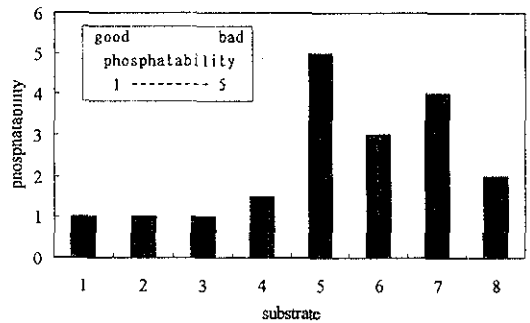


Fig. 3. Results of evaluation of phosphatability

시편(No. 1~4)에서 양호한 인산염처리성을 보이는 반면에, 강중 잔류원소농도가 높은 시편에서 인산염처리성이 열화됨을 알 수 있다. 특히, No. 5 및 7인 소재에서 표면색상측정 결과에 의해서도 알 수 있듯이, 인산염처리된 시편의 색상의 황색

Table 5. Surface appearance of the phosphated substrates

No.	surface color(top/bot)		
	L*	a*	b*
1	55/55	1.5/2.6	0.1/-0.2
2	57/57	1.9/2.4	0.1/0.7
3	55/56	2.9/2.7	-0.3/-0.6
4	57/57	1.6/1.1	0.5/1.1
5	49/50	3.7/0.5	6.9/7.7
6	55/57	3.0/1.8	5.4/0.6
7	47/51	0.2/0.0	9.4/3.0
8	57/57	2.2/2.1	0.4/0.2

도가 높음은 안정된 표면산화막으로 인해 인산염 피막형성반응 대신에 인산염처리용액에 의한 소재의 부식반응으로 표면산화가 발생되었으며 인산염 피막이 형성이 안되었음을 의미한다. 그러나, 강중 잔류원소가 높은 시편(No. 6 및 8)에서도 표면조도가 높으면 인산염처리성이 개선됨을 알 수 있다. 즉, 잔류원소가 높게 존재하는 시편의 표면에 거칠기를 많이 부여하면 안정하게 형성된 표면산화막이 파괴되어 인산염반응성을 향상시켜서 균일한 인산염피막을 얻을 수 있게 된다.

인산염처리된 시편의 피막부착량을 측정한 결과를 Table 6에 기재하였다. 이 결과에 의하면, 잔류원소성분이 낮은 소재에서 균일한 인산염피막 부착량을 확보하였으며 잔류원소성분이 높은 소재에서도 표면거칠기가 높은 소재인 No. 6 및 8에서도 양호한 피막부착량을 확보하였다. 이는 앞서 논한 육안으로 관찰한 결과와 동일함을 알 수 있다.

인산염용액에 따른 제조조건별 냉연강판에 처리된 인산염처리 시편의 SEM분석 결과를 Photo 2에 나타내었다. 양호하게 형성된 피막의 인산염결정립은 미세함을 알 수 있다. 또한, 육안관찰에서도 알 수 있듯이 인산염처리성이 불량한 시편(No. 5 및 7)은 SEM분석결과에서도 인산염결정의 생성 및 성장이 안되었음을 확인할 수 있으며, 표면

Table 6. Coating weights of the phosphated film

No.	(g/m ²)	
	center	edge
1	1.88	1.44
2	2.16	1.88
3	2.33	1.57
4	2.11	1.49
5	1.89	1.56
6	2.14	1.63
7	1.52	1.34
8	2.26	3.04

거칠기를 향상시킨 소재인 No. 6 및 8에서는 인산염결정이 양호하게 형성되어 인산염처리성이 개선됨을 알 수 있다.

한편, 인산염처리성에 대한 FCS온도 영향은 관계가 적은 것으로 보이며 이는 FCS온도의 영향보다 강중 잔류원소 및 표면거칠기의 영향이 더 크게 나타나서 영향이 없는 것처럼 보인다.

이와 같이 강중 잔류원소에 따라 인산염처리성이 달라지고 표면조도에 의해서 인산염처리성이 개선됨을 알 수 있다. 이는 강중 잔류원소의 농도가 높으면 이들 원소들이 강판 표면에 농화되어 안정된 표면산화막을 형성하여 인산염처리성에 열화된다. 그러나 소재에 표면거칠기를 강하게 부여하여 이들 표면에 형성된 산화막을 파괴시킴으로써 인산염처리성에 대한 강중 잔류원소 영향을 다소 줄이게 되어 인산염처리성을 개선할 수 있다.

5. 결 론

Drum 제조공정에서의 인산염처리성을 조사하기 위해 냉연강판의 강중 잔류원소 및 제조조건 영향을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 인산염처리시 인산염처리와 마찬가지로 표면거칠기가 높고 표면산화막 두께가 적으면 양호

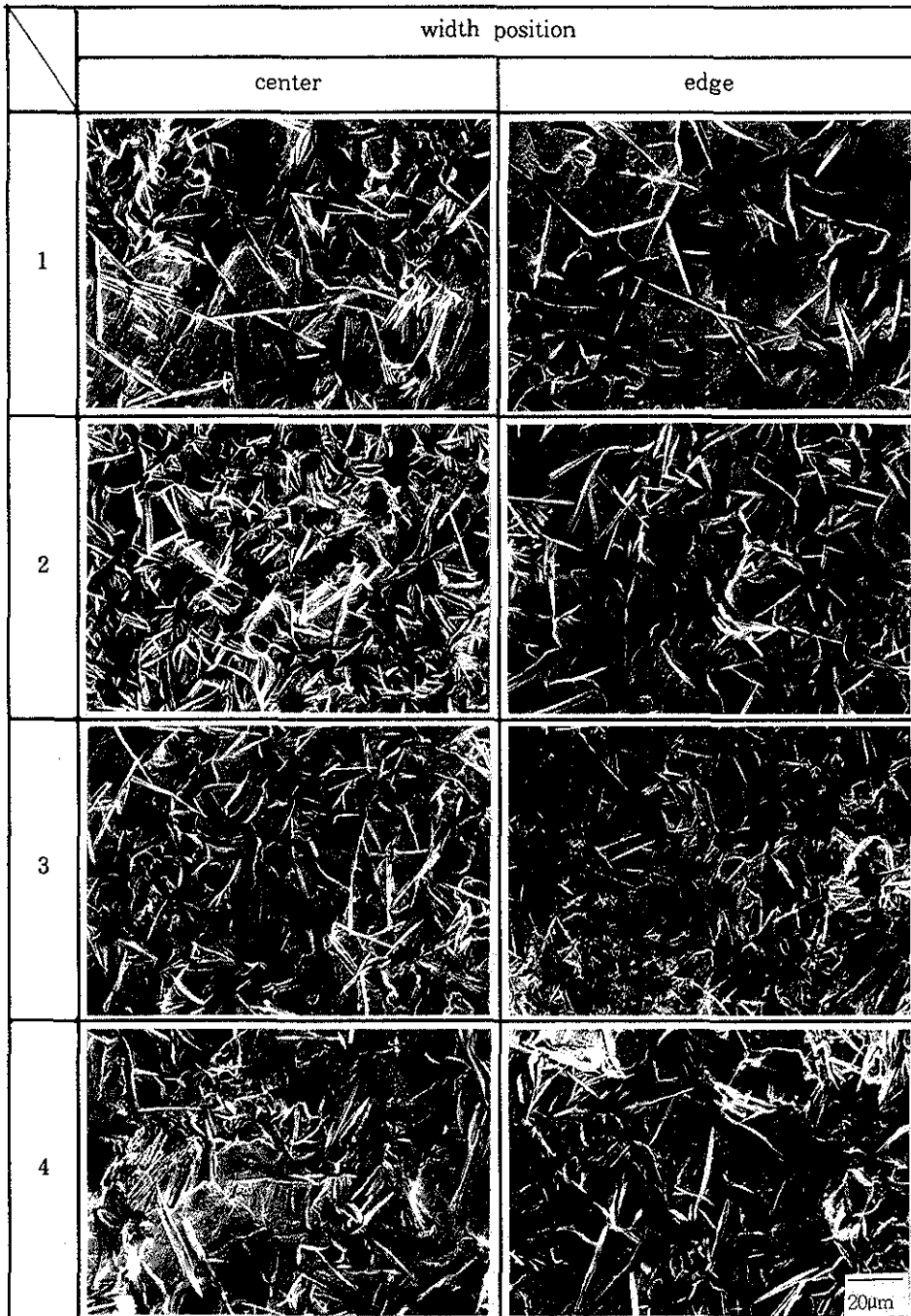


Photo. 2. SEM micrographs of the phosphated sheets with the different surface characteristics

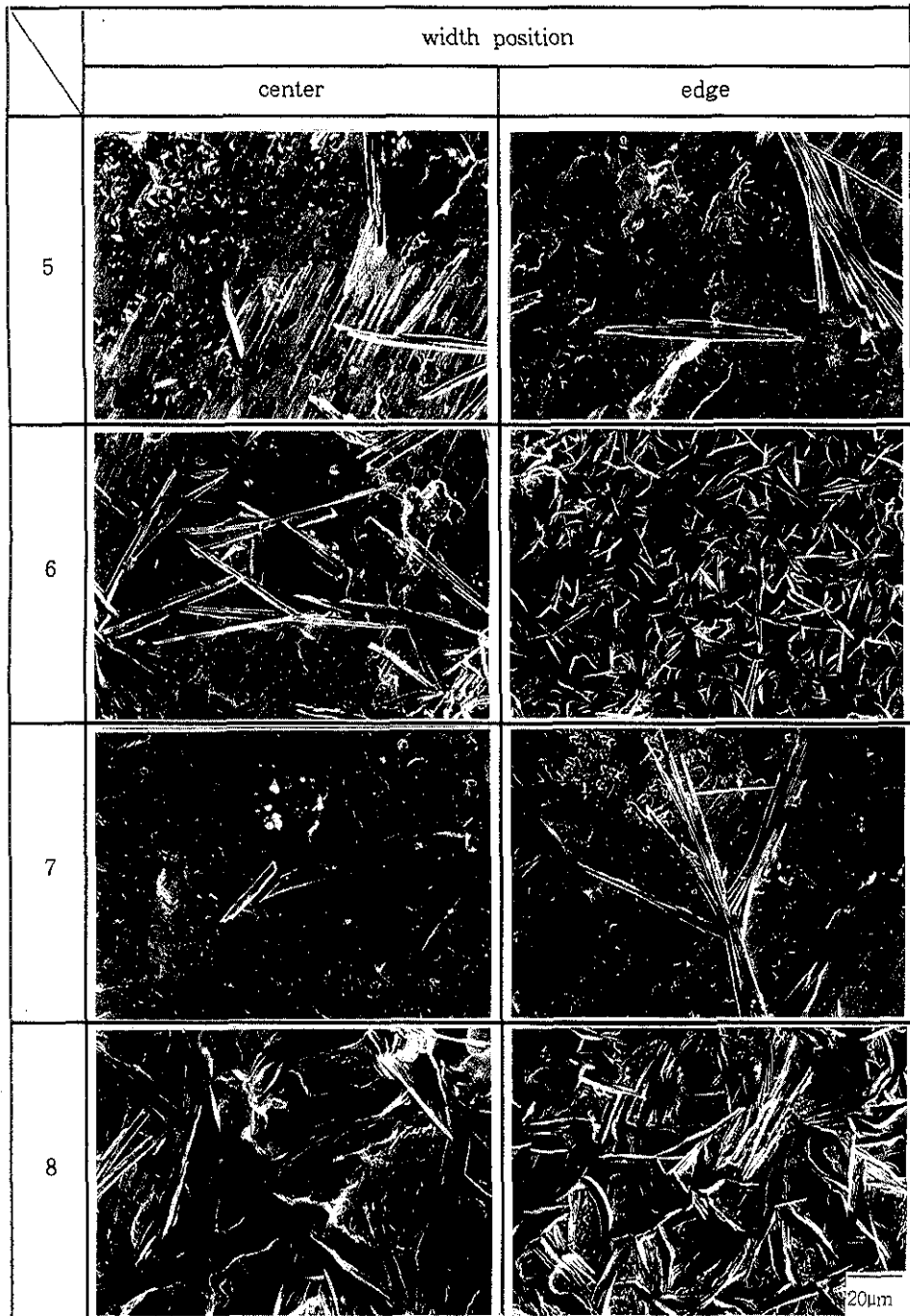


Photo. 2. SEM micrographs of the phosphated sheets with the different surface characteristics

한 인산염처리성을 확보할 수 있다. 이는 일시적인 방법이지만 조질압연을 부여함으로써 안정된 표면산화막을 파괴하여 인산염처리성을 개선할 수 있다.

2) 강성분중 잔류원소농도가 낮은 시편에서 양호한 인산염처리성을 보이는 반면에, 잔류원소농도가 높은 시편에서는 불량한 인산염처리성을 보이나, 잔류원소농도가 높은 시편에서도 표면거칠기가 높으면 인산염처리성이 개선 된다.

3) 인산염처리성에 대한 FCS온도 영향을 받더라도 강성분중 잔류원소 및 표면 거칠기의 영향보다는 매우작다.

참 고 문 헌

1. 김형준 : 한국표면공학회지, 29 (1996) 203
2. S. Maeda : 鐵と鋼 CAMP, 82(1982) S452
3. 古田彰彦, 鐵と鋼 CAMP, 84(1984) S1066