

金屬表面處理工程中的 磷酸鹽化成皮膜劑의 原理

金鍾建*

Principles of Phosphate Coatings

Chong Keun KIM

鐵鋼體表面의 磷酸鹽皮膜을 生成시키는 方法은 1906 年에 처음으로 Coslett 氏에 依해서 發明되었으며 1915 年頃부터 parker 氏가 發展을시켜 parkerizing 으로서 널리 使用하게 된 것이다.

1. 皮膜生成反應의 化學的說明

皮膜生成作業을 하기 前에 淸淨作業을 完了된 것을 基準으로 作業을 해야 할 것

參考的으로 皮膜生成 作業工程順을 記入하자면 다음과 같음

脫脂→水洗→除錆→水洗→化成皮膜→水洗→乾燥

이미 金屬表面을 淸淨히 處理한 鐵鋼處理體를 適當히 配合造成된 磷酸鹽水溶液으로 處理를 하면 其表面에 不溶解性인 金屬酸鹽의 皮膜이 形成된다. 電氣化學的 電壓系列인 “알카리” 金屬에서 부터 鐵까지의 金屬性의 可溶性인 磷酸鐵은 皮膜化成의 目的으로 使用할 수 있다. 但 Ba, Cr, Sr, cd 鹽等은 高價임으로 特殊한 境遇以外에는 使用하지 않는다.

磷酸칼슘과 磷酸마그네슘은 價格이 低廉하나 其水溶液에 解離度가 適當하지 못함으로 其水溶液鹽을 單獨으로 使用하지 않는다. 磷酸鐵도 良質에 皮膜이 生成하기는 困難하며 近來에는 大體的으로 磷酸亞鉛系의 生成皮膜劑를 使用하고 있는 實情이다. 그러나 近來에 와서 많은 磷酸鐵皮膜을 얻기 爲해 알카리金屬 또는 암모니움의 磷酸鹽을 使用하기도 한다.

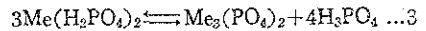
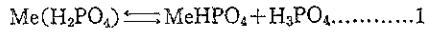
磷酸은 三鹽基酸임으로 3 種의 鹽을 만든다. 卽

- MH₂PO₄ 第一磷酸鹽 primary phosphate
- M₂HPO₄ 第二磷酸鹽 Secondary phosphate
- M₃PO₄ 第三磷酸鹽 Tertiary phosphate

第一磷酸鹽은 어떠한 金屬鹽도 水溶性인데 第二磷酸鹽과 第三磷酸鹽은 不溶性이다(알카리金屬 및 암모니움鹽은 除外) 磷酸鹽化成皮膜은 이와같은 性質을 利用한 것이다 보겠다.

第一磷酸鹽은 水溶性이지만 어떠한 濃度와 溫度에서는 下記된 式에 表示한 것과 같이 解離하는 性質이 있

다. 이 性質이 磷酸鹽皮膜生成反應에 生成過程인데 重要한 意義가 있다. 解離度는 金屬鹽種類에 따라 差異가 있으며 또 濃度와 溫度에도 關係가 있다. 適當한 解離度를 가진 것이 卽 化成皮膜反應에 利用하게 된 것이다



但 Me 은 Mn, Zn 外에 2 價의 金屬임

磷酸第二元素, 滿值 第一磷酸滿值 [Mn(H₂PO₄)₂]을 約 3%의 水溶液을 90~95°C 로 加熱하면 上記한 式과 같이 解離가 생겨 어떠한 點에서 平衡에 到達한다. 其結果 其溶液中의 若干에 遊離磷酸과 白色沈澱이 생긴다. 沈澱은 磷酸水素滿值(MnHPO₄) 및 磷酸滿值[Mn₃(PO₄)₂]이다. 이와같이 된 狀態의 溶液에 이더 淸淨(表面淸淨된)된 鐵鋼處理物體를 浸漬(dipping)하면 다음과 같은 反應이 생긴다. 2H₃PO₄+Fe→Fe(H₂PO₄)₂+H₂.....4

水素개스가 發生되면서 表面에 鐵은 溶液中에 溶解된다(一種의 腐蝕)

이와 같이 한 鐵面과 溶液과의 界面에 있어서의 液의 pH는 높아짐으로 其結果 (1)과 (2)式의 解離가 左側으로부터 右側으로 세로이 進行되어 第二 또는 第三의 磷酸鹽이 生成된다. 이것은 不溶性임으로 生成된 瞬間의 新鮮한 鐵面에 結晶으로 析出된다. 그리고 第二 第三 磷酸鹽의 全部가 鐵面에 析出되는데 아니며 一部는 器底(處理탱크)에 沈澱으로서 沈積된다.

處理液組成과 生成皮膜中の 成分

方法別	處理液中成分 g/l			生成皮膜成分 %			mal %	
	Mn	Fe	P ₂ O ₅	Mn	Fe	P ₂ O ₅	Mn	Fe
磷酸亞鉛法 (窒酸亞鉛合)	19.70	—	23.65	38.3	5.6	32.7	85.4	14.6
	19.10	1.05	24.70	39.5	4.4	32.4	88.6	11.4
	17.50	1.51	25.10	39.3	5.1	33.7	86.8	13.2
	16.60	17.2	25.40	39.9	4.6	33.0	88.0	12.0
	16.50	2.00	26.40	41.3	4.2	33.4	89.4	10.6

* 共榮特殊化學工業社 代表

磷酸鹽皮膜生成은 鐵의 腐蝕反應過程에서 되는 것이므로 이러한 境遇에는 여러가지의 電氣化學의 支配를 받는 경우가 많다. 實際로 使用되는 鐵鋼材質의 表面이 均一하지 못함으로 많은 局部電地가 存在한다. 陽極部에서는 Fe^{++} 이 되어 溶液中으로가며 陰極部에서는 水素가 發生한다. 磷酸鹽皮膜을 顯微鏡으로 觀察하면 微細한 結晶의 集積體임을 알게 된다. 따라서 液中에 遊離磷酸과 第一磷酸鹽과의 比가 가장 重要하다. 이 比는 磷酸亞鉛浴에서는 4~5가 適當하다. 遊離磷酸이 過剩되면 素地鐵鋼板이 腐蝕溶解가 甚해진다. 그리고 上式의 平衡은 左側으로 進行되며 皮膜生成이 困難해지며 遊離磷酸이 너무 적으면 第一磷酸鹽의 加水分解가 생겨서 沈澱이 많이되며 腐蝕作用이 弱해지면서 皮膜生成處理時間이 오래 걸리게 된다.

2. 促進方法

上述한 水溶液中의 促進劑(酸化劑)로서 貴金屬과 酸化劑를 投入해서 處理時間을 短縮시키는 方法도 있다. Cuion을 加入시키면 卑金屬과 置換되어 鐵鋼表面에 析出된다. 析出되는 Cu 結晶化에 核이 되기 容易함으로 皮膜의 生成이 빨라지며 處理時間이 短縮된다.

酸化劑로서 鹽素酸鹽 등의 酸化劑를 投入하면 腐蝕을 促進시켜 處理時間을 短縮시키는 境遇에 있다.

3. 化成皮膜處理法

上述한 바와같이 淸淨히 한 處理鋼體를 下記된 條件으로 處理하면 微粒의 緻密하고 堅固한 灰黑色의 磷酸鹽皮膜이 生成된다.

加工條件

1. 加工溫度……60~80°C
2. 加工時間……5~7 分間
3. 濃度……15~20 Point
4. 加工液建浴法

본테라이트(PARCO #70) 約 30g을 물 1l(1,000 cc)에 混合稀釋하여 所定溫度로 加熱한다 좀 具體的으로 記述하자면 假令處理槽의 容量이 1,000l(1噸)이라면 化成皮膜劑(Bonderite or PARCO #70) 約 25~30kg를 投入하고 中和劑 600~700g와 促進劑 500~600g를 投入한 然後 殘遺은 淸水로 充當시켜 液狀이 均一하도록 攪拌시켜 加工液의 濃度を 試驗하면 된다.

理想的인 處理液의 管理值

1. 全酸度 15~20 Point
2. 遊離酸度 1.5~2.5 Point
3. 酸比 9~10 以內
4. 促進濃度 1.0~2.0 Point

※但 皮膜生成希望에 따라 多少管理值의 差異는 있음

5. 加工液의 濃度(Point) 試驗法

加工液 10ml를 200cc Beaker에 담아서 指示藥(phenal) 2~3滴 滴加한 後에 滴定試藥 0.1N NaOH로 滴定해가면 最後로 白色이 핑크색으로 着色되며 이때에 2~3滴 過剩으로 滴加된 點을 終點으로 定한다. 이때에 消費된 滴定試藥(0.1N NaOH)의 ml數를 Point라 하며 加工液의 濃度의 目標가 된다.

遊離酸度도 同一하게 加工液 10ml를 採取해서 0.1N NaOH로 滴定하되 指示藥은 Methylorange를 使用한다. 微紅色이 오렌지색으로 되면 終點이 되며 이때에 消費된 0.1N NaOH 試藥에 ml數가 遊離酸度가 된다. 加工液의 濃度を 維持하자면 1日 3回次 全酸度を 測定한 必要가 있다. 物體를 處理해 감에 따라 Point가 低下되어 가므로 化成皮膜劑(PARCO BONDERITE)를 補充投入할 必要가 있음.

即 加工液 1l에 對해서 PARCO&BONDERITE 50cc의 比率로 投入하면 Point가 1Point가 上昇된다.

$$1.60 \times (\text{所定 Point} - \text{測定 Point}) \times V(l) = \text{補充量(kg)}$$

加工液의 濃度가 너무 強한 境遇에는 淸水로 稀釋할 수도 있으나 處理槽가 充滿되었을 때에는 中和劑로 調整할 수 있다.

6. 皮膜의 性質

色彩은 灰白色 或은 얇은 皮膜은 銀灰色이고 두께(厚)는 普通 4~5 μ 程度이며 結晶粒은 微細하며 緻密할 수록 皮膜의 防蝕性은 良好하다. 大體로 3% NaCl 溶液浸漬試驗으로 8時間을 견딜 程度인데 이러한 程度로 化成皮膜이 生成되었다면 皮膜은 잘된 편일 것이다.

또 磷酸鹽化成膜을 處理하는 方法으로는 ① 塗布式(常溫處理) ② 噴射式(spray type) ③ 浸漬式(dipping type) 등이 있으며 各 需要者形便에 따라서 上記 3方法中에서 選擇해서 處理하여야 한다. 施設과 狹少한 場所라면 塗布式이 便利한 것이며 탱크施設이 있는 工場에서는 浸漬式으로 處理하는게 完全할 것이며 各自動車보더 工場에서는 “원 부스”裝置된 循環式 Spray Type로 處理를 하고있는 實情이다.

PARCO #70은 두꺼우며 皮膜色彩가 灰黑色이며 Bonderite #70은 皮膜이 얇으며 皮膜의 色彩가 灰白色으로 生成된다. 塗布式으로 處理하면 灰白銀色皮膜이 되며 水洗을 하지 않는 特徵이 있다. 磷酸鹽化成皮膜의 用途는 主로 塗裝下地用 冷間加工鋼板의 潤滑助劑 機械部分品의 耐磨耗用으로 널리 利用된다.