

<技術解說>

磷酸鹽 皮膜劑의 工程概念

金 鍾 建*

1. 磷酸鹽皮膜發達の沿革

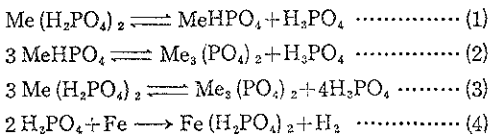
磷酸鹽皮膜의 工業的方法을 처음 發見한 사람은 T. W. Coslett 가 된다 (1909年). 이후 1910年 Libeski 氏는 磷酸石灰法과 磷酸鐵法을 提案하였으며 1911年 R. G. Richard (英)는 磷酸鎂法을 提案하였다. 다음에는 W. H. Allen 이 이 方法을 改良하였으며 所謂 Parker 法の 基礎를 樹立하였다.

1925年 M. Green 及 H. H. Willard (美)는 Fe-Mn 을 磷酸에 熔解해서 結晶體에 磷酸鎂간 $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 라는 商品名 (Parco powder) 를 發明했으며 1930年 R. R. Tanner 는 Parkerizing 加工法에 少量의 Cu ion 를 添加해서 皮膜生成을 促進시켜서 量産計劃을 했다. 그후 1949년에는 B. N. Tuttle 氏는 Endurion 이라는 「찌링」을 했다.

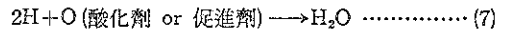
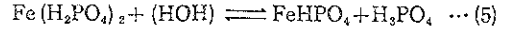
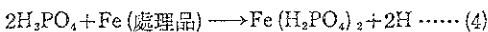
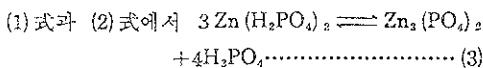
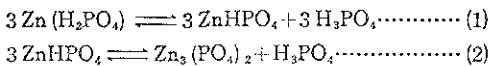
이로서 防錆力을 10倍 以上 向上시키는데 成功했다. 最近에 와서는 美國에 Dupont 會社에서 Trichlene Finishing 이라는 非水溶液으로 된 磷酸鐵皮膜生成法을 開發하였다고 한다.

2. 皮膜生成反應의 化學的基本原理

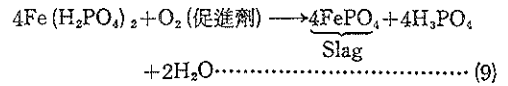
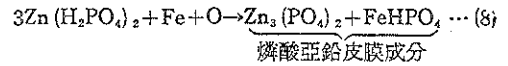
H_3PO_4 는 三鹽基酸이므로 3種의 鹽을 만들 수 있다. 第一磷酸鹽은 어떠한 金屬鹽도 水溶液이므로 第二, 第三磷酸鹽은 不溶性으로 되어 있다. 磷酸鹽化皮膜의 原理는 이를 巧妙하게 利用한것에 不過하다.



a. 磷酸亞鉛系化成皮膜

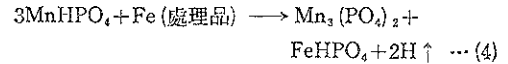
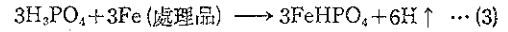
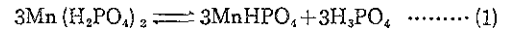
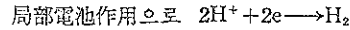
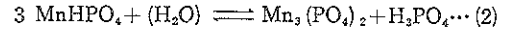
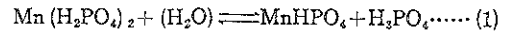


(3) ~ (7)에서

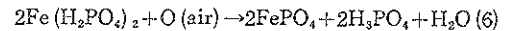
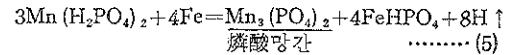


b. 磷酸鎂간系化成皮膜

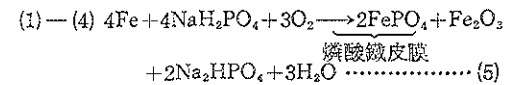
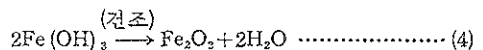
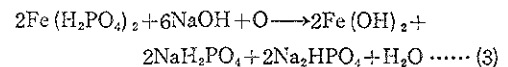
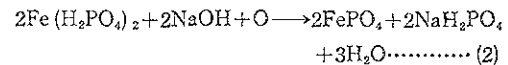
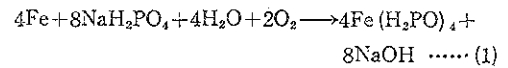
第一磷酸鎂간, 磷酸, 酸化劑로 되어서 處理液은 溫度, 成分, 濃度等으로서 可逆反應이 되어 平衡에 到達한다.



(1), (3), (4) 式을 整理하면



c. 磷酸鐵系化成皮膜



* 韓國金屬表面技術協會 副會長

3. 化成皮膜作業의 標準處理工程

a. 脫脂→湯洗→水洗→除鏽→水洗→表面調整→化成皮膜→水洗→後處理→乾燥

b. 脫脂→湯洗→水洗→化成皮膜→水洗→後處理→乾燥

c. 脫스케일→脫스케일→水洗→化成皮膜→水洗→乾燥

- ※ 1. 脫脂作業은 70~80°C 에서 4~5 分間
 2. 化成皮膜作業은 70~75°C 에서 3~5 分間
 3. 除鏽은 HCl 일때에는 常溫에서 3~5 分間
 " H₂SO₄ 일때에는 50~60°C "
 4. 表面調整作業, 常溫에서 30 秒~50 秒間
 5. 後處理作業, 50~60°C 에서 30 秒~1 分間

4. 加工負荷率

理想的으로는 處理液 1ℓ 當 100 cm² 程度인데 加工에 負荷率이 恒常크면 化成皮膜은 漸漸 不良한 品質로 된다. 또 處理液組成에 均衡이 破壞되며 消費量이 增加되는 등, 여러가지 害로운 點이 發生한다.

b. 處理溫度

各種化成皮膜處理液에는 指定된 溫度가 있으므로 이것을 嚴守하여야 한다.

指定된 溫度보다도 10~20°C 낮은 條件에서 作業을 하면 化成에 오랜 時間을 要하며 皮膜形成도 粗雜해진다. 그리고 耐蝕性이 不良한 皮膜이 생긴다.

反對로 指定된 溫度보다도 높은 溫度에서 作業을 하면 藥品이 分解해서 遊離酸度(free acid)가 많아진다. 同時에 slag가 많아져서 不利한 點이 많아진다.

일단 高溫으로 올라간 處理液을 이후 指定溫度로 回復시켜서 作業을 해도 化成皮膜의 生成은 粗雜하며 處理時間이 오래 걸린다. 이것은 昇溫過剩에서 遊離酸(free acid)이 너무 많아진 結果라 할 수 있다.

c. 處理液의 濃度

指定된 濃도에 따라서 濃度範圍를 좁게 維持할 必要가 있다. 이르기 爲해서 藥品補給을 定期的으로 될 수 있는 限 자주 投入해 주어야 한다. 假令 1日 作業에 所要量이 10 kg 라 하면 한번에 10 kg 를 投入하는게 아니라 3~4회에 걸쳐서 10 kg 를 投入하는게 效果의이다. 處理液濃도에 最高, 最低의 差가 너무 크게 하면서 作業을 繼續하면 漸次的으로 處理液成分이 不均衡이되며 其後 回復이 困難하게 되어서 드디어 廢棄하게 된다.

d. 鐵分調節

處理液에 種類에 따라 液中の 鐵分을 一定한 範圍의

濃度로 調節해서 使用해야 한다.

指定된 濃도는 皮膜의 耐蝕性 化成時間 등으로 가장 좋은 條件을 指定하였을 것이다. 萬若 鐵分이 不足되면 皮膜의 均一性과 緻密性의 缺陷, 또 耐蝕性이 不良하고 粗雜한 皮膜이 된다. 그리고 化成時間이 길게 된다.

反對로 鐵分이 너무 많으면 皮膜色은 黑灰色이 增加되며 耐蝕性이 낮은 것으로 된다. 또 處理液에서 slag가 많이 생기며 處理加工品에 皮膜이 吸着되어서 最後의 뒤매듭(仕上)에 不良한 것이 된다.

e. 酸比

磷酸양간 磷酸亞鉛處理液에 對해서 磷酸鹽의 濃도와 遊離磷酸의 濃도와의 關係를 表示하기 爲해서 酸比(Acid Ratio)를 使用한다.

遊離磷酸度(Free acid. FA)

全磷酸度(Total acid. TA)

TA/FA=AR(磷比)

f. 滴定法

加工處理液 10 ml 를 beaker 에 넣어서 指示藥 P.P 를 넣어 0.1N NaOH 로 滴定하며 處理液에 pink 色이 染色될때 까지를 終點으로 한다. 이때에 消費된 ml 數가 卽 全酸度(total acid)가 된다. 大體적으로 製品에 따라 差異는 있으나 一般的으로 全酸度는 15~18 Point 가 理想的인 Point 라 하겠다.

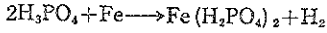
또 加工液 10 ml 를 beaker 에 넣어서 指示藥 methyl orange (M. O) 를 넣어 0.1N NaOH 로 滴定을 해서 最後一滴으로 orange 色으로 染色되는 것을 終點으로 한다. 이때에 消費된 ml 數를 遊離酸度(free acid)라 한다. 一般的으로 보아 全酸도에 $\frac{1}{10}$ 前後이니까 1.5~2.0 Point 前後가 되는게 正常的이라 하겠다. 鐵分濃度を 測定하자면 加工液 25 ml 를 beaker 에 넣어서 50% 를 H₂SO₄ 4~5ml 를 넣어 完全酸性으로 한 後에 0.042N KMnO₄ 液으로 測定을 해서 적어도 30 秒間 pink 色이 維持될 때에 消費된 0.942N KMnO₄ 의 ml 數를 鐵分濃度라 하는데 一般的으로 遊離酸도보다도 낮은 濃도가 되는게 正常이니까 먼저와 같은 境遇에는 0.9~1.2 Point 가 되어야 하겠다. 全酸度(total acid)의 値를 處理液의 濃度라고 한다(Point Strength).

g. 皮膜의 重量

皮膜의 重量(C. W라 한다)은 A.R 에 따라 變化한다. A.R 가 規定보다 높으면 C.W 는 增加되며 A.R 가 낮아지면 C.W 는 減少된다.

h. 促進劑의 作用

處理液中の Cu ion 이 存在하면 皮膜生成反應이 先行 되어서 鐵表面에 銅의 微粒子가 析出되어 이것이 結晶의 核으로 된다.



이와같은 反應을 電氣化學的으로 促進시키는 것과 相伴되어서 皮膜生成을 빨리 시키는 效果가 있다. 但 Cu ion 이 너무 많으면 鐵表面에 붉게 (赤色) 鍍金이 되니까 處理液量, 處理面積과의 比率下에 適當量에 Cu ion 의 量을 定하지 않으면 안된다.

5. 各種皮膜劑의 國際規格

1. 美軍規格 MIL-P-16232

Mn 系 皮膜重量 1,500 mg/ft²
(=16.1 g/m²)

Zn 系 1,000 mg/ft²
(=10.8 g/m²)

2. 獨逸規格 DIN 50942

10μ 以下の 皮膜

3. 英國規格 B. S. 3189

磷酸망간系 700 mg/ft²
(=7.5 mg/m²)

磷酸亞鉛系 400 mg/ft²
(=4.3 g/m²)

4. 硬度

硬度는 Rockwell 硬度計로 測定해서 40以上이면 合格으로 한다.

以上과 같이 磷酸鹽化成皮膜工程 概念에 對해서 說明을 하였는데 不足한 部分과 微弱한 點이 다소 있으리라고 生覺되며 이러한 部分은 讀者諸氏에 깊은 諒解를 빌면서 이만 줄이려고 한다.