

< 技術解説 >

# 鐵鋼의 인산염 피막처리 기술

呂 運 寬\*

## 1. 머릿말

오늘날 각종 공업계에서 중요한 지위를 차지하고 있는 인산염피막 화성법은 1906년에 영국의 T.W.Coslett 씨의 발명에 의한 것이다. 초기에는 주로 철강의 방청 목적으로 이용되었던 것이나 현재에는 도장하지용으로 없어서는 안될 단계까지 발전하여 철강뿐만 아니라 아연, 알루미늄 및 그 합금에 대해서도 표면보호의 목적으로 널리 시행되고 있다.

## 2. 인산염 피막의 종류와 용도

현재 사용되고 있는 인산피막은 인산망간계, 인산아연계, 인산칼슘계, 인산철계, 인산주석계, 인산납계로 대별할 수 있다. 인산철계 피막 화성법에는 처리액이 수용액인 경우 이외에 非水形 피막화성 방법도 있다. Trichloroethylene Finishing System과 영국 I.C.I사에서 개발한 Kephos법이 그것으로서 Kephos법은 Wash Primer(또는 Etch Primer)이라고도 부른다.

이들 피막은 각각의 특징에 따라서 여러가지 용도에 사용되고 있는데 종래의 피막에 대해서는 표 1에 총괄하여 나타냈다. 표 1에서 제외된 인산납피막과 인산주석피막은 비교적 최근에 개발된 피막법으로서 도장하지, 방청, 유티용 각가지 용도에 모두 쓰이며 종래의 다른 피막에서 볼수 없는 흥미있는 특징을 가지고 있다. 인산주석피막은 종래의 인산아연 또는 망간 피막 처리후 상층부에 2차처리를 행하여 화성하는 방법으로서 좀더 자세히 피막 종류별로 소개하고자 한다.

### (가) 인산납피막

미국 International Rustproof Co의 L.D.Barrrett에 의해 발명된 방법으로서 다음과 같은 특성을 가지고 있다.

그러나 납으로 인한 공해문제 때문에 보급이 안되고 있다.

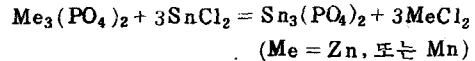
피막의 특징 : 피막성분  $Pb_{10}(OH)_2(PO_4)_6 + Pb_{10}Cl_2(PO_4)_6$  피막중량 0.25 ~ 10 g/m<sup>2</sup> 내식성, 유티성, 용접성양호

처리방법 : 실온~끓는 온도 1초~10분 dip 및 spray

기 타 : 전착도장시 저전압으로 전착가능

### (나) 인산주석피막

상품명으로 Endurion (엔듀리온) 처리로 불리며 1949년 미국 LEA사의 B.S.Tuttle과 T.Navoy의 양씨가 발명한 방법으로서 종래의 인산염 처리후,



의 반응을 일으켜 그림 1과 같은 Endurion 피막을 형성시켜 주는 것이다.

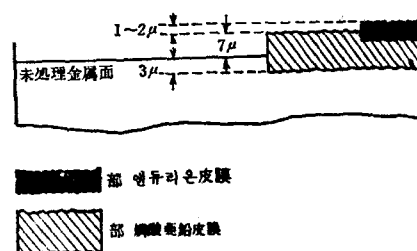


그림 1. Endurion 처리전후의 피막단면

\* 弘益工大 金屬科 教授

표 1 철강의 각종 인산염 피막의 용도와 특성

| 화성목적   | 화성피막   | 피막의특징   | 용도                                    |
|--------|--------|---|---------------------------------------|
| 도장하지   | 인산아연   | 피막량 1~3 g/m <sup>2</sup> , 회색결정피막, 도장 후의 내식성 양호, dip, spray, brush 처리           | 자동차, 차량, 가구, 가정 전기, 건재 기타 가장 광범하게 쓰여짐 |
|        | 인산아연칼슘 | 피막량 1~3 g/m <sup>2</sup> 회색결정피막비도장 및 도장시의 내식성양호, bip, spray 처리                  | 주로 가정전기, 자동차부품                        |
|        | 인산철    | 피막량 0.3~1 g/m <sup>2</sup> , 간섭색 비정질피막 도장후의 외관과 밀착성 양호 dip, spray, roll coat 처리 | 트럭, 자동차부품, 가구, 가정전기, 칼라철관 (도장강판)      |
| 방청, 유회 | 인산아연   | 피막량 10~20 g/m <sup>2</sup> , 회색결정피막, 방청보유성 양호, dip 처리                           | 중전기, 건재                               |
|        | 인산망간   | 피막량 10~20 g/m <sup>2</sup> , 흑색결정피막, 내마찰성 양호 dip 처리                             | 피스톤링, 캄샤프트등 마모부품                      |
| 금속가공   | 인산아연   | 피막량 5~20 g/m <sup>2</sup> , 회색결정피막, 유회성 및 유회폼파운드 보유성 양호 dip 처리                  | 신선, 신관                                |

표면층이 Endurion 피막으로 변환되면서 용량이 커지기 때문에 하지의 인산아연피막에 있던 편홀이 메워져서 그결과 내식성이 향상되는 것이다.

Endurion 피막의 두께는 처리액의 pH와 주석의 양에 따라 다른데 수 μm 이내이며 피막이 두터워질수록 회색에서 백색이 짙어진다.

이 백색피막은 수용성 염료에 의해 다양한 착색이 가능하다.

피막의 특징 : 피막성분 Sn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O, 피막중량 ~ 40 g/m<sup>2</sup> 내식성 10배 이상, 내마찰성, 유회성, 도장성 양호 각종염색 가능

처리방법 : 실온 ~ 끓는온도 1초 ~ 30분 dip 및 spray

이상과 같이 매우 우수한 특징을 가지고 있어 미국에서는 미군규격 MIL-P-16232D(표3 참조)에 Type M, Class 4A, 4B, 4C, 4D, 4E 및 Type Z, Class 4A, 4B, 4C, 4D, 4E로 규정되어 있고 상당히 광범위하게 실용화 되어있다.

(타) 비수계 인산염처리

피막의 특성보다는 처리제에 특징이 있는 것으로서 1959년 미국 Du Pont Co.가 발명한 Tr-

ichloroethylene Finishing System(TFS라고 칭한다) 방법이다.

이 방법은 탈지→피막화성→도장에 이르는 모든 공정에 전연 물을 사용하지 않고 그 대신 트클로로에틸렌을 사용하며 또한 도료에 사용하는 틴너도 트리클로로에틸렌을 사용하여 외부로 배출되는 것이 없고 공정이 적으며 또 작업환경이 좋아지는 등의 특징도 있기 때문에 응용면을 생각하면 흥미있는 방법이다. 그러나,

① 트리클렌을 사용하기 때문에 일어나는 유해 문제 및 설비에 사용하는 소재의 재질문제

② 형상이 복잡한 것에 대해서는 각 공정의 처리액의 많은 양이 다음 공정으로 묻어 들어가는 문제

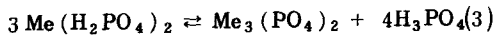
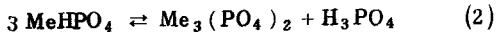
③ 트리클로로에틸렌을 도료 틴너로 사용해야 하기 때문에 도료가 한정된다는 문제점이 있다.

### 3. 인산염피막의 반응기구

인산염피막처리의 주제가 되는 것은 Me(H<sub>2</sub>P O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>로 나타낼 수 있는 제 1인산염으로서 Me

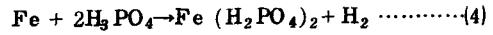
는 Mn, Zn, Fe 등의 2가 금속이 해당된다. 이것에 반응촉진을 위해 질산염, 아질산염, 염소산염, 과산화수소 또는 유기니트로 화합물등의 산화제가 적당량 첨가되어 있다.

제 1 인산염 용액중에서는 다음과 같은 화학평형이 성립한다고 생각된다.



즉 초기의 처리액은 위의 식과 같이 해리하여 평형을 유지하고 있기 때문에 난용성의 제 2 인산염 (MeHPO<sub>4</sub>) 이나 제 3 인산염 (Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 이 침전하는데까지는 이르지 않으나 이액에 목적물

의 철강을 넣으면 해리되어 있는 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)에 의해 다음식에 나타낸 바와 같이 철의 표면이 침식당해 제 2 인산염 (Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)으로 용출되어 나오면서 동시에 수소가스가 생긴다.



(4)식 반응이 진행되어 Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 농도가 처리액중에서 용해도 한 한계에 달하면 (1) (2) 및 (3)식은 화학평행이 깨지고 또 (4)식의 Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>도 해리하여 난용성의 인산제 2철 (FeHPO<sub>4</sub>)을 발생하여 (1), (2), (3)식에 나타낸 바와 같이 처리액으로 부터 제 2 인산염 (MeHPO<sub>4</sub>) 또는 제 3 인산염 (Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)의 형태로 정출하여 화성피막을 만들게 되는 것이다.

표 2 도장하지용 인산염화성처리제 (JIS K 3151)

| 처리제와 처리법 |      | 피 막                |                      |                  | 도 막                        |           |           |               |                            |             |                         |
|----------|------|--------------------|----------------------|------------------|----------------------------|-----------|-----------|---------------|----------------------------|-------------|-------------------------|
| 종 류      | 주 성분 | 처리 방법              | 성 상                  | 색                | 중 량<br>g / cm <sup>2</sup> | ①<br>내충격성 | ②<br>내굴곡성 | 내 식 성         |                            | 비 고         |                         |
|          |      |                    |                      |                  |                            |           |           | ③<br>습윤<br>시간 | ④<br>염무<br>시간              |             |                         |
| 1종       | 1호   | 인산 2수소아<br>연 및 촉진제 | 스프<br>레이             | 피막은연<br>속적이며     | 회백<br>또는<br>흑색             | 1.5이상     | 갈라지거      | 갈라지거          | (塗 2)<br>48                | (塗 2)<br>24 | 1 회도포용<br>2 회 이상<br>도포용 |
|          | 2호   |                    |                      |                  |                            | 3.5이상     | 나뻛겨지      | 나뻛겨지          |                            |             |                         |
| 2종       | 1호   | 침지                 | 표면이균<br>일하고평<br>활하여서 | 녹 기타의            | 황<br>금색또는<br>청자색           | 20이상      | 지않을것      | 지않을것          | (塗 1)<br>16<br>(塗 1)<br>24 | (도 1)<br>36 | -                       |
|          | 2호   |                    |                      |                  |                            | 6.0이상     |           |               |                            |             |                         |
|          | 3호   |                    |                      |                  |                            | 10.0이상    |           |               |                            |             |                         |
| 3종       | 1호   | 스프<br>레이           | 유해한 결<br>함이 생기       | 황<br>금색또는<br>청자색 | 0.3이상                      |           | 갈라지거      | (塗 2)<br>6    | (塗 2)<br>6                 | 탈 지 결 용     |                         |
|          | 2호   |                    |                      |                  | 0.4이상                      | 나뻛겨지      | 나뻛겨지      |               |                            |             |                         |
| 4종       | 1호   | 침지                 | 지 않을것                |                  | 0.2이상                      | 지 않을것     | 지 않을것     |               |                            | -           |                         |

비고 ① JIS K 5400 (도료일반시험방법) 6, 1, 2 항에 의거

② 동상규격 6.1.1 항에 의거

③ JIS Z 0228 (녹방지 유습윤시험방법) 준용

④ JIS Z 2371 (염수분무시험방법) 준용

(塗 1) JIS K 5572 (푸탈산수지에나멜) 2종원에나멜, 스프레이塗 20~25 μ

(塗 2) JIS K 5652 (아미노알킬트 수지에나멜) 2종원에나멜, 스프레이塗, 20~25 μ

표 3 미군규격 MIL-P-16232 D에서 요구하는 인산염피막의 방청성

| TYPE       | CLASS | 보 조 처 리                            | 염수분<br>무시험<br>(시간) | 스프링펠드<br>침지시험<br>(分) |
|------------|-------|------------------------------------|--------------------|----------------------|
| M<br>(Mn系) | 1     | 별도로 규정하는 방청유를 칠한것                  | 1.5                | > 10                 |
|            | 2     | MIL-L-3150의 윤활유를 칠한것               | 24                 |                      |
|            | 3     | 보조처리를 하지 않은것                       | 1.5                |                      |
|            | 4 A   | 화학적변환처리를 행하고 보조처리를 하지 않은것          | 24                 |                      |
|            | 4 B   | 화학적변환처리를 행하고 MIL-L-3150의 윤활유를 칠한것  | 72                 |                      |
|            | 4 C   | 화학적변환처리를 행하고 바로 규정의 색으로 염색한것       | 24                 |                      |
|            | 4 D   | 화학적변환처리 및 염색을 행한위에 방청유 또는 왁스를 칠한것  | 72                 |                      |
|            | 4 E   | 화학적변환처리한 위에 규정의 방청유를 칠한것           | 72                 |                      |
| Z<br>(Zn系) | 1     | 별도로 규정하는 방청유를 칠한것                  | 2                  | > 10                 |
|            | 2     | MIL-C-16173, grade 2의 불건성 방청유를 칠한것 | 48                 |                      |
|            | 3     | 보조처리를 하지 않은것                       | 2                  |                      |
|            | 4 A   | 화학적변환처리를 행하고 보조처리를 하지 않은것          | 24                 |                      |
|            | 4 B   | 화학적변환처리를 행한 위에 방청유나 고용점 왁스를 칠한것    | 72                 |                      |
|            | 4 C   | 화학적변환처리를 행하고 바로 규정의 색으로 염색한것       | 24                 |                      |
|            | 4 D   | 화학적변환처리 및 염색을 행한위에 방청유 또는 왁스를 칠한것  | 72                 |                      |
|            | 4 E   | 화학적변환처리한 위에 규정의 방청유를 칠한것           | 72                 |                      |

(4)식의 반응에 의해 생긴 수소의 일부는 H<sup>+</sup>으로써 Fe<sup>++</sup>이 상실되는 깨끗한 철면에 흡착되어 철의 용출과 인산염피막의 생성을 방해하는 일을 한다. 촉진제로써 산화제를 사용하는 것은 이 수소와 작용하여 그를 물로 만들어 금속면으로부터 제거하기 위해서이다. 그러나, 촉진제의 첨가가 너무 많으면 이 산화제에 의해 금속의 표면이 부동태화하여 (4)식의 반응을 저지해서 또한 피막화성의 장애가 된다.

#### 4. 관 계 규 격

인산염화성피막에 대한 우리나라의 KS 규격은 아직 제정된 것이 없다. 그리하여 일본의 JIS K 3151에 규정된 도장하지용 인산염피막의 종류

피막중량표 및 피막성능을 표 2에 나타내고 미국의 미군 규격 MIL-P-16232 D에서 요구하는 인산염피막의 방청성을 표 3에 나타낸다.

#### 5. 인산염피막의 각종 처리방법

##### 1) 보일러 내부처리

보일러를 산세한 후에 방청의 목적으로 행해지고 있는 간이인산염 피막법으로써 일예를들면 처리액의 조성은 제 1 인산나트륨 (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)을 물에 0.2% 용해한 것으로서 최초 액의 PH치를 2정도로 하기 위해 염산을 소량 가한다. 액 온을 80℃이상으로 높이고 보일러중에 2시간 액을 순환시킨다.

산세후의 표면의 스머트가 인산제 2철로 되어

이액을 뿌려서 만들지만 보일러물을 돌려주면 보일러 표면은 검은색을 띤 인산염피막을 만드는 처리법이다.

2) Vertak법

이 인산염피막화성법은 독일의 **Outto Durn**社가 최근에 개발한 **vertical immersion** 방법이다.

이 처리방법은 특히 자동차 차체를 세로로 매어 달아서 처리액에 수직으로 침지하는 방법이다. 특히 최근에는 모든 나라가 冬期의 積雪을 빨리 녹일 목적으로 염화칼슘등 염류를 도로에 산포하게 되었기 때문에 자동차가 종전에 비해서 매우 녹슬기 쉽게 되고 있는 실정이다. 자동차 녹은 특히 창문 내부라든가 로커패널과 같이 주머니형상으로 되어서 그 내면에 화성처리나 도장하기 어려운 부분에 심하게 나타난다. 이 부분의 화성처리를 완전히 하기 위해 고안된 방법으로

① 주머니형상 부위의 내면이라든가 통상적인 분무 방법으로는는 사각이 되어 화성분량이 되기

쉬운 부분의 화성 및 도장을 간단히 할 수 있고,

② 탈지→수세→피막형성→수세(후처리)→전착도장의 각 공정이 모두 수직형 침지를 하기 때문에 장치에 소요되는 상면적이 종래의 분무방법에 비해서 절반 정도로서 충분하다. 특히 전착도장공정의 상면적이 적어지고,

③ 사용열량이 적어도 되며, 사용전력도 감소되어 결과적으로 생산비가 적게 드는 것이다.

3) 슬리퍼디이프법

이 화성방법은 전항의 **Vertak**법과 대략 같은 사고방식에서 고안된 자동차 차체의 화성처리 방법인데, 역사는 상당히 오래되어 1950년대부터 미국에서 실제로 승용차에 적용되어 온 것이다.

**Vertak**법이 수직으로 차체를 전부 침지시키는데 반하여 이 방법은 자동차 차체의 아래의 회전부분만을 수평으로 침지시키며 상반부는 분무법을 병용하는 방법이다.

물론 차체 하부의 포켓상 부위 내면의 화성이

표 4 철강에 대한 송풍 본디라이트 피막의 성능

| 시<br>험<br>항<br>목 | 피막종류<br>처리방법<br>후처리 | 인 산 철    |   |          |   | 인 산 아 연  |   |         |   |
|------------------|---------------------|----------|---|----------|---|----------|---|---------|---|
|                  |                     | 송풍본디라이트법 |   | 일반적 처리법  |   | 송풍본디라이트법 |   | 일반적 처리법 |   |
|                  |                     | 유        | 무 | 유        | 무 | 유        | 무 | 유       | 무 |
| (염수분무시험)         | 내 48시간              | ◎        | △ | ▲        | × | ◎        | ○ | ◎       | ○ |
|                  | 식 72시간              | ◎        | × | △        | ◇ | ◎        | ▲ | ○       | ▲ |
|                  | 성 96시간              | ○        | × | ×        |   | ○        | △ | ▲       | △ |
|                  | 120시간               | ○        | ◇ | ×        |   | ○        | △ | △       | △ |
|                  | 144시간               | ▲        |   | ◇        |   | ▲        | × | △       | × |
| 도 부<br>착 성<br>료  | 엘 리 셴               | > 7.0 mm |   | 4~6 mm   |   | 6~7 mm   |   | 3~4 mm  |   |
|                  | 충격 3/8, 1 kg        | > 50 cm  |   | 30~40 cm |   | 40~50 cm |   | 20 cm   |   |

- (주) ① 도장: 아미노 알키트系, 도막두께 30 μm  
 ② 염수분무시험은 크로스컬부에서 부풀은 폭을 표시한다.  
 ◎: 이상없음 ○: 1mm이내 ▲: 3mm이내  
 △: 6mm이내 ×: 10mm이내 ◇: 10mm이상  
 ③ 엘리셴은 도막에 이상이 발생했을 때의 밀어낸 mm수를 표시한다.  
 ④ 충격은 도막에 이상이 발생했을 때의 높이 (cm)를 표시한다.  
 ⑤ 후처리는 클로메이트 처리를 한 것이다.

가능하며 내식성 향상을 기대할 수 있지만 설비에 소요되는 상면적은 종래의 분무법보다 오히려 증가한다는 점과 처리액 탱크의 용량이 커지고 따라서 사용열량이 증가하는 불리한 점도 있다. 그러나 하부 특히 포켓부위 내면의 화성이 충분하게 되어 종합적인 차체의 내식성 향상이라는 점에서 최근에는 일본에서도 다시 쓰여지기 시작한 것이 현 상황이다.

4) 스티임 호우스 케이팅법

대량생산을 별로하지 않는 대형물 처리에 적합한 방법으로서 탈지력이 있는 인산철계 피막화성제의 수용액을 수증기와 함께 피처리물에 분무하여 탈지와 동시에 피막화성을 하는 방법이다. 다음과 같은 특징을 가지고 있기 때문에 다른 화성 방법으로는 해결할 수 없는 경우에 많이 이용되는 방법이다.

- ① 형상이 복잡하거나 대형인 것에 비교적 화성이 용이하다.
- ② 화성에 소요되는 설비가 비교적 간편하고 값이 싸게 된다.
- ③ 화성에 소요되는 상면적이 적어도 된다.
- ④ 탈지와 피막화성을 1공정으로 할 수 있다.

5) 송풍 본디라이트법

이 방법은 녹 제거와 피막화성을 동시에 하는 방법이다. 금속표면을 기계적으로 가공하면 금속의 결정격자에 변형을 발생시켜 열전자를 방출한다. 이 효과를 글래머효과라고 부른다. 깎아내면 금속면은 화학적으로 활성화되는데 이러한 활성화처리를 메카노 케미컬 액티비티라고 부른다.

예를들면 금속면에 모래를 바람으로 뿜어대면 화학적으로 활성화되어 화학반응을 하기 쉽게 된다. 이와같은 메카노 케미컬 액티비티를 이용해서 화성처리하면 통상적인 경우보다 화성시간의 단축화, 화성온도의 저온화를 할 수 있게 되며 얻게되는 피막도 치밀화하여 각종 성능이 대폭적으로 향상된다.

액체호우닝에 사용되는 액체에 피막화성제의 처리액을 이용하면 녹을 제거하는 것과 피막화성을 같은 공정에서 할 수 있을뿐 아니라 전술한 것 같은 이유에서 매우 우수한 화성피막을 얻을 수 있

다.

송풍본디라이트법에 사용되는 연삭제 및 피막화성제는 일반적으로 사용되는 것과 약간 다르다. 즉 연삭제는 처리액과 화학반응하는 것이어서는 안되며 화성제에 대해서는 처리액 속에 연삭된 금속입자가 들어가게 되어 금속용출도 많기 때문에 이것에 대처할 수 있을만한 타입의 화성욕이 필요하게 된다.

같은 처리액을 사용해서 통상적인 분무법과 송풍본디라이트 법으로 화성한 경우의 피막에 대해서 비교한 성능을 표 4에 표시한다.

또 이 액체 호우닝과 화성피막을 조합하는 방법은 메카노 케미컬 액티비티를 사용하는 것이 특징이며 인산염피막 이외의 화성피막에도 응용이 가능하고 또 당연히 적용할 수 있는 금속도철강뿐이 아니다. 예를 들면 아연, 알루미늄 등에도 응용할 수 있는 방법이다.

6. 인산염피막처리의 실제

1) 도장하지를 위한 인산염 피막처리

화성처리가 가장 널리 이용되는 분야는 현재 도장하지 처리이다. 따라서 인산염피막처리의 발전, 발전은 주로 도료나 도장법의 변화에 따라 이루어지고 있다. 최종 품질이 도막성능으로 평가되는 이상 인산염피막처리와 도장은 종합피복체로서 반듯이 조화가 이루어지지 않으면 안된다. 이때문에 인산염피막처리방법은 점차로 변화되는 것이다. 인산염처리피막에 방식성을 많이 요구할 때에는 피막량이 많은 편이 적합하다. 그러나 도료 자체의 내식성이 개량되어 화성피막에 대해서는 오히려 밀착성이나 균일성이 요구되게 되며 이렇게 되면 피막량이 적은 편이 적합하게 된다. 그리고 도장공정의 단축화가 필요되어 종래의 여러 차례 도포하던 방식이 **two-coat system** 또는 **one-coat system** 등으로 변화하면 인산염피막의 외관이 직접 도막외관에 영향을 주게 된다. 이렇게 되면 점점 인산염피막은 얇아지고 균일하면서도 치밀한 처리가 요구되게 된다. 그러므로 피막의 종류에도 적당한 선택이 필요하다. 내식성이 요구되는 경우는 인산아연피막이 적합하고 다소 내식성을 희생해서라도 밀착성이나 처리된 외관을

중요시할 경우는 인산철피막이 적합하다. 또한 일반적으로 화성피막은 얇을수록 코스트도 싸다. 특히 전착도장과 같은 새로운 도장법이 발달하면 그에 따라서 화성처리를 하는 방법이 새로히 추구되어야 한다. 이때는 특히 처리 표면의 균일성이 요구된다. 본래 화성피막이 다공성이라는 것은 먼저 말한바와 같으나 이 porosity의 균일한 분포가 전착성을 향상시키는 역할을 한다. 즉 인산아연피막 일때는 1.0~2.5 g/m<sup>2</sup>의 부착량을 갖고 치밀결정의 미려한 표면상태가 전착도장에는 요구된다.

2) 비도장 하지를 위한 인산염피막처리

인산아연피막이 가장 일반적으로 사용되며 부착량 10~20 g/m<sup>2</sup> 정도의 두꺼운 막이 쓰여진다. 이와같이 두터운 인산염은 대체로 침지방식으로 고온(70~95℃), 장시간(10~30분) 처리되는 일

이 많다. 이외에 내마모성부여도 겸하여 인산망간피막이 자동차 부품등에 쓰여지나 어느때고 방청유를 도포한다.

소성가공용에 인산아연피막(고탄소강)이나 수산화염피막(스테인레스)이 오래전부터 쓰여지고 있으나 주용도는 선이나 관제품의 인반가공용 윤활피막으로 쓰여진다.

이때 인산아연의 부착량은 5~20 g/m<sup>2</sup> 정도로서 비교적 경하고 치밀한 피막이 침지처리에 의해 행해진다. 화성피막의 역할은 금속비누나 지방산 등의 윤활 compound의 보유층일 뿐만 아니라 특히 인산아연피막은 그 자체로 윤활제의 역할을 나타내고 있다.

3) 인산염피막처리 공정의 실제

인산염피막처리공정의 실예를 들면 다음 그림 2~9와 같다.

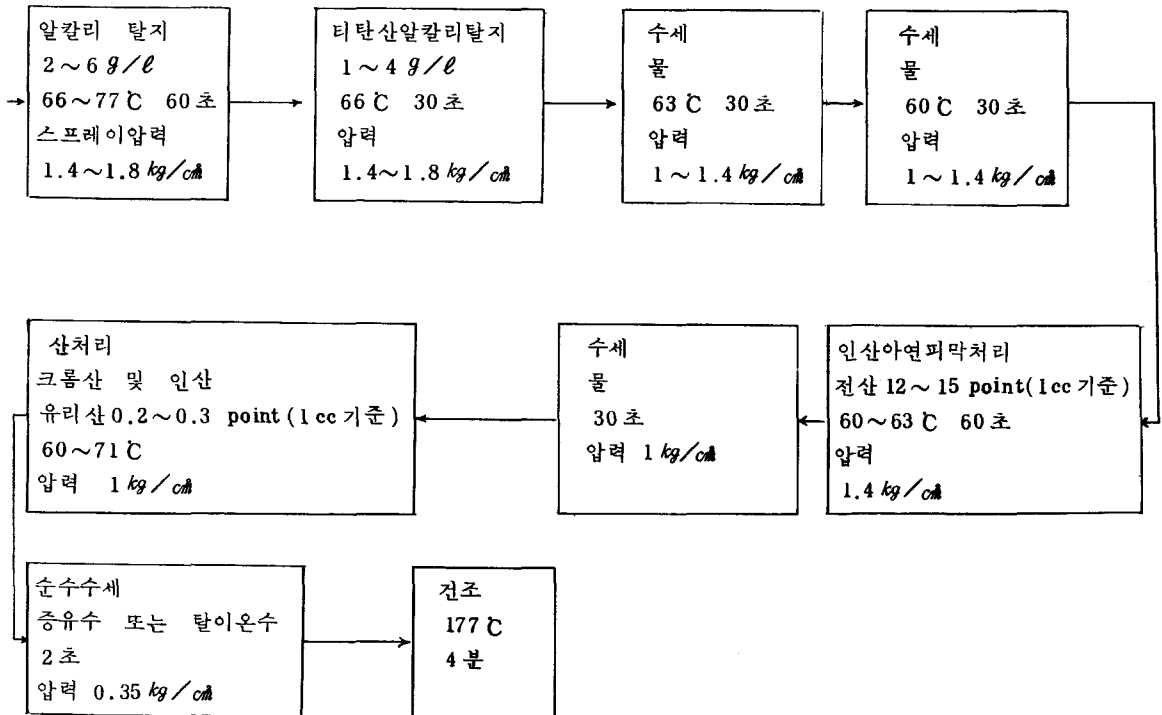


그림 2. 자동차 트럭펜더 및 후드의 자동스프레이 인산아연피막처리 공정 계통도

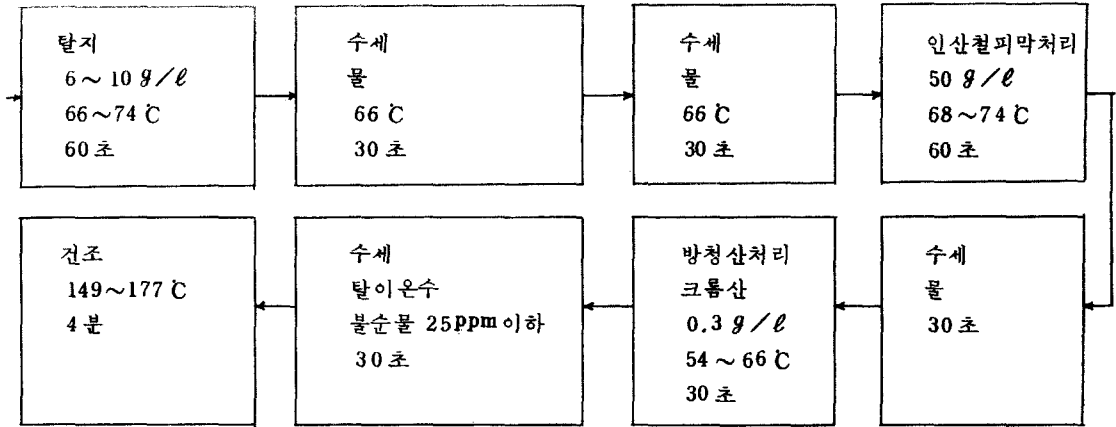
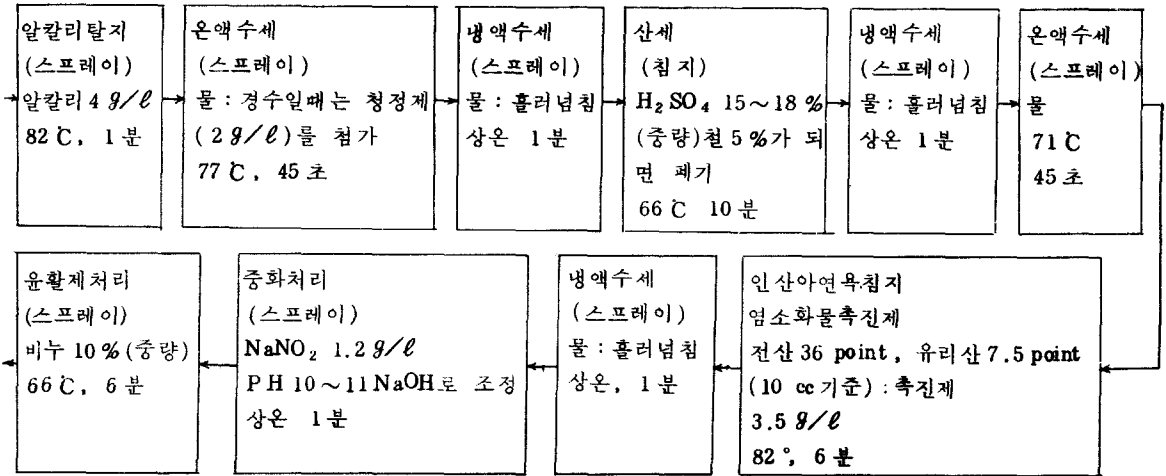


그림 3. 가정용, 패널 블랙키트등의 스프레이 인산철피막처리 공정 계통도

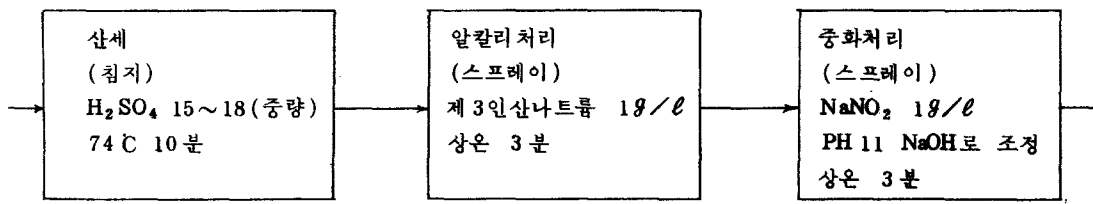


81mm 박격포 외각(1010 강) 냉간 성형전 공정 계통도

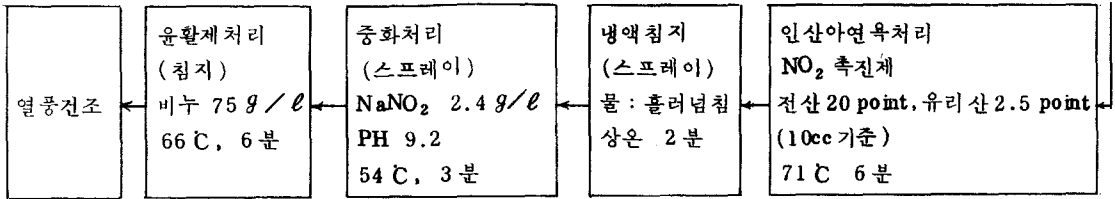
따낸 판의 면적 평균 9.3 d㎡부착량 16 g/㎡ 콘베이어 속도 1.98 m/min

생산율 4000 개/시간

그림 4. 인산아연피막 침지화성법 공정 계통도



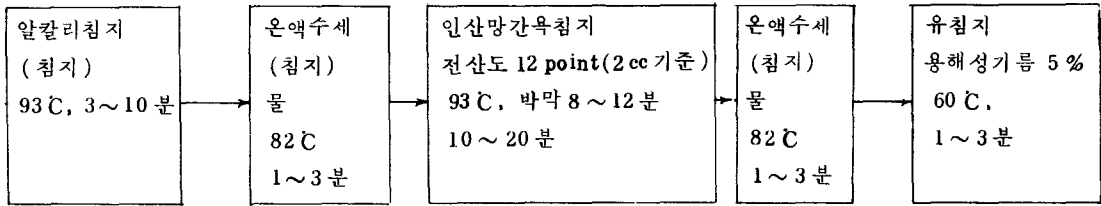




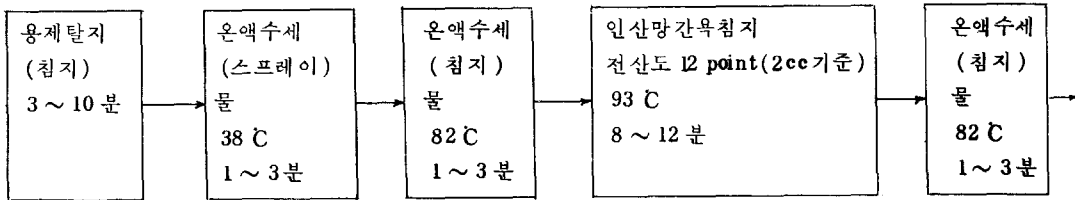
7.5 및 12.5 cm 탄피 (1030 강) 냉간 성형전 공정계통 일예  
 파내판 면적 평균 19d㎡, 부착량 4.3~6.5 g/㎡ 생산율 1000 개/시간

그림 5. 인산아연피막 침지화성법 공정 계통도

두터운 인산망간제 피막 (두께 7.5 μm ~ 15 μm)

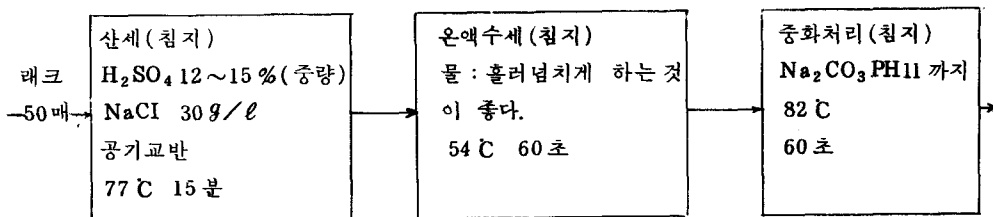
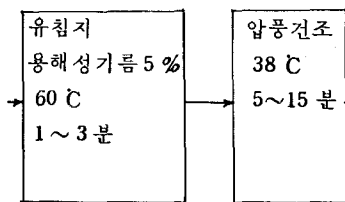


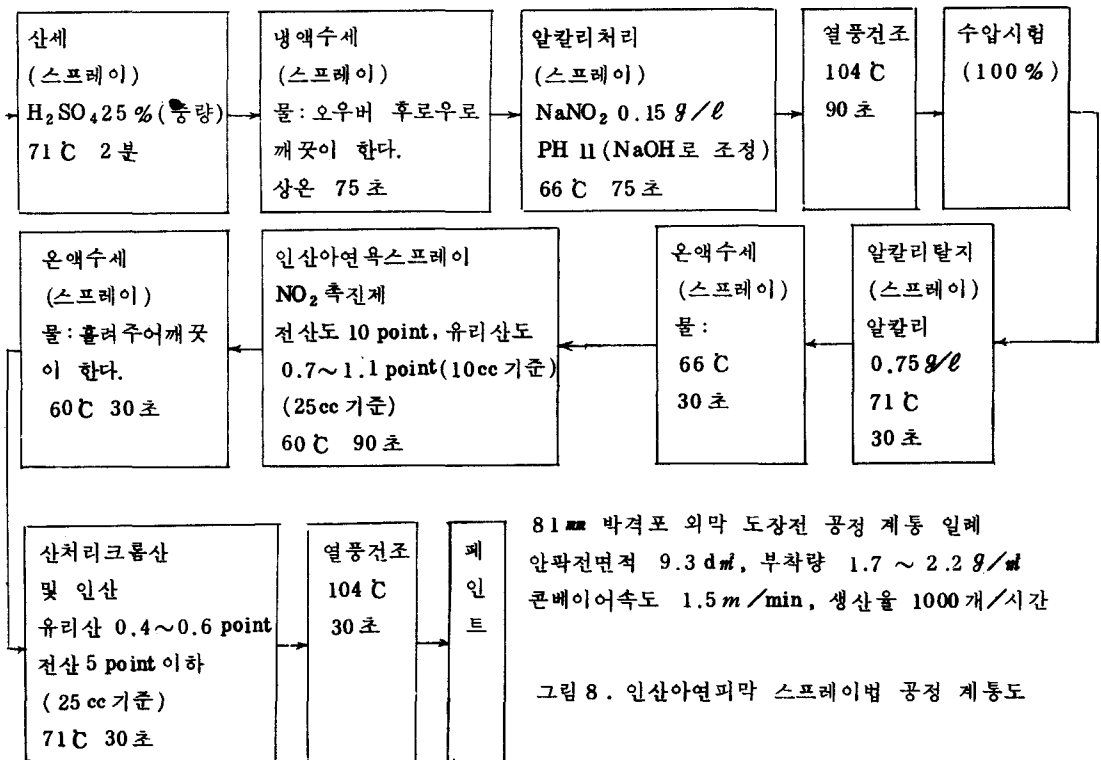
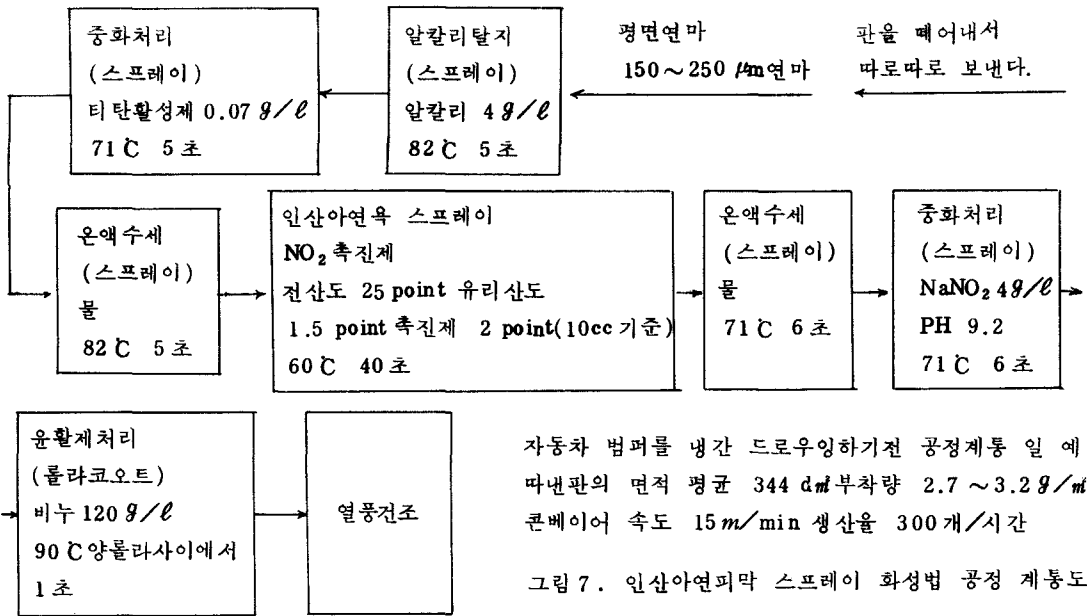
얇은 인산망간제 피막 (두께 2.5 μm ~ 7.5 μm)

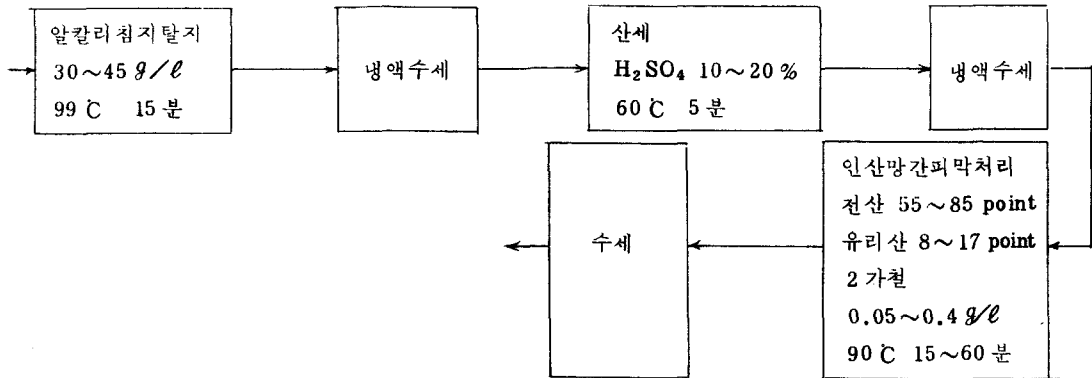


박막과 후막 인산망간피막 화성법의 비교 계통도  
 부착량은 탈지제의 종류에 따라 다르며 인산염처리시간에 따라 결정됨

그림 6. 인산망간피막 화성법의 공정계통도







두께 25~76 μm, 부착량 108~323 g/m

그림 9. 침탄 및 경화처리한 차동장치 (differential gear) 의 윤활성을 위한 두터운 인산망간피막 처리 공정계통도

4) 인산염피막 처리를 위한 세정

철강에 인산염피막 화성처리를 할 경우의 전처리로써의 탈지는 강알칼리를 사용하면 거친 결정의 인산염 피막이 형성된다. PH 10 이하의 알칼리성의 탈지제를 사용하면 이와같은 경향은 적으나 이같이 약한 알칼리 탈지제는 세정성이 약하다. 그리하여 강알칼리에 의한 악영향을 감소하기 위하여 수산화티탄을 배합하거나 또는 아질산나트륨과 같은 강의 표면전위를 일시적으로 높이는 것을 첨가하거나 또는 중간처리로서의 표면조정을 행할 필요가 있다.

표면조정의 방법으로서는 고무물이나 솔등으로 표면을 물리적으로 문드는 방법을 쓰거나 옥살산(수산)이나 알칼리콜로이드티탄 또는 질산을 사용하는 화학적 방법이 있다.

인산염피막화성의 전처리로써의 세정은 그 결정성의 관점에서 볼때 용제세정을 할 경우가 가장 미세하고 치밀한 피막이 된다.

작업성에 문제가 있기 때문에 에멀션 세정제의 스프레이법이 사용되어 오고 있다. 그리고 이 방법은 용제세정과 똑같은 효과가 있다. 그러나 중질유에 대해서는 에멀션탈지제로서는 좀 탈지력이 부족하므로 알칼리탈지제에 활성화 티타늄을 배합한 탈지제를 사용하면 탈지와 피막의 치밀화의 목적이 동시에 달성하게끔 된다.

그리고 산세한 강판의 표면에 인산염피막을 화성하면 탈지만을 하고 행한 화성피막에 비해 그 결정이 조대하게 되어 방청력도, 도료의 밀착성도 아주 떨어진다.

탈지제와 피막화성시간 및 피막부착량과의 관계를 그림 10에 나타낸다.

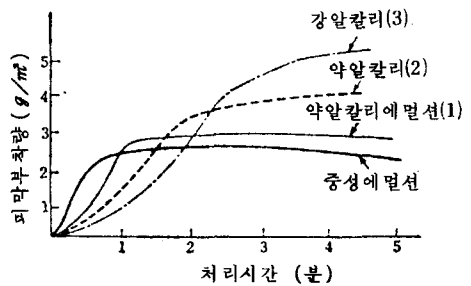


그림 10. 탈지제와 피막화성시간 및 피막부착량의 관계

5) 처리시간, 온도 및 결정입도의 조정  
가) 인산염처리시간

인산아연 피막처리에 있어서 스프레이시 1분에 부착량 1.6~2.2 g/m<sup>2</sup>, 침지시 2분에 1.6~2.2 g/m<sup>2</sup> 정도이며 인산철막처리에 있어서는 스프레이시 1분에 부착량 0.65 g/m<sup>2</sup>, 침지시 2~

3분에 부착량 0.65 g/m 정도이다.

인산망간피막처리에 있어서는 침지 2~40분에 부착량 5.4~32.4 g/m인데 강의 정도와 탈지 및 전처리 방법에 따라 부착량이 달라진다. 처리 시간이 표준보다 짧으면 피막이 균일치 않거나 너무 얇거나 두가지 결합을 다 갖거나 한다. 너무 길면 막이 두터워지면서 조대하고 엉성한 결정을 형성한다.

#### 나) 처리온도

처리온도는 32~99°C 범위이며 규정온도에서 화성능이 가장 좋다. 규정온도 보다 저온에서 처리하면 오르지 않거나 얇게 된다. 고온에서 처리하면 너무 두텁게 오르며 밀착성이 적고 분말상의 피막을 만든다.

인산염처리후 수세시 마지막 수세 액은이 너무 높으면 약품이 피막에 고착되어 ㉔ 조대피막이 되며 ㉕ 피막이 백색을 띠게 되고 ㉖ 내식성이 떨어진다.

#### 다) 결정입도 조정

인산아연피막은 처리액이 결정입과 조직을 결정한다. 인산아연피막 처리액을 어떤것을 선택하느냐에 따라 피막의 특성등이 결정된다. 일반적으로 산성이 강한 욕이 느린 속도로 피막을 형성하나 결정이 큰 피막을 만든다. 첨가제가 첨가된 욕은 피막을 신속히 형성하고 결정이 미세하게 된다. 그러나 피막특성에 영향을 주는 조정할수 있는 인자가 있다. 예를들면 피복할 부품의 표면조건이 바로 그것이다. 기름, 용제탈지 혹은 증기탈지시의 잔유물, 또는 용제에밀션 및 아주 얇은 피막이 표면에 남아있을때 결정을 미세화시키는 작용을 한다. 한 예로 석유제에밀션 탈지제를 사용하여 세정한 부품에 막을 남긴다. 이 세정작업후에 흔히 온액수세를 하게 되어도 표면에 유효한 영향을 미칠만큼 충분한 기름이 남아서 미세결정을 얻게 된다. 반대로 강알칼리성 탈지제를 사용하고 철저히 수세를 하거나 블라스트 탈지를 하게 되면 조대결정을 얻게된다. 결정을 미세화하는 또 다른 방법은 인산티타늄조절제를 사용하는 것이다. 이 인산티타늄염은 인산염 처리전의 수세시나 알칼리제 탈지제에 다같이 사용할 수

있다.

인산철피막은 일반적으로 비정질이며 미세조직이다. 이피막은 주로 도장하지 또는 비금속표면과 금속과의 결합을 돕기 위해 사용되기 때문에 미세조직이 바람직하다. 인산철피막에 있어서 문제점은 결정입도나 부착량보다는 표면을 청정히 하고 욕을 규정범위내로 유지하고 적절한 조업을 하는데 주안을 두어야 한다.

인산망간피막은 일반적으로 두텁고 조대하다. 이 피막은 흔히 윤활제로서 그리고 기름을 함침시켜 사용하기 때문에 균일한 피막이 필수적인 것이 아니며 욕에서의 처리시간도 피막의 기능적 요구도에 맞추어 막두께에 따라 달리할 수 있다.

일반적으로 결정입도와 피막두께는 피복물의 표면조건에 의해 조정한다. 즉 기름 및 알칼리 탈지시의 잔유물, 용제탈지 에밀션탈지시의 잔유물이 결정미세화와 피막두께 감소역활을 한다.

윤활성을 많이 요구할때는 인산망간피막을 극히 두텁게 형성시킨다. 그러나 이런 피막은 균일하게 얻기가 곤란하다. 인산망간용액의 평형을 유지시켜야 할뿐만 아니라 탈지, 수세, 산세등 전처리에 있어서도 규정을 조금도 벗어나서는 안 된다.

#### 6) 인산염피막처리의 이상 대책

인산염피막 제품의 품질을 가장 좋은 상태로 유지하려고 할때는 ① 좋은 소재를 ② 좋은 약품으로 ③ 좋은 설비를 사용하여 ④ 관리를 잘하여 처리하여야 한다.

따라서 모두가 좋은 상태로 되었을때를 표준으로 하여 누구나 알 수 있게끔 작업규정을 정리해 두는것이 중요하다. 이것은 화성처리 작업을 시작할때에 소재, 약제, 설비에 관한 규격을 확인하고 각각의 관리조건의 규준을 명확히 해두는 것이 좋다. 품질관리의 기본은 당연한 것을 올바르게 시키고 종합적으로 실시하는 것이다. 화성처리에 있어서도 이 기본은 당연한 것이다. 이상이 발생하였을 때는 우선 무엇이 이상 인지를 명확히 해 놓고서 상술한 4 항목에 관해 순번으로 체크해 가는 것이 중요하다. 즉 이상 원인을 찾을때는 우선 화성처리공정의 관리가 실제로 표준대로의 조건범위에서 이루어지고 있는가 없는가

를 명확히 한다. 다음은 조건범위에서 이루어지고 있는가 없는가를 명확히 한다. 다음은 설비의 작동정황을 정밀히 점검하여 정상상태인가 아닌가를 밝혀나간다. 대개의 이상은 이들 2 항목의 점검에 의해 원인이 발견된다. 계속하여 약품의 확인과 소재의 변화를 조사해 두는 것이 필요하다. 화성처리에 있어서의 정상상태를 구할때 주의하여야 할 일은 화학반응이 연속적으로 일어나기 때문에 처리욕 조성이 시작시로부터 점차 변화해 가는 것을 염두에 두어야 한다.

피막형성에 따라 욕조성분의 감소가 있는 반면 소지금속의 용출, 촉진제의 분해성분등의 축적도 있기 때문에 일반적으로 화성처리의 약품은 어느 시점에서 처리욕조성이 정상상태를 유지하도록 만들어져 있다.

### 7. 인산염피막처리의 공정의 관리

#### 1) 피처리물(소재)의 표면상태

인산염피막처리를 실시하려는 소재의 표면은 녹이나 기름이 묻어 있어서는 안된다. 철의 표면에 존재하는 스케일(흑피)이나 붉은 녹은 미리 산세나 기계연마등의 방법을 써서 제거한다. 또 유지분은 용제탈지, 에멀션 세정, 강알칼리세정, 약알칼리세정 등으로 기름때의 정도와 그 후의 공정에 맞추어서 적당한 세정방법을 적용시켜 제거해낸다. 예를들면 매우 많이 기름이 묻어 있을때 고온의 알칼리욕으로 처리하지 않으면 완전히 제거가 되지 않으나 그렇다고 강알칼리로 철의 표면을 세정하면 이때까지 존재하던 활성점의 거의 전부가 수화물이나 산화물의 층이 되어 버리기 때문에 불활성이 되어 인산아연처리를 할 경우에 결성핵의 수도 감소하고 결정이 발달도 어렵게 되어 피막 화성상태가 나쁘게 된다. 일반적으로 화성처리 공정중에 산세공정을 넣게되면 양호한 화성표면을 얻기가 곤란하기 때문에 도장하지용 대량생산 라인에 산세공정을 빼 버릴수있도록 소재의 방청관리를 주의깊게 행할 필요가 있다.

소지금속표면 자체의 차에따라 화성처리가 잘 되는 것과 잘되지 않는 것이 실제의 라인에서 잘 경험할 수 있다. 특히 아연도금 소재와 도금의 종류에 따라 표면의 활성도가 현저히 다르다.

같은 소재라도 생산로트나 장소에 따라서도 차이가 있다. 또 종래는  $3\sim 4 g/m^2$ 의 인산아연피막을 만들던 것이 전착도장하지로 하게되면  $1.5\sim 2.5 g/m^2$ 의 박막을 만드는 것이 적합하다.

#### 2) 인산염피막처리욕의 관리조건

인산염피막 반응을 연속적으로 컨트롤하기 위해서 욕조성은 어느 일정한 범위에 유지하도록 되어 있다. 즉 욕과 접촉하는 금속의 표면을 일정(부하율일정)하게 하면 용출하는 금속과 욕조성과의 반응에 의해 생성하는 물질은 화성피막조성이 되거나 욕중에 용해되거나 또는 침전이 되어 계외로 제거되어 버리거나 한다.

이들 욕평형이 항상 일정한 범위에 있도록 관리하기 위해서는 일반적으로 농도측정을 행하지만 화성처리에 있어서는 복잡한 조성분석까지 행할 필요는 없고 일반적으로는 전산도를 주체로한 농도관리법을 사용한다.

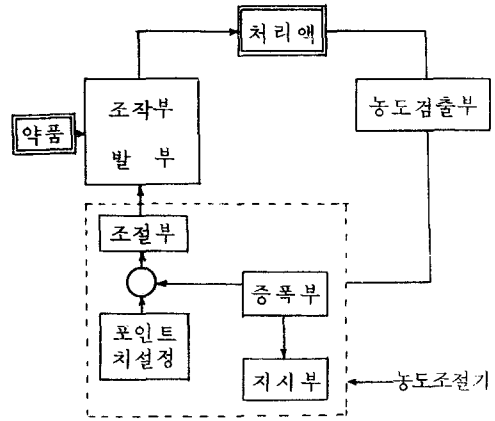


그림 11. 처리욕의 제어장치의 구성

단 전산도의외에 각 화성처리욕에 따라 특정 항목의 농도관리를 행한다. 즉 인산아연욕일 경우는 유리산도 및 촉진제농도, 인산철욕일때는 PH 등이다. 즉 이들의 농도관리는 거의 자동관리가 가능하다. 즉 약품의 보급장치와 연동시킴에 의해 보급의 과부족을 없이해서 일정 품질을 인간의 작업에 맡기지 않고 얻을 수가 있다.

그림 11은 처리욕의 제어장치의 구성을 나타낸 것이다. 각부의 작동은 우선 농도검출부가 처리액

농도를 적당한 물리량 예를 들면 전도도, PH 등으로 변환하여 지시증폭부에 보낸다. 다음에 지시부의 신호나 point 치 설정(설정기준치)과 비교하여 제어동작을 행하는 신호를 조절부에 전달해서 다음 조작부에 지령을 내려 약품을 보급한다.

화성처리 반응을 촉진하기 위해 온도는 가장 중요한 요인이다. 일반적으로 온도를 높게 할수록 화성반응은 촉진되나 각처리공정에 따라 일정한 범위로 관리해야만 하는 온도가 정해져 있다.

화성처리의 범위로서는 실온으로부터 99℃까지라고 생각하면 좋다. 화성반응이 촉진된다고 해서 마구 온도를 높이는 것은 반응을 과잉으로 일으키게 하는 원인이 된다. 예를들면 인산아연 욕일 경우 욕의 가수분해가 적당히 행해지지 않으면 안된다. 이때문에 유지해야 할 화성욕의 온도와 가수분해의 정도가 균형을 이룰수 있는 욕조성이 쓰여지며 또 처리온도는 규정의 범위를 지켜야만 한다. 흔히 처리 온도는 5℃의 범위이내로 관리하는 것이 바람직하다.

처리시간의 경과에 따라 피막화성이 진행된다. 본래 피막이 화성되면 금속표면의 그 부분은 불활성이 되고 점차로 그 면적을 증가하여 포화가 된다. 따라서 피막량은 최초 급격히 증가해가나 조금 지나면 포화되어 일정한 피막부착량에 달하게 된다. 이 화성반응이 종료할때까지의 시간은 피처리속속, 화성피막의 종류, 목적하는 부착량 및 그에 합당한 처리방법과 처리욕조성에 따라 다르다.

인산철과 같은 비정질피막의 것이 인산아연, 인산망간등의 결정피막 보다 단시간으로 충분하다.

처리방법으로는 침지법으로는 5~30분, 스프레이법으로는 5초~2분 롤병용스프레이 또는 물코트법으로는 1~2초의 시간을 요한다. 처리시간은 생산라인 속도에 의해 설정되지만 현재는 상기와 같이 극히 단시간으로 처리하는 방법이 개발되어 있다. 화성처리의 고속화에 따라 전처리공정의 단시간화도 요구되며 특히 탈지공정은 화성처리와 동시간으로 설계되는 것이 보통이다.

이때문에 특히 탈지하기 어려운 기름오염이 소재금속의 가공이나 저장의 단계에서 일어나지 않도록 공정관리를 행해야만 된다.

### 8. 화성피막의 시험법

#### 1) 화성피막의 유공도

화성피막의 유공도의 측정으로는 정성적으로는 페록실 시험이 있고 정량적으로는 전기 화학적 방법이 있다.

#### (a) GMR 페로테스트

G.D.Cheever가 제안한 방법으로 염수분무시험에 의한 도장후의 내식시험과 똑같은 결과를 단시간으로 그것도 도장하지 않고 시험해서 구해 보려는 의도하에 개발된 방법이다. 인산염피막을 화성한 시험편을 도장후 2주간의 염수분무시험에 걸어본 결과와 본 방법과의 상관성을 여러가지로 검토한 결과 매우 높은 상관성이 있음이 입증되었다고 한다. 이 방법은 NaCl 4%, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 3%, 계면활성제 0.1%를 증류수에 용해해서 이 용액을 여과지에 침투시켜 인산염피막 시험할 시험관상에 이 시험지를 1분간 댄다. 핀호출부분은 철이 용해하며 그 부분만 청색반점이 된다. 이 반점수로서 내식성을 판정하는 것이다.

#### (b) 전기화학적 측정법

W. Machu에 의해 제안된 방법으로 철강에 화성시킨 인산염 피막의 유공도를 측정하는 데에 황산니트륨 용액중에서 부동태화에 요하는 시간을 측정하는 방법이다. 장치는 그림 12와 같다.

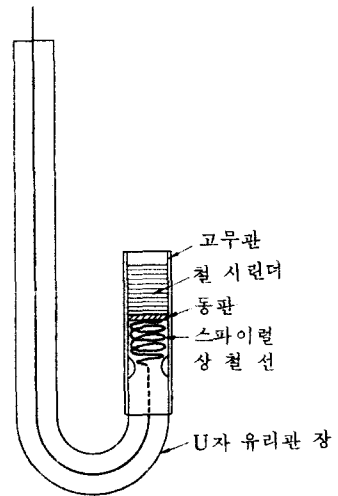


그림 12. 유공도 측정용 전극

2) 화성피막의 외관

화성피막처리에 있어서 생성되는 피막은 현상적으로 평가하는 수단으로서는 외관시험이 가장 실용적이며 게다가 신속하여 중요한 품질검사 수단의 하나가 된다.

화성처리에 있어서 외관시험의 항목으로는 색조, 광택, 반점, 얼룩, 균일성, 피복률, 결정구조, 결정사이즈, 평활성, 분화현상등 그리고 부식생성물, 오염 유성막, 지문자국등의 유무등을 들수가 있다.

3) 화성피막의 내식성

화성처리에 있어서의 내식성은 그 기지성능으로서 가장 중요한 성능의 하나이다.

이런 내식성은 화성피막의 유공도나 외관 또는 부착량과 매우 관계가 깊고 이들의 특성을 내식성의 대응특성으로써 각종의 부식촉진시험과 병행하면서 참고하는 일이 많다. 실제로 쓰여지고 있는 내식시험에는 소위 규격시험외에 자연조건의 재현에 주안을 둔것과 특정한 요구에 의한 촉진시험이 있다. 구체적으로는 다음과 같은 것이 있다.

- (a) 염수분무시험  
JIS Z 2371, ASTM B 117
- (b) 습윤시험  
ASTM D 1735, JANH 792
- (c) 침수시험  
ASTM D 870~54
- (d) dew cycle test
- (e) 계면활성제용액침지시험
- (f) weather meter
- (g) 장기 옥외폭로시험
- (h) 부식액침지촉진시험

4) 화성피막의 거칠기(조도)

조도(거칠기)의 측정방법에는 측침식, 평균조도 직결식, 광파간섭식 등 여러가지가 있으나 최근 미국에서 발표된 화성피막의 측정방법에 관해 알아보면,

그림 13에 나타난 바와 같은 방법으로 표면의 거칠기를 측정한다. 시험하는 표면에 따라서 이동하는 평평한 attachment 가 있고 그 바로 앞에는 표면의 거치는 요철에 따라 자유롭게 움직

이는 다이아몬드 피라미드가 있다. 이것은 거칠음을 기록하는 recorder chart에 연결되어 있다.

chart paper 수직면에서는 0.025 μ의 정도로 측정이 가능하다. 수평면에서는 5, 20, 100배의 확대가 될수 있게끔 되어있다. 그리고 구멍의 깊이는 0.05 μ의 단위로 측정할 수 있다. 예를들어 화성피막제의 종류에 따른 표면 거칠음을 나타내 보면 그림 14와 같다.

5) 화성피막의 내열성

화성피막을 가열하면 결정성 피막일때는 결정수가 또한 결정질피막일때는 부가수(付加水)가 상실되어 내식성 및 도막밀착성이 떨어지는 원인이 된다.

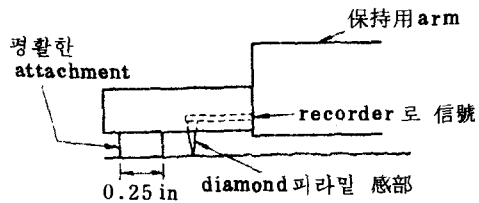
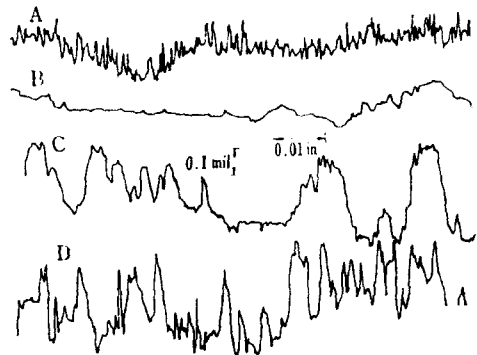


그림 13. 장치의 스케치



- 주) A : E P - 2 인산아연제
- B : E P - 10 인산철제
- C : 메타본드 36 인산아연칼슘계
- D : 메타본드 42 전기도금후의 인산아연제

그림 14. 각종처리에 대한 단면도

일반적으로는 인산염피막의 내열성은 고온건조도료의 적용관계뿐만 아니라 금속가공의 분야에서도 무시할 수는 없다.

어느 종류의 인산염피막은 가열에 민감하여 특히 100 C를 경계로 결정수의 감소가 급속히 진행해 버린다. 이때 피막의 유공성이 결정수의 소실을 촉진함으로 내열성은 유공도와도 관계가 깊다.

#### 6) 화성피막의 절연파괴성

절연파괴란 화성피막에 전압을 가했을때 피막이 파괴하는 현상을 말한다. 일반적으로 절연파괴 전압이란 정해진 방법으로 절연재료에 전압을 가

했을때에 절연재료가 파괴하는 최소의 전압(실효치)을 말하는 것이다. 측정방법으로는 relay식, 압착식, mandrel식, 꼬아 맞춤식 등이 쓰여진다.

#### 7) 화성피막의 두께

화성피막의 두께 측정에는 통상 전자미소두께 측정기(예를들면, Kett thickness meter, Model L-2)을 사용한다. 도막은 정확히 측정되지만 인산염피막은 0~10 μ임으로 부정확은 피할 수 없다.

좀더 완전한 방법으로서로는 표면조도계 또는 a-ir micro meter를 이용하는 것이 있다.