



## 졸-겔법에 의한 나노크기의 티탄-콜로이드 합성 및 인산염 피막 특성

이만식<sup>a\*</sup>, 이선도<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, The University of British Columbia,  
<sup>b</sup>제우스유화공업(주) 기술연구소

### Synthesis of Nanosized Titanium-Colloid by Sol-Gel Method and Characterization of Zinc Phosphating

Man Sig Lee<sup>a\*</sup>, Sun-Do Lee<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, The University of British Columbia,  
 Vancouver, BC, Canada V6T 1Z4

<sup>b</sup>Technical Research Laboratories, Zeus Oil and Chem. Co., LTD., 504-14, Gamjeon-dong,  
 Sasang-ku, Pusan 617-050, Korea

(Received 15 January 2005 ; accepted 14 February 2005)

#### Abstract

Nanosized titanium-colloid particles were prepared by sol-gel method. The physical properties, such as thermal stability, crystallite size and crystallinity according to synthesis condition have been investigated by TEM, XRD, SEM, TGA and DTA. In addition, Zinc phosphating has been studied in order to compare the phosphating characterization of prepared nanosized titanium-colloid particles. The major phase of all the prepared titanium-colloid particles was an amorphous structure regardless of synthesis temperature and the structure was composed of phosphate complex and titanium. The micrographs of HR-TEM showed that nanosized titanium-colloid particles possessed a spherical morphology with a narrow size distribution. The crystallite size of the titanium-colloid particles synthesized at 80°C was 4-5 nm and increased to 8-10 nm with an increase of synthesis temperature (150°C). In addition, the coating weight increased with an increase of temperature of phosphating solution and when the concentration of titanium-colloid was 2.0 g/l, the coating weight was 1.0 g/m<sup>2</sup>.

*Keywords* : Nanosized titanium-colloid particles, Amorphous, Phosphate complex, Zinc phosphating, Coating weight

## 1. 서 론

인산염 피막처리는 금속의 전처리 방법에서 가장 널리 사용되는 것 중의 하나로서, 금속 표면을 화학적으로 처리하여 고착성과 안정성이 높은 화합물 피막을 그 표면에 형성시키는 것이다. 이러한 화합물의 물리적 또는 화학적 성질을 이용하여 부식 환경 하에서 소지 금속을 보호하며, 또한 인산염 피막은 도장, 윤활 등을 위한 하지 처리로 적용되고 있다.

인산염 처리의 발달 과정을 보면 고대 이집트인

들의 유적지에서 인산염 처리된 철제품이 발견됨으로부터 고대 이집트인들이 인산염 피막 처리를 위한 인산의 사용에 익숙해 있었다는 것을 짐작할 수도 있다. 하지만 이러한 인산염 처리가 의도적으로 사용되었다는 뚜렷한 증거가 없으며, Van Wazer는 이러한 것들이 오랜 세월 동안 땅속에서 형성되었으며 탄산수에 의해 뼈에서 용해된 인산염이 형성된 것이라고 발표하였다<sup>1)</sup>. 오늘날 우리가 알고 있는 인산염 처리는 1906년 영국의 Tomas Coslett이 실험적으로 행한 것으로서 묽은 인산에 철판을 침지하여 내식성이 우수한 피막을 얻을 수 있다는 것을 발견함으로써<sup>2)</sup> 비롯되었고, 이로부터 manganese phosphate<sup>3,4)</sup>, zinc phosphate<sup>5)</sup>, chromic acid rince

\*Corresponding author. E-mail : mlee@chnl.ubc.ca

등의 기술적 진보를 가져왔다. 오늘날 이러한 고착성과 안정성이 높은 화합물 피막을 금속 표면에 치밀하게 형성시키기 위해서는 인산염 피막 전에 반드시 금속표면을 활성화시키는 표면조정 처리가 필요하다<sup>6)</sup>.

표면조정 처리는 인산염 피막처리에서 결정체를 치밀하게 하고 부착량을 적당한 범위 내에 조절하는데 있다. 이와 같이 금속 표면을 활성화 시켜주는 종래의 표면조정제는 대부분 티탄-콜로이드와 인산염 등으로 구성된 분말 형태로, 사용하기 전에 탈이온화된 증류수나 혹은 공업용수에 용해 또는 분산시켜 사용하고 있다. 분말 형태의 표면조정제는 황산법, 염소법 등으로 대부분 제조되고 있으며, 이 방법은 강산과 강염기가 직접 접촉하여 반응함으로써 작업자의 위험성 따르고 있다. 또한 이렇게 제조된 분말은 수용액에 용해 및 분산성 향상을 위해 분쇄 공정이 필수적으로 동반된다. 분말 형태의 표면조정제를 녹인 그 수용액 중의 티탄-콜로이드는 약 10~1,000  $\mu\text{m}$ 의 크기로 존재하여 표면 활성화 역할을 수행하며, 그 티탄 콜로이드는 금속표면에 흡착하여 다음 공정인, 인산염 피막처리 공정에서 인산염 피막 결정 석출의 핵 역할을 하게되어 인산염 피막의 결정 미세화 및 치밀화가 가능해진다.

현재 공업적으로 이용되고 있는 이러한 분말 형태의 표면조정제는 수용액으로 한 후, 인산염 피막 결정의 미세화 및 치밀화에 관하여 현저한 효과를 발휘하지만, 수일간이 경과하면 약 10~1,000  $\mu\text{m}$  크기의 티탄 콜로이드는 서로 응집하여 표면 조정제의 효과를 상실하게 되어 인산염 피막 결정은 조대화(粗大化)된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 근래에는 표면조정제가 용해 또는 분산된 그 수용액 중의 티탄-콜로이드의 평균 입경이 일정한 크기의 미만이 되도록 하기 위해 연속적으로 폐기하고, 폐기된 양만큼 보충함으로써 표면조정 효과를 유지 관리하거나 또는 수일간 사용 후 전량 폐기하여 새로운 수용액으로 갱신하는 방법이 제안되어 있다. 그러나 이러한 방법은 표면조정제의 효과를 정량적으로 유지 관리하는 것을 가능하게 하였으나, 공업적인 폐수 발생의 문제를 야기하고 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 분말 표면조정제가 가지는 여러 가지 단점을 해소하고자 졸-겔법에 의한 나노크기의 티탄-콜로이드를 합성하였으며, 합성조건에 따른 결정 크기 및 모양 등에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 졸-겔법에 의해 제조된 나노크기의 티탄-콜로이드의 인산염 피막 처리 특성을 검토하기 위해 일반적인 표면처리 공정과 함께

아연-니켈-구리로 구성된 3원계 인산염 피막제를 사용하여 인산염 피막처리 특성을 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시약 및 합성방법

표면조정제의 주성분인 티탄 콜로이드의 전구물질 titanium isopropoxide(TTIP, 97%, Aldrich), 가수분해억제제  $\text{HNO}_3$ (Junsei Chem.)과  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Junsei Chem.), Ti-인산염 콜로이드 형성을 위한 인산염화합물  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Aldrich Chem.)과  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Aldrich Chem.), 반응촉진제  $\text{CuNO}_3$ (Aldrich Chem.) 등은 시약특급을 구입하여 그대로 사용하였다. 그리고 가수분해반응에 필요한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였으며, 졸-겔법에 의해 합성하였다.

합성장치는 반응기 내에 합성을 원활하게 하기 위하여 교반기가 설치되어 있으며, 일정한 반응온도 조절을 위해 온도조절기가 구비되어 있고, 반응기 상부에는 용매인 물의 증발을 방지하기 위해 응축기를 설치하였다.

합성 방법은 반응기 내에 요구되어진 양의 용매인 물과 가수분해억제제를 혼합한 후, 약 30분 동안 상온에서 100 내지 1200 rpm으로 교반한다. 상기의 용액에 티탄 콜로이드의 전구물질 TTIP를 서서히 첨가하고, 반응온도를 50°C로 상승시킨다. 그 후 용액이 투명한 졸로 형성되면 분산제, 반응촉진제 및 인산염 화합물 순으로 서서히 첨가하고, 반응온도를 80~150°C 범위에서 2시간 이상 합성하여 나노크기의 티탄-콜로이드를 함유하는 표면처리용액상 표면조정제를 제조한다.

### 2.2 나노입자의 특성 분석

제조된 입자의 온도에 따른 열분해, 결정화 및 상변화를 관찰하기 위해 DTA(Perkin-Elmer, USA)와 TGA(Perkin-Elmer, USA) 분석장치를 각각 사용하였으며, 공기 분위기에서 승온 온도 10°C/min의 속도로 50~900°C 범위의 온도에서 관찰하였다.

나노크기의 티탄-콜로이드의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MaXIIIC, Rigaku Co.)를 사용하였으며, 미세 결정 크기 L은 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다<sup>7)</sup>.

또한 제조된 입자의 초미세 구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은  $\text{LaB}_6$  필라멘트에 의해 가속전압 200 kV로 HR-TEM(Jeol, JEM-2010)을 사용하여 관찰하였고, 2차 입자의 크기는 전기영동장치를 사용하여 분석하였다.

### 2.3 인산염 피막 실험

제조된 나노크기의 티탄-콜로이드 용액을 이용하여 실제 인산염 피막 처리에 적용할 경우, 인산염 피막 형성을 촉진시키거나 또는 형성된 인산염 피막 결정의 미세화에 기여하였는지 확인하기 위해 인산염 피막실험을 수행하였으며, 그 표면처리 공정도는 그림 1에 나타내었다.

본 실험에 사용한 소재는 냉간압연강판(CR 강판)을 사용하였으며, 시험편에 부착된 방청유 및 기타 오염물을 제거하기 위해 일반적인 알칼리 탈지제를 이용하여 예비 탈지, 본 탈지 2공정으로 처리한 후 흐르는 물로 수세한 다음, 에틸 알코올, 아세톤에 차례로 침지시킨 뒤 건조시켜 데시케이트 속에서 냉각 후 실험에 사용하였다. 사용된 인산염 피막용액은 아연-니켈-망간으로 구성된 3원계 피막용액으로, 그 구성 성분은 표 1에 나타내었다.

인산염 피막 처리는 외부로 자동 순환되는 항온조(Brookfield EX-200)내에 약 5l 스테인레스 비이커에 인산염 처리액을 일정한 농도로 건축(make-up)한 다음, 인산염 처리액의 온도를 30~70°C로 유지시킨 후 시험편을 1초에 1회 정도 좌우로 흔들면서 처리하였다. 각각의 시험편은 처리 시간에 따

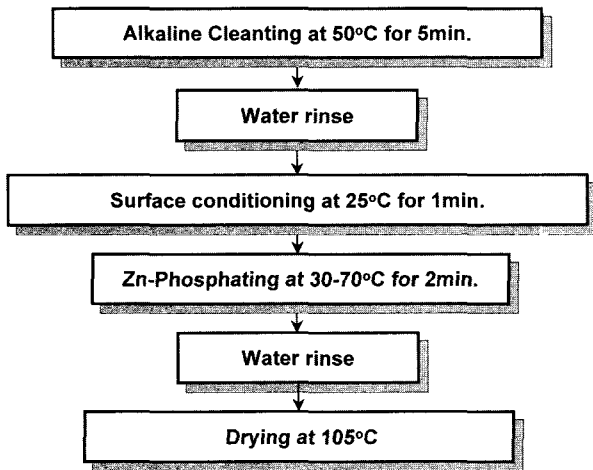


Fig. 1. Flow diagram for experimental procedure.

Table 1. Composition of the zinc phosphating bath

Components	Materials	Concentration % (w/w)
Key components	Zn	1.0~5.6
	PO <sub>4</sub>	10~50
	NO <sub>3</sub>	18~60
	Ni	0.3~3.0
	Mn	0.4~5.0
Additives	Cu	0.001~0.02
	Fe	0.0001~0.001

라 침지하여 인산염 처리시킨 후 바로 흐르는 물로 약 30초간 수세한 후 105°C 공기 분위기에서 30분간 건조하였다.

인산염 피막 중량 측정은 인산염 피막되고, 건조된 시험편을 데시케이트 속에서 실온까지 냉각시킨 다음 중량을 측정(A)하고, 그 후 시험편에 인산염 피막을 제거하기 위해 5% 무수크롬산 용액에 15분간 75°C에서 침지한 후 수세하여 동일한 방법으로 중량(B)을 측정하였다. 그리고 아래와 같은 식에 의해 인산염 피막 중량을 각각 계산하였다<sup>6)</sup>.

$$\text{인산염 피막 중량(g/m}^2\text{)} = \frac{A(\text{g}) - B(\text{g})}{\text{시험편의 표면적(m}^2\text{)}}$$

또한 형성된 인산염 피막의 결정 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, HITACHI, S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 열 분석

그림 2은 줄-겔법으로 합성온도 100°C에서 제조된 나노크기의 티탄-콜로이드 입자를 105°C에서 건조한 후, DTA-TGA를 사용하여 열 분석한 결과이다. TGA 분석결과에서 질량 감소는 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 전체 무게 감소는 약 13% 정도였다. 온도에 따른 무게는 지속적으로 감소하였으며, 100°C~500°C 부근에서 현저한 무게 감소를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이 부근의 온도에서 결정 및 상의 변화를 관찰하기 위해 DTA 분석을 수행하였으나, 그림 2에서 볼 수 있듯이 110°C 부근에서 흡열 피크만 나타나고, 그 외 온도에서는 발열 피크는 확인할 수 없었다.

이 결과에서 110°C 부근의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 증발에

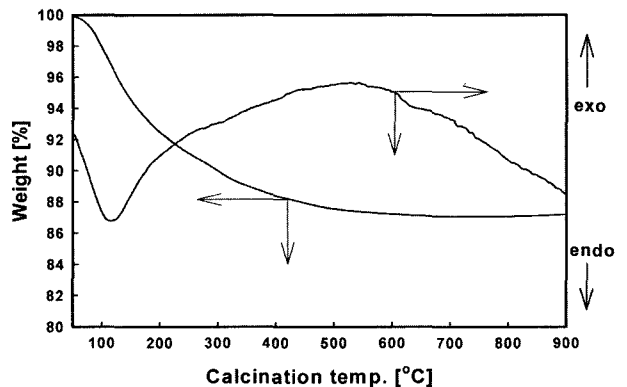


Fig. 2. DTA-TGA curves of nanosized titanium-colloid prepared at 100°C.

의한 것으로 판단되고, 발열피크가 나타나지 않은 것은 제조된 나노크기의 티탄-콜로이드 입자가 열적으로 안정함을 의미한다.

### 3.2 X선 회절분석

그림 3은 기존에 상용화된 분말의 표면조정제(a)와 본 실험에서 합성한 나노크기의 티탄-콜로이드 입자(b)를 각각 XRD 분석한 결과를 나타내었다. 그때 줄-겔법으로 합성한 입자는 합성온도 100°C에서 합성하였으며, 105°C로 건조하여 분석하였다.

표면조정제의 주성분인 이산화티탄은 문헌에 보고된 바에 의하면 무정형(amorphous), anatase, rutile, brookite 등의 4가지로 크게 구분된다. Chhabra<sup>8)</sup>나 Ohtani<sup>9)</sup> 등은 무정형 구조에서 anatase 구조로 상전이는 약 480°C 이상의 온도에서 일어나고, anatase에서 rutile로의 전환 온도는 450°C에서 1200°C까지인데, 이산화티탄의 전구체 성질과 제조 조건 및 열처리 등에 의존한다고 보고하고 있다. 하지만, 본 연구에서는 그림 2의 DTA 분석결과에서 볼 수 있듯이 제조된 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물은 온도에 따른 특별한 결정의 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 티탄과 인산염 화합물로 구성된 입자는 단일 성분의 이산화티탄보다 상대적으로 열적 안정성을 가지는 것을 의미하고, 또한 표

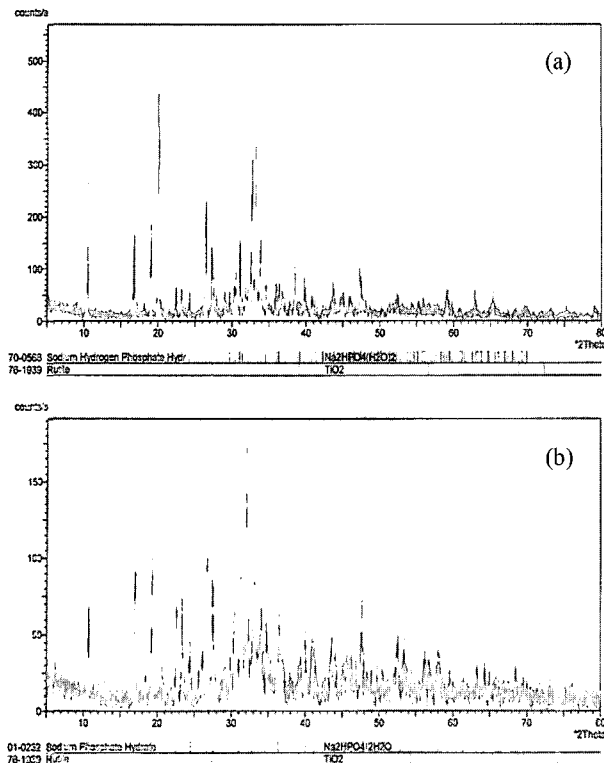


Fig. 3. XRD patterns of surface activator prepared by different method: (a) powder phase surface activator, (b) liquid phase surface activator.

면조정제의 열적 특성은 이산화티탄에 의한 영향보다 다른 첨가제의 영향에 의해 결정된다고 판단된다.

그림 3에서 대부분의 결정은 인산염 화합물과 이산화티탄으로 구성된 것을 확인할 수 있으며, 이산화티탄은 무정형으로 구성되어 있고, 일부는 2 theta 약 27°에서 지시되는 (110)면을 가진 rutile로 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 기존의 분말 표면조정제와 본 연구에서 합성된 티탄-콜로이드의 결정 구성 성분은 거의 비슷한 것을 확인할 수 있으며, 이 결과로부터 액상 표면조정제의 사용 가능성이 있음을 시사하고 있다.

### 3.3 HR-TEM 및 결정 크기 분석

나노크기의 티탄-콜로이드 화합물 합성에서 합성 온도에 따른 결정 모양 및 결정 크기의 영향을 알아보기 위해 HR-TEM 및 전기 영동장치를 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 그림 4와 그림 5에 각각 나타내었다.

합성 온도에 따른 티탄-콜로이드 화합물의 상태는 큰 변화가 없었으며, 대부분 안정한 상태로 액상에서 잘 분산되어 있었다. 하지만 그림 4와 5에서 알 수 있듯이 합성 온도에 따른 결정 크기와 모양은 상이한 경향을 나타내었다.

그림 4에서 합성된 티탄-콜로이드는 대부분 균일하고 구상에 가까운 형태로 존재하였으며, 입자크기는 대부분 10 nm 이하로 형성되었다. 합성 온도 80°C에서는 5 nm 이하의 입자크기를 가졌으나, 합성 온도 150°C로 증가시켰을 경우, 약 8~10 nm의 입자크기로 증가되었다.

그림 5는 전기영동장치로 티탄-콜로이드의 2차 입자크기를 측정된 결과를 나타내었으며, 합성 온도가 증가함에 따라 입자가 성장하는 것을 볼 수 있다. 그 때 2차 입자크기의 평균값은 합성 온도가

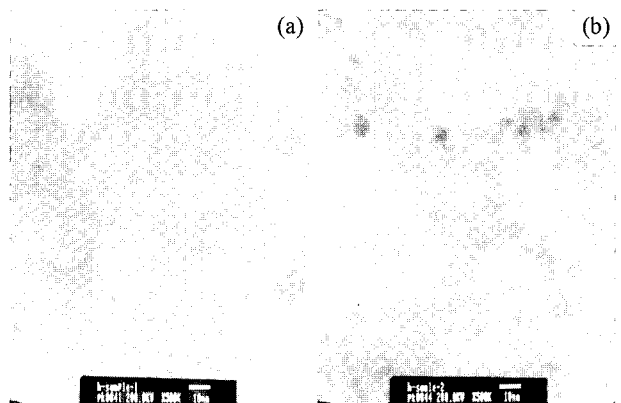


Fig. 4. TEM images of nanosized titanium-colloid prepared at different synthesis temperature: (a) at 80°C, (b) at 150°C.

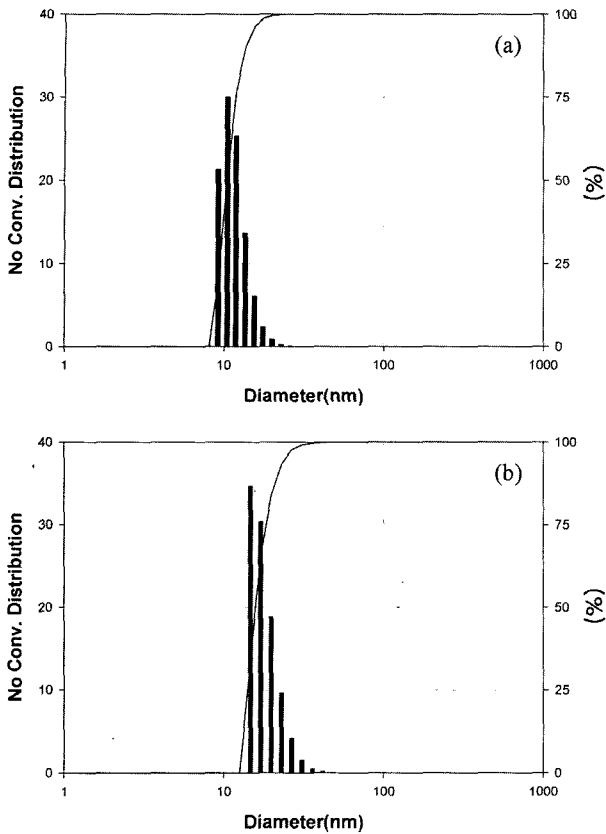


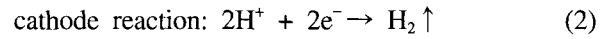
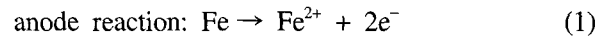
Fig. 5. Particles distribution of nanosized titanium-colloid prepared at different synthesis temperature: (a) at 80°C, (b) at 150°C.

80°C에서 21.9 nm, 150°C에서 43.1 nm로 각각 나타났다.

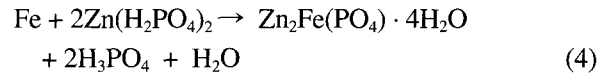
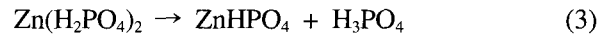
위의 결과에서 TEM으로 측정한 1차 입자크기의 경우보다 전기영동장치로 측정한 2차 입자크기가 큰 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 입자들간의 응집에 의하여 실제의 1차 입정보다 더 큰 입자의 형태로 나타난 것으로 판단된다. 또한, 합성 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하는 것은 입자들간의 응축에 의하여 입자 성장이 가속화되어 커지는 것으로 판단된다.

### 3.4 인산염 피막 처리 특성

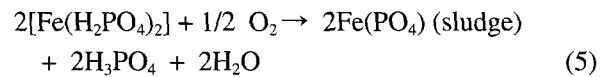
앞서 언급하였듯이, 표면조정제의 주요 기능은 빠른 시간 내에 미세하고 치밀한 결정성 피막 형성을 유도하기 위해 피막의 핵 역할을 수행한다. 그리고 인산염 피막 처리시 표면조정제의 주성분은 콜로이드상 입자로 분산되어 처리 소지 표면에 부착되어 표면을 활성화시킨다. 또한 인산염 피막은 반응 초기에 인산염 피막용액으로부터 소재 표면의 음극부위에 석출된 후 결정화와 성장을 통하여 수많은 결정으로 이루어진다. 인산염 피막의 양극 및 음극반응은 다음과 같다.



이때 피막 형성 반응은 아래와 같다.



여기서,  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 이 냉연강판에 형성되는 포스포필라이트(phosphophyllite)의 인산염 피막 구조이다. 그리고 인산염 피막용액 중에 소재(Fe)가 침전되면 식 (1)에 형성된 용해성 1차 철(II)과 인산염이 용액중의 산화제와 반응하여 아래와 같은 식에 의해 인산염 슬러지가 생성된다.



이들 인산염 피막의 성능은 인산염 용액중의 조성 및 인산염 피막 처리 조건뿐만 아니라 소재의 표면 특성 및 표면 조정제의 농도에 따라 상이하게 나타난다<sup>10)</sup>.

그림 6과 7은 인산염 피막 반응온도 50°C에서 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물의 농도 변화에 따른 피막 중량 측정 및 SEM 사진 촬영한 결과를 각각 나타내었다. 그 때 인산염 피막처리 시간은 2분, 티탄-콜로이드 화합물의 처리온도 및 처리 시간은 각 25°C, 1분으로 일정하게 하였다.

일정한 피막 용액에서 티탄-콜로이드 화합물이 전혀 첨가되지 않은 상태에서는 피막 외관은 대부분 철 피막으로 형성되었고, 피막 중량이 약 0.2 g/m<sup>2</sup>으로 나타났다. 그리고 그림 7의 (a)에서 보는 것과 같이 결정 성장이 조잡함을 볼 수 있다.

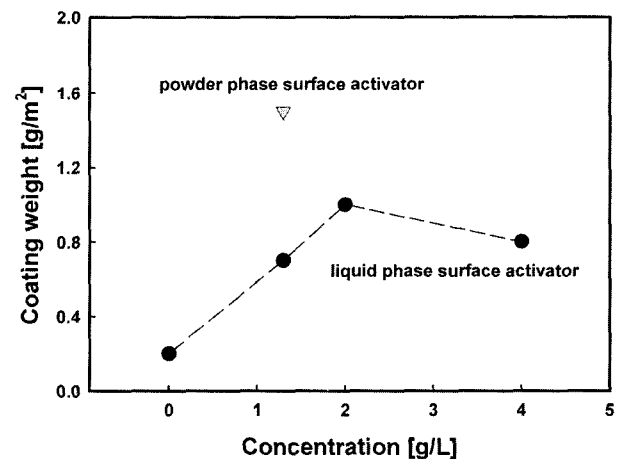


Fig. 6. Effect of initial concentration of surface activator on coating weight.

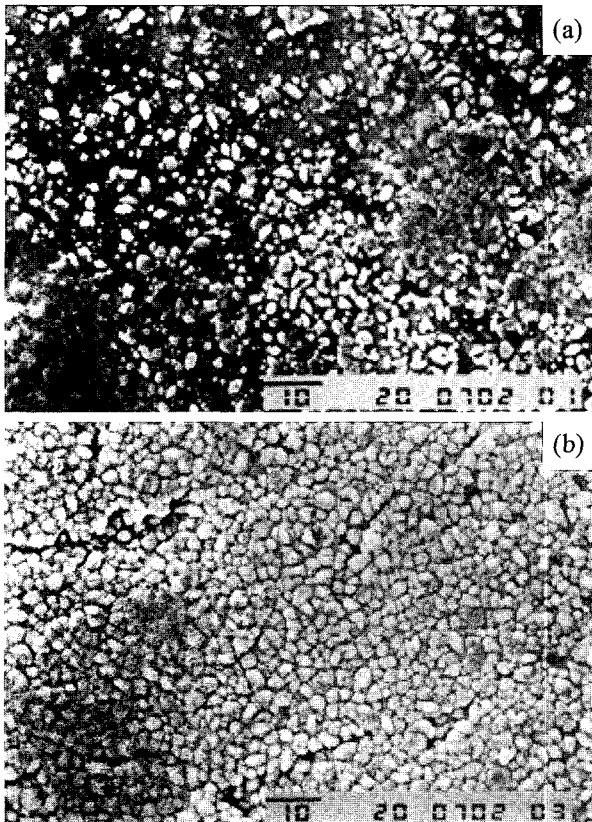


Fig. 7. SEM images of zinc phosphating crystals obtained at different concentration of surface activator: (a) 0.0 g/l, (b) 2.0 g/l.

티탄-콜로이드 화합물의 농도가 2.0 g/l일 때 피막 외관은 철 피막 없이 안정한 인산염 피막이 형성되었으며, 피막 중량은 약 1.0 g/m<sup>2</sup>로 나타났다. 피막 결정은 그림 7의 (b)에서 보는 것과 같이 아주 미세하고 구형의 치밀한 결정이 형성되었음을 확인 할 수 있다. 또한 기존의 분말 표면조정제를 사용하여 인산염 피막처리를 하였을 경우, 그 때의 피막 중량은 약 1.5 g/m<sup>2</sup>으로 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물을 사용했을 때 보다 높게 나타났다. 이 결과는 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물이 기존의 분말 표면조정제의 결정입자 보다 작고 미세하여 인산염 피막 형성시 피막 중량에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

티탄-콜로이드 화합물의 농도가 4.0 g/l인 경우 피막중량은 다시 감소하는 경향을 나타내었으나, 인산염 피막의 결정 모양은 큰 변화가 없었다.

이들의 결과에 의하면 티탄-콜로이드 화합물의 농도에 따른 피막 중량 및 결정 입도 변화는 처리 소지의 단위 면적당 부착되어진 콜로이드상 입자의 활성화 정도에 기인됨을 알 수 있다. 따라서 처리 소지의 단위 면적당 부착되어진 콜로이드상 입자의 수가 더 많을 경우, 인산염 피막 핵 생성을 부여하

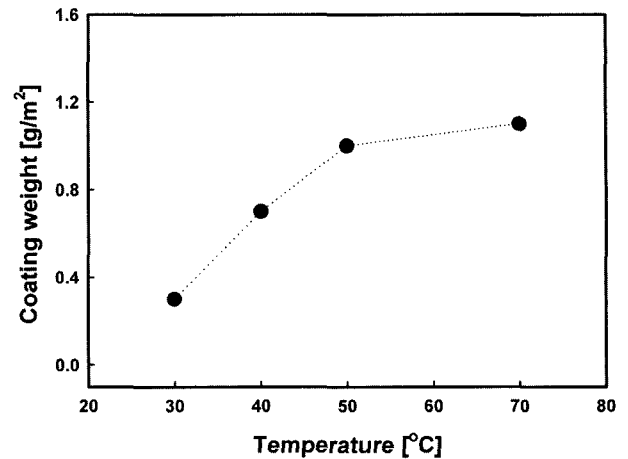


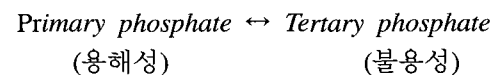
Fig. 8. Effect of treatment temperature of zinc phosphating solution on coating weight.

는 콜로이드상 입자 간격이 가까워짐으로 피막 입자는 보다 미세해지고 피막 중량 또한 더 감소할 것으로 판단된다.

그림 8은 티탄-콜로이드 화합물의 농도는 2.0 g/l로 일정하게 유지하여 표면조정 처리한 후, 인산염 피막 처리 온도에 따른 인산염 피막 중량 변화를 나타내었다. 그 때 인산염 피막처리 시간은 2분, 티탄-콜로이드 화합물의 처리온도 및 처리 시간은 각 25°C, 1분으로 일정하게 유지하였다.

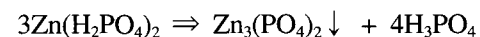
인산염 피막 처리온도가 30°C일 경우, 피막 외관은 아주 거칠고 대부분 철 피막이 형성된 것을 볼 수 있었으며, 그 때 피막 중량은 약 0.3 g/m<sup>2</sup>이었다. 처리온도가 40°C에서는 피막 외관은 대부분 인산염 피막이 형성되었으나, 일부는 여전히 철 피막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 처리온도가 50°C 이상일 경우, 피막 외관은 철 피막이 전혀 없이 완전한 인산염 피막이 형성되었으며, 그 때 피막 중량은 약 1.0 g/m<sup>2</sup>으로 나타났다.

이상의 결과는 일반적인 인산염 피막 처리 온도와 피막 중량과의 관계에 잘 일치함을 볼 수 있다<sup>6)</sup>.



중금속 primary phosphate 용액은 특히 온도의 상승 혹은 pH의 영향에 따라 분해되어 제 3인산염과 유리 인산을 형성한다.

인산-아연의 경우, 아래와 같은 반응식으로 표시할 수 있다.



그리고 평형 상수(K)는 시간에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K(t) = \frac{[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2] \cdot [4\text{H}_3\text{PO}_4]^4}{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^3}$$

여러 온도에서 인산-아연 반응에 대한 평형 상수 값을 보면 25, 37, 98°C에서 각각 0.013, 0.029, 0.71의 값을 나타낸다<sup>11)</sup>. 즉 온도의 상승에 따라 평형 상수의 값이 크게 증가함을 알 수 있다. 그러므로 반응 온도의 증가에 따라 피막의 생성량( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ )은 증가하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 합성된 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물을 표면조정제로 사용하였을 경우, 형성된 인산염 피막은 아주 미세하고 치밀한 구상의 인산염 피막 결정이 형성됨을 확인할 수 있고, 또한 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물의 농도에 따른 인산염 피막중량의 변화를 충분히 제어할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

인산염 피막 처리 공정에서 기존의 분말 표면조정제가 가지는 여러 가지 단점을 해결하기 위해 본 연구에서는 졸-겔법에 의한 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물을 합성하였으며, 합성조건에 따른 결정 크기 및 모양에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 졸-겔법에 의해 제조된 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물의 인산염 피막 처리 특성에 미치는 영향 및 그 적용성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열분석 결과에서 제조된 티탄-콜로이드 입자의 무게 감량은 900°C에서 약 13% 감소되었으나, 상의 변화는 관찰할 수 없었고, 그 결정은 열적으로 매우 안정하였다.

2) 제조된 티탄-콜로이드 화합물은 대부분 인산염 화합물과 이산화티탄으로 구성되었으며, 이산화티탄의 주 결정상은 무정형이었으나, 일부는 루타일(rutile)로 존재하였다. 또한 제조된 화합물의 결정 구성 성분은 기존의 분말 표면조정제와 거의 비슷하였다.

3) 합성온도에 따른 티탄-콜로이드 화합물의 상태는 큰 변화없이 대부분 안정한 상태로 잘 분산되어

있었으며, 그 결정 모양은 대부분 균일하고 구상에 가까운 형태로 존재하였다. 형성된 결정의 1차 입자 크기는 약 10 nm 이하, 2차 입자 크기는 20-43 nm 범위를 가졌으며, 합성온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

4) 제조된 나노크기의 티탄-콜로이드 화합물을 사용하여 인산염 처리 특성을 검토한 결과, 티탄-콜로이드 화합물의 농도가 2.0 g/l 이상일 때 철 피막 없이 구형의 치밀한 인산염 피막이 형성되었고, 피막 중량은 약 1.0 g/m<sup>2</sup>로 나타났다. 또한 인산염 피막 처리온도가 낮을 경우, 피막 외관은 아주 거칠고 대부분 철 피막이 형성되었으나, 처리온도가 50°C 이상에서는 치밀하고 구상의 인산염 피막 결정이 형성되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업기술혁신개발사업의 연구비(과제번호 : 부산-화01-03)지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. J. R. Van Wazer, "Phosphorus and Its Compound", Interscience Publishers Vol. I, (1958).
2. W. S. Coslett, British Patent No. 8677 (1906).
3. R. G. Richards, British Patent No. 17593 (1911).
4. M. Green, H. H. Willard, British Patent No. 270679 (1927).
5. W. S. Coslett, British Patent No. 28131 (1909).
6. M. S. Lee, C-T. Cheong, G-H. Lee, J-H. Kim, G-D. Lee, S-S. Hong, J. Kor. Ins. Surf. Eng. 36 (2003) 59.
7. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Adison-Wesley, Reading, MA. (1978).
8. V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, D. O. Shah, Langmuir, 11 (1995) 3307.
9. B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 3746.
10. H. J. Kim, J. Kor. Ins. Surf. Eng., 30 (1997) 310.
11. G. Lorin, "Phosphating of Meta", Finishing Pub., Middlesex (1974).