

<技術講座>

鐵鋼의 磷酸鹽 化成皮膜處理法概要

金 鍾 建*

1. 鐵鋼體의 化成膜處理의 沿革

鐵鋼體의 使用하는 磷酸鹽皮膜處理에 目的은 防銹, 塗裝下地 plastic 下地 摩耗潤滑用 金屬冷間塑性變形加工用 電氣絕緣 其他電氣鍍金 또는 金屬溶射前處理로서 用途가 多樣하다 이와 같은 目的으로 쓰이는 皮膜形式으로는 磷酸滿佈, 磷酸亞鉛 磷酸鐵皮膜等과 이러한 皮膜劑와 金屬酸化物的 複合皮膜等이 있다. 이러한 皮膜을 化成시키자면 "파스켓"에 處理體를 浸入시키는 方法을 爲始해서 處理液을 吹付하는 方法 "로-나드"로 바르는 方法. 붓(刷毛)로 바르는 方法 通常 一般的으로 愛用되고 있는 所謂 浸漬式(dipping Type)等이 있다.

處理溫度는 常溫에서 90°C 의 이르는 高溫과 時間(處理時間)은 1~15分의 이르기 까지 여러階段으로 分類되어 있으나 使用方法에 따라 最適合한 條件으로 處理를 하여야 理想的인 製品이 生産될 것이다.

現工程을 說明하기 前에 爲先 處理工程 順序를 적어 보기로 하겠다.

- a. 脫脂→水洗→除銹→水洗→表面調整→化成皮膜→水洗→後處理→乾燥 (磷酸亞鉛系 및 磷酸滿佈系)
- b. 脫脂→水洗→化成皮膜→水洗→後處理→乾燥 (磷酸鐵系 磷酸亞鉛系)
- c. 脫脂化成皮膜→脫脂化成皮膜→水洗→後處理→乾燥 (磷酸鐵系 磷酸亞鉛系)

磷酸鹽에 關한 技術的인 經緯는 防銹을 目的으로 한 最初에 特許는 英國에 G. Ross 가 1869年에 獲得하였으며 工業적으로 實用可能시킨 鐵鋼體에 磷酸鹽化成皮膜處理

液은 英國에 T. W. Coslett 가 1906年에 처음으로 特許權을 받은 일은 잘 아는 事實인 것이다.

그에 依하면 ① 加工處理液中에 遊離酸을 할수 있는 限 얕게 維持할 것이며

② 生成된 皮膜의 耐食性을 增進시키자면 Resing Coating 其他 適當한 기름(油)을 塗는 것.

③ 礬酸鹽의 添加는 皮膜生成 時間을 短縮시킨다. 1909年에는 磷酸亞鉛法을 發明하였으며 이의 對해 K. G. Richards(英國)는 1911年에 磷酸滿佈을 發表하였으며 繼續해서 W. H. Allen 은 本法을 좀 改良해서 所謂 今日에 (과-키라이징)法에 基礎를 構築하였으며 1925年 M. Green H. W. Willard 는 Fe-Mn 을 H_2PO_4 에 溶解시켜 水素磷酸滿佈 $Mn(H_2PO_4)_2$ 을 쓰는 方法을 發見하였다. 1930年頃에는 R. R. Tanner 는 이 配合方法에 Cu ion 을 添加시켜 皮膜形成을 顯著하게 促進시키는 方法을 發見하였다. 이것을 近來相互間에 말하는 "분데라이징"이라 하는 것이다. 또 R. R. Tanner 는 處理液에 窒酸鹽等으로 酸化劑를 添加하는 促進法을 發見하였다. 過去에는 處理液에 鐵鋼體를 浸漬시켜 Temp 70°C 에서 30~40分에서 皮膜이 形成되는 것이 本促進劑 2% 添加로서 不過 4~5分間이면 皮膜形成이 滿足될 만큼 時間的으로 短縮됨으로 工業的인 價値가 있는 點은 注目될만한 일이다.

2. 磷酸鹽皮膜의 性質과 應用

磷酸鹽皮膜性質은 大體的으로 다음 같다.

項 目	磷酸滿佈系	磷酸亞鉛系	磷酸鐵系
外 觀	灰 또는 灰黑色結晶性 粉塵으로 갈으면 갈여진다.	厚膜은 灰내지灰黑色結晶性 但 灰보다 흐리나 薄膜은 銀灰色을 낸다.	黃에서 靑紫色에 이르는 干涉色을 내며 非晶質이다.
化 學 組 成	$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2MnHPO_4 \cdot 4H_2O$ 와 $FeHPO_4 \cdot 4H_2O$ 와의 混合 結晶物	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 와 $FeHPO_4 \cdot 2 \sim 4H_2O$ 의 混合結晶體	$rFe_2O_3 \cdot FePO_4 \cdot 2H_2O$ 또는 $FeHPO_4 \cdot 4 \sim 8H_2O$ 의 混合體

* 共榮特殊化學工業社

皮膜의 重量	10~25g/m ²	dipping法 4~25g/m ² spray法 2~6g/m ²	dipping法 0.5~2g/m ² spray法 0.4~1.5g/m ²
耐熱性	250°C程度에서 黃色에서 褐色이 되며 500°C가 넘으면 스키텔化한다.	130°C에서 보야게 되며 漸次 高溫이 될수록 靑色을 띄우며 400°C가 넘으면 스키텔化한다.	磷酸亞鉛系와 類似하다.
耐各種藥品性	本質的으로 強酸, 強알카리에는 견디지 못함 鹽類水 溶液에는 지탕이 된다. 石灰水 dic NH ₄ OH 에는 若干 견딘다.	左와 같음. 耐알카리성은 Mn-Type 보다 弱하다.	左와 같음 左와 같음
絶緣性	皮膜두께에 따라 若干에 差異는 있으나 DC 12,300Ω/cm ² 11μ AC 6560 # 11μ	左와 같음 DC 4400Ω/cm ² 15μ AC 3630 Ω/cm ² 15μ	
耐電壓	DC 170~280V. 11μ AC 220~240V 11μ	DC 120~140V 11μ AC 160~210V 11μ	

磷酸鹽皮膜劑에 應用

우리나라에서는 表面處理工程이 아직 先進外國에 比해서 어느 程度에 後進성을 脫皮를 免치 못하고 있는 實情임으로 여기서 磷酸鹽皮膜劑는 大體的으로 어떤데 使用하면 適合할 것인가 하는 問題를 다루어 볼려고 한다 爲先 鐵鋼의 防鏽皮膜 塗裝제로는 鐵鋼에 塗裝下地皮膜으로 廣範圍하게 쓰이고 있다.

a. 鐵鋼防鏽皮膜

防鏽을 目的으로 處理할 때에는 處理液을 高溫과 長時間 處理로서 厚膜形이 使用되고 있다.

單純한 磷酸鈣系보다도 磷酸亞鉛系를 併合使用하는 例 常例처럼 되어서 이러한 方法을 近來에 많이 採擇되고 있다. 이것의 Endurion Sealing 을 하면 防鏽性能은 大端히 良好하다. 또 기름(油) 니스 왁스로 處理 即補助皮膜을 하면 더욱 強力한 防鏽皮膜이 됨으로 實用價値가 向上된다.

適用範圍의 實例를 들자면 携帶兵器類(小銃 拳銃 機關銃 空氣銃) 小口徑砲, 保彈子, 彈倉, 工具治具 精密機械部分等에 많이 쓰인다. 防鏽을 目的으로 處理하는 皮膜은 主로 色彩가 黑灰色임으로 이점은 留意할 것이다.

b. 塗裝下地

塗裝下地를 目的으로 쓰이는 皮膜劑는 多種多樣하다 그리고 使用하는 用途가 가장 廣範圍하다. 例컨데 屋外에 暴露시키는 鐵塔, 셋승, 샷다는 厚膜形으로 處理할 것이며 自動車보에 家庭電化製品와 같은 大量生産을 必要로 할 때에는 磷酸亞鉛系化成皮膜劑를 選擇使用해야

할 것이다. 이 磷酸亞鉛系化成 皮膜劑에 處理液은 低溫(50~65°) 短時間處理에 薄膜形을 採擇되고 있는 實情이다. 薄膜形處理를 함으로서 最後美裝을 할 塗料의 節約과 塗裝後에 美觀과 光澤이 一層優雅하기 때문이다. 最近에는 鐵鋼家具類와 같은 室內日用品에도 化成皮膜劑에 實施하고 있다. 其實例로는 서울永登浦所在에 會社가 그 좋은 實例가 될 것이다.

c. 耐磨性

耐磨性으로도 磷酸鹽皮膜劑를 使用하기 始作하는데 先進歐美各國은 이 耐磨性의 目的으로 使用하는지 오래된 옛말인데 우리나라에도 漸次的으로 使用하며 좋은 成果를 내고있는 點은 慶賀에 맞이 않는다.

기아와 淸紗프트 등의 回轉 摺動部分에 磷酸鹽皮膜處理를 하면 바이도에 눈꼽이 지어지며 기름(油)에 持續性이 좋아진다. 金屬과 金屬에 直接的인 接觸의 支障을 防止된다는가 等等 여러가지 機械工業에 便宜를 圖謀하는 點이 한두가지가 아닐 것이다. 即 機械運轉初期에 摺動을 圓滑히시키며 磨耗作用을 減해주는 役割에 效果를 내며 內燃機關의 기아, 다벨, 씨런더 피스톤링 등에 使用하는 것은 主로 耐磨耗을 目的하는 데 쓰이는 形便이다. 이와 같이 耐磨耗을 防止하는 데는 磷酸鈣系皮膜劑를 使用한다.

d. 塑性變形加工時의 潤滑作用

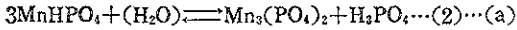
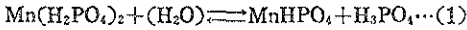
鋼管에, 引板, 鋼線이 伸線, 鋼板에 주름等 塑性變形加工時에 鐵鋼表面에 磷酸鹽皮膜이 存在하면 潤滑油劑에 持續性이 좋아지며 金屬對金屬에 直接接觸을 防止함으로 強力한 加工을 容易하게 할수 있다. 이러한 目的으로 使用되는 磷酸鹽皮膜劑는 磷酸亞鉛系皮膜이 適當

하다. 變形加工時에 荷重 速度 斷面減少率等에 따라 皮膜重量으로서 3~7g/m² 로 된 것을 採擇되고 있다.

3. 磷酸鹽皮膜의 生成機構

a. 磷酸滿脛系皮膜劑

磷酸滿脛系皮膜處理液은 第一磷酸만간 磷酸 酸化劑로 되였으며 處理液의 溫度 成分의 濃度等으로서 可逆反應이 일어나 平衡의 이르러진다.

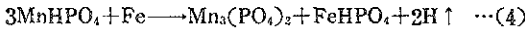
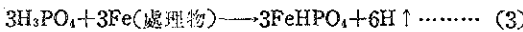
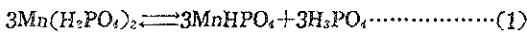


이렇게서 생긴 第二, 第三磷酸鹽은 遊離磷酸이 存在下에서 若干에 溶解性이 있음으로 上記된 分解反性이 增加하나 強度上昇, 濃도가 높아질 때에는 slag(스라지)로서 沈澱한다. 上記한 反應을 左側으로 進行시키며 沈澱을 防止시키기 爲해서는 遊離磷酸이 處理液中에 存在할 것이 必要하다. 處理液中에 鐵을 浸入시키면 遊離磷酸에서 供給되는 水素이온(ion)은 金屬表面을 侵食해서 "엿징"이 된다. 鐵은 溶解되어 水素 ion 을 放電한다. 이것은 局部電池 作用으로 이루어지는 것이다.

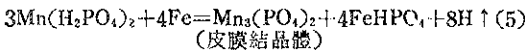


金屬의 界面層中에 水素 ion 減少하면 反應式은 (2) ... a 는 右側으로 進行된다. 이 反應進行으로 同伴되는 生成된 第二, 第三 磷酸만간은 過飽和가 되어 金屬에 結晶이 되어서 生成되며 皮膜이 形成되는 것이다. 이 反應이 되고 있는 동안 化學反應의 平衡은 生成된 磷酸으로서만 若干程度가 還戻될 것이다.

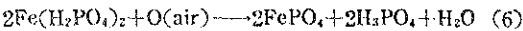
以上과 같은 反應을 式으로 간추려 보면 다음과 같다.



(1) (3) (4)式을 整理하면



處理液中에 鐵이온(ion)은 空氣로서 酸化되어 slag 로서 沈澱된다.



이와 같이 해서 生成된 皮膜은 $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 와 $FeHPO_4 \cdot 2H_2O$ 와의 混合體로 알려져 있다.

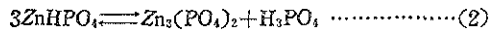
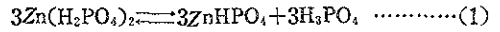
(註) D. S. Fishlock 氏가 發表하였음.

b. 磷酸亞鉛系皮膜劑

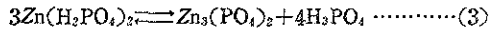
磷酸亞鉛系皮膜劑處理液은 第一磷酸亞鉛과 酸化劑와 促進劑를 基本으로 配合으로된 成分이며 dipping 法 spray 等으로 使用된다.

따라서 促進劑로서는 金屬 ion 을 原料를 쓰는 것과

亞硝酸鹽을 使用하는 등 여러 種類가 있다. 一般적으로 亞硝酸을 써서 된 建浴에 生成된 皮膜에 化學反應을 基本으로 된 것을 說明하기로 한다. 第一磷酸亞鉛은 다음과 같은 式으로 解離가 된다.

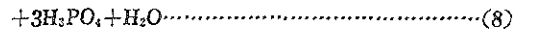
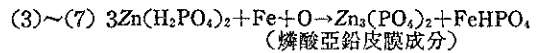
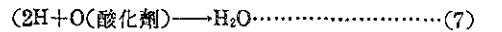
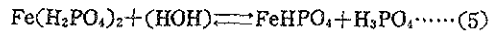
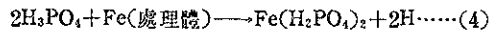


(1)式과 (2)式을 整理하면

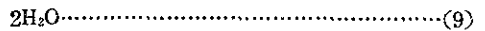
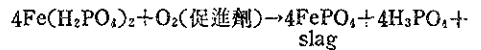


(3)式을 平衡으로 維持를 시키자면 第三磷酸亞鉛에 沈澱이 생기지 못하게 充分한 遊離磷酸이 必要로 한다. 遊離磷酸의 存在下에 處理液中에 處理鐵鋼錠을 浸入하면 水素 ion 때문에 金屬表面을 侵食시켜 "엿징"이 된다 이때에 發生하는 原子狀水素는 結局 分子狀에 水素로 變化되며 또 處理液中에 酸化劑에 作用으로 물(水)이 된다. 溶解된 鐵은 第一磷酸鐵($Fe(H_2PO_4)_2$)이 되며 (3)式에 第三磷酸亞鉛($Zn_3(PO_4)_2$)과 같이 皮膜이 되어서 沈着한다.

이러한 生成機構를 反應式으로 表示하면 다음과 같다.



또 이러한 皮膜劑를 spray 法으로 使用하는 場合에는 第一磷酸鐵은 다음과 같은 反應이 생겨서 液中에서 밑바닥(底下)에 沈澱降下된다.



dipping 法으로 處理時에도 處理液中에 第一磷酸鐵이 沈澱해져므로 過酸化水素 또는 共榮特殊化學에서 生産하는 Fe ion 沈澱劑를 添加해서 除去시켜야 한다. 處理液中에 鐵分의 含量이 過多할수록 生成된 皮膜이 粗雜함으로 現場技術者는 恒常鐵分除去시키는 것을 게르케 해서는 안될 것이다.

磷酸亞鉛皮膜의 組成은 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 와 $FeHPO_4 \cdot 2H_2O$ 이 몇 % 包含되었다고들 한다.

實際로 磷酸亞鉛皮膜劑를 分析한 結果로는 Zn 4.3~4.5% Fe^{3+} 4.2~4.3% P_2O_5 33.4% Mol 比으로는 Zn 89.6% Fe 10.6%으로 되어있다.

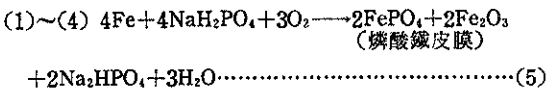
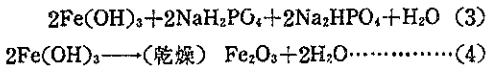
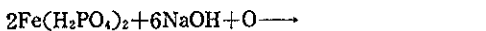
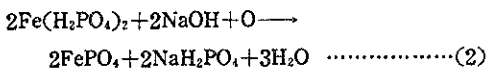
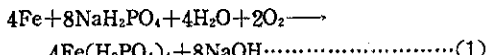
c. 磷酸鐵系皮膜劑

磷酸鐵系에 化成皮膜劑는 處理液中에 第一磷酸알카리

金屬鹽, 第二磷酸알카리 金屬鹽과 鹽化物等에 Halogen 屬 或은 有機酸化劑 鐵 ion 等으로 되었으며 pH4~6 程度에 水溶液이다. 이 處理液도 dipping 法으로 使用하는 境遇가 많으나 spray 法으로 使用할 수도 있다. 處理液과 鐵鋼이 接觸하면 第一磷酸鐵이 생기며 또 다른 한쪽의 水素는 酸化가 되어서 물이된다. 또 界面에서 多量 苛性소다가 생겨지며 界面境界域은 알카리성을 띄고있다.

反應機構工程을 仔細히 說明하자면 ① 二水素磷酸鐵은 不溶性인 磷酸鐵을 生成하는 反應

② 式과 水酸化鐵을 生成하는 反應이 (3)이 된다. 水酸化鐵은 皮膜의 乾燥工程에서 酸化第二鐵(Fe₂O₃)이 되며 (4)式에서 結局 生成하는 皮膜은 磷酸鐵(FePO₄) 60%와 酸化第二鐵(Fe₂O₃)와 40%에 混合物을 알게 되었다.



이런 生成機構로된 磷酸鐵系 皮膜劑는 spray 皮膜은 28.9~35.6% dipping 皮膜은 26.8~36.5%에 FePO₄. 2H₂O가 包含되어 있다.

이와 같이 三種類의 磷酸鹽皮膜劑가 있으나 그目的과 種類에 따라서 銳意選擇하여야 할 것이며 우리나라에서는 主로 磷酸亞鉛系皮膜劑를 쓰고 있는 實情이다.

4. 處理液濃度 管理諸般點

a. 加工負荷率

一定한 容量에 處理液에서 1回 皮膜處理하는 量은 加工槽에 投入할만큼 多量으로 處理物體를 浸漬시켜서는 좋지못하다. 理想的으로는 處理液 1/當 100cm² 程度가 가장 適當하다 多少의 休憩되는 時間도 있는 것을 勘案해서 大略 1回 處理가 될수 있는 表面積은 1/當 200cm² 程度라고 생각하는게 適할 것이다. 加工의 負荷率이 恒常크며는 化成된 皮膜狀態가 貧弱해진 品質로 된다. 또 處理液組成의 均衡性이 破壞되며 消費量이 增加되는 害가 생기게 된다. 再言하자면 多量의 處理體를 한번에 處理할 생각을 말고 徐徐히 少量式 處理液가 藥品消耗量으로 보아도 壽命이 길어진다는 것이다.

b. 處理溫度

各皮膜處理液에 따라서 指定된 作業溫度가 있으니 이것을 嚴守하지 않으면 안된다. 指定溫度에 따라서는 10~20°C 下廻한 條件으로 作業을 繼續하면 皮膜化成時間이 長時間 要할 뿐더러 粗雜한 皮膜이되며 耐食性도 低下된 製品이된다. 또 溫度가 높아지면 藥品이 分解되어서 遊離酸이 많아진다. 또 同時에 slag가 생기는 不利한 點이 많이 發生한다. 한번 溫度가 높아진 것은 다시 指定된 溫度로 내려도 生成된 皮膜은 粗雜하고 處理時間도 길어진다. 이것은 昇溫過剩에 隨伴된 遊離酸이 增加되어 있는 結果가 原因이 된 것이다.

c. 處理遊濃度

“에카”에서 指定된 濃度에 따라서 濃度範圍를 좁혀서 作業을 하는게 原則으로 되었으며 그 때문에 藥品에 補給은 定期的으로 投入度數를 자주 頻繁하게 하는게 좋을 것이다. 1回作業에 補給量이 假令 12kg를 必要로 한다면 一回分の 12kg를 投入하는 것은 絕對鐵物이며 여러차례로 나누어서 前記된 12kg를 細分해서 4~5回로 나누어 投入해 주면 生成皮膜이 質도 均一하며 粗雜한 皮膜은 안될 것이다. 또 處理液濃度에 最高最低에 너무 間隔을 크게 잡으면 漸次로 處理液成分이 不均衡을 招來되며 其後에는 回復시키기 困難해져서 結局에는 處理液을 廢棄할 狀態가 되니 濃度에 最高와 最低 point 間隔을 特別히 注意해야 된다.

d. 鐵分調節

處理液種類에 따라서는 液中에 鐵分을 어느程度 一定한 範圍에 濃度로 調節하면서 使用하는 것도 있으나 可能한限 鐵分이라는 成分은 될수 있는 限 最少量을 維持해야 한다. 왜냐하면 鐵分이 많으면 皮膜의 均一性이 不良하며 粗雜한 耐食性이 얇은 皮膜이되며 生成時間 오래걸리게 된다. 또 皮膜色彩가 黑色이 나타난다 處理液에서 磷酸鐵의 slag가 많아짐으로 各々 slag 掃除作業을 해야된다.

e. 酸比

磷酸亞鉛에 處理液에 對해서 磷酸鹽에 濃度와 遊離酸의 濃度와의 關係를 表示하기 爲해서 酸比(Acid Ratio)을 쓰게 된다. 이 酸比야 말로 磷酸鹽處理液의 “바로메터”가 되는 것이다. 酸比(Acid Ratio)를 AR를 써서 表示하며 遊離磷酸(Free Acid)即 FA와 全磷酸度(Total Acid)를 TA를 測定해서 求하게 된다. 即 處理液試料 10ml를 Beaker에 넣어서 phenolphthalein (p.p) 2~3滴 滴加後 0.1N NaOH로 滴定해가면 漸次로 試料의 色값이 微紅色으로 變하게 된다. 이때에 過剩하게 2~3滴 더쳐주어서 強하게 攪拌해도 微紅色이 消失되지 않았을 때에 消費된 0.1N. NaOH의 使用量

이 卽 處理液의 全酸度(TA)가 된다. 遊離酸도를 測定하자면 먼저것과 같은 方法으로 卽 理液試料 10ml를 Beaker에 넣어서 指示藥 Methyl orange (M. O.) 2~3 滴 滴加한 然後에 0.1. NaOH로 滴定해 가면 試料色 같은 "오렌지"色으로 變할때에 이때에 消費된 0.1N. NaOH의 使用된 量이 卽 遊離酸度(FA)가 된다. Total Acid (TA)를 Free Acid (FA)의 各 ml數로 나눈數值가 酸比(Acid Ratio) AR가 되는 것이다.

$$TA/FA=AR$$

먼저도 說明한 바와 같이 TA의 數值가 處理液濃度(Point strength)라 한다. AR를 處理液에 따라 서는 適當한 範圍內에서 維持되어야 所期한 化成皮膜의 生成이 될 것이다. FA의 濃度は 金屬表面에 "엿징"을 할 程度만 있으면 滿足할 것이다. 萬若 너무 많이 包含되면 舍金屬表面外側에 있는 處理液의 第一磷酸鹽의 分解反應의 平衡에 不良한 影響을 줄 뿐만 아니라 皮膜生成을 遲延을 시키니까 金屬엿징 時局도 自然갈어질 것이다. 또 皮膜生成時間이 길어지면 皮膜을 構成하고 있는 第三磷酸鹽이 적어짐으로 耐食性이 弱한 皮膜이 된다. AR가 높아지면 皮膜의 耐食性이 低下된다. 이러한 與件은 當初 建俗時에 金屬表面 "엿징"이 不充分한 때에 이려난다. AR(酸比)가 높아지면 金屬表面뿐만 아니라 處理液中에서 第二磷酸鹽, 第三酸鹽이 沈澱되기 때문에 處理液의 損失이 크다. 現場實務자들은 本人이 經驗과 本관에 依하면 促進濃度を 無視하는 傾向이 많은듯 한데 이것은 큰 잘못된 것으로 생각된다. 여기에 促進濃度測定 方法을 말하자면 다음과 같은 法으로 測定해서 自己네들이 使用하고 있는 處理液에 促進濃度高低(진하고, 흐린것)의 따라 生成된 皮膜狀態와 時間(作業時間)의 短縮시킬 수 있기 때문이다.

處理液試料 25ml를 250cc Beaker에 넣어서 50% H₂SO₄ 10~15cc를 添加後 0.0042N KMnO₄液으로 滴定해서 試料色彩가 Pink色이 消失되지 않을 때를 終點으로 한다. (但 20~30秒) 其後에는 微紅色이 消失되므로 特別히 注意하여야 한다. 皮膜重量(C. W라 한다)은 AR의 따라 變化된다. AR가 規定보다도 높을 때에는 皮膜重量(C. W)은 增加되며 規定보다 낮을 때에는 CW는 減少된다. 處理液에 濃도가 높을 境遇에는 物體表面에 "엿징"이 甚하게 되며 遊離酸의 濃도가 높을 때와 같이 皮膜 生成이 늦어진다. 또 處理 液中에 磷酸鹽에 沈澱이 생기는 H₃PO₄은 成分의 可逆反應을 左側으로 進行되도록 作用시키면서 生成된 皮膜을 溶解하는 作用이 있다. 卽 處理液에 濃도가 진한 때에나 또 其反對로 濃도가 흐린때에도 處理時間은 오대 걸린다. 規定된 範圍內에 濃度에서 處理作業을 하는 것을 願하는 바이다.

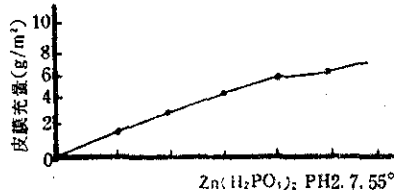
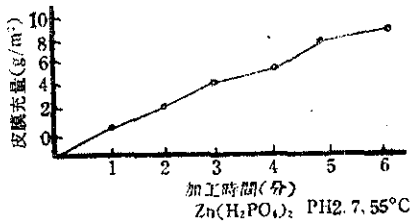
規定된 濃도에 範圍를 離脫된 境遇에 皮膜外觀은 處理液濃도가 흐린 때에는 흐리면서 斑點이 생긴 얇은 皮膜이 되며 處理液濃도가 適當한 때에는 가늘고 平滑한 結晶體皮膜이 된다. 또 處理液濃도가 진한 境遇에는 黑色에 가까운(黑灰色)粗雜하고 結晶이 큰 皮膜이 生成되는 現象으로 皮膜狀態의 變化가 된다.

處理體의 種類 資材質 使用目的에 따라 多少差異는 있겠지만 本人의 私見으로는 全酸度(TA)는 15~20 Point 遊離酸度(FA) 1.5~2.5 point 酸比(AR)는 9~10 Point 處理溫度는 55~65°C 以內 促進濃度 0.8~1.3Point 以上과 같은 數值가 가장 理想的인 處理液濃度다.

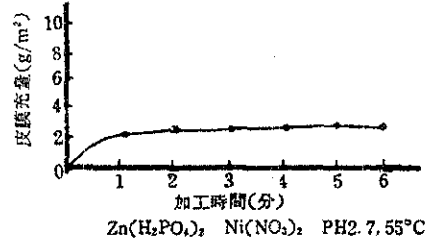
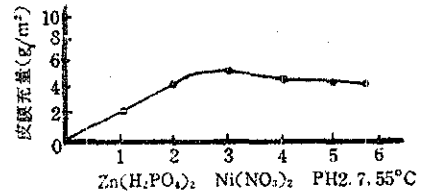
皮膜化成의 促進作用

處理液中에 Cu-ion이 存在하면 皮膜의 生成反應의 先行되어 鐵鋼表面에 Cu 微粒子가 析出되어 이것이 結晶의 核이되며 生成反應을 電氣化學的으로 促進시키는 同時에 皮膜生成을 빨리 進行시키는 效果가 있다. 그러나 Cu-ion을 많이 添加하면 鐵表面에 赤色에 銅鍍金이 된다. 그러므로 處理液量과 處理面積과에 比例下에 適當量의 Cu-ion의 量을 決定되어야 할 것이다. 이 方法에 初期를 "본데라이징"이라 稱하였다. 近來에는 促進法이 發達되어서 前記한 Cu-ion를 使用하지 않으며 處理液中에 Ni-ion或은 Co-ion을 添加시켜서 鐵鋼表面에 生成된 皮膜密着을 硬化시키는 同時에 促進作用도 良好해지고 있다. 促進作用을 하는 所謂酸化劑로는 無機劑, 有機劑에 이르기 數10種이 있으며 其中에도 硝酸鹽, 鹽素酸鹽, 臭素鹽 等 外에 酸化劑를 處理液中에 適當量을 添加하면 皮膜生成反應을 顯著하게 빨리 作用을 시킬수 있다. 이와 같은 酸化劑를 促進劑라고 한다. 有機促進劑 또는 有機 Nitro化合物도 같은 效果가 있으나 高價인 故로 主로 無機劑를 쓰고 있는 實情이다.

磷酸亞鉛系 皮膜劑의 處理液 pH는 大略 2~3程度인데 鐵系皮膜劑는 pH 4~6程度나 된다. 促進劑의 種類로 若干틀리나 이들 作用은 金屬表面에 存在하는 陽極과 陰極에서 構成되는 局部電池에 作用으로서 金屬은 腐食溶解가 된다. 電氣化學的인 局部電池에 作用은 topo-chemical인 要素와 促進劑에 依한 分極과 消極에 모든 作用으로서 改良된다. 陽極部에서 鐵이 溶解되며 陰極部에서는 水素가 發生하는 化學反應은 酸化劑로 依해서 水素는 急速히 除去되고 만다. 銅其他의 金屬을 處理液에 配合添加시키면 溶解中인 金屬表面에 析出되어 局部電池에 數를 增加시킨다. 銅이온(Cu-ion)의 効果는 金屬의 溶解를 促進시키며 核의 數를 增加시키기 때문에 處理時間이 短縮되며 따라서 結晶體도 微少한 粒子로 生成된다.



① 金屬 ion 과 有機促進機能



② 酸化劑의 機能

磷酸亞鉛系 處理液을 spray 法으로 使用할 때에 管理할 Point 는 다음과 같다.

皮膜 處理 液의 管理 Point

根 源	原 因	結 果	對 策
1. 溫 度(高)	不注意	FA上昇	溫度調節
2. 溫 度(低)	熱源不足	化成皮膜不良	熱源調節
3. 反應時間(長)	FA(高) AC不足 TA不足 溫度不足	皮膜結晶粗雜 皮膜黑色化	各種原因排除
4. 皮 膜 塗 料	金屬表面不均一 脫脂不足 spray 量不足	塗裝不良	同 上
5. T A(高)	補給不足	藥品消費量增	補給法을 適正히
6. T A(低)	"	皮膜化成不良	"
7. F A(高)	Temp高 AC補充不足	皮膜作業이 遅어진다	中和劑를 投入
8. F A(低)	前處理 槽에서 알카리 侵入 Temp 不足	結晶粗雜 slag 가 많아진다	原因排除
9. A C(不足)	Temp 高 FA高	化成皮膜不良	"
10. A C(高)	補給不足	黑色皮膜化 皮膜이 얇음 slag 增加	補充法改良
11. 鐵 分(有)	AC補充不足	皮膜黑色化 耐食性低下	AC補充法改良

以上과 같이 磷酸鹽化成皮膜劑 三種에 對한 私見과 處理過程中에 여러가지 問題點과 管理問題에 關한 意見 을 말하였으며 앞으로의 改良될 諸點이 있을 것이며 반드시 改良되어야 하겠다.