

인산염 표면 조정액 중의 킬레이트제 첨가 영향

남궁 성*, 허보영**

* 현대하이스코 냉연공장, ** 경상대학교 공과대학 재료공학부

Effects of the addition of chelate compound in phosphating surface conditioning solution

S. NamKoong*, B. Y Her**

Technical Research Center, Cold Rolling Mill Plant Hyundai HYSCO

Abstract

Phosphating treatments have been performed to improve paint adhesion and corrosion resistance of zinc and zinc alloy coated steels for a long time. In this work, the effects of the addition of chelate compound were studied to improve the stability of surface conditioning solution and properties of zinc phosphate films. The coalescence of colloidal Ti-compound and extraneous charged particles (alkali-earth metal cation such as Mg^{2+} , Ca^{2+}) were suppressed by using a surface conditioning solution with chelate compound. Therefore, after surface conditioning solution containing chelate compound was left standing for one week at room temperature, the formation of a white sediment was decreased comparing to surface conditioning solution without chelate compound. The crystal size of phosphate film was fine and the whiteness value of phosphated zinc coated steel sheets was also high without the decrease of corrosion resistance and anti-patina. It was very effective to use chelate compound improving the stability of surface conditioning solution.

1. 서 론

아연계 전기도금강판은 인산염 처리에 의해서 도장용 하지 강판 및 가전기기의 내외판 등에 사용된다. 인산염 제품의 경우 도장 후 내식성 향상과 프레스 시의 마찰을 저감하여 프레스 금형의 수명을 연장시키기 위하여 미세하고 치밀한 결정의 인산염 피막이 요구되고 있다.^{1, 2)} 이러한 피막을 얻기 위해서

는 인산염 피막 형성 처리 전에 금속에 표면 조정액을 분무함으로써 인산염 결정 석출을 위한 핵을 만든다. 표면 조정 성분액은 잔스테드염 (Jernstedt Salt)이라 하며, 그 수용액에는 티타늄이 포함되어 있다. 티타늄 콜로이드가 금속 표면에 흡착함으로써 인산염 피막 형성시 핵이 되고 반응의 촉진 및 결정의 미세화, 치밀화가 가능하게 된다. 그러나 시간이 경과함에 따라 열화되어 티타늄 콜로이드가 응집되

어 그 동안의 사용 유무에 관계없이 그 효과를 잃게 되고, 얻어진 인산염의 결정은 조대해진다. 이러한 표면 조정액을 만들 때 수용액 중에 마그네슘 나 칼슘 등의 양이온 성분이 다량 존재하면 티타늄 콜로이드는 전기적으로 중화되어, 반발력을 잃고 응집 침전을 일으킴으로써 그 효과를 잃게 된다. 수증의 마그네슘이나 칼슘이 많이 함유되어 있으면 정제수를 이용하여 표면 조정액을 만들 필요가 있으므로 경제적인 측면에서 매우 불리하게 된다. 이러한 이유 때문에 현장 인산염 처리 공정에서는 정제수를 사용하여 표면 조정액을 제조하고 또, 초기 표면 조정액을 투입한 후 시간이 지남에 따라 인산염 제품의 표면이 점점 어두워지는 현상이 발생한다. 또한, 물이나 표면 조정액 탱크에 백색의 침전물이 다량 발생하여 일정 시간이 지나면 전량 폐기 처분하고 있다. 따라서 본 연구에서는 전기아연도금 강판에서 인산염 피막 표면 품질에 가장 큰 영향을 미치는 인자들 중의 하나인 표면 조정제 중에 킬레이트제와 양이온들을 첨가하여 각 인자들에 대한 용액 안정성과 인산염 피막 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 시편은 0.6mm 두께의 전기아연도금 강판을 사용하였다. 표면층의 이물질을 제거하기 위하여 알칼리 탈지를 한 후 건조하였다. 표면 조정액의 경우 공업수로 제조하였으며 킬레이트제가 첨가된 용액과 포함되지 않은 용액에 양이온 성분을 첨가하여 액 노화도를 가속시켜 용액 성분 중 티타늄 농도를 시간이 지남에 따라 ICP를 이용하여 비교 측정하였다. 그리고 각각의 표면 조정액에 시편을 5초간 침적하여 표면 조정 후 아연 도금층 표면에 티타늄 흡착량 (Ti/Zn)을 EPMA를 사용하여 측정 비

교하였다. 각각의 시편을 5초간 침적하고 롤로 squeezing하여 표면 조정 후 인산염 피막 부착량이 1.6~2.0 g/m² 되도록 인산염 처리를 행하고 SEM을 이용하여 인산염 결정 형상을 관찰하였다. 이때 인산염 용액의 경우 모든 조건에서 동일하게 처리하였으며 인산염 처리 조건은 Table 1과 같다.

인산 아연 피막 형성 후의 부착량은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 판 중량을 측정하고 (W1 [g]으로 한다), 크롬산 암모늄 2wt%+암모니아수 49wt%+정제수 49wt%의 용액에 상온에서 15분간 침적 후 박리 처리를 하고, 그 중량을 측정한다(W2[g]로 한다), 측정된 시편의 면적을 A[m²]라 하여, 식 (1)을 이용하여 산출하였다.

$$\text{피막중량 [g/m}^2\text{]} = (W1-W2) \text{ [g]} / A \text{ [m}^2\text{]} \quad (1)$$

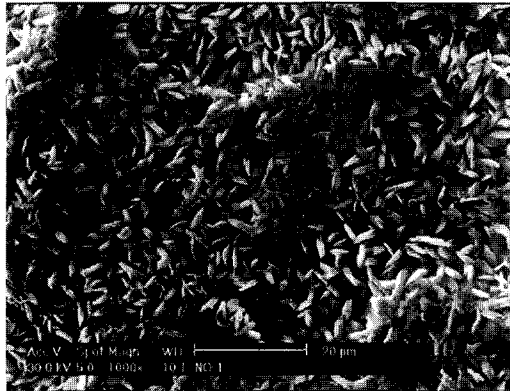
킬레이트제가 함유된 표면 조정액으로 처리한 인산염 처리 강판의 기본 물성을 기존 표면 조정제로 처리한 강판과 비교하기 위해 표면 백색도를 색차계 (Hunter Lab)를 이용하여 측정하였다. 인산염 처리된 전기 아연 도금 강판의 내식성 평가를 위해 KS D9502 규격에 의거하여 염수분무시험을 행하였으며 50℃, 90% 습도 조건 하에서 항온항습 시험을 행하고 표면 백색도 변화를 측정하여 흑화 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

아연도금강판의 경우 표면 조정 처리 후 phosphating 처리시 공정상의 주요 목적은 강판표면의 활성화 및 화성 반응의 속도 증가와 가장 중요한 인산염 결정립의 미세화이다. Fig. 1은 정상적으로 표면 조정 처리된 시편에 Phosphating 한 후 결정립

Table. 1. Condition of Phosphating treatment

Type	Free acid	Total acid	Temperature	Coating weight	Zn Conc.	Time
Spray	2.0 point	19.6 point	55℃	1.6~2.0 g/m ²	4000 ppm	8 sec



(a)



(b)

Fig. 1. SEM morphology of Phosphating (a) normal conditioning treated (b) aged conditioning treated

과 액 노화가 진행되어 표면 조정이 정상적으로 처리되지 않은 표면을 관찰한 결과이다.

그림에서 알 수 있듯이 정상적으로 표면 조정 처리된 경우 아연도금강판에 인산염 결정립들이 미세하게 잘 형성되어 있으나 노화된 표면조정액을 사용하여 처리한 시편은 인산염 결정이 조대하며 표면에 평행하게 성장하였다. 표면 조정액 중에 첨가되어 있는 티타늄 콜로이드는 음으로 하전된 입자로서 상호간에 강한 전기적 척력에 의해 용액 중에 부유되어 있다. 그러나 용액 중에 마그네슘, 칼슘과 같은 양이온 금속들이 존재하게 되면 전기적으로 중화되어 반발력을 잃고 응집 침전을 일으킴으로써 표면

조정제로서의 역할을 잃어버리게 된다. 따라서 노화된 표면조정액을 사용할 경우 티타늄 콜로이드의 흡착이 작기 때문에 인산염 결정의 핵생성 위치가 적어져 핵생성 속도보다는 결정 성장 속도가 빨라 인산염 결정이 조대해진다. 반대로 충분한 양의 티타늄 콜로이드가 표면에 흡착하게 되면 핵생성 위치가 많아져 인접한 인산염 결정들의 성장이 억제되며 조직이 미세해진다. 따라서 티타늄에 의한 표면 조정으로서 아연 표면층을 활성화시키는 것이 인산염 제품에 얼마나 큰 영향을 미치는지 알 수 있다.

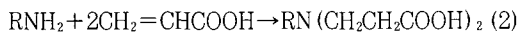
액 노화가 진행됨에 따라 티타늄이 표면에 흡착되는 정도를 정량화 해보기 위하여 표면 조정액을 공업용수로 제조하여 약 4시간 이상 교반하여 두 가지 용액을 만든 후 두 용액에 마그네슘과 칼슘을 50ppm 첨가한 후 1시간 동안 교반하였다. 한 용액은 킬레이트제가 첨가된 용액으로서 시간이 진행됨에 따라, 각각 24시간과 48시간에 시편을 5초간 처리한 후 EPMA분석을 실시하였다. 표면의 Ti/Zn 비로서 면 분석을 실시한 결과는 Table 2와 같다. 24시간과 48 시간 사이에 킬레이트제가 첨가된 B 용액에 처리한 시편의 경우 표면에 Ti 농도 감소가 더 적음을 볼 수 있다.

Table 2. Results of EPMA analysis of surface Ti concentration

Aging Time	Element	A	B
24 hour	Ti [wt%]	0.47	0.48
	Zn [wt%]	99.53	99.52
48 hour	Ti [wt%]	0.29	0.38
	Zn [wt%]	99.71	99.62

킬레이트란 금속 이온이 두 가지 이상의 리간드와 공유 결합하여 고리 착화물을 형성하는 것을 말한다. 금속 이온을 잡는 모양이 집게발처럼 생겼다고 해서 이름지어졌으며 킬레이트제는 금속 이온과 킬레이트가 가능한 화합물을 킬레이트 화합물이라 한다. 이러한 것은 알칼리에서도 용해도가 높은 특징을 가지고 있으며 다양한 관능기(functional group)

를 함유함으로써 탄소원자와 직접 결합하여 관능기의 구조가 탈리되지 않아 액 오염을 시키지 않는 장점을 가지고 있다. 카르복실기를 관능기로 하는 킬레이트 수지는 칼슘이나 마그네슘 철 이온 같은 금속 양이온의 킬레이트에 유효하며 카르복실기와 인산기, 아민기 등과 함께 도입되어진 킬레이트 화합물 등은 일반적으로 용액 중 분산제 역할을 한다. 카르복실기를 관능기로 가지며 아민기를 함유하는 킬레이트제는 (2) 식과 같은 반응으로 제조한다.



이러한 킬레이트제는 (3) 식과 같이 금속 양이온과 착화화물을 만들어서 표면 조정액 중에 양이온 성분들에 의해 티타늄 콜로이드가 전기적으로 중화되어 반발력을 잃고 응집 침전을 일으키는 것을 방지하는 역할을 한다.



따라서 킬레이트제가 함유된 표면 조정액을 현장 공정 상에 사용한다면 시간의 경과와 상관없이 용액의 안정성을 현저하게 향상시키고, 표면 조정액의 초기 건조시에 인산염 제품의 표면이 밝다가 시간이 지남에 따라 점점 어두워져 제품의 품질을 저하시키는 애로점을 개선할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 2은 킬레이트를 첨가한 용액(A)과 첨가하지 않은 용액(B)으로부터 킬레이트 효과를 확인하기 위하여 노화되는 용액을 24시간과 48시간에 각각 채취하여서 원자흡광분석기(ICP)를 이용하여 킬레이트가 함유된 용액 B와 함유하지 않은 용액 A의 티타늄 농도를 분석하여 도시하였다. 킬레이트제를 첨가한 용액 B의 경우 24시간과 48시간 사이에 측정된 티타늄 농도 차이가 작아서 공업 용수 중에 포함되어 있는 양이온들과의 침전 응집이 억제되고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2와 동일한 조건에서 표면 조정 처리한 아연도금강판 표면의 티타늄 농도 변화를

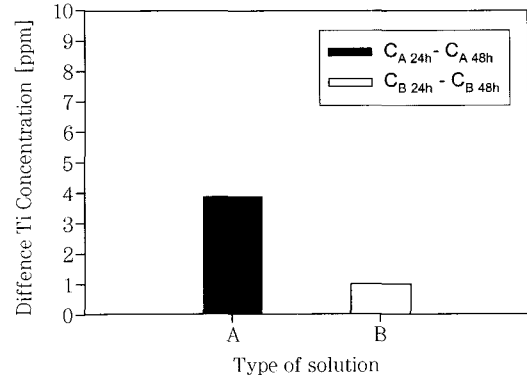


Fig. 2. Effect of chelate addition on the changes of Ti concentration in conditioning solution

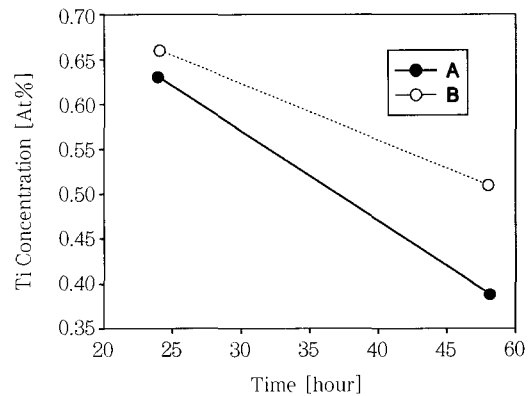


Fig. 3. Effect of chelate addition on the changes of Ti concentration on EG products

EPMA로 분석한 결과이다. 앞서의 결과에서처럼 아연도금강판 상의 티타늄 농도 감소량이 킬레이트를 첨가하지 않은 용액 A에서보다 첨가한 용액 B에서 더 작음을 알 수 있다.

공업수를 이용하여 킬레이트제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 용액을 제조하여 7일간 방치하여 액 노화가 진행된 후 침전물의 상태를 비교하였다. Fig. 4를 보면 7일이 지난 후 용액 상태가 킬레이트제를 함유하지 않은 경우 뿌옇게 현탁해져 있는 것을 볼 수가 있는데 티타늄 입자들이 전기적 반발력을 잃어 응집을 이루어서 용액 속에 잔존해 있는 것을 의미한다. 이 두 용액을 추출한 결과 아래 그림처럼 킬레이트제가 함유되지 않은 용액 A의 경우 백색의 침전

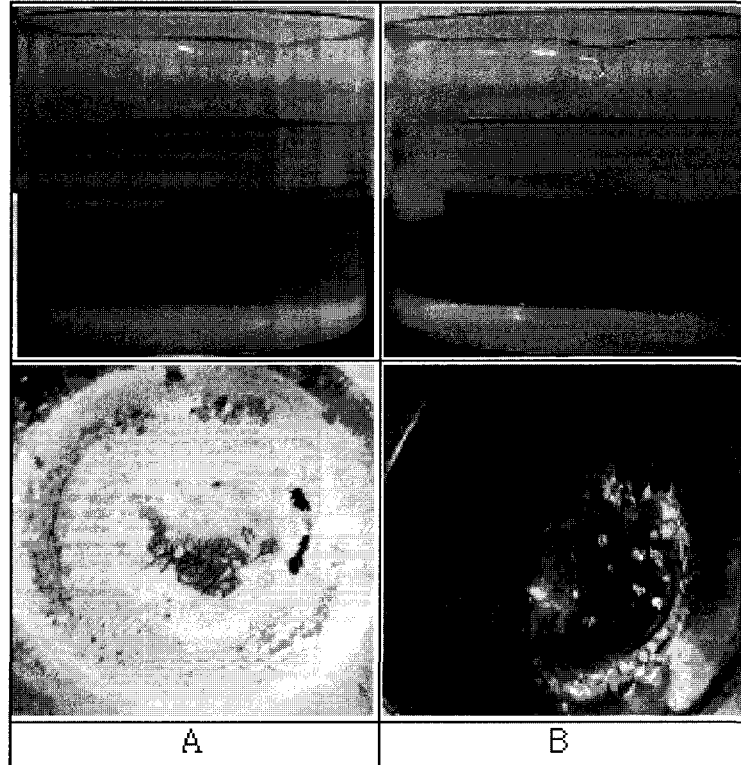


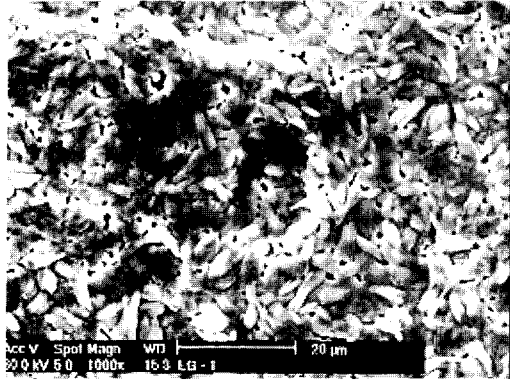
Fig. 4. Effect of chelate compound in conditioning solution aged for 7 days

물이 상당히 많은 것을 볼 수 있다. 이로써 킬레이트제의 효과를 눈으로 확인 할 수 있었으며 상업적으로 공정 상에 적용을 하더라도 현장 라인에의 기대 효과가 클 것으로 기대된다.

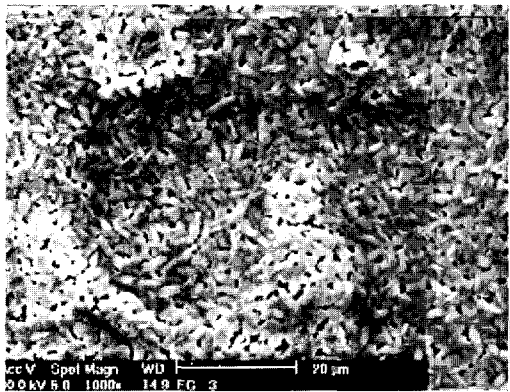
킬레이트제가 함유된 표면 조정액과 함유되지 않은 액에 각각 처리한 시편에 인산염 처리를 한 후 결정립 크기와 미세조직 상태를 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 킬레이트가 함유된 용액에 처리한 인산염 결정의 경우 (b) 결정립 크기가 좀 더 미세하였다. 이는 아연층에 티타늄 입자들이 더 많이 흡착되어 인산염 처리 시 더 많은 핵생성 사이트를 가지게 되면서 미세하고 치밀한 인산염 결정이 얻어지는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 금속 표면에 형성된 인산염 피막의 결정 입자 지름은 반응 초기에 석출한 단위 면적당 결정수가 많을수록 미세하게 된다. 이것은 인산염 피막 결정의 성장은 인접한 결정끼리 접촉하

여 금속 표면을 완전히 덮는 시점에서 완결되는 것이기 때문에, 반응초기에 석출한 결정수가 많으면 인접한 결정간의 거리가 좁아져 단시간에 미세한 결정이 금속 표면을 완전히 덮기 때문이다. 따라서, 단시간에 미세한 인산염 결정을 석출시키기 위하여, 인산염 피막형성 처리 전에 결정의 핵을 많이 제공하는 것이 효과적이다.

보통 흡착되는 티타늄을 많게 해 주기 위하여 표면 조정액 중의 티타늄 콜로이드 농도를 높이면 더 많이 흡착될 것 같지만 농도를 늘리게 되면 표면 조정액 중에서 티타늄 콜로이드끼리의 충돌 빈도가 늘어나서 응집 침전이 발생할 수 있으므로 적절한 농도설정이 요구된다. 현재 사용되고 있는 티타늄 콜로이드 농도의 상한은 티타늄으로서 100ppm정도이다. 그리고 표면 조정액을 만들 때 사용되는 수질 성분에 따라서 그 효과가 영향을 받는다.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM Image of Phosphating surface
(a) A Solution treated (4g/l)
(b) B Solution treated (1.5g/l)

Fig. 5에서 관찰한 인산염 처리 강판의 표면 조정은 공업수로서 제조하였으며 (b)의 킬레이트제가 함유된 표면 조정액은 1.5g/l의 농도로 제조하였으며 (a)의 기존 표면 조정액은 현재 현장라인에서 적용하는 농도인 4g/l로 제조하였다. 물론 현장에서는 이온 교환수를 사용하지만 본 실험에서는 공업수로서 제조하여 저농도에서 기존의 고농도 대비 영향을 살펴본 결과이다. 보다 적은 티타늄 농도이지만 금속양이온의 영향을 킬레이트제로서 방지할 수 있다는 것을 알 수가 있다.

Fig. 6은 두 가지 표면 조정액에 처리한 인산염 강판의 백색도 값의 측정 결과이다. 전체적으로 저농도의 킬레이트제가 함유된 표면 조정액에 처리한 강

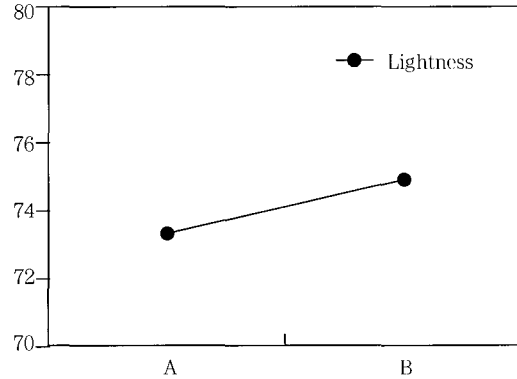


Fig. 6. Lightness of EG phosphating surface

판의 백색도 값이 좀 더 높게 측정되었다. 이는 인산염 피막의 결정립이 치밀하고 작은 경우에는 빛의 반사율을 증가시켜 백색도가 증가하는 즉, 표면색상이 밝아지는 효과가 나타나는 반면에, 인산염 피막의 결정립이 조대하고 불규칙할 경우에는 빛의 난반사에 의하여 백색도가 감소하게 되는, 즉, 표면색상이 어두워지는 효과가 있는 것으로 판단된다. 실제 밝은 외관을 갖는 제품이 상업적으로 많이 요구되고 있다. 그러나 실제로는 현장 공정 상에서 초기에 표면 조정액을 만든 후 작업시간이 증가할수록 판 표면이 점점 어두워지는 경향이 있으며 침전물이 발생하고, 물에 백화 현상이 생겨 일정시간이 지나면 표면 조정액을 전량 폐기하는 문제점을 가지고 있다. 킬레이트제가 함유된 표면 조정액을 사용하면 이러한 문제점을 해결할 수가 있을 것으로 판단된다.

일반적으로 인산염 피막은 일시방청 목적으로도 사용되기 때문에 내식성 측면도 중요하다 할 수 있다. 따라서 내식성을 평가하기 위하여 Fig. 7에 염수분무시험 시간에 따른 표면 발청 상태를 나타내었다. A와 B의 경우 염수분무시험 시간이 증가함에 따라 거의 비슷한 부식특성을 보였다. 따라서 킬레이트제를 첨가함으로써 내식성이 저하되지는 않음을 확인할 수 있었다.

그리고 보관이나 운반시 코일상태로 유지되면서 우기 철이나 고온 다습한 환경에 있을 때는 표면의 판이 변하게 되는 경우가 있다. 이러한 특성을 평가

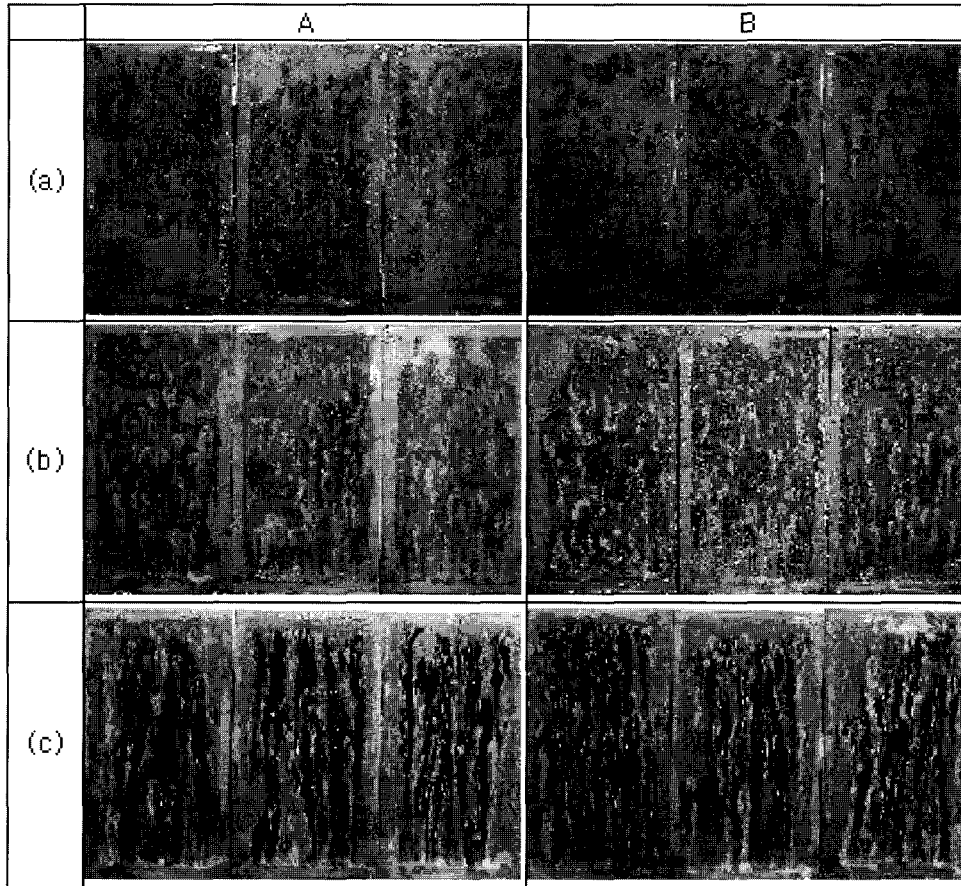


Fig. 7. Results of salt spray test (a) 12 hour (b) 24 hour (c) 48 hour [B ; treated conditioning solution contained chelate compound]

하기 위해 50℃, 90%H의 조건하에서 120시간 유지 시켜 시험 전과 후의 표면 백색도 차를 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 일반적으로 백색도 값이 5이상 차이가 나면 육안으로 구분할 수 있을 만큼 표면이 변하게 되는데 두 가지 표면 조정액에 처리한 인산염 강관의 경우 모두 $\Delta L < 1$ 로서 표면의 관의 내습성 시험은 양호하였다.

4. 결 론

킬레이트제가 함유된 표면 조정액을 사용하여 인산염 처리를 행함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

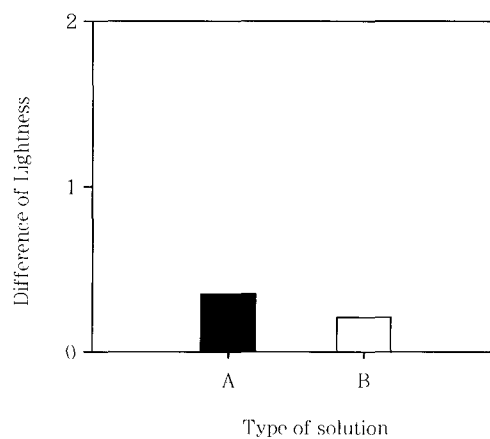


Fig. 8. Difference of lightness after 120hour Humidity test [50℃, 90%H]

1) 아연계 전기도금강판의 인산염 처리시 킬레이트제가 함유된 표면 조정제를 사용함으로써 양이온 금속들과 티타늄 콜로이드의 응집 침전을 억제함으로써 보다 많은 티타늄 핵이 표면에 흡착되는 효과를 얻을 수 있었다.

2) 킬레이트제를 표면조정액에 첨가함으로써 내식성의 저하 없이 보다 미세하고 백색도가 높은 인산염 피막을 얻을 수 있었다.

3) 전기아연도금라인(EGL)의 공정 상에 기존 표면 조정제 대비 개선된 표면 조정제를 사용함으로써 시간이 지남에 따른 표면 조정제의 침전물 생성을 억제하여 액 안정성을 확보할 수 있을 것으로 기대

되며 침전물 석출에 인한 인산염 제품의 불량방지 효과, 롤 교체 주기의 감소, 양이온 금속이온(Ca, Mg, Fe 등)이 다량 함유된 수질에서도 티타늄 표면 조정 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. K.Mizuno, k.Suzuki and T.Ohtsubo : Proceedings of GALVATECH, (1989), 428-434.
2. J.Riesop, W.A.Roland, M.Pimminger, S.Kolnberger : Proceeding of GALVATECH, (1992), 236-240.