



냉간 가공용 인산염 피막처리의 저온화에 관한 연구

이만식^{a*}, 정충택^b, 이광호^a, 김준호^a, 이근대^a, 홍성수^a

^a부경대학교 화학공학부, ^b삼양화학산업(주) 기술연구소

A Study on Low Temperature Phosphating for Cold Forming

Man Sig Lee^{a*}, Chung-Taeg Cheong^b, Gwang-Ho Lee^a, Jun-Ho kim^a, Gun-Dae Lee^a
 Seong-Soo Hong^a

^aDivision of Chemical Engineering, Pukyong National University,
 Pusan, 608-739, Korea

^bTechnical Research Laboratories, Samyang Chem. Ind. Co.,
 Gyo-Dong, Yangsan, 626-210, Korea.

(Received 10 November 2002 ; accepted 8 December 2002)

Abstract

Zinc phosphating for cold forming of steel was studied with emphasis on decreasing phosphating temperature. To lower phosphating temperature, some techniques, such as adding Cu ion into bath, using activator in the form of pre-dip, and aeration in bath, instead of using conventional accelerator, namely oxidizing agent, have been tried. It was revealed that phosphating, leading to coatings of improved uniformity and fine crystal size, can be carried out using above techniques at lower temperature (55°C) compared to conventional phosphating temperature (80~90°C). Under present condition, it was seen that optimum concentrations of Cu ion in phosphating bath and activator in pre-dip are 0.015 % (w/w) and 2.0 g/l, respectively. The coating weight was within the range of 15~20 g/m². When lubricant was applied into phosphating coatings, the amount of lubricating component (total soap) was found to be 6~10 g/m² and the lubricated panel revealed excellent lubricating properties.

Keywords : Zinc phosphating, Accelerator, Aeration, Cold forming, Lubricating properties

1. 서 론

금속은 강도, 작업성, 저렴한 가격 및 재사용이 가능하다는 특성으로 인하여 현대 산업에서 재료로 사용되고 있다. 그러나 사용되어지는 대부분의 금속들은 그들 고유의 결점들을 가지고 있다. 일반적으로 금속은 비교적 안정한 형태로 존재하는

원광석으로부터 여러 가지 방법에 의해 얻어지며 금속 재료의 사용 과정에 있어서 본래의 안정한 형태인 산화물로 되려는 경향이 강하다. 따라서 금속의 이러한 결점을 보완하기 위하여 금속의 전처리가 도입되었으며, 금속의 전처리 방법에서 가장 널리 사용되는 것 중의 하나가 인산염 피막처리이다.

* Corresponding author. E-mail : lms5440@hanmail.net

인산염 피막처리는 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 이집트인들의 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.¹⁾ 오늘날 우리가 알고 있는 인산염 처리는 1906년 영국의 Thomas Coslett이 실험적으로 행한 것으로서 묽은 인산에 철판을 침치하여 내식성이 우수한 피막을 얻을 수 있다는 것을 발견함으로써²⁾ 비롯되었고 이로부터 manganese phosphate^{3,4)}, zinc phosphate⁵⁾, chromic acid rince 등의 기술적 진보를 보게 되었다.

그 후 독일에서는 2차 세계대전을 기점으로 철 금속의 공급이 부족한 경제적 상황 때문에 인산염 피막은 cold forming을 위한 공정으로 급속한 팽창과 발전을 가져왔다. Cold forming의 의미는 cold extruding, cold heading, wire-bar drawing, tube drawing, deep drawing과 같은 기술이 포함되고, 이들 모두 pre-heating을 하지 않고 drawing dies나 mandrels와 같은 다양한 기구를 이용해 금속에 높은 압력을 가해 변형시키는 것을 말하며 이들 작업은 매우 높은 압력이 요구됨으로 표면의 접촉 부분에 좋은 윤활유가 반드시 필요함을 인식하게 되었다. 이들 작업은 윤활유와 병용된 인산염 피막의 사용 없이는 불가능한 것으로 여겨졌고, 1934년 Fritz Singer⁶⁾는 인산염 피막이

철 금속의 냉간 단조 조제로서 사용할 수 있음을 발견하여 이 분야의 모든 현대적인 기술은 이 특허에 의해 발전되어 졌다.

현재의 cold forming분야에 사용되어지는 인산염 피막은 일반적으로 heavy phosphate를 사용하고 있고 그들의 인산염 피막의 종류를 살펴보면 인산-철계, 인산-망간계, 인산-아연계, 인산-아연-칼슘계 등이 있다. 인산-철계 피막은 내식성에 있어서 인산망간계보다 떨어지나 이 공정에서 일부의 녹 제거와 피막을 동시에 수행할 수 있어 오늘날까지 사용되어지고 있다.

인산-망간계 피막은 내식성 면에서는 가장 뛰어난 기능⁷⁾을 나타내는 것으로 보고되어 있으며, 현재 미국과 영국에서는 제한적으로 군사 장비에 특별히 사용되고 있다. 인산-아연계 피막은 방청의 목적으로 널리 사용되고 있고 이들은 인산-철계 또는 인산-망간계 피막에 비해 낮은 온도에서 작업이 가능하며 처리 시간이 훨씬 짧다는 장점 때문에 최근에는 인산-아연계 피막 물성을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 실제로 인산-아연계 피막 내에 고분자 물질, 금속 이온, 기타 첨가제를 첨가하여 처리 시간, 처리 온도, 피막 결정 모양, 피막 중량 등의 영향성에 관해 많은 연구 결과가 발표되고 있다.

본 연구에서는 철강산업의 cold forming에 사용되는 인산-아연계 피막용액의 구성성분과 처리 조건 등을 변화시키면서 그 특성을 파악하여 기존의 고온처리(약 70~85℃)를 저온화(약 55℃)시키고자 자체 개발한 인산-아연계 피막용액에 유기물 및 기타 첨가제를 투입하여 그들 각각의 영향을 조사하였다. 또한 피막 처리 공정 개선 및 슬러지 최소화를 위해 최적의 조건을 검토하였으며, 현재 철강 산업의 표면 처리 분야에서 날로 대두되고 있는 저에너지화 및 저슬러지화 기초자료 활용을 위해 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 소지의 탈지 및 인산염 피막처리

본 실험에 사용한 소지는 직경 10~100mm의 탄소강 wire(소재)를 사용하였다. 소재에 부착되어 있는 방청유 및 기타 오염물을 제거하기 위하여 알칼리 탈지제를 이용하여 예비 탈지, 본 탈지 2공정으로 처리한 후 흐르는 물로 수세한 다음 에틸 알코올, 아세톤에 차례로 침지시킨 뒤 건조기에서 건조시켜 데시케이트 속에서 냉각 후 시편 무게를 칭량하여 실험에 사용하였다. 사용된 시약 및 인산염 피막제의 물리적, 화학적 특성은 표 1과 2에 나타내었다.

인산염 처리는 외부로 자동 순환되는 항온조(Brookfield EX-200)내에 약 5 스테인레스 비이커에 인산염 처리액을 일정한 농도로 건욕(make-up)한 다음, 인산염 처리액의 온도를 45~85℃범위로 유지시킨 후 시험편을 1초에 1회 정도 좌우로 흔들면서 처리했다. 각각의 시험편은 처리 시간에 따라 침지하여 인산염 처리시킨 후 바로 흐르는 물로 약 30초간 수세한 후 105℃ 공기 분위기에서 건조하였다.

Table 1. Physical properties of used chemicals

Chemicals	Molecular weight	Marker	Grade	Purity (%)
ZnO	81.38	純正化學(株)	Extra pure	99
NiCO ₃	118.71	純正化學(株)	Extra pure	98
HNO ₃	63.00	純正化學(株)	Extra pure	68
H ₃ PO ₄	98.00	純正化學(株)	Extra pure	75
NaOH	40.00	純正化學(株)	Extra pure	99
MgO	40.31	純正化學(株)	Extra pure	98
CuSO ₄	159.68	純正化學(株)	Extra pure	98

Table 2. Composition of the phosphating bath

Components	Chemicals	Concentration % (w/w)
Key components	Zn	1.0~1.6
	PO ₄	10~14
	NO ₃	18~25
	Ni	0.20~1.0
Additives	Cu	0.001~0.02
	Fe	0.001 이하

2.2 윤활 처리 및 피막 특성 분석

인산염 처리된 소재를 높은 도막 강도를 주기 위해 윤활 처리하였으며, 처리제는 삼양화학산업(주)사의 Bonderlube 236-1을 사용하여 건욕 농도 7.0% (w/v)로 하여 80℃에서 5분간 침지하여 처리하였다.

처리된 소재를 100℃에서 30분간 건조시킨 후 데시케이트 속에서 실온까지 냉각시킨 다음 중량을 측정(A)한 것과 끓는 물에 15분간 담근 후 수세한 다음 건조 및 실온에서 냉각한 후 중량(B)을 측정하여 아래와 같이 미반응분(sodium soap) 중량을 측정하였다.

$$\text{미반응 분량 (g/m}^2\text{)} = \frac{A - B(g)}{\text{wire의 표면적 (m}^2\text{)}}$$

미반응분이 제거된 소재를 끓는 상태의 isopropyl alcohol 60%, n-heptane 30%, 2-etoxy ethanol 10%의 혼합액에 15분간 침지한 후 수세하여 건조한 다음 실온 냉각하여 중량(C)을 측정하여 아래와 같이 윤활제(zinc soap) 중량을 측정하였다.

$$\text{윤활제 중량 (g/m}^2\text{)} = \frac{B - C(g)}{\text{wire의 표면적 (m}^2\text{)}}$$

윤활제가 제거된 소재를 5% 무수크롬산 용액을 사용하여 75℃에서 15분간 침지한 후 수세하고 건조한 후 실온에서 냉각하여 중량(D)을 측정하고 아래와 같이 인산염 피막 중량을 측정하였다.

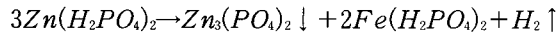
$$\text{인산염 피막 중량 (g/m}^2\text{)} = \frac{C - D(g)}{\text{wire의 표면적 (m}^2\text{)}}$$

소재표면에 형성된 인산염 피막의 결정 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-300)을 사용하여 관찰하였다.

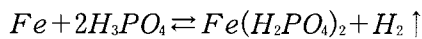
3. 결과 및 고찰

3.1 촉진제 농도의 영향

소재의 지속적인 처리로 인해 인산염 bath내의 유리산이 감소되고 이로 인해 화학적인 평형이 깨어짐으로 피막의 침전을 일으킨다.



위의 공정은 매우 느리고 상당히 높은 온도를 필요로 하기 때문에 효과적이지는 않다. 또한 소재상의 음극 부위에서 일어나는 수소 발생에 따른 분극 현상 때문에 인산염 피막이 형성되는 속도는 더욱더 느려진다.



그러므로 화학 반응의 진행에 방해되지 않는 범위에서 인산염 피막 반응의 속도를 촉진시킬 필요가 있다.

피막을 촉진시키는 방법은 크게 Cu나 Ni와 같은 중금속 염을 첨가하는 방법, 산화제를 촉진제로 이용하는 방법, 물리적으로 촉진시키는 방법 등의 3가지 방법으로 구분될 수 있다⁸⁾.

본 실험에서는 산화제인 아질산나트륨을 촉진제

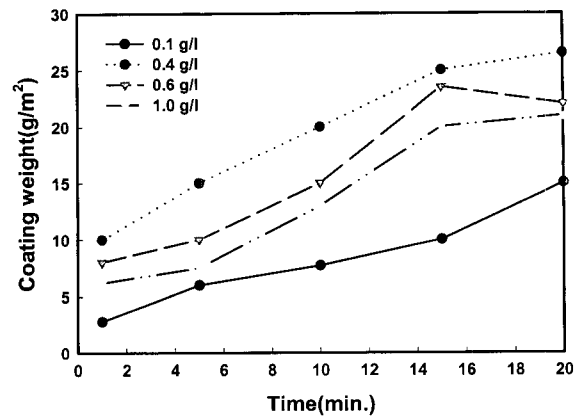


Fig. 1. Growth of coating profiles with reaction time at various accelerator concentrations.

로 사용하였고, 반응 온도 85°C에서 아질산염의 농도를 0.1, 0.4, 0.6, 1.0 g/l로 변화시키면서 인산염 피막 처리를 하였다. 그 처리 시간에 따른 피막 중량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

그림 1에서 촉진제 농도가 0.1 g/l인 경우는 반응 초기 시편의 외관은 거의 철이 산화반응만 일으켜서 비교적 낮은 피막 중량을 나타내었으나, 반응이 진행됨에 따라 약간의 피막 중량 증가를 나타내었다. 이와 같은 경우는 일반적으로 촉진제를 전혀 사용하지 않은 경우와 거의 유사했다. 그림 2의 a)에서 보는 것과 같이 피막의 입자는 조대하고 거친 결정성 피막이 형성되었고, 이는 피막

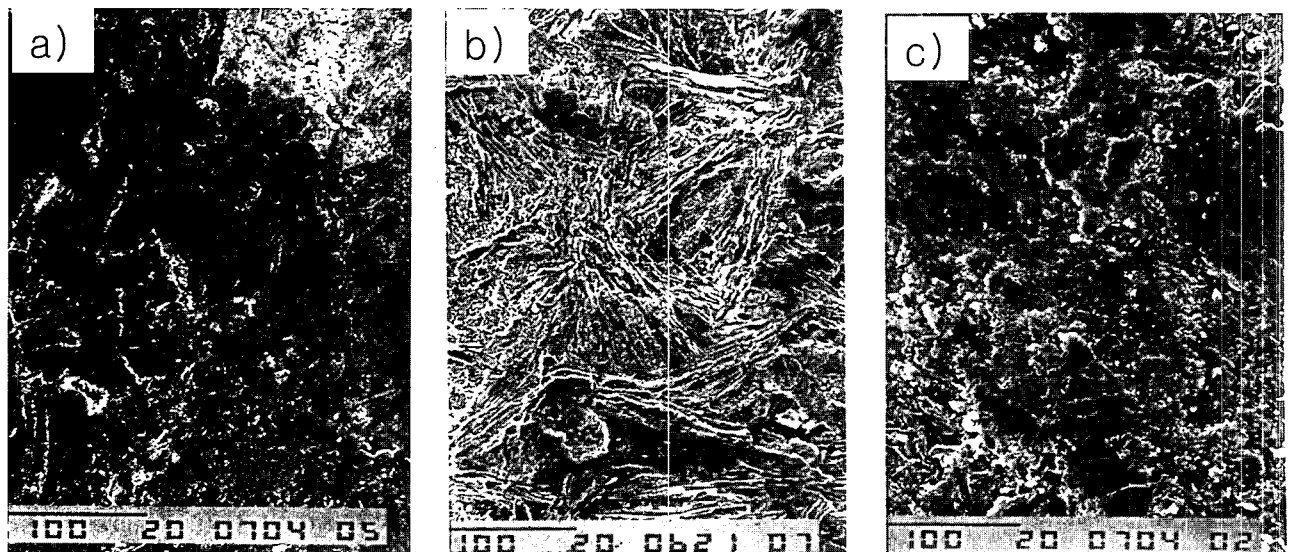


Fig. 2. Scanning electron micrograph of phosphate coating formed at various accelerator concentration; a) 0.1 g/l, b) 0.4 g/l, c) 0.6 g/l.

의 윤희성 및 내식성의 저하를 초래하게 된다.

촉진제 농도가 0.4 g/l 인 경우, 반응이 진행됨에 따라 피막 중량은 계속적으로 증가하였으며, 반응 시간 15분 이후에는 피막 중량의 증가는 완만하게 증가함을 볼 수 있었고, 피막 중량은 가장 높게 나타났다. 그림 2의 b)는 0.4 g/l 의 농도에서 피막상태를 SEM으로 촬영한 사진으로서 인산염 피막 입자는 조밀하고 미세한 결정성 피막이 형성됨을 볼 수 있다.

일정한 인산염 피막 용액에서 최대 피막 중량 및 미세하고 치밀한 피막 입자가 형성되기 위해서는 처리 시간, 온도 등의 영향이 미친다는 것을 알 수 있다.

촉진제 농도가 0.6 g/l 이상에서는 촉진제 농도가 증가함에 따라 그림 2의 c)에서 보는 것과 같이 전반적으로 미세한 결정상 피막을 형성하였으나, 피막 중량은 촉진제 농도가 증가할수록 피막 중량은 감소하는 경향을 나타내었다.

이와 같은 현상은 지나치게 높은 촉진제의 농도는 소지 표면을 부동태화시켜 오히려 인산염 피막 반응을 억제하기 때문이라 사료된다.

3.2 표면조정제의 영향

기존의 인산염 피막제는 일정한 시간에 최적의 피막 중량과 미세하고 치밀한 결정성 피막 형성과 함께 원활한 윤희성을 확보하기 위해서는 촉진제의 사용, 피막 반응 시간연장 및 피막 반응 온도 상승 등의 여러 가지 형태로 조절하고 있으나, 본 실험에서는 최소의 반응 시간, 최적의 피막 중량, 양호한 외관을 주는 결정성 피막을 얻기 위해서 표면조정제를 사용하였다.

표면조정제의 주요 기능은 빠른 시간내에 미세하고 치밀한 결정성 피막 형성 유도를 위한 피막 성장의 핵 역할을 한다. 표면조정제의 주성분은 titanium phosphate이며 콜로이드상 입자로 분산된 형태로 처리 소지 표면에 부착되어 표면을 활성화시킨다.

그림 3에서는 인산염 피막 반응온도 55°C에서 처리시간 및 표면조정제의 농도 변화에 따른 피막 중량의 변화를 나타내었으며, 그 때의 표면조정제 용액의 온도는 25°C로 일정하게 하였다.

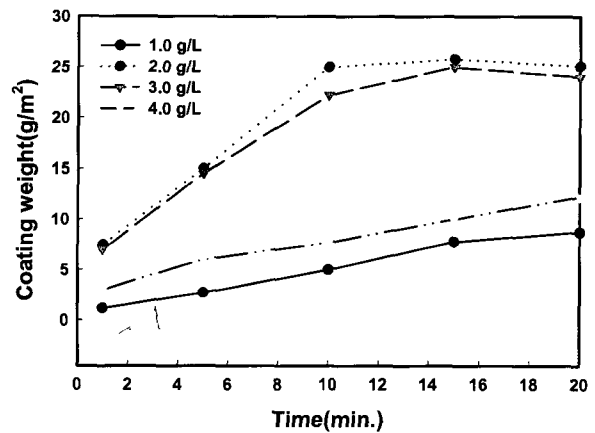


Fig. 3. Growth of coating profiles with reaction time at various activator concentrations.

일정한 온도, 일정한 피막 용액에서 표면조정제 농도가 1.0 g/l 인 경우 피막의 중량은 아주 낮았으며, 피막의 결정 또한 그림 4의 a)에서 보는 것과 같이 결정 성장이 조잡함을 볼 수 있다.

표면조정제 농도가 2.0 g/l 인 경우 피막 중량은 가장 높았으며, 처리 시간에 따라 피막중량은 증가하였고, 처리 시간 15분 이상에서 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 피막 결정 입자는 그림 4의 b)에서 보는 것과 같이 완전한 결정성장과 함께 아주 미세하고 치밀함을 볼 수 있다.

표면조정제 농도가 3.0 g/l 인 경우 피막중량은 다소 양호하였으나, 그 이상의 농도인 경우, 피막 처리 시간에 따른 피막 중량은 아주 적었으며 처리 시간에 따른 피막 중량의 변화는 완만하게 증가하였다.

이들의 결과에 의하면 표면조정제의 농도에 따른 피막 중량 및 결정 입도 변화는 처리 소지의 단위 면적당 부착되어진 콜로이드상 입자 즉, titanium phosphate의 활성화 정도에 기인되었으리라 보여진다. 만약 처리 소지의 단위 면적당 부착되어진 콜로이드상 입자(titanium phosphate) 수

반응온도에 따른 피막 결정은 반응 온도 40°C에서는 조대했으며, 반응 온도 55, 80°C에서는 결정 형태는 거의 비슷한 경향을 나타내었고, 그 결정은 미세하고 치밀하였다.

이 결과로부터 표면 조정제 및 촉진제를 사용하여 인산염 피막 처리한 결과 처리 온도 55°C와 80°C에서 처리된 인산염 피막의 중량 및 결정 형태는 거의 유사함을 알 수 있다.

따라서 일정한 피막 용액 및 일정한 반응 시간에서 처리 공정의 개선과 피막 용액의 조성 변경에 따라 결정 성장 및 결정 형태를 충분히 제어할 수 있다는 사실을 알 수 있다.

3. 4 Cu첨가제의 영향

금속이 anode에서 용해되는 동안 인산염 피막 형성은 금속 표면의 국부적인 cathode에서 일어난다. Cathode에 대한 anode의 비율은 피막이 형성되는 금속에 따라 좌우된다. 인산염 피막 bath 내에 소량의 구리 투입, 즉 가용성의 염을 0.002~0.004% 정도 투입할 경우 반응속도를 크게 증가시킨다. 이는 철에 대한 피막 형성 속도를 약 6 배로 증가시키고 구리 활동은 거의 확실하게 추가적 음극영역을 제공하는 구리 금속의 석출로부터 유도된다.

본 실험에서는 피막 처리 온도 저온화와 촉진제의 주성분인 아질산나트륨을 사용하지 않고 피막 반응을 촉진시키기 위해, 전술한바와 같이 인산염 피막 용액 내에 금속 이온을 첨가하여 인산염 피막처리를 수행하였다.

먼저 인산염 피막 bath내에 구리를 0.001~0.02% (w/w) 범위의 농도로 투입하였으며, 표면조정제 농도는 2.0 g/l로 표면 조정하였다.

인산염 피막 bath내 유리산에 의해 용해된 Fe 이온의 농도 상승으로 인한 반응성 저하를 방지하기 위해 인산염 피막 bath내에 aeration장치를 설치하여 용액 중의 과용해된 Fe이온을 Fe(PO₄)로 침전시켰다.

피막 반응온도 55°C에서 구리 농도를 변화시키면서 인산염 피막 처리를 실시한 결과 처리 시간에 따른 피막 중량의 변화를 그림 6에 나타내었다.

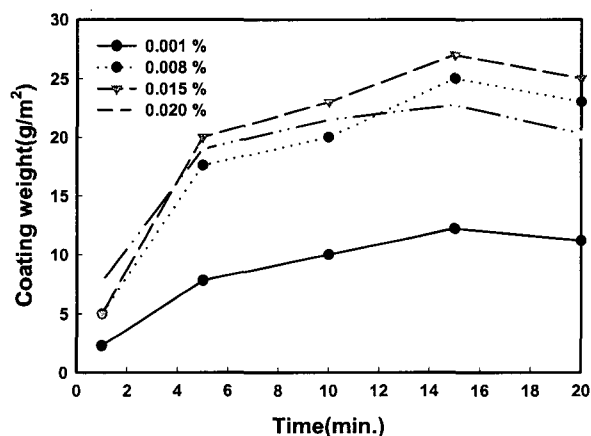


Fig. 6. Growth of coating profiles with reaction time at various copper concentrations.

일정한 반응 시간에서 인산염 피막 bath 내에 첨가된 구리 이온의 농도가 증가할수록 피막 중량은 증가하는 경향을 나타내었으나, 구리 이온 농도 0.020%에서는 다시 감소하였다. 이 결과는 촉진제의 농도에 따른 피막 중량 변화와 거의 일치하는 경향을 나타내었다.

만약, 인산염 피막 bath내에 구리 농도 0.02% (w/w) 이상일 경우, 보다 낮은 피막 중량을 가질 것으로 판단되고, 그 이상의 구리 농도는 구리의 석출에 의해 내식성 등의 문제를 초래할 것으로 사료되므로 세심한 주의가 요구된다.

이상의 결과에서 인산염 피막 결정 형성시 인산염 용액중에 녹아 있는 구리 이온이 피막 결정 형성 속도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있고, 인산염 피막 용액내의 구리 이온의 농도는 0.008~0.015% (w/w)가 가장 적당한 것으로 나타났다.

3. 5 미반응분량 및 윤활제 중량 측정

일반적으로 wire drawing 산업에 적용되는 인산염 피막의 중량은 3~25 g/m²이며, 이상의 실험 결과에서 본 실험에 사용된 인산염 피막제 또한

같은 범위의 피막 중량을 갖는 것으로 나타났다. 이렇게 인산염 처리된 소재를 일정 온도의 윤활제에 침지시키면 zinc phosphate coating과 sodium stearate 사이에서 반응이 일어나 금속 표면에 zinc stearate의 화학적 결합 층이 형성되고 아래와 같은 화학적 반응이 진행된다.

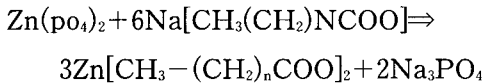


그림 7은 소재표면에 형성된 각 피막층의 단면도를 나타내었다.

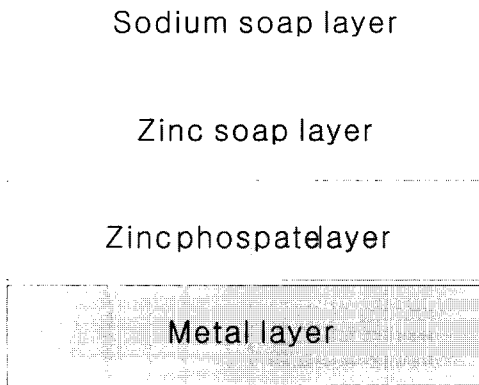


Fig. 7. Schematic diagram of zinc phosphate-stearate lubricant system.

본 실험에서는 인산염 피막 중량이 약 20 g/m² 정도로 처리되어진 소재에 일반적으로 상용화되는 윤활제를 사용하여 처리 온도 70, 80, 90°C, 처리 농도 2, 4, 6%로 각각 처리하여 윤활 특성을 검토하였다.

윤활 처리 온도 및 처리 농도에 따른 소재에 형성된 미반응분량(sodium soap), 금속비누량(zinc soap), 전체 비누량(total soap)을 그림 8와 9에 각각 나타내었다.

그림 8은 윤활제의 처리 농도에 따른 비누량을 측정된 결과이며, 윤활제 처리 농도가 증가할수록 전체 비누량은 증가하는 경향을 나타내었다.

윤활제 처리 농도 2% 일 경우 전체 비누량은 약 2.4 g/m², 금속비누량은 약 1.7 g/m², 미반응분

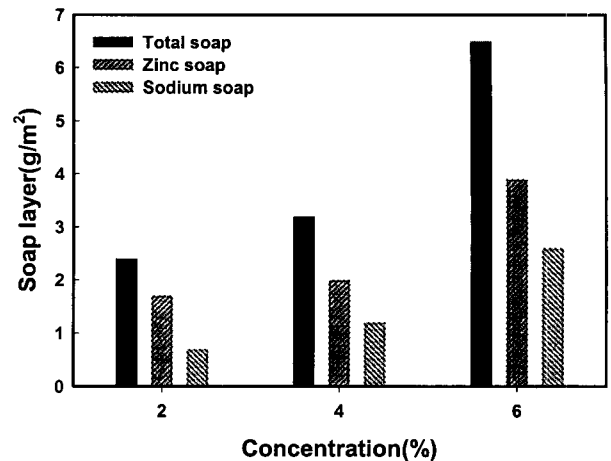


Fig. 8. Effect of various lubricant concentration on the coating weight.

량은 약 0.7 g/m²이었으며, 금속비누량과 미반응분량의 비는 약 2.4로 나타났다.

윤활제 처리 농도 4%일 경우 전체 비누량은 약 3.2 g/m², 금속비누량은 약 2.0 g/m², 미반응분량은 약 1.2 g/m²이었으며, 금속비누량과 미반응분량의 비는 약 1.6으로 나타났으며, 윤활제 처리 농도가 6%일 경우, 금속비누량과 미반응분량의 비는 약 1.5로 나타났다.

위의 결과에서 윤활제 처리 농도가 높을수록 전체 비누량은 증가하지만, 금속비누량과 미반응분량의 비율은 감소하는 경향을 확인 할 수 있으며, 윤활 처리시 전체 비누량, 금속비누량 및 미반응분량은 윤활제 처리 농도에 따라 경향성을 나타내는 것을 알 수 있다.

그림 9는 윤활제의 처리 온도에 따른 비누량을 측정된 결과이며, 윤활제 처리 온도가 증가할수록 전체 비누량은 감소하는 경향을 나타내었다.

윤활제 처리 온도 70°C일 경우 전체 비누량은 약 8.8 g/m², 금속비누량은 약 6.0 g/m², 미반응분량은 약 2.8 g/m²이었으며, 금속비누량과 미반응분량의 비는 약 2.1로 나타났다.

윤활제 처리 온도 80°C일 경우 전체 비누량은 약 3.8 g/m², 금속비누량과 미반응분량은 약 1.9 g/m²로 동일하게 나타났으며, 금속비누량과 미반응분량의 비는 약 1이며, 윤활제 처리 온도가 90

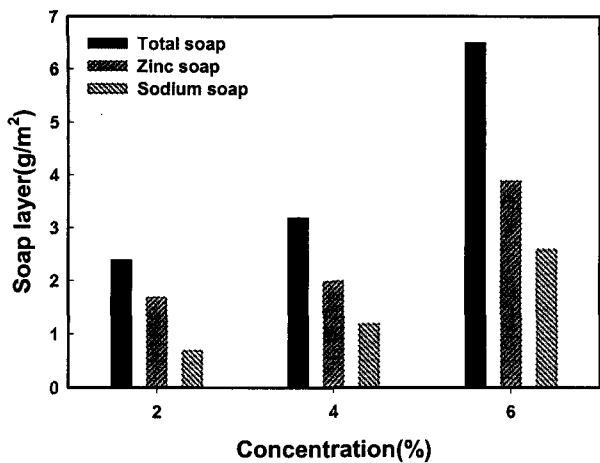


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the coating weight.

℃일 경우, 금속비누량과 미반응분량의 비율은 약 1.1로 나타났다.

이 결과에서는 윤활제 처리 온도가 높을수록 금속비누량과 미반응분량의 비는 윤활 처리 온도가 증가할수록 감소하였으나, 80℃ 이상에서는 크게 변화가 없는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 표면조정제 사용, 인산염 피막 용액내 Cu첨가, 인산염 피막 bath내 aeration 장비 설치 등의 처리 조건을 최적화하여 인산염 피막 온도 55℃에서 인산염 처리한 후 윤활 처리하여 윤활 능력을 평가하였다.

윤활 능력 평가는 냉간 가공 기기(KOMATSU, L2C 400S/P, Japan)를 사용하였으며, 전체비누량이 약 6~10 g/m²의 범위에 있는 소재를 냉간 가공했을 경우, 양호한 윤활성 및 가공 성능을 보유했으며, 전체비누량이 2.0 g/m² 이하의 소재는 처리 소재에 표면 scratch 유발 및 금형의 파괴 등을 가속화시킴을 확인할 수 있었다.

또한, 전체비누량이 약 20 g/m² 이상의 소재는 금형내에 윤활제가 고착되어 처리 소재의 치수 변화 및 작업의 효율을 감소시킴을 알 수 있었다.

이상과 같은 결과에서 피막 처리 공정 개선 및 피막 용액 내의 기타 첨가제 투입 등에 의해 인산염 피막 처리 온도를 저온화(55℃)하여 처리했을

경우 양호한 윤활 능력을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 소재 윤활성 강화의 목적으로 사용된 윤활 처리는 전체비누량이 약 6~10 g/m²의 범위가 가장 양호하였고, 또한 윤활 처리 능력은 소재에 형성된 전체비누량과 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 윤활 처리시 윤활제의 처리 농도와 온도에 대한 세심한 주의가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

현재의 cold forming 분야에 사용되는 heavy phosphate 처리는 일반적으로 유독한 산화염 촉진제 사용과 함께 처리 온도 70~85℃의 고온으로 적용된다.

본 연구에서는 산화염 촉진제 사용 없이 인산염 처리 온도 저온(55℃)화를 위해 피막 처리 공정 개선 및 인산염 피막 용액내 기타 첨가제 사용 등에 따른 각각의 영향성에 대해 시험한 결과 다음과 결론을 얻었다.

1) 기존의 인산염 피막 용액내의 촉진제 농도는 0.4 g/l가 가장 적당한 것으로 나타났다. 즉, 촉진제 농도가 0.4 g/l보다 낮은 경우 거친 결정성 피막이 형성됨을 볼 수 있었고, 촉진제 농도가 0.4 g/l 이상인 경우 오히려 인산염 피막 처리시 반응을 억제하여 낮은 피막 중량을 나타내었다.

2) 인산염 피막 용액내에 구리이온을 첨가할 경우, 반응속도가 증가함을 볼 수 있었고, 인산염 피막 처리 용액내에 구리 이온의 첨가량은 0.008~0.015% (w/w)가 가장 적당한 것으로 나타났다.

3) 표면조정제의 농도가 증가할수록 피막 입도는 작고 미세한 피막을 형성하였으나, 피막 중량은 감소하는 경향을 나타내었고, 표면조정제 농도는 2.0 g/l가 적당하였다.

4) 인산염 피막 용액내에 구리이온을 첨가하고

인산염 피막 bath내에 aeration 장비를 설치하여 반응 온도 55°C에서 처리했을 경우 결정성 피막 입자는 작고 미세하였으며, 결정성 피막 중량은 15~25 g/m²으로 나타났다.

5) 본 연구에서 처리 온도 55°C로 인산염 처리된 소재에 윤활 처리하였을 경우 양호한 윤활 능력을 가졌으며, 형성된 전체비누량은 6~10 g/m²가 가장 적당한 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. J. R. Van Wazer, Phosphours 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. German Patent No. 673405 (1934).
7. J. F. Andrew, S. G. Clarke, E. E. Longhurst, J. Appl. Chem., 4 (1964) 581.
8. D. B. Freeman, Phosphating and Metal Pre-treatment, Woodhead-Faulkner, Cambridge (1986).
9. G. Lorin, Phosphating of Meta, Finishing Pub., Middlesex (1974).