

강철의 중온린산염표면처리과정에서 침전물형성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

봉철웅, 이정혁, 이성호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시었다.

《모든 공장, 기업소들에서 이미 마련된 경제로대를 효과적으로 리용하고 내부예비와 가능성을 최대한으로 동원하여 생산을 정상화하며 생산물의 원가를 낮추어 더 많은 순소득을 창조하여야 합니다.》

강철의 중온린산염표면처리과정에는 강철표면에 결정성린산염피막이 형성되는 동시에 적지 않은 량의 린산염침전물들도 형성된다.[1] 아연계린산염처리액을 리용하면 $Zn_3(PO_4)_2$, $FePO_4$ 이 침전된다.[2] 침전물들은 린산염피막의 형성과 촉진제의 작용에 영향을 줄뿐만아니라 린산염피막에 흡착되어 물세척이 잘 되지 않게 하며 린산염피막의 내부식성과 윤활성에도 영향을 준다. 또한 린산염처리액의 사용수명을 짧게 하고 린산염처리의 생산원가를 높이게 한다. 따라서 강철의 린산염표면처리과정에 린산염침전물형성량을 줄이는것은 린산염표면처리의 원가를 낮추는데서 중요한 문제로 나선다.

우리는 강철의 중온린산염표면처리과정에서 린산염침전물형성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 평가하고 합리적인 조건들을 밝혔다.

실 험 방 법

1) 린산염처리액의 제조

린산염농축액의 제조 린산(85%), 질산(40%), 산화아연, 산화칼슘 등을 계산된 량만큼 저울질하여 혼합한다. 여기에 적당한 량의 첨가제를 첨가하여 린산염피막형성속도를 높이고 피막의 질을 개선할수 있다. 얻어진 린산염농축액에 대하여 유리산도와 총산도를 결정한다. 이때 묽은 린산이나 묽은 질산 및 탄산나트륨용액 등으로 산도를 조절한다.

린산염농축액의 희석 린산염농축액을 일정한 량의 증류수로 희석시켜 린산염처리액을 얻고 총산도와 유리산도, 산비를 결정한다. 총산도, 유리산도, 산비가 규정된 범위안에 놓이도록 엄밀하게 조절한다.

2) 아연-칼슘계중온린산염처리방법

크기가 50mm×50mm×1.0mm인 《강3》시편을 준비한다. 강철시편을 아세톤용매로 세척하고 다시 알칼리세척액으로 세척한다. 다음 더운물로 세척하고 5~10% HCl용액에 10~15min동안 방치하여 표면에 있는 산화철피막을 깨끗이 제거한다.

다음 찬물과 더운물로 강철시편을 세척하여 표면의 산기를 제거한다.

린산염처리액을 200mL 취하여 비커에 넣고 70℃에서 항온시킨다. 린산염처리액속에 세척한 강철시편을 일정한 온도(70℃)에서 일정한 시간(15min)동안 침적시켜 표면처리한다.

표면처리가 끝나면 시편을 꺼내어 찬물과 더운물로 여러번 세척한 다음 100~110℃에서 건조시킨다.

3) 린산염처리액의 산도측정 및 린산염처리피막의 막질량측정방법

린산염처리액의 산도측정 린산염처리액 10.0mL를 취하여 증류수로 일정하게 희석한 다음 알림약으로 페놀프탈레인과 메틸오렌지를 각각 선택하고 0.100 0mol/L NaOH적정용액으로 적정한다. 이때 소비된 적정용액의 체적(mL)을 점수로 표기하여 총산도와 유리산도를 결정하고 그 비로 산비를 결정한다.

린산염처리피막의 질량측정 린산염처리한 강철시편의 질량(W_1)을 분석저울로 저울질한다. 다음 린산염처리한 강철시편을 20% NaOH수용액속에 넣고 65°C에서 10min동안 처리하여 린산염피막을 완전히 벗긴다. 물로 세척하고 100~110°C에서 건조시킨 다음 강철시편의 질량(W_2)을 저울질한다.

단위면적당 린산염피막질량은 다음식으로 결정한다.

$$P_W = (W_1 - W_2) / S$$

여기서 S 는 강철시편의 표면적, P_W 는 단위면적당 린산염피막질량(g/m^2)이다.

린산염침전물형성량의 측정 150개의 강철시편들을 처리한 린산염처리액을 방온도에서 24h동안 방치시킨다.

다음 침전물을 려과건조시키고 저울질하여 강철시편의 린산염표면처리과정에 형성된 린산염침전물량을 결정한다.

실험결과 및 고찰

1) 강철시편의 표면처리면적에 따르는 린산염침전물형성특성

실험에 리용한 린산염처리액의 조성은 다음과 같다.

Zn^{2+} 20.5g/L, Ca^{2+} 8.50g/L, PO_4^{3-} 30.0g/L, NO_3^- 46.9g/L, Zn/Ca(질량비) 2, 총산도 80점, 유리산도 6.5점, 산비 12.3

강철시편의 린산염표면처리과정의 처리온도는 70°C, 처리시간은 15min으로 일정하게 유지하였으며 처리액의 체적은 200mL로 하였다.

강철시편의 표면처리면적에 따르는 린산염피막질량과 침전물형성량은 표 1과 같다.

표 1. 강철시편의 표면처리면적에 따르는 린산염피막질량과 침전물형성량

표면처리면적 / cm^2	처리후 산도/점			단위면적당	단위면적당
	총산도	유리산도	산비	린산염피막질량/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	침전물형성량/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$
초기	80	6.5	12	—	—
400	77	6.3	12	9.0	2.0
800	74	6.0	12	8.8	1.8
1 200	71	5.3	13	8.4	1.6
1 600	60	5.0	12	7.8	1.6

표 1에서 보는바와 같이 표면처리면적이 증가함에 따라 단위면적당 린산염피막질량은 감소하며 단위면적당 침전물형성량도 감소하였다. 이것은 강철시편의 표면처리면적이 증가할 때 총산도와 유리산도가 낮아지는것과 관련된다.

따라서 침전물형성량을 줄이기 위해서는 총산도를 낮추어야 하지만 지나치게 낮추면 단위면적당 린산염피막질량이 감소하므로 일정한 범위안에서 조절하여야 한다.

총산도가 60~70점일 때 린산염피막질량이 적당하면서도 침전물형성량도 적다.

2) Zn/Ca(질량비)에 따르는 린산염침전물형성특성

아연계린산염처리액과 각이한 Zn/Ca(질량비)를 가진 아연-칼시움계린산염처리액을 제조(산비 10~15)하고 처리온도 70℃, 처리시간 15min의 조건에서 강철시편(표면처리면적 1 200cm²)들을 처리하여 린산염피막질량과 침전물형성량을 결정하였다.(표 2)

표 2. Zn/Ca(질량비)에 따르는 린산염피막질량과 침전물형성량

Zn/Ca (질량비)	처리전 산도/점			처리후 산도/점			단위면적당 린산염피막질량 /(g · m ⁻²)	단위면적당 침전물형성량 /(g · m ⁻²)
	총산도	유리산도	산비	총산도	유리산도	산비		
아연계	79	6.6	12	65	5.0	13	8.8	3.8
2	80	6.5	12	66	5.8	11	8.3	1.8
1	78	7.2	11	66	6.0	11	5.2	1.5
0.5	68	5.9	11	56	5.2	11	4.5	1.4

표 2에서 보는바와 같이 Ca²⁺의 함량이 증가하는데 따라 린산염피막질량은 감소하고 침전물형성량도 감소하였다. 특히 아연계에서는 침전물형성량/피막질량이 1/2.3이지만 아연-칼시움계(Zn/Ca 2)에서는 1/4.6로서 침전물형성량이 훨씬 줄어들었다. 이것은 린산염처리과정의 산도변화와 관련된다고 볼수 있다.

아연계린산염처리액에서는 총산도변화가 14점일 때 유리산도변화는 1.6점이다. 한편 아연-칼시움계린산염처리액에서는 총산도변화가 각각 14점(Zn/Ca 2), 12점(Zn/Ca 1), 12점(Zn/Ca 0.5)일 때 유리산도변화는 각각 0.7, 1.2, 0.7점이다. 즉 총산도변화는 크게 차이 나지 않지만 유리산도변화는 아연-칼시움계린산염처리액에서 감소하였다. 또한 아연-칼시움계린산염처리액에서 산비는 변하지 않았다. 이것은 아연-칼시움계린산염처리액에서 Ca²⁺의 함량이 증가하여도 산비변화에는 큰 영향을 미치지 않으며 따라서 산비변화에 의한 침전물형성량도 그리 크지 않다는것을 보여준다. Ca²⁺의 함량이 지나치게 많아지면 린산염피막질량이 크게 감소하므로 Zn/Ca가 2일 때 제일 합리적이다.

3) NO₃⁻/PO₄³⁻(질량비)에 따르는 린산염침전물형성특성

린산염처리액에서 PO₄³⁻의 함량을 30g/L, Zn²⁺의 함량을 14.3g/L로 일정하게 하고 NO₃⁻의 함량을 변화시키면서 각이한 조성의 아연계린산염처리액(산비 10~15)을 제조하였다. 처리온도 70℃, 처리시간 15min의 조건에서 강철시편(표면처리면적 1 200cm²)들을 처리한 다음 린산염피막질량과 침전물형성량을 결정하였다.(표 3)

표 3. NO₃⁻/PO₄³⁻(질량비)에 따르는 린산염피막질량과 침전물형성량

NO ₃ ⁻ /PO ₄ ³⁻ (질량비)	처리전 산도/점			처리후 산도/점			단위면적당 린산염피막질량 /(g · m ⁻²)	단위면적당 침전물형성량 /(g · m ⁻²)
	총산도	유리산도	산비	총산도	유리산도	산비		
0.28	56	5.5	10	46	4.6	10	15.5	7.4
0.78	65	5.5	12	47	4.5	10	13.2	4.2
1.16	67	6.1	11	47	4.6	10	12.2	2.4
1.55	66	6.3	10	52	5.1	10	11.1	1.5
2.00	73	6.5	11	48	4.8	10	9.7	1.0

표 3에서 보는바와 같이 린산염처리액에서 $\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}$ (질량비)가 증가하는데 따라 단위면적당 린산염피막질량과 침전물형성량은 다같이 감소하였다. 즉 NO_3^- 의 함량이 증가할 때 린산염침전물형성량이 작아진다. 그것은 $\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}$ (질량비)가 커질 때 염효과로 하여 침전물의 용해도가 커지기때문이라고 볼수 있다.

그러나 NO_3^- 의 함량이 지나치게 많아지면 린산염피막질량이 감소하므로 $\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}$ (질량비)가 1.55일 때 가장 적합하다고 볼수 있다.

4) 노소첨가량에 따르는 린산염침전물형성특성

린산염처리액에 합질소유기화합물들을 첨가하면 침전물의 형성량을 줄일수 있다.[3] Zn/Ca (질량비)가 2인 아연-칼시움계린산염처리액을 제조하고 노소첨가량을 변화시키면서 강철시편들을 처리하여 린산염피막질량과 침전물형성량을 결정하였다.(표 4)

표 4. 노소첨가량에 따르는 린산염피막질량과 침전물형성량

노소첨가량 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	처리전 산도/점			처리후 산도/점			단위면적당 린산염피막질량 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	단위면적당 침전물형성량 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
	총산도	유리 산도	산비	총산도	유리 산도	산비		
0	77	7.0	11	65	5.5	12	8.5	2.4
0.10	77	7.0	11	68	5.5	12	7.4	0.52
0.20	77	7.0	11	68	5.8	12	6.1	0.45
0.30	77	7.0	11	71	5.9	12	5.8	0.41
0.40	77	7.0	11	71	5.9	12	5.5	0.35

표 4에서 보는바와 같이 노소를 첨가할 때 노소를 첨가하지 않았을 때보다 침전물형성량이 크게 감소하였다. 이것은 노소가 강철표면이 부식되는것을 억제하는 작용을 하는 것과 관련된다고 볼수 있다. 그러나 노소첨가량이 지나치게 많으면 린산염피막질량도 감소하므로 0.10g/L일 때가 제일 적합하다.

맺 는 말

강철의 중온린산염표면처리과정에 생기는 린산염침전물의 형성특성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하고 침전물형성량을 최대로 줄일수 있는 합리적인 조건들을 밝혔다.

총산도 60~70점, 유리산도 5.0~6.5점, Zn/Ca (질량비) 2, $\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-}$ (질량비) 1.55, 노소첨가량 0.10g/L

참 고 문 헌

- [1] 文斯雄; 电镀与环保, 23, 4, 38, 2003.
- [2] 齐晓婧 等; 化工时刊, 26, 9, 45, 2012.
- [3] 唐春华; 电镀与涂饰, 33, 10, 441, 2014.

**Influence of Several Factors on the Formation of Deposit
during Phosphate Surface Treatment of Steel
under the Medial Temperature**

Pong Chol Ung, Ri Jong Hyok and Ri Song Ho

We examined the influence of several factors on the formation of phosphate deposit during phosphate surface treatment of steel under the medial temperature.

The appropriate conditions that can maximally decrease the deposit formation amount are as follows: the total acidity is 60~70, the free acidity is 5.0~6.5, Zn/Ca(mass ratio) is 2, $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ (mass ratio) is 1.55 and the addition amount of urea is 0.10g/L.

Keywords: phosphate, surface treatment