

## 강철린산염피막의 비누화처리에 미치는 인자들의 영향

봉철웅, 이정혁

린산염표면처리기술을 강철판의 랭간가공에 응용하는데서 비누화처리는 매우 중요한 공정의 하나이다. 일반적으로 비누화처리할 때 강철린산염피막의 일부는 용해되면서 녹음점이 낮은 수용성비누와 반응한다. 이때 물에 용해되지 않는 비누화막이 린산염피막표면을 덮는다. 이것은 랭간가공과정에 매우 효과적인 윤활제로 작용한다.[1-4]

비누화처리공정에 영향을 주는 인자들은 매우 많으며 만일 이 인자들을 잘 조절하지 못하면 비누화막이 형성되기 어렵다. 그러므로 비누화처리할 때 매 인자들이 비누화막형성에 미치는 영향을 반드시 고려하여야 한다.

우리는 강철린산염피막의 비누화처리에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 고찰하였다.

### 실험 방법

순수 아연계린산염처리제(총산도 60~70점, 유리산도 5~7점, 산비 10~15)로 60℃에서 15min동안 처리한 랭간압연강판(50mm×50mm)을 시편으로 리용하였다.

비누화처리를 위하여 변성과라핀비누(日公장에서 축매산화법으로 제조)를 물에 용해시켜 비누화액으로 리용하였다.

비누화실험은 다음과 같은 방법으로 진행하였다.

먼저 아연계린산염으로 표면처리된 강철시편의 질량( $W_1$ )을 저울질하였다. 다음 60~80℃에서 증류수로 30s동안 예열하고 일정한 온도, 일정한 농도, 일정한 pH, 일정한 시간에서 비누화처리를 진행하였다.

다음 60~80℃에서 뜨거운 물로 30s동안 세척하여 부착된 변성과라핀비누를 제거하고 열풍건조하여 비누화처리된 시편의 질량( $W_2$ )을 저울질하였다.

한편 비누화막을 녹음점이 30~60℃인 석유에테르를 리용하여 솜으로 3번 가볍게 닦아서 세척제거한 다음 건조시켜 시편의 질량( $W_3$ )을 저울질하였다.

비누화처리과정에 얻어진 비누화막의 질량과 린산염피막의 용해량은 다음식으로 결정하였다.

$$\text{비누화막질량} = (W_2 - W_3) / S \text{ (g/m}^2\text{)}$$

$$\text{린산염피막용해량} = (W_1 - W_3) / S \text{ (g/m}^2\text{)}$$

식에서  $S$ 는 시편의 결면적이다.

### 실험결과 및 고찰

비누화액농도의 영향 비누화액농도를 1.0~10.0%범위내에서 변화시키면서 온도 70℃, 비누화처리시간을 4min으로 할 때 비누화액농도가 비누화막형성에 미치는 영향을 고찰한 결과는 표 1과 같다. 비누화액농도가 2.0~10.0%일 때 pH는 10.1~10.3에서 변하며 따라서 pH의 영향은 무시할수 있다.

표 1. 비누화액농도가 비누화막형성에 미치는 영향

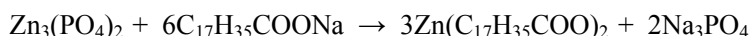
No.	비누화액의 농도/%	비누화막질량/(g·m <sup>-2</sup> )	린산염피막용해량/(g·m <sup>-2</sup> )
1	1.0	1.38	0.201
2	2.0	1.58	0.287
3	4.0	4.11	0.427
4	6.0	4.96	0.456
5	8.0	6.67	0.517
6	10.0	6.79	0.527

표 1에서 보는바와 같이 비누화액의 농도가 증가함에 따라 비누화막의 질량은 증가한다. 그것은 변성과라핀비누와 강철린산염피막이 반응하여 생기는 비누화막질량이 증가하는것과 관련되어있다. 일반적으로 린산염피막표면에서 비누화막이 랭간가공윤활제로서 자기의 성능을 충분히 나타내자면 비누화막질량이 5g/m<sup>2</sup>이상이어야 한다. 때문에 비누화액의 농도가 4.0%이하일 때에는 비누화막이 충분히 입혀지지 않으며 윤활제로서의 성능을 원만히 발휘할수 없다. 한편 비누화액의 농도가 8.0%이상에서는 비누화막질량증가가 뚜렷하지 않다.

비누화액농도가 8.0%이상일 때 비누화막질량이 증가하지 않는 원인을 다음과 같이 설명할수 있다.

일반적으로 변성과라핀비누분자는 표면활성제의 거동 즉 유화작용 및 용해증가작용을 나타낸다. 이때 변성과라핀비누가 가수분해되어 생성된 소수성RCOOH기는 RCOONa염에 의하여 유화되면서 콜로이드를 형성하여 용액에서의 RCOO<sup>-</sup>농도를 감소시킨다. 어떤 린계농도에서 RCOO<sup>-</sup>의 유효농도와 용해된 콜로이드의 농도사이에는 평형이 이루어지면서 RCOO<sup>-</sup>의 유효농도가 최대로 된다. 이때에야 비로소 비누화막형성과정이 지속적으로 안정하게 진행될수 있다. 그러므로 비누화액농도는 린계값을 가진다.

비누화처리과정에 다음과 같은 반응이 일어나면서 린산염피막우에 금속비누층이 형성된다.



비누화처리과정에 비누화막피복률이 100%이상에 도달하면 막성능은 소수성으로 변하고 탈락되기 시작한다. Zn(RCOO)<sub>2</sub>침착시에 COO<sup>-</sup>기는 린산염피막에로 향하며 결과 R기는 용액쪽으로 향하면서 막표면이 소수성을 나타내게 한다. 비누화막피복률이 100%일 때 소수성R기는 공간을 비교적 크게 차지하는데 이것의 체적효과로 하여 R기들사이의 밀힘은 극대에 달한다. 더우기 용액속에서 나트륨비누의 흡착작용에 의하여 아연비누의 극성이 증가하면서 비누화막은 성글게 되며 지어는 완전히 탈락된다.

한편 비누화액농도가 지나치게 높으면 역시 린산염피막용해량이 증가하고 부착된 나트륨비누량이 증가되기때문에 농도를 선택할 때 그 범위를 적당히 조절하는것이 합리적이다. 따라서 적합한 비누화액농도는 6.0~8.0%정도이다.

비누화시간과 비누화막형성에 미치는 영향 비누화액농도 6.0%, 비누화용액의 pH 10.2, 비누화시간을 2~10min범위에서 변화시키면서 온도 70℃에서 비누화처리할 때 비누화시간이 비누화막형성에 미치는 영향을 고찰한 결과는 표 2와 같다.

표 2에서 보는바와 같이 비누화막질량은 시간을 연장하는데 따라 급격히 증가하지만 막형성이 완전히 이루어진 다음에는 비누화막이 소수성으로 변하고 탈락되면서 비누화막질량이 감소하였다. 따라서 비누화막형성에 적합한 시간은 4~6min이다.

표 2. 비누화시간이 비누화막형성에 미치는 영향

No.	비누화시간/min	비누화막질량/(g·m <sup>-2</sup> )	린산염피막용해량/(g·m <sup>-2</sup> )
1	2	2.68	0.224
2	4	4.96	0.427
3	6	6.12	0.712
4	8	5.65	0.745
5	10	4.84	0.788
6	12	4.45	0.812

한편 시간을 연장하는데 따라 린산염피막용해량은 급격히 증가한다. 이로부터 실제로 비누화시간은 린산염피막용해량이 낮은 한계를 선택하는것이 좋다. 따라서 합리적인 비누화시간은 4~5min이다.

비누화온도가 비누화막형성에 주는 영향 비누화액의 농도 6.0%, 비누화시간을 5min으로 일정하게 하고 비누화온도를 40~80℃의 범위에서 변화시키면서 비누화온도가 비누화막형성에 주는 영향을 고찰한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 비누화온도가 비누화막형성에 주는 영향

No.	비누화온도/℃	비누화막질량/(g·m <sup>-2</sup> )	린산염피막용해량/(g·m <sup>-2</sup> )
1	40	2.42	0.115
2	50	5.65	0.532
3	60	5.34	0.823
4	70	5.12	0.643
5	80	2.05	0.345

표 3에서 보는바와 같이 비누화온도가 비누화막형성에 주는 영향은 매우 중요하다.

우선 40~60℃구간에서는 비누화막질량이 온도에 따라 증가하다가 60~80℃구간에서는 다시 급격히 떨어진다. 이것은 다음과 같이 설명할수 있다.

비누화액이  $T < 40^{\circ}\text{C}$ 일 때 용액점도는 매우 크며 지어 겔로 된다. 온도가 높아지는데 따라 점도는 떨어지며  $60^{\circ}\text{C}$ 일 때 기본적으로 물과 같이 된다. 그러므로  $40^{\circ}\text{C}$ 근방에서 용액은 일정한 점도를 가지는것으로 하여 비누화반응과정은 확산조종을 받으며 5min내에 비누화막은 완전히 형성되지 않는다. 이로부터 비누화처리에 적당한 온도범위는  $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 이다.

pH의 영향 비누화처리온도는  $60^{\circ}\text{C}$ , 처리시간은 5min으로 하고 0.1mol/L HCl수용액 및 0.1mol/L NaOH수용액의 첨가량을 변화시키는데 따라 나트륨비누(6.0%)액의 pH를 각이 하게 변화시키면서 비누화막형성에 미치는 영향을 고찰한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 비누화액의 pH가 비누화막형성에 미치는 영향

No.	pH	비누화막질량/(g·m <sup>-2</sup> )	린산염피막용해량/(g·m <sup>-2</sup> )
1	6.5	—	—
2	7.6	—	—
3	8.2	—	—
4	9.3	4.96	0.43
5	10.2	6.65	0.67
6	11.5	5.14	1.14

표 4에서 보는바와 같이 pH<8.2에서는 비누화액의 점도가 매우 커지고 겔화현상이 심하게 나타났으며 비누화처리가 거의나 진행되지 않았다. 그것은 pH가 작으면 용액속에 존재하는  $\text{RCOO}^-$ 의 실제적인 유효농도가 매우 작아지기때문이다. 또한 pH가 지나치게 높아지면 린산염피막이 크게 용해손실된다. 따라서 적당한 pH범위는 9.3~10.2이다.

## 맺 는 말

1) 비누화액의 pH는 비누화에 큰 영향을 미친다. 즉 산성조건에서는 비누화처리가 진행되지 않으며 강알카리성에서는 린산염피막의 용해량이 급격히 증가한다. 합리적인 pH구간은 9.3~10.2이다.

2) 비누화액농도가 반드시 어떤 린계값이상일 때에야 완전한 비누화막을 형성한다.

3) 시간과 온도는 비누화처리에 모두 영향을 준다. 합리적인 비누화처리시간 4~6min, 비누화처리온도 50~70°C이다.

## 참 고 문 헌

- [1] Xiang hong Li et al.; Corrosion Science, 92, 136, 2015.
- [2] M. C. M. Farias et al.; Wear, 266, 873, 2009.
- [3] J. Shi et al.; J. Mater. Process. Technol., 124, 227, 2002.
- [4] L. Lazzarotto et al.; Surface and Coatings Technology, 122, 94, 1999.

주체108(2019)년 10월 5일 원고접수

## Effects of Factors on the Saponification Treatment of Steel Phosphating Film

*Pong Chol Ung, Ri Jong Hyok*

We discussed the effects of several factors on the saponification treatment of steel phosphating film. We considered the effects of the concentration, the temperature and pH of soap liquid and the saponification time during the saponification treatment, and found the optimum process parameters.

Keywords: saponification, phosphating film, lubrication, cold forming