

고무-金屬 및 特殊材料에 對한 接着技術

(2)

印 官 錫 · 李 元 植

4. 化成皮膜處理法

自然發生된 鏽(녹), 卽 酸化皮膜은 不安定함으로 이들 오염物質을 除去해서 表面을 改質해 表面에너지를 增大시켜 치밀하고 安定된 均一한 防鏽被膜을 形成하는 方法임. 이들 處理方法을 다시 分類해 보면, ㉠ 酸化皮膜處理, ㉡ 크롬酸鹽皮膜處理, ㉢ 黃酸, 鹽皮膜處理, ㉣ 磷酸 鹽皮膜處理 등으로 分離할 수 있고, 金屬의 種類에 依해 分類하면 ① 鐵鋼用... ② Aluminum 用, ③ 亞鉛用, ④ Stainless 鋼用, ⑤ 銅用, ⑥ 마그네슘用, ⑦ 其他 金屬用이 있다. 또한 用途別로 分類하면 ① 接着 또는 塗裝초벌用, ② 塑性加工用, ③ 防鏽用, ④ 耐摩耗用, ⑤ 絶緣用, ⑥ Plastic lamination 用... 등이 있다.

이들을 다시 處理方法別로 分類해 보면 ① 浸漬法, ② Spray 法, ③ Brushing 法, ④ Roller-coating 法, ⑤ TSF 法(Trichlene 法), ⑥ Blast 法 등이 있다.

1) 磷酸鹽皮膜 化成處理法

磷酸鹽에 依한 處理가 壓倒的으로 많이 活用된다. 磷酸鹽에 依한 化成皮膜處理란 磷酸은 鐵과 接觸하면 反應해 磷酸第二鐵이 된다. 이 磷酸第二鐵은 물에 잘 溶解하지 않는 物質로 물이나 濕氣에 強함으로 接着이나 塗裝 Primer 로 適切한 皮膜을 形成한다. 이 化成皮膜處理法은 1869年 Rose 에 依해 研究되어 1906年 이태리人 Koslate 에 依해 實用化 되었다.

磷酸鹽皮膜의 特徵을 보면 長點으로는

① 被着材를 一定條件으로 浸漬 또는 Spray 에 依해 간단히 處理할 수 있다. 量産體制도 可能함

② 素地의 表面은 微細한 不溶性인 結晶膜을 形成해 接着前, 塗料 等 塗膜의 密着性을 좋게한다.

③ 耐蝕性이 좋아 水, 鹽類, 溶劑類에 對한 環境媒體抵抗性이 強한 接着部品을 만들수 있다.

短點으로는

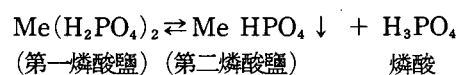
① 化成皮膜處理한 金屬은 處理後 長時間 放置할 수 없다. 따라서 處理한 金屬은 될수록 빨리 primer 用 接着劑를 塗布해야 함.

② 作業中 물을 使用함으로 處理後의 水洗, 乾燥에 注意하지 않으면 黃鏽을 發生할 때가 있다.

2) 磷化鹽皮膜의 生成機構

磷酸鹽溶液에 被着材를 담그고 끓이면 간단히 皮膜이 化成된다. 磷酸은 三鹽基酸인고로 金屬과 反應하면 第一, 第二, 第三 金屬鹽을 만든다. 이때 第一 磷酸鹽은 물에 잘 녹으나 第二, 第三 磷酸鹽은 물에 잘 녹지 않는다. 鐵을 磷酸液에 浸漬하면 鐵은 磷酸의 水素, ion 에 浸蝕되면서 反應되어 $Fe + 2H_3PO_4 \rightarrow Fe(H_2PO_4)_2 + H_2 \uparrow$ 式이 된다. 이때 遊離磷酸이 鋼板의 表面을 잇칭해 鋼板表面의 陽極部에서 H_2 gas 가 發生해 鋼板表面의 薄膜層에서 水素 ion 濃度가 急激히 떨어진다. 이에 依해 平衡狀態이던 磷酸鹽은 平衡을 잃고 隔離되어 第二, 第三의 磷酸鹽이 되며 反應이 進行됨에 따라 結晶이 되어 金屬表面으로 皮復된다.

이 때 化學式은



$3\text{Me HPO}_4 \rightleftharpoons \text{Me}(\text{PO}_4)_2 \downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$ 이다.
 (第二磷酸鹽) (第三磷酸鹽) 磷酸

이 皮膜은 電氣에 不良導體이며, 電解作用에 依해 생기는 鏽이 接着한 部品에 電池現象을 일으켜 接着力의 低下를 防止한다.

磷酸鹽의 皮膜處理液의 代表的 組成을 보면

- ① $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (磷酸망강계)
- ② $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (磷酸亞鉛系)
- ③ $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (磷酸亞鉛, 칼슘系)
- ④ $\text{Na H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (磷酸鐵系)
- ⑤ $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, (Trichlene, 磷酸系)
- ⑥ 磷酸錫系 (磷酸處理後 錫鹽으로 處理함)
- ⑦ $\text{Pb}_{10}(\text{OH})_2 (\text{PO}_4)_6, \text{Pb}_{10}\text{Cl}_2 (\text{PO}_4)_6$ (磷酸鉛系)

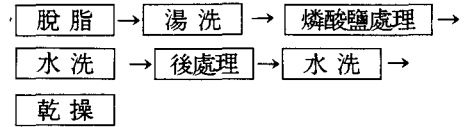
언제든 磷酸鹽은 亞鉛, 망강, 鐵等の 二次 金屬과 反應하며 이때 促進劑로 硝酸, 亞硝酸, 鹽素酸鹽等

의 酸化劑를 加한다.

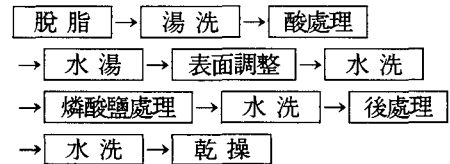
促進劑는 水素 Gas의 發生을 저지해 處理液의 反應을 順調롭게 하기 爲해 使用된다.

3) 磷酸鹽處理工程

① 녹이 없는 경우



② 녹이 많은 경우



4) 磷酸鹽處理裝置의 材質(Tank의 Lining材質)

Tank의 種類	素材의 構成	處 理 條 件
木 製 Tank	松板, 檜木内張	HNO_3 以外酸, Alkali에 使用됨. 60°C以下에선 어떤 酸에도 Alkali에도 使用可
鐵 製 Tank	Rubber Lining 鉛 Lining	HNO_3 以外 어떤 酸 or Alkali에 使用可 (80°C以上) HNO_3, HCl 을 除外한 酸性浴 (高溫에도 良好)
無 機 質 Tank	耐酸煉瓦. Concrete	酸性. Alkali性, 高溫等에 使用可 "
合成樹脂 Tank	強化 Plasti. Teflon 處理	60°C以下の 酸性浴으로 可 酸性, Alkali性, 高溫 等에 可
Stainless tank	Stainless鋼板	磷酸以外는 弱酸 또는 中性浴, 高溫에 良好

Alkali 脫脂 Tank, 熱湯, 水洗 Tank 等은 鐵鋼板製로 充分하나 加熱管은 Stainless pipe 를 使用할 것.

5) 磷酸亞鉛 磷酸鐵皮膜의 物理的 性質

① 外觀... 灰色 또는 灰黑色. 薄膜은 銀灰色 (結晶粒子임) 處理液中엔 重金屬 (Fe, Ni, Cu) ion이 含有되면 黑色을 나타낸다. 磷酸鐵皮膜은 黃靑紫色을 나타내며 非晶質皮膜임.

② 硬度... Hopeit $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2.5 \sim 3.5$

Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \dots 1.5 \sim 3.5$

- ③ 皮膜重量... 두꺼운 皮膜 10~20g/m²
 中程度 皮膜 5~8g/m²
 얇은 皮膜 2~5g/m²
 磷酸鐵 皮膜 0.3~0.7g/m²

④ 耐熱性... 各溫度에서 1時間 乾燥後 X線 回析 結果 90°C... $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
 120°C... $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 가 一部分타남.
 170°C... $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 가 大部分임.

⑤ 吸濕性... 磷酸鹽皮膜中에 水分 또는 吸濕性을 보면 表 9와 같다.

表 9. 磷酸鹽皮膜中의 水分, 吸濕性

皮膜系	皮膜重量		皮膜中의 水分		吸濕試驗	
	g/m ²	g/m ²	%	g/m ²	%	
磷酸亞鉛系(厚膜)	13.4	0.37	2.8	0.21	1.6	
磷酸亞鉛系	3.1	0.23	7.4	0.21	6.8	
磷酸鐵系	0.8	0.06	7.7	—	—	

(注) 試驗片은 水洗→湯洗→自然乾燥 (濕氣 55%, 24°C에서 24時間 乾燥時)

⑥ 皮膜의 耐蝕性... 鐵에 化成皮膜處理後 3% 食鹽水(20°C)에 浸漬한 結果를 測定한 表임.

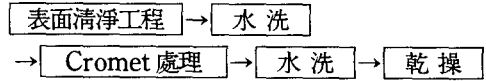
表 10. 磷酸鹽皮膜의 皮膜重量과 耐蝕抵抗成과의 關係

皮膜系	皮膜重量(g/m ²)	耐蝕性
磷酸亞鉛系(厚膜)	10~20	240分~20時間
" (中程度)	5~8	60分~240
" (薄膜)	2~5	30分~240分
磷酸鐵系	0.3~0.7	20分以下

5) 고무-金屬加黃接着에 適當한 磷酸鹽處理. 防蝕性은 떨어지나 磷酸鐵處理하는 것이 磷酸亞鉛處理보다 좋다. 磷酸亞鉛處理를 防蝕성과 겸용을 必要할 때는 磷酸亞鉛이 皮膜을 얇게 씌움이 좋다.

6) Cromemet 處理... Aluminum 의 化成處理는 Crom酸을 主成分으로 하는 Cromet 處理로

한다. 處理工程을 圖示하면



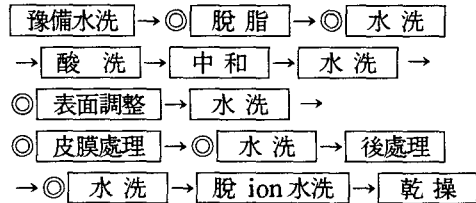
豫備洗淨은 될수있는한 强酸, 强 Alkali 는 피할 것. 程度에 따라 弱酸, 弱 Alkali 의 크리나를 使用할 것.

예를 들면 Conc H₂SO₄ 10部(重量) }
 重크롬酸 Soda 1~2部 }
 증류수 30部 }
 10分 浸漬後 건져내 水洗함.

乾燥工程은 Cromet 處理後 乾燥가 第一 重要함. 이는 處理直後의 皮膜이 極히 연약하게 素地에 定着하고 있음으로 10-20分間 風乾하고 70°C 前後로 10分程度 强制 乾燥해서 素地表面에 完全히 定着시켜야 한다.

7) 化成皮膜處理의 實際

一般의으로 널리 使用되고 있는 方法을 例示하면 (파카 處理의 標準工程圖)



○표는 重要工程임

磷酸鹽의 化成處理는 處理目的, 方法, 處理劑의 種類, 現場의 條件, 被着材의 表面狀態 등이 一定하지 않음으로 上記 工程에서 實際 必要한 工程만을 選擇 處理할 것.

5. 磷酸鹽處理의 管理條件

- ① 化成皮膜... 時間 溫度 濃度 도로스
- ② 他의 藥劑(脫脂 酸洗 中和 表面調節後 處理) ... 時間 溫度 濃度 老化度.
- ③ 水洗(脫 ion 水洗포함) ... 汚染度 水質
- ④ 其他... 部品の 表面狀態, 各 工程間의 問題, 乾燥, 處理後의 保管, 取扱.

以上 各 工程中에 제일 重要한 Check point 는 濃度, 溫度, 時間의 3 point 임.

a) 磷酸鹽處理液의 濃度管理

濃度는 浸漬法에서 2時間~1日에 1回 Spray 法에서는 30分—半日에 1回 測定하여 記錄하고 補充液으로 濃度を 補正하여야 함. 測定 項目으로는

① 遊離酸度, ② 全酸度, ③ 酸比, ④ 鐵分, ⑤ 促進劑(亞硝酸鹽의 量) 等임.

① 遊離酸度の 測定法

處理液 10ml 를 取해 0.1N-NaOH 液으로 適定 磷酸의 제일 中和點(pH 3.8)에 使用된 NaOH ml 數를 point 라 하며 例로 所要된 0.1N-NaOH 가 1.0ml 이었으면 遊離酸度は 1 point 라고 表示한다. 中和適定の 指示藥으로는 Brom-phenol blue, Methel-orange broma cresol green 等이 使用된다.

② 全酸度

處理液 10ml 를 取해 0.1N-NaOH 液으로 適定 磷酸의 第二中和點(PH, 8.3)일때 所要된 NaOH 의 ml 數로 表示한다. 單位로는 遊離酸도와 같이 point 로 表示함. 中和點表示用 指示藥으로는 phenolphthalein 을 使用함.

③ 酸比

$$\text{酸比} = \frac{\text{全酸度}}{\text{遊離酸度}}$$

酸比는 液中の 平衡狀態가 정상인지 아닌지를 表示하는 것으로 정상인 酸比는 處理液의 溫度에 따라 대체적으로 다음과 같다.

處理液의 溫度	80↑	60~80	50~60	45~50	40~45	30~40	30↓
酸 比	5~7	6~9	8~12	9~15	10~20	20~30	25↑

④ 鐵分

處理液중에 硝酸鹽 以外的 強力한 酸化劑가 없는 경우 液중에 Fe(H₂PO₄)가 存在한다. 량은 보통 0.5~3g/l 程度가 바람직하다. 이 測定方法은 處理液을 10ml 取하여 50% H₂SO₄를 5~20ml 程度 加해 0.18N 과망간酸칼륨 液으로 適定하다. 終點은 適下한 KMnO₄ 液의 pink 色이 鐵을 酸化해서 없어

진 點으로 한다. 이때 所要된 0.18N-KMnO₄의 ml 數를 point 로 表示한다. 1 point 는 대략 鐵分 1 g/l에 해당한다.

⑤ 促進劑(亞硝酸鹽의 量)

現在 化成皮膜處理에서 제일 많이 使用되고 있는 藥劑는 促進劑, 酸化劑 等으로 쓰이는 亞硝酸鹽을 主體로 한 強力한 酸化劑를 加해 生成된 Fe(H₂PO₄)₂를 直接酸化해 沈殿物로 얻어진 것이 대부분이다. 이 亞硝酸鹽의 測定은 處理液을 25ml 取하고 50% H₂SO₄를 5~20ml 를 加해 黃酸液을 만들고 0.042 N-KMnO₄ 용액으로 鐵分의 경우와 같이 測定한다. 但 이때 鐵分의 경우와 다른點은 終點이 가까워지면 pink 色이 없어짐이 緩慢해 진다. 終點은 KMnO₄의 色이 消失될 때까지의 所要時間 10~15秒가 됨이 보통이다. 亞硝酸鹽이 不足해 鐵分이 存在해 있어도 KMnO₄ 용액은 消費됨으로 아직도 亞硝酸鹽이 存在하고있는 것으로 誤認할 수 있다. 이를 防止하기 爲해 別途試驗紙로 變色을 區別하며 適定하여야 한다.

※濃度管理方法에 있어서 注意點은

① 全酸도가 標準規定보다 떨어졌을 때는 藥劑(補給劑)를 補充해 줄것.

② 酸比가 낮아졌을 때는 Maker가 指定한 Alkali로 遊離酸度を 낮추어 酸比를 높여 줄것.

③ 鐵分이 없는 때는 古鐵等을 投入해서 鐵分을 溶解해주며 鐵分이 많은 경우는 過酸化水素와 같은 強力한 酸化劑로 酸化시켜 도로서로 液中에서 除去해 줄것.

④ 促進劑는 規定에따라 補充한다. 이는 空運轉時에도 Gas로 손실됨으로 注意를 要함.

※時間의 管理方法에 있어 注意點은

處理時間에 있어서 浸漬法에서 Hoist 作業과 같이 手動으로 處理할 때 一定한 時間을 유지하기가 대단히 어렵다. 故로 一定한 時間을 유지할 수 있도록 세심한 注意를 要한다.

※溫度의 管理方法의 注意點은

現場管理에 있어 간단한 것 같으나 意外로 어려운 것이 溫度유지 관리라 본다.

① 溫度가 떨어졌을 때... 磷酸鹽處理는 化學反應인고로 溫度와 反應速度는 直接關係가 있어 10°C 以下에서 極도로 反應이 지연됨으로 同一時間, 同一濃度에서 化成하는 경우 化成不良이 發生하는 結果를

가져온다.

② 溫度가 높아질 경우

$Me(H_2PO_4) = MeHPO_4 + H_3PO_4$ 의 경우 平衡式에 따라 右로 移動해 溫度가 떨어져도 左로 돌아가기는 어렵다. 따라서 酸比의 調節이 必要하게 된다.

b) 磷酸亞鉛處理의 實例

① 油脂가 별로없는 경우

파인크리나-4315 → 폰테라이트 137.

② 油脂가 많이 부착된 경우

파인크리나-4360 → 파-크렌 Z → 폰테라이트 137

③ 녹이난 경우

파인크리나-4360 → 파인크리나 4213 → 크리나 Z → 폰테라이트 137

c) 磷酸鐵處理의 實例

파인크리나-4360 → 페리코-트 502

① 파인크리나-4315의 使用法

—예로 파인 크리나-4315의 使用法을 說明하면 FC-4315는 鐵鋼用의 弱 Alkali 型 脫脂劑로 浸漬法에 依해 使用한다. FC-4315는 比較의 低溫에서 油脂를 除去할 수 있다. 磷酸鹽皮膜은 치밀하며 얇게 입혀짐이 特徵이다.

脫脂液의 調整은 FC-4315는 간단히 물에 용해된다. 溫度는 55~60°C로 使用된다. (대체로 Tank 溶量은 1m³당 10~40kg)

表 11. 脫脂條件은 (Alkali度)

Tank溶量 (kg/m ³)	10.	20.	30.	40.
Point	7.2	14.4	21.6	28.8

—一般的으로 脫脂液의 濃度는 15~20 point 가 適當하다.

6. 試驗方法

處理液 10ml 를 피펫으로 비이커에 취하고 指示藥 #3(phenolphthalien)을 3~4방울 加하고 適定液 #20(0.1N-H₂SO₄)로 液의 pink 色이 없어질 때까지 適定한다. 이때 所要된 適定液 #20의 ml 數가 Alkali 度의 point 임.

脫脂處理할때 部品을 흔들어 주든가 液을 攪拌해 주면 處理時間을 단축할 수 있다. 脫脂 部品은 잘 湯洗하고 冷水를 뿌려보아(물바름시험) 脫脂의 상태를 確認한다.

그리스와 같은 粘性이 있는 油脂가 附着된때는 二段式洗淨이 有效하다.

脫脂液의 管理

脫脂處理를 계속함에 따라 處理液의 濃度는 低下한다. 故로 처음 定해놓은 濃度를 維持하도록 수시로 FC-4315를 補充해 줄것. 補充量은 1point 높이는데 1.4kg 加하면 됨. (1m³당) 一般的으로 Alkali 型 크리나를 補充할때 無制限 使用할 수 없다. 즉 油脂分이 液중에 酸化되면 脫脂能力이 현저히 떨어져 脫脂時間이 처음의 倍以上 所要됨으로 液을 廢棄하고 새로이 만들어야 한다.

폰테라이트 137의 使用法,

폰테라이트 137은 促進劑를 併用한 浸漬法에 쓰이는 磷酸亞鉛系 皮膜化成劑로 보통處理 溫度는 50°C에서 5~10分 化成處理한다. 生成되는 皮膜은 3~4 g/m²의 灰色의 치밀한 磷酸亞鉛의 結晶임.

보통浸漬法에서는 2.5g/m² Spray 法으로 1~1.5 g/m²가 基準임.

폰테라이트 137은 促進劑를 併用하는 Type 인故로 處理液중에 Fe⁺⁺ion이 存在하지 않는 것이 보통이다. 따라서 處理前에 必히 促進劑의 有無를 確認하여야 한다. 만약 促進劑를 添加하지 않고 處理를 한다면 Fe⁺⁺ion이 存在하게 되어 試驗紙 #17을 담가보면 약간 赤色으로 變하며 Fe⁺⁺ion의 存在를 確認할 수 있다. 이때 生成되는 皮膜은 거칠어짐으로 速히 促進劑를 첨가해 주어야 한다.

a) 處理槽를 만드는例(1m³ 基準)

① 清水를 Tank 에 80% 채운다.

② 폰테라이트-137을 70kg 加하며 攪拌함.

③ 中和劑 205를 1.45kg 加하며 攪拌한다.

④ 清水를 追加 1m³이 되도록 채운다.

⑤ 全酸度 30point 인가를 確認한다.

⑥ 處理直前에 促進劑-131을 1.0~1.5kg 添加 攪拌한다.

b) 處理液의 管理方法

確實한 化成處理를 하려면 處理液을 一定한 能力을 維持함이 要件이다. 그러기 爲하여는 處理液의 濃度測定과 補充함이 point 이다. 測定結果가 標準

濃도와 差가 있으면 즉시 補正 適正濃度로 유지토록 할것.

c) 濃度の 測定

① 全酸度...處理液 10ml를 피펫으로 取하고 200ml 비이커에 넣고 指示藥 #3(phenol-phthalein)을 4~5 방울 加하고 이것을 適定液 #11(0.1N NaOH)로 pink色이 約 15秒 유지될 때 까지 適定한다. 이때 所要된 #11液의 ml數를 point라 하며 全酸度로 表示한다.

② 促進劑...試驗紙#17을 處理液에 담가 赤變하는지 確認한다. 處理液 10ml를 피펫으로 비이커에 取하고 試藥 #44(50% H₂SO₄)를 加하고 適定液 #15(0.042N KMnO₄)로 pink色이 나타날때까지 適定 이에 所要된 #15의 ml數를 point로 促進劑의 濃度を 表示함.

表 12. 標準濃度

全酸度	遊離酸度	酸比	促進劑
30point.	3.0point 以下	10~15	1.5~2.5point

7. 表面處理結果에서 나타나는 要因

表面處理를 規定대로 하였으나 好·不好的 結果가 나타난다. 그 原因을 約示해 보면

處理	項目	要因
化學的處理	處理液 處理工程 處理裝置	濃度, 純度, 壽命, 溫度, 時間 容量, 耐蝕라이닝, 耐蝕 材質, 自動溫度調節裝置,
機械的處理	研磨材 研磨工程 研磨後	材質, 粒度, 粒形 清淨度 研磨時間 研磨粕의 除去
溶劑處理	溶劑 處理工程	溶解能, 揮發性 方法, 溫度, 時間
水洗處理	水水洗 水水洗工程	純度, 溫度 方法, 時間, 殘留水
其他	乾燥操作 處理室 環境 處理後操作 清淨部品	方法, 溫度, 時間 溫度 濕度, 換氣程度 接着劑塗布대기時間 取級, 運搬, 保管貯藏

8. 特殊表面處理

接着이 어려운 polyethylene 弗素樹脂 등을 強力하게 接着하기 爲해서는 特殊한 表面處理가 必要하다. 卽 被着材表面에 接着劑를 充分히 바름은 被着材表面에 WBL(weak boundary layer)가 存在하지 않도록 充分한 表面處理를 하여야 한다. 이를 分類해보면

- ① 化學藥品處理(酸化劑, 有機過酸化物)
- ② 放電處理(코로나, 接觸 火花放電)
- ③ 프라스마 處理
- ④ 電離性放射線照射處理(α -線, γ -線, 高 Energy-粒子線)
- ⑤ 紫外線照射處理
- ⑥ 表面 그래프트 變性處理(放射線그래프트放電, 프라스마-그래프트, 紫外線그래프트)
- ⑦ 熱處理
- ⑧ 加熱空氣處理
- ⑨ 火炎處理(gas 炎)
- ⑩ 카프링劑 處理(接着促進劑)
- ⑪ 프라이마-處理
- ⑫ 도금法(黃銅, 카드뮴, 크롬, 티탄합금도금)

이들中 代表赤인 것을 約述하면,

① 化學藥品處理...酸化劑에 依해 polyethylene 表面을 酸에칭하는 方法으로 黃酸·크롬酸 混液處理가 제일 有效하다. 標準處方으로는 ASTM-D2093-62T가 있다. 處理液의 酸化作用에 依해 分子中의 極性基(C=O, C-OH, COOH)가 導入되며 polyethylene 分子의 切斷이 일어나 表面이 에칭된다.

② 放電處理... a) 코로나放電... polyolefin film sheet 등의 表面處理에는 코로나放電處理가 使用된다. 裝置는 電極과 金屬 Roll로 되며 高電壓을 通하면 電極과 Roll 사이에 放電이 일어나며 이 放電에 依해 表面에 架橋가 生成, 酸化, 二重結合이 生成되어 接着性이 向上된다.

b) 接觸放電... polyolefin film 을 直接金屬 도라무 사이에 交流電壓을 通하면 交流電壓 2,000Volt, 周波數 1,000 싸이클, 處理速度 60m/min로 함. 特徵은 電力消費가 적으며 處理가 均一하며 處理깊이 가 適當하며 酸化에 依한 냄새가 없다.

㉞ 火炎放電...코로나放電이나 接觸放電으로 處理가 되지않는 Film 이나 Sheet 는 火炎放電으로 어떤 形의 成型品이라도 處理할 수 있다. 室內의 天井과 테이블에 金屬電極을 설치하고 20萬 V 의 電壓을 通해 火炎放電을 行한다, 이 中에 polyethylene 成型品을 通過시켜 放電處理한다.

③ 프라스마 숏트處理

Polyethylene, polypropylene, polystyrene 等の 表面處理에 利用된다. 프라스마 處理는 接着不良이 WBL 에 있다고 生覺한다. 이를 除去해 프라스마處理의 諸反應機構에 따라 接着性의 何上을 도모한다. 프라스마處理로는 化學的處理에서 나타나는 酸溶液의 有害性이나 濃度, 處理後의 放置時間 等の 欠點이 없다. 複雜한 System 도 完全自動 컴퓨터化가 可能하다. 프라스마處理의 反應機構는 다음과 같이 五種으로 分類할 수 있다.

- ㉠ 表面엿칭
- ㉡ 表面化學修蝕
- ㉢ 表面架橋
- ㉣ 表面內重合
- ㉤ 表面上重合

이들은 各各 따로 일어나는 것이 아니고 대체로 複合的으로 일어나 處理된다. 이를 圖示하면 그림 7과 같다.

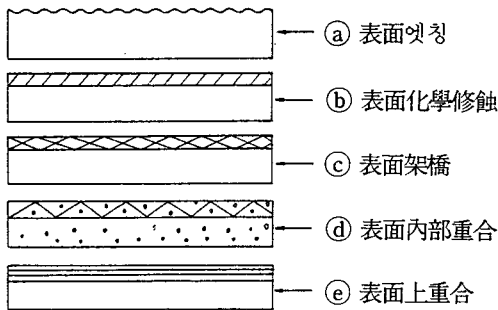


그림 7.

低溫 gas 프라스마處理를 若干說明하면

㉠ 酸素프라스마處理...低溫酸素프라스마處理는 乾式酸化엿칭法이라고도 한다. 黃酸크롬酸混液處理와 同一한 特性이 있고 接着强度가 생긴다.

㉡ 不活性 gas 프라스마處理(CASING 法)

Cross linking by activated species of

Inert gases) CASING 法은 베리움 等の 不活性 gas 를 高周波放電에 依해 polymer 表面에 接觸시켜 polyethylene 에서 水素原子를 弗素樹脂에서 弗素原子를 끌어내어 라디칼 活性을 生成시킨 다음 架橋反應을 形成해 凝集力이 높은 表面을 만들어 接着性을 何上시킨다.

㉢ 室素프라스마處理...室素프라스마處理도 CASING 處理와 같은 程度의 接着强度가 나온다. 導入된 官能基는 鹽基性그룹인 $-N=N-$ 의 存在를 나타내며 $N_2 : H_2 = 1 : 2$ 의 混合 gas 프라스마處理인 경우는 $-NH_2$ 基가 導入된다.

㉣ 水素프라스마處理... H_2 프라스마에 依해 架橋反應이 일어난다고 報告되어 있다. 前述한 코로나放電의 polyethylene 表面의 化學的變化는 低溫프라스마處理의 경우와 대체로 一致한다. 卽 酸化反應과 架橋反應에 依해 處理된다.

④ 紫外線照射處理

他方法보다 處理時間이 길다. 增減劑를 使用하면 效果가 크다. 酸素 O_2 의 存在下에서 照射는 酸化가 主反應으로 나타난다. O_2 가 없이 照射해야 架橋反應을 나타낸다.

⑤ 表面그래프트變性處理

레디칼 反應機構에 依해 Polyethylene 이 Craft polymer 를 만드는 方法이다.

㉠ 氣相 또는 液相 同時照射法

Monomer 共存(接觸)下에서 PE 를 活性化시킴.

㉡ 트랩레디칼 氣相 또는 液相法.

앞에서 活性化된 PE 中の 트랩 PE 레디칼과 Monomer 를 接觸시키는 法.

㉢ Peroxide 法

먼저 酸素存在下에서 活性化시킨 PE 中에 Peroxide 와 Monomer 를 接觸反應시킴.

⑥ 카프링劑 處理

카프링劑는 接着促進劑라고도 말하고 있다. 카프링劑를 塗布함에 依해 接着性을 何上시킨다. 카프링劑로는 씨란카프링劑가 一般的으로 使用되고 있다.

$X-Si(OR)_3$ 로 表示된다.

無機質材料의 化學結合하는 反應基(Si-OR)과

有機物材料의 結合하는 反應基(X)를 가지고 있어 특히 接着이 어려운 金屬材料 例를 들면 Stainless steel, 砲金, 金, 銅, 銀, 白金 等 또는 plastic 材料와 고무의 接着을 促進한다.

싸란카프링劑의 一般의 性質, 適合性은 오른쪽 表와 같다.

카프링劑로는 有機티탄酸-에스텔도 있다. 一般式은 $Ti(OR)_4$ 로 表示함.

Silan Coupling 劑	適用樹脂
$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$ 비닐트리에토키서란	Polyester, Polyethylene, Polypropylene
$CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_2OCH_2)_2$ 비닐트리스(β -메토키시에 토키서란)	Polyester, Diaryl phthalate
$CH_2-CH-CH_2O(CH_2)_2$ O Si(OCH ₃) ₂ γ -아미노프로필에토키서란	Polypropylene, EPR, EPDM, Melamine Epoxy, Phenol, PVC, Nylon Poly carbonate

表 13. 有機티타네이트의 一般의 性狀

	TPT	TET	DBT	TST	TEAT	TAA	TLA
	Titanate Isopropyl	Monoma Butyl	Butyl Taima	Stearyl	Thrietanol Amine	Aceto-Acetonate	Lactate
外 權	微黃透明液	微黃透明液	微黃透明液	黃色固體	黃色粘調液	赤褐色粘調液	微黃固體
分子量	284	340	550	1124	462	424	260
比 重	0.955	0.050	1.050	—	1.063	1.095	1.471
粘度 (CPS) 25°C	2	72	250-260	—	130	30-35	—
沸點 (°C/mmHg)	96/4	162/3	—	—	—	—	—
融點 (°C)	—	—	—	64	—	炭化	—
TiO ₂ 含有%	28.2	23.5	29.1	7.1	13.7	18.8	30.8
凝固點 (°C)	20	-40	—	—	—	25	—
溶解性							
Ethanol (95%)	分解	分解	分解	徐徐히分解 約 1%	溶解 (24hr以內)	可容	溶解
IPA.	易溶	易溶	易溶	約 3%	溶解	易溶	難溶
n-Hexane	"	"	"	約 1%	易溶	易溶	易溶
Benzene	"	"	"	約 30%	"	"	"
Toluene	"	"	"	約 40%	"	"	難溶
Thryclene	"	"	"	約 40%	"	"	"
PDC	"	"	"	約 30%	"	"	"

⑦ Primer 處理... Polymer 로는 울카노-씨록酸 數種이 있고, 울카노-씨록酸과 有機티타네이트-에스텔이 配合된 것이 있다. 使用方法是 카프링劑와 같다.

⑧ 도금法... 黃銅매끼, 카드뮴 도금, 硬質크롬 도금, 카드뮴-티탄合金 도금 等이 特殊한 表面處理法으로 活用된다.

1) 金屬의 表面處理實例

① 鐵鋼... 前記한 바와 같이 Alkali 處理, 酸處理, 磷酸鹽處理, 크롬酸處理, Blast 處理 등이 條件에 따라 活用된다.

② Stainless steel... Alumina 나 Blast, Alumina Grit paper 等으로 닦아낸 다음 Thri-clean 脫脂한다. 경우에 따라 Alkali 脫脂할 때는

메타硅酸 Soda	3(重量部)
피로磷酸 4-Na	1.5(重量部)
NaOH	1.5(重量部)
음이온系界面活性劑	1.5(重量部)
蒸留水	134(重量部)

上記의 溶液中에서 (71~82°C) 10分間 浸漬함. 冷水를 表面에 뿌려 흘리면서 充分히 닦아낸다. 계속해서 脫 ion 水로 씻어낸다.

酸으로 處理할 때는

重크롬酸 Soda	3.5部(重量)
蒸留水	3.5部(重量)
Conc H ₂ SO ₄ (比重 1.86)	200部(重量)

의 溶液中에서 15分間 浸漬하고,

水洗 → 엷은 Alkali 로 中和水洗 → 充分 乾燥함.

93°C의 Dryer 에서 10~15分間 건조한다.

③ Aluminum 의 處理... 黃酸-크롬酸 混液處理 (MIL-A-9067)

Conc H ₂ SO ₄ (比重 1.84)	10部(重量)
重크롬酸 Soda	1部(重量)
冷水	30部(重量)

이 液을 60~68°C로 加溫하고 10分間 浸漬한다음 水洗 → 乾燥(66°C AIR) 한다.

④ 銅... 過黃酸-Ammonium 處理

脫脂 → 過黃酸 Ammonium 處理 → 流水洗 → 室溫에서 送風乾燥함.

過黃酸 Ammonium	25部(重量)
蒸留水	75部(重量)

위 液中에서 (25°C) 30초간 담가냄.

⑤ 亞鉛... 黃酸處理함.

Conc H ₂ SO ₄	20部(重量)
純水	80部(重量)

위 液(25°C)에서 2~4분간 담가내서 水洗 → 乾燥한다.

⑥ 티탄... 弗酸 Soda 處理함.

弗化 Soda	10部(重量)
크롬酸	5部(重量)
蒸留水	250部(重量)
Conc H ₂ SO ₄	50部(重量)

위 液(25°C)에서 5~10分間 담가내서 水洗 → 乾燥한다.

2) Plastic 類의 表面處理

① 弗素樹脂의 處理... 金屬나트륨-나프타린 處理함.

나프타린	128gr
테트라히드로프란 (THF)	1,000ml
金屬나트륨	23gr

위의 液中에서 30초~5分間 담가내고 Acetone, MEK, Isopropyl alcohol 로 씻어내고 → 水洗 → 乾燥한다.

② PE, PP, ABS, Polycarbonate Nylon, ... 등의 處理... 黃酸-重크롬酸 處理함.

Conc H ₂ SO ₄	1,500部(重量)
蒸留水	120部(重量)
重크롬酸칼륨	75部(重量)

위 液을 71°C ± 2°C에서 1分間 담가내고 水洗 → 엷은 Alkali 로 中和 洗淨 → 水洗 → 乾燥한다.

③ Polypropylene 의 處理... 過酸化 Ammonium 處理함.

過酸化 Ammonium	58部(重量)
水	1,000部(重量)

위 液을 70°C로 加熱하고 2~6分 담가내서 水洗 → 乾燥함.

④ Polyacetal 의 處理...

과라토루엔 슬폰산	0.25%~0.30%
珪藻土	0.5%
지옥귀산	2.75~3.0%
퍼-클로로에틸렌	96.5%

위의 液을 80~135°C로 加熱하고 10~30초 담가낸다.

이 액이 묻은 상태에서 100~120°C의 加熱容氣中에서 乾燥處理하고 → 水洗 → 다시 乾燥한다.

⑥ Nylon, PE 의 處理...

NaOH 水	20部(重量) 80部(重量)	乾燥함.
위 액을 80°C로 加熱하고 5분간 담가낸 다음 鹽化第一錫 1% 溶液(25°C)에 5초간 담가낸다. 水洗→		其他 材料에 對한 表面處理方法에 對해선 接着劑 Maker 와 相儀하기 바람.

表 14. 金屬表面處理速見表

被 着 材	機 械 的 方 法	化 學 的 方 法
Stainless鋼	Sand. 또는 Al-Blast	60~80°C의 AlKali 또는 酸 處理
鐵鋼, 鐵合金	Grite · Shot. Sand-Blast	AlKali 또는 酸處理, 磷酸鹽處理, 크롬酸處理
鑄 鐵	"	120-150°C에서 1~2時間 熱處理
Aluminum	Sand 또는 酸化 Al-Blast	酸, 크롬酸處理
銅, 銅合金	"	酸處理, 過黃酸 - Ammonium 處理
닛겔	"	酸엿칭
亞鉛, 亞鉛合金	"	"
티탄, 티탄合金	"	弗化水素 酸處理
마그네슘	"	AlKali處理, 크롬酸處理
錫	180目的 에멜페파로연마	
탕그스텐	Sand 酸化Al-Blast	酸, 弗化水素酸
鉛	中粒度の 에멜페파로연마	
카드뮴	Sand, 酸化Al-Blast	銀, 닛켈電氣메끼
크롬	"	酸엿칭
金	고운 에멜페파로연마	Primer 處理
銀	"	"
白金	"	"
우라늄	"	"

注: 機械的 方法의 前後工程은 Trichlen 蒸氣 脫脂를 標準化할 것

表 15. 特殊被着材의 表面處理速見表

被 着 材	機 械 的 方 法	化 學 的 方 法
아스베스트	Wire-Blast 研摩	—
煉瓦, 燒物	"	Primer 處理
Ceramic(磁器)	Sand-Blast	"
Carbon	고운 Sand-paper 연마	"
Cement	Sand, 그라인다연마	鹽酸處理, 酸엿칭
유리, 석영	Grit-Blast	Primer 處理
FRP.	中粒子 Sand-paper 연마	"

被着材	機械的方法	化學的方法
Graphite(石黑)	"	— "
寶石	脱脂	polymer 處理
皮革	Buffing	"
Paint	Sand - paper 연마	—
紙	處理必要없음	—
石膏	Sand - paper 연마	—
天然고무	Buffing	鹼素化法, 環化法
合成고무	"	鹼素化濃硝酸處理化法
Silicon고무	"	Polymer 處理
EPDM	"	"
石造物	Wire - Blash 研磨	"
纖維	—	Polymer 處理, RFI 處理
木材	切削加工	Polymer 處理

注: 機械的方法 前後에는 Acetone, MEK 로 脱脂함을 標準化할 것

表 16. 各種 Plastic 의 表面處理速見表

被着材	機械的處理	化學的處理
弗素樹脂	—	金屬나트륨 - 나프탈레酸處理
polyethylene	# 200 Sand - paper 研磨	黃酸 - 重크롬酸處理
polypropylene	Thrichlene 脱脂 T	過黃酸 Ammon法
poly carbonate	아니링後 # 360 paper 研磨 → Alchol 脱脂	黃酸 - 重크롬酸法 (60°C / 30초)
poly carbona	" polyethylene	黃酸 - 重크롬酸法 (100°C / 3~4分)
poly acetal	아니링後 MEK 脱脂後 Sand - paper 研磨	사테나이스處理
Nylon	Sand - paper 연마 → MEK 脱脂	에말손處理
poly sulfone	아니링後 Sand - paper 연마 → Alchol 脱脂	黃酸 - 重크롬酸法 (65°C / 5分)
Cellulose 系	# 240 Sand - paper 연마 → Alchol 로 脱脂	—
鹼素化 polyethyl	Sand - paper 연마 → Acetone 으로 脱脂	黃酸 - 重크롬酸處理
ABS 樹脂	아니링後 Sand - paper → Alchol 脱脂	"
Acry 樹脂	아리링 (65°C) 後 Sand - paper → Alchol 脱脂	—
PVC (硬質)	Sand - paper → Aceton 脱脂	polymer 處理
메라민樹脂	Sand - paper → MEK 脱脂	黃酸 - 重크롬酸카리處理
Phenol 樹脂	"	킨히도론處理
FRP, F R T P	"	Silan Coupling 處理
초산 Ethylene 수지	—	黃酸 - 重크롬酸處理
씨린 - A	Sand - paper → Thrichlene 脱脂	"

表 17. 凡用되는 表面處理劑

處理名	商 品 名	處理液의 成分	處理液의 調整	溫度(°C)	處理時間(m'n)
파-카 라이징	파-코 파우다	磷酸 Mn系	30g/l(水)	95~98°	50~60
	파-코 리프라이프	"	140g/l	96~99°	15~30
	파-코 콤파운드	"	54g/l	80~90°	30~45
폰데 라이트	폰데라이트 A	"	파코 파우다 28.5g/l 콘데라이트 파우다 4.5g/l	95~98°	10~40
	폰데라이트 B	磷酸鐵망강系(硝酸)	50g/l	95~90°	10~30°
	" C	磷酸亞鉛系	80g/l	80~90°	1~3
	" L	" "	A 100g/l B 100g/l	30~40°	15~30
페르 -바	페루바	(페-루바) 磷酸鐵망강系	35g/l	90~98°	30~60
	Neo 페루바	"	A 50cc/l B 50cc/l	20~30°	15~30
ACP	싸-모일 크라노싱	磷酸鐵系	1l/10l	95~97°	10~20
	파-마싱		35l/1,000l	88~96°	20~40
라스 타이트	라스타이트 A	磷酸鐵망강系(銅ion)	40g/l	97~98°	30~60
	" B	"	40g/l	97~98°	5~30
메타 라이트	메타라이트 A80		75g/l	75~80°	20~30
크리크렌 씨스팀	Thrichlene	磷酸鐵系	熱 氣 浴	70~80°	5~10

參 考 文 獻

1. 岩擇, 中西, 大村, Polymer의友 Vol. 13, No. 2~No. 10.
2. 山川進三 日本接着協會誌 Vol. 13, No. 6.
3. 問宮富士雄 金屬의 化成處理.
4. 日本파-카라이징(株) 技術資料 및 카다록
5. Hughson Chemicals Technical Bulletin 7101B
6. 서울化學 Co., Sun Lok 카다록
7. 동화라이징(株) 金屬表面處理技術 및 카다록