

전해크로메이트 피막의 표면외관에 미치는 용액중 불순물의 영향

김명수, 김상현, 김영근

포항종합제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

Effect of impurities in bath on surface appearance of electrolytic chromate film

M. S. Kim, S. H. Kim, Y. G. Kim

Kwangyang Rolling Products Research Team,
POSCO Technical Research Labs. Kwangyang 545-090

Abstract

The surface appearance of zinc coating chromated electrochemically was investigated with the concentration of impurities in chromating solution. The chromium content and yellowness of chromated film decreased with more than 0.1g/l Zn in chromating solution, while whiteness of it increased slightly. The chromium content and whiteness of chromated film also decreased with more than 0.1g/l Fe in chromating solution, but the yellowness of it increased. Chromium content, whiteness and yellowness of chromated film decreased slightly with more than 0.5g/l Cr^{3+} . But the chromium content and surface appearance of chromated film are not influenced with less than 1.0g/l Pb in chromating solution.

1. 서 론

크로메이트 처리는 도금강판의 내식성 향상을 목적으로 크롬 6가 화합물이 포함된 용액을 사용하여 크롬 3가 및 6가 화합물로 구성된 피막을 형성하는 처리를 총칭하는 것으로서, 1936년 Cronak process^{1, 2)}로 알려진 CrO_3 - SO_4 계가 개발된 이후에 반응형, 전해형 및 도포형 등의 다양한 처리방법이 개발되었으며, 형성된 피막은 외관에 따라 metal-white, slight opalescent, yellowish opalescent, goldish, brown, greenish-grey 등으로 구분

된다³⁾.

반응형 크로메이트 처리는 도금층이 용해되는 산화반응과 용액중의 크롬 6가 이온이 크롬 3가 이온으로 환원되는 반응에 의해 피막이 생성되고 피막부착량을 높일 경우 황산이온이 적정량 첨가된다. 이 방법은 처리설비가 간단하고 표면외관이 우수한 장점을 가지고 있지만 피막부착량이 처리 시간, 용액조성 및 용액의 노화정도에 따라 민감하게 변화하는 단점을 가지고 있다^{4, 5)}. 용액의 노화현상은 반응생성물인 아연이온과 크롬 3가 이온이 축적되어 나타나는 현상이기 때문에 폐크롬용

액의 발생량이 많은 문제점도 있다⁶⁾.

전해형 크로메이트처리는 예로부터 TFS (Tin Free Steel) 제조에 널리 이용되고 있으며 아연도금에 대해서는 신일본제철 (NSC) 과 일본강관 (NKK)에서 생산하고 있다. 이 처리방법은 크롬부착량이 용액조성이나 강관의 진행속도에 따라 영향을 거의 받지 않고 강관에 가해진 전하량에 따라서만 변화하므로 부착량 조절이 가장 쉽고 또한 용액의 노화 현상이 거의 없으며 작업성이 우수한 등의 특징^{7, 8)}을 가지고 있지만 피막중 크롬 6가 이온이 다른 처리방법들에 비하여 적으므로 가공후 내식성이 열세인 것으로 알려져 있다⁹⁾. 그리고 전해시 양극으로 사용하는 Pb-Sn합금전극으로 부터 Pb가 용해되고 강관으로부터 Zn이나 Fe 등이 용출되어 불순물로 용액중에 존재하게 된다. 또한 무수크롬산 (CrO_3)을 물에 용해시키면 중크롬산 이온 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)이 지배적¹⁰⁾인 용액이 되고 전해하면 음극반응에 의해서 3가 크롬이 소량 형성되거나 피막의 재용해에 의해 형성되기도 한다.

이와같은 Pb, Zn, Fe, Cr^{3+} 불순물들은 석출반응시 음극에 공석되어 피막표면의 색상을 어둡게 하거나 음극전류효율을 떨어뜨린다. 그러나 전해크로메이트 처리시 이런 불순물들이 표면외관에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 상기의 불순물들이 크롬부착량 및 표면외관에 미치는 영향을 알아보고 이들의 적정 관리범위를 찾아내는데 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

실험에 사용한 소재는 광양제철소에서 생산한 부착량 $20\text{g}/\text{m}^2$ 의 전기아연도금강판 (EG)을 $60\text{mm} \times 70\text{mm}$ 로 절단하여 아세톤 및 알코올로 각각 초음파 탈지한 후 전해크로메이트 처리를 실시하였다. 전해조는 아크릴로 제작한 장방형의 800cc 용량 크기의 셀로서 하부에는 용액을 가열하기 위한 가열장치가 있고 외부의 펌프와 연결되어 용액이 순

환될 수 있으며 펌프에 부착된 밸브를 조절하여 유속을 제어할 수 있도록 하였다. 도금조의 음, 양극 거리는 50mm로 조정되어 있으며 양극의 재질은 Pb-5%Sn 합금을 사용하였고 용액중 Pb를 첨가할 경우에만 티타늄에 IrO_2 가 코팅된 양극을 사용하였다. 실험중 시편이 크로메이트 용액과 비통전 상태에서 반응에 의해 크로메이트 피막이 형성되는 것을 방지하기 위하여 실험 후 즉시 물에 수세하였다.

실험용 크로메이트용액 제조를 위한 시약으로는 시약 1급의 무수크롬산 (CrO_3) 분말시약을 증류수에 용해하여 사용하였으며 크로메이트 실험시 용액의 pH는 조정하지 않았다. 황산이온과 염화이온은 전해크로메이트 용액에서 전극반응에 큰 영향을 미치지 때문에 불순물의 첨가는 Pb와 Zn은 아세트산염 형태로 Fe와 Cr은 금속분말을 질산에 용해하여 첨가하였다.

Table 1은 크로메이트 처리의 기본조건을 나타낸 것으로서 특별히 언급하지 않는 한 본 조건으로 실험하였다.

크롬부착량 분석을 위하여 크로메이트 처리된 강판을 지름이 33mm가 되도록 편칭하여 1:3 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$) 염산용액에 넣고 도금층이 완전히 용해될 때 까지 용출시키고 순수로 회석시킨 다음 원자흡광분석기로 359.7nm 강도에서 크롬부착량을 정량하고 이를 XRF (Rigaku 3070)에서 50mV, 50mA의 조건으로 측정된 Cr-K α 의 강도 (kcps)와 비교하여 검량선을 작성하였다. Fig. 1은 본 실험에서 작성한 검량선으로서 크롬함량과 XRF 크롬 강도 값 사이에 직선 관계가 얻어졌음을 볼 수 있다. 이후의 크롬부착량 측정은 검량선을 이용하여 XRF 강도치와 비교하므로써 신속한 측정이 가능하였다.

Table 1 Standard experimental condition for electrolytic chromating treatment.

CrO_3	H_2SO_4	Temp.	Flow rate	Current density
30g/l	0.1g/l	30°C	0.4m/sec	15A/dm ²

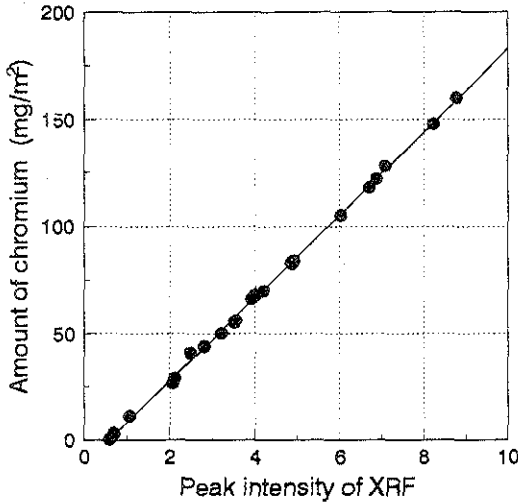


Fig. 1 Relation between Cr peak intensity of XRF and amount of chromium.

또한 전해크로메이트 피막의 표면외관을 분석하기 위하여 표면의 황색도와 백색도 측정은 색차계(SUGA, MSC-IS-2B)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

크로메이트 용액중에는 앞에서 언급한 바와같이 Fe, Zn, Cr³⁺, Pb 등의 불순물들이 존재하는데 이 중에서 아연은 소재인 아연도금강판이 크로메이트 용액중에 비통전 상태로 있는 경우 도금강판이 용해되는 경우이기 때문에 용액중에 비교적 상당량 존재하게 된다. Fe는 강판의 용접부분이 도금조의 통전물을 통과할 때 전류를 통전시키지 않기 때문에 그 부분이 도금되지 않은 상태로 크로메이트 용액중에 잠기게 되어 용출이 일어나게 된다. Pb는 통전상태에서 전극반응에 의해서 생성되는 것으로 양극의 미소 용해반응 및 용액의 흐름에 의한 물리적 침식 등에 의해서 용액중으로 떨어져 나온 것이다. Pb는 황산계 용액중에서 표면에 침착된 Pb 산화물을 형성하여 황산에 화학적으로 안정하기 때문에 불용성 양극으로 사용하는 불질로서 Sn을 소량 합금화 시키면 표면산화물이 침

밀하게 되어 물리적으로 침식되는 양이 감소되는 것으로 알려져 있다⁽¹⁾.

Fig. 2는 전기량과 유속을 각각 300KC/dm² 및 0.8m/sec로 일정하게 하고 전류밀도에 따라 Pb 및 Pb계 합금양극의 용해량을 측정된 결과이다. 전류밀도가 증가할수록 양극의 용해량이 증가하는 것으로 보아 물리적인 침식보다 양극반응에 의해 대부분이 용해된 것으로 판단할 수 있다. 또한 순수 Pb를 양극으로 사용하였을 경우 전류밀도 30A/dm²에서 양극 용해량이 0.4g/dm²로 가장 많았고 Pb-5%Sn 합금양극이 약 0.1g/dm²로 가장 적었다. 양극에서 용해된 Pb는 크로메이트 용액중에서 용해도가 극히 작기 때문에 황산염 혹은 산화물로 석출하게 되고 실제 실험에서도 실험이 끝난후 용액을 관찰한 결과 석출물이 침전되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 Table 1에 나타난 기준조건으로 전해크로메이트를 실시하였을 경우 크롬부착량에 따른 표면외관을 분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 백색도는 전해크로메이트 처리를 하기 전인 도금원판의 경우가 84 정도를 나타내는 것에 반하여 크롬부착량이 증가할수록 계속해서

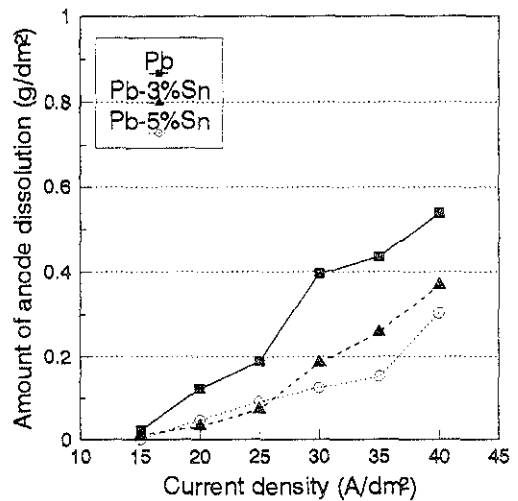


Fig. 2 Relationship between current density and anode dissolution.

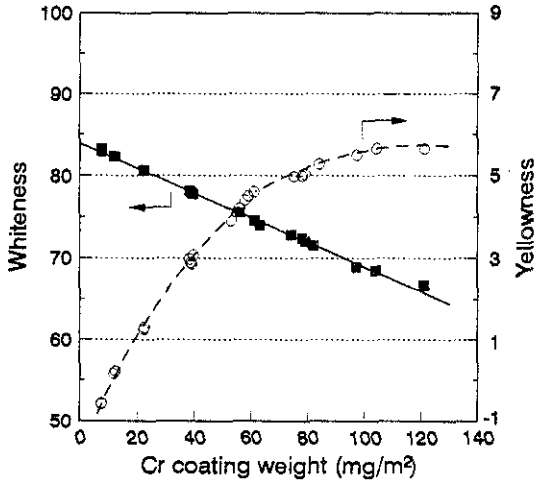


Fig. 3 Effects of Cr coating weight and sulfuric acid content in bath on whiteness and yellowness.

감소하여 부착량 120mg/m²에서는 약 66을 나타내고 있다. 그러나 황색도는 크롬부착량 60mg/m²까지는 부착량이 증가함에 따라 -1.5(무처리시)에서 약 4까지 크게 증가하지만 그 이상에서는 부착량이 증가하여도 황색도의 증가폭이 그리 크지 않은 것을 볼 수 있다. 따라서 표면색상은 크롬부착량 60mg/m²까지는 부착량이 증가할수록 백색도가 감소하고 황색도는 증가하기 때문에 연갈색을 띄지만 그 이상으로 부착량이 높아지면 백색도는 계속해서 감소하지만 황색도는 거의 일정하기 때문에 흑회색을 띤다.

Fig. 4와 5는 용액중에 Pb 함량이 증가함에 따라 강판에 부착되는 크롬량의 변화 및 표면외관을 측정된 결과이다. 용액중에 Pb는 초산염으로 첨가하였으며 초산납을 첨가하면 용해가 일어난 후 다시 흰색 침전이 발생하였다. 따라서 투입한 Pb의 대부분은 용액중에서 이온으로 존재하지 않고 침전물로 존재하는 것으로 생각된다. Pb 첨가량이 0.05g/l 이하에서는 크로메이트 피막중에 Pb의 석출량은 검출되지 않고 0.1g/l 이상 첨가하였을 경우에만 공석되었음을 알 수 있다. 용액중에 존재하는 Pb는 대부분이 침전물로 존재하기 때문에

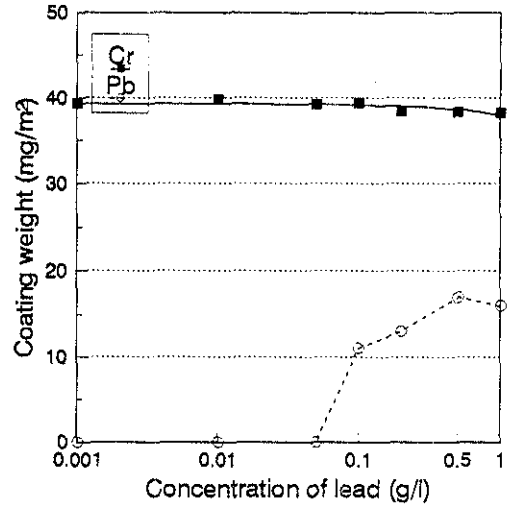


Fig. 4 Effect of lead content in bath on Cr and Pb coating weight.

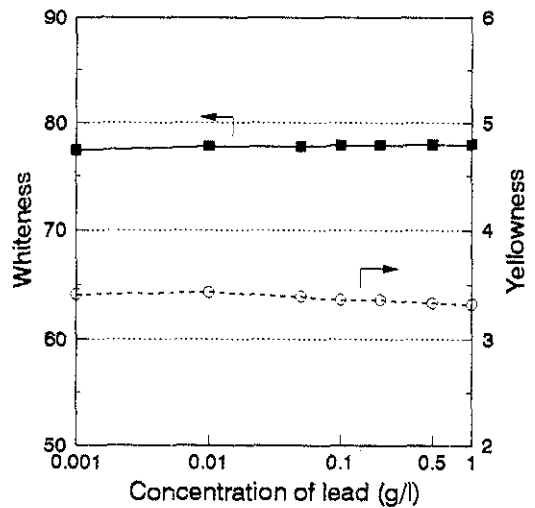


Fig. 5 Effect of lead content in bath on whiteness and yellowness.

크로메이트 피막중에 공석되는 Pb는 전기적으로 전착되지 않고 대부분 물리적 흡착에 의해서 공석된 것으로 생각된다. 따라서 Pb가 0.1g/l 이상으로 공석되어도 크롬부착량은 약 40mg/m²으로 일정하여 크롬부착량에 거의 영향을 주지 못하고 있음을 볼 수 있다. 또한 Pb의 첨가량이 증가하여도 표면의 백색도는 약 78 정도로 일정하고 황색도도

0.1g/l 이상 첨가될 경우에만 미미하게 감소하였다. 따라서 용액중 Pb의 농도는 크로메이트 피막에 공석되지 않는 범위인 0.1g/l 이하로만 유지하면 표면품질 특성에 큰 악영향이 없을 것으로 판단된다.

Fig. 6과 7은 용액중 아연 첨가량이 크롬부착량과 표면외관에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 용

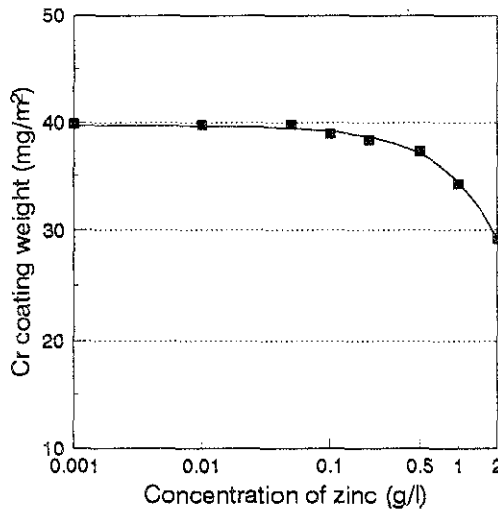


Fig. 6 Effect of zinc content in bath on Cr coating weight.

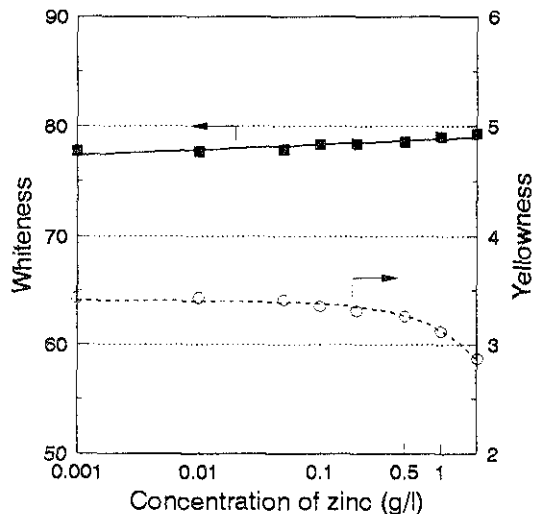


Fig. 7 Effect of lead content in bath on whiteness and yellowness.

액중 아연 첨가량이 증가함에 따라 크롬부착량은 40mg/m²에서 30mg/m²까지 감소하는 경향을 가지고 이로 인하여 표면의 백색도는 약간 증가하였으며 황색도는 감소하는 경향을 나타내었다. 용액중에 아연이 존재하면 음극계면에서 크롬과 함께 피막중에 공석되기 때문에 아연의 석출량 만큼 크롬부착량이 감소하고 그로 인하여 Fig. 3에 알 수 있는 바와같이 크롬부착량의 감소에 의해 백색도는 증가하고 황색도는 감소한 것이라고 생각된다. 따라서 용액중의 아연은 가능하면 낮게 유지하는 것이 유리하지만 크로메이트 용액중에서 아연도금강판의 화학적인 용해에 의해서 생성되는 아연이 상당히 많기 때문에 낮게 관리하려면 용액을 자주 교환해 주어야 하므로 약 0.5g/l 미만으로 유지하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 또한 용액중 아연 농도가 0.5g/l일때는 크롬함량이 약 5% 감소함을 알았다. 이와같이 용액중에 아연을 낮게 유지하기 위해서는 소지인 아연도금강판이 크로메이트 용액중에 비통전 상태로 존재하지 않도록 설비의 고려가 있어야 할 것이다.

Fig. 8과 9는 용액중 Fe 농도의 변화가 크롬부착량, 철부착량 및 피막의 표면외관에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 용액중 Fe농도가 0.1g/l 이상에서 부터 크롬부착량은 약간 감소하고 철부착량은 증가하는 경향을 나타내며 황색도는 급격하게 증가하고 백색도는 약간 감소하였다. 앞에서 나타난 Pb나 Zn과 달리 크롬부착량이 감소하였음에도 불구하고 표면의 백색도는 오히려 감소하고 황색도는 비교적 큰폭으로 증가하는 현상을 나타내고 있는데 이는 용액중 Fe가 0.1g/l 이상 존재하면 크로메이트피막에 공석되어 표면을 어둡게 하기 때문이다. 또한 본 실험에서 Fe 함량이 0.5g/l 이상으로 증가할 경우에는 강판 표면에 선형의 얼룩무늬를 생성시키는 것도 관찰되었다. 따라서 크로메이트 용액중의 Fe 농도는 약 0.1g/l 이하로 낮게 유지하는 것이 바람직 하다고 판단된다.

Fig. 10과 11은 용액중 Cr³⁺농도가 크롬부착량

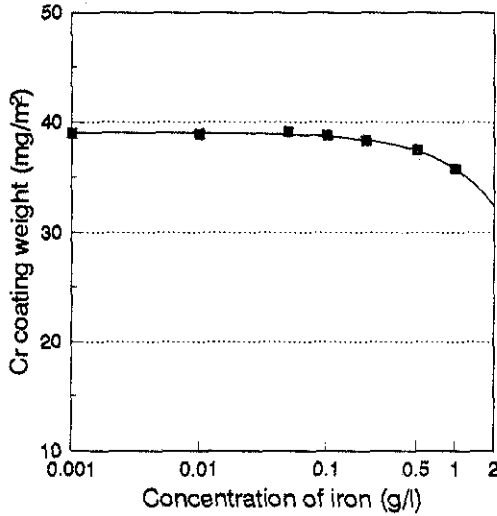


Fig. 8 Effect of iron content in bath on Cr coating weight.

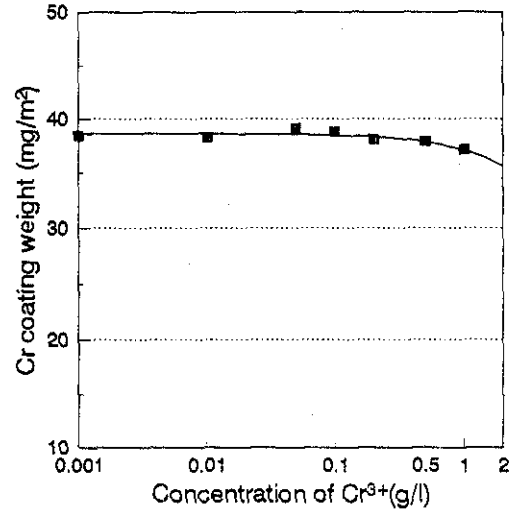


Fig. 10 Effect of trivalent chromium content in bath on Cr coating weight.

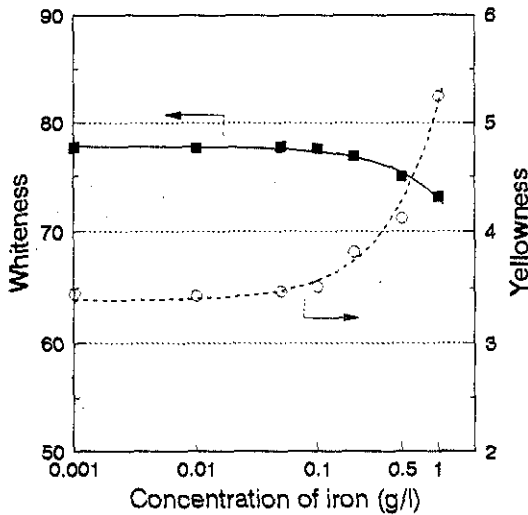


Fig. 9 Effect of iron content in bath on whiteness and yellowness.

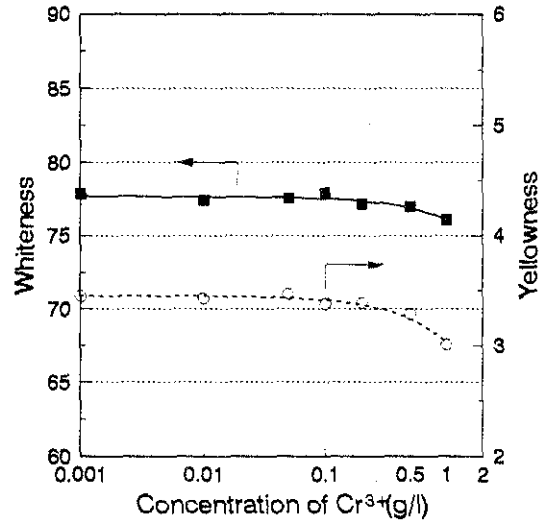


Fig. 11 Effect of trivalent chromium content in bath on whiteness and yellowness.

및 피막의 표면외관에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 용액중 3가 크롬의 첨가량이 0.5g/l 이상 증가하면 크롬부착량은 물론 백색도 및 광택도 모두 감소시키고 있다. 수용액중에서 6가 크롬은 전극반응에 참여하여 3가 크롬으로 환원됨과 동시에 크로메이트피막을 형성하지만 3가 크롬은 물과 수화착체를 형성하여

고분자화합물을 형성하기 때문에 전극반응에 참여하지 못하고 음극계면에서 전극반응이 일어나는 동안 국부적인 pH의 상승에 의해 음극계면에서 젤(gel)화¹²⁾하여 음극반응을 방해하므로 용액중에 3가 크롬이 증가할수록 크롬부착량이 감소한 것으로 판단되며 이로 인하여 강판 표면의 황색도와 백색도가 감소한 것으로 판단된다.

4. 결 론

참 고 문 헌

전해크로메이트 처리시 크롬부착량과 피막의 표면외관에 미치는 여러가지 불순물들에 대한 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 전류밀도 $30A/dm^2$ 에서 전기량 $300KC/dm^2$ 으로 전해크로메이트 처리하였을 경우 양극의 용해량은 순수 Pb가 $0.4g/dm^2$ 이고 Pb-5%Sn은 $0.1g/dm^2$ 을 나타내어 Pb-5%Sn 양극이 우수한 내침식성을 나타내었다.

2) 전해크로메이트 용액중에서 Pb는 대부분 침전물로 존재하기 때문에 크롬 부착량과 피막외관에 큰 영향을 미치지 못하지만 Pb의 공식을 방지하기 위하여 $0.1g/l$ 이하로 관리해야 한다.

3) Zn은 음극반응시 크로메이트 피막에 공석되기 때문에 $0.1g/l$ 이상 존재하면 크롬부착량을 감소시켜 백색도를 증가시키고 황색도는 감소시킨다.

4) Fe도 용액중에 $0.1g/l$ 이상 존재하면 크로메이트피막에 공석되기 때문에 크롬부착량을 감소시키고 황색도를 큰 폭으로 증가시키며 백색도는 감소시키는 불순물이므로 $0.1g/l$ 이하로 관리해야 한다.

5) 용액중 3가 크롬은 음극계면에서 전극반응이 일어나는 동안 pH 상승에 의해 겔(gel)화하여 음극반응을 방해하므로 $0.5g/l$ 이상 존재하면 크롬부착량, 백색도 및 황색도 모두 감소시킨다.

1. T. Biestek and J. Weber : Conversion Coatings, Portcullis Press Ltd.-Redhill (1976) 8
2. U. S. Pat. 2035380 (24.03.1936) and Brit. Pat. 419 782 (1936)
3. E. A. Anderson : Proc. Am. Electroplaters Soc., 30, 6 (1943)
4. G. D Wilcox and D. R Gabe : Brit. Corros. J., 22 (1987) 254
5. 青江徹博 : 表面技術, Vol. 46, No. 6 (1995) 65-71
6. K. Muthukumaran, N. Balasubramanian and T. V Ramakrishna : Metal Finishing, November (1995) 46-53
7. 小田島 壽男, 紫田 敬大郎 : 鐵と鋼, Vol. 78, No. 3 (1992) 470-476
8. 小田島 壽男 : 鐵と鋼, Vol. 78, No. 1 (1992) 121-126
9. 奥村和生, 谷川正樹, 降矢喬 : 神戸製鋼技報, Vol. 43, No. 3 (1993) 43-46
10. Marcel Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon Press (1966) 256-271
11. R. F Decker : Metal Handbook, American Society for Metals, Ninth Edition, Vol. 13 (Corrosion) (1979) 1011-1016
12. 乾 恒夫, 清水信義, 藤本輝則 : 金屬表面技術, Vol. 32, No. 11 (1981) 18-23