

크로메이트 피막 특성에 미치는 크로메이트 용액내 첨가제의 영향

이 윤 주 · 이 석 규

포항종합제철주식회사 기술연구소 광양연구팀

Effects of additives on properties of chromate solution and its film

Yun-Ju Rhee and Sug-Kyu Lee

Kwangyang Research Team, Technical Research Laboratories

Pohang Iron and Steel Company, 699 Kumho-Dong,

Kwangyang-city, 544-090, Korea

The properties of chromate solutions based on CrO_3 for galvanized steel were investigated with varying the added amounts and species of reductant, etchant and additive improving corrosion resistance. Surface appearance were evaluated by CIE L^* , a^* , b^* , Color Space and the corrosion resistance by salt spray test. The reduction of Cr^{3+} by alcohol was determined by OH^- in alcohol. By using the relationship between Cr^{6+} and OH^- in the solution, it was possible to predict quantitatively the ratio of Cr^{3+} in the solution. The free acidity which indicates the reactivity of solution was decreased rapidly with increasing Cr^{3+} in the solution. On the other hand, the free acidity of solution was increased by adding acid. Especially, sulfuric acid was more effective than phosphoric acid. Under the same free acidity, sulfuric acid added solution changed to reactive type solution and resulted in higher coating weight and more yellow appearance than phosphoric acid. By adding colloidal silica, the properties of the solution and surface appearance were not changed, if any, but it was effective to improve corrosion resistance.

1. 서 론

날로 그 수요 및 용도가 확대되고 있는 용융 아연도금강관은 일부 도장재를 제외하고는 거의 모든 제품에 후처리(Post treatment)로서 크로메이트 처리가 실시되고 있다. 이 크로메이트 처리는 제품생산후 창고에서의 저장, 또는 수유가 까지의 수송중에 백청(White rust)이나 흑변(Black patina)의 발생방지를 목적으로 하는 일시

방청 용도로 사용되었으나 최근에는 최종 방청 처리나 도장 하지 처리로 인식이 바뀌면서 그 특성이 날로 향상되고 그 중요성이 대두되고 있다.¹⁾ 크로메이트 용액은 Cr^{6+} 를 공급하는 크롬산 화합물을 주체로 반응을 촉진하는 에칭제, 용액내 크롬 6가와 3가를 조절하는 환원제와 내식성 향상을 위한 첨가제 등으로 구성되며 성분 원소의 선택이나 첨가량이 부적절할 경우에는 내식성 및 표면외관에 대한 크로메이트 피막 특

성을 충분히 발휘할 수 없다.²⁾ 이에 이러한 첨가제 등에 대한 연구가 그 동안 있었으나 상품화와 밀접한 관계가 있으므로 그 구체적인 효과나 정량적인 연구는 거의 알려진 바가 없다. 이에 본 연구에서는 CrO_3 를 기본으로 하는 크로메이트용액에 Cr^{3+} 를 생성시키는 각종의 환원제, 아연을 용해시키므로써 피막형성을 촉진시키는 예칭제 및 내식성 향상을 위한 첨가제를 첨가하여 용액 자체의 물성 변화를 조사하였고 또 이 용액들을 용융아연도금강관에 도포하여 피막 특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 용액 제조 및 분석

본 실험에 사용한 시료는 1급 시약 CrO_3 를 증류수에 용해하여 CrO_3 30g/L의 기본 크로메이트 용액을 제조하였다. 그리고 이 기본 용액에 에틸 알코올, 에틸렌 글리콜 및 글리세롤을 첨가하여 용액내 Cr^{6+} 를 Cr^{3+} 로 환원시켰다. 크로메이트용액중의 전 Cr농도(Cr 6가+Cr 3가)의 측정은 요오드메트리법으로 하였으며 다시 용액의 크롬 6가를 적정하여 전 크롬농도에서 크롬 6가의 농도를 빼어 크롬 3가의 농도를 결정하는 방법으로 크로메이트 용액 중의 Cr 3가비($\text{Cr}^{3+}/\text{Total Cr}$: 이하 Cr 3가비)를 측정하였다. 용액의 반응성은 유리산도(Free Acidity: 이하 F.A)로 평가하였으며 그 측정은 크로메이트 용액을 10ml 채취하고 Bromocresol green을 4~5방울 첨가한 후에 0.1N NaOH에 의해 적정시 紫色이 黄綠色으로 변화할 때를 종말점으로 하였으며 이때 유리산도는 Free acidity(Point)=소모된 NaOH의 양(ml)으로 표시하였다.

2.2 크로메이트 처리

본 실험에서 사용한 시료는 POSCO에서 생산한 Minimized Spangle의 용융아연도금강판(이하 SM)으로 도금부착량은 편면당 120g/m²이었다.

크로메이트 처리는 75×150(mm)의 크기로 절단한 시편을 초음파 탈지후 상온의 크로메이트 용액에 2초간 침지한 후 Roll Squeezing법으로 실시하였다.

2.3 처리재의 평가

크로메이트처리된 강판의 표면외관은 Color & color difference meter(SUGA社, Model: MSC-IS-2B)를 이용하여 측정하였으며 CIE의 L*(Lightness), a*(+:赤, -:綠), b*(+:黃, -:靑) color space계를 사용하여 평가하였다.³⁾ 크로메이트 피막의 Cr부착량은 XRF(Rigaku 3070)로 측정하였다. 내식성 평가는 ASTM B117에 의거하여 염수분무시험을(35℃, 5% NaCl) 행하였으며 24시간마다 시편을 관찰하여 백청 발생 개시 시간과 발청면적율(%)을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원제 첨가의 효과

크로메이트 처리시 피막의 황색화를 억제하기 위해서는 크롬 용액의 Cr 3가비($\text{Cr}^{3+}/\text{Total Cr}$)를 증가시키는 것이 필요하며 크로메이트중에 크롬 3가의 도입은 Cr_2O_3 가 물에 난용성이며 기타 크롬 3가염은 질산근이나 황산근을 포함하고 있으므로 실제 사용이 곤란하여 수용액중에서 크롬산이온을 유기물 등의 환원제를 이용 Cr^{3+} 이온으로 환원시키는 방법이 주로 사용되고 있다. Fig. 1은 환원제 첨가량에 따른 용액내 Cr 3가비를 도시한 것으로서 첨가량 증가에 따라 Cr 3가비는 증가하였다. 한편, 동일 첨가량에서의 환원능력은 Glycerol>Ethylene Glycol>Ethyl Alcohol의 순이었으며 첨가된 알코올의 분자식과 분자량은 다음과 같다.

Ethyl Alcohol($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ =46.07):Mono
Ethylene Glycol($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ =62.07):Di
Glycerol($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ =92.10):Tri
따라서 환원제의 환원능력은 알코올 종류에

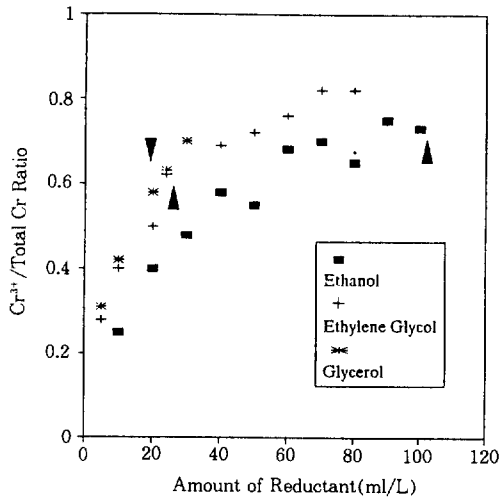
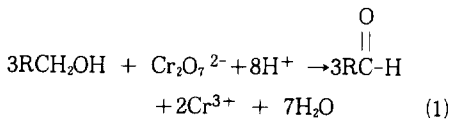


Fig. 1 Change of the Cr³⁺/Total Cr ratio of solution with the addition of organic solution as reductants.

의하여 결정됨을 알 수 있다. 즉, 알코올 첨가에 따른 환원 반응은 (1)과 같은 알코올 내의 OH⁻기와 Cr⁶⁺과의 반응이므로 첨가된 알코올이 OH⁻기가 1개인 Mono인가 또는 2개인 Di인가에 의해 결정되게 된다.

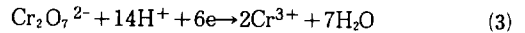
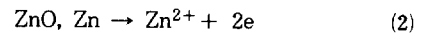


한편, 환원반응을 위식에서 OH⁻기와 Cr⁶⁺만의 반응으로 표시하기 위해서 [OH⁻]/[Cr⁶⁺] ratio(Reductant Ratio)를 사용하였다. Ratio는 다음과 같이 구하였다.

$$[OH^-]/[Cr^{6+}] \text{ ratio} = \frac{\{\text{첨가 환원제의 양(ml)} \times \text{비중} \times \text{순도} \times (\text{OHmole}) / (\text{화합물의 mole})\}}{\{\text{첨가 CrO}_3(\text{g}) \times \text{순도} \times (\text{Cr mole}) / (\text{화합물의 mole})\}}$$

위에서 구한 Ratio와 Cr 3가비와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험에 사용한 알코올은 그 종류에 상관없이 동일한 값을 보였다. 따

라서 환원시 반응은 Cr⁶⁺와 OH⁻만의 반응임을 확인할 수 있었으며 Reductant Ratio는 Intensive Parameter로 수용액내 CrO₃ 농도, 환원제의 종류 및 첨가량에 상관없이 유효하게 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 한편 Fig. 2의 Data를 직선회귀법으로 분석하여 Y(Cr 3가비)=0.2123 × Ln(Reductant Ratio)+0.8646의 관계식을 얻었으며 이를 Fig. 3에 도시하였다. 한편 현재 사용되고 있는 Cr용액은 주로 도포형이지만 피막 형성 반응은 기존의 반응형과 동일하므로 용액 자체의 반응성은 용액 제조의 주요 변수이다. 피막 형성시 Etching반응은 다음과 같다.⁴⁾ (2)의 반응에서 아연이 용해되어 전자를 방출하고 이 전자는 (3)의 반응으로 소비된다.



환원제첨가시 (1)반응에서 수소가 소비되어 반응성이 저하한다. 이 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 환원제 첨가에 의하여 반응의 척도인 유리 산도(F.A)는 급격히 감소하며 Reductant Ratio 0.2이상에서는 거의 변화가 없게 되었다. 따라서

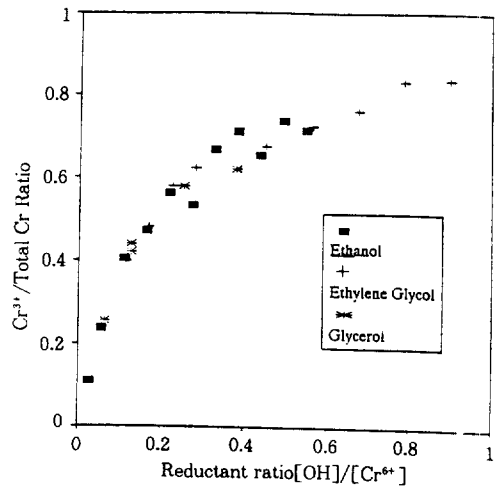


Fig. 2 Change of the Cr³⁺/Total Cr ratio of solution with the reductant ratio [OH⁻]/[Cr⁶⁺]

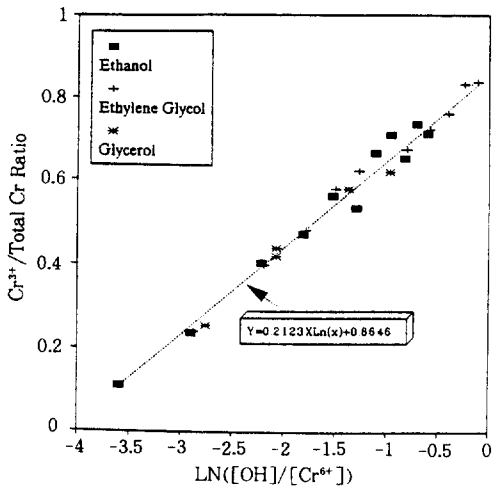


Fig. 3 Change of the $\text{Cr}^{3+}/\text{Total Cr}$ ratio of solution with the reductant ratio $\ln[\text{OH}^-]/[\text{Cr}^{6+}]$

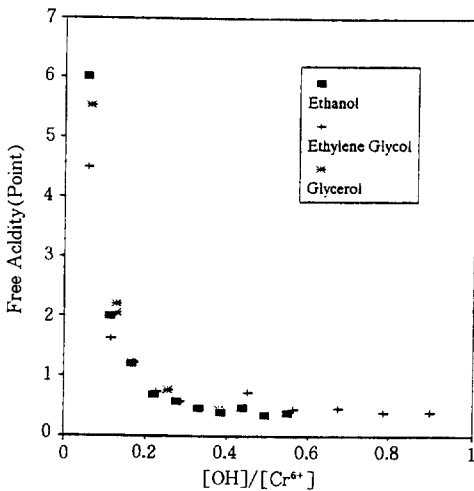


Fig. 4 Change of the free ratio of ratio solution with the reductant ratio $[\text{OH}^-]/[\text{Cr}^{6+}]$

용액 제조시 Cr 3가비를 증가시키면 이에 대한 반응성 보상으로 Etchant의 첨가가 필요하다. 한편 환원 실험시 일정량 이상의 환원제가 첨가되면 용액이 Gel화되므로 용액에 환원제를 첨가한 후 상온에서 10일간 방치한 후 용액의 상태를 관찰하였다. Gel화현상은 용액별로 차이가 있었으며 Gel화 시작되는 Cr 3가비를 Fig. 1에 ▼로 표시하였다. Ethylene Glycol과 Glycerol은 Cr 3가비 0.6이상에서 Gel화가 관찰되었고 Et-

hyl Alcohol은 0.7이상에서도 안정한 상태를 유지하였다.

三代澤의 연구⁵⁾에 의하면 Cr^{3+} 비 0.45이하의 용액을 실온, 40일간 보관후에도 침전이 발생하지 않는다고 보고하였고 실제 사용되는 크로메이트 용액의 경우 Cr 3가비가 0.45이하이므로 본 실험에서 사용한 환원제는 안정성에 문제가 없는 것으로 판단된다.

3.2 Etchant 첨가의 영향

본 연구에서는 반응형에서 기본적으로 쓰이는 황산과 도포형의 주성분인 인산을 Cr용액에 첨가하여 이에 따른 물성 변화를 연구하였다. Ethylene Glycol을 이용하여 제조한 Cr 3가비 0.32의 기본 용액에 황산과 인산의 양을 변화시켜 Cr 3가비를 측정된 후 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 산 첨가에 의하여 Cr 3가비는 증가하였으며 황산의 경우 인산에 비해 그 효과가 더 컸다. 산 첨가에 의한 환원비의 증가는 산첨가시 공급되는 H^+ 에 의한 것으로 그 반응식은 (3)과 같다. 한편, Etchant간 차이는 수용액에 첨가시 수소이온의 이온화 차이에 기인한 것으로 인산의 경우 다양자성산(Polyprotic Acid)의 대표적인 예로서 3단계로 이온화한다.⁶⁾ 그러나 황산은 강산으로 1차 이온화는 사실상 거의 완전하게 이루어진다. 한편, 산 첨가에 따른 용액 F.A변화를 Fig. 6에 나타내었다. 산 첨가에 의하여 F.A는 직선적으로 증가하였으며 그 정도는 황산이 더 컸는데 이것도 인산과 황산의 수소의 이온화 차이에 의한 것이다. 한편 Cr 3가비를 25%로 조정하고 F.A를 15로 조정한 황산 및 인산 첨가 크로메이트 용액에 SM재를 처리하였다.(Fig. 7) 인산 첨가 용액의 경우 부착량 $18\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 염수분무시험시 48시간만에 60%이상의 백청(white rust)발생 면적을 보였으나 표면외관에서는 b^* 는 0.5로 거의 황색이 관찰되지 않았다. 반면 황산 첨가의 경우 부착량 $80\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 염수분무시험 48시간에 전혀 백청이 발생하지 않

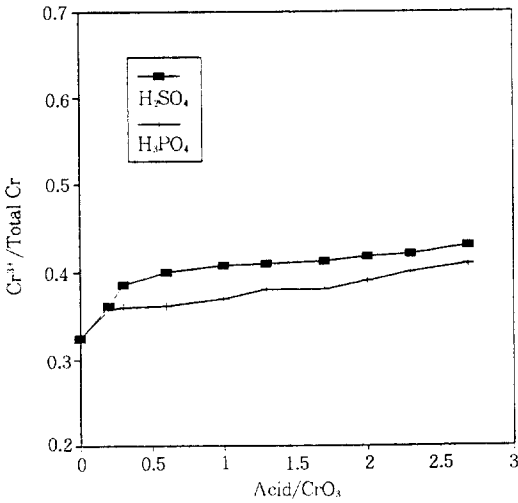


Fig. 5 Effect of acid content on the Cr³⁺/Total Cr ratio in the chromate solution

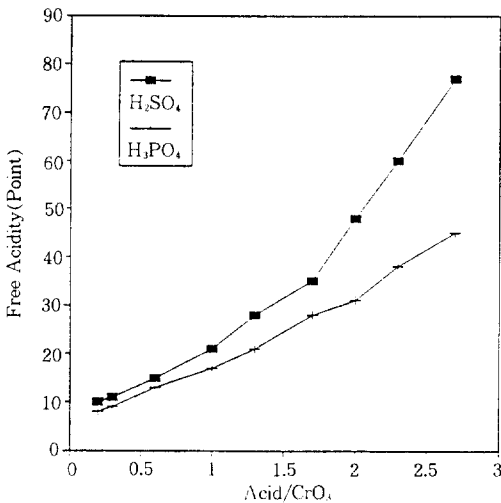


Fig. 6 Effect of acid content on free acidity in the chromate solution

았다. 그러나 b*는 8로 심하게 표면이 황색으로 착색되었다.

동일 유리산도에서 이와 같은 차이가 발생하는 것은 산 첨가시 해리하는 수소 외에 PO₄³⁻와 SO₄²⁻에 의한 것으로 박 찬섭등의 연구¹⁾에 의하면 크로메이트 처리시의 황산첨가는 SO₄²⁻가 chromate ion과 함께 아연표면에 함께 흡착하려 하여 Cr부착량을 증가시키지만 인산은

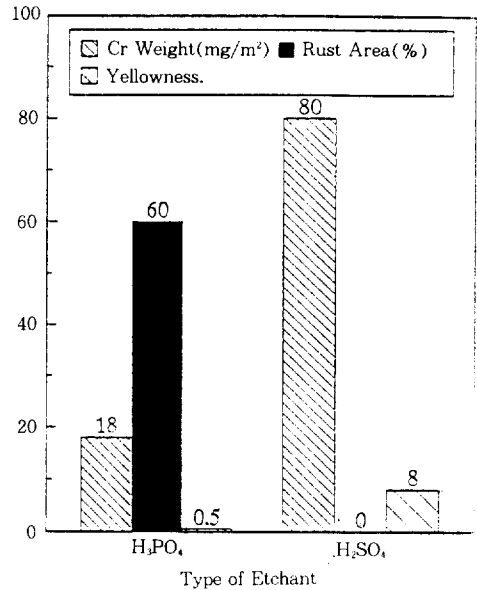


Fig. 7 Effect of phosphoric acid and sulfuric acid on the performance of hot dip galvanized sheets with chromate treatment

그런 효과가 없는 것으로 보고하고 있다.

따라서 황산이 첨가되면 용액은 반응형으로 전환되므로 표면외관이 증시되는 용융아연도금 강판에는 적용이 곤란하다.

3.3 내식성 황산 원소 첨가의 영향

도포형 용액의 내식성 향상에 가장 널리 쓰이는 colloidal silica(이하 silica)를 Cr 3가비 0.35의 용액에 SiO₂/CrO₃중량비를 0.1~2까지 변화시켜 Cr 3가비의 변화를 조사하여 Fig. 8에 도시하였다. 실험 결과 Cr 3가비에는 변화가 없었다. 한편, 동일한 조건의 용액을 이용 용액의 F.A를 측정하여 Fig. 9에 도시하였다. 전술한 결과와 동일하게 변화가 없었다. 한편 Yoneno⁷⁾등에 의하면 silica의 첨가량과 Cr부착량은 상관관계가 없으며 silica는 타성분의 영향없이 첨가량에 비례하여 피막내 Si부착량은 증가한다고 보고하였다. 따라서 silica첨가에 의한 내식성 향상은 용액의 반응성 향상 효과가 아닌 silica 피막자체의 효과에 기인하는 것으로 판단되어 상기 용액을 SM재에 도포하여 물성을 평가하였다. Fig. 10은

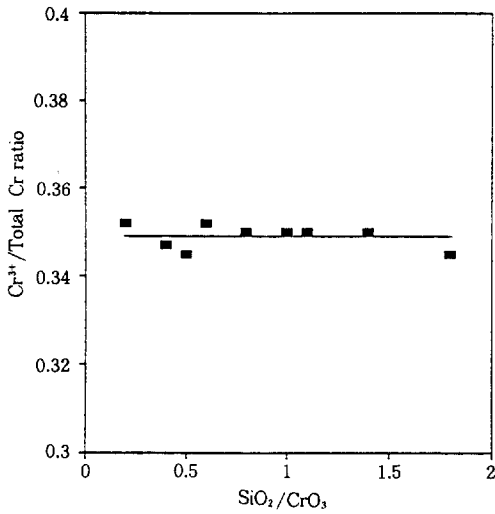


Fig. 8 Effect of addition of colloidal silica on Cr³⁺/Total Cr ratio in the chromate solution

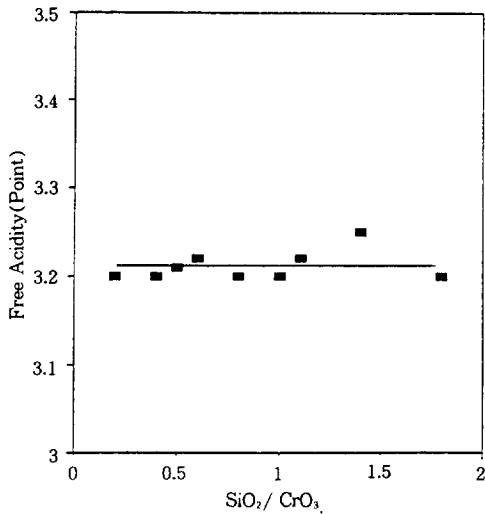


Fig. 9 Effect of addition of colloidal silica on free acidity in the chromate solution

Colloidal Silica첨가량과 Cr부착량과 표면외관(b*)의 관계이다. Cr부착량은 본 실험 조건에서 30~40mg/m²의 분포로 후크룸부착량 확보가 가능하였으나 전체적으로 b*값 5이상으로 황색의 외관을 나타내었다. 한편 크롬부착량과 b*간의 거의 비례적인 관계를 보였으며 silica가 피막의 구성물질로만 작용하고 도금층과의 반응은 하지 않기 때문이다. 내식성의 경우(Fig. 11) silica에

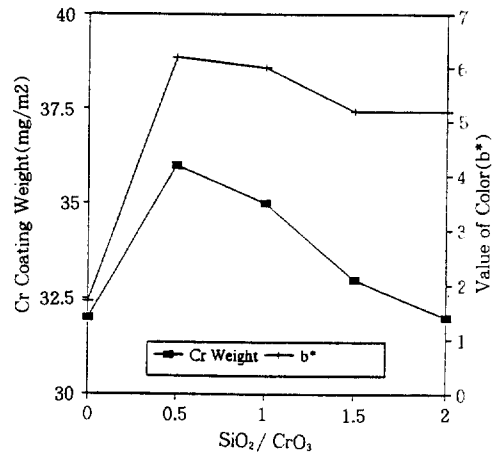


Fig. 10 Changes of color and Cr coating weight with addition of colloidal silica

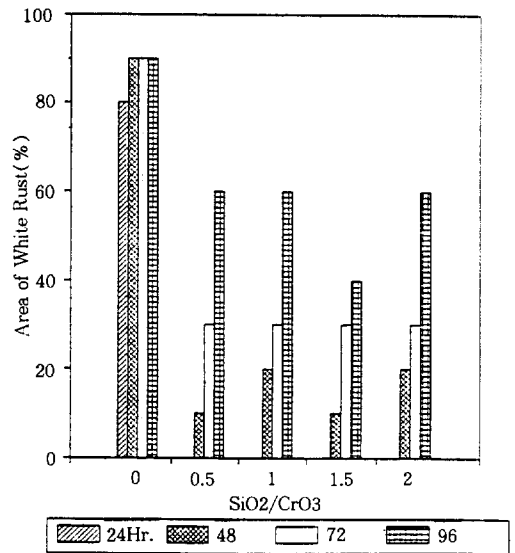


Fig. 11 Effect of Colloidal silica on corrosion resistance of specimen with chromate treatment

의하여 내식성은 상당히 개선되었다. 본 실험에서는 염수분무시험시 백청이 발생하기 전에 표면이 부분적으로 암회색으로 변한 후 상당 시간이 흐른 후 백청으로 진전하는데 이는 海野⁸⁾와 仲澤⁹⁾의 결과와 동일한 양상으로 silica에 의하

여 부식초기에 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 가 형성되며 Zn-O의 형성이 억제되기 때문이다. 한편, 외관등의 Performance등을 고려하면 본 실험의 크롬산 농도에서는 silica첨가와 표면외관의 황색화를 감소시킬 수 있는 첨가제를 동시에 첨가하는 것이 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

아연도금강판용 크로메이트 용액에 환원제, 에칭제 및 내식 향상 첨가 원소를 첨가할 경우 그 첨가에 따른 용액 및 형성 피막의 특성 변화를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알코올 첨가에 의한 크로메이트 용액내 $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ 의 환원은 알코올의 OH^- 수에 의해 결정되며 Cr^{6+} 와 OH^- 의 농도 관계를 통해 Cr 3가비의 정량적 예측이 가능하였다. Cr 3가비 증가에 의해 용액의 유리산도는 급격히 감소하였다.

2) 산의 첨가에 의해 크로메이트 용액의 유리산도는 증가하였으며 인산에 비하여 강산인 황산의 효과가 더 컸다. 동일 유리산도에서도 황산 첨가 용액은 SO_4^{2-} 에 의하여 반응형 크로메이트 용액이 되어 높은 크롬부착량과 황색 외관을 보였으나 인산의 PO_4^{3-} 는 그 효과가 적어 상

대적으로 적은 크롬부착량과 무색의 외관을 나타냈다.

3) colloidal silica첨가에 의한 용액의 물성변화는 없었으며 처리제의 표면외관의 변화는 크지 않았으나 내식성 향상에는 효과적이었다.

참 고 문 헌

1. 박 찬섭, 이 승원: RIST 연구기보, Vol.4, No.1, 107, (1990)
2. 이 윤주: 철강 21세기운동 워크숍 주제발표집, 91, (1993)
3. 森本: 表面技術, Vol.41, No.10, 85, (1990)
4. T. Biestek & J. Webber: "Electrolytic & Chemical conversion coating", 1st ed, Redhill, Surrey, 30, (1976)
5. 三代澤 良明: 표면기술, Vol.43, No.4, 311, (1992)
6. 구 원희 외: '일반화학', 청문각, 서울, 660, (1983)
7. M. Yoneno & M. Nakazawa: Galvatech 89, Tokyo, 82, (1989)
8. 海野: CAMP-ISIJ, Vol.3, 686, (1990)
9. 仲澤, 米野: 鐵と鋼, Vol.77, No.1, 115, (1991)