

크로메이트 처리에 의한 용융아연도금층내 Pb의 용출거동

이 윤 주 · 이 석 규

포항종합제철주식회사 기술연구소 광양연구팀

Dissolution Behavior of Pb in Galvanized Coating Layer by Chromate Treatment

Yun-Ju Rhee, Sug-Kyu Lee

Kwangyang Research Team, Technical Research Laboratories

Pohang Iron and Steel Company, 699 Kumho-Dong,

Kwangyang-city, 544-090, Korea

Zn and Pb were released from the galvanized coating layer by chromate treatment. There have been no attempts showing that the level of Pb present in the chromate solution is much higher than that in the coating layer. The behavior of Pb dissolution in the chromate solution was investigated with use of A.A(Atomic Absorption Spectrometer). The difference of potential between Zn and Pb was measured by potentiostat. The change of surface structure on galvanized steel was also investigated by SEM and EDS. The initial ratio of Pb to Zn of the coated layer was very increased in the chromate solution at the end of treatment. It is suggested that dissolution and accumulation of Pb particles in the chromate solution may be due to electrochemical reaction of Pb with Zn at the interface, which is mediated by the formation of galvanic cell.

1. 서 론

용융아연도금강판은 저렴한 가격과 강판에 대한 우수한 희생방식효과에 의하여 가전제품, 자동차 및 건축용으로 날로 그 수요가 증가하고 있으며 용융아연도금강판의 운송이나 보관중 발생하는 백청을 방지하기 위하여 제품의 약 70% 정도가 크로메이트 처리되고 있다. 크로메이트 피막은 Cr 6가와 3가의 화합물로 구성되어 6가 화합물은 백청의 원인이 되는 산소와 반응하여

산소를 제거함과 동시에 자신은 불용성의 Cr 산화물로 환원되어 소지도금층의 노출부위를 다시 자기수복(Self healing effect)시키고 3가화합물은 도금층과 대기와의 접촉을 차단하는 장벽효과(Barrier effect)로서 아연도금층을 보호한다.⁽¹⁾ 크로메이트 처리시에는 아연과 크로메이트 용액 간의 반응으로 일정량의 Zn이 용출하고 이를 기준으로 용액의 보급과 교체를 하기도 한다. 용액내로 유입되는 Zn은 피막으로 석출되어 크로메이트 피막의 부동태화효과를 떨어뜨리거나⁽²⁾

내혹변성을 저하시키는 것으로 보고되어 있다.³⁾ 한편 도금욕의 유동성 향상, 광택성 향상등을 위하여 첨가되는 Pb의 경우⁴⁾ 도금층 함량에 비하여 상당히 많은 양이 크로메이트 용액내 용출, 축적하는 현상이 관찰되나 크로메이트 용액내 Pb의 과다 용출 원인과 그 영향에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다. 이에 본연구에서는 크로메이트 처리시 Pb의 용출거동에 대하여 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본실험에서 사용한 용융아연도금강판은 POSCO에서 생산한 Regular spangle재로서 도금욕 조성은 Zn-0.18%wtAl-0.06%wtPb이었으며 제품 생산시 사용된 인산 크로메이트계 반응형 용액을 임의 채취하여 Zn과 Pb의 용출량을 원자흡광분석법(Atomic absorption spectrometer, 이하 A.A)을 이용하여 분석하였다. 한편 실험실에서 현장 생산시 사용한 것과 동일한 용액을 CrO₃기준으로 15g/L농도로 제조하여 용액내 Zn과 Pb의 부식전위를 potentiostat(EG&G 273)를 이용하여 측정하였으며 크로메이트 용액에 강판을 시간을 변화시켜 침적시키며 강판 표면의 변화를 SEM과 EDS를 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과

3.1 용융아연도금강판의 표면 관찰

Fig.1는 전형적인 용융아연도금강판의 표면사진으로 결정립계나 결정립내 백색의 구상 Pb들이 존재함을 보여준다. 이와 같이 Pb가 표면에 석출하여 존재하는 것은 Zn도금욕에서 Pb의 용해도가 극히 적어 도금층의 용고가 진행됨에 따라 약 318℃에 이를 때까지 Pb는 고체상태에서 방출되어 Pb-rich액상상태로 결정립계에 존재한다고 추정하고 있으나 아직 확실은 미정립상태이다.

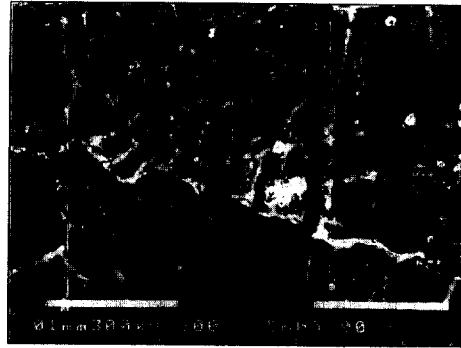


Fig. 1 Typical Surface of Galvanized Steel

Table. 1 Concentration of Zn and Pb in chromate solution

Elements Samples	Zn(ppm)	Pb(ppm)	Pb/Zn(%)	Remarks
1	598	15.4	2.6	
2	1496	26.7	1.7	Pb/Zn ratio in
3	2336	61.9	2.6	coating=0.04/
4	820	17.2	2.1	100=0.04%
5	1563	38.0	2.4	

3.2 크로메이트 용액내 이온 농도

Table1은 실제 용융도금생산시 사용된 크로메이트 용액을 채취하여 A.A로 분석한 크로메이트 용액내의 Zn과 Pb의 농도이다. 이때 처리된 제품은 모두 0.06%wt Pb를 함유한 아연도금욕에서 처리한 것이다. Pb는 Zn과 함께 용출되어 본실험결과에서는 15.4~61.9ppm의 값을 나타내었다. 이를 Zn과의 중량비로 환산하면 약 2%의 값을 보인다. 반면 도금층에서 차지하는 Pb의 양은 Zn에 비하여 0.04%의 값을 보이므로 용액내 비율과 매우 큰 차이를 보인다.

3.3 부식전위측정

상기의 크로메이트 용액(용액온도: 40℃)에서 Pb와 Zn의 부식전위를 측정하였다.(Fig. 2) Pb의 경우 약-311mV, Zn의 경우 약 -797mV의 값으로 Pb가 Zn에 비하여 약 486mV 귀한 값을

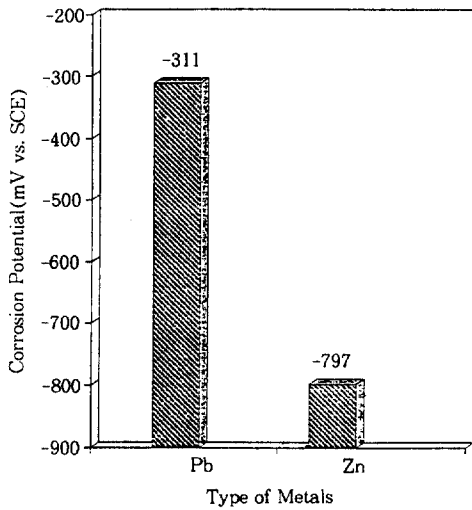


Fig. 2 Corrosion Potential of Pb and Zn in Chromate Solution

나타낸다. 따라서 크로메이트 용액 침적시 미세하게 석출되어 있는 Pb와 소지의 Zn이 이종금속접촉부식(galvanic corrosion)을 일으킬 수 있는 것으로 판단된다.⁵⁾

3.4 주사전자현미경 관찰

주사전자현미경을 이용하여 0.18%wtAl-0.06%wt Pb-Zn의 도금욕에서 제조한 도금강판을 크로메이트 용액에 침적시켜 시간의 변화에 따른 표면의 Pb석출물의 용해 및 이탈과정을 단계적으로 관찰, 분석하였다.

Fig.3(a)는 크로메이트 처리를 실시하지 않은 강판의 표면으로 결정립내 골에 구상의 백색 Pb가 관찰된다. 한편 Fig.3(b)은 구상백색 Pb입자를 배율 4000배에서 EDS분석 결과로 Fig.3(c)와 같이 Pb의 peak가 관찰된다.

Fig.4(a)는 크로메이트 용액에서 10초간 침적후 관찰한 것으로 도금 결정립내 골에 존재하는 백색의 구상 Pb가 크로메이트 처리에 의하여 감소되었고 구상 입자가 이탈한 부분이 검게 보인다. Fig.4(b)는 도금면에서 이탈하려는 Pb의 입자로서 이에 대한 EDS분석을 행하였으며(Fig. 4(c)) Fig. 3(c)와 마찬가지로 Pb의 peak가 관찰되었다.

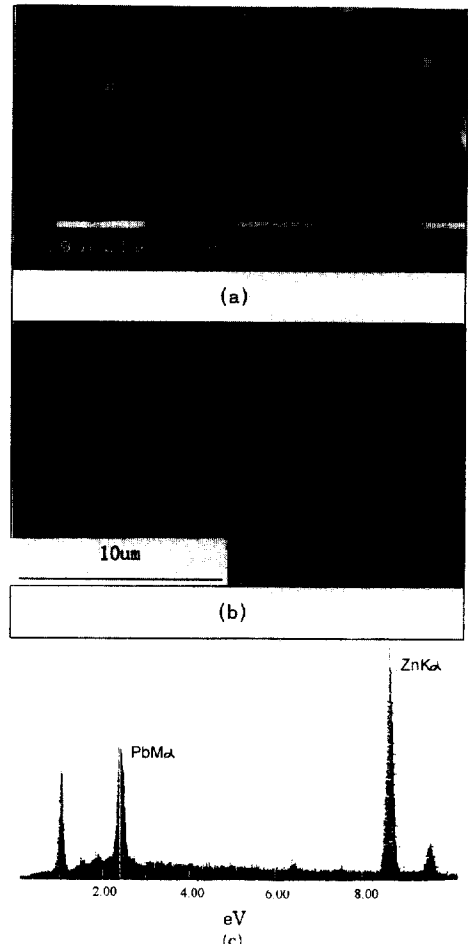


Fig. 3. Distribution of Pb in Galvanized Steel without Chromate Treatment
a) ×2,000 b) ×4,000 c) EDS analysis

Fig. 5(a)는 크로메이트 용액에서 1분간 처리한 것으로 도금 결정립내 골의 구상의 Pb가 전혀 관찰되지 않고 입자가 용출하여 이탈한 부분이 검게 보인다. Pb의 이탈부위를 확대하여 (Fig. 5 (b)) EDS를 분석한 결과(Fig.5(C)) Pb의 peak는 전혀 관찰되지 않아 구상의 Pb입자가 완전히 도금층에서 이탈한 것을 확인하였다.

4. 고 찰

전술한 실험결과를 통하여 크로메이트처리시

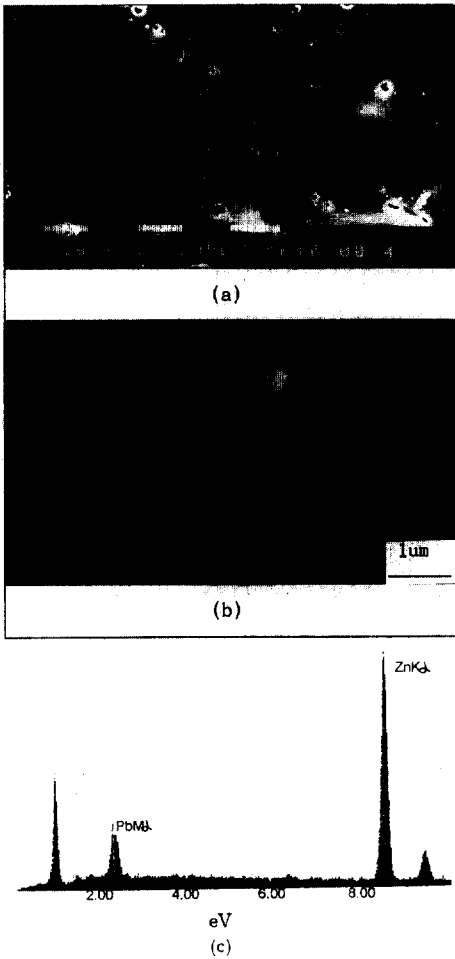


Fig. 4 Distribution of Pb in Galvanized Steel with Chromate Treatment for 10secs
 a) ×2,000 b) ×8,000 c) EDS analysis

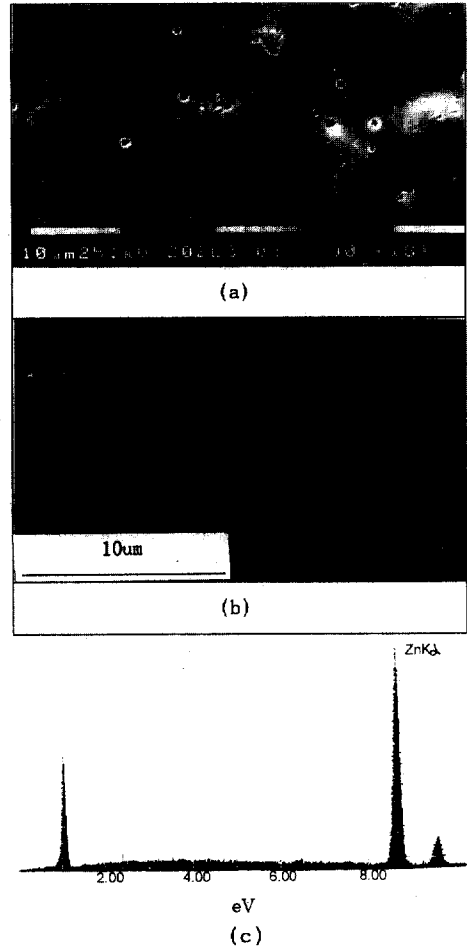


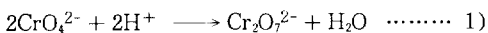
Fig 5. Distribution of Pb in Galvanized Steel with Chromate Treatment for 60secs
 a) ×2,000 b) ×4,000 c) EDS analysis

아연도금층내 Pb의 용출기구를 도식적으로 Fig. 6에 나타내었다.

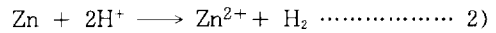
I : 용출도금이 끝난 아연도금피막에는 그림과 같이 구상의 Pb가 석출하여 존재한다.

II : 크로메이트처리 용액중에 아연도금강판이 침적하면 다음과 같은 반응에 의하여 피막이 형성된다.⁶⁾

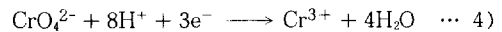
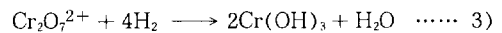
크로메이트용액중 크롬산은 이온화하여 중크롬산으로 존재한다.



이 용액중에 아연도금재를 침적하면 도금층표면이 산에 용해되어 수소가 발생한다.



수소에 의하여 도금층표면부근에서 중크롬산이온, 크롬산이온의 환원반응이 일어난다.



2), 3)의 용해와 환원반응에 의하여 도금층표

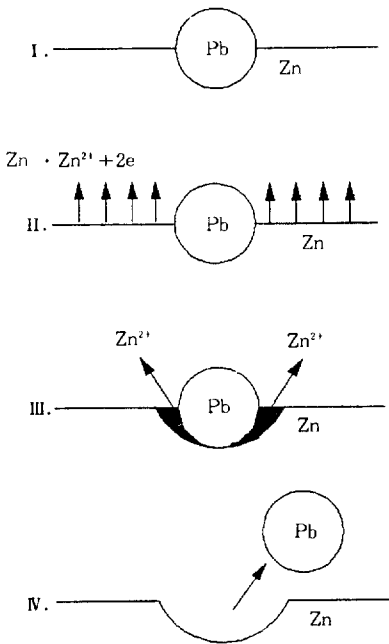
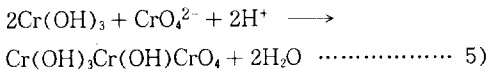


Fig 6. Schematic diagram of Dissolution Behavior of Pb in Galvanized Coating Layer by Chromate Treatment

면부근의 pH가 상승하여 수산 화크롬을 주체로 하는 불용성의 크로메이트피막이 형성된다.



이때 2) 반응과 같이 아연이 용출하여 용액속으로 유입된다.

III: Pb와 접하고 있는 아연의 계면은 galvanic cell을 형성하며 아연은 Pb에 대하여 양극으로 작용하여 galvanic 부식을 일으키며 가속적으로 용출된다.

IV: Pb와 접해있는 아연의 용출에 의하여 Pb는 도금층에서 이탈하고 용액으로 유입되어 용해되어 이온으로 존재하게 된다.

따라서 위에 제시한 4단계에 의해 도금층의 구상 Pb는 크로메이트 용액에서 표면의 화학적 용출보다 우선적으로 Zn과 계면에서의 galvanic cell형성에 의한 반응으로 계면의 Zn가 용해되어

도금층에서 이탈하게 되며 이때 이탈한 입자들이 크로메이트 용액내에서 용해되므로 도금층내 함량보다 높은 비율로 축적되는 것으로 판단된다.

5. 결 론

크로메이트 처리시 용융아연도금강관 도금층내 아연과 Pb의 용출 거동을 분석, 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 크로메이트 처리시 Pb는 아연과 함께 용출되며 그 용출량은 도금층내 Pb/Zn 0.04%에 비하여 약 2%로 매우 높은 용출량을 보였다.

2) SEM 및 EDS관찰결과 구상의 Pb입자가 크로메이트 용액내에서 용출이탈하며 이탈점이 관찰된다.

3) 도금강관 표면에 구상으로 석출된 Pb의 부식전위는 약 -311mV(SCE)로 Zn의 -797mV에 비해 약 500mV이상 귀한 값을 보이며 Zn과 Pb의 계면에서 galvanic cell이 형성된다. 이때 형성된 galvanic cell에서 전기화학적으로 비한 아연계면이 먼저 용해되므로 Pb는 입자로 도금층에서 이탈하여 크로메이트 용액내 용해 축적되는 것으로 판단된다.

6. 참 고 문 헌

- 1) 高崎 晴之 : 實務表面技術, No.10, 17 (1977)
- 2) K. R. Lammers : Galvatech 92, Netherlands, 436 (1992)
- 3) Y. J. Rhee, K. T. Min, D. C. Bae : CAMP-ISIJ, Vol.5, 693 (1992)
- 4) S. W. K. Morgan : Zn and its alloys and compounds, John Wiley & Sons, 1st ed., UK (1985)
- 5) G. Wranglen; An introduction to corrosion and protection of metals, Chapman & Hall, New york, 84 (1985)
- 6) 桐原 茂喜, 上垣 忠義 : R&D 神戸製鋼技報, Vol.30, NO.1 68(1980)