

최근 용융아연도금강판의 크로메이트 처리 기술 개발 동향

이 윤 주 · 이 석 규 · 최 영 민

포항종합제철주식회사 기술연구소 광양압연연구팀

Chromate Treatment on Hot Dip Galvanized Steel

Yun-Ju Rhee, Sug-Kyu Lee, Young-Min Choi

Kwangyang Rolling Products Research Team, Technical Research Laboratories

Pohang Iron and Steel Company, 699 Kumho-Dong,

Kwangyang-Shi, Korea, 544-090

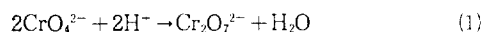
1. 서 론

용융도금의 역사를 살펴보면 1742년 P. J. Melouin(佛)에 의해 처음 발표되었고 그 이후 현대적인 용융도금은 1931년 폴란드의 Sendzimir가 제안, 1938년 미국 Armco에서 연속 도금이 실용된 이후 비약적인 발전을 이루어 현재는 표면처리 강판의 대명사가 되어 있다.^{1),2),3)} 아연도금강판의 철에 대한 내식성은 아연이 부식 환경중에서 표면에 내식성이 우수한 피막을 형성하여 내부를 보호하고 또 철에 대한 희생방식 효과로 철을 보호한다는 것이다.⁴⁾ 한편 아연은 보호피막으로 우수한 내식성을 보이나 대기환경에서 운송이나 저장중 백청이라는 아연부식(white rust)이 발생하는 문제점이 있다. 이를 방지하기 위하여 1924년 미국에서 개발한 크롬산을 주체로 하는 크로메이트 처리를 아연도금강판에 실시하고 있다.⁵⁾ 크로메이트는 이미 중국에서는 진시황제 시대에 철검에 적용되고 있었다는 설이 있을 정도로 그 효과가 옛부터 인정되어 왔다.³⁾ 용융 도금 생산 초기에 운송중의

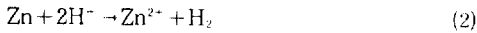
백청발생 방지를 위한 일시방청용 개념의 크로메이트는 1975년 도포형 크로메이트가 개발된 이후 비약적인 발전을 이루었으며⁶⁾ POSCO에서는 일시방청용 일반크로메이트에서 1990년 후크로메이트 처리재 개발, 1992년 고내혹변성 용액 개발, 1994년 고내식 크로메이트 용액 개발 등 많은 발전을 이루었다.^{7),8),9)} 이에 본고에서는 일반적인 용융아연도금강판용, 특히 Regular spangle재(SR), Minimized spangle재(SM)를 중심으로 크로메이트 용액과 그 처리방법의 최근 개발 동향을 소개하고 그 특성 등을 기술하고자 한다.

2. 크로메이트 피막의 형성기구

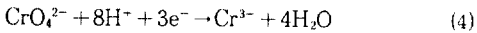
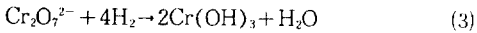
크로메이트처리 용액중에 아연도금강판이 침적되면 다음과 같은 반응에 의하여 피막이 형성된다.¹⁰⁾ 크로메이트 용액중 크롬산은 이온화하여 중크롬산으로 존재한다.



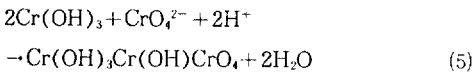
용액중에 아연도금재를 침적하면 도금층 표면이 산에 용해되어 수소가 발생한다.



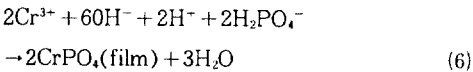
수소에 의하여 도금층표면부근에서 중크롬산이온, 크롬산이온의 환원반응이 일어난다.



2), 3)의 용해와 환원반응에 의하여 도금층표면부근의 pH가 상승하여 수산화크롬을 주체로 하는 불용성의 크로메이트 피막이 형성된다.



한편 인산이 첨가된 Chromic phosphate계에서의 반응은 다음과 같다.



상기의 반응으로 크롬 6가와 크롬 3가의 화합물로 이어지는 피막이 형성되며 피막내의 화합물의 구성비는 용액내의 크롬 6가와 크롬 3가이온의 구성비와 비례한다.¹¹⁾

3. 크로메이트 피막의 방식기구

CrO_4^{2-} 또는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 와 같은 oxidizing ion들은 Cr 6가로 환원되며 아연도금강판표면은 부동태화되어 방식에 유효하게 된다. 아연의 E-pH diagram은 Fig. 1과 같으나 강한 산화제인 크로메이트가 반응함에 따라 CrO_3 또는 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 의 영역이 원래 아연의 부식지역을 부동태화영역으로 치환하므로써 양극방식효과가 생긴다.¹²⁾(Fig. 2)

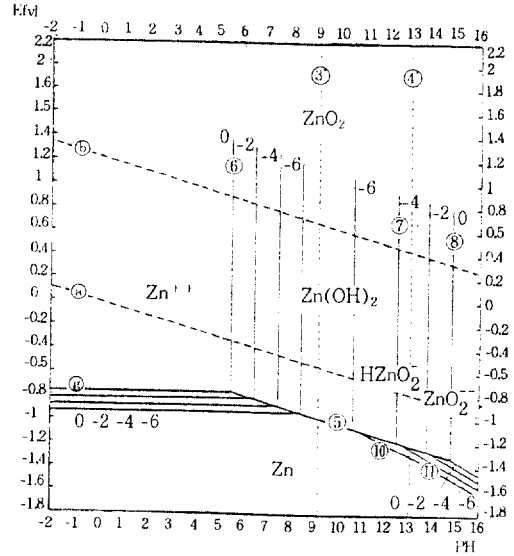


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system Zinc-water at 25°C.

H₂O ---
 Cr ●---(-2) ---△---(-6)
 Zn ———

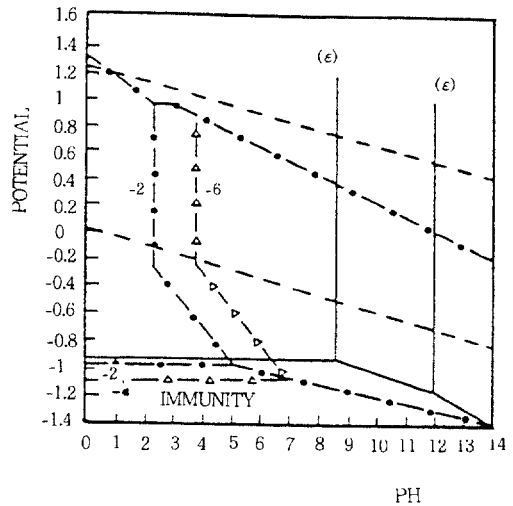


Fig. 2. Combined Potential-pH diagram for the system Zinc and Chromium.

따라서 사용환경 또는 흠의 정도에 따라 다르지만 이 부분에 아연의 녹이 생기는 일은 거의 없다. 이것은 피막중에 함유된 가용성의 6가 크롬이 外氣에 노출시 자신이 크롬 3가화합물로

환원되며 노출부위를 자체 부동태시키기 때문이다. 이를 보통 자기수복효과(self-healing effect)라고 하며 Suda¹³⁾ 등은 SVET(Scanning Vibration Electrode Technique)을 이용하여 크롬피막의 수복거동을 보고한 바 있다. 반면 난용성인 크롬 3가화합물은 소재 도금층과 대기와의 접촉을 차단함으로써 부식에 대한 장벽으로 작용하는데 이를 보통 장벽효과(Barrier effect)라고 하며 크로메이트 피막의 내식성은 상기 두 화합물의 상호 작용에 기인하는 것이다. 한편 염수분무시험시의 크로메이트 피막의 부식거동을 살펴보면 Fig. 3과 같다.¹⁴⁾ 아연도금층위에는 가용성 6가 크롬과 난용성 3가 크롬이 복합적으로 조막되어 있다.(Fig. 3(a)) 염수분무시험환경에서 가

용성 피막이 용출되면 피막은 주로 난용성의 3가 크롬 피막이 된다.(Fig. 3(b)) 피막의 불완전한 부분, 즉 주로 6가 크롬이 용출된 부분에서 백청이 개시하게 된다.(Fig. 3(c)) 백청이 성장하면서 아연도금강판의 발청면적은 점점 증가하게 된다.(Fig. 3(d))

한편 크로메이트 피막의 분극거동에 대해서도 많은 보고가 있었다.^{11),15),16)}

武津¹¹⁾ 등은 5%NaCl용액에서의 분극실험을 통하여 크롬부착량이 증가함에 따라 한계전류밀도(i_L)가 감소하나 부착량 40mg/m² 이상에서는 변화가 없음을 보고하였다. 이는 아연도금강판의 음극반응인 산소의 환원반응 ($1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$)을 억제하기 때문이며 부착량 40mg/

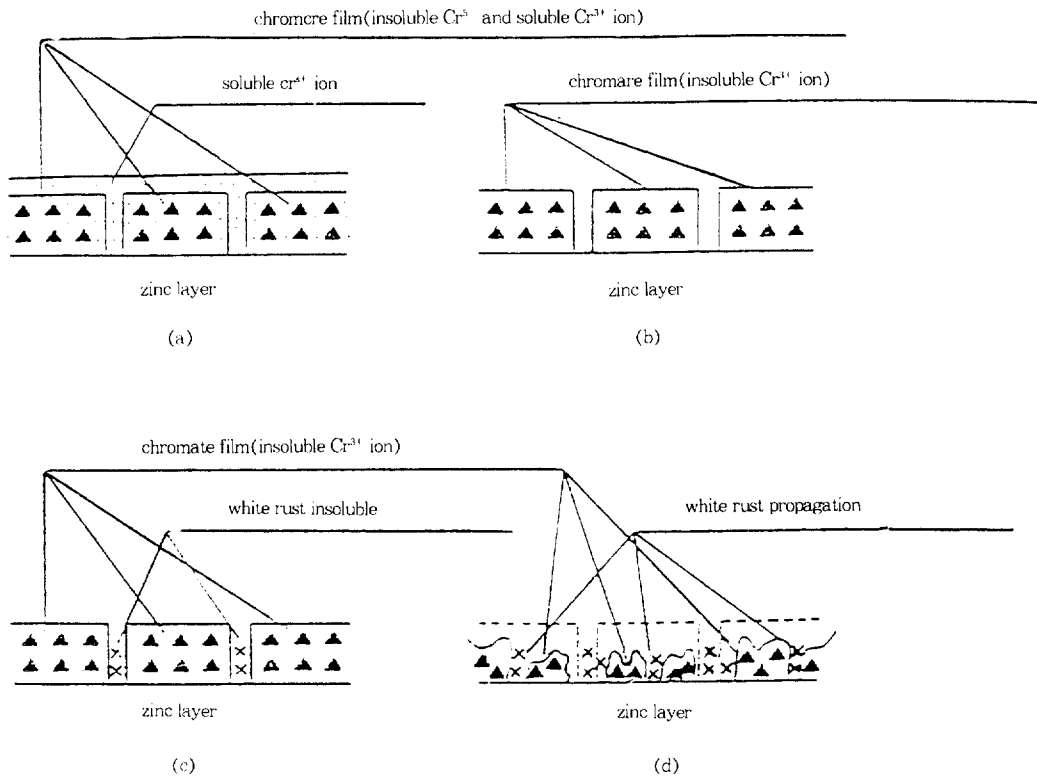


Fig. 3. Schematic representation of kinetics of white rust formation during salt spray test : a) initial stage of chromate film on the galvanized steel, b) after leaching of Cr⁶⁺ ion from the chromate film, c) initial formation of white rust at discontinuities of the film, d) white rust propagation due to the film destruction by Cl⁻ ion.

m² 이상에서는 표면이 완전히 Cr으로 피복되어 음극전류가 일정하게 되기 때문이다. 양극반응의 경우에도 아연의 용해반응을 약간 억제하는 것으로 알려져 있다. 이윤주¹⁵⁾ 등은 크로메이트 용액에 실리카 졸첨가에 따른 피막의 분극거동에 대해서 연구하여 보고하였다.(Fig. 4)

4. 크로메이트 용액의 종류와 구성

4.1 크로메이트 용액의 종류

현재 일반적으로 용융아연도금강판에 사용되고 있는 상용 크로메이트 용액의 일반적인 조성을 Table 1에 나타내었다.¹⁷⁾ 일반적인 크로메이트 용액은 무수크롬산(CrO₃) 등 Cr⁶⁺를 제공할 수 있는 크롬화합물을 주체로 하고 여기에 반응을 촉진시키는 酸, 즉 Etchant 등과 그외 내식성 향상을 위한 첨가제로 구성되어 있다. 그러나 Table 1과 같이 상용의 일반 크로메이트는 주로 크롬 6가로 구성되어 있으므로 피막부착량 증가시 강판 표면에 크롬 6가의 착색에 인하여 강판 표면에 황색의 얼룩무늬가 남는 황변(Yellow stain)이라는 결함이 발생하기 쉽고 통상의 습도에서 흡습성이 높아 피막이 아연으로부터 박리하기 쉬우며 처리 강판의 코일이 전단 Line을 통관할 때 설비와 접촉하는 부분에서 크로메이트 박리로 아연도금강판의 외관과 방청성이 열화하는 단점이 있다. 한편 용액내 크롬 3가를 증가시키면 상기의 표면결합 등은 방지할 수 있으나 용액내 반응성이 저하하며 이에 따라 불균일피막의 형성이 쉬우며 이를 방지하기 위하여 용액내 인산과 초산을 첨가하면 흑변발생의 위험이 있다. Table 1은 원액의 조성이며 실제 작업시에는 Cr기준(total Cr)으로 보통 5~20g/l 가 되도록 물과 혼합하여 사용한다. 다음은 Table 1의 용액의 특성 및 문제점을 살펴보기로 한다.

A : 용액내 환원 크롬(크롬 3가)의 비율이 45% 이상으로 청록색을 띄므로 황변의 위험이 적

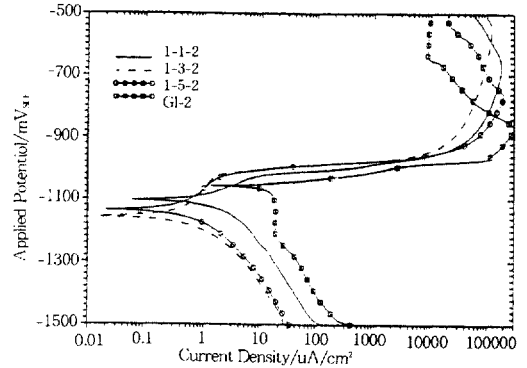


Fig. 4. Polarization curves of chromated specimens by variation of colloidal silica in solution at H₃PO₄=30ml/l, GI: no chromate I1: SiO₂ 10g/l, I3: SiO₂ 30g/l, I5: SiO₂, 50g/l.

Table 1. The compositions of chromate solutions commercially used(g/L)

구분	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Si	Zr	F	Cl	P	NO ₃
A	95.1	77.1	0.1	Tr.	Tr.	-	121	-
B	70.0	Tr.	Tr.	15	-	-	Tr.	-
C	91.2	Tr.	3.3	2.7	-	-	-	-
D	158.4	42.5	1.9	8.6	8.5	2.5	8.5	-
E	203.4	-	5.9	Tr.	20.2	-	-	3.5
F	136.9	-	-	-	4.2	-	-	-
G	CrO ₃ 15g/L.+SiO ₂ 45g/L.							

어 20mg/m² 이상의 부착량이 필요한 厚크로메이트(heavy chromate)처리가 가능하나 용융아연도금강판 표면이 검게 변색되는 흑변(black patina)현상 발생 사례가 자주 보고되고 있다.

B : 널리 쓰이고 있는 용액의 하나로 우수한 내식성을 보이며 흑변 발생 사례가 없으나 분말 형태로 작업성에 문제가 있다.

C : 용액성분에 특징이 없으며 내식성에 문제가 있다.

D : A와 B의 중간 형태이나 보관시 일부 성분이 침전하는 등 용액안정성에 문제가 있고 건조시 황변과 같은 표면 얼룩이 발생하는 문제가 있다.

E : 용액성분에 특징이 없으며 내식성에 문제가 있다.

F : 현재 세계적으로 사용되고 있는 대표적인

일반 크로메이트 용액의 하나로 Galvalume용으로 채택한 도금공장이 많다.

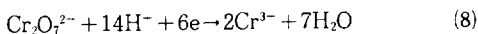
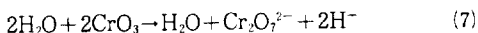
G : 일본제철소를 중심으로 사용되고 있는 일반적인 크로메이트 용액

4.2 크로메이트 용액내의 각 성분의 역할

4.2.1 크롬

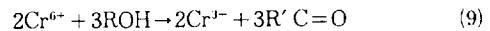
Cr⁶⁺는 크로메이트 용액의 가장 기본적인 성분이며 주로 CrO₃ 또는 K₂Cr₂O₇ 등을 통하여 공급된다. 크롬산을 물에 용해하면 크롬 특유의 색에 의하여 주홍색의 액체가 된다. 이때 Cr³⁺가 혼합되면 용액의 색이 변하며 그 농도가 증가함에 따라 진홍색, 갈색, 초록색으로 변화하게 된다. 보통 크로메이트 용액내 Cr³⁺/total Cr(Cr⁶⁺+Cr³⁺)을 환원비라고 하며 Table. 1에서 B, C, E, F, G는 환원비 0%의 용액이다.

최근에는 크로메이트 처리시 피막의 황색화를 억제하기 위해서는 크롬 용액의 환원비를 향상시키는 것이 필요하여 현재 시판되고 있는 크로메이트 용액중(Table 1의 A, D)에는 적정량의 환원비를 갖고 있는 것이 있다. 크롬 용액중에 크롬 3가의 도입은 Cr₂O₃가 물에 난용성이며 기타 크롬 3가염은 질산근이나 황산근을 포함하고 있으므로 실제 사용이 곤란하다. 따라서 크롬 용액내 크롬 3가의 도입은 수용액중에서 중크롬산이온을 유기물 등의 환원제를 이용하여 Cr³⁺이온으로 환원시키는 방법이 주로 사용되고 있다. 이때의 반응은 다음과 같다.

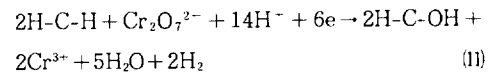
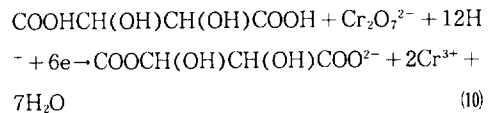


즉, 무수크롬산은 수용성으로 물에 용해되어 식(7)과 같이 Cr⁶⁺이온상태로 존재하고, 환원제 중의 수소이온과 반응하여 식(8)과 같이 Cr³⁺이

온으로 환원된다. 한편 알코올을 환원제로 사용했을 경우, 반응은 식(9)와 같이 크롬 6가 이온은 3가이온으로 환원되며 알코올은 아세트알데히드로 산화하게 된다.¹⁸⁾ 吉川¹⁹⁾, 20) 등은 ESCA를 이용하여 위 반응에서 생성되는 R'C=O가 크로메이트 처리시 피막내에 존재하는 것을 보고하였다.



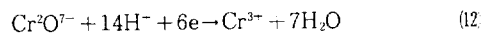
또한 Tartaric Acid 및 Formaldehyde를 환원제로 사용하였을 경우는 각각 식(10), (11)과 같은 반응으로 환원될 것으로 추정된다.



한편 환원제의 종류에 따라 크로메이트 처리시 생성되는 피막의 물성은 큰 영향이 없으므로 알려져 있으나, 실제 용액 제조시에는 상기 반응들이 심한 발열 반응을 보이므로서 반응제어가 곤란하게 되어 용액 제조의 율속단계가 되고 용액의 원가에도 큰 영향을 미치게 되므로 적절한 환원제의 선택이 용액 제조시 가장 중요한 문제중의 하나이다.

현재 사용되고 있는 Cr용액은 주로 도포형이지만 피막 형성 반응은 기존의 반응형과 동일하므로 용액자체의 반응성은 용액 제조에 매우 중요하다.

피막 형성시 Etching 반응은 다음과 같다.



환원제 첨가시 (12) 반응에서 수소가 소비되어 반응성이 저하한다. 이 관계를 Fig. 5에 도시하였다. 환원제 첨가에 의하여 반응의 척도인 유리산도(F. A)는 급격히 감소하며 Reductant Ratio 0.2이상, 환원비로 0.5이상에서는 거의 변화가 없게 되었다. 따라서 용액 제조시 환원비를 증가시키면 이에 대한 반응성 보상으로 Etchant의 첨가가 필요하다.¹⁸⁾

크롬산 농도와 환원비 변화에 따른 처리재의 특성을 조사하기 위하여 크롬산 용액 농도를 15, 30, 50g/ℓ 로, 또 환원비를 0, 20, 40%로 변화시켜 실험한 결과가 Fig. 6으로 Cr부착량은 용액중 크롬산농도에 거의 직선적으로 비례하여 증가하며 동일 크롬농도에서는 환원비가 작을수록 부착량이 많아지는 경향을 보였다.

4.2.2 Etchant

크로메이트 용액중에 鑛酸 등의 Etchant를 첨가하는 것은 피막 형성 반응의 율속단계인 아연의 용해($Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$) 반응속도를 촉진시키기 위한 것이다.¹⁵⁾

Biestek⁵ 등은 실험을 통해 황산의 경우 피막 부착량을 향상시키나 고농도에서는 역으로 피막을 용해한다고 보고하였다. 질산의 경우 박찬섭 등²¹⁾은 아연 표면활성화 효과가 없다고 보고하였다. 한편 인산의 경우 이윤주⁹⁾, 桐原¹⁰⁾ 등의 많은 연구가 있었으며 현재 사용되는 용액중에는 인산이 첨가된 것이 많다. 이는 황산이나 염산과 같은 강산은 아연을 심하게 부식시키므로 반응의 속도는 증가하나 상대적으로 크로메이트 부착량의 제어가 어려워 전체적으로 어둡고 황색을 띄는 표면외관이 얻어지기 때문이다.

한편, 인산의 경우 첨가량 증가에 따라 표면의 P부착량이 직선적으로 증가하므로(Fig. 7) 용액내 첨가된 인산은 피막을 형성함을 알 수 있다.¹⁸⁾ 또한 보고²²⁾에 의하면 P는 주로 극표층에서 높은 강도를 보이므로서 표층에 존재함을 알 수 있다.

인산첨가시 주의해야 할 것은 Table 1의 A용

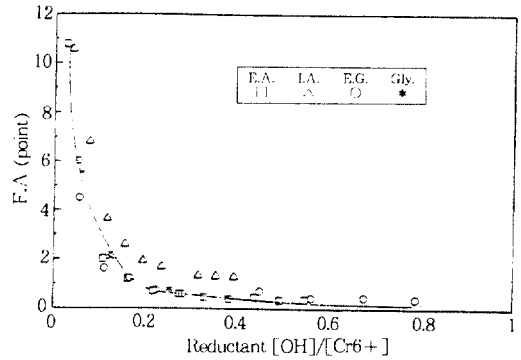


Fig. 5. Change of the free acid with reductant ratio $[OH^-]/[Cr^{6+}]$

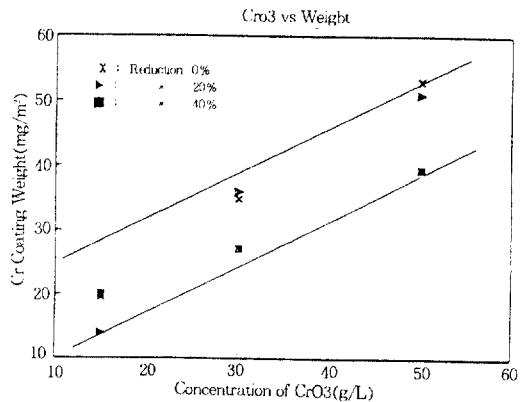


Fig. 6. Relation between the concentration of CrO_3 and Cr coating weight.

액처럼 인산에 의하여 강판 표면이 검게 변하는 흑변현상이 촉진된다는 것이다.²³⁾ 따라서 용액내 인산 첨가시에는 많은 주의가 필요하며 흑변에 대해서는 후에 상세히 보고하고자 한다. 불소도 etchant로 사용되며 취급이 위험하므로 HF 형태보다는 H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 등 SiF_6^{2-} 의 형태로 주로 첨가된다.

4.2.3 Colloidal silica

표면처리 초기에는 Colloidal silica 대신 값이 싼 물유리 등이 사용되었으나 물유리에 첨가되어 있는 Na이온이 피막에 잔류하여 시간이 지남에 따라 피막의 내식성과 도막밀착성을 저하시키는 것이 밝혀져 최근에는 물유리를 사용하

는 예가 거의 없다.²⁴⁾

도포형 용액의 내식성 향상에 가장 널리 쓰이는 Colloidal silica를 Cr 3가비 0.35의 용액에 SiO₂/CrO₃ 중량비를 0.1~2까지 변화시켜 Cr 3가비의 변화를 조사하여 Fig. 8에 도시하였다. 실험 결과 Cr 3가비에는 변화가 없었다. 한편 동일한 조건의 용액을 이용하여 용액의 F. A를 측정된 결과를 Fig. 9에 도시하였다. Colloidal silica는 용액의 타물성에 영향없이 혼합되어 내식성에 영향을 미친다.

한편 仲澤²⁵⁾ 등에 의하면 Colloidal silica의 첨가량과 Cr부착량은 상관관계가 없으며 Silica는 타성분의 영향없이 첨가량에 비례하여 피막내 Si부착량은 증가한다고 보고하였다. 따라서 Colloidal silica첨가에 의한 내식성 향상은 용액의 반응성 향상효과가 아닌 Silica 피막자체의 효과에 기인하는 것으로 판단되어 상기 용액을 SM제에 도포하여 물성을 평가하였다. Fig. 10은 Colloidal silica첨가, Cr부착량과 표면외관의 관계이다. Cr부착량은 본 실험 조건에서 30~40mg/m²의 분포로 후크롬부착량 확보가 가능하였으나 전체적으로 b*값 5이상으로 황색의 외관을 나타내었다. 한편 크롬부착량과 b*간에는 거의 비례적인 관계를 보였으며 Silica가 피막의 구성물질로만 작용하고 도금층과의 반응은 하지 않기 때문이다. 내식성의 경우 Colloidal silica에 의하여 내식성은 상당히 개선되었다.(Fig. 11) 본 실험에서는 염수분무시험시 백청이 발생하기 전에 표면이 부분적으로 암화색으로 변한 후 상당시간이 흐른 후 백청으로 진전하는데 이는 仲澤²⁵⁾와 海野²⁶⁾의 결과와 동일한 양상으로 Colloidal silica에 의하여 부식 초기에 ZnCl₂·4Zn(OH)₂가 형성되며 ZnO의 형성이 억제되기 때문이다. 한편 외관 등의 여러가지 특성 등을 고려하면 본 실험의 크롬산 농도에서는 Colloidal silica첨가의 표면외관의 황색화를 감소시킬 수 있는 첨가제를 동시에 첨가하는 것이 필요하다.

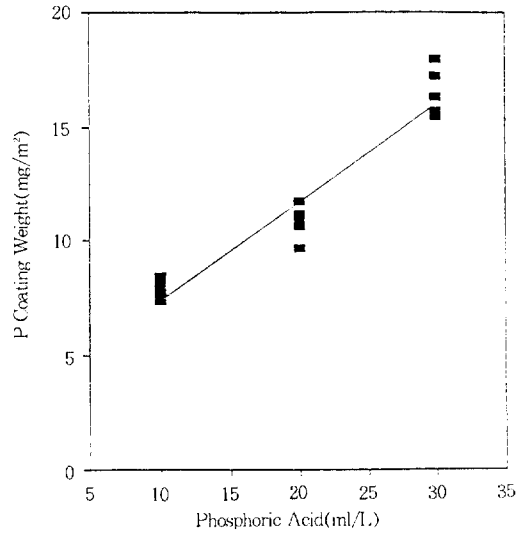


Fig. 7. Change of P coating weight with addition of H₃PO₄ in solution.

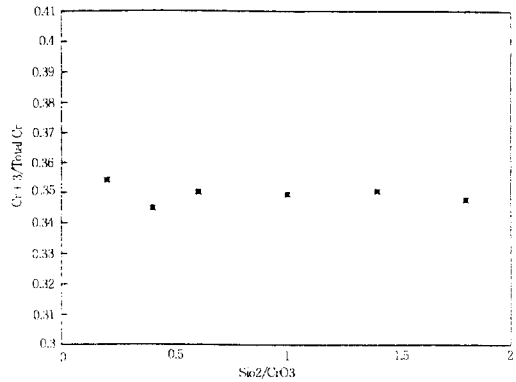


Fig. 8. Effect of colloidal silica on Cr³⁺/total Cr ratio in chromate solution.

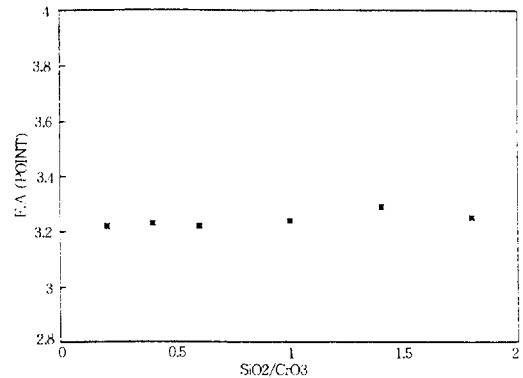


Fig. 9. Effect of colloidal silica on free acid ratio in chromate solution.

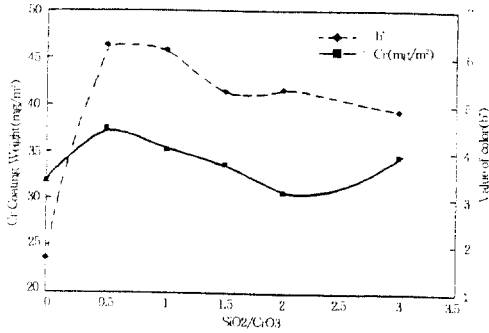


Fig. 10. Changes of color and Cr coating weight with addition of colloidal silica.

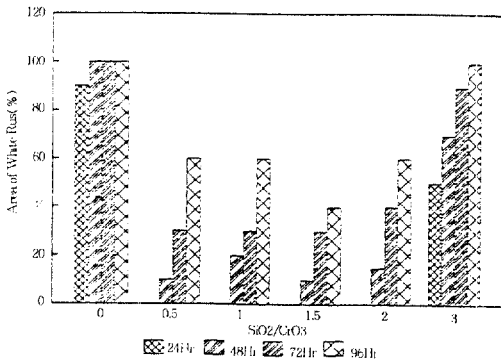


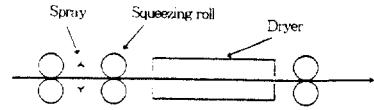
Fig. 11. Effect of colloidal silica on corrosion resistance of chromated specimens.

5. 처리 방법

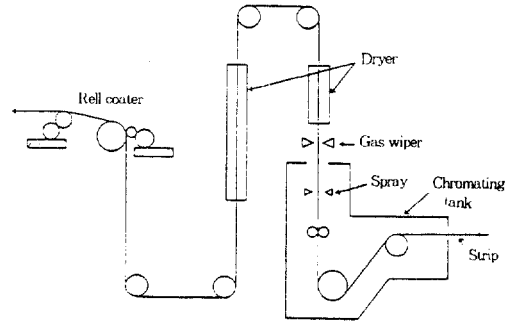
용융아연도금강판의 처리는 강판에 용액을 spray나 침적방법에 의하여 공급하고 부착량을 제어한 후 건조로에서 수분을 제거하는 방법이 일반적이다. 용액공급방법은 spray방법이 가장 많으며 실제로 처리시간은 통관속도에 따라 다르나 보통 1~5초내외이다.

전기아연도금강판의 크로메이트 처리와 가장 큰 차이점은 건조전 수세를 실시하지 않는다는 것이다.

Fig. 12(a)는 일반적인 수평형(Horizontal)의 spray후 roll squeezing(Horizontal)방식의 모식도



(a)

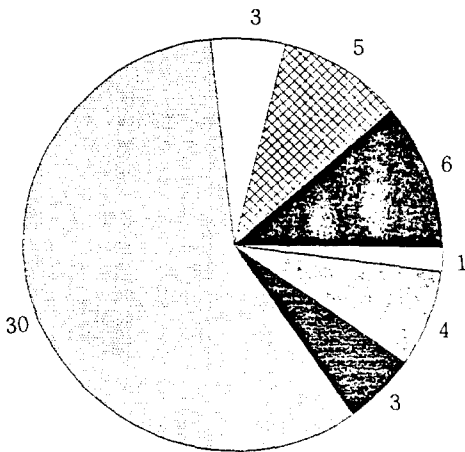


(b)

Fig. 12. Schematic representation of Type of chromate treatment : a) Spray(Horizontal)-Roll Squeezing(Horizontal), b) Gas Wiper and Roll Coater in No. 3 Wakayama Continuous Galvanizing Line of Sumitomo Metal Industries.

이다. 현재 국내의 처리방식은 대부분 이 방식을 취하고 있다. 한편 Fig. 12(b)는 일본 住友金屬의 和歌山 #3 용융도금공장의 lay out²⁷⁾으로서 수직형(Vertical)의 spray후 gas wiping(Horizontal)방식의 크로메이트 처리와 roll coater처리를 수용할 수 있게 설계되어 있다. gas wiping의 방식은 roll squeezing시 발생하는 roll 불량에 의한 표면불량발생이 없고 roll 교체가 필요없다는 장점이 있어 일본의 일부 제철소에서 사용중이나 국내에는 이 방법을 택한 곳은 아직 없다.²⁸⁾ Fig. 13은 일본 용융도금공장에서 사용중인 크로메이트 처리 방식 종류를 나타낸 것이다.

총 52개 공장중 수평형(Horizontal)의 spray후 roll squeezing(Vertical)방식이 30개로 58%를 차지하고 있으며 roll squeezing방식으로만 구분한다면 총 81%의 공장이 이 방법을 택하고 있다. Gas wiping은 6개로 약 11%를 차지하고 있으며



- A ▨ B □ C □ D ■ E □ F □ G
- A : Spray-Gas Wiping
- B : Spray(V)-Roll Squeezing(V)
- C : Spray(H)-Roll Squeezing(V)
- D : Spray(H)-Roll Squeezing(H)
- E : Dip(H)-Roll Squeezing(V)
- F : Roll Coater
- G : Non-Chromate Treatment

Fig. 13. Types of chromate treatment in Japan.

최근 건설된 공장에서 채용된 실적이 높다. 한편 roll coater 방식은 3곳에서 채용하고 있으나 일반적인 크로메이트 처리용이라기 보다는 수지와 같은 특수피막처리용으로 보는 것이 타당하다. 한편 국내의 경우 POSCO의 광양제철소 #1 용융도금공장이 92년 spray-roll squeezing 처리 방식을 H-H에서 V-V형태로 개조하였으며 이후 표면품질, 특히 전후면 부착량 편차와 강관 오염에 큰 효과가 있는 것으로 알려져 있으며³⁰⁾ 최근에 신설중인 공장들이 모두 이 방식을 채택하여 건설중이다.

6. 용액의 관리방법

크로메이트 용액의 육관리로는 일반적으로 전도도에 의한 방법이 제안되어 있으나 전도도 측정법은 모든 이온성분의 기여로 나타나므로 특

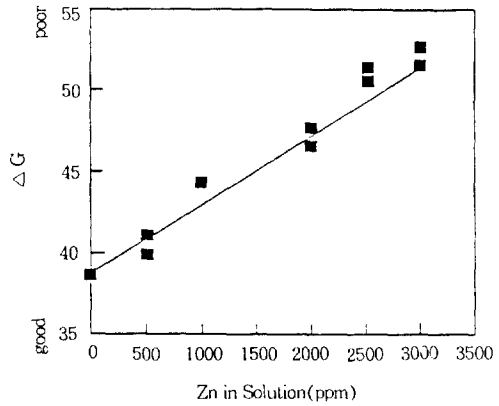


Fig. 14. Relation between the resistance of black patina of sheet and Zinc concentration in chromate solution.

정화학종의 농도를 측정할 수 없고 온도에 의하여 영향을 받아 이에 대한 보정도 필요하므로 실제로 적용되기 힘들다.³¹⁾ 또한 용융아연도금강관에 적용되는 크로메이트 용액은 전기도금에서 사용되는 반응형과 달리 황산이나 질산같은 강산을 사용하지 않으므로 용액의 경시변화도 심하지 않다. 따라서 현재 사용되고 있는 방법은 크로메이트 용액내의 Zn의 농도를 측정하는 것이다. 용액내 아연은 크로메이트 반응시 양극 반응, 즉 아연의 용출에 기인하는 것으로 용액의 노화를 나타낸다. 용액내 아연이 축적되면 아연이 피막에 산화물형태로 존재하게 되며 피막의 내식성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.³²⁾ 용액내 아연이 증가하면 용액내 Cr⁶⁺의 환원으로 Cr³⁺가 증가하고 이에 따라 피막내 자기수복효과를 보이는 Cr 6가화합물의 비율이 감소하여 내혹변성이 저하한다는 보고도 있다.³³⁾(Fig. 14)

따라서 실제 작업시 용액의 종류에 따라 차이가 있으나 용액내 Zn농도를 일정량 이하로 관리하여 일반적으로 1,500~3,000ppm 이하에서 작업을 하고 그 이상에서는 용액을 교체하고 있다.

7. 크로메이트 강관의 종류

크로메이트 강관의 종류는 크게 그 부착량과 내식성 보증한도로 구별된다. 보통 Cr부착량 10~15mg/cm², 내식성은 염수분무시험 24시간에 발청면적이 10% 이하인 제품을 일반 크로메이트(Light chromate, CI.)라고 하며 부착량 20mg/m² 이상, 내식성은 염수분무시험 48시간에 발청면적이 10% 이하인 제품을 후크로메이트(Heavy chromate, CH)라 한다.

특히 후크로메이트 강관의 경우 부착량이 많아 표면에 황변이나 크롬얼룩이 발생할 위험이 높으므로 이를 방지하기 위하여 용액내 Cr³⁺ 비율이 높은 제품을 사용하고 roll squeezing시에도 많은 주의가 필요하다.³⁴⁾

8. 결 언

용융아연도금강관의 사용량 증가에 따라 국내에도 신설공장의 건설이 활발하며 추후에도 크로메이트 처리강관의 생산량 증가가 예상된다. 기존의 크로메이트 처리는 수요까지의 일시방청용이었으나 옥외 자판기 등 내식성이 요구되는 강관수용의 증가와 수요가의 내식성 증가 요구에 부합하기 위하여 보다 내식성이 우수하고 기능을 부여하는 강관의 개발을 위한 연구가 진행되고 있다.

또한 최근에는 주로 해외에 의존하던 크로메이트 용액의 국산화도 일부 진행되고 있으며 처리설비에 대한 독자적인 개선활동도 활발하므로 이러한 연구를 통하여 표면처리강관의 전체적인 기술발전이 기대되고 있다.

참 고 문 헌

1. M. Ohbu, K. Asakawa, K. Tano : Testu to Hagane, 60 (1974) 705.

2. H. Yoshimoto : Testu to Hagane, 64 (1978) 1457.
3. 久松敬弘 : 金屬表面技術, 34 (1983) 354.
4. 浜田秀樹, 出口武典 : Bosei Kanri, No. 12 (1994) 453.
5. T. Biestek, J. Weber : Electrolytic and chemical conversion coatings, REDHILL, (1976)
6. 三代澤良明 : 表面技術, 43 (1992) 311.
7. 이옥산 : 철강21세기 운동 Workshop 제29회 발표요지집, 한국철강협회, (1994), 149.
8. 이윤주 : 철강21세기 운동 Workshop 제29회 발표요지집, 한국철강협회, (1994), 159.
9. 이윤주 : 건재용 철강재 및 도료, 도장 Workshop proceedings, 산업과학기술연구소, (1994), 229.
10. 桐原茂喜, 上垣忠義 : R&D 神戸製鋼技報, 30 (1980) 68.
11. 武津博文, 鈴木勝, 中川善隆, 出口武典 : 日新製鋼技報, No. 58, (1988) 74.
12. J. Hazan, C. Doddet, M. Keddarn : Corrosion Science, 31 (1990) 313.
13. A. Suda, T. Shinohara, S. Tsujikawa, T. Ogino, S. Tanaka : Zairyo-to-Kankyo, 41 (1992) 244.
14. 변수일 : 한국부식학회지, 10 (1981) 15.
15. 이윤주, 민광태, 이석규, 최영민 : 한국부식학회지, 23 (1994) 131.
16. 内田和子, 出口武典 : 鐵と鋼 S, (1986) 459.
17. 이윤주 : 철강21세기 운동 Workshop 제21회 발표요지집, 한국철강협회, (1993), 91.
18. 이윤주 : POSCO 연구과제(3111A), (1993) 41.
19. 吉川幸宏, 鹽田俊明 : CAMP-ISIJ, 2 (1993) 450.
20. 吉川幸宏, 鹽田俊明 : CAMP-ISIJ, 5 (1993) 1690.
21. 박찬섭, 이승원 : POSCO 연구기보, 4 (1990)

- 107.
22. 이윤주, 이석규 : 한국부식학회지, 24 (1995) 107.
23. 이규현, 이윤주, 민광태 : 한국부식학회 창립 20주년기념 연구논문집 (1991) 183.
24. 岡田秀彌, 田村秀夫 : 日本 特許公報 昭42-14050
25. 仲澤 眞人, 米野 實 : 鐵と鋼, 77 (1991) 115.
26. 海野 茂 : CAMP-ISIJ, 2 (1989) 686.
27. 片山誠一, 後藤久夫, 東城吉清, 森野久和, 紅粉壽雄 : 住友金屬技報, 41 (1989) 247.
28. 田泥泰久, 小川正浩, 原富啓 : 鐵と鋼 S, (1981) 991.
29. 田泥泰久, 山下正明, 安谷屋武志 : 鐵と鋼 S, (1984) 330.
30. 손용구, 이종원 : POSCO 기술부회 논문집, 5 (1993) 862.
31. 김진두, 김정수, 김익범 : 건재용 철강재 및 도료, 도장 Workshop proceedings, 산업과학 기술연구소, (1994), 194.
32. K. R. Lammers : Galvatech 92, Holland, (1992) 436.
33. Y. J. Rhee, K. T. Min, D. C. Bae : CAMP-ISIJ, 2 (1992) 451.
34. 최광섭, 정재륜 : POSCO 기술부회 논문집, 6 (1994) 25tion.