

## 전해크로메이트 피막특성에 미치는 전해액 조성의 영향

윤 정 모 · 채 경 수 · 김 영 근\*

전북대학교 공과대학 금속공학과, \*POSCO 기술연구소 광양압연연구팀

### Effect of Bath Composition on the Characteristics of Electrolytic Chromate Film

Jeong-Mo Yoon, Kyung-Soo Chae, Young-Geun Kim\*

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756

\*Kwangyang Rolling Products Research Team, POSCO Technical Research Laboratories, Kwangyang 545-090

The influences of bath composition and electrolysis conditions on the characteristics of electrolytic chromate film were investigated. The recommended conditions were given as follows to satisfy the throwing power, coating weight and surface appearance : current density  $2A/dm^2$ ,  $SO_4^{2-}$  concentration  $0.6g/l$ , temperature  $40^\circ C$  and  $Cr^{3+} 0.5g/l$ . In case of metal ion additives  $Co^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  applied, the coating weight and yellowness are irregular, while the addition of  $Ni^{2+}$  ion increases such properties and also improves surface appearance. The coating weight and yellowness are stable when colloidal silica is added in the range of  $15g/l$  to  $100g/l$ . The corrosion potential of electrolytic chromate film obtained from solution containing  $Co^{2+}$  ion shows more noble value than the other additives.

#### 1. 서 론

일반적으로 아연계도금강판의 내식성 향상을 목적으로 처리하는 크로메이트처리 방법에는 반응형, 도포형 및 전해형이 있다. 반응형 크로메이트처리법은 비용이 저렴하고, 내식성 및 외관이 양호하나 도금, 산세, 탈지 등의 조건 및 연속처리시 강판의 진행속도 등 조업조건에 의해 크로메이트 피막의 부착량과 품질이 불안정하고 건조시 피막에 균열이 발생하기도 한다. 또한 도포형 크로메이트처리법은 용액의 성분을 조정함으로써 처리액과 도금피막과의 반응을 조절할 수 있으나 크로메이트 피막의 부착량을 조절하기 위해서는 처리액의 농도를 변화시

켜야 하기 때문에 연속 처리시 생산성이 떨어지는 단점이 있다.<sup>1-3)</sup>

이에 반해 전해크로메이트처리법은 음극전해 처리시의 전류밀도 및 전기량에 의해 크로메이트 피막의 부착량을 용이하게 제어할 수 있으며, 부착량이 도금층의 조성 및 처리속도에 영향을 받지 않으므로 피막 밀착성 및 도장성이 우수한 안정된 피막을 얻을 수 있다. 또한 도금층의 용출이 거의 없기 때문에 한가지 용액으로 연속작업이 가능하고 따라서 생산성 향상에도 유리하다. 그러나 피막조성이  $Cr^{3+}$ 를 주체로 하고 있기 때문에 내식성이 저하하며, 낮은 pH에서 어두운 색상이 나타나는 결점을 가지고 있다.<sup>4-7)</sup> 따라서 내식성을 향상시키기 위하여 일본

고로사에서는 전해액중에  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  및 colloidal silica<sup>8,9)</sup> 등과 같은 첨가제를 투입하는 연구를 수행하고 있으며 이는 정도 효과를 거두고 있는 것으로 보고되고 있다.

본 연구는  $CrO_3-SO_4^{2-}$ 계 전해액에서 욱조성과 전해조건이 균일전착성과 피막의 표면외관에 미치는 영향을<sup>7,10-12)</sup> 알아보고 적정조건을 확립한 다음 용액 중 첨가제( $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  및 colloidal silica)가 전착 및 피막특성에 미치는 영향을 도출하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 및 장치

실험에 사용한 소재는 광양제철소에서 생산한 0.5mm 두께의 전기아연도금강판(EG)을 50mm × 70mm로 절단하여 에틸알코올 및 아세톤으로 각각 초음파탈지한 후 전해 크로메이트 처리를 실시 하였다. 초기 균일전착성 및 적정 전해조건 설정을 위하여 150mm × 50mm × 50mm 크기의 Haring Cell을 제작하였으며 Cell 가운데에는 지름이 5mm인 구멍을 10mm 간격으로 뚫은 Pb-5%Sn 양극을 위치시키고 음극은 이 양극으로 부터 왼쪽은 100mm 떨어진 곳에 오른쪽은 50mm 떨어진 곳에 각각 위치하도록 설치하였다. 첨가제의 영향을 조사하기 위한 실험에서는 극간거리를 25mm로 일정하게 하고 음극은 50mm × 50mm로 하였다.

### 2.2 전해액 조성 및 조건

아래 Table 1은 본 실험에서 사용한 전해액의 조성 및 전해조건을 나타낸 것이다. 금속이온 첨가용으로는 특급시약의 황산염을 순수에 용해하여 사용하였고 콜로이드 실리카는 10~20 micron 입자크기의 것을 사용하였다. 전해가 끝난 시편은 즉시 꺼내어 수세한 후 건조하여 피막의 크롬을 정량하였다.

Table 1. Operating conditions and bath composition

Bath composition		Operating conditions	
$CrO_3$	25g/l	Current density	2A/dm <sup>2</sup>
$SO_4^{2-}$	0.1~0.6g/l	Electrical charge	10C/dm <sup>2</sup>
$Cr^{3+}$	0.5~1.5g/l	Temp.	40℃
$Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Zn^{2+}$	0.1~1.0g/l	Anode	Pb-5%Sn
Colloidal silica	5~100g/l	Cathode	EG 20g/m <sup>2</sup> 50 × 50mm

### 2.3 균일전착성 계산

균일전착성 평가는 아래와 같은 Field의 계산식을 이용하였다.

$$\text{균일전착성(Throwing power)} = \frac{(L - M) \times 100}{L + M - 2}$$

여기에서,  $L$ : 두 음극의 극간거리 비

$M$ : 두 음극의 부착량 비

Field의 계산식에서 얻어진 값을 가지고 균일전착성의 평가는 다음과 같이 적용하였다.

극간거리에 관계없이 등량 전착하는 경우: +100

극간거리에 반비례하여 전착하는 경우: 0

극간거리가 먼쪽에서는 전착하지 않는 경우: -100

### 2.4 피막부착량 및 황색도 측정법

크로메이트피막을 부착시킨 시편을 1:3(HCl : H<sub>2</sub>O) 염산용액에 넣고 도금층이 완전히 용해될때 까지 용출시키고 순수로 회석시킨 다음 원자흡광분석기로 359.7nm 강도에서 크롬부착량을 정량하고 이를 XRF(Rigaku제 3070)에서 50mV, 50mA의 조건으로 측정된 Cr-Kα의 강도(kcps)와 비교하여 검량선을 작성하였다. 이후의 크롬부착량 측정은 검량선을 이용하여 XRF 강도치와 비교하므로써 신속한 측정이 가능하였다.

또한 표면의 황색도 측정은 Color difference meter(SUGA, MSC-IS-2B)를 이용하여 CIE (Commission International de l'Eclairage)방식의 b\*(+ : 황, - : 청)를 측정하였다.

2.5 부식전위 측정

부식전위 측정은 EG&G사의 Potentio/Galvanostat 273A를 이용하여 분극곡선을 측정하였고 사용액은 25℃의 3.5% NaCl용액이었으며 전위 주사속도는 1mV/min., 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였다.

2.6 크롬 용출성

크로메이트 피막중 수용성 및 난용성 Cr을 정량분석하기 위하여 Cr 강도치를 XRF로 측정하고 측정이 끝난 시편은 다시 끓는 물에 30분간 침적하여 가용성 크롬을 용출시킨 후 XRF로 강도치를 측정하였다. 그리고 침적처리 전후의 강도치를 비교하므로써 가용성 크롬과 난용성 크롬의 비를 정량화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해조건이 균일전착성 및 표면외관에 미치는 영향

크로메이트 처리한 피막의 두께는 대단히 얇기 때문에 피막의 균일전착성이 우수해야 한다. 특히 무수크롬산-황산용액으로 이루어진 크로메이트용액에서 전해를 하면 하층에는 금속크롬이 그리고 상층에는 수산화크롬이 단일 용액으로부터 전착되는 것이 특징이다. 이 상층의 피막은 크로메이트 처리강판의 내식성, 도료밀착성 및 외관 등에 영향을 미치기 때문에 균일하게 전착시킬 필요가 있다. 강판을 연속적으로 도금할 경우에는 크로메이트 피막의 균일전착성이 극간거리에 영향을 받기 때문에 균일한 피막을 얻기 위해서는 균일전착성이 우수한 도금조건에서 작업이 이루어져야 한다.

Table 2는 금속 크롬피막의 균일전착성에 미치는 전해조건의 영향을 알아보기 위하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도, 전류밀도 및 욕온을 변화시키면서 전해하여 얻은 두 개의 음극시편에 대한 극간거리와

Table 2. Effect of electrolysis conditions on throwing power

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> content (g/l)			Current density (A/dm <sup>2</sup> )				Bath temp. (°C)		
	0.2	0.4	0.6	1	2	3	4	30	40	50
Throwing power	130	65	110	75	124	125	130	74	110	149

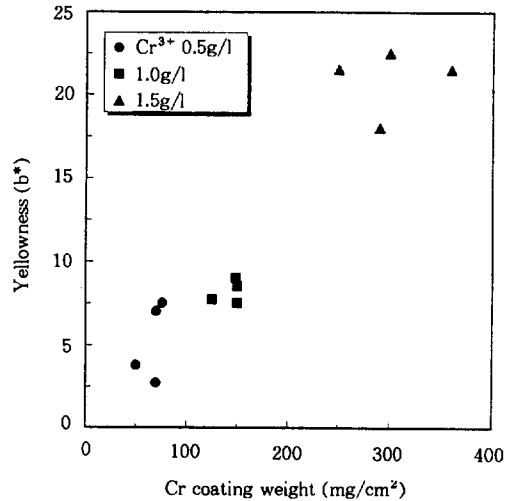


Fig. 1. Relation between Cr coating weight and surface appearance(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.6g/l).

부착량을 앞의 Field 계산식에 대입하여 얻은 결과이다.

Table 2에서 알 수 있는 바와같이 각각의 인자가 균일전착성에 영향을 미치는데 그 중에서도 황산이온농도는 0.6g/l, 전류밀도 2A/dm<sup>2</sup>, 용액온도 40℃가 균일전착성이 가장 양호한 조건으로 나타났다.

Fig. 1은 전류밀도 2A/dm<sup>2</sup>, 황산이온농도 0.6g/l, 온도 40℃는 일정하게 하고 크롬 부착량에 따른 피막표면의 황색도를 측정된 결과이다. 크롬부착량은 용액중의 무수크롬산 농도에 따라 증가하며 황색도도 급격하게 상승하는 경향을 나타낸다. 따라서 박크롬(10~50mg/m<sup>2</sup>)의 황색도 3~6을 확보하기 위한 조건은 상기의 전해조건과 Cr<sup>3+</sup> 0.5g/l임을 알 수 있다.

크로메이트용액의 pH가 2 이하로 낮을 경우

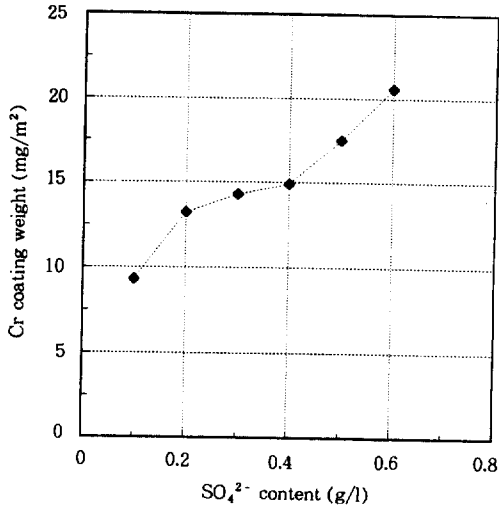


Fig. 2. Effect of  $SO_4^{2-}$  content in chromate solution on Cr coating weight( $Cr_2O_3$  25g/l, C/D 2A/dm<sup>2</sup>, Temp. 40°C).

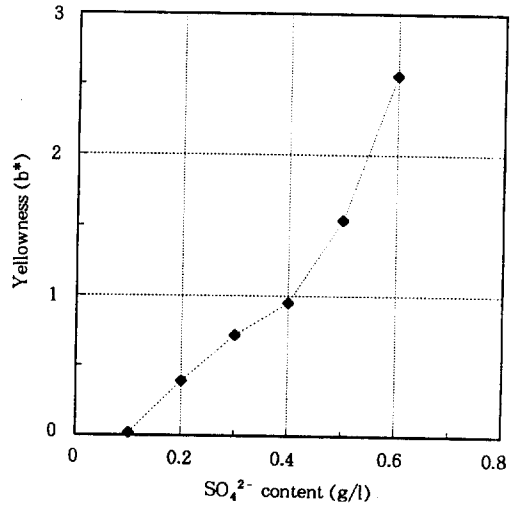


Fig. 3. Effect of  $SO_4^{2-}$  content in chromate solution on surface appearance( $Cr_2O_3$  25g/l, C/D 2A/dm<sup>2</sup>, Temp. 40°C).

에는 소지층과 크로메이트 용액이 서로 반응하여 피막이 형성되기 때문에 전해형 크로메이트라고 할지라도 용액의 pH는 무시할 수 없다. 앞의 Fig. 1에서는 용액의 pH를 고려하지 않고 크롬산 농도만 조정하여 전해하였으나 지금부터는 용액의 pH를 3으로 일정하게 유지 하므로서 화학적인 반응이 일어나지 않는 조건에서 실험한 결과에 대하여 언급하기로 한다.

Fig. 2와 3은 무수크롬산 25g/l, 온도 40°C인 용액을 전류밀도 2A/dm<sup>2</sup>에서 4C/dm<sup>2</sup>의 전기량으로 황산이온 농도에 따라 전해한 후 얻은 피막의 부착량과 표면외관을 각각 나타낸 것이다. 용액중 황산이온농도를 0.1~0.6g/l로 증가시키면 피막의 부착량은 10~20mg/m<sup>2</sup>으로 증가하고 황색도는 0.5~2.5까지 상승하는 경향을 띤다. 이것은 앞서 살펴본 동일 용액계의 양호한 균일전착성(Table 2) 조건과 본 실험 결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 2의 용액에 Cr<sup>3+</sup> 첨가량을 변화시키면서 얻은 피막의 황색도와 부착량과의 관계를 나타낸 것이다. Cr<sup>3+</sup> 첨가량이 1.0g/l만 되어도 피막의 부착량은 50~80mg/m<sup>2</sup>, 황색도는

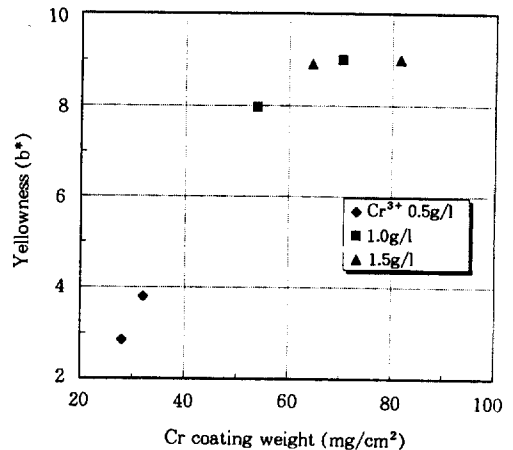


Fig. 4. Relation between Cr coating weight and yellowness of chromate film obtained from  $CrO_3$ - $Cr^{3+}$ - $SO_4^{2-}$  bath.

8~9로 크게 증대함을 알 수 있다. 따라서 황색도 3~6을 만족시키면서 부착량도 5~30mg/m<sup>2</sup>을 만족시키는 Cr<sup>3+</sup> 첨가량은 0.5g/l임을 알 수 있다. 이와같이 용액중 Cr<sup>3+</sup> 농도가 부착량과 황색도에 영향을 미치는 원인으로는 저농도 크롬산에서 전해에 의하여 Cr<sup>3+</sup>는 단핵체 뿐만 아

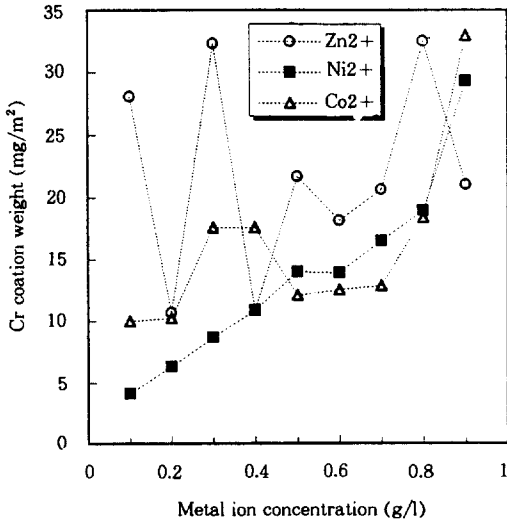


Fig. 5. Effect of metal ion concentration in chromate solution on Cr coating weight.

나라 2핵체 및 황산착체를 형성하고 있기 때문에 금속크롬의 석출에 영향을 준다.<sup>13,14)</sup> 따라서 Cr<sup>3+</sup>가 다량으로 존재하면 도금석출 상태가 나쁘게 되고 전류효율은 저하하며 광택있는 표면을 얻을 수 있는 전류밀도영역이 좁아지게 된다.<sup>7)</sup> 이와같은 결과 역시 앞의 균일전착성 실험에서 얻은 결과와 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다.

### 3.2 크롬부착량과 표면외관에 미치는 첨가제의 영향

앞에서 구한 적정 전해액조성 및 조건을 이용하여 CrO<sub>3</sub>-Cr<sup>3+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>계 용액에 3종의 금속이온을 0.1~1.0g/l까지 첨가하여 이들이 전해 크로메이트 피막의 부착량 및 표면외관에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 5는 전해액중에 Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>를 0.1~1.0g/l로 변화시키면서 전해하여 얻은 피막의 부착량을 측정된 결과이다. 먼저 Co<sup>2+</sup>의 경우 0.1~0.2g/l에서는 크롬 부착량이 10mg/m<sup>2</sup>였으나 첨가량이 증가하여 0.3~0.4g/l에서는 부착량이 17~18mg/m<sup>2</sup>로 급격하게 증가하였다가 다

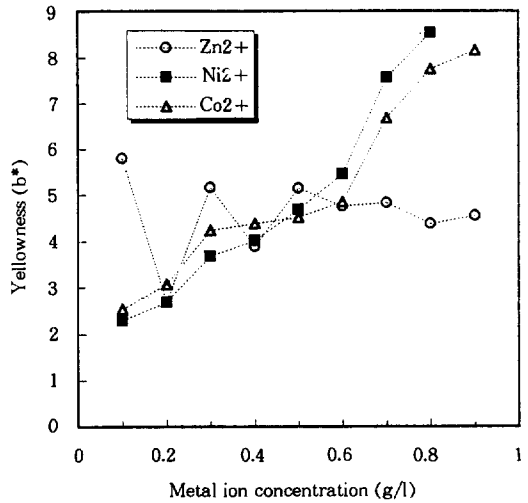


Fig. 6. Effect of metal ion concentration in chromate solution on surface appearance.

시 농도가 0.5~0.7g/l로 증가하면 부착량은 12mg/m<sup>2</sup>로 감소하고 그 이후는 급격하게 증가하는 경향을 가진다. 그리고 Zn<sup>2+</sup>는 전해액중의 농도에 따라 크롬부착량이 아주 불일정한 경향을 나타내지만, Ni<sup>2+</sup>는 첨가한 3종의 금속이온 중 유일하게 농도가 증가함에 따라 크롬부착량도 4.1mg/m<sup>2</sup>에서 29mg/m<sup>2</sup>까지 일정하고 완만하게 증가하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6은 금속이온을 첨가한 용액으로부터 전해에 의해 얻은 피막의 황색도를 측정된 것이다. 일반적으로 황색도는 크롬부착량에 의존하기 때문에 앞의 부착량 결과와 유사함을 볼 수 있다. Co<sup>2+</sup>는 첨가량이 증가함에 따라 0.6g/l까지 비교적 완만하게 황색도가 증가하지만 그 이후는 급격하게 상승하는 경향을 가진다. 그러나 Zn<sup>2+</sup>는 부착량에서와 같이 금속이온농도의 증가에 대하여 황색도 역시 일정한 경향을 가지지 않기 때문에 전해크로메이트 처리시 첨가원소는 적당하지 않다고 판단된다. 반면 Ni<sup>2+</sup>는 크롬부착량의 경우와 마찬가지로 황색도 2.8에서 9.8까지 Ni<sup>2+</sup>가 증가함에 따라 일정하게 증가하고 있다. 또한 육안관찰 결과 표면외관도 전반적으로 균일하고 깨끗하여 Co<sup>2+</sup>나 Zn<sup>2+</sup>보다도

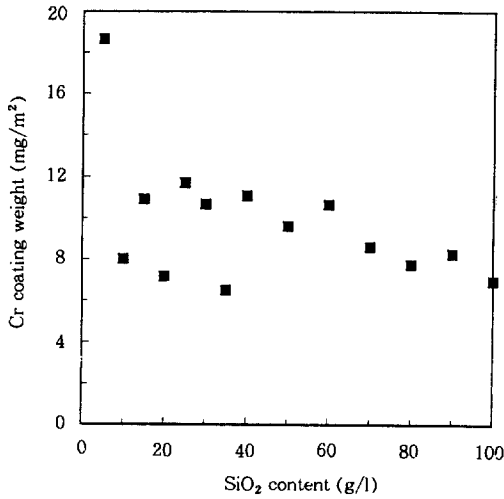


Fig. 7. Effect of SiO<sub>2</sub> content in chromate solution on Cr coating weight.

우수하였다. 따라서 크롬부착량 5~30mg/m<sup>2</sup>, 황색도 3~6의 조건을 만족시키면서 표면외관을 개선시키는 가장 좋은 조건은 Ni<sup>2+</sup>의 0.3~0.5g/l 범위라고 판단된다.

다음은 크로메이트피막의 내식성 향상을 목적으로 첨가해 주는 콜로이드 실리카를 전해형 크로메이트 용액에 첨가하여 그 첨가량이 부착량, 표면외관 및 내식성 등에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 전해조건은 앞에서 얻은 결과들을 기준으로하여 CrO<sub>3</sub> 25g/l, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.6g/l, Cr<sup>3+</sup> 0.5g/l, Ni<sup>2+</sup> 0.4g/l의 조성을 가지는 용액에 전류 밀도 2A/dm<sup>2</sup>, 온도 40℃, pH 3에서 전해를 실시하였다. Fig. 7은 콜로이드 실리카의 첨가량이 피막부착량에 미치는 영향을 측정 한 것이다. 초기 5g/l의 SiO<sub>2</sub> 첨가에서는 부착량이 18mg/m<sup>2</sup>으로 상당히 높게 나타났으나 그 이후 SiO<sub>2</sub>가 15g/l에서 100g/l까지는 6.5~12mg/m<sup>2</sup>으로 비교적 일정한 경향을 나타내고 있다. Fig. 8의 황색도 측정 결과에서도 부착량 결과와 거의 유사한 경향을 띠고 있음을 볼 수 있다. SiO<sub>2</sub> 5g/l와 10g/l를 제외하고는 황색도 3~4 범위를 나타내고 있어 색상이 균일한 표면을 얻는데 유리한 첨가량을 쉽게 확인할 수 있다.

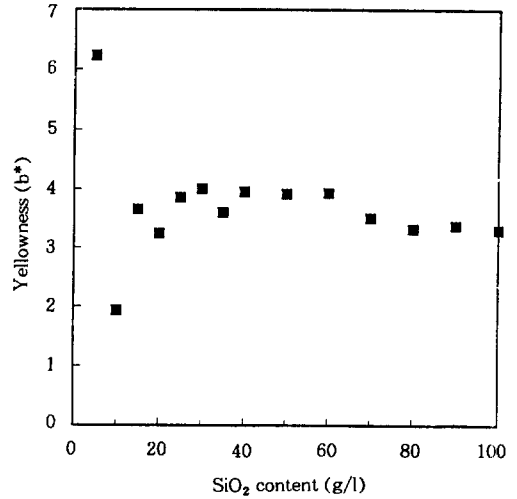
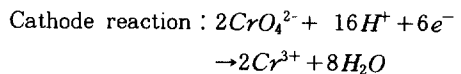
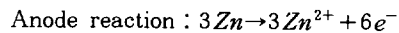


Fig. 8. Effect of SiO<sub>2</sub> content in chromate solution on surface appearance.

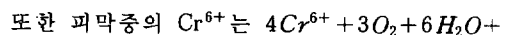
따라서 박크롬의 균일 부착량 5~20mg/m<sup>2</sup>과 황색도 3~6을 얻기 위한 콜로이드 실리카의 적정 첨가량은 본 실험조건하에서 15~100g/l임을 알 수 있다.

### 3.3 전해크로메이트 피막의 특성

크로메이트 피막은 크롬산이온(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)을 함유한 부동태 피막을 형성하기 때문에 양극 억제체로서 우수한 내식성을 발휘한다. 즉 크로메이트 피막중의 Cr<sup>6+</sup>는 높은 산화환원전위를 갖고 있어 아연도금강판의 표면에서 쉽게 Cr<sup>3+</sup>로 환원되어 보호피막을 형성한다. 이 보호피막은 소지 도금층과 대기와의 접촉을 차단하므로써 부식장벽효과(Corrosion Barrier Effect)를 나타낸다.



이렇게 생성된 Cr<sup>3+</sup>는 아연표면의 cathode 부근에서 국부적인 pH 상승에 의해 수산화물을 생성시켜 아연표면을 피복하고 아연표면은 부동태화한다.



$24e^- \rightarrow 4Cr(OH)_3$ 의 반응에서와 같이 백청의 원인이 되는 산소와 반응하여 산소를 제거함과 동시에 불용성의 크롬수산화물로 환원되므로써 소지 도금층의 노출부위(흠 또는 crack)를 다시 자체 부동태화시키는 효과(self-healing effect)를 나타낸다.

이상과 같이 내식성은 피막중의  $Cr^{6+}$ ,  $Cr^{3+}$ 의 양에 의해 좌우되며 이 양의 비율이 중요하다고 보고되고 있으나 아직 확실치는 않으며 일반적으로 피막중 전체 크롬량이 내식성을 좌우한다고 알려져 있다.

본 실험에서도 크로메이트 피막중의 가용성 크롬과 난용성크롬을 정량분석하기 위하여 크롬강도치를 XRF로 측정하고 측정이 끝난 시편을 끓는 물에 30분간 침적하여 가용성 크롬을 용출시킨 후 다시 XRF 강도치를 측정한 결과 가용성크롬의 용출율은 1~3% 범위 미만으로 대부분이 용출되지 않는 것으로 미루어 보아 전해크로메이트 피막은 난용성의 금속크롬이나  $Cr_2O_3$  형태의  $Cr^{3+}$ 로 석출되어 있는 것으로 사료된다. 또한 용해도 시험을 위하여 용액온도 50℃, NaOH 5% 용액에서 10분간 침적시킨 후 크로메이트 피막의 용해량을 측정한 결과 감소율은 8~15% 범위로 나타났다.

Fig. 9는 무처리인 아연도금피막과 용액중  $SO_4^{2-}$  농도변화에 따른 전해크로메이트피막의 분극거동을 나타낸 것이다. 전해크로메이트피막은  $SO_4^{2-}$ 의 농도가 증가할수록 크롬부착량이 증가하기 때문에 부식전위도 귀한 방향으로 이동하는 경향을 보여주고 있어 크롬부착량의 증가는 역시 내식성을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $SiO_2$ 를 첨가제로 사용하여 얻은 전해크로메이트 피막에 대하여 부착량과 황색도가 같은 시편을 선택하여 각각의 분극곡선을 측정한 결과이다.  $Co^{2+}$ 를 첨가한 피막이 가장 귀한 전위값을 보여주고  $Ni^{2+}$ ,  $SiO_2$ 순으로 부식전위 값이 비례짐을 알 수 있다. 따라서 크로메이트 피막의 부착량이 동일할 경우에

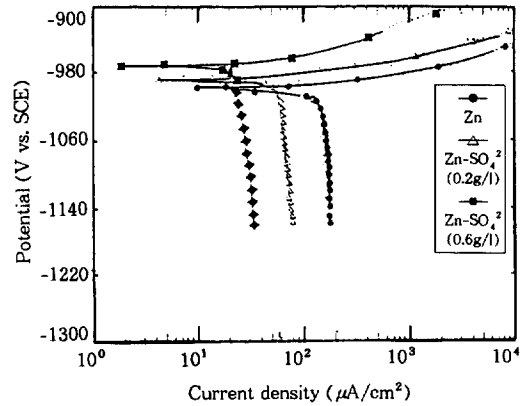


Fig. 9. Polarization curves of electrolytic chromate film obtained from  $CrO_3-SO_4^{2-}$  solution.

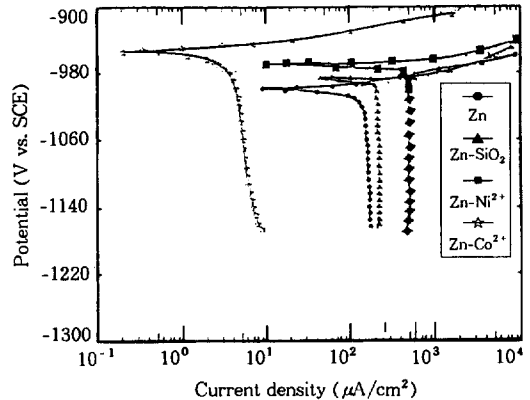


Fig. 10. Polarization curves of electrolytic chromate film obtained from  $CrO_3-SO_4^{2-}$  solution containing additives.

는  $Co^{2+}$ 를 첨가한 경우가 내식성에 가장 유리할 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

전해크로메이트의 용액조성 및 전해조건이 피막의 균일전착성, 표면외관, 크롬부착량 및 피막 특성 등에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 피막의 균일전착성은 전류밀도  $2A/dm^2$ ,  $SO_4^{2-}$   $0.6g/l$  및 욕은  $40^\circ C$ 에서 우수하였으며

또한 크롬부착량  $10\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 과 황색도 3~6을 만족시키기 위한 조건은  $\text{Cr}^{3+}$   $0.5\text{g}/\text{l}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$   $0.6\text{g}/\text{l}$ 과 가 적합하였다.

나. 금속이온 첨가의 경우  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ 는 첨가량에 따라 크롬부착량과 황색도가 불규칙한 양상을 나타내는데 반하여,  $\text{Ni}^{2+}$ 는 첨가량에 따라 일정하게 증가하는 경향을 나타내고 표면외관도 가장 우수하였다.

다. 콜로이드 실리카는 첨가량  $15\sim 100\text{g}/\ell$  범위에서 크롬부착량이  $6.5\sim 12\text{mg}/\text{m}^2$ 으로 일정하고 황색도도  $15\text{g}/\ell$  이상에서는 3~4의 일정한 범위를 나타내고 있다.

라. 전해크로메이트 피막은 용출성이 3% 미만으로 대부분이 난용성 크롬이었으며 용해율은 8~15%를 나타내었다.

마. 용액중  $\text{SO}_4^{2-}$  농도가 증가할수록 피막의 부식전위는 귀한 방향으로 이동하고, 크롬부착량과 황색도가 동일하면서 첨가제를 첨가한 경우에는  $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{SiO}_2$  순으로 귀한 부식전위 값을 나타낸다.

## 후 기

본 연구는 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 5. 참 고 문 헌

1. A. Suda, T. Ogino and S. Tanaka : 金屬表面技術, vol. 43, No. 1 (1992).
2. Y. Miyosawa : 金屬表面技術, vol. 43, No. 4 (1992).
3. A. Suda, T. Ogino and S. Tanaka : 鐵と鋼, vol. 77, No. 7 (1991).
4. 谷川正樹, 村和生, 降失喬 : CAMP-ISIJ vol. 5 (1992)-1689.
5. 小田島, 球男紫田, 敬大郎 : CAMP-ISIJ vol. 4 (1991)-618.
6. 乾恒夫, 本輝則, 岡雄彦, 筒井信行 : 金屬表面技術, vol. 23, No. 5 (1972).
7. T. Inui, N. Shimazu and T. Fujimoto : 金屬表面技術, vol. 32, No. 11 (1981).
8. T. Kubota : 鐵と鋼, vol. 81, No. 1 (1995).
9. Y. Miyosawa : 鐵と鋼, vol. 77, No. 7 (1991).
10. H. Odashima : 鐵と鋼, vol. 78, No. 1 (1992).
11. H. Odashima and K. Shibata : 鐵と鋼, vol. 78, No. 3 (1992).
12. H. Asano and Y. Hiromae : 金屬表面技術, vol. 21, No. 3 (1970).
13. 永山政一, 泉谷雅清 : 金屬表面技術, vol. 21, No.9 (1970).
14. C. A. Knorr, G. Munster and H. Feigl : Z. Elektrochem., 63, 59 (1959).