

<現場노트>

Chromate 被膜의 乾燥方法과 耐蝕性에 對한 研究

辺 鉀 淵 *

chromate 處理의 乾燥 條件이 皮膜 特性에 미치는 影響에 對하여 表面을 走査型 電子顯微鏡으로 觀察해가며 耐蝕性과의 關連에 對하여, 檢討하고 結果를 報告한다. 本 研究資料는 1977年 「實務表面處理」에 日本 Dipsol 化學株式會社 研究室의 研究로 發表된 資料를 토대로 自体實驗한 結果를 補完한 것임.

1. 緒 論

一般的으로 亞鉛鍍金과 chromate 處理는 不可分한 關係가 있다. chromate 處理를 하는 가장 큰 目的은 外觀과 耐蝕性의 向上에 있다. chromate 皮膜의 耐蝕性을 左右하는 因子를 여러가지로 생각할 수 있지만, 그 中에서도 chromate 處理의 最終工程인 乾燥過程은 보통 現場에서 생각하고 있는 이상으로 큰 影響을 미친다.

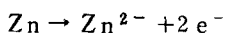
여기에서는 이 乾燥條件이 chromate 의 皮膜 特性에 미치는 影響에 對하여 表面을 走査型 電子顯微鏡으로 觀察해가면서 耐蝕性과의 關連에 對하여 記述하겠다.

2. chromate 皮膜의 生成機構

chromate 皮膜의 生成機構에 對하여는 많은 報告가 있다. 자세한 說明은 다음으로 미루고, 基本的으로 3段階로 推測된다.

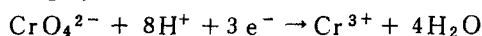
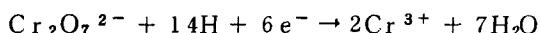
(1) 亞鉛의 溶解 反應

酸性의 chromate 處理液 中에서, 金屬 亞鉛이 溶解되어 電子를 放出한다.



(2) 還元反應

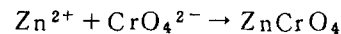
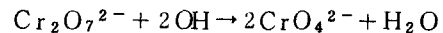
溶解反應으로 生成된 e^{-} 이, chromate 處理液 中の 重Cr 酸 ion 이나 Cr 酸 ion 을 還元한다.



(3) 析出 反應

溶解나 還元の 反應에서 亞鉛과 chromate 處

理液 界面에서는 水素 ion 濃度の 低下가 일어난다. ZnCrO_4 의 沈着이 生成된다.



黑色 chromate 에는 이밖에 黑色化劑의 主成分인 銀 (Ag) 의 析出反應이 同時에 일어나 이 銀의 析出을 依한 chromate 皮膜의 色調는 黑色으로 나타난다.

이상과 같은 反應은 皮膜 生成 過程에 依한 主反應이 있다. 前의 chromate 皮膜中에는,

① Cr^{+6} 으로 ZnCrO_4 를 主体로 하는 混合物

② Cr^{+3} 으로 $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

또는 黃酸鹽, 窒酸鹽 등의 chromate 皮膜 中の 含有하고 있는 鹽類中에 存在한다고 생각된다.

皮膜生成 直後에는 粘性이 있는 chromate 壯物質이다. 乾燥하면 脱水되어 固化密着하지만, 다음과 같은 乾燥條件에 따라 皮膜의 特狀은 크게 變化한다.

3. chromate 의 皮膜 特性

chromate 皮膜이 珪酸鹽皮膜이나 塗膜등 그밖의 皮膜과 다른점은 그것이 非品質로 되어 생긴 것이 많기 때문이다.

(1) 自己 修復 作用

Chromate 皮膜이 非晶質이기 때문에 機械的 強度에 弱한 點이 생기기 쉽다.

그러나 使用 環境이나 損의 程度에 依하지만, 一般的으로 이 部分의 亞鉛이 蝕(蝕)이 생기는 것은 거의 없다. 이것을 皮膜中の 含有된 물(水)이나 6價 Cr 의 作用에 依하여 損의 亞鉛이 外氣中에 노출

될 경우에 可溶性 6價 Cr이 여기에 얽은 皮膜을 生成하여 亞鉛이 腐蝕을 抑制하기 때문이다. 이것을 自己 修復 作用이라 부른다.

(2) 皮膜 硬化

chromate 處理된 直後の 皮膜 狀態는 상당히 많은 물(水)을 含有하고 있는 colloid 狀 物質로 形成되어 있다. 그 때문에 皮膜은 不安定하고 耐摩耗性이 極히 떨어진다. 손에 닿는다든지 물건끼리 서로 문질러져서 또는 땅에 떨어져 흙을 發生할 時-chromate 皮膜이 그 特性을 發揮하는 것은 皮膜이 完全히 乾燥固化 된 것으로

嚴密히 생각할 경우 이 乾燥는 대단히 어렵고, 方法에 따라서 耐蝕性에 큰 影響을 나타낸다.

4. 試料 作成 條件

實驗에 使用된 試料 및 實驗 方法은 다음과 같다.

(1) chromate 種類 및 處理條件

表 1에 chromate 種類 및 處理 條件을 表示하였다.

(2) 電子 顯微鏡 試料

表 1. 試料 作成 條件

試料名	作成條件		建浴濃度		浴溫度	處理時間
	任用 chromate		(ml/l)		(°C)	(sec)
無色	ehromate	Z - 496	10	(0.7)	25	20
有色	chromate	Z - 493	10	(4.0)	25	15
黑色	chromate	ZB - 541	A 60	(18.2)	25	30
濃綠色	chromate	ZG - 555	B 10			
			70	(31.8)	30	40

()는 處理液 中の Cr酸 濃度 g/l

chromate 皮膜을 試料에 使用하면 真空中에 crack이 發生하기 때문에 2段 方法에 의하여 試料을 作成하였다.

(3) Cr 含有量 測定

皮膜을 加熱한 Aekali (6% NaOH)에 溶解한 後 鍍金으로 包含된 殘留 皮膜을 硫酸 (10% H₂SO₄)에 溶解하고, 兩液을 混合하여, 金 Cr을 原子 吸光法으로 6價 Cr을 比色法으로 測定하였다.

5. chromate 皮膜의 乾燥 條件과 耐蝕性

5-1 乾燥 溫度

chromate 皮膜의 乾燥 溫度가 皮膜에 미치는 影響에 대하여, 그 表面을 走査型 電子顯微鏡으로 觀察한 結果를 그림 1에 表示하였다. 또한 이것을 鹽水噴霧試驗으로 인한 耐蝕性과의 關係를 表 2로 表示하였다.

chromate 皮膜 特性에서 이미 서술한 바와 같이 生成 直後の chromate 皮膜은 多量的 水分을 含有하고 있기에, 乾燥 溫度가 높을 경우에는 이 皮膜의 水分이 急速히 없어지기 때문에 crack

이 發生한다. crack의 發生量은 乾燥 溫度가 높은 程度에 따라 크게 되며, 150°C 이상에서는 거의 일정하다. 耐蝕性은 이 crack의 發生量과 더불어 低下한다. 또한 crack은 chromate의 種類에 依하지만, 黑色 chromate와 같이 一般의 所以 두꺼운 것에 發生하는 傾向이 있다. 급격한 加熱은 皮膜이 떨어져나가는 일도 있다.

耐蝕性을 必要할 경우 乾燥 溫度는 60°C 附近이 限界點이라고 생각된다.

5-2 乾燥 時間

chromate 皮膜의 乾燥 時間도 乾燥 溫度에 關連하여 皮膜의 性能에 影響을 나타낸다. crack이 發生하는 乾燥 溫度에는 時間이 길면 길수록 皮膜의 内部까지 crack이 進行하고 耐蝕性도 低下한다. 그러나 crack이 發生하지 않을 경우에는, 乾燥 時間에 對한 依存性은 거의 없고 初期 乾燥 溫度에 支配的이다.

表 3은 乾燥 時間과 溫度, 耐蝕性에 對하여 表示하였다. 그림 3은 乾燥 時間에 따라 crack의 變化를 表示하였다.

5-3 乾燥 溫度

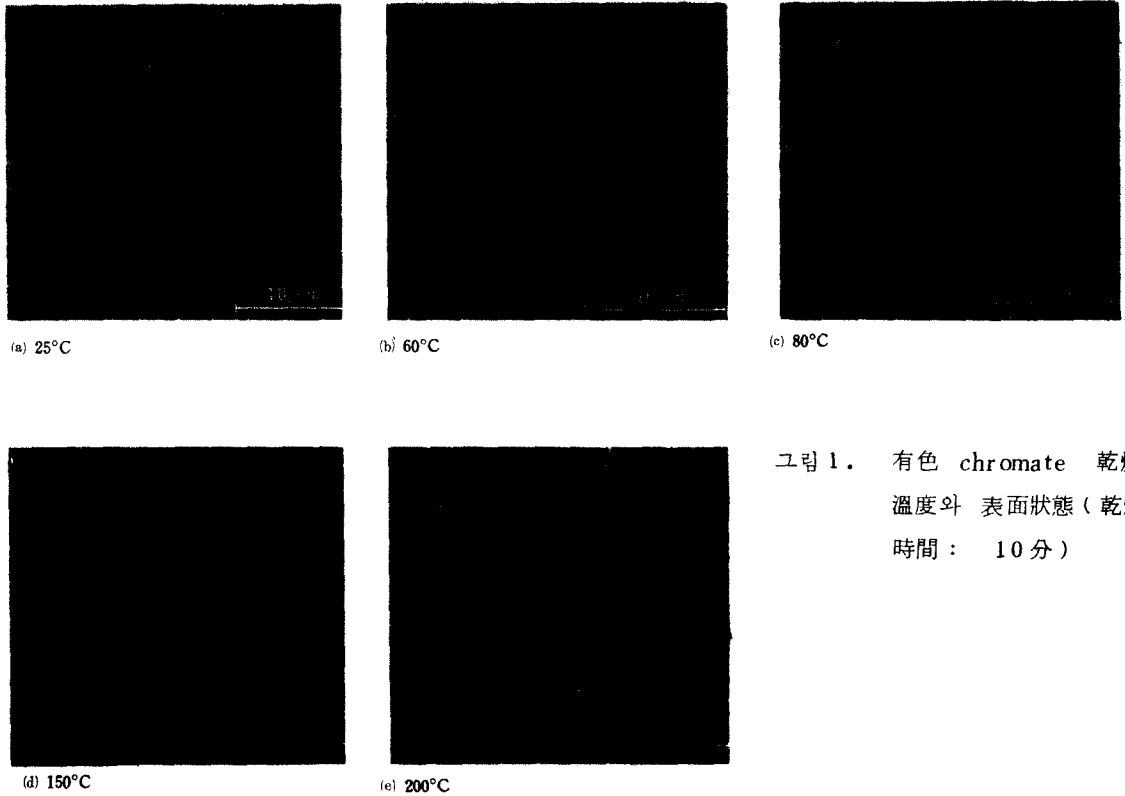


그림 1. 有色 chromate 乾燥
溫度와 表面狀態 (乾燥
時間 : 10 分)

表 2. chromate 의 乾燥溫度와 耐蝕性

chromate 種類	乾燥溫度 (°C)				
	25	60	80	150	200
	(時間)				
無色 chromate(Z - 496)	72	72	48	24	18
有色 chromate(Z - 493)	168	144	72	24	24
黑色 chromate(ZB - 541)	240	192	96	18	12
濃綠色 chromate(ZG - 555)	432	360	288	18	12

試驗方法 : 鹽水噴霧試驗 (JIS Z-2371)

乾燥時間 : 10 分

表 3. 有色 chromate 의 乾燥時間과 溫度와의 耐蝕性

乾燥溫度	乾燥時間(分)					
	2	4	6	8	10	20
	(時間)					
60 (°C)	168	168	144	144	144	120
80	144	120	96	96	72	72

試驗方法 : 鹽水噴霧試驗 (JIS-Z-2371)

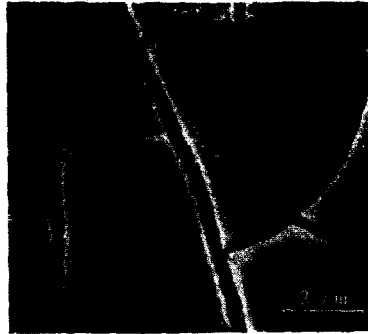
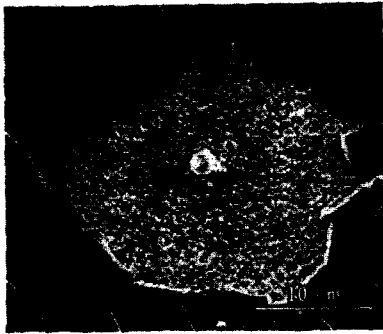


그림 2. 黑色 chromate의 皮膜剝離狀態 (乾燥 條件 200 °C, 10分)

그림 3. 黑色 chromate의 乾燥 時間과 表面狀態 (乾燥 溫度 200 °C)

皮膜을 乾燥시킬 경우에 乾燥炉 内の 溫度와 crack의 關係는 자세하지는 않지만, 두꺼운 皮膜의 chromate에 關하여는 溫度가 높은 쪽이 점점 crack의 發生量이 많게 되고 耐蝕性도 低下한다. 例로서 1 耐蝕性에 關한 論爭이 集中하고 있지만 統計 資料는 多分히 炉内溫度와 關連이 있다고 한다.

또한 高溫度 분위기에는 皮膜의 變色이나 脫色을 일으키기 쉽고, 外觀과 耐蝕性의 影響을 생각하면 乾燥 溫度도 결코 무시할 수 없는 要因이

된다.

두꺼운 皮膜의 黑色 chromate 等에는 乾燥 溫度 60 °C경우 相對 溫度는 40% 以下가 要望된다.

乾燥 條件은 以上の 것 外에는 炉의 風量 等도 問題가 되지만 여기서는 省略한다.

6. Chromate 皮膜의 상태와 耐蝕性

chromate 皮膜은 乾燥 條件에 依하여 外觀的



(a) 24時間



(b) 48時間



(c) 72時間



(d) 96時間



(e) 120時間

그림 4. 有色 chromate 腐蝕進行狀態

試驗方法: 鹽水噴霧試驗

JIS Z-2371

chromate 乾燥溫度

(150 °C : 10分)

으로 crack의 發生을 보이기도 하고 組織的으로는 皮膜 中의 可溶性 Cr이 不溶化한것 等 crack特性이 微少하게 變化하여 耐蝕性에 큰 影響을 나타낸다. 이러한 皮膜 狀態의 變化가 鹽水

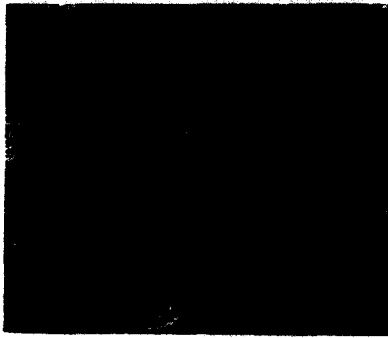


그림 5. 室溫 乾燥한 有色 chromate 腐蝕狀態 (鹽水噴霧試驗: 192時間 後)

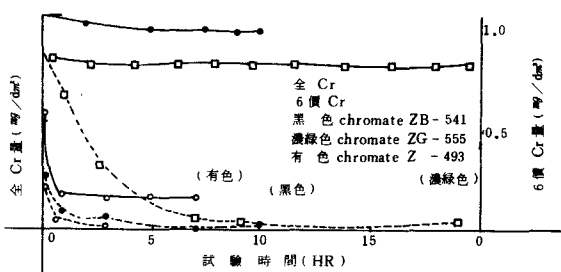


그림 6. 鹽水噴霧試驗에 의하여 含有 Cr 量의 變化

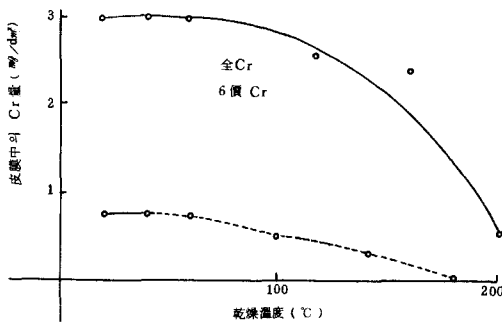


그림 7. 有色 chromate의 乾燥溫度와 皮膜中의 可溶性 Cr 量

噴霧에 依한 耐蝕性 試驗에 어떤 影響을 나타내고 있는가에 대하여 以下에서 서술한다.

6-1 chromate 皮膜의 crack

加熱 乾燥에 依한 crack이 發生한 chroma-皮膜의 耐蝕性이 크게 低下하는 것은 이미 서술한 바가 있다. 이때 皮膜의 腐蝕狀態를 觀察하면 그림 4와 같은 現象이 보인다.

初期 腐蝕은 crack의 部分에서 發生하여 오고

이것을 核으로 하여 時間이 經過함에 따라 腐蝕의 進行됨을 알 수 있다.

crack의 發生이 없는 皮膜은 그림 5에서 보는 바와같이 腐蝕의 發生 狀態가 明確한 規則性을 보이지 않는다.

6-2 皮膜 中의 Cr 量

chromate 皮膜 中의 可溶性 Cr 鹽은 鹽水噴霧에 依하여 時間이 經過함에 따라 溶出되고 同時에 皮膜의 脫色이 일어난다는 것이 觀察된다. 內蝕性은 Cr의 減少와 함께 低下되지만, 그동안 특히 6價 Cr 과의 關連이 크다고 생각되고 一般的

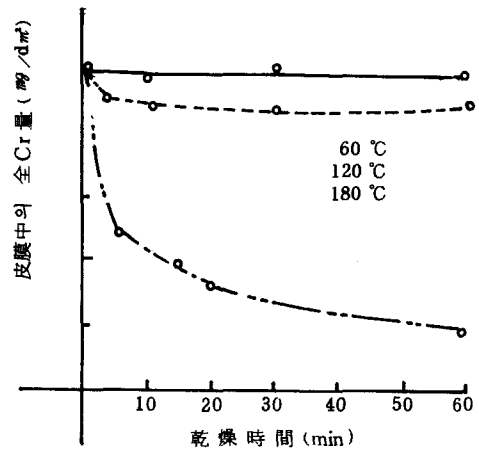


그림 8. 有色 chromate의 乾燥時間과 皮膜中의 可溶性 全Cr 量

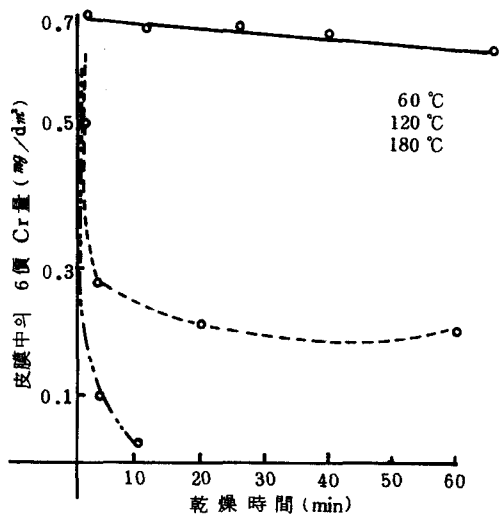


그림 9. 有色 chromate의 乾燥時間과 皮膜中의 可溶性 6價 Cr 量

으로 變色의 녹(鏽)이 發生 直前에는 거의 檢出되지 않을 때까지 減少하고 있다. 즉 可溶性의 6價 Cr이 남아있는 時間은 chromate皮膜의 가는 흠이나 部分的인 皮膜 흠에 對하여 이것을 保護하는 自己修復作用을 하기 때문에 白色 鏽(녹)의 發生이 防止된다. 皮膜 中の Cr 減少量과 耐蝕性의 關係는 그림 6에 圖示하였다.

加熱 乾燥한 皮膜에 對하여는 crack의 發生과 可溶性 Cr이 不溶化 한것等 2個의 要因이 서로 耐蝕性의 低下를 加速시킨다. 그림 7, 8, 9는 乾燥 條件에 依한 皮膜 中の 可溶性 crack의 變化를 表示한 것이다.

또한 鹽水噴霧試驗 中 試料 表面에 흐른 鹽水를 取하여 含有 Cr量을 分析한 結果 일정한 數值를 나타내고 있다. 또 皮膜化成 後의 放置 時間에 依하여 溶出 Cr量의 影響이 있지만, 本實驗은 化成後 24~48時間 以內的 試驗에 對해서 서술하였다.

7. 結 論

chromate 種類에 多少의 차이가 있지만, 加熱 乾燥의 皮膜狀態가 變化하고 耐蝕性은 크게 低下한다. 그 原因의 하나는 crack의 發生이다.

이것이 索地의 金屬까지 닿으면 이미 耐蝕性은

기대할 수 없다. 지금 한가지는 皮膜中の Cr이 不溶化 하는 것이 있다. 特히 6價 Cr이 不溶化와 chromate皮膜에 依하여 致命的이고 自己修復作用의 喪失이 계속된다. 鹽水噴霧 等의 腐蝕因子에 對한 抵抗力은 極히 弱화된다.

이상과 같은 加熱 乾燥 했을 경우의 耐蝕性은 이 兩者의 進行 程度에 依하여 거의 決定된다. 耐蝕性에서 본 乾燥 條件의 第一은 이것이 皮膜性狀에 變化를 주지않는 溫度로 乾燥를 行하여야 하지만 現實의으로는 生産性 等의 問題도 있고 高溫 乾燥를 하지 않으면 안되는 現場도 있다.

現在로는 高溫 乾燥를 할 수 있는 chromate 劑는 없지만 一部 市販品에는 皮膜의 密化劑나 耐蝕性劑가 配合된 것이 있다. 이러한 效果를 發揮하는 것에서 今後는 이 첨가제를 發展시켜 즉 耐熱用 chromate 劑의 開發이 研究果題로 남아 있다.

지금까지 乾燥 條件에 對한 chromate 皮膜의 耐蝕性에 對하여 서술하였다. 本報告가 現場에서 耐蝕性 向上에 도움이 되기를 바라 마지 않는 바이다.

참 고 문 헌

D. L. F. G. Williams. plating. Vol.10 (1972)