



## 자동차부품의 부식방지 도금제품 중 6가 크롬을 정량방법

광전재료과 공업연구원 이현자  
02)509-7229 hyunja@ats.go.kr

### 1. 개요

6가 크롬은 인체에 미치는 독성이 커서 자동차 및 가전제품에서 그 사용을 규제하고 있다. 현재 자동차 제조시 알루미늄, 아연, 마그네슘 및 철강부품에 주로 사용되는 부품의 부식방지를 목적으로 아연크롬 산염과 크롬산염이 안료로서 사용되는데 이는 호흡시 기관지염을 일으키는 암발생물질이며, 피부 접촉시 민감하게 알레르기 반응을 일으키기도 한다. 그러나 6가 크롬 도금은 표면층의 작은 상처가 생길 경우 자체치료의 특성으로 인해 매우 효과적이어서 많이 활용되고 있다. EU 폐차처리 지침에서 6가 크롬 규 제에서 관련 예외조항은 국제적으로 이슈가 되어 많 은 논란을 야기 시켰다. 처음 공포된 법안의 예외조항 에서는 내식성 표면처리에 사용된 6가 크롬에 대하 여 대당 2g 이하로 총량을 규제하였으나, 내식성 표 면처리의 6가 크롬 함량을 분석할 수 있는 시험규 격이 없기 때문에 이후에 법규가 개정되면서 총량규 제는 삭제되었으나 2007년까지 유예기간을 두고 점차 적으로 6가 크롬을 대체하도록 되어 있다. 따라서

2007년까지는 6가 크롬 대체기술을 확보와 함께 제 품관리를 위한 규격화의 필요성은 계속해서 제기되고 있다. 아직까지 자동차 부품에 적용될 수 있는 완전한 6가 크롬을 분석방법이 마련되어 있지 않고 당분간 다양한 자동차 부품 생산기술에 적용 가능한 시험방 법 규격화가 어려울 전망이다.

### 2. 규격 제정 동향

현재까지 내식성 표면처리에 함유된 6가 크롬을 완벽하게 정량할 수 있는 국제 또는 국가 규격은 개 발되어 있지 않고 ISO 3613을 일부 변형하여 적용하 고 있으며 KS규격(KS D ISO 3613, 아연, 카드뮴, 알루미늄-아연 합금 및 아연-알루미늄 합금의 크로 메이트 피막 시험방법)으로 제정되어 있다. 그러나 ISO 3613은 규격의 제정 목적이 유해물질의 함유량 파악보다는 유해물질 함유 여부를 확인하는데 있기 때문에 자동차의 내식성 표면처리에 포함된 6가 크 롬 정량에는 적합하지 않다. 현재 내식성 표면처리의 6가 크롬 분석에 대한 표준화가 유럽지역에서 진행



중이며 연내에 규격을 배포할 계획으로 있다. ISO 3613 외에 자동차 부품의 6가 크롬 정량을 위하여 활용되고 있는 시험방법은 세계적인 자동차업체인 GM, Volvo 및 도요다에서 자체 개발하여 사용하고 있는 Volvo법, NSD법, GM법이 혼용되고 있다.

이에 대한 각각의 시험방법은 다음과 같다.

### 3. 주요 시험방법 내용

#### (가) KS D ISO 3613:2002

용출액은 증류수(탈이온수)을 사용하며, 적당한 용기중에 끓는 상태의 50ml의 증류수중에 시료를 넣는다. 정확히 5분 동안 끓는 상태를 계속한 후 시료를 꺼내어 증류수로 씻는다. 용기와 함께 실온까지 냉각하여 3ml의 황산용액을 첨가하여 250ml의 부피플라스크에 옮긴다. (이때 용기를 10-15ml의 증류수로 세척한다.) 디페닐카르바지드 용액 3ml를 가하여 교반한다. 2분 후에 25ml의 인산염 완충용액(56g/100g의 비율의 인산수소나트륨수용액)을 첨가하여 250ml 표선까지 증류수로 희석하여 잘 혼합한다. 이후 비색 정량법에 의해 파장 520nm에서 Cr+6을 측정 정량한다.

이 방법은 5분 동안 용출하도록 되어 있어 사실상 내식성 표면처리에 함유된 6가 크롬 전량이 용출된다고 볼 수 없다. 따라서 국내 자동차업계에서는 충분히 6가 크롬이 용출될수 있도록 1시간 동안 용출하여 전량 용출된 것으로 간주하여 시험용액으로 하여 분석에 이용한다.

#### (나) Volvo법(GMW 3034)

표면적 40 ~ 60cm<sup>2</sup>의 크로메이트(Chromate) 처리한 시편을 18 ~ 28℃에서 72시간 이상 방치 후 시험편으로 한다. 1L의 증류수에 NaCl 5g, Urea 1g, lactic acid 1g을 용해시키고 암모니아수로 pH를 6.4 ~ 6.5로 맞춘 후 200 ml를 취하여 이 용액에 준비된 시료를 완전히 담그고 교반하면서 20 ± 2℃에서 20 ± 1분 동안 용출시킨다. 0.6M 질산 5ml와 50ml 다이페닐카바자이드(10g/L)로 발색시켜 5분간 방치 후 흡광도계를 사용하여 파장 540 nm에서 흡광도를 측정하여 정량한다.

#### (다) NSD법 (JDIS K5311)

표면적으로 1 dm<sup>2</sup> 정도 되는 시료의 중량을 칭량하고, 그 후 유리제품 용기에 넣어 5% NaCl 수용액을 시료가 잠길 수 있을 정도로 주입하며 70℃에서 1시간 동안 방치한다. 용출액은 요오드 반응을 이용한 산화환원 적정법에 의해 0.01N 티오황산나트륨으로 적정한다. 따로 용출이 종료된 시료의 부착중량을 알카리 박리법을 이용하여 피막중량을 측정하고 피막중량에 맞는 0.01N 티오황산나트륨양으로써 표기한다. 이것을 용출 크롬량으로 환산하기 위하여 0.173 mg/ml - 0.01N 티오황산나트륨을 써서 환산한다.

### 4. 결론

ISO 3613 방법은 크롬이온 전체를 6가 크롬으로 산화시킨 다음 산성에서 다이페닐카바자이드와 반응

하여 생성하는 적자색 착화합물의 흡광도를 540nm에서 측정하는 방법으로서 이 방법은 용매 추출하는 방법에 따라 차이가 난다. 즉 사용하는 용매와 추출시간, 추출방법의 차이로 시험소간의 재현성이 낮다. 따라서 자동차 부품에 함유된 6가 크롬을 정량을 위해서는 코팅되어 있는 면의 재질에 따른 용매를 선정과 추출조건 등을 고려한 시험방법 확립이 필요하다. GMW 3034 방법과 Volvo 방법은 크롬 도금 처리된 시료에서 6가 크롬을 용출시킨 후 산성에서 다이페

닐카바자이드와 반응하여 생성되는 적자색 착화합물의 흡광도를 흡수 파장 540nm에서 측정하여 정량하는 방법으로 발색시약은 동일하나 시험액 용출을 위한 시료전처리방법이 다르다.

자동차 부품용 내식성 표면처리제품의 6가 크롬 정량방법은 현재 유럽지역에서 규격화가 추진되고 있으나 국내에서도 국제 규격화 동향 파악과 함께 국내 도금기술에 적용 가능한 규격의 개발이 이루어져야 한다.

