

아연도금용 친환경 3가 크로메이트 표면처리기술

김수원* · 이철태†

단국대학교 공학부 화학공학전공
*남동화학 주식회사
(2006년 9월 13일 접수)

Environment-friendly Trivalent Chromate Treatment for Zn Electroplating

Soo Won Kim* and Chul Tae Lee†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
*Namdong Chemical Co., Ltd, Kyung-gi 429-847, Korea
(Received September 13, 2006)

금속표면처리 기술 분야에서 광범위하게 적용되어온 6가 크롬에 의한 부식억제방법은 더 이상 사용할 수 없는 단계에 이르렀다. 전 세계적으로 자동차 산업에 적용되기 시작한 이 6가 크롬사용에 대한 규제는 전자산업을 비롯한 모든 산업에 예외 없이 적용될 것이다. 이에 따라 새로운 부식억제 방법이 절대적으로 필요하며, 3가 크롬을 바탕으로 하는 새로운 부식억제 방법이 그 자리를 대신할 것이다. 따라서 본 총설에서는 6가 크로메이트 대체를 위한 화성코팅에 대한 공정 개발을 위해 현재까지 진행된 과정 및 제안된 3가 크롬화성코팅을 소개하여 획기적인 3가 크로메이트 화성코팅 공정의 확립에 기여하고자 한다.

Hexavalent chromium passivation, as very effective anti-corrosion method, can not be used in the field of surface treatment for metal, any more. Throughout the world, this regulations which was applied to automotive industries will be extended to all industries including electronics industries in the near future. Therefore a new anti-corrosion method should be established without delay, and trivalent chromium passivation as an alternatives replace the hexavalent chromium passivation for the time being. This paper gives an overview of the currently available trivalent chromium passivation processes, and then it attempts to give an insight to develop a more effective trivalent chromium conversion coating process for possible substitution of the hexavalent chromium passivation process.

Keywords: chromate conversion coating, trivalent chromium, hexavalent chromium

1. 서 론

금속의 내식성과 미관을 위한 가장 효율적인 금속표면처리공정이 크롬 및 그 화합물에 의한 것임은 새삼 재론할 필요가 없다[1-6]. 그러나 크롬 및 그 화합물중 6가 크롬은 오늘날 맹독성 환경오염원인 Cd, Pb, Hg 등과 함께 환경 보존을 위해 처리 및 제거되어야 할 문제의 4대 중금속의 하나라는 점이다. 크롬에 의한 표면처리공정이 친구에서 적으로 반전될 수 있는 가장 핵심적인 요인은 바로 6가의 크롬을 사용한다는 것에 있다. 이에 따라 이러한 6가 크롬의 사용에 대한 세계적인 강력한 규제에 의하여 이의 제조, 사용, 처리, 폐기 등의 가격이 계속적으로 상승하고 있으며 이에 대한 대체 물질 및 대체 공정에 대한 연구개발이 절실히 요구되고 있고 아울러 다급하게 진행되고 있다. 이러한 6가 크롬 사용규제는 미국, 유럽 및 일본 등지에 자동차를 수출하고 있는 국내 자동차 업체가 6가 크롬에 대한 대책마련을 하지 못하는 경우 해외 수출을 일순간에 정지해야 될 상황에 빠지게 할 것이다. 뿐만 아니라 전자산업을 비롯한 수출 관련 모든 제품은 어느 분야의 산업도 결코 규제대상에서 예외가 될 수 없을 것이다. 그러므로

6가 크롬 대체 표면처리 방안은 금속 소재를 사용하는 모든 산업분야에서 시급히 해결되어야 할 당면 과제인 것이다.

크롬을 기본소재로 하는 표면처리기술은 크게 전기에너지를 이용한 크롬도금(chromium plating)과 화성처리에 의한 크로메이트처리(chromate conversion coating)[7-12]로 대별되며 크롬도금은 도금분야에서 독자적이고 최종적인 표면처리로 사용될 만큼 광범위한 용도에 적용되고 있다. 그러나 이들은 어느 경우이든 6가 크롬에 의해 이루어지는 공정이며 이 6가 크롬을 전혀 사용하지 않는 공정으로 대체되어야 하는 것이 세계적인 현재의 당면과제이다.

저자는 이미 이러한 6가 크롬에 의한 표면처리공정의 하나인 6가 크롬도금에 대한 대체 방안으로서 3가 크롬도금 공정을 소개한 바 있다[1]. 이에 본 총설에서는 6가 크롬에 의한 크로메이트의 대체방안에 대한 국내외적 현황과 현재의 진행 방향 및 향후의 전망을 소개하고자 한다.

2. 크로메이트 처리공정

2.1. 크로메이트 코팅을 왜하는가?

크로메이트 처리는 전기 도금된 금속표면의 백청(white rust) 발생

† 주 저자 (e-mail: chult823@dankook.ac.kr)

Table 1. Surface Treatment for Various Parts of Automobiles

	Surface Treatment Process	Application
1	전기아연도금(크로메이트)	볼트, 너트 등
2	아연분말 크롬산 화성처리(다크로처리)	볼트, 크램프류
3	전기아연-철 합금도금(크로메이트)	horn
4	전기아연-니켈 합금도금(크로메이트)	튜브
5	미케니칼 아연·철 합금도금(크로메이트)	나사부품
6	2중 강관(크로메이트)	브레이크 튜브
7	강관(크로메이트)	오일쿨러 등
8	자동차용 전기아연 도금강관(크로메이트)	레귤레이터 등
9	자동차용 용융알루미늄 도금강관 및 스텐리스강관(크로메이트)	열 차단판 마후라
10	알루미늄 부품 도장하기(크로메이트)	와이퍼 চে트
11	자동차 부품 등의 방청도료(방청안료 : 크롬산스트론튬, 크로메이트)	
12	Zn-rich primer	
13	인산염 피막의 방청제(크로메이트)	

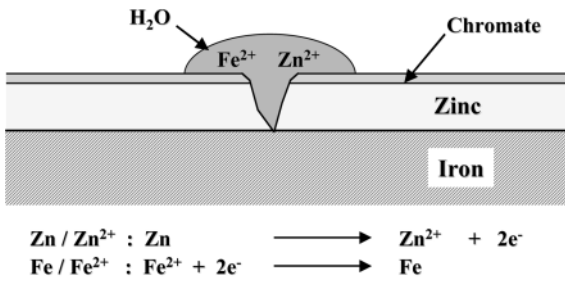


Figure 1. Corrosion mechanism of Zinc plating on the iron[13].

을 억제하고 페인트 층과의 밀착성을 높이기 위해 개발되었다. 예를 들어, 아연도금은 강철 등 철합금을 부식으로부터 보호하기 위한 대표적인 방식도금법으로서 광범위한 분야에서 활용되고 있다. Figure 1에 나타난 바와 같이 아연은 전기화학적으로 친한 금속으로 작용, 즉 철은 음극 그리고 아연은 양극으로 되어 갈바닉 셀을 형성하게 되어 아연이 완전히 부식되어 제거 될 때까지 철은 보호된다. 아연은 철에 대해서 극히 효과적인 방청 도금이나, 아연 자체는 대기 중에서 쉽게 산화아연이나 탄산아연 등(백녹 또는 백청, white rust)으로 전화되어 변색되거나 비교적 빨리 부식되어 버린다. 그러므로 내식성 증대를 위해서는 아연도금 피막 자체를 보호하기 위한 조치가 필요하며 크로메이트 처리는 이러한 목적으로 아연도금위에 부동태(passivation)피막이 형성되게 되게 하는 표면처리 공정이다[13].

크로메이트 피막의 부식 억제 효과는 매우 절대적이다. 아연 도금의 대표적인 6가 크롬의 유색 크로메이트 피막은 1미크론 이하의 피막에서도 염수분무시험[14]에서 평균 100~240 h을 견딘다. 그러나 단지 아연 도금된 피막은 두께 1미크론에 대하여 7~8 h 밖에 견디지 못한다. 또한 크로메이트 피막은 단순하게 방청피막에 한하지 않고 도장의 밀착성 증대에도 우수한 성능을 발휘한다. 아연 도금에 대한 크로메이트 처리가 매우 효과적임에 따라 카드뮴의 처리가 유사한 이유로 개발되었으며 이후에 은, 구리, 베릴륨, 주석, 구리합금, 알루미늄, 마그네슘, 아연다이캐스팅, 그리고 크롬도금 층에 이르기까지 이와 유사한 컨버전 코팅이 널리 적용되기에 이르렀다.

이러한 이유로 아연도금에 크로메이트 피막은 매우 중요하며, 다음의 Table 1은 자동차부품에 현재 사용되고 있는 6가 크롬에 의한 크로메이트 처리 등 대표적인 표면처리를 나타낸 것이다.

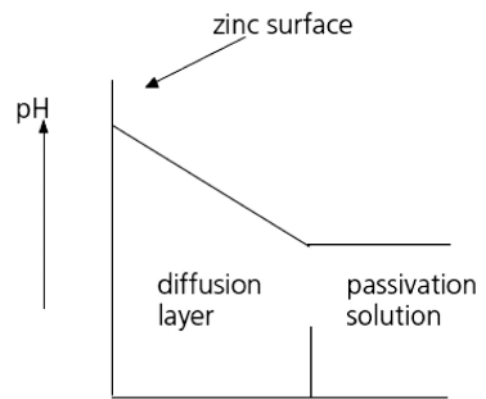
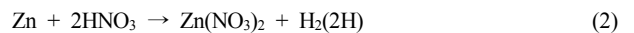
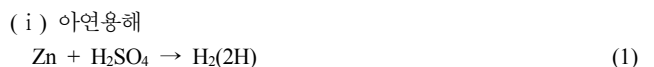


Figure 2. pH-value increase in front of a zinc layer in a passivation solution.

2.2. 6가 크로메이트 피막 생성원리

아연도금 위의 크로메이트 피막 생성에 대한 정확한 반응 메커니즘이 규명되지는 않았지만 6가 크롬에 의한 크로메이트의 경우 다음과 같은 반응 메커니즘으로 피막 형성이 진행된다고 판단하는 이론이 지배적이다. 아연도금 시편을 크롬산 화합물 및 산이 있는 용액에 담그면, 금속표면으로부터 소량의 금속이온이 용해될 때 Figure 2에 도시한 바와 같이 금속표면과 용액 사이의 계면에서 pH가 상승하게 되며 그 순간 계면에 접한 금속표면 위에 크로메이트 피막이 형성된다. 즉, 이 피막은 용액 중에서 아연이 용해할 때 발생하는 수소에 의해 6가 크롬이 환원되어 3가 크롬이 되고, 이 3가 크롬수산화물 Cr(OH)₃과 크롬산(CrO₃)이 결합하여 복잡한 겔(gel)상의 수화물로 되어 아연표면에 형성되며, 형성된 이 피막의 본질은 크롬산과 크롬의 수화물(CrO₃ · Cr₂O₃ · nH₂O)로 생각된다. 이 반응을 단계적으로 나타내면 다음과 같다.



(ii) 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원

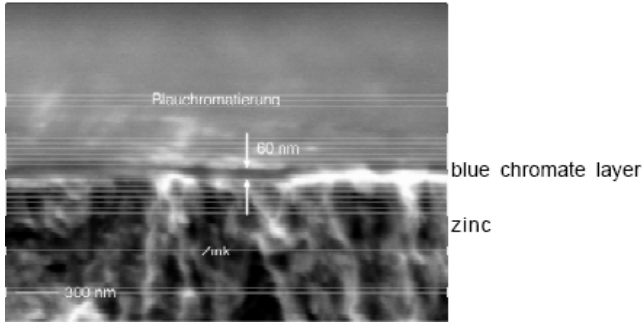
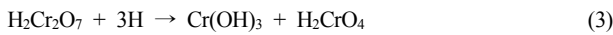
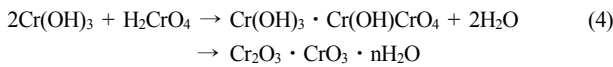


Figure 3. 40,000X magnification of bright zinc plated and trivalent blue chromated steel. Blue chromate layer thickness = 60 nm (Ref.:Peter Hülser, Manuscript of the presentation on the MKS-Meeting in Dortmund Manual (1999)).



(iii) 피막 생성



형성된 이 피막을 적절하게 건조하면 차차 수분을 상실하고 미세한 균열(가는 금)이 있는 아교상(또는 젤라틴상)의 굳은 내마모성(abrasion-resistance)피막이 된다. 그러나 건조 전에는 피처리 금속표면 위에 형성된 겔 상태의 크로메이트 코팅 피막은 부드럽기 때문에 작업 시 주의가 필요하고 또한 건조시에는 크로메이트층에 65 °C 이상의 열이 가해지면 코팅 피막에서 탈수작용이 일어나 피막이 파괴될 수도 있다. 형성된 피막 속에 분산되어 있는 6가 크롬이온의 양과 피막의 두께가 색의 농도 및 색조를 결정한다. 피막을 건조시키기 전에 피막 중의 6가 크롬을 알칼리 또는 열탕에서 추출하든가, 6가 크롬이 극히 적은 크로메이트액에서 얇은 막을 형성시키면 3가 크롬분은 비교적 많고 6가 크롬이 거의 없는 광택 크로메이트 피막이 생긴다. 이 피막의 생성

Table 3. Classification of Hexavalent Chromates for Zinc Plating

Kind of Chromating	Color	Condition & Objective for Use
Blue Chromating	Bright bluish white	깨끗한 미관을 가지며, 내식성을 그다지 중요하지 않는 부품
Yellow Chromating	Bright iridescent yellow	내식성을 중시
Black Chromating	Black	내식성이 좋으며, 장식 부품에도 많이 이용되며 차광목적으로도 이용된다.
Olive Chromating	Olive color	가혹한 부식 환경에서 사용되는 부품, 위의 것들 중 내식성이 가장 좋다.

Table 4. Composition of Bath for Chromating by Hexavalent Chromium

comp. (g/L)	저농도유색	고농도유색	저농도광택	고농도광택	중농도흑색	농녹색
CrO ₃		150~200	10	150~200	40~45	
Na ₂ Cr ₂ O ₇	5~10					20~25
H ₂ SO ₄ (mL/L)	0.3~0.7	2~5	5	10~15		5~15
Na ₂ SO ₄		20~30			40~45	
HNO ₃ (mL/L)	2~4	20~30	30~40	10~20		
CH ₃ COOH (mL/L)	1~2	10~20		10~20		
(COOH) ₂ ·2H ₂ O			20			
(NH ₄) ₂ SiF ₆			1~2			
AgNO ₃					0.5~1.5	
other additives						very small

Table 2. Various Hexavalent Chromates and its Contents of Six-valent Chromium

Chromate	Hexavalent chromium (μg/cm ²)
Transparent / Blue	0.1
Yellow	10
Olive	15
Black	15

주) VDA-AK Chrom VI-Ersatz 2001. 7. 24

속도는 수소이온과 중크롬산이온이 생성된 크로메이트 막 속으로 침투하여 공급되는 속도에 좌우되므로, 피막의 생성속도는 액의 교반이 빠를수록 크다. 크로메이트 피막의 용해속도도 또한 액의 교반속도에 좌우된다. 이 피막의 생성속도와 용해속도는 크로메이트액의 성분으로 조정하게 되며, 이 조정 여하로 유색 크로메이트와 무색 광택 크로메이트가 된다. Figure 3은 이와 같은 반응기구에 의해 형성된 크로메이트피막의 전자현미경사진이다. 피막의 두께가 60 nm 정도인 것으로 나타났다. Table 2에는 크로메이트 피막의 색깔별 6가 크롬 함유량을 나타내었다.

2.3. 6가 크로메이트 공정

2.3.1. 6가 크로메이트 코팅의 분류

도금된 금속의 내식성 증대를 주목적으로 현재 사용되고 있는 크로메이트 처리는 광택 크로메이트, 유색 크로메이트, 흑색 크로메이트, 및 녹색 크로메이트의 4가지 종류로 분류된다. 이들 4종류 크로메이트 처리의 특징 및 목적은 Table 3에 나타난 바와 같이 약간씩의 차이는 있으나 공통적인 주요기능은 방식효과임을 알 수 있다.

2.3.2. 크로메이트 처리액의 종류별 욕 조성

크로메이트 용액은 두 가지로 나누어질 수 있는데 크게 농도와 색으로 구분되어 진다. 농도에 의해서는 저농도, 고농도, 중농도로 나누어지고, 색깔에 따라서는 광택용과 피막용의 두 가지가 있고, 광택용

Table 5. Anticorrosion According to Drying Condition of Chromate Film (Hr)

Kind of Chromating	25 °C	60 °C	80 °C	150 °C	200 °C
Blue Chromating	72	72	48	24	18
Yellow Chromating	168	144	72	24	24
Black Chromating	240	192	96	18	12
Olive Chromating	432	360	288	18	12

주) 시험방법: 염수분무시험(KS D 9502), 건조시간 10 min, 처리온도 20 °C, 건조온도 60 °C

Table 6. Corrosion Resistant According to Color of Film Obtained from the Chromating

Thickness of Film	Color	Cr in film (mg/dm ²)		Salt Spray Test (KS D 9502)	
		Total Cr (III & VI)	Hexavalent Cr	Black Rust (hr)	White Rust (hr)
Thick ↑ ↓ Thin	붉은 오렌지색	2.6	0.99	48~96	72~120
	녹 색	2.3	0.79	72~96	120~168
	적 색	1.8	0.61	72~96	120~168
	청 자 색	1.6	0.42	72~96	120~168
	핑크 색	1.6	-	48~72	120~168
	황-핑크색	1.5	-	48~72	120~168
	엷은 황색	1.3	-	48~72	72~96

Table 7. Properties of Chromate Film Obtained from Various Chromates

Classification		Cr(VI) (µg/cm ²)	Film Thickness (nm)	Start Corrosion (hr)
Sixvalent Chromating	Yellow	5~15	250~500	200~300
	Olive	20~50	1000~1500	400~500
	Black	10~50	250~1000	150~300
Trivalent Chromating	Blue	< 0.02	25~80	20~40

크로메이트에도 유색과 무색의 두 가지가 있다. 피막용도 유색과 무색이 있으며, 유색의 것은 무지개색, 오렌지색, 청록색, 황색 등이 있고 무색인 것은 청색과 백색(반투명)이 있다. Table 4에 각 일반적인 6가 크롬 크로메이트용 조성물 나타내었는데, 실제로는 용도별로 많은 크로메이트제가 사용되고 있다.

2.3.3. 크로메이트 피막의 내식성

크로메이트 피막의 내식성은 피막의 강도, 6가 크롬의 함유량, 건조 온도, 처리방법 및 피막두께에 따라서 좌우되며 대단히 좋은 내식성 [15]도 얻을 수 있다. 부식에 대한 방패는 피막 속의 6가 크롬에 의한 부식 억제능력과 피막 자체의 물리적인 차단(소수성 등)의 두 가지가 역할을 한다. 대체로 내식도는 피막두께에 비례하므로 피막의 두께는 건조 전에는 수 µm에 이르나 건조하면 0.5 µm 이하로 된다. Table 5, Table 6 및 Table 7은 크로메이트 피막에 대한 내식성 및 피막 특성을 나타내었다.

적정한 크로메이트 처리에서 양호한 피막을 얻어도 최종적으로 처리되는 건조온도가 높아지면 피막중의 수분을 잃어서 6가 크롬의 이동성이 없게 되어, 그 결과 크로메이트 피막의 특유의 자기회복성을 잃고 내식성이 극도로 저하된다. 또한 피막의 무수한 크랙도 내식성 저하의 원인이 된다고 보고되고 있다.

2.3.4. 크로메이트 처리 방법

6가 크로메이트 처리의 공정 단계는 다음의 단계에 의해 진행된다.

“활성화 - 수세 - 크로메이트 용액에 침지 - 수세 - 건조” 이러한 처리단계에서 사용되는 6가 크롬 크로메이트 용액의 조절인자들은 다음과 같으며 최상의 내식성을 얻거나 또는 목적하는 바를 이루기 위해서는 이 조건들이 적절하게 조정되어야 한다.

- (1) 농도분석(적정법) : Cr⁶⁺, Cr³⁺
- (2) pH (pH 미터) : 0~2.8
- (3) 온도 : 24~32 °C (75~90°F)
- (4) 침적시간 : 10~30 sec
- (5) 교반 : 공기교반, 기계적 교반, 용액 순환
- (6) 이송시간(transfer time) : 25 sec 이하

그러나 금속의 내식성 증대를 위해선 단지 크로메이트 처리만에 의해서 이루어질 수는 없으며 성공적인 크로메이트 코팅이 이루어지기 위해서는 이미 이루어진 도금의 피막 자체에 매우 큰 영향을 받는다. 그러므로 전기도금된 금속의 피막 특히, 아연이나 카드뮴을 성공적으로 크로메이트 코팅하려면 아래 사항들을 준수하여야 한다.

- (1) 전기도금 층의 두께가 일정하고 조직이 균일하며 입자가 미세할수록 양질의 크로메이트층이 형성된다.
- (2) 다른 금속(특히 구리나 납)들이 공동석출(codeposition)되는 경우 크로메이트층의 조직이 파괴될 가능성이 높다.
- (3) 크로메이트 코팅을 하기 이전에 피처리 금속 표면에 잔류하는 도금용액을 완전히 제거하거나 중화시켜야 한다. 이러한 용도로 사용

Table 8. Alternatives for Hexavalent Chromium Free Surface Treatment

Main Component & Structures	
1	Trivalent Chromate Sole Film
2	Trivalent Chromat + Organic (or Inorganic) Coating
3	Metalic Salt Film like Chromate
4	Metalic Salt Film like Chromate +Organic (or Inorganic) Coating
5	Organic (or Inorganic) Sole Coating
6	Organic Inhibitor Film

하는 특허된 용액이 판매된다. 희석 질산(약 0.5%)을 포함하는 용액으로 활성화처리 하는 것도 좋은 방법이다.

(4) 크로메이트 코팅 용액은 용액 공급업체를 통해 조절법을 잘 익히고 작업자의 경험을 토대로 하여 유지, 관리한다.

(5) 크로메이트 코팅 후 처리물의 표면을 잘 세척한다. 무지개 빛깔이 나지 않도록 하려면 수산화나트륨이나 탄산나트륨 용액으로 표백(bleaching)한다.

(6) 마지막 세척용액은 50~60 ℃로 유지하고 충분히 교반한다. 또한 산이나 알칼리가 피처리물 표면에 축적되어 코팅층이 벗겨지는 현상을 방지하기 위하여 세척용액의 흐름을 충분히 조절한다.

(7) 코팅층의 건조온도는 70 ℃를 넘지 않게 하여 코팅층의 보호특성이 파괴되지 않도록 한다.

(8) 만일 도금 후 즉시 크로메이트 코팅을 할 수 없는 상태이면 보관 후 크로메이트 코팅하기 이전에 적절한 알칼리 탈지와 산 침지를 하여 표면을 활성화한다.

3. 6가 크로메이트의 규제와 대안

6가 크로메이트 처리는 금속의 내식성 증대를 위해서는 처리방법의 편이성 및 경제성의 측면에서 매우 효과적인 표면처리 공정이다. 그러나 이미 전 세계적으로 6가 크롬 사용규제 및 대체 물질 개발의 움직임이 본격적으로 진행되고 있으며, 일부 국가에서는 6가 크롬의 사용 자체를 철저히 규제하고 있다.

3.1. 6가 크롬은 왜 문제인가?

크롬은, 철과 같은 중금속으로 크롬의 원자는 1, 2, 3, 4, 5, 6가와 같이 다수의 원자가를 가진다. 크롬산을 삼켰을 경우의 독성과 접촉에 의한 발암성을 알게 된 것은 과거 20년으로 알려져 있다. 예로서 크롬산 1~2 g이나 중크롬산칼륨 6~8 g을 경구 섭취하였을 때 간장부전, 혈액 불순이 되어 나중에는 사망하였다고 알려져 있다. 이러한 6가 크롬의 독성은 주로 강한 산화력에 의한 것으로 위장염, 피부염, 궤양을 일으키는 원인이 되는 발암물질이다. 또한 6가 크롬은 기화하기 쉬워 소화관과 폐, 피부를 통하여 체내에 쉽게 흡수되므로 비(코)중막 뚫림, 폐암의 원인이 되기도 한다. 체내에서 강열한 산화력에 의한 독성을 발휘한 후에는 환원되어 독성이 적은 3가 크롬으로 변하여 체내에 잔류한다. 이러한 독성 때문에 작업 환경 내에서 한계 크롬산염의 농도는 정부기관에 의해 규제되고 있고, 크롬산 염을 함유한 재료의 사용자에게는 위험성이 경고가 되어지고 있다. 한편 크롬 원소 자신은 생물에게 필요한 물질로서 부족하면 건강 장애를 일으킨다 [16,17].

3.2. 6가 크롬 규제 현황

6가 크롬에 의한 크로메이트 처리의 많은 장점에도 불구하고 6가 크롬이 인체에 매우 치명적인 영향을 줄 뿐만 아니라 6가 크롬이온이 지하수나 강으로 유입될 경우 치명적인 환경오염 등의 문제가 발생되기 때문에 6가 크롬에 의한 크로메이트 처리공정을 계속 유지해서는 안 된다는 것이 세계적인 견해이다. 제조공정에 사용하지 않고, 제품에 함유시키지 않는다고 하는 흐름은 피할 수 없기 때문이다. 6가 크롬의 규제에 대한 미국의 경우를 비롯하여, 6가 크롬에 대한 본격적인 규제의 시작이라고 할 수 있는 1996년 7월 유럽회의의 내용 및 관련 사항은 전보[1]에 상술한 바 있다. 이 1996년 유럽회의 이후, 세계의 유명 자동차 회사를 중심으로 “6가 크롬프리(hexavalent chromium free)”를 선언하거나, “2003년 7월까지 자동차 1대에 대하여 6가 크롬을 함유하는 양을 2 g 이하로 규제”[18]하는 등 6가 크롬의 사용규제에 대해 적극적인 자세를 취해 왔으나 적절한 대안이 마련되지 못한 관계로 6가 크롬 규제의 기준을 변화시키고 “2005년 까지 유예” 등 그 적용시기를 연기하여 왔다. 그러나 2002년 6월 유럽회의에서는 “EU지령에서는 2007년 7월 1일 이후에 판매되는 자동차에는 6가 크롬의 사용을 완전 금지한다”[19]고 실시시기를 후퇴하였지만 엄격한 규제가 발표된 바 있으며 우리나라도 이 규제에 대해 예외될 수는 결코 없다. 그러나 여기서 주의하여야 할 것은 6가 크롬에 대한 이 규제가 2007년 7월 1일 이후에 적용한다고 하나 이는 어디까지나 2007년 7월 1일을 최종목표로 한 것이며 실제로는 그 시기보다도 앞서 실시하여 6가 크롬 대체품으로 바꾸지 않으면 2007년까지 달성할 수 없다는 것이다. 실제로 일본의 경우는 이를 달성하기 위해서는 2002년 중에 방침을 정하고, 2003년부터 채용, 2004년까지 모든 것을 달성 등으로 스케줄을 짜놓고 현재 진행하고 있다. 현재 우리나라의 경우는 다소 늦은 감이 없지 않지만, 자동차 업계에서는 현대자동차를 중심으로 적극적인 대응을 하고 있으며 삼성의 경우 전자 제품에 6가 크롬의 존재를 엄격히 규제하고 있다.

3.3. 6가 크롬 대체를 위한 개발 현황

1995년 EU와 EPA에 의해 6가 크롬의 사용규제가 발표된 이래로 전세계적으로 6가 크롬 사용 규제에 대한 대응의 방안을 비롯하여, 6가 크롬 대체 소재들이 Atotech사, Surtec사, Canning사, Dipsol사, 일본표면화학사, Jasco사 등 세계 일류의 표면처리제 제조사들에 의해 제안되었으며 상용화를 위한 노력을 기울이고 있다[20]. 아울러 우리나라의 경우도 연구소 및 대학 등에서 대체 소재 개발에 대한 연구를 진행해 왔으며, 특히 표면처리분야의 기술 및 소재를 거의 외국에 의존해오던 국내 표면처리산업계에서 남동화학, 한우물, 다인 등 토종 기업이 출현하여 그 대열에서 외국의 기업들과 정면 승부를 하며 나름대로의 6가 크롬 대체 소재개발에 대한 노력을 하고 있다[21].

그러나 유감스럽게도 국내외를 망라한 이 모든 노력이 있음에도 불구하고 아직은 기존의 6가 크롬에 의한 크로메이트의 내식특성과 작업성에 버금하는 대체 소재 또는 관련 기술이 제안되지 못한 상태이어서 지속적인 연구의 노력이 매우 절실한 상황이다[22].

현재까지 6가 크로메이트의 대체를 위해 제안된 상기의 여러 대응 결과를 종합하여 정리해보면 Table 8과 같다.

Table 8에 나타난 바와 같이 개발된 방법 중에는 완전 크롬프리(Chrom free)의 경우도 제안된 바 있으나 상업적 실용화에 접근한 대체 방안 및 소재는 3가 크롬을 사용한 소위 3가 크로메이트 코팅이 근간을 이루고 있다. 실제로 현재까지 실용화 단계의 초기 단계에 접근한 아연도금 후처리제로서 현재 시판되고 있는 아연도금의 6가 크

Table 9. Properties of Trivalent Chromate Conversion Coating

Classification	Kind	Color	Corrosion Protection
Bright Chromate	White	Transparent Bright	< Hexavalent Chromate
	White blue	Bluish white	< Hexavalent Chromate
Coloring Chromate	Yellow	Iridescent yellow	<< Hexavalent Chromate
	Black	Gray, Blackish Olive	<<< Hexavalent Chromate

롬 프리 크로메이트의 대부분은 3가 크롬염류를 주성분으로 하는 3가 크로메이트로서 그들의 종류별 분류와 그 특성은 Table 9와 같이 요약할 수 있다. Table 9에 제시된 “광택 백색 크로메이트”라고 하는 것은 제안된 3가 크로메이트를 아연도금위에 코팅한 후 밝은 청백색이나 청색을 띠는 크로메이트 소재를 말하며, “유색 크로메이트”라고 하는 것은 코팅 후 코팅막이 무지개빛이 도는 소위 “천연색 크로메이트”와 흑색이라고 하지만 현재는 흑색을 띠지 못하고 짙은 회색을 발현하는 수준에 이르고 있는 “흑색 크로메이트”의 두 가지를 지칭한다.

6가 크롬 크로메이트 대체처리기술로서 3가 크롬 단독의 크로메이트 용액 개발이 많이 진행되고 있는데, 이는 3가 크로메이트 피막이 6가 크로메이트 보다는 내식성이 떨어지나, 어느 정도의 자기 수복성을 갖고 있기 때문이다. 그러나 기존의 6가 크롬 크로메이트보다 우수한 내식성 특성을 갖는 3가 크롬 크로메이트 용액 개발이 이루어지지 못하고 있고, 또한 6가 크롬 크로메이트에서는 필요하지 않은 피막처리 후 코팅을 하는 경우가 많다. 그리고 현재까지는 주로 광택과 천연색 크로메이트, 소위 유색 크로메이트가 주류이며 아직까지 흑색 크로메이트에 대한 개발 결과는 매우 초기단계에 있다.

4. 3가 크로메이트의 개발 및 소재

현재까지 진행되어온 6가 크롬 크로메이트 대체 소재 및 그 기술의 방향을 볼 때, 미래의 방향은 크롬을 전혀 사용하지 않는, 즉 “6 valent chromium free”가 아닌 “chromium free”의 방향으로 가야할 것임은 대체이지만 현재의 기술 수준으로 볼 때는 우선 1차적인 6가 크롬 크로메이트 대체방향은 3가 크롬을 소재로 하는 방향 외에는 특별한 대안이 아직은 없다. 따라서 관련 연구자, 산업체 등 모두는 현재의 시점에서 3가 크롬에 의한 크로메이트의 완성에 전력을 경주해야 할 것이다.

4.1. 3가 크로메이트 개발 방향 및 원리

개발 완성되어야 할 3가 크로메이트 소재 및 그 기술의 주요조건은

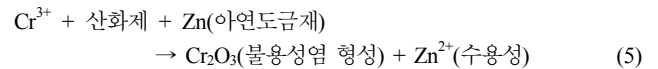
- ① 무독성
- ② 고내식성
- ③ 저가 및 장수명
- ④ 6가 크롬 크로메이트와 유사한 물리적 전기적 특성 보유
- ⑤ 현재의 6가 크로메이트 공정에 조화 및 적용 가능 등이다.

크로메이트 코팅은 크로메이트 화성 코팅(chromate conversion coating)을 말하며, 기본적인 개념은 금속의 표면에 크롬 성분을 포함하는 불용성의 염을 얇게 형성시키는 것이다. 즉, 아연도금용 3가 크로메이트는 3가의 크롬화합물을 이용하여 아연도금재위에 불용성의 크롬염의 막을 형성하는 것이다. 이러한 막을 형성하는 제 1차적인 방법은 산화에 의한 것이다. 그리고 이 산화막에 의한 내식성이 낮은 경우 보완을 위해 2차적으로 인산염 등에 의한 추가적인 보완 막을 입히는

방안을 고려할 수 있다. 그리고 이렇게 생성된 막이 강하고 길질수록 기계적 특성은 물론 높은 내식성을 얻을 수 있게 된다.

4.1.1. 산화에 의한 방법

산화 반응에 의해 금속표면 위에 막을 형성하는 것으로 크로메이트 코팅의 가장 기본 반응이고 원칙적인 것이다. 즉 반드시 존재해야 하는 것이다.



즉, 상기의 반응에 의해 수용성의 Cr^{3+} 가 산화반응에 의해 Zn 도막 위에 불용성의 Cr_2O_3 를 형성하게 하는 것이다. 그러므로 조성 중에 산화제가 존재해야 하며 그 산화제는 여러 형태의 산이 사용가능하며 이 산은 pH 조절제로서의 역할도 동시에 수행하게 된다. 이때의 pH는 형성된 불용성이라고 하는 크롬산염 Cr_2O_3 의 용해성과도 관련이 있고, pH 뿐만 아니라 처리시간, 온도 등이 불용성 염의 형성조건과 밀접한 관계가 있어 주의를 요한다.

4.1.2. 인산염화에 의한 방법

이는 상기의 산화에 의해 생긴 피막을 보호 및 보강과 함께 추가적인 불용성의 막을 형성시키는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 인산염계의 화합물이 크로메이트 코팅용액의 조성에서 필요한 것이다. 그리고 아울러 이 조성에는 인산기와 형성하는 좋은 성능의 불용성 염을 형성할 수 있는 금속이온을 공급할 수 있는 염을 함께 포함시키는 것이다. 그 주된 금속이온은 공급할 수 있는 것이 아연계 화합물이며 그 외에도 다양한 형태의 금속염이 사용될 수 있다.

예를 들어 아연의 경우



일차적으로 이 염이 형성되며 이는 수용성이다. 그리고 이어서 다음 단계로 불용성 인산염이 형성된다.

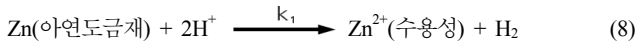


위와 같이 불용성 인산염이 되어 추가적인 피막을 형성함으로써 아연도금계의 내식성을 급격히 향상시킬 수 있는 방안이 제시되는 것이다.

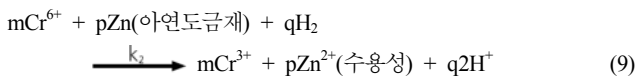
이러한 피막의 형성은 크로메이트 용액과 아연이 도금된 금속의 표면, 구체적으로 아연금속표면과 그 계면에서 진행된다. 그러므로 상기의 효과적 막의 형성을 위한 소재의 개발을 위해서는 아연도금위 막 형성 반응기구에 대한 구체적인 이해가 필요하다. 현재는 3가 크롬에 의한 크로메이트의 막형성에 대한 반응기구는 전혀 알려져 있지 않지만 6가 크로메이트의 막형성에 대한 반응기구는 3가 크로메이트

의 막형성기구를 이해하는데 충분한 단서가 될 수 있을 것이다.

6가 크로메이트를 사용하면 3가 크로메이트든, 크로메이트 용액 중에 아연도금 물체가 도입되면 표면에서 그 첫 반응은 산성의 크로메이트 용액이 아연을 녹이는 것이다.



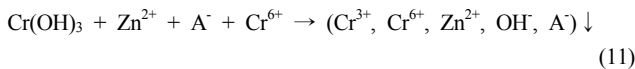
그리고 Figure 2에 나타낸 바와 같이, 아연도금 층에서 산의 소모로 인해 표면에 급격한 pH 값의 증가가 생기게 된다. 그리고 6가 크로메이트 용액의 경우, 발생된 수소와 아연의 환원기능성에 의해 6가 크롬이온이 3가 크롬이온으로 환원된다. 물론 3가 크롬을 사용하는 경우 이러한 환원반응은 진행되지 않을 것이다.



그리고 중간체 3가 크롬이온은 다음의 2단계의 반응 경로가 진행된다. 먼저, 3가 크롬이온이 6배위의 물에 의한 착화반응이 일어나고 전해질로 이동되며, 둘째로 아연도금 표면의 최상층의 pH값 증가로 인해 크롬이온이 크롬수산화물로 침전반응이 진행된다.



그리고 그 침전반응이 진행되는 동안 아연이온 및 크로메이트 용액 중의 음이온은 물론 6가 크롬의 이온이 용액 속에 존재하는 경우 6가 크롬이온도 함께 다음과 같이 공침된다.



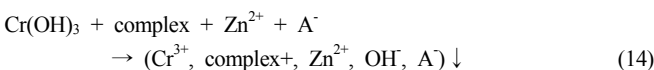
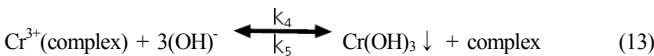
$k_1, k_3 > k_2$ = Cr(III) 중간체는 매우 낮은 농도임을 의미한다.

6가 크로메이트에 의한 부동태피막의 형성이 3가 크롬이온에 의해 이루어지면 정작에 6가 크롬은 단지 공침에 참여한다는 반응은 참으로 흥미로운 일이다. 그러므로 크로메이트 용액 중 Cr(VI)/Cr(III) 비율은 매우 중요하며 이것이 형성된 막의 물리화학적 특성에 영향을 줄 수 있는 인자가 될 수도 있을 것으로 사료된다.

그리고 개발하고자 하는 3가 크로메이트의 경우 6가 크롬은 전혀 존재하지 않고 단지 3가 크롬의 이온만이 존재하므로, 6가 크로메이트의 부동태화와는 달리, 3가 크롬 착화물 중간체가 생성되지 않는, 즉 6가 크롬이 없는 3가 크롬이온은 거의 대부분 6분자의 물로 배워진 착화물을 형성한다.



그리고 급격한 pH값의 전이로 인해 아연표면위에 3가 크롬 착화물은 침전되어 부동태막을 형성하게 된다.



6가 크로메이트의 경우 부동태피막의 형성반응의 속도결정단계는 3가 크롬이온중간체의 생성단계이다. 그러나 3가 크로메이트에 있어 부동태피막의 형성의 속도결정단계는 착화물의 반응이다. 그러므로 그 착체화물이 무엇인가는 대단히 중요한 사항이다. 착체화물이 물인 경우 이는 매우 약한 착체화물(very weak complex)이어서 반응의 속도(반응식 13, k_4)가 매우 빠르며 부동태피막은 매우 약한 접착력을 가진 분말과 같이 푸석푸석하게 된다. 반면 착체화물이 불화물인 경우(통상 얇은 층의 푸른색 부동태화에 사용하는 것), 이는 매우 강한 착체화물이기 때문에 반응의 속도(반응식 13, k_4)가 매우 늦고 얇다. 그러므로 두꺼운 3가 크로메이트 피막의 형성을 위해서는 착체화물(complex)이 물보다는 강하고 불화물보다는 약한 것이어야 한다.

부동태화 형성을 위한 용액의 온도증가는 반응속도 상수 k_4 상수를 크게 한다. 이 경우 6가 크로메이트 부동태화와는 달리 3가 크로메이트의 사용수명을 철, 또는 구리 등에 의해 크게 제한 받게 된다. 그러므로 효과적인 고내식성의 특징을 갖는 3가 크로메이트 소재를 개발하기 위해서는 착화제의 선택 등 출발소재의 선택이 매우 중요하다.

4.2. 3가 크로메이트 제조를 위한 크롬 화합물 및 반응

4.2.1. 소재 및 그 화합물

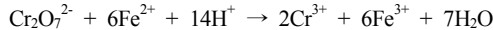
3가 크로메이트 제조를 위한 가장 바람직한 소재는 3가의 크롬화합물이다. 그러나 원리상으로 원소상의 크롬을 비롯하여 어떠한 형태로든 크롬이 존재하는 경우 모두 가능하다. 크롬[23,24]은 지각에 17번째로 많은 원소로, 항상 다른 원소(특히 산소)와 결합된 형태로 천연에 널리 분산되어 있다. 크롬에 철과 니켈을 가하면 크롬철(70%가 크롬)이 되며, 이것은 부식과 산화에 대해 내성이 큰 합금을 만든다. 적은 양의 크롬을 첨가하면 강철의 강도를 높일 수 있다. 스테인리스강은 크롬과 철의 합금으로 크롬 함량이 10~26%이다. 크롬 합금은 기름관, 자동차 내장, 금속식기 같은 제품을 만드는 데 쓰인다. 크롬원소는 희석의 금속으로 매우 높은 녹는점(1903 °C)과 끓는점(2642 °C)을 가진다. 이들은 묽은 황산이나 아세트산에 천천히 녹으며, 염산에 조금 빠르게 녹아, 2가 크롬이 형성되고, 산소가 존재하는 경우 빠르게 3가 크롬으로 산화된다. 그러나 자연 광물상태에서 크롬은 이온으로 존재하고 있으므로 금속 크롬은 3가 크로메이트의 원료로서는 경제적으로 우선 비합리적이며 크롬화합물이 더 바람직하다.

크롬은 2~6가지의 다양한 산화상태를 가질 수 있다고 알려져 있다. 하지만 가장 일반적 상태는 3가와 6가이다. 6가 chromium의 화학적 특성은, 특히 크로메이트(CrO_4^{2-}) 이온의 경우, molybdenum (VI)과 tungsten (VI)과 어느 정도 비슷하다. 하지만 산화된 6가 크롬의 음이온은 molybdenum (VI)이나 tungsten (VI)의 음이온에서와 같이 광범위한 polymerization을 이루지 않으며, 이들은 피부나 점막에 자극적이다. 산화수가 6으로 존재하는 가장 중요한 화학종은 크롬산(VI)(CrO_4^{2-})과 중크롬산(VI)($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)이 있는데, 이들은 공업적으로 중요한 염을 만드는 데 쓰인다. 나트륨염인 크롬산나트륨(Na_2CrO_4)과 중크롬산나트륨($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)은 가죽 무두질, 금속 표면처리 및 여러 공업공정에서 촉매로 쓰인다. 크롬은 몇 가지 상업적으로 유용한 산소화합물을 만드는데, 이중 가장 중요한 것은 산화크롬(VI)(CrO_3)이다. 보통 삼산화크롬 또는 크롬산이라고 하는 산화크롬(VI)은 중크롬산나트륨과 황산을 반응시켜 얻어지는 적황색 결정성 고체로 습한 공기 중에 노출되면 서서히 액화된다. 크롬산은 주로 크롬 도금에 쓰이며, 세라믹에서 착색제로도 쓰인다. 또한 강한 산화제로 유기물질과 격렬하게 반응하지만, 크롬산 용액은 종종 유기합성에서 산화되는 정도를 조절하는 데 쓰인다.

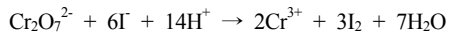
또 하나의 안전한 크롬화합물이 될 수 있는 산화수 3의 화합물은 세스퀴산화크롬이라고도 하는 산화크롬(III)(Cr₂O₃)으로, 중크롬산나트륨을 탄소나 황 존재 하에서 하소해 만드는 초록색 분말이며 안료로 널리 쓰인다. 기네 그린(Guignet's green : 크롬 그린)이라고 알려져 있는 산화크롬의 수화물은 내화특성과 내열성이 필요할 때 사용된다.

따라서 3가의 크롬화합물이 3가 크로메이트를 위한 가장 바람직한 화합물이나 이는 현재의 가격구조상 6가의 화합물보다 고가인 까닭에 6가의 화합물을 3가로 환원시켜서 사용하는 방안이 경우에 따라서는 가장 바람직한 3가 크로메이트의 제조의 방법이 될 수도 있다. 6가 크롬화합물을 3가 크롬화합물의 환원하는 방법들은 환원제의 종류에 따라 다음과 같다[25].

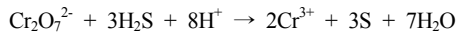
(1) Iron(II)



(2) Iodide



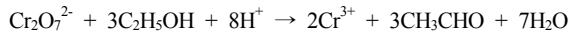
(3) Hydrogen sulphide



(4) Sulphur dioxide



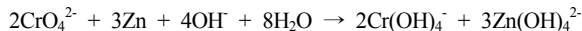
(5) Ethanol (on warming)



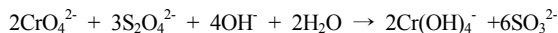
(6) Formaldehyde (on warming)



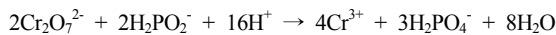
(7) Zinc metal (or, better, Devarda's alloy)



(8) Sodium dithionite는 차가운 산성 또는 알칼리 용액에서 빠르게 반응한다.



(9) Sodium hypophosphite : 따뜻한 산 용액에서는 반응하나 알칼리 용액에서는 반응하지 않는다.



4.2.2. 3가 크롬 물성 및 반응

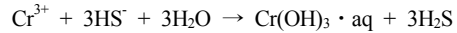
3가 크롬은 다양한 이온이나 분자와 함께 강하고, 속도론적으로 불활성인 8면체의 착화물을 형성한다. 완전히 수화된 이온, Cr(H₂O)₆³⁺, 은 다른 많은 착화물과 같이 보라색이다. 하지만 chloropenta-aquochromium (III)과 같은 몇몇 경우는 녹색이다. 3가 크롬 화합물은 종종 두 개(또는 그 이상)의 이성체를 갖는다. 하나는 보라색(예를 들면, Cr(H₂O)₆Cl₃)이며, 다른 하나는 녹색([Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂ · H₂O)이다. 3가 크롬 화합물은 매우 다양하며, 다양한 색을 나타낸다. 많은 경우 이들은 3가 코발트와 유사한 색을 나타낸다[26]. 무수 크롬(III) 할로겐화물은 색도가 높으며, 녹는점이 높고(CrF₃, 녹색, m.p. 1100 °C; CrCl₃, 빨강-보라색, m.p. 1150 °C; CrBr₃, 어두운 녹색, m.p. 1130 °C; CrI₃, 검은색, 분해), 환원제의 추적자가 존재하는 경우를 제외하면, 물에 용해되지 않는다. 인산염과 수산염이 아닌 수화된 염은 물에 용해된다. 산화물은 용해되지 않으며, 황화물은 물에 의해 분해된다.

3가 크롬화합물을 바탕으로 3가 크로메이트의 제조를 위해서는 3가 크롬 화합물의 반응에 대한 정확한 이해가 필수적이다. 현재까지 알려져 있는 3가 크롬화합물의 반응은 다음과 같다.

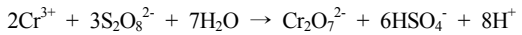
(1) 암모니아수에 의해 회색-녹색에서 회색-파란색의 Cr(OH)₃ 수화물로 침전된다. 침전물은 차가운 상태에서 암모니아가 과량 투입하면 천천히 녹으며, 분홍-보라색의 chromium ammine을 형성한다. 이 chromium ammine은 용액을 끓이면, ammonia가 떨어져 분해되어 Cr(OH)₃ 수화물로 다시 침전된다. 이 침전물은 긴 시간동안 숙성되지 않으면, 산에 의해 용해된다.

(2) 수산화나트륨 용액 역시 Cr(OH)₃ 수화물 침전을 일으킨다. 수산화나트륨 용액이 과량으로 투입되면, 침전물은 녹색의 Cr(OH)₄⁻ 이온으로 용해된다. 용액을 긴 시간동안 끓이면, Cr(OH)₃ 수화물로 다시 침전된다.

(3) 황화암모늄 용액은 Cr(OH)₃ 수화물을 침전시킨



(4) 알칼리 금속 수산화물 용액 속의 과산화나트륨, 과산화수소, sodium hypobromite나 산 또는 알칼리 용액 속의 potassium peroxodisulphate와 같은 산화제는 chromate 이온을 형성한다.

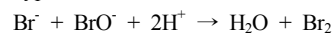


산 용액에서 peroxodisulphate와의 반응은 촉매로서 소량의 은 이온이 첨가되어야만 한다. 은은 peroxodisulphate에 의해 2가로 산화되고, 이것이 3가 크롬을 산화시킨다.



형성된 6가 크롬은 별도의 시험에 의해 확인할 수 있으며, 공급된 과량의 산화제는 다음과 같이 분해된다[27].

① hypobromite ; 황산에 의한 산성화로 분해



생성된 Br₂는 sulphasalicylic acid나 phenol을 첨가하여 제거한다.

② hydrogen peroxide : potassium nitrite를 첨가한 후 가열하여 제거

③ peroxodisulphate : 끓여서 제거

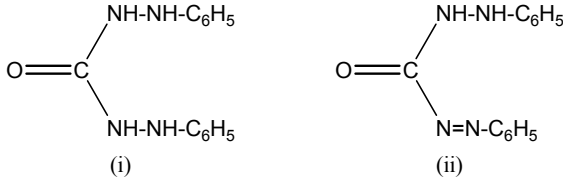
(5) Disodium DCTA (1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetate)를 고체상태로 산성화된 3가 크롬 용액(pH 3)에 첨가하고 5 min간 끓이면 붉은 보라색의 용해되는 화합물이 생성된다[28,29]. 6가 크롬은 반응하지 않으나, cobalt, nickel, copper는 유사한 색상을 나타낸다. 다른 polyaminocarboxylic acid들도 유사하게 반응한다[30].

4.2.3. 6가 크롬 이온의 확인

제조된 3가 크로메이트 용액 내에 6가 크롬의 존재는 허용되지 않는다. 또한 6가 크롬으로부터 3가 크롬으로의 환원반응을 통해 6가 크롬 프리 크로메이트를 제조하는 등 일련의 과정 또는 처리과정에서 6가의 존재는 목적하는 바에 차질을 유발하는 까닭에 이들의 확인은 매우 중요하다. 다음은 6가 크롬의 존재를 확인하는 주요 반응 사례들이다.

(1) sym-Diphenylcarbazine : 강산용액에서 보라색을 나타낸다[31, 32]. 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되고, iphenylcarbazine는 무색의 diphenylcarbazone으로 산화된다. 생성된 diphenylcarbazone은 3가 크롬과 보라색의 화합물을 형성한다[32].

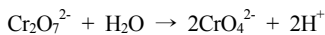
chloride, perchlorate나 acetate와 같은 음이온이 과량으로 존재



하면, 화합물은 benzene이나 chloroform과 같은 오렌지색 용매로 추출될 수 있다[32,33]. Iron(III), mercury(III), gold(III), molybdate, vanadate가 유사한 색상을 나타낸다. 과량의 6가 크롬과 같은 산화제에 의해 색상이 파괴된다.

<시험방법> 묽은 황산을 포함하는 시험용액에 제조한지 오래되지 않은 1%의 diphenylcarbazide alcohol 용액을 한 방울 첨가한다. 보라색을 띠면 chromate가 존재하는 것이다. 확인 가능한 Cr 최저량은 0.5 μg 이다.

- (2) Chromotropic acid : (1:2) phosphoric acid에서 갈색-빨간색의 색상을 띤다[34,35]. 확인 가능한 Cr 최저량은 2.5 μg 이다.
- (3) Benzidine[36], o-dianisidine[37], 2,7-diaminodiphenylene oxide[38]와 같은 방향족 아민들은 푸른색은 quinonoid로 산화된다. copper(II), gold(III), hexacyanoferrate(III), nitrite와 같은 산화제들도 유사하게 거동한다.
- <시험방법> plate에 한 방울의 시험용액과 acetic acid에 o-dianisidine를 녹인 10% 용액 한 방울을 혼합한다. 푸른색을 띠면 chromate가 존재하는 것이다. 확인 가능한 Cr 최저량은 0.5 μg 이다.
- (4) Dichromate는 chromate와는 달리 수용액에서 가수분해되어 수소이온을 발생한다.

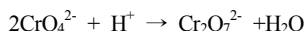


Dichromate의 존재는 발생된 수소이온을 통해 확인할 수 있다. 발생된 수소이온은 iodide와 iodate의 반응을 통하여 iodine을 발생시키며, 이는 지시약으로 전분을 사용하여 확인할 수 있다.

<시험방법> 한 방울의 시험용액이나 시료 한 입자를 제조한지 오래되지 않은 5%의 iodide/iodate 용액 한 방울과 혼합한 후, 교반하면서 한 방울의 starch 용액을 첨가한다. dichromate가 존재하면 5 min 이내에 푸른색이 나타난다.

확인 가능한 최저량 : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30 μg (1 mg의 K_2CrO_4 가 존재할 때)[39].

- (5) 중성의 nickel 염 용액에 과량의 dimethylglyoxime을 첨가하면 nickel dimethylglyoximate의 불완전한 침전이 일어난다. 침전물을 제거하고 여액에 chromate를 첨가하면, chromate는 dichromate와는 달리 수소이온을 소모한다.



따라서 용액의 pH가 상승하고 더욱 붉은 nickel dimethylglyoximate가 침전된다[40]. Dichromate는 반응하지 않는다[41].

<시험방법> 시험용액 한 방울을 건조하거나 고체 시료 한 입자를 사용한다. 붉은색은 chromate의 존재를 나타낸다. 250 parts의 potassium dichromate 중 1 part의 potassium chromate를 검출할 수 있다.

5. 결 론

6가 크롬에 의한 크로메이트에 의한 표면처리는 우수한 표면처리방법이다. 그러나 6가 크롬이 갖는 원천적인 유해성은 더 이상 계속적인 사용이 이루어지지 못하게 되는 원인이 되고 이에 대한 사용의 규제는 더욱 그 강도를 더해 갈 것이다. 이러한 흐름은 전 세계적인 현상이며 이 격류 속에서 우리 산업만이 결코 예외 일 수는 없으며 이에 따른 대책이 없다면 우리의 관련 산업은 지리멸렬될 것이라는 것은 자명한 현실이다. 그러나 이 위기는 우리나라가 먼저 6가 크롬을 대체할 만한 재료와 공정기술을 갖게 되면 커다란 기회일 수가 있다.

그러므로 이제 우리는 우리산업의 생존은 물론 나아가 국제경쟁력 강화를 위해서 우수한 6가 크로메이트의 특징을 손상하지 않고 유해한 6가 크롬을 함유하지 않으며 6가 크롬의 성능에 필적할 수 있는 3가 크로메이트 처리액의 기술개발에 최선을 다해야 할 것이다.

참 고 문 헌

- C. T. Lee, *J. Korean Ind. Chem.*, **12**, 831 (2001).
- M. Schlesinger and M. Paunovic, "Modern Electroplating" 4th ed. N. V. Mandich & D. L. Snyder, 289, John Wiley & Sons, Inc, New York (2000).
- J. H. Lindsay, *Plating & Surface Finishing*, **8**, 32 (2001).
- K. Shimizu, G. M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood, *Corros. Sci.*, **40**, (1998).
- N. M. Martyak, *Surf. Coat. Technol.*, **88**, 1 (1997).
- J. R. Waldrop and M. W. Kendig, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998).
- G. A. Prentice and K. S. Chen, *J. Appli. Electrochem.*, **28**, 971 (1998).
- Z. H. Zhao, S. Eguchi, Y. Okada, and T. Osaka, *Chem. Lett.*, N.1 (1996).
- M. P. Nascimento, R. C. Souza, I. M. Miguel, W. L. Pigatin, and H. J. C. Voorwald, *Surf. Coat. Technol.*, **138**, 113 (2001).
- W. R. McGovern, P. Schmutz, R. G. Buchheit, and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4494 (2000).
- P. Campestrini, E. P. M. van Westing, and J. H. W. de Wit, *Electrochim. Acta*, **46**, 2631 (2001).
- M. Perucki and P. Chandrasekhar, *Synth. Met.*, **119**, 385 (2001).
- P. Preikschat and R. Jansen, *Galvanotechnik*, Jahrg., **54**, 49 (2000).
- International Standard ISO 9227 (1990).
- KS D 9502 (2005).
- W. H. Hartford, "Encyclopedia of chemical technology" 3rd. ed. Wiley & Sons **6**, 82 (1984).
- A. J. Kubicek, "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" Dekker, **8**, 303 (1979).
- P. Hulser, International MKS-specialistconference, 4-5 Nov. (1999).
- P. Hulser, AESF Continuous Steel Strip Symposium, 7-8 May (2002).
- ねじの世界 10 (2002).
- Pyomyonchurri Journal, **171**, 18 (2006).
- Pyomyonchurri Journal, **173**, 24 (2006).
- R.A. Chalmers, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, **10**, 581, Elsevier, Amsterdam (1962).
- W. H. Hartford, Chromium, in *Treatise on Analytical Chemistry*,

- I. M. Kolthoff and P. J. Elving, eds, Part II, **8**, Interscience, NY (1963).
25. D. T. Burns, A. Townshend, and A. H. Carter, *Inorganic Reaction Chemistry*, **2**, 140, Ellis Horwood, Chichester (1981).
26. J. E. Earley and R. D. Cannon, *Transition Met. Chem.*, **1**, 33 (1965).
27. IUPAC, Reagent and Reactions for Qualitative Inorganic Analysis, 5th Report, Butterworths, London (1964).
28. R. Pribil, Z. Roubal, and E. Svatek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **18**, 43 (1953).
29. M. R. Verma, V. M. Bhuchar, and K. C. Agrawal, *Microchim. Acta*, 766 (1959).
30. G. Boef and B. S. Poeder, *Anal. Chim. Acta*, **30**, 261 (1964).
31. P. Cazeneuve, *Compt. Rend.*, **131**, 346 (1960).
32. R. T. Pflaum and L. C. Howick, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4862 (1956).
33. H. Marchart, *Anal. Chim. Acta*, **30**, 11 (1964).
34. P. Koenig and *Chem. Zeit.*, **35**, 277 (1911).
35. P. Wenger and R. Duckert, *Helv. Chem. Acta*, **27**, 1839 (1944).
36. N. A. Tananaev and Z. Anorg. *Allgem. Chem.*, **140**, 320 (1924).
37. F. Buscarons and I. Artigas, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 452 (1957).
38. N. M. Cullinane and S. J. Chard, *Analyst*, **73**, 95 (1948).
39. W. F. Jones, *Mikrochim. Acta*, 88 (1961).
40. F. Feigl and V. Anger, *Spot Tests in Inorganic Analysis*, 6th ed., 195 (1972).
41. D. T. Burns, A. Townshend, and A. G. Catchpole, *Inorganic Reaction Chemistry: Systematic Chemical Separation*, 238, Horwood, Chichester (1980).