

Glow Discharge 방출분광법에 의한 Zn-Fe 전기도금강판의 정량분석

소재춘 · 정성욱 · 이도형[†]
산업과학기술연구소 분석실
(1992. 3. 9 접수)

Quantitative Analysis of Zn-Fe Electroplated Steel Sheet by Glow Discharge Spectrometry

Jai-Chun So, Sung-Wook Chung and Do-Hyung Lee[†]

Analysis Research Laboratory, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang, Korea

(Received March 9, 1992)

요 약. Glow discharge 방출분광법을 이용하여 Zn-Fe 전기도금강판의 도금층을 정량분석하였다. 도금층의 조성 및 부착량에 대한 분석결과를 습식화학분석결과와 비교하였을 때 두 방법에 의한 결과는 서로 잘 일치하였다.

ABSTRACT. The quantitative analysis experiment of Zn-Fe electroplated steel sheet was carried out by means of glow discharge spectrometry. The experimental results of chemical composition and coating weight of the Zn-Fe layer were compared with those obtained by the wet chemical analysis method.

It has been found that those results obtained by two different methods agreed well with each other.

Key Words: Glow discharge spectrometry, Zn-Fe electroplating

1. 서 론

최근 여러 가지 표면처리강판에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있는데, 그 중에서 전기도금강판은 가전제품 및 자동차용 기본 소재로서 우수한 내식성, 가공성 및 도장성 등이 요구되고 있다.

이러한 우수한 성능은 소재 강판의 물성 뿐만 아니라 표면층을 이루고 있는 도금층의 조성 및 부착량, 그리고 계면의 성질과 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 도금층의 조성 및 부착량을 정확하게, 그리고 신속하게 분석하는 것이 매우 중요한 일이다. 이러한 도금층의 표면분석방법으로는 여러 가지가 있는데, 예를 들면 Auger 전자분광법(AES), 형광 X 선분석법(XRF), 그리고 도금층을 산으로 용해시켜 분석하는 습식화학분석법 등이 있다.

Auger 전자분광법은 미소 영역에서 깊이별 조성분포를 측정할 수 있는데, sputtering rate가 비교적 느리며 넓은 면적의 평균정보를 얻는데 부족한 점이 있다. 한편, 형광 X 선분석법은 비교적 넓은 면적을 분석할 수는 있으나, multi-layer 표면층에 대한 깊이별 조성분포를 측정할 수는 없다. 그리고 습식화학분석법도 넓은 면적의 평균 정보를 얻을 수 있으나 깊이별 조성분포를 측정할 수 없다.

최근에는 glow discharge 방출분광법(GDS)을 이용하여 여러 가지 재료에 대한 표면분석연구를 많이 하고 있는데, 이 방법은 무엇보다도 높은 sputtering rate와 비교적 matrix effect가 적은 점 등의 특징을 가지고 있어서 깊이별 조성분석 등에 유용하게 활용되고 있다.¹⁻⁹

본 연구에서는 이러한 glow discharge 방출분광법을 이용하여 Zn-Fe계 전기도금강판에 대한 표면분석을 실시하였다. 특히 도금층의 조성 및 부착량을 조사하고 그 결과를 습식화학분석법으로 구한 결과와 비교하여 그 정확도에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료준비

본 연구에 사용된 Zn-Fe 전기도금강판의 표준시료는 소형 전기 도금장치에서 실험실적으로 제조하였다.

Zn-Fe 전기도금층은 염화아연과 염화제1철의 수용액을 사용하여 Zn 및 Fe 농도를 변화시키거나, pH, 전류밀도 또는 도금시간을 변화시켜 여러 범위의 조성과 부착량을 가지는 도금강판을 제조하였다. 이와 같이 제조된 전기도금강판으로부터 지름 36mm의 원형 시편을 punching하여 GDS 분석용으로 하였다. 습식화학분석용 시편은 10% HCl 용액으로 도금층을 선택적으로 용해한 다음, 원자흡수분광분석기로 도금층의 조성을 분석하고 부착량은 용해 전후의 무게 차이를 이용하여 산출하였다. 이와 같이 하여 분석한 각 시료의 도금층의 조성 및 부착량은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

Table 1. Zn-Fe 전기도금강판 표준시료의 조성 및 부착량

Sample	Zn(wt%)	Fe(wt%)	Zn(g/m ²)	Fe(g/m ²)
FF1B	89.43	10.57	10.29	1.22
FF2B	89.18	10.82	14.76	1.79
FC3B	66.64	33.36	15.24	7.63
FC4B	66.32	33.68	21.89	11.11
FC5B	65.78	34.22	26.13	13.60

2.2 기기 및 분석조건

본 연구에 사용된 분석기기는 Shimadzu(주)에서 제작한 glow discharge spectrometer(Model:GDLS-5017)로서 분석 파장의 범위는 165~415nm이었다. 그리고 분석조건으로는 constant current mode에서 30mA의 전류가 흐르도록 하고 아르곤 가스 유량은 400ml/min가 되도록 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 앞에서 기술한 바와 같은 분석조건하에서 표준

시료에 대한 원자방출 강도를 측정하였는데, 이 측정 강도와 도금 부착량의 data를 이용하여 검정선을 그린 결과는 Figure 1 및 Figure 2와 같다. Figure 1은 Zn에 대한 검정선이고 Figure 2는 Fe에 대한 검정선이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Zn 및 Fe 모두 1차식으로 나타낼 수 있는 직선관계의 검정선을 나타내고 있다. 이러한 검정선을 활용하여 미지의 시료 또는 검정선의 작성에 사용되지 않은 Zn-Fe 도금강판 시료를 정량분석할 수 있는데, 우선 검정선의 작성에 사용되지 않은 시료인 FH4A에 대하여 도금층의 정량분석을 실시하였다. Figure 3은 이 시료에 대한 측정강도와 sputtering 시간과의 관계를 보여주고 있다. 이 측정강도 data로부터, 앞에서 작성된 Zn과 Fe의 검정선을 이용하여 각 원소별 부착량을 구할 수 있고, 따라서 전체 도금 부착량과 조성을 계산할 수 있다. 이와 같이 하여 구

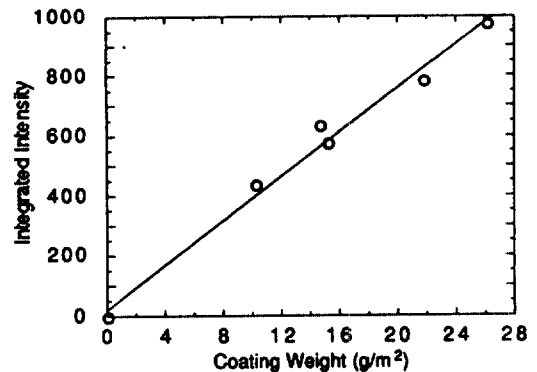


Figure 1. Calibration curve for Zn of Zn-Fe electroplated steel

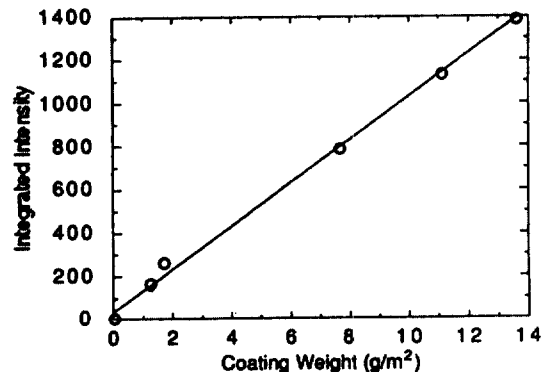


Figure 2. Calibration curve for Fe of Zn-Fe electroplated steel

한 도금층의 조성 and sputtering 시간과의 관계 및 도금층의 조성 and 전체 도금 부착량과의 관계를 그림으로 표시한 것이 각각 Figure 4 와 Figure 5에 나타나 있다. 또한 각 원소별 밀도를 이용하여 도금 부착량 data를 깊이(두께) data로 환산할 수 있다. 이와 같이 하면 도금층의 깊이별 조성, 즉 depth profile 을 구할 수 있는데, 그 결과는 Figure 6과 같다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 FH4A의 도금층은 Zn이 76% 정도, Fe가 24% 정도 되는 조성을 가지고 두께는 4.2 μ m 정도 됨을 알 수 있다. 그리고 표면층으로부터 계면층에 이르기까지 거의 균일한 조성을 가지는 것을 알 수 있다. 또한 Zn-Fe 전기도금층의 전체 부착량은 31g/m² 정도인 것으로 나타났다(Figure 5 참조).

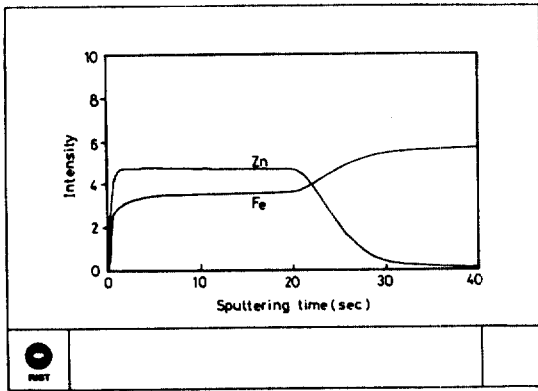


Figure 3. Relation between intensity and sputtering time for Zn-Fe electroplated steel(FH4A)

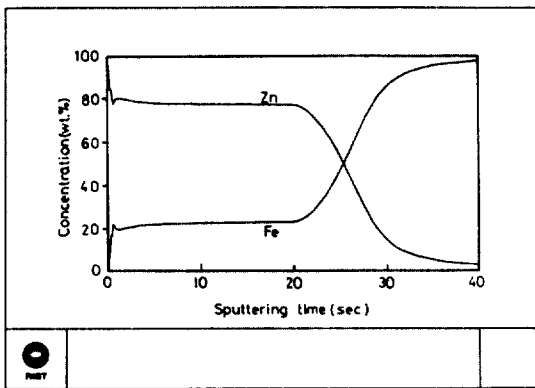


Figure 4. Relation between concentration and sputtering time for Zn-Fe electroplated steel(FH4A)

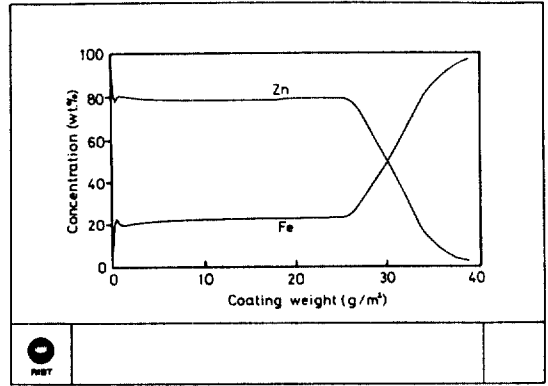


Figure 5. Relation between concentration and coating weight for Zn-Fe electroplated steel(FH4A)

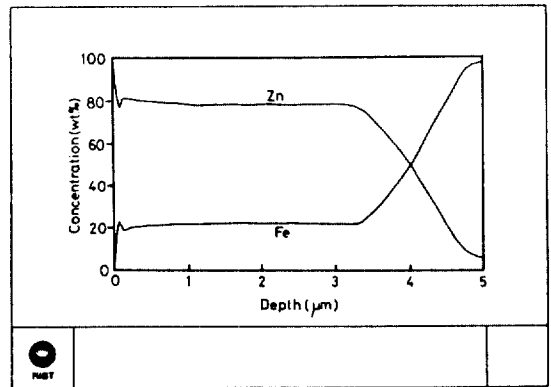


Figure 6. Depth profile of Zn-Fe electroplated steel(FH4A)

이상과 같이 GDS 방법으로 구한 결과들을 습식화학 분석방법으로 구한 Fe와 Zn의 부착량 및 조성 and 비교하였는데, 그 결과는 Table 2에 표시한 바와 같다.

이 표에서 보는 바와 같이 두 방법에 의한 분석 결과는 서로 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 실험실적으로 제조한 다른 Zn-Fe 전기도금강판 시료들, 즉 FG1A, FF4A, FC1A, FF2A, FG4A, FG2A에 대해서도 같은 방법으로 분석한 결과들을 Table 2에 함께 표시하였는데, GDS에 의한 결과와 습식화학분석방법에 의한 결과가 비교적 잘 일치함을 보여 주고 있다.

한편, 보다 우수한 도장성을 부여하기 위하여 개발되고 있는 2층 전기도금강판에 대하여 위와 같은 방법으로 전기도금층의 분석을 실시하였다. Figure 7에 이 시료에 대한 측정 강도와 sputtering 시간과의 관계를

Table 2. Zn-Fe 전기도금강판에 대한 GDS 분석결과와 습식화학분석 결과의 비교

Sample	Method*	Fe (g/m ²)	Zn (g/m ²)	Fe (wt%)	Zn (wt%)
FH4A	GDS	7.20	23.15	23.73	76.27
	chem.	7.41	23.50	23.96	76.04
FG1A	GDS	2.35	9.82	19.32	80.68
	chem.	2.55	10.49	19.53	80.47
FF4A	GDS	3.96	27.94	12.41	87.59
	chem.	3.67	27.80	1.67	88.33
FC1A	GDS	3.85	7.47	34.01	65.99
	chem.	3.99	7.77	33.96	66.04
FG4A	GDS	6.34	26.99	19.49	80.51
	chem.	6.11	26.99	18.46	81.54
FE2A	GDS	1.21	15.43	7.25	92.75
	chem.	1.01	16.00	5.91	94.09
FH2A	GDS	10.25	3.12	76.69	23.31
	chem.	10.38	3.31	76.10	24.12

* GDS : Glow Discharge Spectrometry.
Chem : Wet Chemical Analysis.

보여 주고 있다. 그리고 이 측정 강도로부터 Zn과 Fe의 점정선을 이용하여 각 원소별 부착량을 구하고 또한 깊이별 조성 분포를 구한 것을 그림으로 표시한 것이 Figure 8, 9 및 10에 나타나 있다. 이 그림들로부터 2층 전기도금강판의 상층은 Fe가 92%, Zn이 8%인 Fe-rich 층이고 하층은 Zn이 84%, Fe가 16% 되는 Zn-rich 층으로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 전체 도금층의 두께는 5.5 μ m임을 알 수 있다.

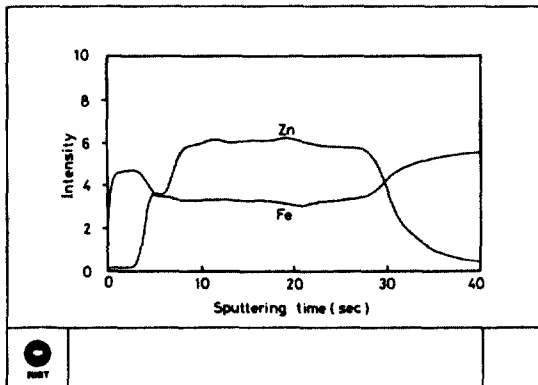


Figure 7. Relation between intensity and sputtering time for two layer Zn-Fe electroplated steel

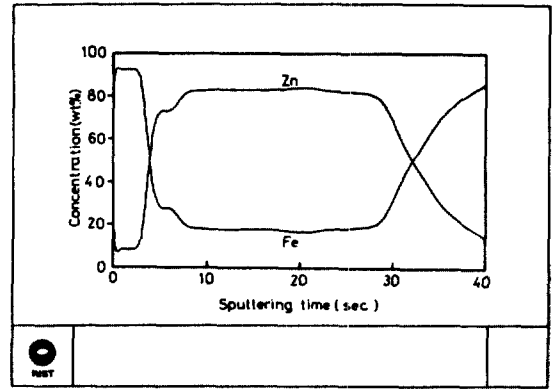


Figure 8. Relation between concentration and sputtering time for two layer Zn-Fe electroplated steel

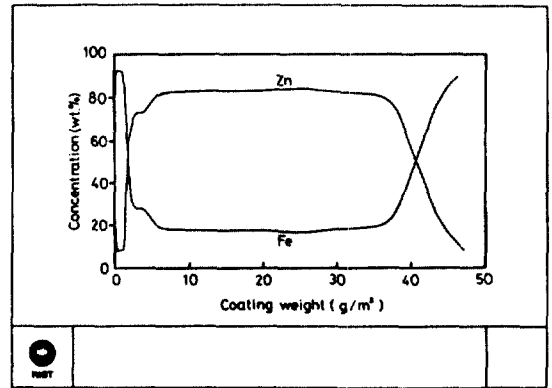


Figure 9. Relation between concentration and coating weight for two layer Zn-Fe electroplated steel

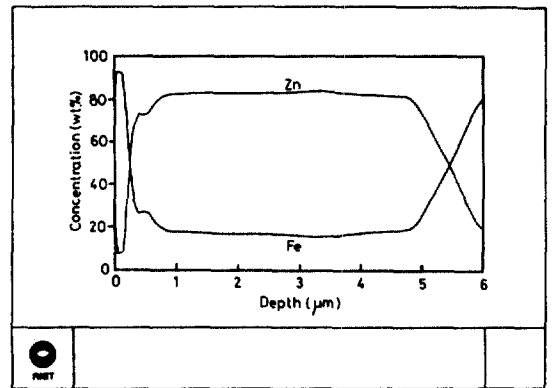


Figure 10. Depth profile of two layer Zn-Fe electroplated steel

4. 결 론

GDS를 이용하여 Zn-Fe계 전기도금강판의 도금층을 정량적으로 분석하였는데, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 가. Zn-Fe 전기도금강판 표준시료에 대한 원자방출 강도와 부착량의 상관관계는 1차식의 직선관계로 표현할 수 있었다.
- 나. Zn-Fe 전기도금강판의 도금층을 GDS로 정량분석한 결과는 습식화학분석방법으로 구한 결과와 서로 잘 일치하였다.
- 다. 도장성이 우수한 2층 전기도금강판의 도금층을 GDS로 정량분석한 결과, 상층은 Fe가 92%, Zn이 8%인 Fe-rich 층이고 하층은 Zn이 84%, Fe가 16% 되는 Zn-rich 층으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. A. C. Broekaert, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 537(1987).
2. G. T. Marcyk and B. G. Streetman, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1388(1976).
3. R. Berneron *Spectrochim. Acta, Part B*, **33**, 665(1978).
4. R. Berneron and C. J. Charbonnier, *Surf. Interface Anal.*, **3**, 141(1981).
5. H. Hocquaux, *Met. Corros. Ind.*, **58**, 693(1983).
6. K. Takimoto, K. Nishizaka, K. Suzuki and T. Ohtsubo, *Nippon Steel Technical Report*, **33**, 28(1987).
7. K. Suzuki, K. Nishizaka and T. Ohtsubo, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24**, B-259(1984).
8. M. Suzuki, R. Kojima, K. Suzuki, K. Nishizaka and T. Ohtsubo, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25**, B-220(1985).
9. A. Bengtson and M. Lundholm, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 879(1988).