

## 인바강재의 흑화처리

김헌규, 강 탁

서울대학교 금속공학과

## Black oxide coating on Invar steel

H. G. Kim and T. Kang

Dept. of Metall. Eng., Seoul National Univ.

## Abstract

Black magnetite film could be formed on Invar steel for shadow mask by iron electroplating in thickness of  $0.46 \sim 0.63 \mu\text{m}$  on Invar steel and subsequent oxidation of iron by immersion in strongly alkaline solution for 30~60 minutes. Blackness degree of magnetite oxide film on Invar steel was  $C_{20}BL_{90}$  in comparison of color chart of Dainippon Ink & Chemicals Inc. Co. and adhesion test showed excellent adhesion of oxide film on substrate. Magnetite oxide film grew up on iron in hot strongly alkaline solution according to 'Sato-Cohen' oxide film growth model.

## 1. 서 론

텔레비전 브라운관에 장착되는 새도우마스크 재료는 캐소드에서 방출되는 전자빔과 충돌하여 가열되는데(최고  $150^\circ\text{C}$ ) 이 때 일어나는 열팽창은 화질을 떨어뜨리는 원인이 된다. 따라서 새도우마스크 재료의 표면에 열방출성이 높은 산화막을 입히는 흑화처리를 하게된다. 그러나 텔레비전이 날로 대형화되고 고화질화되어 HDTV가 개발됨에 따라 기존의 Al-killed 강으로서 색순도(colour purity)를 유지하기 어렵게 되었고 그 결과 열팽창계수가 극히 낮은 ( $10^{-6}$ 이하) Fe-36Ni계 인바합금이 새로이 쓰이고 있다. 그러나 인바강은 다량의 니켈성분과 여러 미량원소의 존재로 흑화처리가 쉽지않으며 최근에 발표된 많은 연구

결과를 보면 인바강재를 진공 열처리 혹은 환원가스 분위기에서 표면을 산화시켜 흑화피막을 형성하는 연구가 활발히 진행되고 있으나 열처리에 의한 표면의 석출현상이 일치하지않고 Cr, Mn, Ni 등의 석출을 억제하여야 하는 등의 문제점을 안고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 인바강재 상에 순수한 마그네타이트 산화피막을 형성하기 위한 방안으로 수용액중에서 인바강재 상에 철도금을 한 뒤 고온의 강알칼리 용액에서 마그네타이트 산화물을 형성하여 집착성과 흑화도가 우수한 마그네타이트 산화피막을 형성시키고자 하였다. 이 때 산화조건에 따른 산화피막의 두께 및 철하지층의 두께를 정량적으로 고찰하여 적절한 철도금층의 두께와 산화조건을 찾고자 하였다.<sup>2)</sup>

## 2. 실험 방법

### 2.1 인바강재 상의 철도금

표1에 보이는 조성의 인바강재 상에 표2와 같이 황산 제1철 용액을 주성분으로 하는 용액중에서 1~2 분간 철을 도금하였다.<sup>3)</sup> 이 때 철도금층의 두께는  $0.35 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 이고 하지층에 대한 접착력이 우수하여  $90^\circ$  굽힘시험을 하여도 도금층의 박리현상은 일어나지 않았다.

Table 1. Composition of Invar steel

Composition	(wt%)
Carbon	0.004
Si	0.03
Mn	0.23
Ni	36.01
P	0.001
S	0.001
Fe	balance

Table 2. Composition of Fe electroplating solution

solution composition ( $40^\circ\text{C} \sim 43^\circ\text{C}$ ) pH 4	FeSO <sub>4</sub>	250g/l
	FeCl <sub>2</sub>	42g/l
	NH <sub>4</sub> Cl	20g/l
plating time	60~120sec	
current density	50mA/cm <sup>2</sup>	

### 2.2 마그네타이트 피복처리

인바강재상에 철도금을 한뒤 철도금층상에 마그네타이트 피복처리를 하기 위해서는 480g/l NaOH에 첨가물로서 42g/l NaHCO<sub>3</sub>, 90g/l KCl, 103g/l NaNO<sub>2</sub>를 함유한 용액을  $130^\circ\text{C}$ 로 가열하여 철도금층을 침지하면 철도금층상에 마그네타이트 산화물이 형성된다.<sup>2)</sup> 실험시편은 정사각형 모양(가로3cm×세로3cm)의 인바강 시편을 아세톤으로 탈지 후 10% 염산에서 산세한 후 수세하여 실험하였다.

### 2.3 마그네타이트 산화피막의 접착성 시험 및 흑화도 측정

철도금층 상에 피복된 마그네타이트 산화피막층의 접착성을 측정하기 위해서는 산화피막의 표면을 예리한 칼로 1mm 간격으로 각 11개의 선을 교차시켜 그은 후, 그 위에 3M 250 테이프(접착력 1990g/25mm)를 단단히 붙였다가 떼어내 테이프에 떨어져나온 산화피막의 개수를 계산하여 산화피막의 접착상태를 확인하였다. 또한, 마그네타이트 산화피막의 흑화도는 Dainippon Ink & Chemicals Inc.사의 색도표를 이용하여 비교하였다.<sup>1)</sup>

### 2.4 전기화학적 방법에 의한 마그네타이트 산화피막층 두께의 측정방법

고온의 강알칼리 용액중에서 철도금층 상에 형성된 산화피막의 두께는 처리시간에 따라 달라지는 하나  $0.4 \mu\text{m}$  이하로 매우 얇아서 그 두께를 측정하는 방법으로 전기화학적 용해법을 사용하였다. 즉 마그네타이트를 정전류로 전해 환원하여 용해시킬 때 전위가 급격히 변하는 때까지의 시간을 측정하여 흐른 전류로부터 마그네타이트 산화물의 양을 알고 여기서 두께를 계산하는 방법을 시도하였는데 여러가지 전해액에서 실험하여 본 결과 묽은 HBr 용액 (2.5 ml/L)에서  $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 환원시킬 때 재현성이 좋고 그 용해 완료시점도 명확히 나타났다. 25ml/L HBr 용액 내에 마그네타이트 산화물층을 담근뒤  $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 환원전류를 흐르게하면  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 2e^- = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 의 반응식에 의하여 마그네타이트 산화물층이  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원되면서 용해된다. 이 때 전극전위는  $+180\text{mV}(\text{vs.SCE})$ 의 일정한 전극전위를 유지하게 된다. 마그네타이트 산화물층이 전부 용해되면 철도금층이 드러나게 되고 전극전위는 그림1에서와 같이 급격히 감소하여  $-600\text{mV}(\text{vs.SCE})$ 까지 감소하여 철표면에서 수소발생이 일어나게 된다. 이 전극전위가 감소할때까지의 시간을 측정하여 마그네타이트 산화물의 밀도( $5.18\text{g}/\text{cm}^3$ )<sup>4)</sup>를 이용하여 마그네타이트 산화물층의 두께를 계산하였다.

일반적으로 박막의 두께를 측정하기 위한 방법으로는 주사전자 현미경을 이용하여 시편의 단면

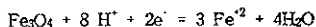
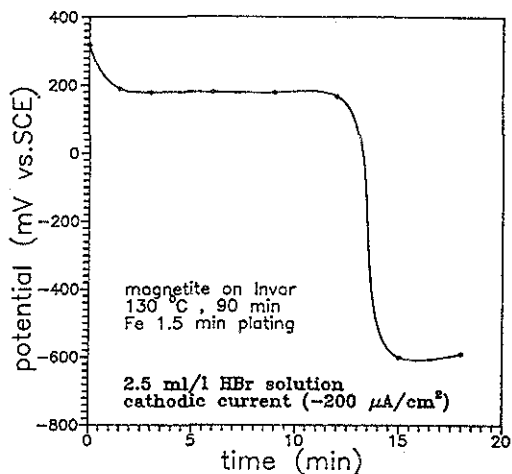


Fig. 1. Galvanostatic reduction curve of magnetite film coated on Invar steel at constant cathodic current. ( $-200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

을 관찰하거나  $\alpha$ -step을 이용하는 방법 혹은 타원편광 반사계(ellipsometry)를 이용하는 방법이 있다. 철 표면에 형성된 마그네타이트 산화피막의 경우 철 소지금속의 요철이  $1\mu\text{m}$  정도의 굴곡을 보이게되어  $4000\text{\AA}$  이하의 산화피막 두께를 측정하기 위해서  $\alpha$ -step을 이용하는 방법 혹은 엘립소메트리를 이용하는 방법으로는 측정이 불가능하였으며 주사전자 현미경에서 막 두께를 측정하기 위해서는 고배율에서 시편을 틸팅하여야 하므로 틸팅 정도에 따라 큰 오차를 보였다. 따라서 수용액 중에서 산화피막을 환원 전해하여 흐르는 전류량으로부터 막 두께를 측정하는 방법을 생각하였으며 여러가지 수용액을 찾아본 결과 브롬산 용액에서 환원전해하면 미소 전류량으로 마그네타이트 산화피막의 두께를 정확하게 알 수 있었다.

### 2.5 흑화처리 후 남아있는 철도금층의 두께분석

마그네타이트 피복처리 후 남은 철도금층의 두께도 전해 산화법으로 측정 하였다. 이때는 1% NaCl 용액에서 처음 큰 전류밀도로 환원하여 마그네타이트를 용해한 후  $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 산화전류를 흘려 철을 용해시켰다. 철이 모두 용해되면 그림2

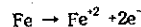
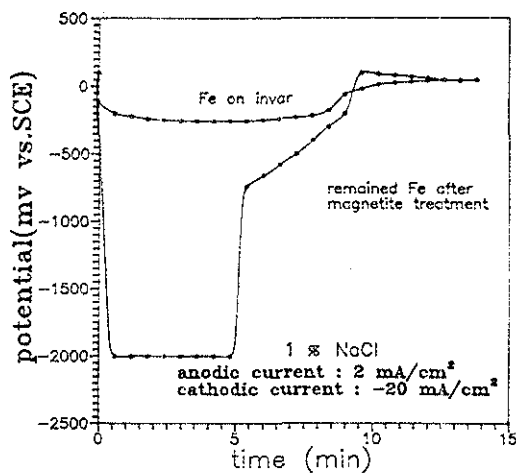


Fig. 2. Chronopotentiometry curves of Fe &  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coated on Invar steel.

에서와 같이 인바합금이 노출되면서 전위가 상승하므로 철의 용해완료 시점을 찾을 수 있다. 1% 염화나트륨 용액에 마그네타이트 산화물층을 담근 뒤  $-20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 환원전류를 10분간 흐르게 하면 전극전위는  $-2\text{V}(\text{vs. SCE})$  이하로 감소하여 마그네타이트 산화물층은 수소발생과 함께 용액중으로 환원용해하여 철표면이 드러나게 된다. 이 때 철표면 상에는 환원전류가 흐르고 있으므로 철 층은 용해되지 않는다. 산화물층을 제거한 후  $+2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 양극전류를 가하면 전극전위는 급격히 상승한뒤  $-740 \sim -200\text{mV}(\text{vs. SCE})$ 의 전극전위 구간내에서  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 의 반응식에 의하여 용액중으로 철이온이 용출된다. 철도금층이 전부 용해되고 인바강 표면이 드러나게 되면 전극전위는  $+100\text{mV}(\text{vs. SCE})$  까지 급격히 상승한다. 이 때 인바강 표면이 드러나기까지의 시간을 측정한뒤 산화전류량을 측정하고 철의 밀도( $7.86\text{g}/\text{cm}^3$ )를 이용하여 흑화처리 후 남아있는 철도금층의 두께를 계산하였다.

### 3. 실험 결과

표2의 조건으로 인바강재 상에 철을 도금한 뒤

고온의 강알칼리 용액중에서 흑화피막을 형성하였다. 이 때 흑화처리된 인바재로 피막층의 두께를 전기화학적인 방법을 이용하여 측정된 결과를 그림3에 나타내었다. 철도금시간이 60초 이하일 때는 인바강 시편의 전포면적(18cm<sup>2</sup>)에 걸쳐 균일한 도금이 되지 않음을 육안으로 알 수 있었으며 흑화처리 후에도 마그네타이트 피복이 되지 않는 부분이 관측되었다. 철을 60~120초간 도금하여 철이 균일하게 석출된 후 15분간 마그네타이트 피복처리를 하면 처음 철도금 두께에 상관없이 철도금층은 0.22 $\mu$ m 얇아지면서 0.22 $\mu$ m의 산화물 피막이 얻어진다. 또한 30분간 마그네타이트 피복처리를 하면 0.32 $\mu$ m에 해당되는 철도금층이 같은 두께의 마그네타이트 산화물로 바뀌어진다. 따라서 반응하여 없어진 철도금층의 두께와 형성된 산화피막의 두께는 같다. 실제 철강상에 마그네타이트 피복처리를 하면 그 치수가 변하지 않는 것이 하나의 장점으로 알려져 있으며,<sup>5)</sup> 인바강재에 철도금을 한 후 마그네타이트 피막처리를 하여도 인바 피복층(철+마그네타이트 피막)의 두께는 일정하다. 그러나 철도금층이 마그네타이트 산화물로 바뀔 때는 철과 마그네타이트 산화물의 밀도 차이가 있으므로 일정한 두께의 철도금층 중에서 산화되는 철의 47.6wt%는 마그네타이트 산화물

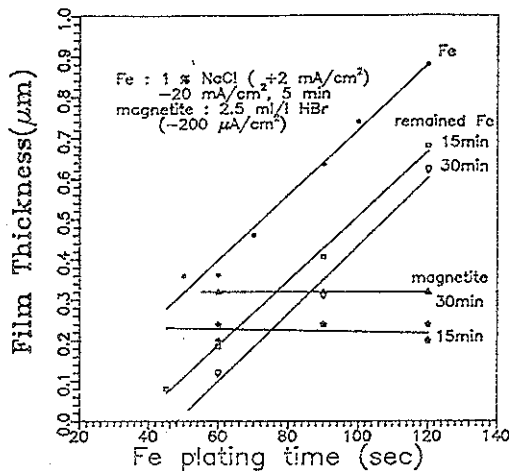


Fig. 3. Film thickness of Fe electro deposited on Invar steel and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and remained Fe after magnetite treatment vs. Fe electroplating time.

로 남게되고 52.4wt%는 용액중으로 용해함을 알 수 있다. 마그네타이트 피복 처리시 시간에 따른 산화피막의 두께 증가를 보기위해 인바강재상에 철을 0.46 $\mu$ m~0.63 $\mu$ m 도금한 후 산화물 층과 철도금층의 두께 변화를 측정된 결과는 그림4와 같다. 마그네타이트 산화피막의 두께는 철도금층의 두께에 상관없이 마그네타이트 처리시간에 따라서 초기에 급격히 증가하다가 일정한 두께까지 성장함을 알 수 있고, 남아있는 철도금층의 두께는 마그네타이트 처리시간에 따라 감소하게 되나 도금된 철도금층의 두께 차이에 따라 일정한 차이를 보이고 있다. 침지초기에 철은 급격히 산화되어 마그네타이트 피막의 성장속도도 크게되지만 피막이 두꺼워짐에 따라 산화되는 철의 양은 감소하고 피막의 성장도 한계에 도달하게 된다.

이상의 실험을 통하여 직접 마그네타이트 피막 형성이 되지않는 인바 합금에도 마그네타이트 산화물층을 형성할 수 있는 방안을 찾아내었고 또한 이 새로운 공정에서 철도금층과 산화피막 층의 두께를 측정함으로써 강알칼리 용액에서 철표면상에 마그네타이트 피막이 형성될 때 상당히 많은 양의 철이 용액 중으로 용해되어 간다는 사실을 확인할 수 있었다.

이 때 인바강재의 철도금층 상에 형성된 마그네

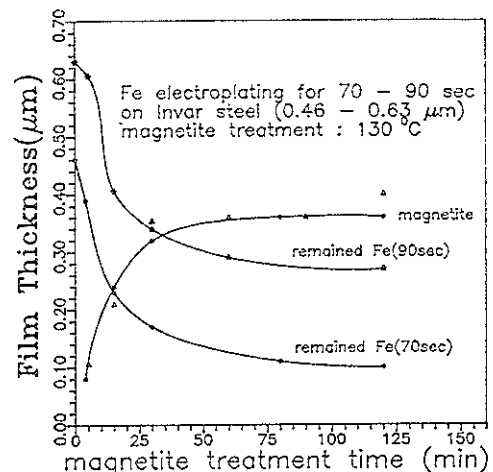


Fig. 4. Film thickness of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, remained Fe and dissolved Fe vs. magnetite treatment time.

타이트 산화피막의 흑화도는 Dainippon Ink & Chemicals, Inc.사의 색도표와 비교하여 C<sub>20</sub>BL<sub>90</sub> (C:blue 20%, BL:black 90%)이고, 산화피막의 접착성은 테이프 시험결과 떨어져나오는 산화 피막을 관찰할 수 없을 정도로 우수한 접착성을 보인다.

#### 4. 고찰

금속표면에서 수직한 방향으로 피막이 성장할 때의 전류량은 피막의 두께 혹은 이와 관련된 변수(예를 들면 피막의 두께성장에 소요된 전하)를 가지는  $i=f(x \text{ or } Q)$ 의 일반식으로 표현된다.

고온의 강알칼리 용액중에서 철도금층 상에 마그네타이트 산화물이 성장할때 산화피막의 성장에 소요된 전류는 산화피막의 두께를 브롬산을 이용한 전기화학적 방법으로 측정하고 이 두께를 산화피막의 성장에 소요된 전류량으로 환산하면 위와같은 일반식에 적용할 수 있게 된다. 그림4에서 산화피막 층의 두께를 전류량으로 환산한 뒤, 마그네타이트 피복처리 시간에 따라 그림5에 도시하였다. 이 때 마그네타이트 성장에 요하는 전류량 곡선의 기울기로 부터 산화전류를 계산하여 이 전류가 시간에 따라 변하는 양상을 알 수 있다.

Sato와 Cohen은 금속을 양극 산화시켜 부동태

피막이 형성될 때의 양극 전류량을 다음과 같은 식으로 표현하였다.<sup>6-8)</sup>

$$i = K \exp(\beta E_a - \frac{Q}{B})$$

이 때  $E_a$ 는 양극 산화 전위,  $Q$ 는 산화물의 형성에 필요한 전류량이고  $\beta$ ,  $B$ 는 상수이다.

$$i = \frac{dQ}{dt} \text{로 표현하면}$$

$$\frac{dQ}{dt} \exp(Q/B) = k \cdot \exp(\beta E_a)$$

$$Q = B \ln\left(\frac{kt \exp(\beta E_a)}{B} + \exp\left(\frac{Q_0}{B}\right)\right)$$

여기서  $t$ 는 시간,  $Q_0$ 는  $t=0$ 에서의 전류량이다.  $Q$ 를 다시 시간에 대해 미분하면

$$i = \frac{k \exp(\beta E_a)}{k \exp(\beta E_a) t/B + \exp(Q_0/B)} \text{로}$$

주어진다.

여기서  $k \exp(\beta E_a) t/B \gg \exp(Q_0/B)$ 라면  $i = B/t$ 의 근사식으로 표현할 수 있다.  $Q_0$ 는 금속표면에서 산화전위가 주어지는 순간 흐르는 양극 전류인데 이 전류량이 크지않은 경우 금속표면에서 부동태 피막이 성장할 때 흐르는 산화 전류량은 시간에 대해 반비례 관계를 가진다. 여기서 기울기  $B$ 는 산화막의 성장 속도를 표시하는 상수인데,  $B$ 가 클수록 양극 산화 전류량은 크게 되어 산화막은 빠른 속도로 수직으로 성장함을 알 수 있다.

그림5의 마그네타이트 성장에 요하는 전류량의 기울기로 부터 산화피막이 성장할 때 흐르는 산화 전류를 계산한 뒤 시간의 역수에 대해 그림6에 나타내었다. 산화 전류는 시간의 역수에 따라 직선의 기울기를 가지므로  $i=B/t$ 의 식으로 나타낼 수 있다. 이때 기울기,  $B$ 는 철 표면에서 마그네타이트 산화피막이 수직으로 성장할 때 단위면적 및 단위 시간당 흐르는 양극 산화 전류량인데 Sato 등은 상온의 중성 용액에서 철을 산화시켜 마그네타이트가 성장할 때  $B$ 는  $0.43\text{mC/cm}^2$ 이라 하였고<sup>7)</sup> Asakura 등은 상온의 1N KOH 용액에서 마그네타이트가 형성될 때  $B$ 는  $15\text{mC/cm}^2$ 이라 하였다.<sup>9)</sup> 그림6에서  $B$ 는  $60\text{mC/cm}^2$ 인데 중성 용액이나 상온의 알칼리 용액에서 마그네타이트가 성장할 때보다 큰 값을 보이고 있다. 이로부터 중성용액 보다 알칼리 용액에서 마그네타이트의 성장이 용이하고 고온의 강 알칼리에서는 매우 빠

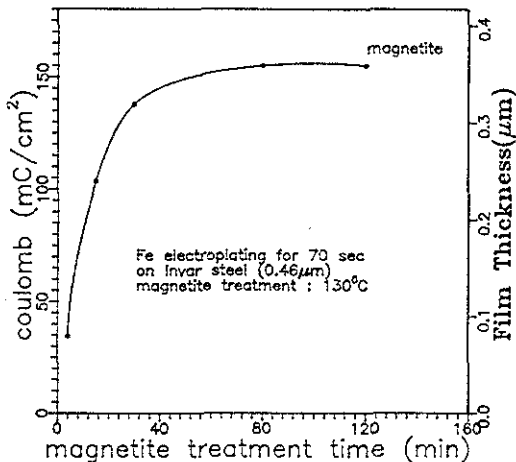


Fig. 5. Integrated current of magnetite (calculated from film thickness in Fig. 4.) vs. magnetite treatment time

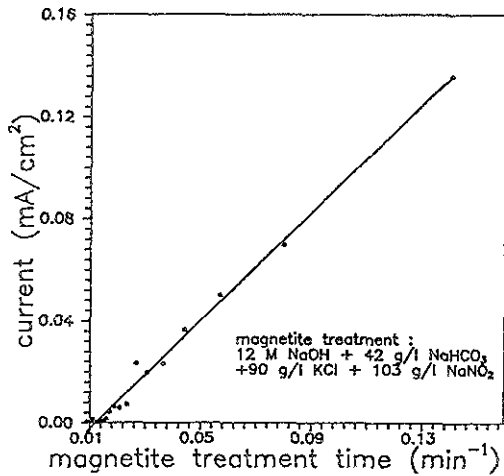


Fig. 6. Anodic current of electroless magnetite plating calculated from the slope of magnetite in Fig. 5.

른 속도로 마그네타이트가 성장한다고 생각할 수 있다.

## 5. 결 론

1. 인바강재의 흑화처리를 위해서는 인바강재상에 철을 0.46~0.63 $\mu\text{m}$ 의 두께로 도금한 뒤 고온의 강알칼리 용액에 30~60분간 침지하여 철도금층 상에 0.32~0.36 $\mu\text{m}$  두께의 마그네타이트 산화피막을 형성시킬 수 있었다.
2. 철도금층 상에 형성된 마그네타이트 산화피막의 흑화도는 Dainippon Ink & Chemicals Inc.사의 색도표와 비교하여 흑화도 C<sub>20</sub>BL<sub>90</sub> 이고, 3M 250 테이프 (접착력 1990g/25mm) 시험결과 우수한 접착성을 보였다.
3. 철도금층에서 마그네타이트 산화물이 형성될때 산화되는 철이온이 산화물을 형성하는 비율은

47.6wt% 이고 52.4wt% 는 용액중으로 용해 하였으나 생성된 산화피막의 두께와 반응한 철도금층의 두께는 같았으며 고온의 강 알칼리 용액중에서 철도금층 상에 형성되는 마그네타이트 산화피막의 성장은 Sato-Cohen 식에 따르는 부동태 피막의 성장을 하였다.

## 후 기

본 연구의 수행에 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 연구센터의 일부 지원이 있었음을 밝힙니다.

## 참 고 문 헌

1. 이정중, 이후철, 이기훈 : 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터 1993. 2. 학술발표회 논문집 7
2. 김현규 : 강재의 마그네타이트 피복에 관한 연구, 서울대학교 공학박사 학위논문 (1993)
3. F. A. Lowenheim : Modern electroplating 2nd ed. 230
4. CRC Handbook of Chem. & Phys., 60th ed. B-87
5. Robert F. Brady, Jr, Howard G. Lasser, and Fred Pearlstein : Materials & Processes, 2,2, Dekker (1984) 1267
6. N. Sato and M. Cohen : J. Elchem. So., 111 (1964) 512
7. Norio Sato and Morris Cohen : J. Elchem. So., 111 (1964) 624
8. Norio Sato and Takenori Notoya : J. Elchem. So., 114 (1967) 585
9. S. Asakura and Ken Nobe : J. Elchem. So., 118 (1971) 536