

黃酸浴에서 亞鉛의 皮膜特性에 미치는 pH 및 支持鹽의 影響

조용균, 김영근, 안덕수

포항종합제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

Effects of pH and supporting salts on electrogalvanized coatings in sulfate bath

Y. K. Cho, Y. G. Kim, D. S. Ahn

Kwangyang Rolling Products Research Team, Technical Research Labs., POSCO
 Kwangyang-shi, Cheonnam, 545-090, KOREA

Abstract

Effects of pH and supporting salts on the characteristics of electrogalvanized coatings in sulfate bath are investigated.

The fine grain size is obtained and the whiteness decreases with the amount of supporting salts or pH increased at more than current density of 100A/dm². With supporting salts increased, the electro-conductivity of the bulk solution increases and the cell voltage decreases, while the width of the cathode burned edge gets wider because it seems that the increased overpotential at the vicinity of cathode causes the decrease of limiting current density. When the amount of supporting salts or pH of sulfate bath decreases, the zinc crystals have preferred orientation (001) planes. However when the amount of supporting salts or pH increase, the crystal texture has less (001) planes and gets to have random crystal planes.

1. 서 론

아연도금강판은 표면이 미려하고 철에 대하여 희생방식력이 뛰어나기 때문에 예로부터 강판에 아연을 피복하여 여러가지 용도로 사용되어 왔다. 따라서 오래전부터 아연도금에 대한 연구가 활발하게 이루어졌으며 그 용액도 여러가지가 사용되어 왔다. 우선 지금까지 개발된 도금욕으로는 시안욕, 저시안욕, 징케이트욕, 염화욕, 황산욕, 붕불화욕, 피로인산욕 등이 있으며 현재 가장 많이 사

용되고 있는 것은 염화욕과 황산욕이며 최근에는 중성욕이 개발되어 국내에서도 일부 중소기업체에서 채용하고 있다¹⁻³⁾. 그러나 연속도금공정에서는 고속생산 즉 고전류밀도 조업이 가능해야 하고 용액의 부식성이 적어야 하며 용액제조나 조성이 비교적 단순해야 하는 등의 제약조건이 따르기 때문에 대부분의 연속도금공정에서는 염산욕과 황산욕을 채택하고 있다. 이들 욕의 종류에 따라 도금조의 구조나 양극채용방식 등이 달라지고 생산성 및 표면품질도 차이를 가져 온다. 지금까지 POSCO

에서는 염산욕의 가용성양극을 채용한 아연도금을 실시하여 왔으나 최근 광양제철소에서 추가로 준공된 신설 전기도금공정은 황산욕의 불용성양극을 채용한 아연도금을 실시하고 있기 때문에 여기에서의 기준조건이 필요하였고 이를 위하여는 용액 조성 및 도금조건이 표면품질이나 도금특성에 미치는 영향에 대한 정확한 검토가 요구되었다. 따라서 본 연구에서는 황산아연욕에서 강판의 표면 품질에 가장 큰 영향을 미치는 인자들인 pH와 황산나트륨, 황산칼륨 그리고 황산암모늄과 같은 지지염에 대해 중점적으로 검토하여 전류밀도에 따른 표면외관, 한계전류밀도 및 우선배향성 등을 각각 분석하여 적정조건을 도출하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 음극용 소재는 두께가 0.7mm이고 크기는 100×200mm인 저탄소 냉연강판이었고 일반적인 전처리 과정인 탈지와 산세를 실시한 후 Fig. 1의 전기도금장치를 이용하여 Table 1과 같은 욕조 조성 및 도금조건으로 아연도금을 실시하였다.

아연은 황산염의 형태로 특급시약을 사용하였고 전도보조제는 황산나트륨외에 황산칼륨과 황산암모늄을 각각 150g/l까지 첨가량을 변화시켰다. Fig. 1에 나타낸 도금장치의 용액 보관조는 70리터 용량이며 도금액을 전극 사이로 2m/sec로 순환시키면서 도금을 실시하였다. 모든 밸브의 작동

은 PC에 의해 자동으로 제어되며 도금시간은 정류기의 타이머에 의해, 유속은 유속조절기에 의해 제어되도록 하였다. 도금조에서 극간거리는 15mm이며 도금면적은 200cm²이다. 도금용액의 온도를 60℃로 하고 용액의 유속을 2.0m/sec로 일정하게

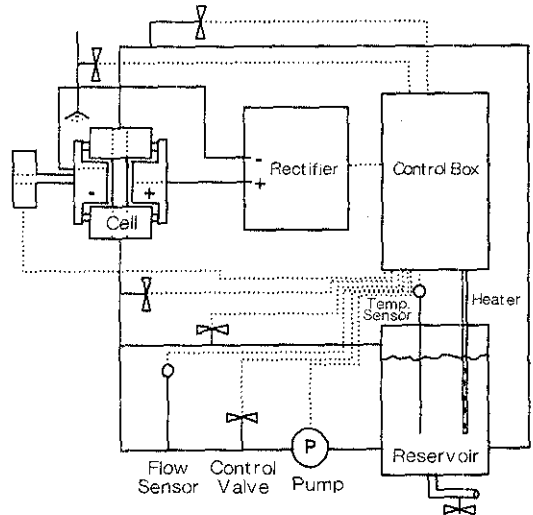


Fig. 1 Schematic diagram of electroplating apparatus.

유지시킨 상태에서 전류밀도를 변화시키면서 cell 내의 극간전압을 측정하였다.

용액의 전기전도도는 전도염의 종류 및 첨가량을 변화시키면서 온도 60℃에서 전도도측정기 (OR-ION 180)를 이용하여 측정하였다.

얻어진 석출물의 표면외관을 분석하기 위하여 광택도는 광택도계 (SUGA, UGV-5DP)를 이용하여 입사각 60°로 측정하였고 백색도는 색도측정계 (SUGA, MSC-IS-2B)를 각각 이용하였다. 도금층의 표면조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (LEICA CAM. S-360)을 이용하였고, 전도염의 종류 및 첨가량 변화에 따라 도금층 에지 (edge)에 형성되는 버닝의 크기 및 형상을 측정하기 위하여 이미지 분석기 (Image analyzer, GmbH SIS)를 각각 이용하였다. 또한 도금층의 우선배향성을 분석하기 위하여 X-선 회절기 (X-ray diffractor

Table 1 Experimental conditions for zinc electroplating

Bath composition and plating conditions
Zn ²⁺ 63g/l
Na ₂ SO ₄ 100g/l
Current density 100A/dm ²
pH 1.2 (by sulfuric acid)
Temperature 60°C
Flow rate 2m/sec
Coating weight 20g/m ²

meter, RIGAKU)를 이용하여 아래 Table 2와 같은 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도금액 pH의 영향

Fig. 2는 황산아연용액의 pH변화에 따른 도금강판의 표면외관을 분석한 결과이다. 광택도는 pH 1까지는 급격하게 감소하지만 그 이상의 pH에서부터는 전류밀도에 따라 약간의 차이는 있지만 소폭으로 증가하는 경향을 가진다. 반면 백색도는 pH 약 1.5까지는 일정하지만 그 이상에서는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이에 대한 원인을 조사하기 위하여 Fig. 3에 pH에 따른 도금조직 및 Fig. 4에 도금층의 우선배향을 각각 나타내었다.

Table 2 Experimental conditions for X-ray diffraction

Target	Cu
Filter	Ni
Voltage	30kV
Current	25mA
Scanning speed	5°/min.

pH가 낮은 경우 도금조직이 소지철과 수평인 (001)면을 많이 나타내지만 pH가 상승함에 따라 피라밋면과 수직면의 비율이 증가하였으며 도금조직도 미세해지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 모두 도금과전압 증가에 의해 핵 성장대비 생성비율이 증가하였을 때 나타나는 현상으로 도금액에 수소이온 농도가 감소하게 되면 전석반응이 어려워진다는 것을 나타내는 것이다.

이상으로부터 도금층의 광택도가 pH에 따라 변하는 이유를 Fig. 5에 모식도로 나타내었다. 도금액의 pH가 낮은 경우 Fig. 5(A)와 같이 기저면인 (001)면이 발달하여 입사빔의 반사가 원활해지기 때문에 광택도가 높게 되나, pH가 상승함에 따라 기저면의 감소가 일어나 (Fig. 5(B))입사빔이 난반사를 일으켜 광택도가 감소하게 되는 것이다. 그러나 pH가 더욱 증가되어 결정립이 미세해지면 다시 정반사가 일어나 광택도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

pH증가에 의해 백색도가 감소하는 것은 M.Kawabe 등⁽⁴⁻⁶⁾에 의하면 기저면인 (001)면의 비율 감소가 원인인 것으로 설명하는 경우도 있고, 수소이온 농도 감소로 도금층에 금속수산화물 상태의 매립 비율이 증가하기 때문으로 생각할 수도

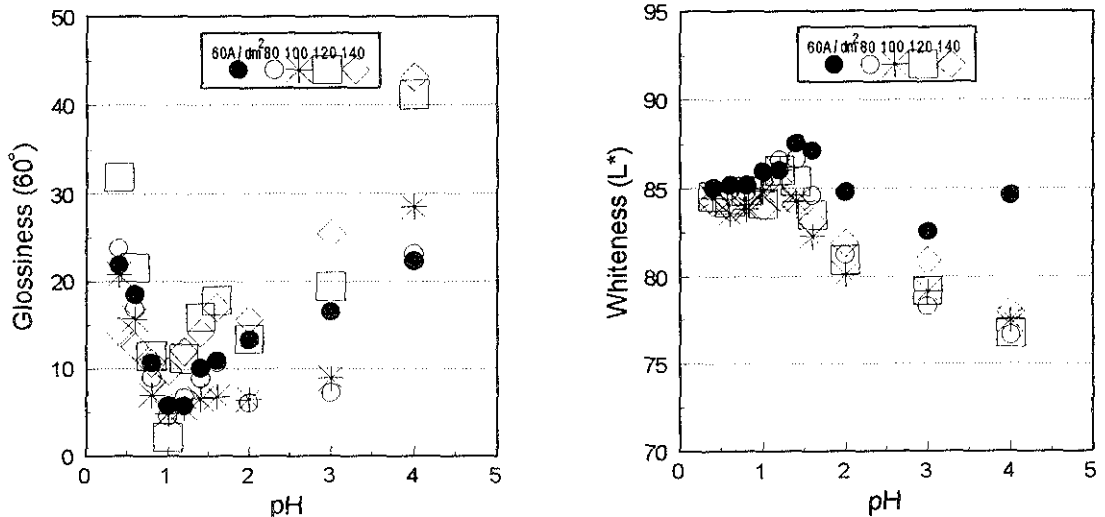


Fig. 2 Effect of pH on surface appearance of zinc electroplating layer.

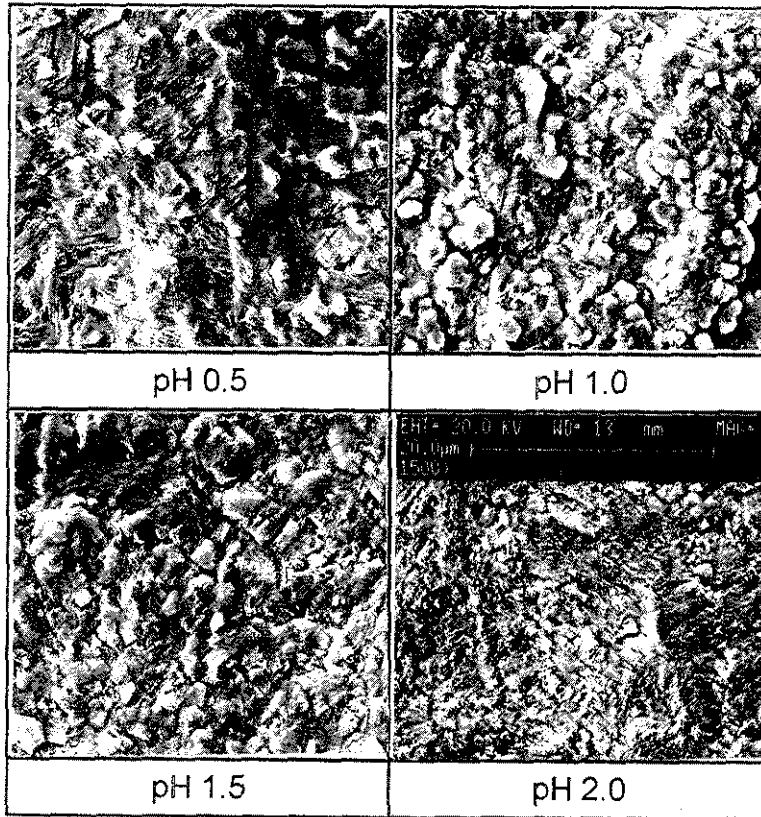


Fig. 3 SEM micrographs of zinc electroplated layer with pH.

있으나 표면외관에 대한 소재의 영향연구⁹⁾를 볼 때 두번째 설명이 더 타당한 것으로 판단된다. 즉 전기아연 도금층의 결정 우선배향성은 도금조건이 같더라도 냉연강판이 다르면 크게 바뀌게 되지만^{10,11)}, 백색도는 냉연강판 종류에 관계없이 도금조건이 같으면 어느정도 일정한 값을 나타낸다. 이는 도금층 기저면의 비율과 백색도의 관계는 동일 냉연강판을 사용하였을 경우에는 일치하는 경향을 보이지만, 동일 도금조건에서 냉연강판의 종류가 바뀌어 따라 변하는 기저면 비율과는 일치하지 않기 때문에 백색도의 변화를 기저면의 양적 변화로만 해석할 수는 없는 것이다. 즉 도금층 백색도는 도금조건에 따라 혼입되는 아연수산화물의 공석량에 의해 결정되는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 6은 도금액 pH에 따른 에지버닝을 측정 한 결과로서 pH증가에 의해 버닝현상이 심화되는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 말한 바와 같이 pH의 증가로 도금과전압이 증가하여 전석반응이 억제되는 현상과 일치하는 것으로 설명할 수 있다.

3.2 지지염이 표면외관에 미치는 영향

Fig. 7은 황산욕에서 지지염으로 주로 사용되고 있는 황산나트륨의 첨가량에 따른 도금층 표면외관을 분석한 결과이다. 광택도, 백색도 모두 황산나트륨 약 60g/l까지는 큰 변화를 보이지 않으나 그 이상 첨가하게 되면 전류밀도 60A/dm²를 제외하고는 감소하는 경향을 가진다. 이는 높은 전류

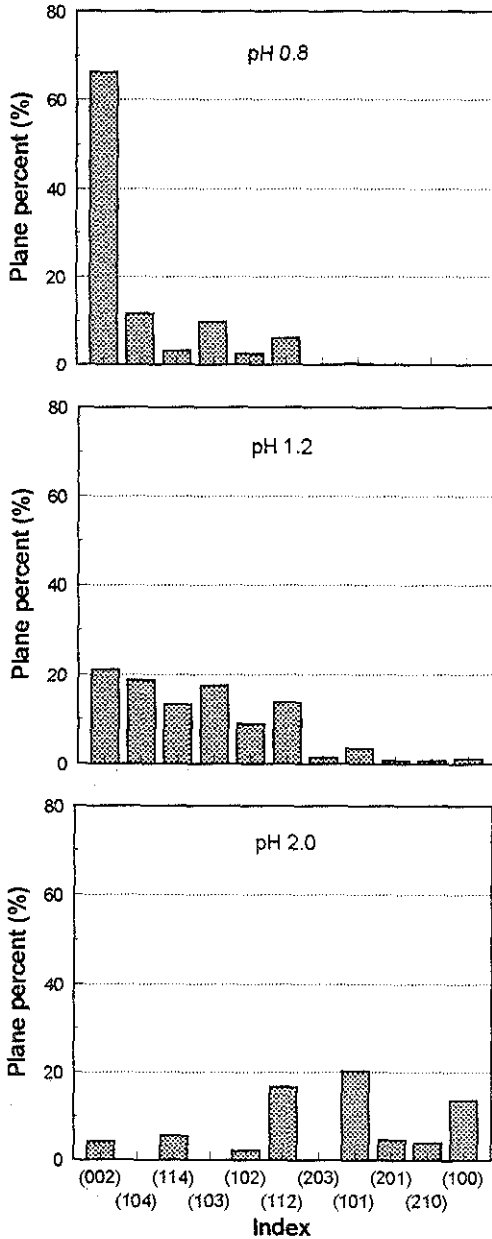


Fig. 4 Effect of pH on texture of zinc electroplating layer.

필도에서는 황산나트륨의 첨가량 증대가 석출과전압을 증가시키는 요인으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 황산나트륨의 첨가량 증가에 따른 도

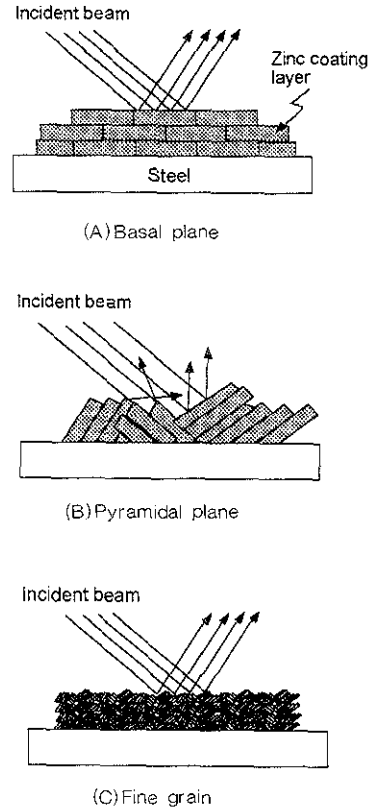


Fig. 5 Schematic diagram on the difference of beam reflection according to crystal structures.

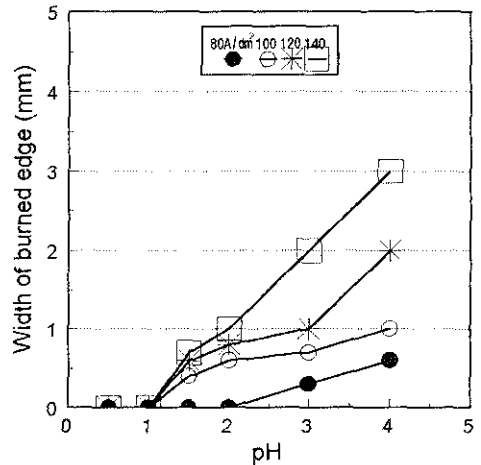


Fig. 6 Effect of pH on the edge burning width of zinc electroplated steel sheet.

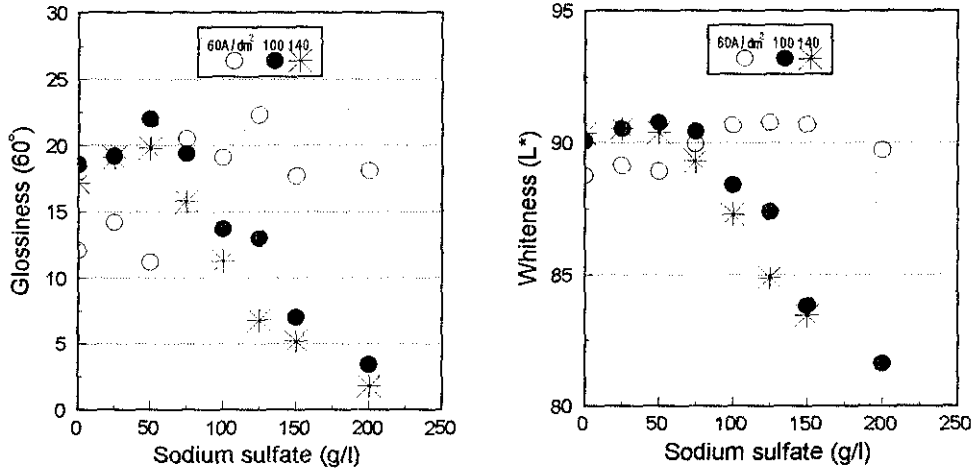


Fig. 7 Effect of sodium sulfate on surface appearance of zinc electroplating layer.

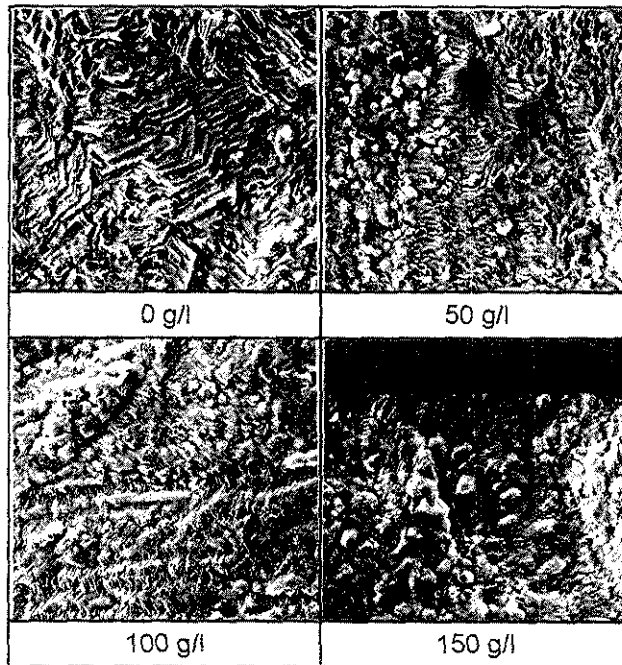


Fig. 8 SEM micrographs of zinc electroplated layer with sodium sulfate concentration.

금조각을 나타낸 것으로 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 미세해지는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 9에 나타낸 바와같이 지지염을 증가시키면 기저면

인 (001) 면은 감소하고 피라밋면과 수직면이 증가하는 것을 볼 수 있다.

이러한 것으로 보아 지지염의 증가는 석출과전

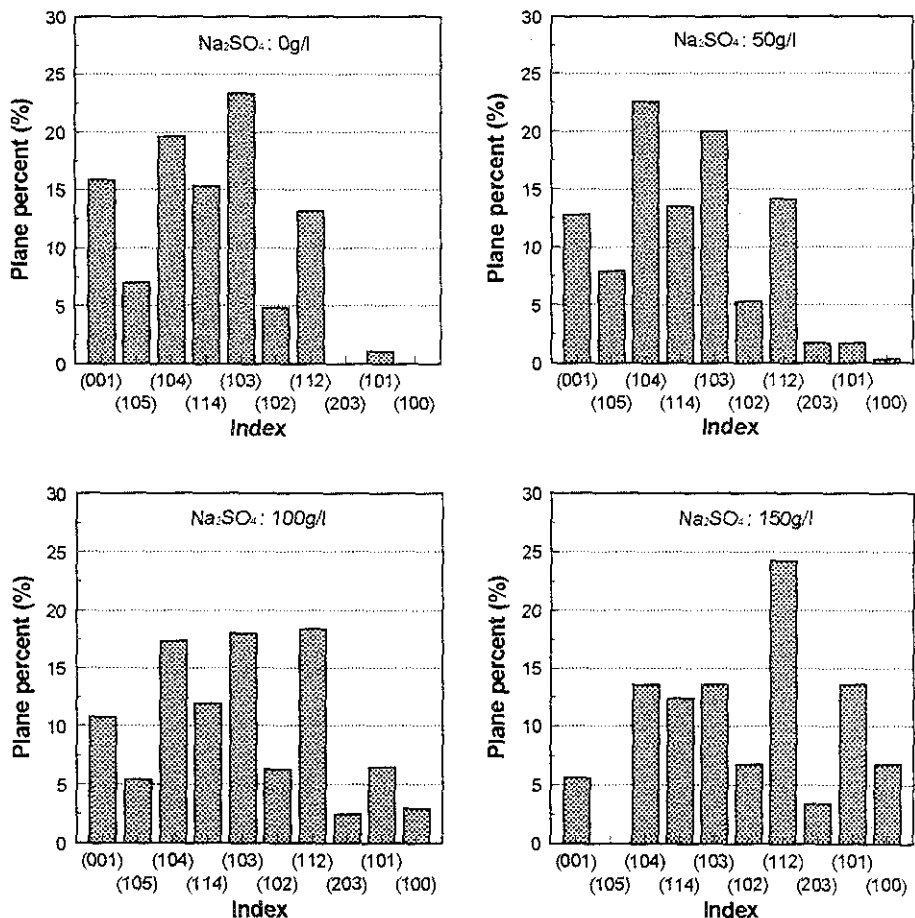


Fig. 9 Effect of sodium sulfate concentration in electrolyte on texture of zinc electroplating layer.

압을 상승시키는 것으로 설명할 수 있으며⁸⁾, 따라서 지지염의 첨가량이 많은 상태에서 도금하면 수산화물 형태의 공석량이 증가해 백색도가 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

일반적으로 지지염이 증가하게 되면 도금액의 전도도를 증가시켜 도금조에 걸리는 전압을 감소시킬 수 있지만, Fig. 10의 F. Mansfield¹²⁾의 연구 결과에서 볼 수 있는 바와같이 SO_4^{2-} 농도가 높으면 전석반응시 음극계면에서 상승한 pH에 의해 형성되는 아연 수산화물이 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 대신 $\text{Zn}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$ 형태로 될 가능성이 높아지고, 이러한 형태의 수산화물은 더욱 낮은 pH에서도 생성이 가능하기 때문에 전석반응시 음극계면에 수

산화물의 형성이 용이해진다는 것을 의미한다. 따라서 전석반응을 방해하는 아연수산화물의 용이한 형성에 의해 석출과전압이 높은 도금조각이 형성되는 것으로 생각할 수 있다.

또한 지지염의 첨가량 증대에 따라 석출과전압이 증가한다는 것은 Fig. 11(A)에서 보는 바와 같이 지지염의 증가에 의해 에지버닝이 증가하는 것으로도 설명할 수 있다. 이러한 지지염 첨가량 증가에 따른 과전압 상승과 에지버닝 증가는 Fig. 11(B)에서 보는 바와 같이 염산욕의 경우에도 같은 경향을 보였다. 이것 또한 염산욕에서의 지지염인 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 10의 (B)에서 보듯이 도금액 내 Cl^- 농도가 증가하게

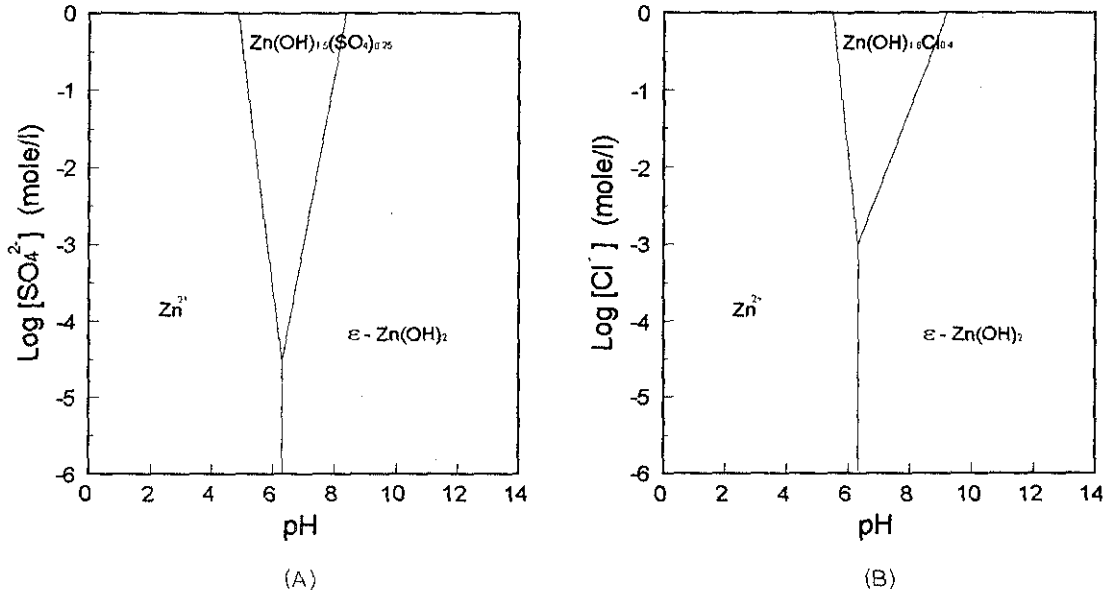


Fig. 10 Stability domains of basic zinc sulfate (A) and basic zinc chloride (B) on arated aqueous solutions with varying anion content and pH. (25°C, 10⁻¹M Zn)

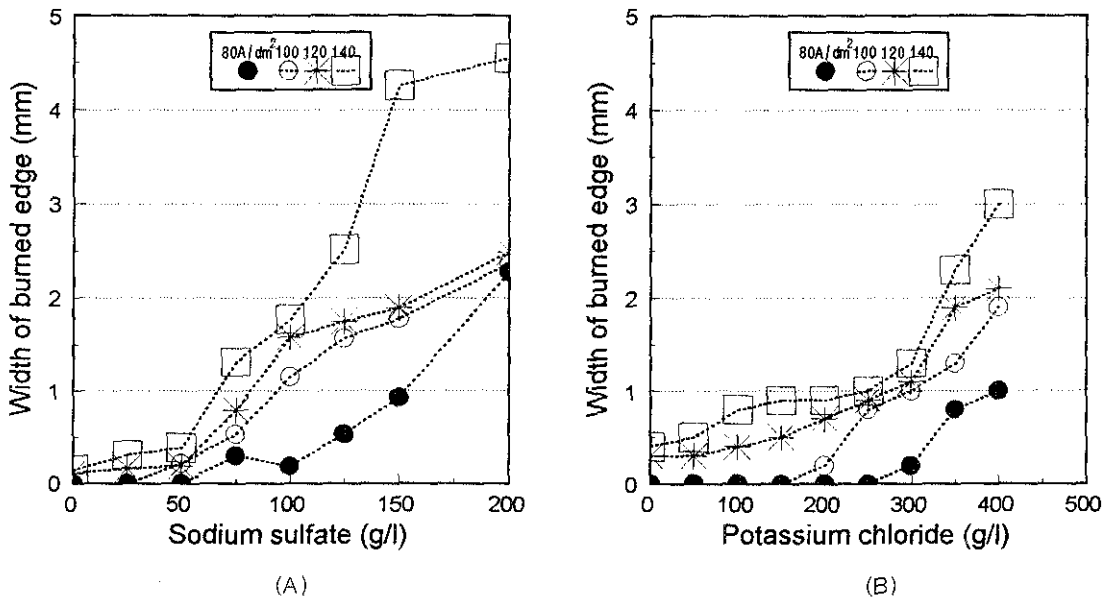


Fig. 11 Effect of supporting salts on the burning widths of coating layer after zinc electroplating. (A) Sulfate bath (B) Chloride bath

되고 이에 의해 Zn(OH)₂ 대비 더 낮은 pH에서도 형성이 용이한 Zn(OH)_{1.6}(Cl)_{0.4}이 음극계면에 형성되기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 12는 지지염의 몰농도에 따른 표면외관을 나타낸 것으로 지지염의 종류에 관계없이 몰농도가 같으면 같은 표면외관을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 13에서 보는 바와 같이 지지염의 종류에 관계없이 첨가 몰농도가 같으면 과전압 상승에 의한 도금층의 기저면 감소량도 거의 같은 것으로 나타났다. 따라서 지지염 첨가에 따른 표면외관 및 도금조직 변화는 첨가된 SO₄²⁻이온 농도에 따라 결정된다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 도금액에 지지염의 첨가는 전도도 증가로 도금시 전력비 감소효과를 가져오기는 하지만 표면외관 및 애지버닝 측면에서는 불리한 것으로 나타났다. 따라서 도금액의 전도도를 감소시키지 않으면서 지지염의 몰농도를 낮게 관리하는 것이 바람직하다 하겠다. 이를 위하여 도금액의 pH를 약간(약 0.2~0.3내외)만 하향 관리하여도 도금액의 전도도를 급격히 상승시킬 수 있기 때문에 지지염의 감소에 의한 도금액 전도도 하

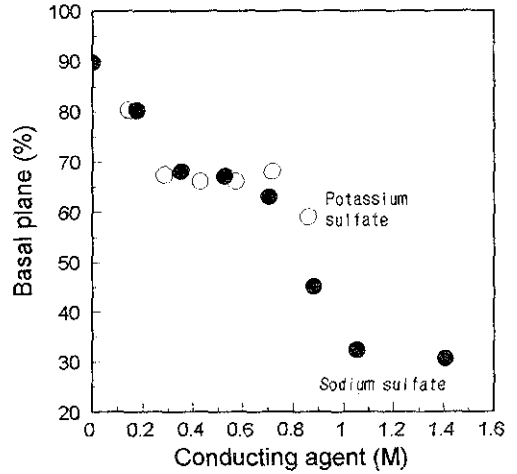


Fig. 13 Effect of supporting salts on basal plane of coating layer after zinc electroplating.

향 문제는 고전도성의 황산칼륨 적용 및 pH의 소폭 하향 관리로 보상할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

황산욕에서 전기아연도금시 pH 및 지지염이 도금피막의 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음

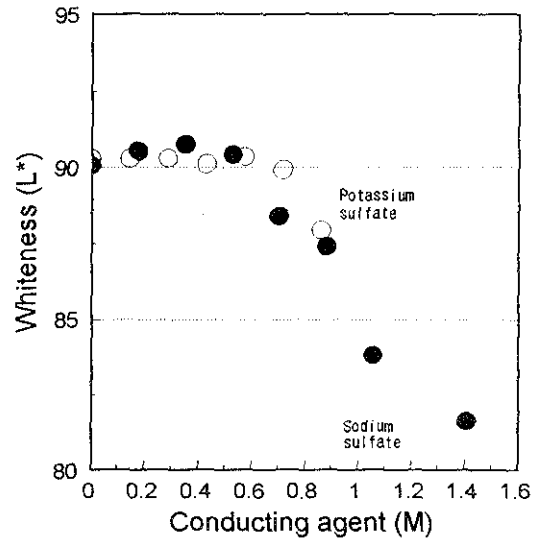
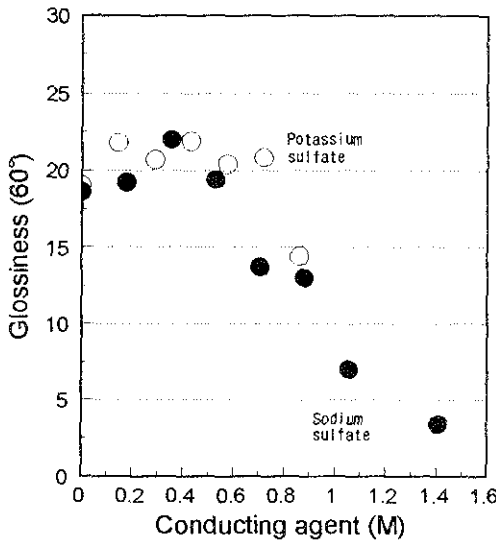


Fig. 12 Effect of supporting salts on surface appearance of coating layer after zinc electroplating.

과 같은 결론을 얻었다.

1) 도금액의 pH가 상승함에 따라 석출과전압이 증가하여 도금층의 백색도 감소와 에지버닝 증가 현상이 나타났으며, 도금층의 광택도는 pH 1.0~1.4를 중심으로 가장 낮고 그 외에는 높은 경향을 나타내었다. 이는 낮은 pH에서는 석출과전압이 감소하여 기저면인 (001)면을 발달시키기 때문에 입사빔의 반사가 원활해져 광택도가 높아지고, pH가 상승하면 피라미팅 및 수직면의 증가로 입사빔이 난반사를 일으켜 광택도가 감소하게 되나, pH가 더욱 증가하게 되면 석출과전압이 매우 커져 결정립이 미세화하기 때문에 다시 정반사가 일어나 광택도가 증가하게 된다.

2) 아연농도가 일정한 상태에서 지지체의 첨가량을 증가시키면 용액의 전기전도도는 향상되지만, 백색도 및 기저면(001) 비율의 감소와 에지버닝 증가와 같이 석출과전압이 증가하는 현상이 나타났다. 이는 지지체 첨가량 증가에 의해 음극계면에 아연수산화물 형성이 용이해지기 때문인 것으로 생각된다. 또한 아연의 전차거동이나 품질특성에 미치는 영향은 지지체의 종류에 관계없이 첨가된 SO_4^{2-} 이온 농도에 의존한다.

참 고 문 헌

1. M. J. Reidt and C. A. Boose : Electrodepos. Surface Treat. 1 (1972) 269
2. E. A. Blount : Electroplating and Metal Finishing, 23 (1970) 27
3. K. P. Bellinger : Plating, 56 (1969) 1135
4. 池田 聰, 川西 義博, 鈴木 信和 : CAMP-ISIJ, 4 (1991) 602
5. M. Hiramatsu, F. Kusano, H. Kawasaki : 金屬表面技術, 37 (1986) 82
6. K. Boto : Electrodeposition and Surface Treatment, 3 (1975) 77
7. M. Kawabe, M. Sakiyama and T. Watanabe : CAMP-ISIJ, 3 (1990) 1533
8. M. Sakiyama, M. Kawabe, T. Watanabe : 鐵と鋼, 8 (1990) 1301
9. 趙容均 : POSCO 研究結果報告書, Code No. 1996P128 (1997) 34
10. K. Kando, T. Murakami, F. Cerwinski, and K. Shinohara : ISIJ International, 37 (1997) 140
11. Y. Ohmori, K. Nakai, H. Ohtsubo, T. Yagi, and T. Matsumoto : ISIJ International, 33 (1993) 1196
12. F. Mansfield : "Corrosion mechanisms", Marcel Dekker Inc., Chemical Industries 28 (1987) 255