

염화물욕에서 아연도금층의 표면외관과 경도에 미치는 욕조성의 영향

김영근, 김명수

POSCO 기술연구소 광양압연연구그룹

Effect of the bath composition on the surface appearance and the hardness of zinc deposits from the chloride bath

Y. G. Kim, M. S. Kim

Kwangyang Rolling Products Research Group, Technical Research Lab., POSCO
Kwangyang, Chonnam 545-090

Abstract

The study was conducted on the effect of bath composition on the surface appearance, the hardness and the crystal orientation of zinc electrodeposits from the chloride bath. (1) The hardness of the zinc electrodeposits from the chloride bath was increased by suppressing mass transfer of zinc through adding the organic additives and the chlorine ion in the electrolyte. (2) The surface whiteness of zinc deposits was decreased due to the change of the preferred orientation from (002), (103) to (101), (100) through increasing the organic additives and chlorine ion in the electrolyte. (3) The addition of Cu, Sn, Ni or Co in the chloride bath elevated the hardness of the zinc deposits but darkened the surface whiteness. (4) The optimum condition of the organic additives and the chlorine ion for increasing the hardness of zinc deposits and preventing dark surface ranges 0.3 ml/l to 0.4 ml/l and 6.5 mol/l to 6.8mol/l respectively.

1. 서 론

전기아연도금강판은 표면이 은백색으로 미려하고 도금부착량 조절이 용이하며 희생방식력이 뛰어나 자동차강판이나 가전제품 등에 오래전 부터 사용되어온 표면처리강판중의 하나이다. 아연도금강판은 대부분이 염화물욕과 황산염욕으로 부터 얻어지고 이는 설비 특성에 따라 결정되며 가용성

양극을 사용하는 설비에서는 염화욕을, 그리고 불용성 양극을 채용한 설비에서는 주로 황산욕을 적용한다. 용액중에 첨가하는 지지염의 농도에 따라 약간의 차이는 있을 수 있으나 염화욕은 전기전도도가 황산욕에 비하여 3배 정도 우수하고 확산한계전류밀도는 약 2.2배 높다¹⁾. 따라서 석출과전압이 큰 황산욕에서는 한계전류밀도를 높이기 위하여 도금조에서의 극간거리를 염화욕에 비하여 약

1/3의 거리인 10mm로 하여 사용하고 있다.

또한 아연도금층은 경도가 대단히 낮기 때문에 외부응력에 의해 scratch가 잘 발생하고 마찰특성이 열악한 단점을 가지고 있다. 그리고 아연도금층의 표면색상, 가공성, 경도 등 도금층물성과 표면외관은 결정립의 크기, 형태 및 결정면의 우선배향성에 의존하고 이와 같은 물성이나 외관은 용액조성이나 도금조건에 따라 결정된다¹⁻⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 염화물욕의 여러가지 육조성이 도금층 경도와 표면외관에 미치는 영향에 대하여 분석하고 최적의 조건을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

전기도금을 위한 장치는 도금셀의 양극과 음극이 각각 100×200mm의 동일한 크기이고 극간거리는 15mm였으며 양극으로는 순도가 99.99% 이상인 아연판, 음극은 두께가 0.8mm인 냉연강판을 각각 사용하였다. 음극으로 사용한 냉연강판은 통상적인 탈지와 산세과정을 거친 다음 Table 1에 나타난 용액 및 도금조건으로 도금을 실시하였다.

도금액 제조는 액상의 ZnCl₂와 지지염인 KCl을 순수에 용해하여 목표로 하는 아연과 염화물이온의 농도를 조절하였고, 첨가제는 폴리에틸렌글리콜을 주성분으로 하고 약간의 안식향산이 들어있는

유기첨가제를 사용하였으며 불순물로는 아연보다 전기화학적으로 귀한 금속 4종류를 택하여 염의 형태로 도금액에 용해하여 사용하였다.

얻어진 석출물의 표면외관은 광택도와 백색도를 각각 측정하여 평가하였다. 광택도는 광택도측정기(UGV-5DP)를 이용하여 입사각 60°로 측정하였고, 백색도는 색도측정장치(MSC-IS-2B)를 이용하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)과 X-선 회절기(XRD)를 이용하여 도금층조직과 결정면의 우선배향을 각각 분석하였다. 결정면의 우선배향은 기저면(0002)으로 부터 기울어진 각도에 따라 n개의 결정면에 대하여 아래 (1)식을 이용하여 분포도를 계산하였다²⁾.

$$Intensity(\%) = \left[\frac{I_o(hkl)}{I_o(hkl)} \right] / 0.1 \sum (hkl) / I_o(hkl) \times 100 \quad (1)$$

도금층경도는 표면을 측정할 경우 편차가 심하고 도금표면의 조도가 커서 측정이 어렵기 때문에 도금부착량을 200g/m²으로 두껍게 하여 단면을 moulding하고 연마한후 nital 3%용액으로 부식시킨 다음 Knoop경도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

염화물욕은 황산욕에 비하여 용액중 아연이온 농도가 높고 지지염인 염화칼륨이 6M 정도 첨가되기 때문에 동점성계수는 크지만 용액의 전기전도도가 높고 확산계수가 크며 특히 한계전류밀도는 황산욕에 비하여 2배 이상 높다¹⁾. 따라서 동일한 전해조건이라면 염화물욕에서 아연이온의 물질이동이 황산욕에 비하여 빠르고 석출과전압은 작기 때문에 석출물의 결정립은 조대한 것이 일반적이다.

이와같이 물질이동이 큰 염화물욕으로 부터 얻어지는 결정면은 (002)면이 우선배향으로 되고 석출과전압이 작기 때문에 결정립은 조대해져서 백색도는 향상되나 도금층은 대단히 연해 지고 마

Table 1. Bath composition and plating conditions

I t e m		Chloride bath	
		Range	Standard
Bath composition	Zn ²⁺ (g/l)	60~100	80
	Cl ⁻ (g/l)	160~280	220
	Additive (ml/l)	0~1.0	0.2
	Impurities (ppm)	0~1000	-
p H		5	
Plating conditions	Current density (KA/m ²)	6	
	Flow rate (m/s)	1.5	
	Temp. (°C)	60	
Coating weight (g/m ²)		20~200	

Impurities : Ni,Co, Cu, Su

찰특성이 열악하다⁵⁾. 따라서 대부분의 염화물욕에서는 유기첨가제를 소량 첨가하여 (002)면을 감소시키고 random한 결정면과 미세한 결정립을 가지는 도금층을 형성시켜 주고 있다.

3.1 결정배향성과 도금조직

도금육조성이 아연의 결정배향성에 미치는 영향을 알기 위하여 기저면 (002)과 이 기저면으로 부터 기울어진 각도가 35.5°, 65°, 90°인 (103), (101), (100)의 4개면에 대하여 (1)식으로 부터 각각의 강도를 가지고 백분율로 환산하였다.

Fig. 1은 용액중 유기첨가제농도가 아연도금층의 결정면 배향에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 첨가제를 첨가하지 않은 경우는 기저면인 (002)면을 우선배향으로 하고 low angle피라미트면인 (103)면이 크게 발달한 형태이나 첨가제량이 증가함에 따라 이들 면은 점차 감소하고 random한 방향으로 바뀐다. 첨가제 0.2ml/l부터는 high angle피라미트면인 (101)면이 우선배향으로 되면서 프리즘면인 (100)면도 크

게 나타나기 시작하고 첨가제 1.0ml/l에서는 (002)와 (103)면은 거의 사라지고 (101)과 (100)면만이 존재하게 된다. 이와같이 유기첨가제의 첨가량이 증가함에 따라 기저면이 감소하는 이유는 석출반응시 첨가제가 음극상에 흡착하여 과전압을 크게함으로써 아연이온의 환원반응을 방해하고 결정성장을 억제하기 때문이다.

또한 첨가제가 전혀 없는 경우에도 (002)면만이 존재하는 것이 아니고 (103)면이 크게 발달하여 있는 것은 용액중에 있는 다량의 Cl⁻이온이 아연과 착이온을 형성하거나 음극상에 흡착함으로써 아연이온의 이동을 방해하고 석출과전압을 증대시키는 역할을 하기 때문이라고 생각된다. Fig. 2는 용액중 유기첨가제가 0.5ml/l 함유되어 있을 경우 Cl⁻이온농도가 아연도금층의 결정면배향에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 유기첨가제가 다량 함유되어 있기 때문에 Cl⁻농도에 관계없이 비교적 random한 결정배향성을 가지나 Cl⁻이온농도가 160g/l로 낮을 경우에는 (002)면이 우선배향으로 되고 Cl⁻

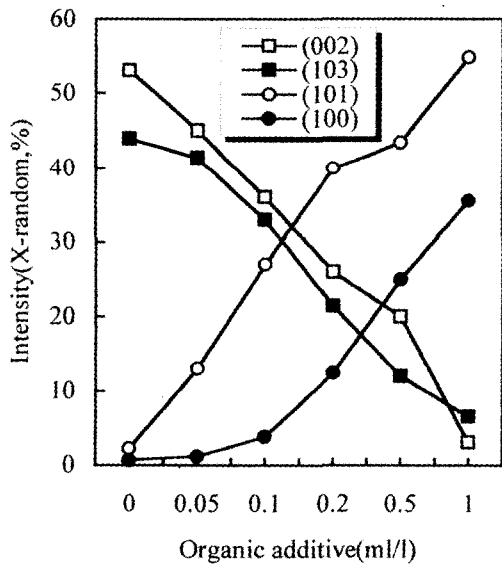


Fig. 1. Effect of organic additive in solution on crystallographic orientation of zinc deposits from chloride bath.

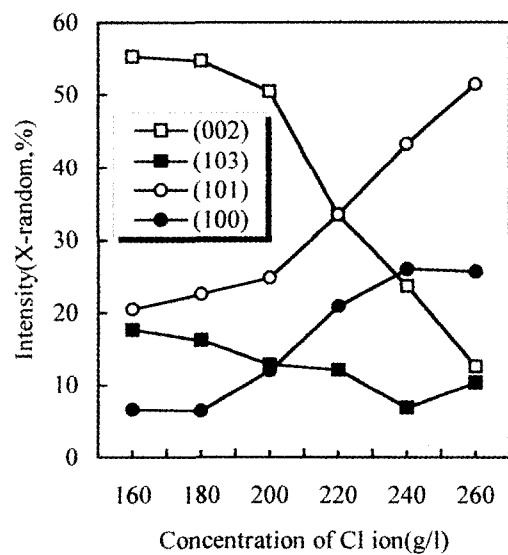


Fig. 2. Effect of Cl ion concentration in solution on crystallographic orientation of zinc deposits from chloride bath.

이온농도가 증가함에 따라 (002)면은 점차 감소하는 경향을 나타낸다. 반면 첨가제의 증가에서와 마찬가지로 Cl^- 이온농도도 증가되면 high angle 피라미트면인 (101)면의 배향성을 크게 하면서 프리즘면인 (100)면도 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 결국 용액중에 첨가제나 Cl^- 이온의 증가는 석출과전압을 증대시키고 물질이동을 방해한다고 하는 것을 고려하면 전석과전압이 적은 경우에는 (002)면과 (103)면이 우선배향성을 갖으나 과전압이 커지면서 이들 면은 점차 감소하고 반대로 (101), (100)면이 우선배향성을 갖는 경향으로 바뀌게

되고 이는 2차원의 핵형성 에너지량을 이론적으로 구함으로써 우선방위를 결정한 PANGAROV[®]의 이론과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이 이론에 의하면 육방정(HCP)의 경우 우선방위는 과전압이 증가함에 따라 $[0001] \rightarrow [10\bar{1}1] \rightarrow [11\bar{2}0]$ 로 변화한다는 것이다.

Fig. 3과 4는 용액중 유기첨가제와 Cl^- 이온농도의 변화가 도금조직에 미치는 영향을 SEM으로 관찰한 것이다. 유기첨가제 농도가 0.05ml/l까지는 기저면이라고 생각되는 육각형 (001)의 판상결정과 이들 조대한 판상결정이 기판에 대하여 적은

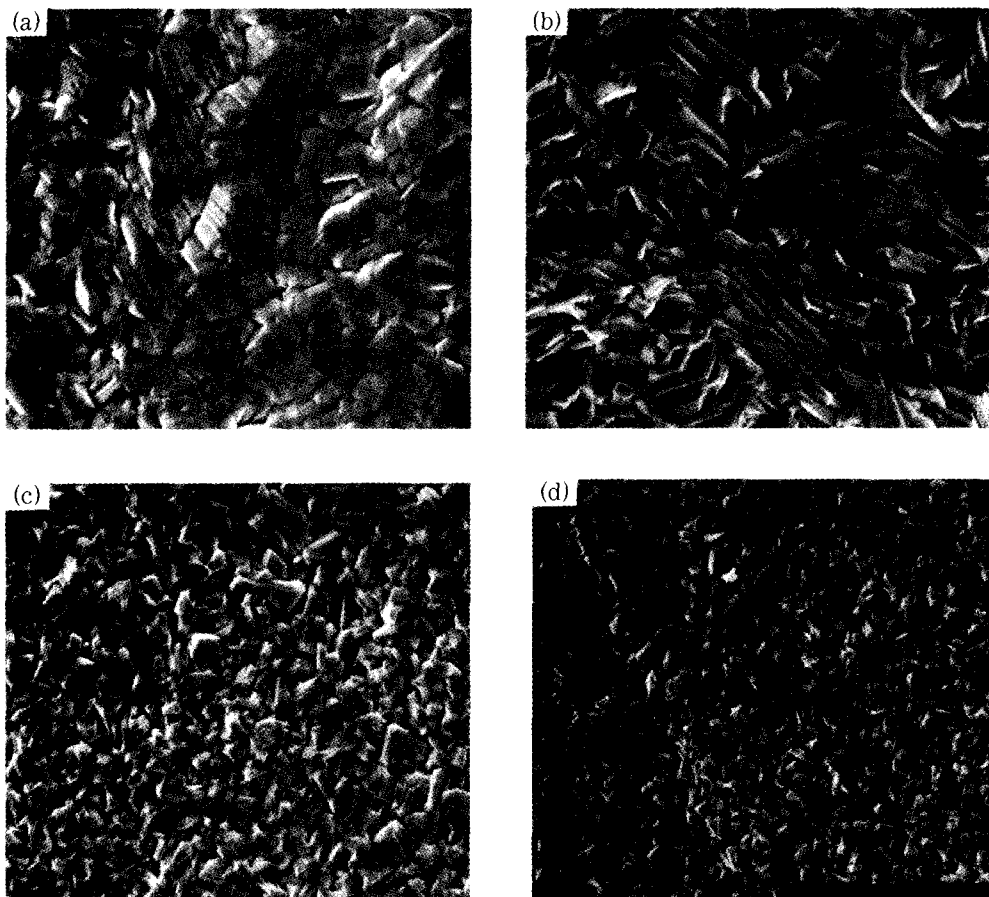


Fig. 3. SEM Images of zinc deposits with concentration of organic additive in chloride bath. (a) additive free, (b) additive 0.05 ml/l, (c) 0.2 ml/l, (d) 1.0 ml/l

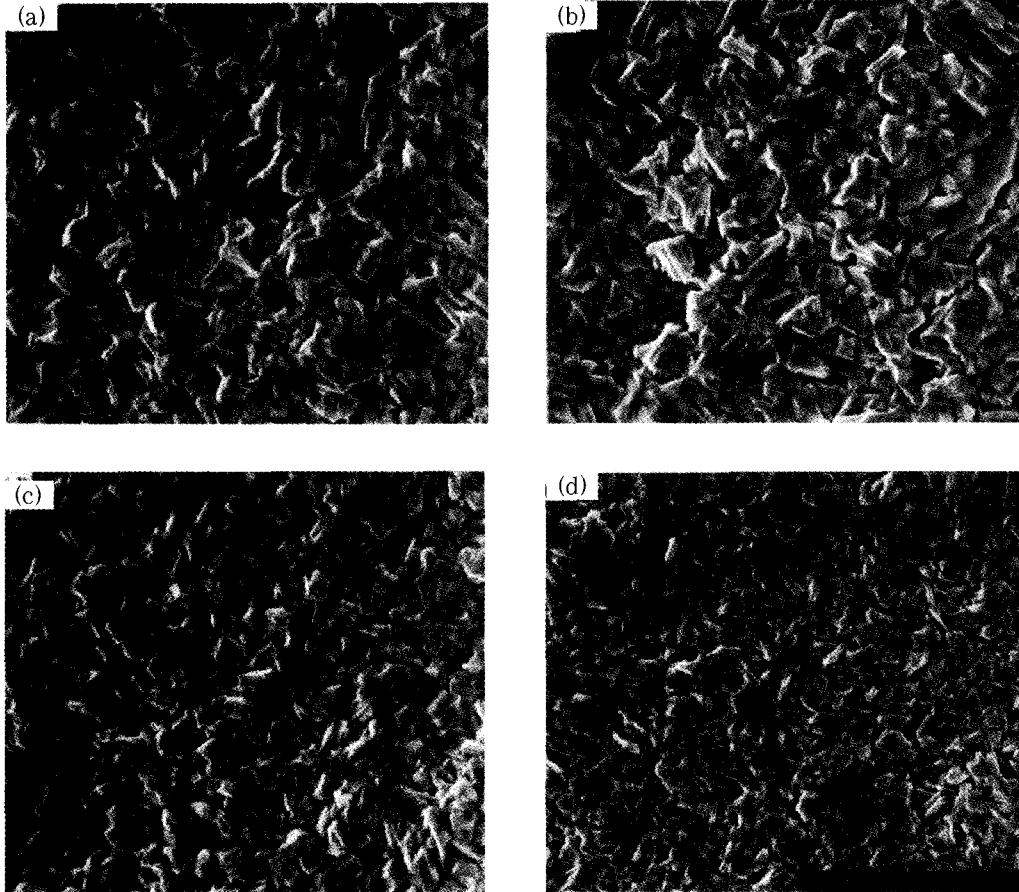


Fig. 4. SEM images of zinc deposits with concentration of Cl⁻ ion in chloride bath.
 (a) Cl⁻ 160g/l, (b) 200g/l, (c) 220g/l, (d) 260g/l

각도로 비스듬히 기울어져 적층되어 있는 형태를 나타내고 있으나 첨가제 0.2ml/l 이상에서는 기저면은 찾아 볼 수 없고 (101)면이 우선배향되면서 결정립이 매우 미세해 졌다. 이는 첨가제 농도가 증가하면서 물질이동이 저하되었고 따라서 석출과 전압이 증가하였기 때문이다.

Fig. 4의 Cl⁻이온농도 변화가 도금조직에 미치는 영향을 나타낸 결과도 첨가제량의 증가와 마찬가지로 Cl⁻이온농도의 증가에 따라 결정립이 미세해 지는 것을 볼 수 있다. 특히 용액중 첨가제가 0.5ml/l 첨가되어 있기 때문에 Cl⁻이온농도 증가에 따라 결정립의

미세화가 크게 변화하는 것은 아니나 Cl⁻이온농도가 160g/l로 낮을 때 보다 260g/l로 높을 경우 미세화한 것을 볼 수 있다. 일반적으로 전해석출시 과전압이 크면 한계전류밀도는 감소하고 이 한계전류밀도는 확산층의 두께가 두꺼울 수록 작아진다.¹⁷⁾ 그리고 확산층두께는 용액의 유속을 증가시키면 감소하지만 용액의 점성과 확산계수가 크거나 용액을 분사해주는 노즐로부터 음극까지의 거리가 멀면 두꺼워진다. 따라서 용액중 염화칼륨의 농도를 증가시키면 전기전도도는 상승하나 점성을 크게하고 착이온을 형성하여 아연이온의 물질이동을 방해하기 때문

에 과전압이 상승되고 확산계전류밀도를 저하시키는 결과를 초래하게 된다. 또한 Mansfield⁹⁾에 의하면 아연의 전석반응시 음극계면에 형성되어 전석반응을 방해하는 아연수산화물이 지지염의 농도가 높을 경우 더욱 낮은 pH에서도 용이하게 형성된다는 것이다⁹⁾. 따라서 지지염농도가 높으면 아연수산화물의 생성이 쉬워져 석출과전압이 증가하기 때문에 미세한 도금조직이 얻어 진다고 생각할 수 있다.

Fig. 5는 용액중 유기첨가제가 0.3ml/l 첨가되어 있고 불순금속이온의 농도가 100ppm일 때 전석된 아연피막의 표면조직을 SEM으로 관찰한 것이다. 적은 양의 불순물이 들어 있어도 아연보다 귀한 금속들이기 때문에 피막중에 공석되기 쉬우며 조직형태를 크게 변화시킨다. 특히 Sn의 경우가 가장 심한데 본 논문에서는 언급하지 않았으나 10ppm만 용액중에 있어도 아연 고유의 결정은 찾아 볼 수 없고 전혀 새로운 형태의 결정으로 바뀌었다

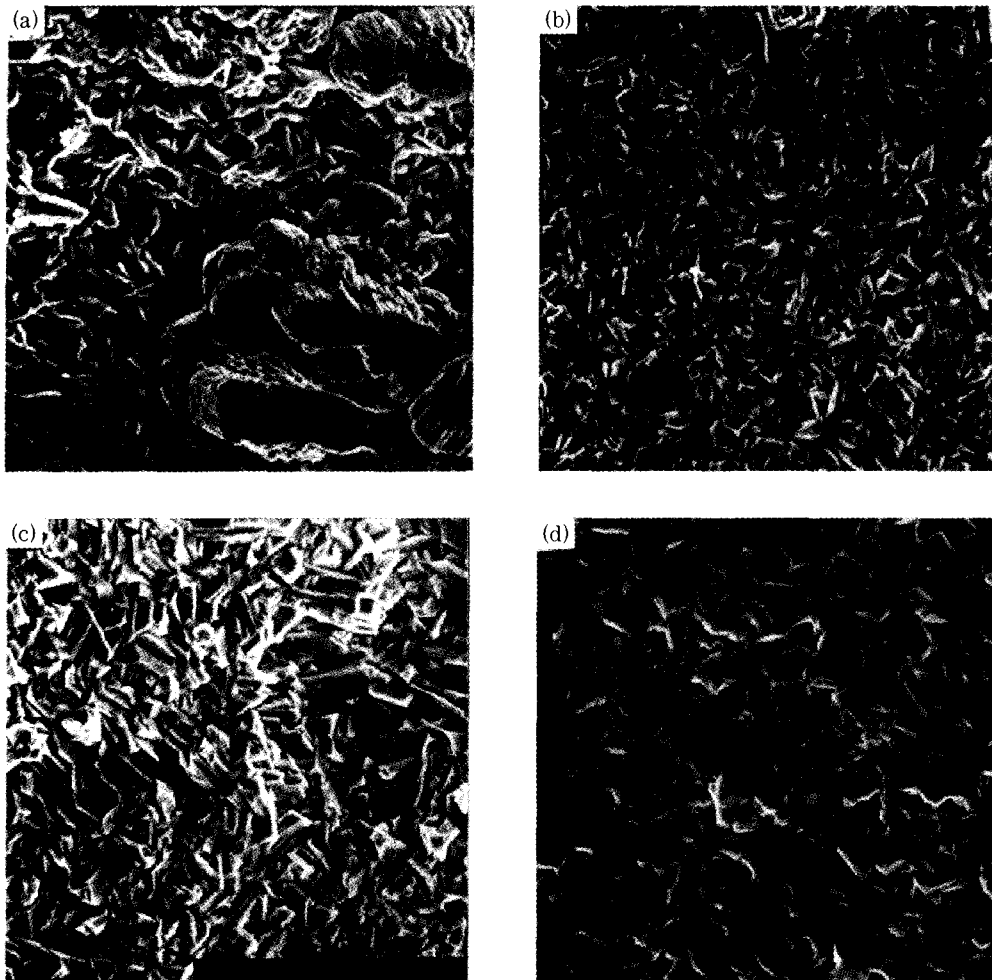


Fig. 5. SEM images of zinc deposits with metallic impurities of 100ppm in chloride bath.
(a) Sn, (b) Co, (c) Cu, (d) Ni

또한 Ni은 용액중에 유기첨가제를 첨가하면 피막 중 공석되는 Ni량이 적기 때문에 첨가제 없이 도금 하였을 경우의 표면조직을 나타낸 것이다. Cu는 4 가지 금속중 가장 귀한 금속임에도 불구하고 동일 농도에서 Sn만큼 심하게 조직을 변화시키지는 못하였으나 결정립을 미세화시키는 경향은 뚜렷하다.

3.2 도금층경도

Fig. 6은 Zn²⁺ 80g/l, Cl⁻ 240g/l일 때 유기첨가제 농도가 전석아연피막의 경도(Knoop)에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 첨가제가 없는 경우는 Hk 45정도로 매우 낮은 경도값을 나타내나 첨가제가 증가

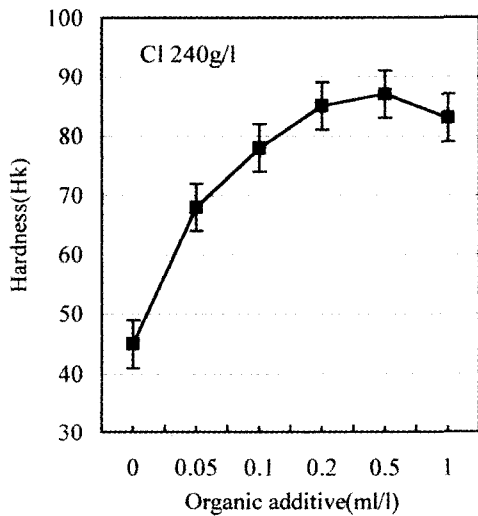


Fig. 6. Effect of organic additive on hardness of zinc deposits from chloride bath.

함에 따라 경도값도 상승하다가 첨가제 1.0ml/l에서는 약간 감소하는 경향을 나타낸다.

또한 Fig. 7의 Cl⁻이온농도가 도금층 경도에 미치는 영향에서도 마찬가지로 Cl⁻이온농도의 증가는 도금층 경도를 상승시키는 작용을 한다. 이와같이 아연도금층의 경도가 유기첨가제나 Cl⁻이온농도의

증가에 따라 상승하는 이유는 결정면의 우선배향성과 결정립 크기에 의존하기 때문이다

HCP 구조에서 각 결정면들에 대한 Young's Modulus (E)를 아래 (2)식으로 계산하면 E(002)는 35.2GPa이고 E(100)은 119.3GPa이 얻어진다.

$$1/E = S_{11}(1 - a_{13}^2)^2 + S_{33}a_{13}^4 + a_{13}^2(s_{44} + 2s_{13})(1 - a_{13}^2) \quad (2)$$

a₁₃ : Directional cosine

s : Compliance

따라서 E값은 기저면인 (002)면이 가장 작고 기판에 수직인 (100), (110)면이 가장 크며 나머지 면들은 기판에 기울어진 각도가 클 수록 큰 E값을 가진다. 결국 탄성계수 E값은 strain (ε)과 stress (σ) 사이에 아래 (3)식과 같은 관계가 성립되기 때문에 E값이 클 수록 강도나 경도가 높다는 것을 예측할 수 있다.

$$\sigma = E\varepsilon \text{ or } E = \sigma/\varepsilon \quad (3)$$

한편 아래 (4)식에 나타낸 Hall-Petch rule¹⁰⁾은 다결정 재료에 있어서 결정립의 크기와 강도의 관계를 규정한다.

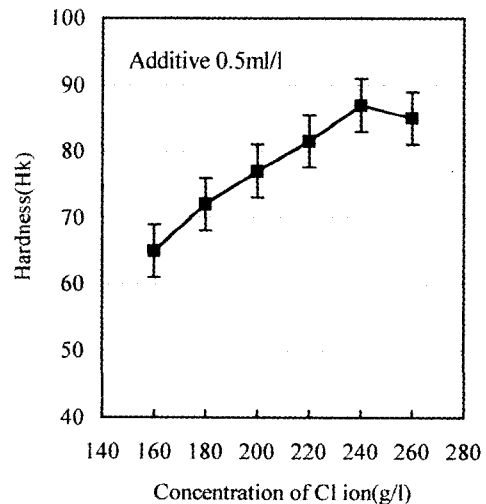


Fig 7 Effect of Cl ion in solution on hardness of zinc deposits from chloride bath.

$$H = H_0 + k_H d^{-1/2} \quad (4)$$

H : Yield stress

H₀ : Average yield strength

k_H : Complex parameter

d : Grain size

상기 식으로 부터 결정립이 미세할 수록 항복응력이 커져 도금층의 경도값이 상승한다는 것을 예측할 수 있다. 따라서 기판에 대하여 큰 각도로 기울어져 있는 결정면들이 집합조직으로 되어 있으면서 결정립이 미세하면 가장 큰 경도값을 가질 수 있다는 결론에 도달하게 된다.

앞의 Fig. 6과 7에서 유기첨가제 농도나 Cl⁻이온 농도의 증가가 도금층경도를 상승시키는 원인도 결정립을 미세화하고 우선배향은 (002), (103) → (101), (100) 형태로 바뀌기 때문이다.

그러나 Fig. 6의 첨가제 1.0ml/l에서 경도가 약간 감소하는 경향을 가지는 것은 석출과전압의 과다한 상승과 후도금으로 인한 수지상조직의 도금층 혼입 및 결정립의 극 미세화(1μm이하)에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 8은 아연피막중의 Ni함량이 도금층경도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 아연피막중 Ni함량이 증가할 수록 도금층경도 값도 상승하며 Ni 1.1wt.% 부근에서는 Hk 100 이상의 높은 경도 값을 나타내고 Ni 2wt.% 에서는 Hk 120을 나타낸다. 이것은 앞에서 살펴 본 유기첨가제나 Cl⁻이온농도의 증가 등 통상적인 육조성의 변화에서는 얻을 수 없는 높은 경도값을 가지는데 이는 경도가 높으면서 내마모성이 우수한 Ni의 고유 특성이 아연과 합금전석을 이루기 때문이다.

3. 3. 표면외관

Fig. 9는 Zn²⁺ 80g/l, Cl⁻ 240g/l의 염화아연욕에서 유기첨가제 농도가 아연도금층의 표면외관에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 첨가제가 전혀 첨가되지 않은 경우의 백색도는 88로 높게 나타났으나 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하다가 1.0ml/l의 첨가시에는 76까지 하락하였다. 표면의 백색도는 빛의 입사와 반사에 기인하는데 (002)면과 같이 기판에 평행한 면들로 구성되어 있으면 입사

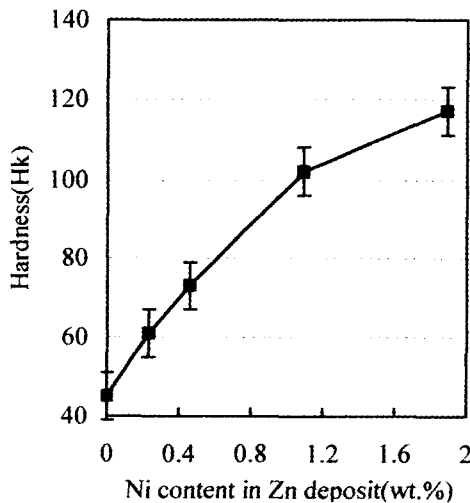


Fig 8 Effect of Ni content on coating hardness of zinc deposits from chloride bath (additive free).

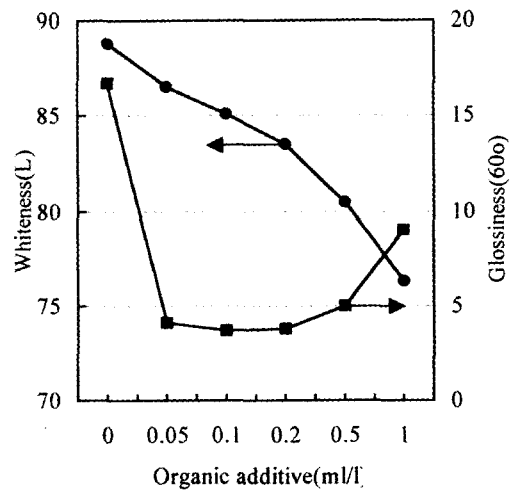


Fig. 9 Effect of organic additive on surface appearance of zinc deposits from chloride bath

한 빛이 그대로 반사되기 때문에 높은 백색도를 나타내나 결정면이 기판에 대하여 큰 각도로 기울어져 있거나 결정립이 작아지면 반사되는 빛이 산란되기 때문에 백색도는 감소하게 된다. 반면 광택도는 첨가제가 없는 경우에는 16 이상을 나타내다가 첨가제가 0.05ml/l로 소량만 첨가되어도 4 정도로 급격하게 하락하고 그 양이 증가함에 따라 0.5ml/l 첨가시 부터는 약간 상승하는 경향을 나타낸다. 앞에서 언급한 바와같이 첨가제량의 증가는 결정면의 우선배향을 (002), (103)→(101), (100)으로 바꾸고 결정립을 미세화하기 때문에 이와같이 표면색상이 변화하게 되는 것이다.

Fig. 10은 Zn^{2+} 80g/l, 유기첨가제 0.5ml/l인 용액조건에서 Cl^{-} 이온농도가 도금층의 백색도와 광택도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 백색도는 Cl^{-} 이온농도가 증가함에 따라 87에서 80까지 감소하는 경향을 가지나 광택도는 Cl^{-} 이온농도에 무관한 것을 볼 수 있다.

Cl^{-} 이온농도의 증가 역시 우선배향성을 변화시키고 결정립을 미세화하기 때문에 백색도를 감소시킨다. 어느 경우이든 백색도가 80 이하가 되면 은백색의 아연도금강판 고유색상이 가지는 장점이 사라지기 때문

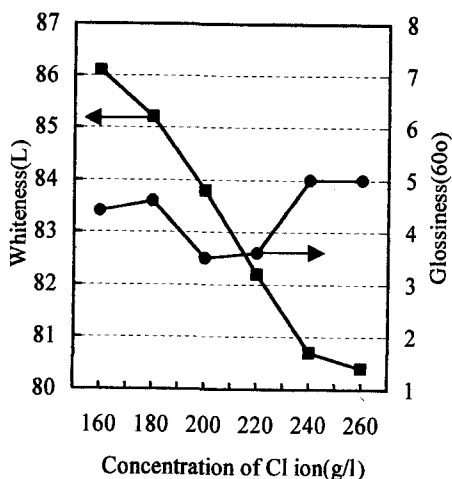


Fig. 10 Effect of Cl ion concentration on surface appearance of zinc deposit from chloride bath.

에 도금층 경도가 아무리 높다 하여도 사용하는데 제약을 받는다.

Fig. 11은 아연보다도 전기화학적으로 귀한 금속들을 선택하여 이들 불순물들이 아연도금층에 공석되었을 경우 표면외관에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 어느 금속이든 첨가량이 증가함에 따라 백색도가 감소하며 그 정도는 귀한 정도에 따라 $Cu > Sn > Co, Ni$ 순으로 심하게 나타났다. Cu의 경우는 200ppm의 첨가로 백색도가 67.5까지 하락하였으며 Sn은 75, 그리고 Co와 Ni은 78.5까지 하락하여 이들 불순 금속이온들은 실제로 사용할 수 없을 정도의 어두운 표면을 나타내었다.

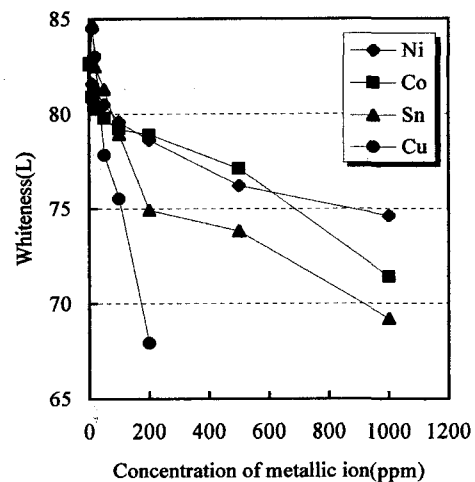


Fig 11 Effect of metallic impurities on surface whiteness of zinc deposits from chloride bath. (Zn^{2+} + 80g/l, additive 0.3ml/l)

4. 결 론

염화물욕으로 부터 얻어지는 아연 석출물의 경도와 표면외관에 미치는 용액조성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 염화아연욕에서 석출과전압이 작고 아연의 물질이동이 촉진되는 조건에서는 (002), (103) 면이

우선배향되고 결정립이 조대하지만 반대로 석출과 전압이 크고 물질이동이 방해되면 (101), (100)면이 우선배향성을 나타내면서 결정립은 미세화한다.

2) 유기첨가제와 Cl^- 이온농도의 증가는 결정립을 미세화하고 우선배향성을 (002), (103) → (101), (100)으로 변화시키기 때문에 도금층의 경도는 상승하나 반사되는 빛을 산란시키기 때문에 표면백색도는 감소한다. 특히 아연도금층에 불순금속이온인 Ni이 1.0wt.% 이상 공석되면 도금층의 경도는 Hk 100이상 상승하나 표면 백색도를 큰 폭으로 하락시킨다.

3) 금속불순물인 Cu, Sn, Co, Ni은 아연도금층에 공석될 경우 백색도를 큰 폭으로 하락시키기 때문에 염화물욕에서는 사용할 수 없다.

4) 염화물욕에서 아연도금층의 표면색상을 밝게 유지하면서 도금층 경도를 상승시킬 수 있는 적정 용액조성은 Zn^{2+} 80 g/l일 경우 유기첨가제 0.3~0.4 ml/l, Cl^- 이온농도 230~240 g/l가 바람직하다.

참고 문헌

1. M. Sakiyama, M. Kawabe and T. Watanabe : ISIJ, 76 (8) (1990) 99
2. K. Ishii, M. Kimoto and A. Yakawa : GA-LVATECH '98, Chiba, ISIJ, (1998) 547
3. H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku : ISIJ, 83 (10) (1997) 31
4. J. Hisamoto, K. Ikeda, N. Yamamura and H. Sato : "Zinc-Based Steel Coating System", Metallurgy and Performance, Eds. G. Krauss and D. K. Matlock, TMS (1990) 331
5. J. H. Lindsay, R. F. Paluch, H. D. Nine, V. R. Miller and T. J. O'Keefe : Plating and Surface Finishing, March (1989) 62
6. N. A. Pangarov : Electrochim. Acta, 9 (1964) 721
7. J. Seekely and N. J. Thmelis : Rate Phenomena in Process Metallurgy, Wiley-Interface (1971)
8. F. Mansfield : Corrosion mechanism, Merce Dekker Inc., Chemical Industries 28 (1987) 255
9. 조용균, 김영근 : 한국표면공학회지, 31(1) (1998) 24
10. R. W. K. Honeycomb : "The Plastic Deformation of Metals", 2nd ed., Edward Arnold Ltd. (1984) 237