

황산아연욕에서 도금층 경도에 미치는 욕조성 및 도금조건의 영향

김명수, 김영근

포항제철(주) 기술연구소, 광양압연연구그룹

Effect of the electrolyte composition and the plating condition on the hardness of zinc deposit in the sulfate bath

M. S. Kim, Y. G. Kim

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

Abstract

Factors that affect the hardness of the zinc electrodeposits in the sulfate electrolyte were investigated. The hardness of zinc deposit was enhanced by increasing the concentration of impurities such as iron and nickel in the bath that changed the crystallographic orientation of the zinc deposit from the strong basal plane to the random orientation. The increase of the concentration of sodium sulfate and current density in iron contained bath improved the hardness of zinc deposit because those were easily codeposited in zinc layer. However the increase of the concentration of sodium sulfate up to 80g/l in the bath darkened the surface of zinc electrodeposits due to change of morphology by the codeposition of iron.

1. 서 론

일반 냉연강판에 비해 내식성이 우수하기 때문에 가전제품 외판에 주로 사용되는 전기 아연도금 강판은 도금층 연성이 크기 때문에 가공시에 도금층에 균열이 발생되지 않아 가공 후 소지철과의 밀착력이 우수하다. 그러나 경도가 대단히 낮아 도금강판을 취급하는 과정에서 작은 외부의 응력에 의해서도 도금층 표면에 스크래치가 발생하기 쉽고 또한 성형시 다이와의 마찰력이 커서 강판의

균열을 유발시키기 쉽다. 따라서 아연도금강판의 성형성 향상 및 도금층의 내 scratch성을 향상시키기 위해서는 도금층의 경도를 높일 필요가 있다.

ISHII등¹⁾은 황산계 아연도금 욕 중 지지전해질의 종류에 따른 도금층 경도를 측정하여 보고한 바 있으며, 그 연구결과에 의하면 지지전해질의 종류에 따라 도금층 우선배향이 다르며, 기저면(basal plane)인 (002)의 배향도가 감소할수록 경도는 높아진다고 보고하였으며, Milion²⁾과 Lindsay

등³⁾의 연구결과에 의하면 도금결정이 기저면과 수직인 (100), (112)으로 우선배향된 경우 도금층 경도가 높고 이로 인해 다이와의 마찰계수가 낮아 강판의 가공성이 우수하다고 발표된 바 있다.

연속도금설비에서는 선행 냉연판과 후행 냉연판을 용접하여 연속적으로 도금을 실시하며 용접부가 도금조를 통과할 때는 도금설비의 보호를 위하여 일시적으로 전류를 차단한다. 이때 소지철판이 도금조 내의 도금용액에 의해서 일부 용해되어 불순물로 존재한다. 도금용액 중에 용출된 철은 아연도금강판의 색상을 변화시키고 설비를 오염시키시 때문에 별도의 방법을 통해 제거하는 연구가 수행되고 있다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 황산계 아연도금용액 중 불순물들이 도금층 경도에 미치는 영향을 평가하기 위하여 철과 니켈 농도 및 지지 전해질인 황산나트륨 농도를 변화시켜 전기도금을 실시한 후 도금층에 공석되는 철 및 니켈함량을 측정하고 이에 따른 도금조건의 변화 및 도금층 우선배향을 관찰하여 도금층 경도와의 상관성을 검토하였다. 또한 강판의 표면색상을 관찰하여 색상변화를 일으키지 않으면서 도금층 경도를 향상시킬 수 있는 최적 도금용액 조성과 도금조건을 설정하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 도금용 소재는 광양제철소 냉연공장에서 생산된 0.8mm 두께의 냉연강판을 사용하였다. 냉연강판을 100mm×200mm 크기로 절단한 다음 아세톤에서 초음파 탈지를 실시하여 표면의 오염물질을 제거하였으며, 도금직전 10wt% 황산 수용액중에서 3초 동안 산세를 하고 수세 후 전기도금을 실시하였다.

전기도금실험에 이용된 장치는 히터와 온도조절기가 부착되어 있어서 일정한 온도를 유지할 수 있고, 일정한 유속으로 도금용액이 순환되도록 펌프와 유속조절 밸브가 부착된 장치를 이용하였다.

며, 양극은 티타늄 판에 IrO₂를 코팅한 불용성 양극을 사용하였다. 도금용액은 실험시 농도변화를 최소화 하기 위하여 60 ℓ의 용량으로 제조하였으며, 용액의 조성은 Table 1에 나타난 바와 같이 황산아연을 기본조성으로 하여 지지 전해질인 황산나트륨을 80g/ℓ 까지 변화시켰으며, 무기첨가제인 철 및 니켈은 황산염 형태로 2000ppm까지 첨가하면서 도금을 실시하였다. 도금이 완료된 시편은 수세를 실시하여 건조시킨 후 도금강판 표면 백색도를 색도측정장치(Color & Color difference meter)로서 측정하였다.

Table. 1. Bath composition and plating conditions.

Item		Standard	Range
Bath composition	Zn ²⁺ (g/ℓ)	60	-
	Na ₂ SO ₄ (g/ℓ)	0	0~80
	Impurities (ppm)	0	0~2000
Plating conditions	Current density (A/dm ²)	120	40~160
	Flow rate (m/sec)	1.5	-
	Temperature (°C)	60	-
	pH	1.2	-

도금층에 공석된 철 및 니켈 함량은 물과 염산의 비가 3 : 1인 수용액을 사용하여 도금층을 용해시킨 후 ICP (Inductively Coupled Plasma) 로서 분석하였다. 도금층을 용해시킬 때 소지철의 용해를 방지하기 위하여 수용액중에 소지철 용해 억제제인 hexamine을 소량 첨가하였다.

도금조직은 SEM을 이용하여 2000배로 관찰하였으며, 도금결정면의 강도는 X-선 회절분석기를 이용하여 2θ로 30~150° 범위에서 측정하였다. 이때 target으로는 Cu_{Kα}를 filter로는 니켈을 사용하였다. 측정된 각각의 면 강도 중에서 2θ값이 적은 면으로부터 10개면을 선정하여 아래 식 (1)과 같이 각 결정면의 강도를 백분율로 확산하였다.

$$\text{Intensity (\%)} = \left[\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right] / 0.1 \sum (hkl) / I_0(hkl) \times 100 \quad (1)$$

도금형 경도는 도금부착량 20g/m²인 강판 표면을 knoop경도 값으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 철 및 황산나트륨 첨가의 영향

Fig. 1은 도금용액 중 철 농도 및 전류밀도에 따라 도금층에 공석된 철함량을 측정한 결과이다. 용액중 철 농도가 증가할수록, 전류밀도가 증가할수록 도금층에 공석되는 철 함량은 증가하였다. 또한 낮은 전류밀도에서는 도금용액 중에 철 농도 증가에 따른 도금층 철함량 증가가 크지 않으나, 전류밀도가 높을 경우 용액중 철 농도가 증가하면 도금층에 공석되는 철함량은 큰 폭으로 증가하였다. 이는 전류밀도 상승에 따른 석출과전압 증가정도가 철보다는 아연이 크기 때문에 전류밀도가 높을수록 철 공석량이 증가한다고 보고한 YANO등과 FUKUSHIMA 등의 연구결과^{5, 8)}와 일치하였다.

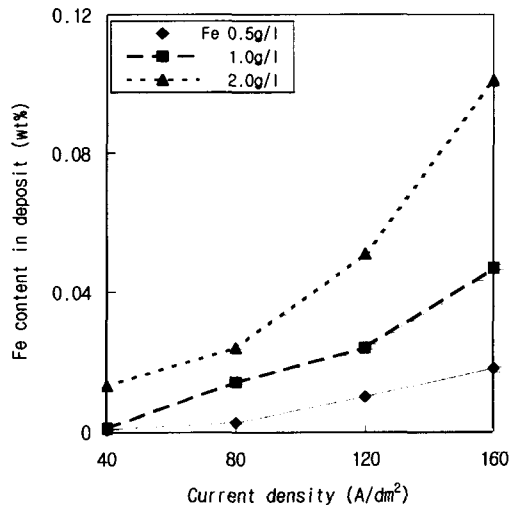


Fig. 1. Fe contents in deposit with the current density and the concentration of iron in bath.

Fig. 2는 도금 전류밀도 120A/dm²에서 도금용액 중 철 농도에 따른 도금조직을 촬영한 사진이다. 도금용액 중 철을 첨가하지 않은 a) 및 철을 첨가한 b)~d) 모두 판상의 아연결정이 소지강판과 일정한 각도를 이루고 적층된 유사한 형태를

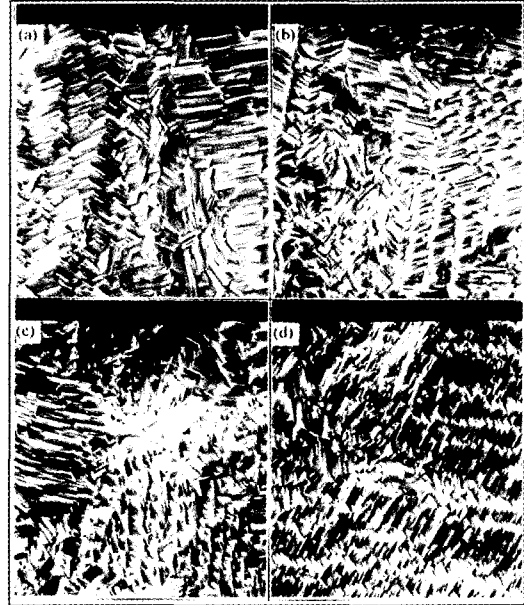


Fig. 2. SEM morphologies of electroplated zinc with the concentration of iron in bath.

(a) None (b) 0.5g/l
(c) 1.0g/l (d) 2.0g/l

갖고 있으나 결정의 크기는 철을 첨가하여 첨가량이 증가할수록 작음을 알 수 있다. 또한 사진에서 관찰된 바와 같이 판상의 아연 결정이 소지철과 이루는 각도는 도금용액 중 철을 첨가하지 않은 a)에 비해 철을 첨가하여 첨가량이 많은 d)의 경우가 큼을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2의 시편과 동일한 시편에 대해서 도금층 우선 배향도를 측정한 결과이다. 도금용액 중에 철을 첨가하지 않은 경우에는 아연결정의 약 90%정도가 기저면(basd plane)인 (002)배향으로 전착되었으며, 약 8% 정도가 피라미드면(pyramidal plane)인 (104) 및 (103)으로 전착되었다. 철을 첨가하지 않은 경우 수직면(prism plane)인 (100) 혹은 (110) 배향은 전혀 관찰되지 않았다. 도금용액 중 철 농도가 증가할수록 기저면의 배향율은 감소하고 반면에 피라미드면의 배향율이 증가하였으며, 철 농도가 2g/l 첨가된 경우 기저면 배향율은 약 50%정도로 감소하였다. 수직면은 도

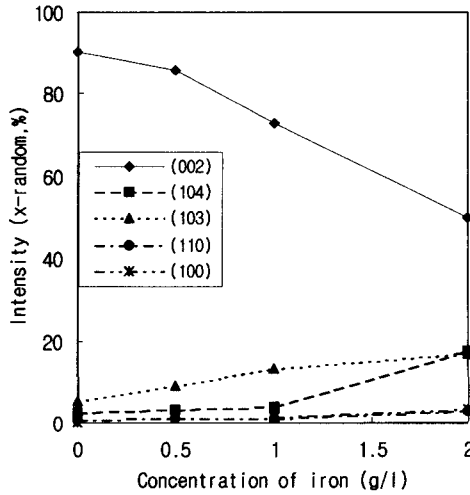


Fig. 3. Crystal orientation of zinc deposit with the concentration of iron in bath.

금용액 중 철 농도가 1g/l 이상으로 증가하는 경우에서만 관찰되었다.

이와 같이 도금용액 중에 철을 첨가하면 도금층에 공석되어 아연결정을 미세화 시키고 결정방위를 변화시키는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 도금용액 중 철 농도 및 전류밀도에 따른 도금층 경도를 측정 한 결과이다. 철이 첨가되지 않은 경우에도 전류밀도가 증가하면 도금층 경도가 약간 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 전류밀도 증가에 의해 도금 과전압이 증가하여 아연 핵 생성 속도가 크게 되고 따라서 도금결정이 미세화 되기 때문으로 판단된다. 도금용액 중에 철이 첨가된 경우에 있어서는 철 농도가 증가할수록 또한 전류밀도가 높을수록 도금층 경도는 증가하였다. 또한 전류밀도가 40A/dm²인 경우에는 도금용액 중 철 농도가 증가하더라도 도금층 경도는 크게 증가하지 않았으나, 160A/dm²인 경우에는 도금용액 중에 철 농도가 증가함에 따라 도금층 경도가 큰 폭으로 증가하였다. 이는 Fig. 1의 결과에서 알 수 있듯이 동일한 철 농도에서도 전류밀도가 높을수록 도금층에 공석되는 철함량이 증가

하게 되고 도금층에 공석되는 철함량의 증가는 아연결정의 크기를 미세화 시키고 또한 탄성계수가 가장 작은 결정면인 (002) 배향율을 감소시키기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 도금용액 중 철 농도가 2g/l일 때 황산나트륨 농도 및 전류밀도에 따른 도금층 철함량

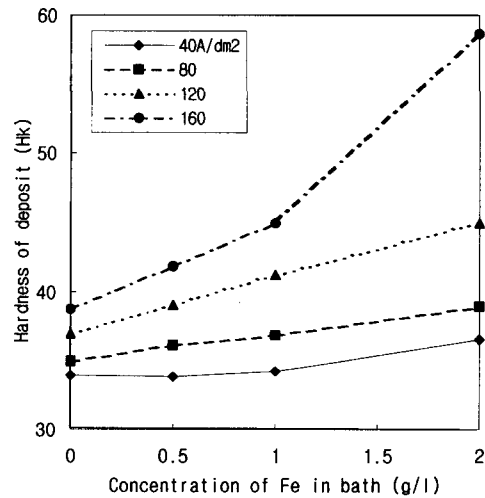


Fig. 4. Hardness of zinc deposit with the concentration of iron in bath and current density.

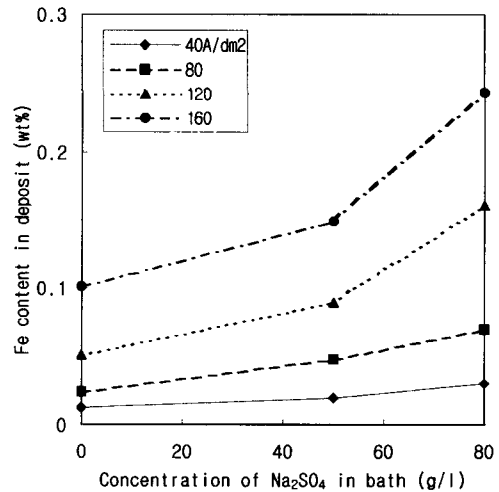


Fig. 5. Fe contents in deposit with the Concentration of disodium sulfate in both and current density

을 측정 한 결과이다. 황산나트륨농도가 증가할수록 또한 전류밀도가 증가할수록 도금층에 공석되는 철함량이 증가하였다. 전류밀도가 $40\text{A}/\text{dm}^2$ 으로 낮을 경우에는 황산나트륨 농도에 따른 도금층에 공석되는 철함량의 변화가 크지 않지만, 전류밀도가 증가할수록 황산나트륨이 농도증가에 따른 도금층 철 공석량은 큰 폭으로 증가하였다. 도금용액 중에 황산나트륨이 첨가되면 음극 계면에서 아연 수산화물의 형성을 촉진하게 되어 아연의 석출 과전압을 상승시키고 따라서 철의 석출을 촉진시킨 것으로 판단되며, 전류밀도가 증가할수록 음극계면에서 pH의 상승이 촉진되기 때문에 철의 석출을 더욱 촉진시킨 것으로 생각된다.

Fig. 6은 도금용액 중에 철을 $2\text{g}/\ell$ 로 일정하게 유지하고 황산나트륨 농도를 변화시키면서 $120\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류밀도로 도금한 시편의 도금조직을 촬영한 사진이다. 황산나트륨을 첨가하지 않은 a)에 비해 황산나트륨을 첨가한 b)와 c)의 도금결정의 크기가 약간 미세함을 알 수 있으며, 특히 황산나트륨을 $80\text{g}/\ell$ 첨가한 c)의 경우 아연결정의 형태에서도 약간 차이가 발생하였다. 결국 도금용액 중에 철이 첨가된 상태에서 황산나트륨을 동시에 첨가하게 되면 첨가량이 증가함에 따라 철 공석량이 증가하게 되어 이로 인해 도금결정의 크기 및 형태를 변화시킬 수 있다.

Fig. 7은 Fig. 6과 동일한 조건으로 실험한 시편에 대해서 도금층 우선배향도를 측정 한 결과이다. 도금용액 중에 황산나트륨을 첨가하지 않은 경우에는 아연결정의 약 50%정도가 기저면인 (002) 배향으로 전착되었으나, 황산나트륨 농도가 증가하면 기저면의 배향율은 감소하고 대신 피라미드면인 (104), (103)과 수직면인 (110), (100)의 배향율이 증가하였다. 특히 $80\text{g}/\ell$ 첨가된 경우에는 기저면의 배향율이 22%정도로 감소하고 대신 (100)이 23%정도로 높아져 거의 random한 배향으로 아연 결정이 성장하였다. 이는 도금용액 중에 황산나트륨을 첨가하면 아연석출 과전압을 증

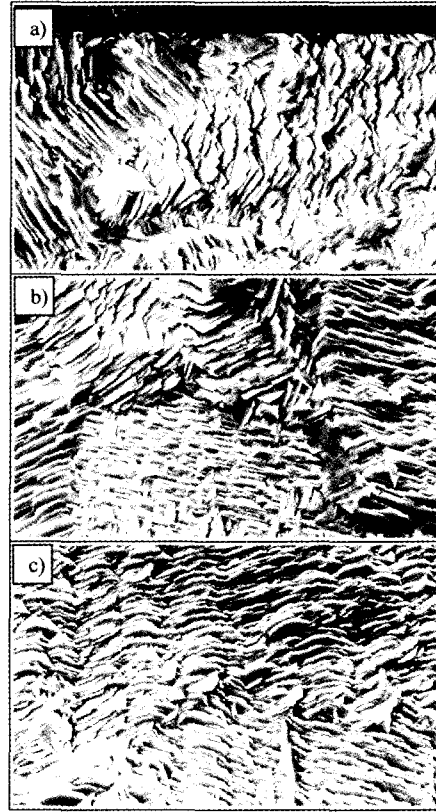


Fig. 6. SEM morphologies of electroplated zinc with the concentration of disodium sulfate in bath (a) None (b) $50\text{g}/\ell$ (c) $80\text{g}/\ell$

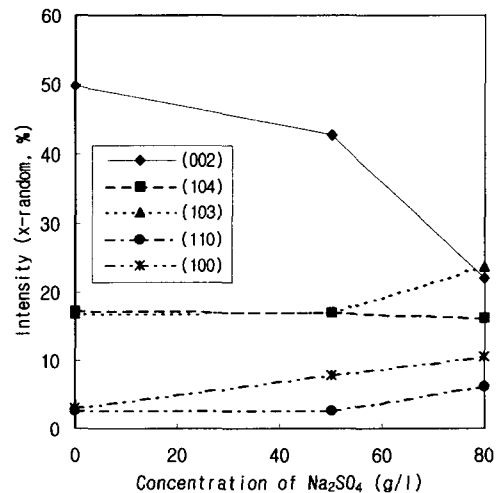


Fig. 7. Crystal orientation of zinc deposit with the concentration of disodium sulfate in bath.

가시켜 아연결정의 배향성이 (002)에서 (101), (110)으로 변화한다는 SAGIYAMA 등의 연구결과⁷⁾와 일치하였다.

Fig. 8은 도금용액 중 철 농도가 2g/l일때 황산나트륨 농도와 전류밀도에 따른 도금층 경도를 측정한 결과이다. 도금용액 중 황산나트륨 농도가 증가할수록, 전류밀도가 증가할수록 도금층 경도는 증가하였다. 이는 Fig. 5에서와 같이 황산나트륨이 첨가되지 않은 경우에도 전류밀도가 증가하면 도금층에 공석되는 철함량이 증가하기 때문에 도금조직이 미세해져 도금층 경도가 증가하고, 또한 동일한 철 농도 및 전류밀도에서도 황산나트륨 농도가 증가하면 도금층에 공석되는 철함량이 증가하기 때문에 Fig. 6 및 Fig. 7에서와 같이 도금조직의 형태가 바뀌고 도금결정 배향이 탄성계수가 큰 수직면으로 전착되는 비율이 증가하여 도금층 경도는 더욱 증가한 것으로 생각된다.

이상에서와 같이 도금용액 중에 철을 첨가하고 동시에 지지 전해질인 황산나트륨 농도를 증가시키면 아연도금층의 경도를 크게 향상시킬 수 있음

을 알 수 있었다. 그러나 아연도금 강판은 가전제품등에 주로 사용되기 때문에 강판의 색상이 제품의 품질을 결정하는 중요한 요소가 되며 도금층 경도향상에 있어서도 전제조건으로서 강판의 색상 변화가 거의 없어야만 한다. 따라서 도금용액 중 철과 황산나트륨 첨가에 따른 도금강판의 표면 색상변화를 측정하였다.

Fig. 9는 도금용액 중 철 농도가 2g/l일 때 황산나트륨 농도 및 전류밀도에 따른 도금강판의 백색도를 측정한 결과이다. 전류밀도가 80A/dm² 이하일 때 황산나트륨 농도가 증가하더라도 도금강판의 백색도가 거의 변하지 않았다. 그러나 120A/dm² 이상의 전류밀도에서는 도금용액 중 황산나트륨 농도가 50g/l를 초과하면 백색도가 큰 폭으로 감소하였다. 이는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 낮은 전류밀도에서는 황산나트륨 농도가 증가하더라도 도금층에 공석되는 철 함량증가가 크지 않으나, 120A/dm² 이상의 높은 전류밀도에서는 황산나트륨 농도가 증가하면 도금층에 공석되는 철함량이 크게 증가하기 때문에 Fig. 6에서와 같이 아연 결정의 형태가 육각판상으로 적층된 형태에서

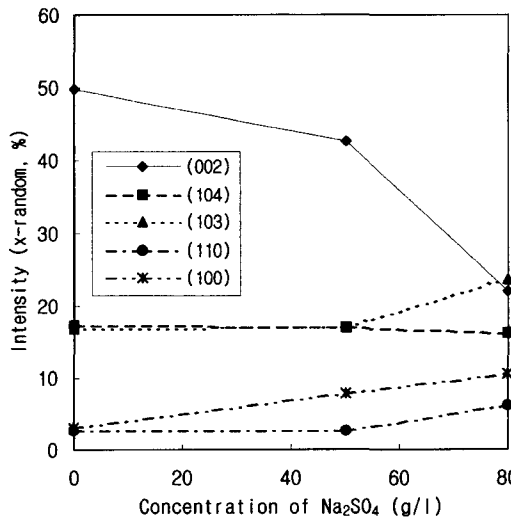


Fig. 8. Hardness of zinc deposit with the concentration of disodium sulfate in bath and current density.

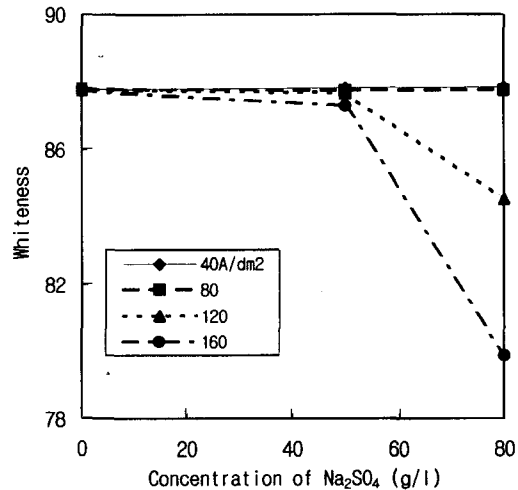


Fig. 9. Whiteness of zinc electroplated steel sheet with the concentration of disodium sulfate in bath and current density.

입상이 적층된 형태로 변화되어 결정립 사이에서 빛의 흡수 및 산란을 증가시키기 때문으로 추정된다.

따라서 아연도금강판의 색상을 변화시키지 않으면서 도금층 경도를 향상시키기 위해서 첨가하는 철 농도는 2g/l, 황산나트륨 농도는 50g/l가 적당한 것으로 생각된다.

3. 2. 니켈 첨가의 영향

Fig. 10은 전류밀도가 120A/dm²으로 일정할 때 도금용액중 니켈농도에 따라 도금층에 공석되는 니켈함량을 측정된 결과이다. 도금용액 중 니켈농도에 따라 도금층에 공석되는 니켈함량은 거의 직선적으로 증가하였으며, 도금용액 중 니켈농도가 1g/l일 때 도금층에 공석되는 니켈함량은 약 0.06wt%로서, Fig. 1에서 철을 1g/l 첨가한 경우의 약 0.025wt%에 비해 훨씬 높다. 이는 니켈의 표준전위가 철보다 더 귀하여 동일한 농도에서도 철보다 쉽게 공석되기 때문이다.

Fig. 11은 도금용액 중 니켈농도에 따른 도금조직을 촬영한 사진이다. 니켈이 첨가되지 않은 a)의 경우 육각판상의 아연결정이 소지철과 일정한

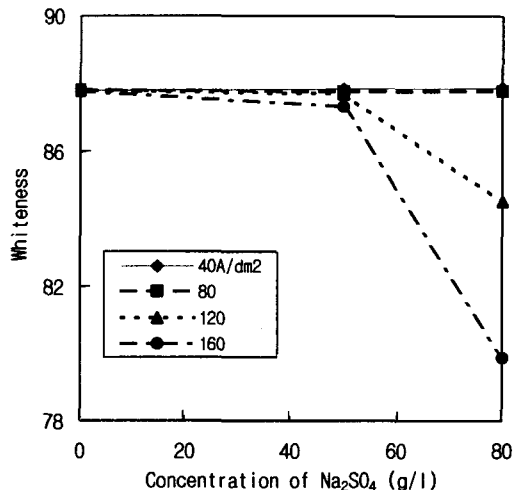


Fig. 10. Nickel content in deposit with the concentration of iron in bath.

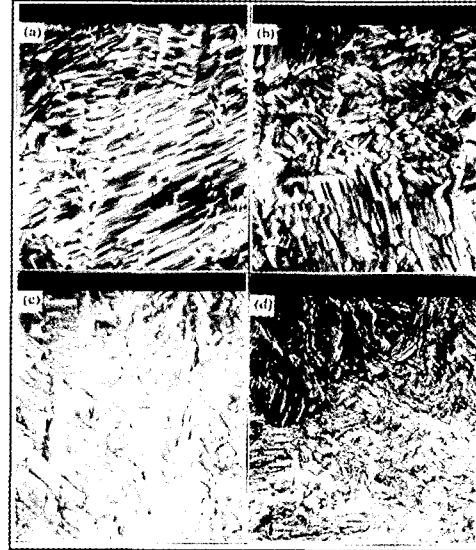


Fig. 11. SEM morphologies of electroplated zinc with the concentration of nickel in bath. (a) None (b) 0.1g/l (c) 0.5g/l (d) 1.0g/l

각도를 이루고 적층된 뚜렷한 형태를 이루고 있으나, 니켈이 0.1g/l 첨가된 b)의 경우에는 판상의 결정립이 뚜렷하지 않다. 니켈농도가 0.5g/l 이상인 c)와 d)의 경우 결정립 사이의 경계가 불분명하고 판상의 결정사이에 점상의 아연결정이 혼재하고 있다. 따라서 도금용액 중에 니켈을 첨가한 경우에 있어서는 동일한 양의 철을 첨가한 경우에 비해 도금층에 공석되는 함량이 증가하고 또한 도금조직의 변화가 심함을 알 수 있다.

Fig. 12는 도금용액 중 니켈농도에 따른 도금층 경도를 측정된 결과이다. 도금용액 중에 니켈을 첨가하지 않은 경우 도금층 경도는 약 Hk35 정도 이나 도금용액 중에 니켈농도가 증가하면 도금층 경도는 비교적 큰 폭으로 증가하여 니켈농도 1g/l일 때는 도금층 경도가 약 Hk95 정도가 되었다. 이는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 철을 1g/l 첨가한 경우의 약 Hk42에 비해 2배 이상의 경도 향상 효과가 있음을 알 수 있다.

Fig. 13은 도금용액 중 니켈농도에 따른 도금강

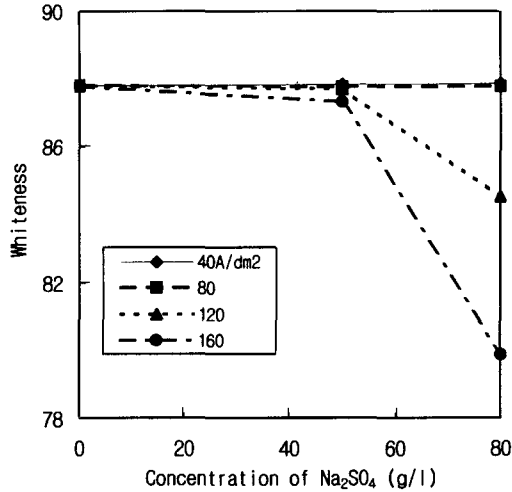


Fig. 12. Hardness of zinc deposit with the concentration of nickel in bath.

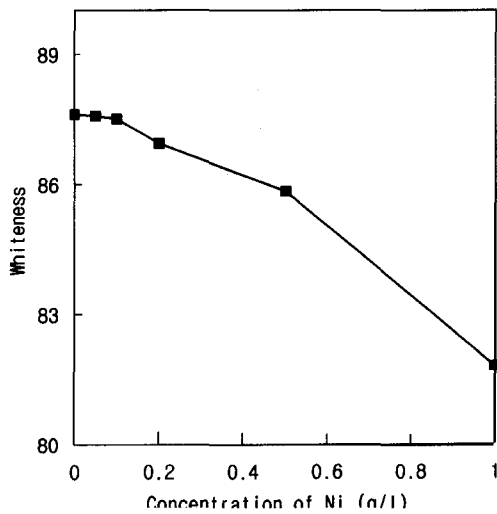


Fig. 13. Whiteness of zinc electroplated steel sheet with the concentration of nickel in bath.

판의 백색도를 측정된 결과이다. 니켈농도가 0.2g/l 첨가될 때까지는 강판의 백색도는 약 87 정도로서 니켈을 첨가하지 않았을 때와 비교해 거의 차이가 없으나, 그 이상 첨가되면 첨가량이 증가함에 따라 강판의 백색도가 하락하여 1g/l 첨가한 경우에는 약 81.7 정도가 되었다. 따라서 도금

용액 중에 니켈을 첨가하면 첨가량이 증가할수록 도금층 경도는 증가하지만 아연도금강판의 색상변화를 유발하지 않고 도금층 경도를 향상시킬 수 있는 니켈첨가량은 0.2g/l 이하임을 알 수 있으며, 니켈을 0.2g/l 첨가할 때 도금층 경도는 약 Hk60 정도가 되어 니켈을 첨가하지 않은 경우에 비해 Hk25 정도 상승되며 철 2g/l와 황산나트륨 50g/l를 동시에 첨가할 때의 도금층 경도Hk57 정도와 유사한 값을 나타내었다.

4. 결 론

불용성 황산계에서 전기아연도금강판의 도금층 경도에 미치는 도금용액 중 철과 니켈의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도금용액 중 철 첨가에 의해 도금층에 철이 공석되면 도금조직이 미세해지고 (002)면 배향율이 감소하여 도금층 경도는 상승한다.

2) 도금용액 중 철이 존재할 때 지지 전해질인 황산나트륨을 첨가하면 첨가량이 증가할수록 도금층에 공석되는 철함량을 증가시켜 도금층 경도가 크게 상승하지만, 철이 2g/l일 때 황산나트륨 첨가량이 50g/l를 초과하면 도금결정의 형태를 변화시켜 백색도를 떨어뜨린다.

3) 도금용액 중 니켈첨가는 동일량의 철을 첨가할 때보다도 도금층에 공석되는 함량이 높아 도금층 경도 향상효과가 높지만, 도금용액 중 0.2g/l를 초과하면 도금조직의 형태를 크게 변화시켜 강판의 백색도를 떨어뜨린다.

4) 도금전류밀도를 증가시키면 철이나 니켈의 공석이 촉진되어 도금층 경도가 상승한다.

참 고 문 헌

1. K Ishii, M. Kimoto and A. Yakawa : GALVA-TECH '98, Chiba, ISIJ, (1998) 547

2. V. Rangarajan, N. M. Giallourakis, D. K. Matlock and G. Krauss : J. Materials Shaping Technology, 6 (4) (1989) 217
3. J. H. Lindsay, R. F. Paluch, H. D. Nine, V. R. Miller and T. J. O'Keefe : Plating and surface finishing, 76 (3) (1989) 62
4. 박영진 : POSCO 연구결과보고서, (1998) 31
5. Masaaki YANO, Win MAW SOE, Takeshi OHGAI, Tetsuya AKIYAMA and Hisaaki FUKUSHIMA : 表面技術, 48 (11) (1997) 84
6. H. FUKUSHIMA, T. AKIYAMA and K. HIGASHI : Metall, 44 (199) 754
7. M. SAGIYAMA, M. KAWABE and T. WATANABE : ISIJ (1990) 99