

리플로우과정의 용융 거동에 미치는 전기주석 도금층의 결정 형상 및 구조의 영향

김태엽, 조준형, 이재룡, 배대철, 홍기정*

포항종합제철주식회사 기술연구소 표면처리연구그룹
* 포항산업과학연구원 재료물성분석팀

Effects of morphology and structure of electrolytic tin coating layers on the flow melting behaviors during reflow treatment

T. Y. Kim, J. H. Cho, J. R. Lee, D. C. Bae and K. J. Hong*

Coating Technology & Electrical Steel Research Group, Pohang Iron & Steel Co. Ltd.
* Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST)

Abstract

The flow melting behavior of the electrolytic tinplate during reflow treatment was investigated in terms of morphology and structure of coating layers which were electrodeposited with variation of electrolyte temperature. It was commonly found that the nucleation density of the electrodeposits showed little difference with the electrolyte temperature, and the growth of electrodeposited tin occurred along $\langle 100 \rangle$ direction of (002) plane. At low electrolyte temperature, the (002) plane of tin nucleated paralleling to the substrate and grew perpendicularly to the substrate, which rendered porous rod-like deposits. With increasing the temperature, the (002) plane nucleated declining 15° to the substrate and also grew to the normal $\langle 100 \rangle$ direction, which enabled lateral growth of the tin crystals and rendered compact deposits. During reflow treatment, the matte deposit transformed to the reflowed state via transition regions consisted of contraction, island formation, and wetting. The matte deposits formed at low temperature exhibited wide transition regions because of poor thermal transfer between crystals due to their porous nature. While that formed at high temperature transformed very rapidly to the reflowed state by enhanced thermal transfer between the compact crystals.

1. 서 론

전기주석 도금강판은 전기 도금층을 리플로우(reflow) 공정에서 저항 가열에 의해 용융시켰다

가 급냉시킴으로써 광택성을 갖는 도금층을 형성시킨 것이다¹⁾. 전기도금 직후의 주석 도금층은 밝은 회색을 띠는 매트(matte) 상태의 외관을 보이지만, 도금층 중에 기공이 많이 존재하여 내용물

에 의한 부식이 일어날 가능성이 높게 된다. 따라서 전기 도금층을 저항 가열에 의해 주석의 용융 점이상으로 가열해었다가 급냉시킴으로써 도금층과 소지 강판 계면에 내식성이 우수한 FeSn_2 의 치밀한 합금층을 형성시킴과 동시에 표층부는 광택을 갖도록 하는 것이다. 이후 전기도금 직후의 상태를 매트재라고 부르며, 리플로우 처리후의 상태를 리플로우재라고 부르기로 한다.

리플로우가 끝난 후의 표면 광택성을 향상시키기 위해서는 플럭싱(fluxing), 저항 가열, 급냉의 단위 공정으로 구성되는 리플로우 공정의 적절한 제어가 중요하지만²⁾, 전기도금 조건에 따라라도 리플로우 공정에서의 용융, 응고 거동에 차이를 나타내게 된다. 특히, 도금 부착량이 많은 후도금재에서는 도금액의 온도에 따라 리플로우후의 도금층 외관이 큰 차이를 보이게 된다.³⁾ 리플로우 과정에서 주석 도금층의 형상 변화에 대해서는 Bunk 등이⁴⁾ 조사한 실적이 있지만, 도금 변수의 영향에 대해서는 아직까지 연구된 실적이 없다.

본 연구는 도금액의 온도에 따라 도금층의 결정 형상과 구조의 변화를 조사하고, 그에 따른 리플로우공정에서의 용융 거동을 해석한 것이다.

2. 실험 방법

전기도금은 100mm×250mm의 도금 면적을 갖는 순환식 도금장치 (circulation cell)^{5, 6)}를 이용하였다. 도금액은 통상의 PSA (phenolsulfonic acid)계로써²⁾, $\text{Sn}^{2+}=28 \text{ g/l}$, PSA (as free acid) = 14 g/l, ENSA (ethoxylated α -naphthol sulfonic acid) = 5.6 g/l의 조성으로 제조하였다. 도금액의 온도를 30℃에서 50℃까지 변화시키면서 전류밀도 20 A/dm²으로 11.2 g/m²의 주석을 도금한 후 비이커에서 묽은 도금액으로 플럭싱 처리를 실시하였다. 리플로우 처리는 저항가열식 시뮬레이터³⁾를 이용하여 동일 전압에서 통전 시간을 변화시킴으로써 시편 전체에서 균일한 리플로우처리가 일어나거나

또는 부분적인 리플로우가 일어나도록 하였다⁷⁾. 국부적인 부위에서만 도금층의 용융이 일어나도록 하면 시편 표면에서의 온도 분포에 의해 매트 상태와 리플로우 상태의 경계면이 형성되고, 그 경계면을 분석하면 리플로우시 도금층이 용융되는 과정을 관찰할 수 있게 된다.

리플로우처리 전의 매트재와 리플로우재의 도금층, 부분 리플로우 재에서 매트 부위와 리플로우 부위의 경계면 및 리플로우재의 합금층 형상을 주사전자현미경 (scanning electron microscope, Phillips Model XL30)로 관찰하고, 매트재에 대해서는 X-선 회절기 (X-ray diffractometer, Rigaku Model D-max 3B, Mo target)로 Sn(101) 극점도 (pole figure)를 측정하여 도금층의 배향성을 분석하였다. 용융 과정의 해석을 위하여 시차주사열분석기 (differential scanning calorimeter, Perkin Elmer, Model DSC7)로 매트재를 N_2 분위기에서 10℃/min로 가열하면서 주석 도금층의 용융 잠열의 변화를 조사하였으며, 순수 주석과 소재인 냉연강판을 비교재로 함께 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 도금액 온도에 따른 결정 형상 및 우선 배향성

Fig. 1은 도금액 온도에 따른 매트상태의 주석 도금층의 결정 형상이다. 도금액의 온도가 30℃로 낮을 때는 비교적 미세한 각형의 결정들이 치밀하지 않게 형성되어 있으며, 각 결정의 상부는 사각형 형태이면서 강판 표면에 평행한 방향을 갖고 있다. 도금액의 온도가 40℃로 증가하면, 각형의 모서리가 둥글게 되면서 비교적 치밀한 도금층이 형성되지만, 전체적인 결정의 크기는 30℃의 경우와 거의 유사하다. 도금액의 온도가 50℃로 높아지면 비교적 조대한 결정들이 불규칙한 성장 방향을 갖고 치밀하게 형성되어 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 매트재를 완전히 리플로우시킨 후의 도금층 표면 상태이다. 도금층이 완전히

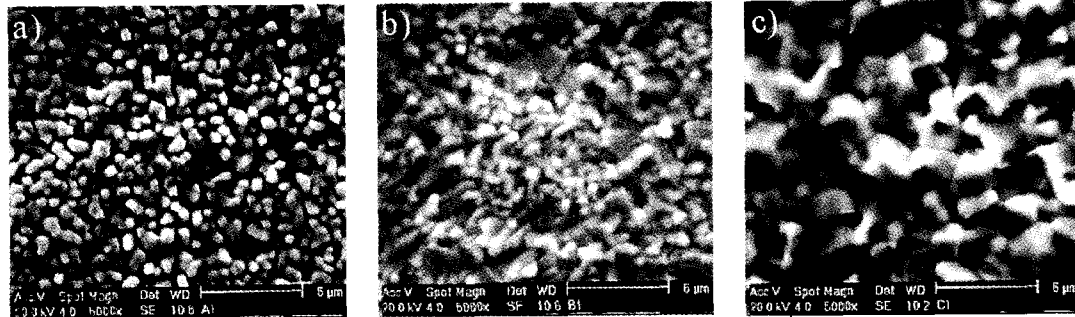


Fig. 1. Effect of electrolyte temperature on coating morphology of matte tinplate (x5,000)
a) 30°C, b) 40°C, c) 50°C

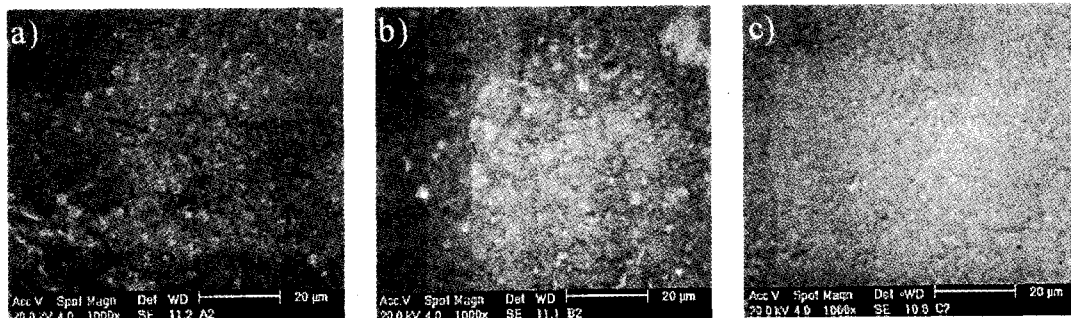


Fig. 2. Effect of electrolyte temperature on coating morphology of fully reflowed tinplate (x1,000)
a) 30°C b) 40°C c) 50°C

용해된 후 급냉되었기 때문에 뚜렷한 결정 형태는 관찰되지 않지만 전체적인 요철 상태와 표면의 불균일성등으로 표면 특성을 비교할 수 있다. 도금액 온도가 낮을 때는 [Fig. 2(a)], 리플로우 과정에서 도금층의 평활화 작용이 부족하여 요철이 상당히 많이 잔류하고 있으며, 또한 희끗희끗한 불균일 부위가 많은 비율을 차지하고 있다. 도금액 온도가 40°C로 증가하면 요철은 거의 보이지 않지만 불균일 부위는 거의 비슷한 수준으로 남아있으며, 온도가 50°C가 되면 표면 요철과 불균일 부위가 거의 없이 평활한 표면 상태를 나타낸다.

Fig. 3은 리플로우 과정에서 주석 도금층과 소지 강판간의 상호 확산에 의해 형성되는 합금층 (FeSn₂)의 형상을 나타낸 것이다. 합금층은 가는 사각 막대의 형상으로 형성되는데, 도금액 온도가

30°C인 경우는 합금층의 형상도 치밀하지 않지만 도금액 온도가 증가할수록 합금층이 점차 치밀해지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4는 30°C와 50°C에서 형성된 매트 상태의 도금층의 우선 배향성을 Sn(101) 극점도로 나타낸 것이다. 매트 상태의 도금층에서는 Sn(002)면에서 X-선 회절이 일어나지 않기 때문에 (101)면에서의 회절선을 이용하여 극점도를 측정하였다. 이때, 강판의 압연 방향과 도금액의 순환 방향을 극점도의 남북 방향과 일치하게 시편을 고정하였다.

도금액 온도가 30°C인 시편 [Fig. 4(a)]에서는 서로 90°의 각도를 이루며 중심으로부터 30°에 약간 못미치는 위치에 대칭되는 4개의 (101) pole이 관찰된다. (101) pole과 (002) pole이 이루는 이론 각도는 28.62°이므로 이 결과로부터 직접 측

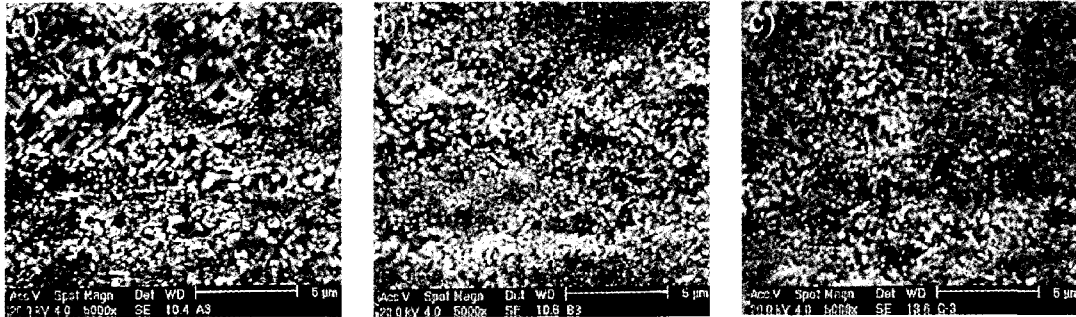


Fig. 3. Effect of electrolyte temperature on coating morphology of alloy layer after full reflow (x5,000)
a) 30°C b) 40°C c) 50°C

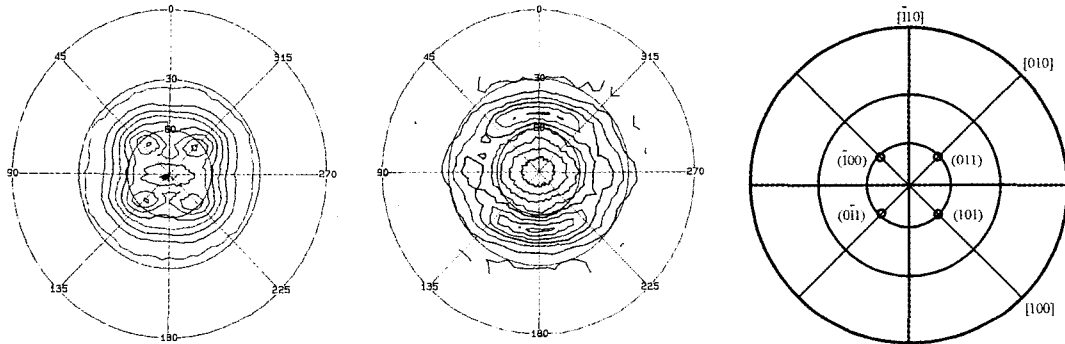


Fig. 4. Effect of electrolyte temperature on Sn(101) pole figure of matte tinplate
a) 30°C b) 50°C c) standard Sn(101) pole figure

정이 불가능한 (002)면이 시편 표면에 평행하게 발달된 것을 알 수 있다. 또한 Sn의 <100> 방향은 강판의 압연 방향과 45°의 각도를 이루고 있으므로, 이 조건에서 형성된 주석 도금층은 {002}<100> 집합조직이 강하게 발달되어 있다고 볼 수 있다.

도금액의 온도가 증가하면 [Fig. 4(b)], 강판의 압연 방향을 축으로 양쪽의 (101) pole이 서로 합쳐지는 경향을 보이며, 약간 남아 있기는 하지만 강판의 압연 방향과 주석 도금층의 결정배향간의 관계는 거의 없어져서 <100> 방향은 강판의 압연 방향과 관계없이 불규칙하게 원주 방향으로 분포하고 있다. (101) pole이 존재하는 원주 방향의 각도도 극점도상의 30°와 60° 사이의 각도에 위치

해 있으며 Fig. 4(a)에 비해 15° 정도 밖으로 벗어나 있다. 따라서 50°C에서 형성된 도금층에서는 Sn의 (002)면이 표면에 수직인 방향에서 15° 정도 기울어진 각도로 성장하며 <100> 방위도 더 이상 강판의 압연방향과 관계가 없어지는 것으로 판단할 수 있다.

이상과 같이 도금액 온도에 따른 도금층 형상 및 우선 배향의 변화를 종합하면, 도금액 온도가 낮을 때는 전기도금시 형성되는 매트 상태의 도금층과 리플로우 과정에서 형성되는 합금층의 형상이 상당히 치밀하지 않으며, 리플로우 후 도금층의 평활성이 낮지만, 도금액 온도가 증가함에 따라 도금층과 합금층의 치밀도가 증가하고 표면의 균일성과 평활성이 향상되는 경향을 나타낸다.

이러한 결정 형상의 변화는 도금층의 핵생성 과정 보다는 성장 과정의 차이에 의한 것으로 보인다⁸⁾. 즉, 핵생성 밀도는 도금액 온도에 관계없이 거의 비슷하지만, 도금액 온도가 낮을 때는 Sn (002) 면이 소재 표면에 수직 방향으로 성장하여 치밀하지 않은 도금층이 형성되는 반면에, 도금액 온도가 증가하면 (002) 면의 성장 방향이 소재 표면에 수직 방향에 대해 15° 정도 기울어진 방향으로 불규칙해지면서 서로 다른 방향으로 성장하는 결정면들간의 간섭에 의해 치밀한 도금층이 형성되는 것으로 판단된다.

3. 2. 도금액 온도에 따른 리플로우 시 용융 거동

이상에서와 같이 도금액의 온도에 따라 매트 상태의 도금층의 결정 성장방향이 변화하면서 최종적인 리플로우 상태의 표면 외관에 영향을 미치는

원인을 규명하기 위하여, 국부적으로 리플로우 처리가 된 시편에서 매트 상태와 리플로우 상태의 경계면을 관찰하여 도금층의 용융 거동을 조사하였다.

Fig. 5는 30°C에서 도금된 도금층이 리플로우 상태로 변화하는 과정을 보여준다. 일반적으로 리플로우 과정에서 매트 상태의 주석 도금층은 수축(contraction), 섬 형성(island formation), 젖음(wetting)의 천이과정을 거쳐 리플로우 상태로 변하게 된다.⁴⁾⁹⁾ Fig. 5(a)는 매트 상태이며 Fig. 5(b)는 강판과 도금층의 계면부터 도금층이 용해되면서 하층에 있는 도금층이 수축하면서 표층부에는 섬(island)이 형성되는 것을 보여준다. 그 다음 단계는 Fig. 5(d)와 같이 표층부의 도금층까지 용해되면서 표면의 요철 부위가 없어지는 젖음 단계이다. Fig. 5(c)는 뚜렷한 섬 형성을 보이지 않

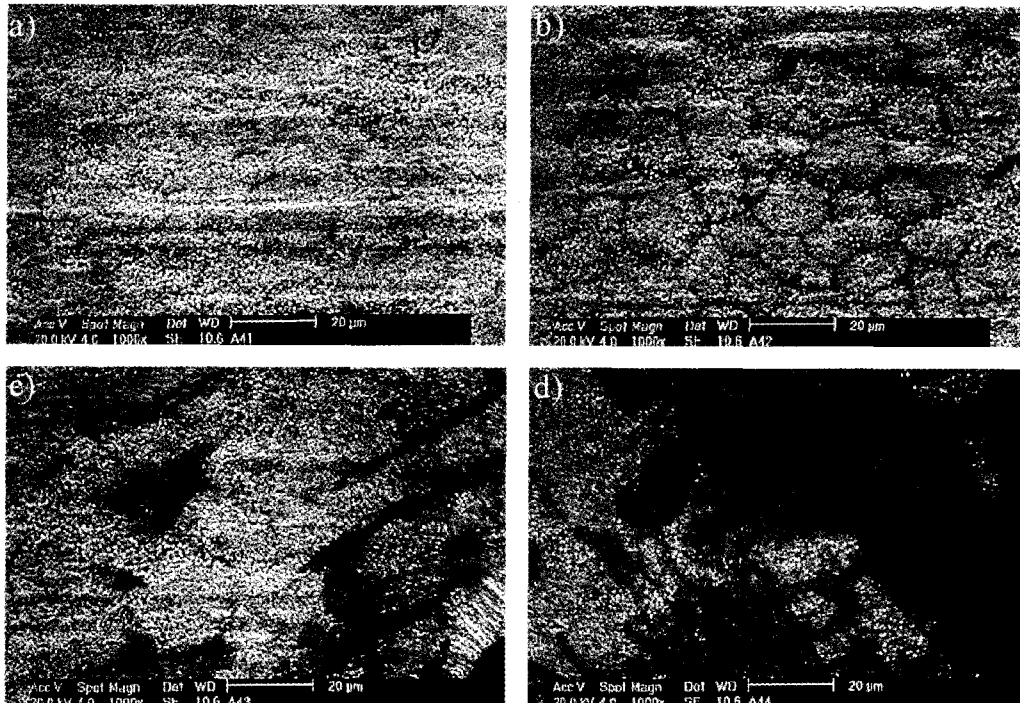


Fig. 5. Morphological changes observed at the interface between matte and reflow area in partially reflowed coating layer electroplated at 30°C

으면서 상당히 넓은 영역에서 용해부와 미용해부가 혼재된 형태를 보이는 부위이다. 이와 같이 용해부와 미용해부가 혼재된 영역은 리플로우가 완료된 후에 Fig. 2(a)에서와 같이 희끗희끗한 불균일 부위를 형성함으로써 최종적인 표면 광택성을 저하시키게 된다. 즉, 30°C에서 형성된 도금층은 용융 과정에서 천이 영역의 폭이 상당히 넓으며, 또한 시편의 폭방향으로 불균일한 용융 거동을 보이고 있다.

Fig. 6은 50°C에서 형성된 도금층의 용융 거동을 보여 준다. Fig. 6(a)의 매트 상태에서 Fig. 6(d)의 리플로우 상태까지 뚜렷한 천이 영역을 나타내지 않고 Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)의 단계를 거쳐 바로 리플로우 상태에 이르는 것을 볼 수 있다. 중간 단계로써 수축이나 섬 형성등의 천이 단

계가 뚜렷하게 나타나지 않는 것은 소지 강판으로부터의 열전달이 원활하기 때문으로 추측할 수 있으며, 리플로우 상태에 잔류하는 미용해부가 거의 없으므로 최종적인 표면의 광택성이 우수하게 되는 것으로 볼 수 있다.³⁾

매트 상태의 도금층의 결정 형상에 따라 용융 거동에 차이가 나타나는 원인을 해석하기 위하여 매트 상태의 도금층을 DSC로 가열하면서 용융 잠열의 변화를 조사하였다. Fig. 7은 도금액 온도가 다른 주석 도금층과 순수 주석, 소재인 냉연강판의 DSC 스펙트럼 (spectrum)을 나타낸 것이다. 냉연강판의 스펙트럼에서 특정한 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 주석 도금층에서 관찰되는 피크는 모두 주석의 용융 잠열에 대한 것으로 볼 수 있다. 순수 주석의 경우는 232°C부근에서 뚜렷

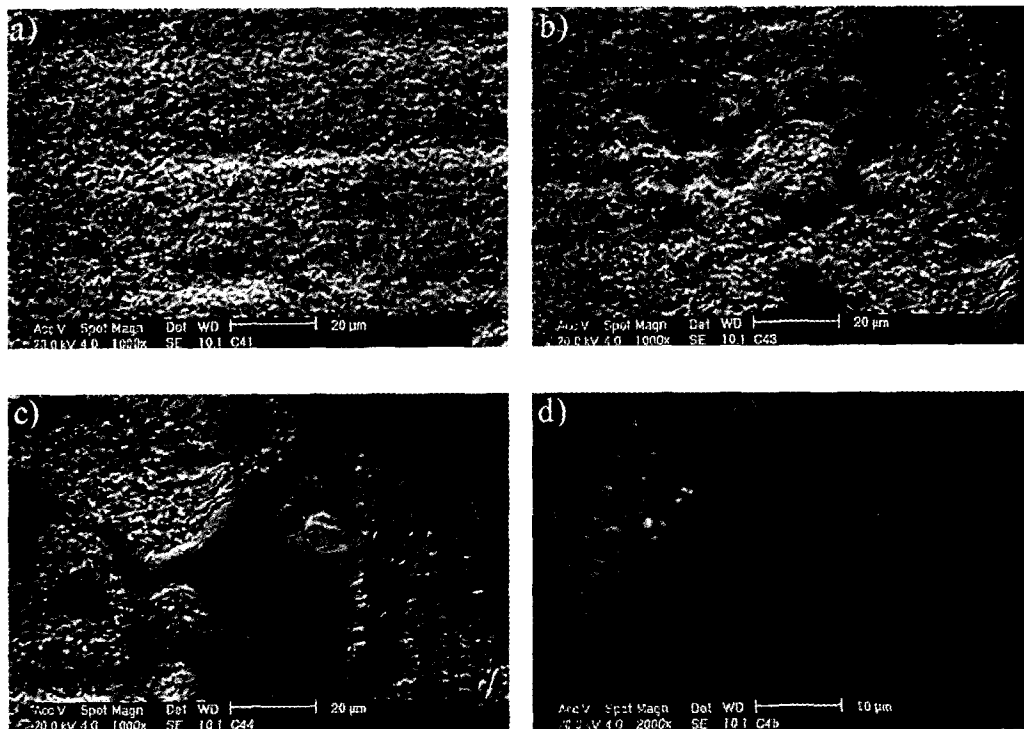


Fig. 5. Morphological changes observed at the interface between matte and reflow area in partially reflowed coating layer electroplated at 50°C

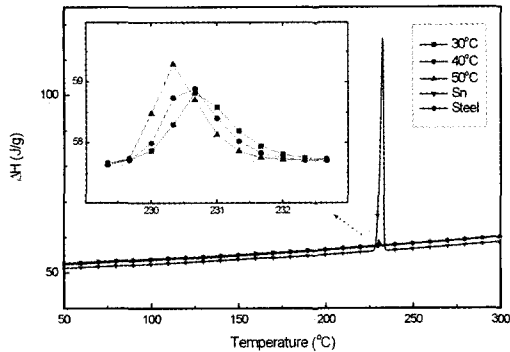


Fig. 7. DSC spectrum during heating tinplates electroplated at different temperatures, pure tin and steel sheet

한 용융 잠열을 나타내지만, 주석 도금층에서는 주석의 양이 매우 적기 때문에 피크의 강도가 상대적으로 미약하다.

하지만, 주석 도금층에 대해 용융점 부근을 확대하여 보면 도금액의 온도가 낮은 경우에는 피크가 나타나기 시작하는 온도가 높고 피크의 강도가 낮으며 피크의 영역이 넓지만, 도금액의 온도가 높아질수록 보다 낮은 온도에서 피크가 나타나기 시작하며 좁은 온도 영역에서 용융 반응이 완료되는 것을 볼 수 있다. 물론 DSC의 감도가 이러한 경향을 뒷받침하기에는 불충분할 수도 있지만, 실험결과에 재현성이 있었으며, 도금층의 용융 거동을 관찰한 결과와 일치하는 경향을 나타내므로 주석 도금층의 용융 거동을 해석하는데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

DSC의 결과로부터 낮은 온도에서 형성된 도금층은 용융 반응이 일어나는데 필요한 온도가 높아지며, 또한 넓은 온도 영역에 걸쳐 용융 반응이 일어나지만, 도금액 온도가 높은 경우에는 보다 낮은 온도에서 용융 반응이 시작되어 좁은 온도 영역에서 용융 반응이 완료되는 것으로 볼 수 있다. 이러한 차이는 도금층의 결정 형상이 치밀할수록 결정간의 열전달이 원활하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

전기 주석도금층은 Sn(002)면으로부터 <100> 방향으로 성장하는데, 도금액 온도가 낮을 때는 핵생성이 충분치 않은 상태에서 (002)면이 표면에 평행한 방향으로 형성되어 이웃하는 결정핵들과 서로 간섭하지 않고 수직 방향으로만 성장하기 때문에 치밀하지 않은 도금층이 형성된다. 도금액 온도가 높아지면 핵생성 밀도는 별 차이가 없지만, (002)면이 시편 표면에서 약간 기울어진 방향으로 형성되므로 성장하는 결정핵들이 서로 간섭하여 동일 방향으로의 성장을 방해하므로 불규칙하면서 치밀한 결정을 형성하게 된다.

리플로우시 전기도금층은 매트 상태에서 수축, 섬 형성, 젖음의 천이과정을 거쳐 리플로우상태로 변하게 되는데, 낮은 온도에서 형성된 도금층은 천이 과정이 일어나는 영역이 넓은데 비해, 높은 온도에서 형성된 도금층은 리플로우시 결정핵들간의 열전달이 원활하여 천이 영역의 폭이 매우 좁게 되므로 리플로우 반응이 신속하고 균일하게 일어남으로써 최종적인 표면의 광택성과 균일성이 우수하게 되는 것으로 해석된다.

참 고 문 헌

1. C. L. Mantell, "Tin, its mining, production technology and applications", Hafner Publishing Co. Inc., (1970) p.198 ~ 215
2. USX Engineers and Consultants, Inc., "Manual for the USS electrolytic tinning process", 7th. Ed., (1991. p.25 ~ 54
3. 김태엽, 조준형, 배대철, 이재룡, "TP Smudge 감소기술 개발", 포항제철(주). 연구결과보고서, No. 1999P318 (2000), p. 29
4. H. Bunk, J. N. Mooy and W. van Koesveld, Proc. 4th. Continuous Strip Plating Symp., Paper No. Q1 (1984)

5. J. M. Bowden, Proc. 1st. Int'l Tinplate Conf., Oct. (1976). p.376
6. 김태엽, 진영술, 김규영, POSCO 연구논문, Vol.4, No. 2 (1999). p.80
7. W. Pappert and U. Tenhaven, Proc. 1st Int'l Tinplate Conf., Oct. (1976). p.83
8. E. J. Calvo and C. A. Moina, Proc. 2nd Int'l Tinplate Conf., Oct. (1980). p.96
9. P. G. Harris, I. M. Notter and J. McIntosh, Proc. 5th Int'l Tinplate Conf., Paper No. 6, Oct. (1992)