

Sn-Zn 합금도금 조성에 미치는 도금조건의 영향

배대철, 김현대, 장삼규, 조정목*

포항제철 기술연구소 표면처리연구그룹, *부산대학교 금속공학과

Effect of Deposit Conditions on Composition of Sn-Zn Alloy Deposits

D. C. Bae, H. T. Kim, S. K. Chang, K. Cho

Coating Technology Research Group, Technical Research Laboratories,
* Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University,

Abstract

In the present study, tin-zinc alloys were coated on a cold-rolled steel sheet with variations of electrolyte concentration, additives quantity and current density employing the Hull cell and circulation cell simulator. With an addition of additives of 2ml/L, tin-zinc deposits containing 10 to 40 percent Zn revealed a good surface appearance with weak acidic electrolytes. The organic additives suppressed the Sn deposition rate and thus increased the zinc contents in tin-zinc coating layers. The zinc contents in the tin-zinc coating layers depended almost linearly on the concentrations of metal ions of tin and zinc. Temperature of the electrolyte affected the composition tin-zinc coating layer. However, the concentration of complexants revealed little effectiveness. The surface morphology of tin-zinc coating showed dense tin and zinc phases with fine equiaxed grains with the high current density.

1. 서 론

합금전기도금 기술은 지난 수 십년간 꾸준히 연구되어 왔으며, 독특한 특성을 갖는 다양한 금속도금에 응용되었다. 그 중에서 주석과 아연을 전기도금한 내식성 강판은 부식 방지용 소재로서 오랫동안 사용되어 왔다. 주석은 corrosion barrier, 그리고 아연은 음극방식으로 소지 철을 보호하는 역할을 한

다. 전기도금 강판은 특히 70~80%주석을 함유한 tin-zinc (이하 Sn/Zn로 표시)를 합금도금한 경우 가장 내식성이 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 따라서 자동차 연료탱크용 강판 등에 사용되고 있다.

Sn/Zn 합금전기도금은 2차 대전 후 Cd도금의 대체재로써 개발되었다. 전기도금에 사용하는 용액계로는 gluconate, diphosphate, fluoroborate, EDTA, hydroxide 혹은 cyanide가 배제된 것 등이 주류를

이루었다.²⁻⁶⁾ 일례로서 황산아연와 황산주석을 주 성분으로 한 용액계에서는 도금조건을 전류밀도 1~5 A/dm², pH 4~5, 도금온도 20~50℃에서 전기 도금하며, 이 Sn/Zn 합금도금층 조성은 주석이 60~90%이다. 그러나 지금까지 개발된 Sn/Zn 합금 전기도금용액계는 전류밀도가 낮아 복잡한 형상을 가진 부품에서는 부위에 따라 도금조성의 오차가 크게 나타나며, 생산성이 낮은 결점을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 고 전류밀도에서 균일한 표면조직과 양호한 내식성을 가지는 도금층을 얻고자 하였다. 이를 위하여 도금용액과 도금조건 변경 및 적정 첨가제 사용에 따른 Sn/Zn 합금도금의 반응성 및 품질 영향성을 나타내었다.

2. 실험방법

본 실험에서는 연속 전기도금 조건을 모사하기 위하여 Fig. 1에 나타낸 circulation cell을 이용하였다. Circulation cell의 특징은 3-electrode system

으로 전기화학 실험이 가능하도록 reference electrode probe를 설치 하였으며 양극은 순수 주석판, 음극은 냉연강판을 각각 사용하였으며 이때 전극면적은 40mm × 100mm, 극간 거리는 10 mm이다.

전기도금은 열처리된 냉연강판(평균 표면조도 = 0.8 μ m)을 탈지 및 산세처리 후 cell에 장입하고 도금 용액을 순환시키면서 부착량이 4~5 μ m가 되도록 실시하였다. 이때 도금액 유속은 1.5m/sec로 유지하였고, 도금용액 및 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Electrolyte and operating conditions for Sn/Zn deposition.

Tin Chloride	20 ~ 30 g/L
Zinc Sulfate	20 ~ 60 g/L
Sodium Citrate	60 ~ 120 g/L
Potassium Tartarate	20 ~ 30 g/L
Ammonium Sulfate	50 ~ 80 g/L
Additives	0 ~ 4 ml/L
Current Density	10 ~ 100 A/dm ²
pH	4 ~ 5
Temperature	40 ~ 80℃

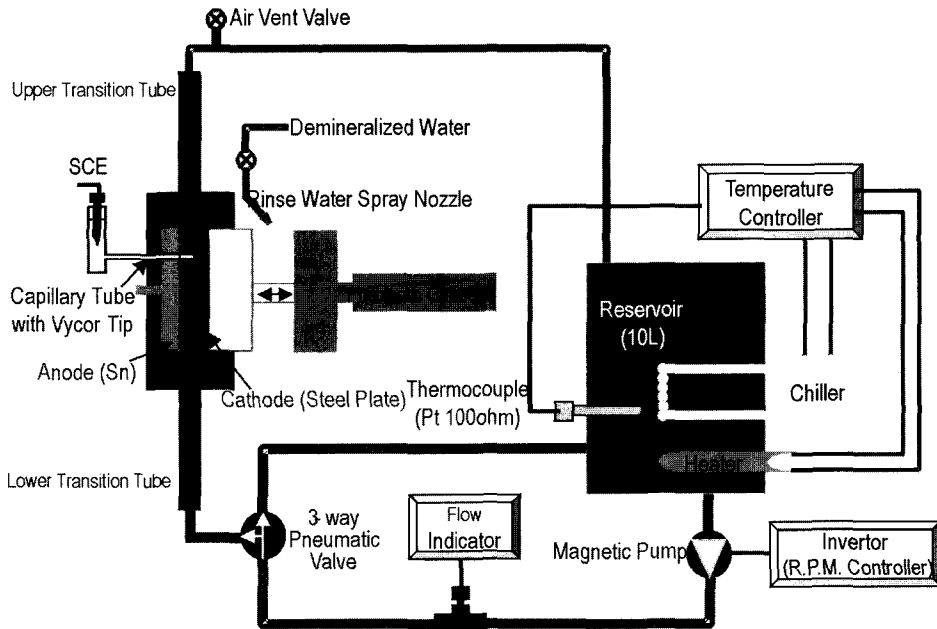


Fig. 1 Schematic diagram of circulation cell with 3 electrode system for the simulation of electroplating

전기화학 실험은 먼저 포화 카로멜 전극 (saturated calomel electrode, SCE) 에 대하여 $-0.4V \sim -4.0V$ 범위에서 10 mV/sec 의 주사속도로 동전위 분극 (potentiodynamic polarization) 시험을 실시하였고 전류, 전압 수치를 data logging system (AoiP, Model SA 70) 에 기록하여 전반적인 분극 특성을 파악하였다.

전기도금된 시편은 염산-질산 혼합용액에 담근 후 원자흡광분석 (A.A) 기기로 도금층 성분을 분석하였으며, 도금된 표면조직은 SEM으로 관찰하였다. 도금층의 광택도는 입사각이 60° 로 조정된 gloss-meter (Erichen Glossmeter)에서, 백색도는 색차계로 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 전류밀도 및 첨가제의 영향

Fig. 2는 구연산 나트륨 (sodium citrate) 과 주석산 칼륨 (potassium tartaric) 계 산성도금용액에서 첨가제의 유무에 따른 주석과 아연의 동전위 분극곡선을 각각 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 첨가제가 없는 경우 주석은 $-0.85V$ (vs. SCE: 이하 생략)에서 전착되기 시작한 반면 아연은 $-1.20V$ 에서 전착되기 시작하고 있음을 알 수 있다. 저전류밀도 $1A/dm^2$ 이하에서부터 고전류밀도 $100A/dm^2$ 이상까지 범위에서 아연과 주석의 전위차 약 $1.0V$ 가 지속된다. 이러한 결과는 Sn과 Zn이 양호한 합금전착이 어렵다는 것을 나타낸다. 그러나 첨가제를 2 ml/L 투입한 경우인 Fig. 2(b)에서는 주석의 분극곡선에서 전압 강하가 급격히 일어나서 아연의 분극거동과 유사해지며 전류밀도 $10A/dm^2$ 이상에서는 주석과 아연의 분극곡선이 거의 동일하게 나타난다. 이는 첨가제가 Sn이온 석출을 억제시키지만, Zn이온 석출에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 따라서 첨가제가 첨가된 도금액에서는 $10 \sim 100 A/dm^2$ 전류밀도 범위에서 주석과 아연의 분극 특성이 유사하여 주석과 아연의 합금도금이 가능하

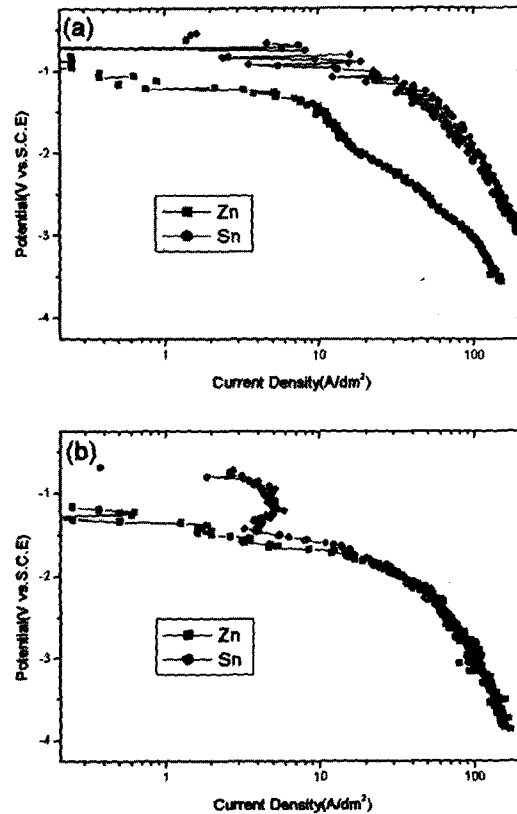


Fig. 2 Potentiodynamic polarization behavior of Sn/Zn alloy coating in sodium citrate and potassium tartaric acid bath, (a) without additive and (b) 2.0 ml/L additive.

다는 결과를 나타낸다.

Fig. 3은 첨가제 량과 도금액 온도에 따른 한계전류밀도 변화이다. 첨가제가 없는 경우, 양호한 합금도금 표면층을 얻기 위한 전류밀도는 도금액 온도에 상관 없이 $10A/dm^2$ 이하를 나타내었다. 그러나 한계전류밀도는 첨가제가 투입되면 상승하나 첨가제 2 ml/L 이상에서는 일정하였다. 또한, 첨가제가 2 ml/L 일 경우 양호한 합금도금 표면층을 얻을 수 있는 한계전류밀도는 상온에서 약 $30 A/dm^2$ 까지 증가하였고, 도금액 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 특히 도금액 온도 50°C 이상에서 한계전류밀도는 약 $90 A/dm^2$ 까지 최대로 상승하였다. 이 때 Sn/Zn합금도금시편에서 도금밀착성은 매우 양호하게 나타났

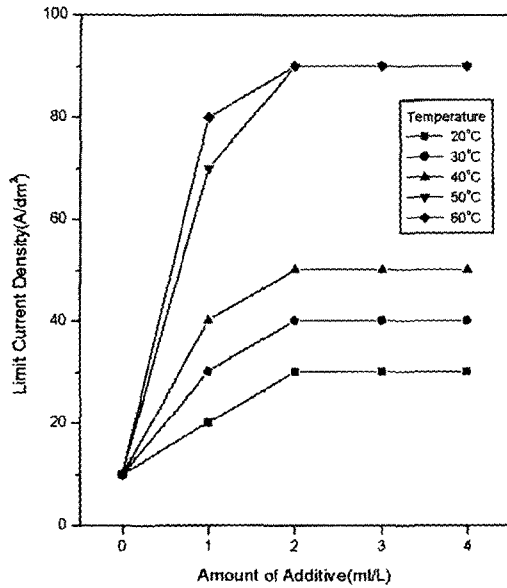


Fig. 3 Limit current density vs. amount of additive of Sn/Zn alloy coating at various temperatures

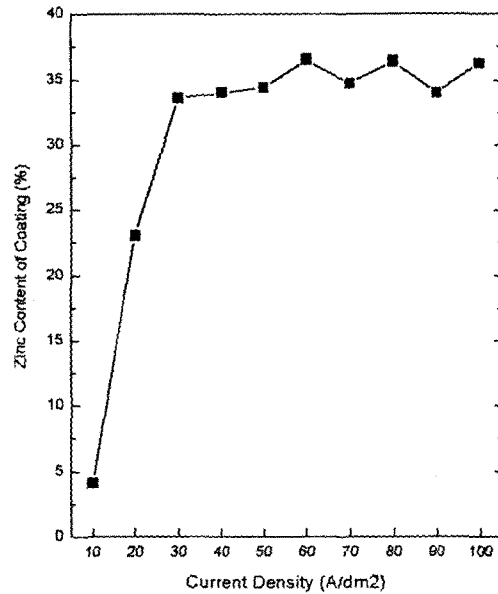


Fig. 4 Zinc content in Sn/Zn alloy coating layer as a function of current density at 50°C (2ml/L additive)

다. 따라서 도금욕 조건을 첨가제 량 2ml/L, 도금온도 50~60°C, 전류밀도 70~90A/dm²로 설정하여 도금실험을 실시하였다.

Fig. 4는 전류밀도에 따른 합금도금층의 아연함량을 나타낸 것이다. 전류밀도가 10A/dm²에서 30A/dm²로 증가함에 따라 합금도금층의 아연함량이 급격히 증가되고 있는데 이는 전착 초기 단계에서 귀한(noble) 주석이온의 우선 석출이 전류밀도에 따라 감소됨을 나타낸다. 그러나 전류밀도가 30 A/dm² 이상에서는 합금도금층의 아연함량이 거의 일정함을 나타내는데 이는 전류밀도가 10A/dm²에서 30A/dm²로 증가함에 따라 음극 계면에서 반응에 참가할 아연이온이 전류밀도 30A/dm²에서 고갈됨을 의미하며, 계속 전류밀도가 증가되면 더 이상의 전착 반응은 아연 이온이 용액(bulk)에서 음극 계면으로의 확산 속도에 의존하므로 도금액의 유속이 일정한 본 실험조건에서 석출되는 합금층의 농도는 일정하게 유지되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 첨가제 량을 변화시키면서 전류밀도에

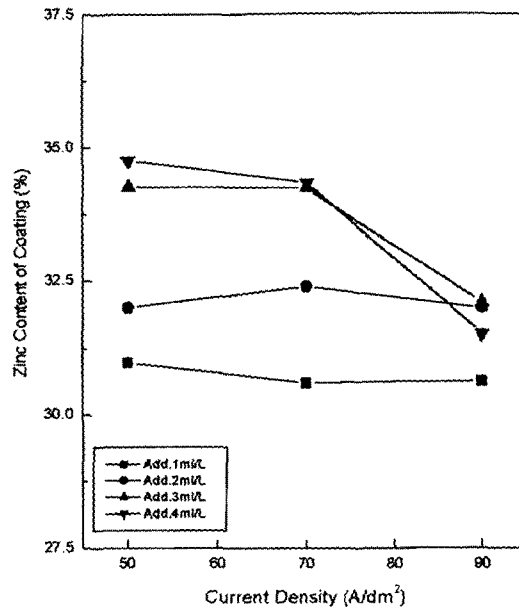


Fig. 5 Zinc content vs. current density at various additive amounts (55°C Temp.)

따른 합금도금층의 아연함량을 측정된 결과이다. 첨가제 량이 증가함에 따라 합금도금층의 아연함량은

증가되는 데, 이는 주석 전착속도가 억제되고 있음을 의미한다. 그러나 첨가제 량이 3ml/L 이상에서 전류밀도가 증가함에 따라 합금도금층의 아연함량은 34~35%에서 31~32%로 감소하는데, 이는 일정한 유속에서 아연이온이 음극 계면에서 고갈됨에 따라 나타나는 것으로 추정된다.

3.2 도금용액 농도의 영향

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 도금용액내 염화주석과 황산아연의 농도 및 도금온도에 따른 합금도금층 내의 아연함량을 나타낸 것이다. 염화주석의 농도가 증가함에 따라 아연함량은 감소하였고, 염화주석 농도가 20g/L에서 28g/L로 증가하면 아연함량은 약 12% 감소하였다. 또한 일정한 염화주석 농도에서는 도금온도가 높아짐에 따라 아연함량은 감소하였고, 65℃에서 45℃로 낮아지면 약 5% 증가하였다. 한편 황산아연 농도에 따른 합금도금층 내의 아연함량은 증가하였고, 황산아연 농도가 20g/L에서 50g/L로

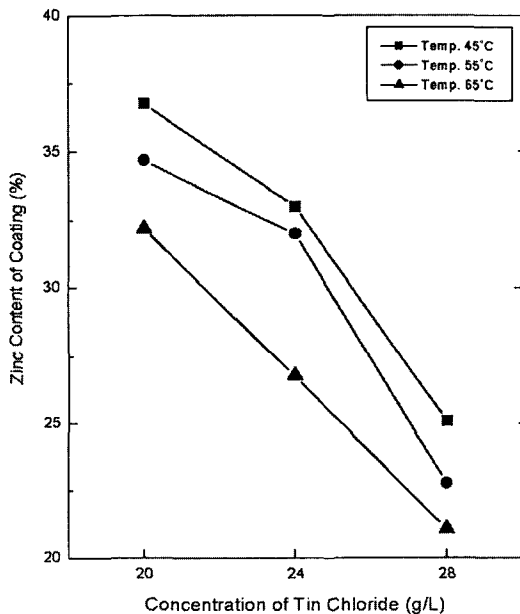


Fig. 6 Zinc content in Sn/Zn alloy coating layer with variation of tin chloride concentration (2ml/L additive)

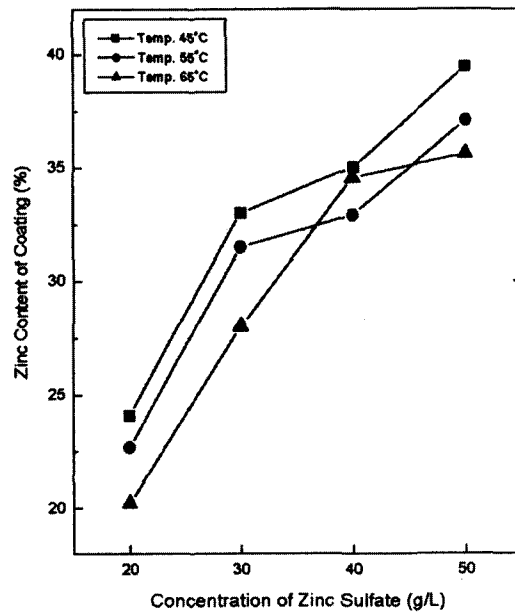


Fig. 7 Zinc content in Sn/Zn alloy coating layer with variation of zinc sulfate concentration (2ml/L additive)

증가함에 따라 아연함량은 약 15% 증가하였다. 또한 일정한 황산아연 농도에서는 도금온도가 높아짐에 따라 아연함량은 감소하였고, 65℃에서 45℃로 낮아지면 약 5% 증가하였다. 이와 같이 도금온도에 따라 합금도금층 내 아연함량 변화가 거의 일정한 경향을 나타내는 것은 Sn/Zn 합금도금의 전착 형태가 정상 전착거동(Regular codeposition)을 나타낸다고 판단할 수 있다.

유기착화물 농도 및 도금온도에 따른 합금도금층 내 아연함량 변화를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 주석산 칼륨 농도가 20~30g/L로 증가함에 따라 합금도금층의 아연함량은 도금온도 45℃ 및 55℃에서는 대체로 약간 감소하는 경향을 보이고 있으나 65℃에서는 변화가 없음을 알 수 있다. 주석산 칼륨은 금속이온에 비하여 농도의 변화에 따라 합금도금층에서 아연함량의 변화 폭이 그다지 크지 않게 나타났다. 구연산 나트륨 농도의 증가에 따라 합금도금층 내 아연함량 변화는 80~120g/L 범위에서 감소

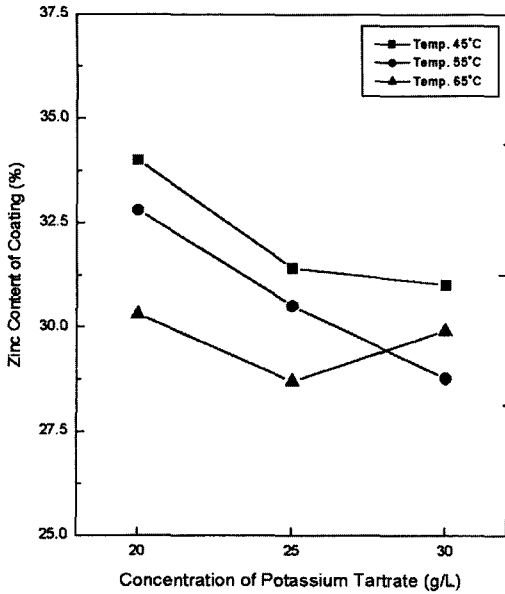


Fig. 8 Zinc content in Sn/Zn alloy coating layer with variation of potassium tartrate concentration. (2ml/L additive)

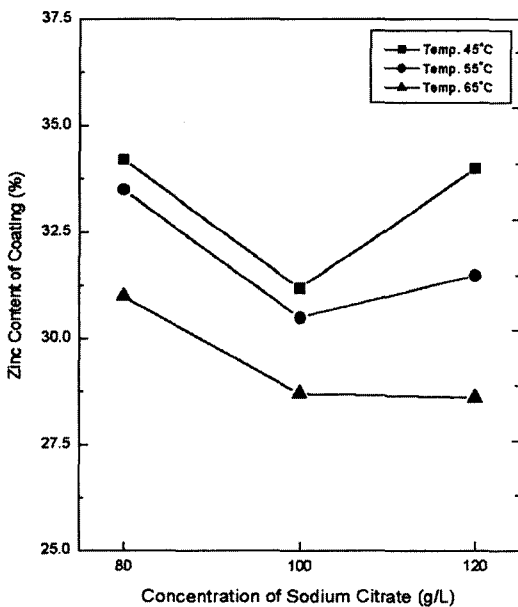


Fig. 9 Zinc content in Sn/Zn alloy coating layer with variation of sodium citrate concentration (2ml/L additive)

후 증가하는 경향이 나타났다. 주석산 칼륨과 구연산 나트륨은 공히 도금온도가 증가할수록 합금도금층의 아연함량은 감소하였다.

상기의 Sn/Zn 합금도금 실험을 통한 연구결과를 분석한 바에 따르면 본 연구에서 사용한 첨가제로서 Table 1에 나타난 전기도금조건으로 실시하면 냉간 압연 강판에 60~80% Sn범위의 Sn/Zn 합금도금이 가능함을 확인하였다.

3.3 Sn/Zn 합금도금층의 특성

Fig. 10은 전류밀도에 따른 Sn/Zn합금도금 표면층 외관을 측정된 결과이다. 전류밀도 증가에 따라 합금도금층의 광택도는 낮아지는 반면 백색도는 증가하였다. 전류밀도가 40A/dm² 이하에서는 광택도가 150 이상으로 거울면과 같은 높은 광택을 보였다. 이는 합금도금층의 높은 주석함량에 기인한다. 반면 전류밀도가 증가하면 백색도는 점차 증가하는데, 이는 합금도금층의 아연함량이 증가하기 때문이다.

Photo 1은 전류밀도에 따른 Sn/Zn 합금도금층 표면 조직을 SEM으로 관찰한 것이다. (a)는 10A/

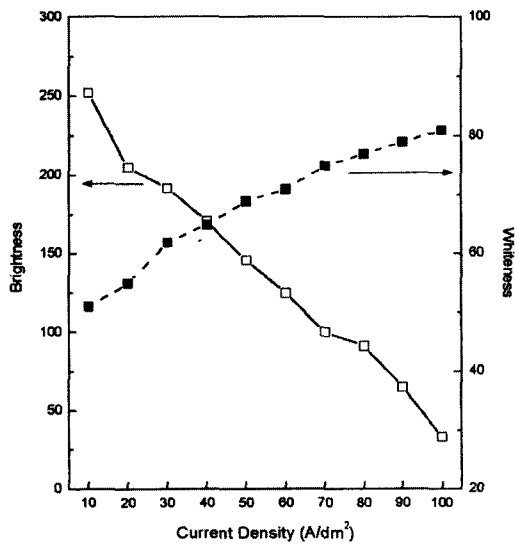


Fig. 10 Surface appearance of Sn/Zn alloy coating layer with variation of current density (2ml/L additive)

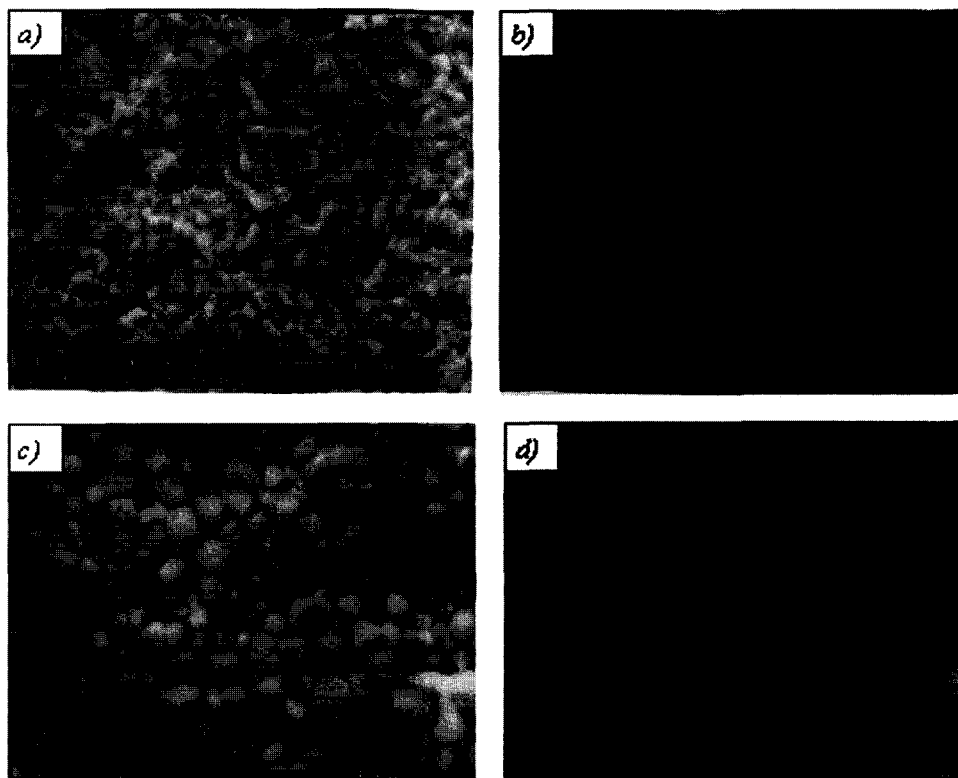


Photo 1. SEM surface morphology of Sn/Zn alloy coating layer with variation of current density (50 °C Temp, 2ml/L additive)
 (a) 10 A/dm² (b) 40 A/dm² (c) 70 A/dm² (d) 100 A/dm²

dm² 조건에서 도금한 조직으로 표면층 입도는 미세하지만 막대형 입자형태를 나타내고 있다. 합금도금층에는 주석 함량이 높아 광택도가 매우 좋다. 전류밀도가 (b)의 40A/dm² 및 (c)의 90A/dm²로 증가하면 표면층에는 입도가 0.5~2.0μm인 다소 치밀한 구형 입자가 나타난다. 합금도금 표면층의 광택도는 낮아지는데 이는 주석 성분이 적어지므로 나타나는 현상으로 판단된다. 한편 전류밀도가 (d)의 100A/dm²인 경우 표면층 입자가 합체되면서 조대화되는 형상의 전형적인 탄도금 조직(burning microstructure)이 나타나고 도금층 밀착성도 현저히 열화된다.

4. 결 론

약산성 조성 도금용액계에서 적절한 첨가제를 투입하여 냉간압연 강판에 표면외관이 양호하고 밀착성이 우수한 Sn/Zn 합금도금층을 전착시킬 수 있었다. 도금용액에서 첨가제는 주석의 전착속도를 억제하여 효과적으로 Sn/Zn 합금도금을 할 수 있었으며, 특히 90 A/dm²까지의 고전류밀도의 적용이 가능하였다.

도금용액 성분 중에서 금속이온과 도금온도는 합금도금층의 성분을 변화시키는 주요 요인이었으나, 구연산, 주석산 등 유기착화물은 합금도금층 조성에 큰 영향을 미치지 않았다. 한편 적정 전류밀도를 선택함으로써 광택도, 백색도가 우수한 Sn/Zn 합금도금층 제조가 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Vol. II Academic Press, New York and London, 1963 ; p. 31.
2. St. Vitkova, V. Ivanova and G. Raichevsky, Surface and Coatings Technology, 82, 226 (1996)
3. G. I. Medvedev and V. I. Zhuravlev, Russian Journal of Applied Chemistry, 69, 9 (1996)
4. Z. Yingjie and Y. Xianwan, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 7, 4 (1997)
5. V. S. Vasantha, M. Pushpavanam and V. S. Muralidharan, Metal Finishing , Nov. (1996)
6. N. Dohi and K. Obata : J.Metal Finish.Soc.of Japan, 24, 674 (1973)
7. L. Jacobs, UK Patent Application GB 2266894 (1993)
8. V. N. Kudryavtsev, K. M. Tyutina, A. N. Popov and S. A. Maksimenko, Proc. AESF SUR/FIN '90, Session C.