한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 22, No. 4, December, 1993
〈研究論文〉

염수용액내에서의 진공증착 아연-주석 합금코팅강판의 전기화학적 거동에 관한 연구(Ⅰ)

양 부 영·김 규 영·신 정 철*
포항공과대학 재료금속공학과, *산업과학기술연구소 V/D팀

An Electrochemical Study on Steel Sheets Vacuum-Deposited with Znic-Tin Alloy Coating in NaCl Solution(Ⅰ)

B. Y. Yang, K. Y. Kim, and J. C. Shin*
Dept. of Mat. Sci. & Eng., Pohang University of Science and Technology, San 31, Hyoja-Dong, Pohang South Korea 790-784
**V/D Project Team, Research Institute of Industrial Science and Technology, Phohang 790-330*

The Zn-Sn alloy coated steel sheets were prepared by a vacuum evaporation method to overcome the shortcomings of the conventional hot dip galvanizing and electrogalvanizing processes. The electrochemical behaviors of these alloy coated steel sheets were evaluated in a neutral 3.5% NaCl solution.

The Zn-Sn alloy coatings with Sn content less than the eutectic composition consist of a simple mixture of Zn and Sn because of poor solid solubility between them. During coating process by vacuum evaporation, Sn tends to enrich at the interface between the coatings and the steel substrate by forming a $FeSn_2$ phase.

During polarization in a neutral 3.5% NaCl solution, one passivity by oxidation of Sn is always observed and the second passivity by formation of zinc hydroxide may be observed at lower potentials if local alkalization by reduction of dissolved oxygen occurs preferentially on the Sn surface. The order of dissolution among three elements from the Zn-Sn alloy coated steel sheet is Zn, Sn, and Fe. The electrochemical test data suggest that the optimum composition is close to Zn-69.8w/o Sn.

1. 서 론

현재 공업적으로 대량생산되고 있는 철강재의 내식성을 목적으로한 표면처리공정은 용융도금법과 전기도금법이 있고, 표면처리강판은 아연계 표면처리강판과 알루미늄계 표면처리강판으로 대별된다. 이중 아연계 표면처리강판은 값싸게 우수한 내식성을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있어, 그 사용량이 현저히 증가되고 있다. 지난 20여년 동안 아연도금방법은 자동차용 강판에서 요구되는 고내식성을 만족시키기 위해서 점차적으로 개발되어 왔다[1]. 최근 아연계 표면처리강판의 개발은 아연이 가지고 있는 희생방식성을 저하시키지 않으면서 코팅층의 수명을 연장시키려는 합금화를 시도하고 있

다.

현재 용융도금공정으로는 Galvalume[2]과 Galfan[3] 같은 Zn-Al 합금도금공정과 Galvannealed 공정이 개발되었고, 전기도금법으로는 Zn-Ni 및 Zn-Fe 등과 같은 합금도금계가 개발되었다. 그러나 각 공정은 합금원소 첨가의 제한 요소가 있다. 용융도금은 사용하는 용융욕의 융점 및 점성의 상승, 용융아연과의 용해도 문제 때문에 욕중에 첨가할 수 있는 합금원소의 종류와 함유량이 제한되게 된다[4]. 전기도금법에 의한 합금도금은 일반적으로 수소발생 전위와 관련하여 수용액중에서 전기석출이 가능한 금속종류에 제약이 있고, 산화환원전위가 아연과 크게 차이가 나는 금속은 아연과 함께 석출시키는 것이 곤란하다. 또한 부착량을 증대시키는데는 제조비용이 상당히 많이 든다는 문제점이 있다. 또한 전기도금 제조공정에 이용되는 도금액은 청산염욕(Cyanide Bath)과 염산욕(Chloride Bath)이 있으며, 전기도금 제조공정은 일반적으로 공해 물질을 유발하므로[5] 폐수처리가 까다롭고 공해문제가 커짐에 따라 폐수처리비용도 증가 추세에 있다. 따라서 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 새로운 방법으로서 건식도금(Dry Coating)을 이용한 표면처리강판이 개발, 실용화되고 있다[6,7].

아연-주석계는 진공도금법에 의한 코팅에 대해서는 아직까지 보고된 바가 없고, 1940년대 부터 전기도금법으로 내식성을 목적으로한 도금이 시작되었다. 아연-주석 도금은 우수한 내식성 이외에도 좋은 내마모성과 용접성을 가지고 있고, 또한 연성이 매우 좋고 페인트와의 접합성도 좋다. 또한 내식성이 우수하여 그 적용범위는 상당히 크다. 아연-주석 도금에서 주석은 부식환경에 대한 비활성 막(Inert Barrier) 역할을 하는데 반하여 아연은 희생양극에 의한 방식 역할을 하게 된다[8].

아연-주석합금코팅강판에 대한 내식성은 염수분무시험(Salt Spray Test), 습도시험(Humidity Test), 그리고 외부노출시험(Outdoor Exposure Test)에 의해 주로 평가되었다.[9] 이러한 시험들을 통하여 일반적으로 아연-주석 합금코팅강판은 약 Sn-75w/o Zn 조성에서 가장 좋은 내식성을 나타내는 것으로 평가되고 있다. 이와같은 코팅은 염수분무시험에서는 아연과 카드뮴보다 내식성이 우수하다. 또한 Dichromate, Molybdate, 그리고 Tungstate 처리와 같은 부가적인 처리를 통하여 내식성을 상당히 개선할 수 있다는 보고도 있다[10]. 따라서 아연-주석합금코팅은 일반적인 내식성 표면처리 혹은 카드뮴 코팅을 대체할 수 있는 코팅으로 사용할 수 있을 것이다. 그러나 아연-주석 합금코팅의 부식기구를 이해하거나 최적 조성을 결정할 수 있는 정보를 제공하기 위한 충분한 전기화학적 실험결과에 대해서는 아직 연구가 미비하다.

본 연구에서는 진공증착법을 이용한 Zn-Sn 합금코팅강판의 부식거동을 전기화학적 방법을 이용하여 연구하였다. 여러 합금원소중 경제성, 제조기술성 등을 고려하여 선택된 Zn-Sn 합금코팅강판을 저항가열식 방법을 이용하여 제작하였다. Zn-Sn 합금코팅강판의 복잡한 부식거동을 해명하기 위한 기초자료를 확보하기 위하여 부식환경에 노출되기 전 코팅 층 자체의 전기화학적 거동을 파악하고, 코팅층의 표면해석을 하였다. Zn-Sn 합금코팅강판의 전기화학적 거동은 중성 3.5% NaCl 수용액 중에서 정전위, 정전류, 그리고 동전위 분극방법을 이용하여 조사하였다. 전기화학적 거동중 코팅층 표면에서의 변화는 주사전자현미경(SEM), 전자선미소분석(EPMA), 오제분석(AES)을 이용하여 분석하였다. 이와같은 코팅층의 표면해석과 전기화학적 거동결과를 통하여 증착된 Zn-Sn 합금코팅강판의 부식거동 해석의 기본자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 코팅층 특성 조사

주사현미경으로 아연-주석 합금코팅층의 표면관찰을 하였다. 또한 전자선미소분석으로 아연과 주석의 표면분포 모양을 조사하였고, 오제분석은 PHI 6000 SAM(Scanning Auger Spectroscopy)을 사용하여 도금층의 표면분석과 표면에서 수직한 방향으

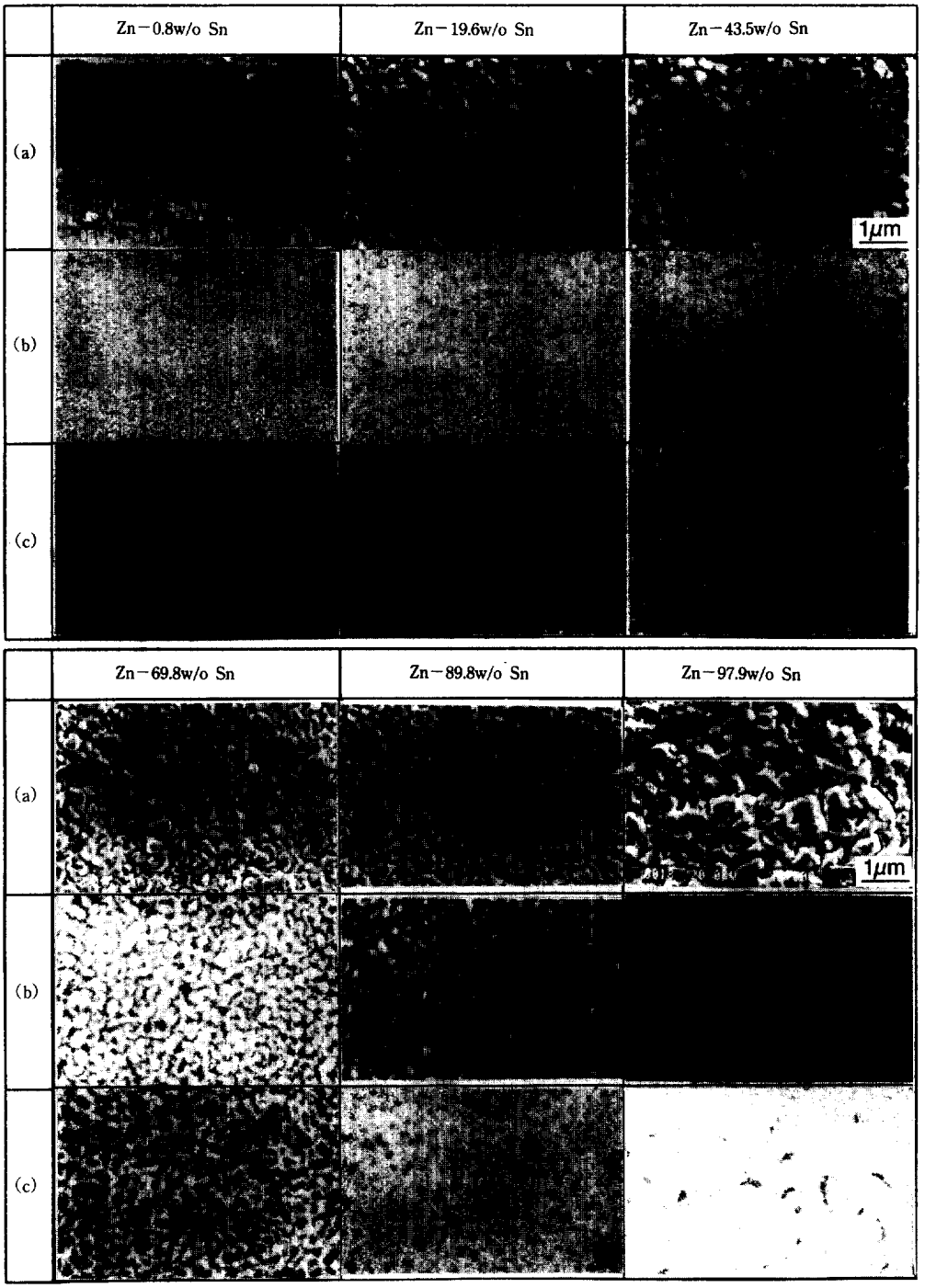

Fig. 1. SEM images and EPMA analyses on various Zn-Sn alloy coatings ; (a) SEI, (b) Zn Mapping, (c) Sn Mapping.

로 아연과 주석의 분포를 조사하였다. 도금층의 결정구조 및 생성상에 관한 X-선 분석을 위하여 Rigaku-Denki 사의 Model D/MAX-3C를 사용하였다. Target은 Cu를 사용하였고, 40kV, 40mA의 조건에서 X-선 회절시험을 하였다. 도금층의 기공도(Porosity)를 측정하기 위해서 Ferroxyl 시험을 하였다[11].

2.2 전기화학적 측정

본 실험에 이용된 시편은 증착된 상태에서 아세톤으로 초음파세척을 한 후 전기화학적 시험을 하였다. 전기화학적 시험을 위한 전해액으로는 3.5% 염수용액(pH 6.0)의 가혹한 부식환경을 선택하였으며, 시험시 전해액은 대기중에 노출시킨 상태에서 시험을 행하였다.

전기화학적 시험은 일반적으로 이용되고 있는 3극 Cell 내에서 행하였다. 전기화학적인 변수를 가해주거나 측정하기 위한 방법으로는 EG&G PAR Model No. 273 Potentiostat/Galvanostat를 이용하였다. 이때 전위를 측정하기 위한 기준전극으로는 포화감홍 전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을 사용하였으며, 기준전극을 부식계에 연결하기 위한 염다리로서는 Luggin Capillary Tube을 이용하였다. 본 논문에 보고된 모든 전위는 포화감홍전극을 기준전극으로 측정한 전위이다. 그리고 상대전극(Counter Electrode)으로는 고밀도 흑연 전극을 이용하였다. 시료전극(Working Electrode)의 노출면적은 1cm^{2}으로 하였다. 동전위분극시험에서는 15분 동안 침지를 시켰을 때 측정된 부식전위 혹은 이 부식전위보다 약 950mV 이하의 전위에서 시작하여 0.5mV/sec의 낮은 주사속도로 분극시험을 행하였고, 양극분극거동과 음극분곡거동은 15분 동안 침지를 시킨 후 분극시험을 행하였다.

전기화학적 시험이 끝난 후 흐르는 물로 시험용액을 씻어내어 SEM으로 부식형태를 관찰하였고, EPMA로 시편표면의 성분분포를 조사하였다.

3. 시험결과

3.1 코팅층의 조성과 표면관찰 및 결정구조

진공증착법을 이용한 Zn-Sn 합금코팅강판은 여러가지 합금조성을 달리하여 시편을 만들었다. 시편은 Zn-0.8w/o Sn, Zn-19.6w/o Sn, Zn-43.5w/o Sn, Zn-62.8w/o Sn, Zn-69.8w/o Sn, Zn-89.8w/o Sn 그리고 Zn-97.9w/o Sn 등 7가지 합금코팅을 하였다. 순수 아연과 순수 주석은 전기화학적 거동을 비교하기 위하여 사용하였다. 각 합금코팅층의 표면 미세조직 및 결정구조 등에 관하여 알아보기 위하여 X-선 회절 및 전자선 미소분석을 하였다. Fig. 1은 여러 조성의 아연-주석 합금코팅강판 표면의 SEM 상과 EPMA 원소분포를 관찰한 결과이다. 0.8w/o Sn에서는 매우 미세한 결정구조를 가지고 있으며 입자분포가 균일하였다. 주석함량이 증가함에 따라 입자크기가 커지고 있음이 관찰되었다. 그러나 공정점 조성(91.2w/o Sn)에 가까운 89.8w/o Sn에서는 입자크기가 다시 미세해졌다. 97.9w/o Sn의 경우는 작은 결정들의 덩어리(Cluster)로 이루어져 있으며 덩어리들 사이에는 큰 기공(Pore)들이 존재하였다. 아연과 주석은 거의 고용도가 없기 때문에 성분분포 관찰에서는 아연과 주석이 고용화되지 않고 각각 서로 섬(Island) 모양을 이루고 있었다. 그러나 97.9 w/o Sn에서는 아연이 섬모양을 이루고 있지 않고 전체적으로 고루 분포되어 있음이 관찰되었다. 전기도금에 의한 아연-주석합금코팅에서도 아연과 주석의 2 상 혼합형태를 나타내었다[8]. 전기도금에서는 단상으로 보이는 것처럼 그 상들은 대단히 미세하였다. 그러나 150℃에서 1시간 동안 열처리를 한 후에는 아연 섬들이 나타났다. 97.9w/o Sn 조성에서는 균일한 아연 분포를 나타내었다. 그리고 97.9w/o Sn 조성을 제외한 그 밖의 조성에서는 비교적 치밀한 조직을 가지고 있었다. Ferroxyl 시험에서 89.9w/o Sn 조성까지는 푸른 반점이 관찰되지 않았으나, 97.9w/o Sn 조성에서는 약 25 pores/cm^2 정도의 기공도를 나타내었다.

아연-주석 합금코팅층의 결정구조를 X-선 회절

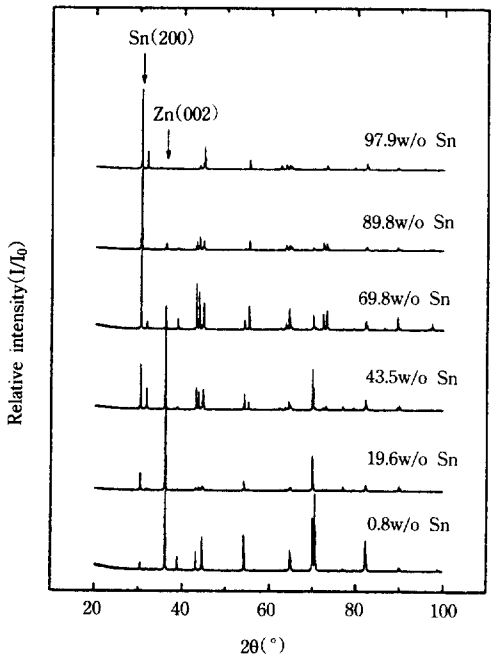

Fig. 2. X-ray diffraction analyses on various Zn-Sn alloy coating layers prepered by vacuum evaporation.

법을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 아연-주석 합금코팅층의 주피크는 주석함량에 관계없이 아연(002) 면과 주석(200) 면이었다. 피크의 이동이 없는 것으로 보아 아연 결정격자에서나 주석 결정격자에서도 결정격자 상수의 변화는 없는 것을 알 수 있었고, 피크폭이 좁고 뾰족하게 나타나는 것으로 보아 결정이 상당히 잘 이루어져 있는 것으로 판단된다.

3.2 동전위 분극 시험

용해거동과 부동태화 정도를 알아보기 위하여 중성(pH 6.0) 3.5% NaCl 용액에서 동전위 분극시험을 하였다. 용해 거동에서의 음극반응 효과를 비교하기 위해서 한 경우는 OCP(Open-Circuit Potential)에서 시작한 분극시험이었고, 다른 경우는 -2000mV에서 시작한 분극시험을 행하였다. 0.8, 19.6, 그리고 43.5w/o Sn 조성의 아연-주석 합금

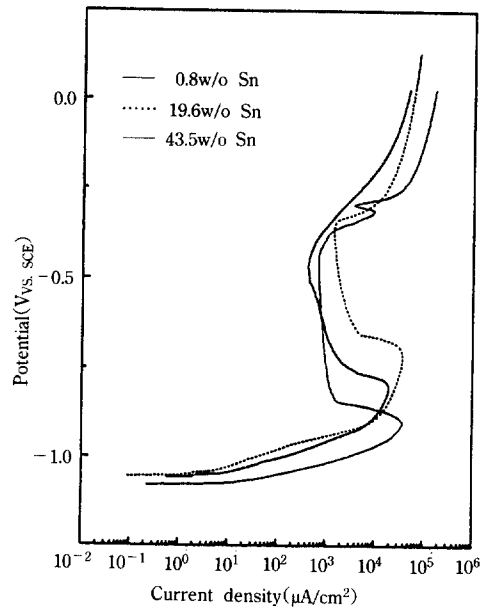

Fig. 3. Potentiodynamic anodic polarizaion curves for Zn-Sn alloy coatings tested under ambient air condition in 3.5% NaCl solution.

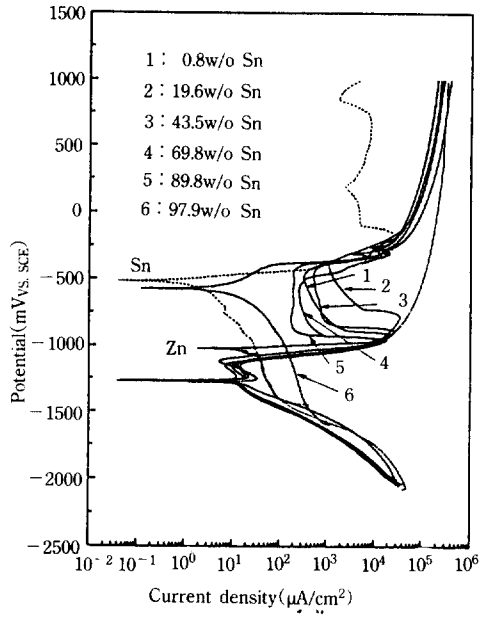

Fig. 4. Potentiodynamic polarizaion curves for Zn-Sn alloy coatings tested under ambient air condition in 3.5% NaCl solution.

코팅강판의 OCP는 각각 -1060, -1060, -1080mV 이었고, 각 시편의 OCP에서 시작한 양극분극거동을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 시편에서 준부동태(Pseudo-passivity) 특성이 관찰되었다. 부동태 영역에서 나타나고 있는 전류밀도는 전위에 따라 변하며 최소 전류밀도는 시편조성에 따라 각각 412, 1393, 675mA/cm^{2}으로 19.6w/o Sn에서 최고치를 보였다.

Fig. 4는 동전위분극 거동을 OCP 보다 약 950mV 정도 낮은 전위인 -2000mV에서부터 시작한 것으로서 0.8, 19.6, 43.5, 69.8, 89.8, 97.9w/o Sn 조성의 아연-주석 합금코팅강판을 비롯하여 순수 아연, 순수 주석에 대하여 관찰한 결과이다. 부식전위는 약간의 주석첨가(0.8w/o)에 순수 아연 부식전위(-1022mV)에 비하여 약 200mV 정도 더 낮은 전위(-1265mV)를 보였다. 그러나 89.8w/o까지의 주석첨가는 부식전위를 단지 20mV정도(-1265~-1285 mV) 낮추었다. 이것은 주석과 아연이 각각 분리되어 존재하기 때문으로 생각된다. 따라서 부식전위는 코팅층의 주석표면에서 일어나는 음극반응에 의해 지배될 것으로 보인다. 즉 주석 표면에서 발생하는 음극반응이 없다면 분극시험시 나타나는 부식전위는 같아야 할 것이다. 97.9w/o Sn 조성에서는 순수 주석의 부식전위와 거의 같았다. 이 합금코팅층은 Zn-rich 상이 나타나지 않고 Fig. 1에서 관찰된 것처럼 균일한 분포를 나타내었다.

순수 아연과 주석의 음극반응곡선은 수소발생반응과 용존산소 환원반응의 전형적인 분극거동을 나타내었다. 고음극전압(High Cathodic Overpotential)에서 분극시험을 시작하였기 때문에 표면에 존재하는 산화피막은 거의 대부분 환원될 것이고, 수산화물 혹은 염화물 등의 부식생성물 환원피크는 관찰되지 않았다. 공정점보다 낮은 조성의 합금코팅층에서 음극전류 밀도에 미치는 주석함량의 효과는 거의 없었고, 거의 비슷한 전류밀도를 나타내었다. 그러나 97.9w/o Sn에서의 용존산소 환원반응의 전류밀도는 순수 아연과 주석의 경우보다 더 크게 나타났다. 이것은 코팅층 내에 존재하는 많은 기공이 음극반응의 활성장소로 작용하기 때문이라 생각된다.

양극반응에서는 97.9w/o Sn 합금코팅을 제외하고 거의 비슷한 거동을 보였다. 약 -1200mV에서 1차 Active-Passive 전이가 일어났고, 또한 약 -1000~-700mV 사이에서 전류밀도가 조성에 따라 1~2 order 정도 떨어지며 2차 Active-Passive 전이가 일어났다. 여기에서 1차 부동태 지역은 매우 좁은 구간의 전위에서만 관찰되었고 그 부동태 피막은 매우 불안정한 부동태 특성을 나타내었다. 이 피크는 OCP에서 양극방향으로 분극시험을 한 경우에는 나타나지 않았다(Fig. 3). 또한 2차 부동태 지역은 약 -950~-300mV 범위에서 나타났으며 1차 부동태 지역에서보다 비교적 안정된 준부동태 특성을 나타내었다. 일반적으로 부동태 전류는 전위가 올라감에 따라 약간 감소하였다. 부동태화 정도와 부동태 전류밀도는 주석함량과 직접적으로 관계되지는 않았다. 준부동태에 의하면 89.8w/o Sn의 경우가 가장

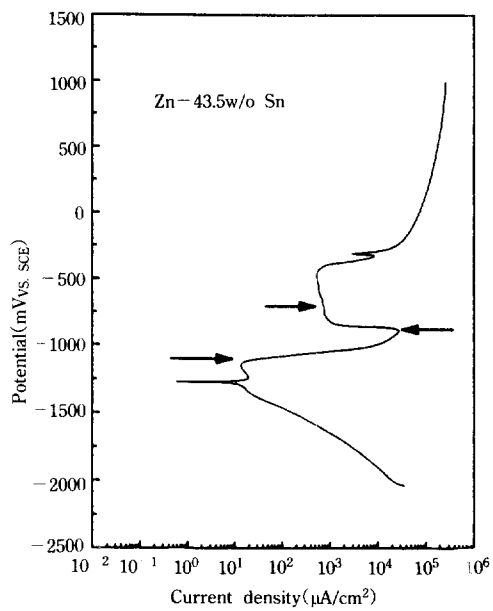

Fig. 5. Potentiodynamic polarizaion curves for Zn-43.5w/o Sn alloy coating tested under ambient air condition in 3.5% NaCl solution.

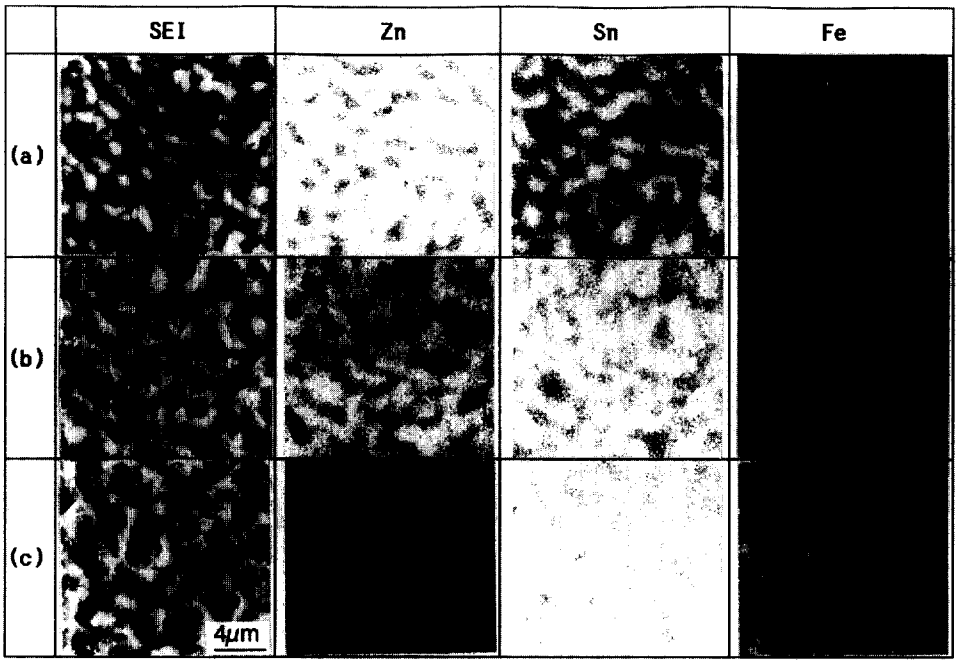

Fig. 6. SEM images and Zn, Sn, and Fe mappings of Zn-43.5w/o Sn coating after scanning from -2V to (a) -1.1V, (b) -0.9V, and (c) -0.7V respctively.

합당한 코팅으로 판단된다. Transpassive 영역은 -0.3mV 이상에서 나타났다. Transpassive 영역에서부터 용액의 색깔이 갈색으로 변하는 것으로 보아 철의 용해와 관계되는 것으로 보인다.

Fig. 5는 43.5w/o Sn 조성의 코팅층의 동전위분극곡선으로서, Zn-Sn 합금코팅강판의 공정점 이하의 조성이 가지는 합금코팅강판의 동전위분극 곡선들의 전형적인 형태이다. 동전위분극거동시, 전기화학적 변수가 Zn-Sn 합금코팅층의 표면형상과 조성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 5에 화살표로 표시된 전위까지 분극시험후 SEM 관찰과 EPMA 분석을 하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1차 전이전위(Transition Potential)인 -1.1V까지 동전위 분극후의 관찰에서 보면 시험전의 표면형상과 표면조성분포(Fig. 1)와 크게 차이는 없으나 시험전에는 관찰되지 않은 산화물 혹은 수산화물로 보이는 둥근 모양의 부식생성물이 관찰되었다. Primary Passive 영역인 -0.9V까지 동전위 분극을 시킨 후에는 전기화학적 가장 활성적인 금속인 아연이 먼저 선택적으로 용해되었고, 주석의 표면조성이 증가하면서 점차 표면 전체에서 고르게 관찰되었다. 그리고 표면 전체에서 아연 수산화물로 보이는 엽상의 부식생성물이 관찰되었다. 2차 부동태 영역인 -0.7V까지 동전위 분극을 시킨 경우에는 아연은 거의 용출되어 관찰되지 않았고 주석 표면 전체에서 나타나며, 철도 부분적으로 관찰되었다. 그리고 표면 전체에서 고루 엽상모양의 생성물이 관찰되었다. 결국 부동태 피막은 아연의 용출량과 아연용출 후 주석의 표면분포와 상당한 관계가 있을 것으로 판단된다.

3.3 정전류 전해 시험

Zn-Sn 합금코팅층의 NaCl 용액내에서 용출되는 거동을 단계적으로 관찰하기 위하여 Zn-62.8w/o Sn

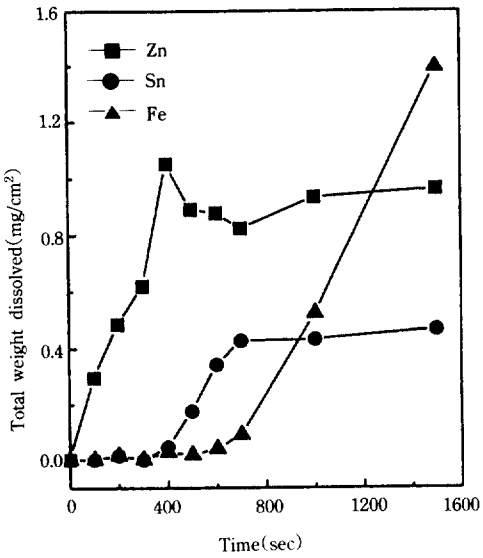

Fig. 7. Changes in dissloved Zn, Sn, and Fe contents during galvanostatic electrodissloution at 10 mA/cm^2 in 3.5% NaCl solution.

조성의 코팅층에 대한 정전류 시험을 행하였다. 정전류 시험은 10mA/cm^{2}에서 행하였으며, 각 시간별로 용해된 금속양을 알아보기 위하여 원자흡광분석기를 이용하여 정량분석을 하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 아연만이 급속히 용출되다가 시간이 경과함에 따라 아연 용출량은 변화가 없었고, 이때 주석 용출이 시작되었다. 그리고 주석 용출량의 변화가 없는 시점에서 철의 급속한 용출이 관찰되었다. 이 결과에서 아연, 주석 그리고 철이 각기 다른 시간대에서 용출하고 있음이 관찰되었다.

정전류 전해 시험시 100초, 400초, 그리고 800초 후에 각각 표면에 대한 SEM 관찰과 그때의 표면을 EPMA를 이용하여 원소분포를 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 시험시작 100초 후의 표면관찰에서 보면 아연 과다 부분에서 아연용출이 됨을 볼 수 있고, 아연용출이 진행됨에 따라 주석은 표면 전체에서 고루 관찰되었다. 그러나 표면에서의 철은 관찰되지 않았다. 400초 후에는 아연은 거의 관찰되지

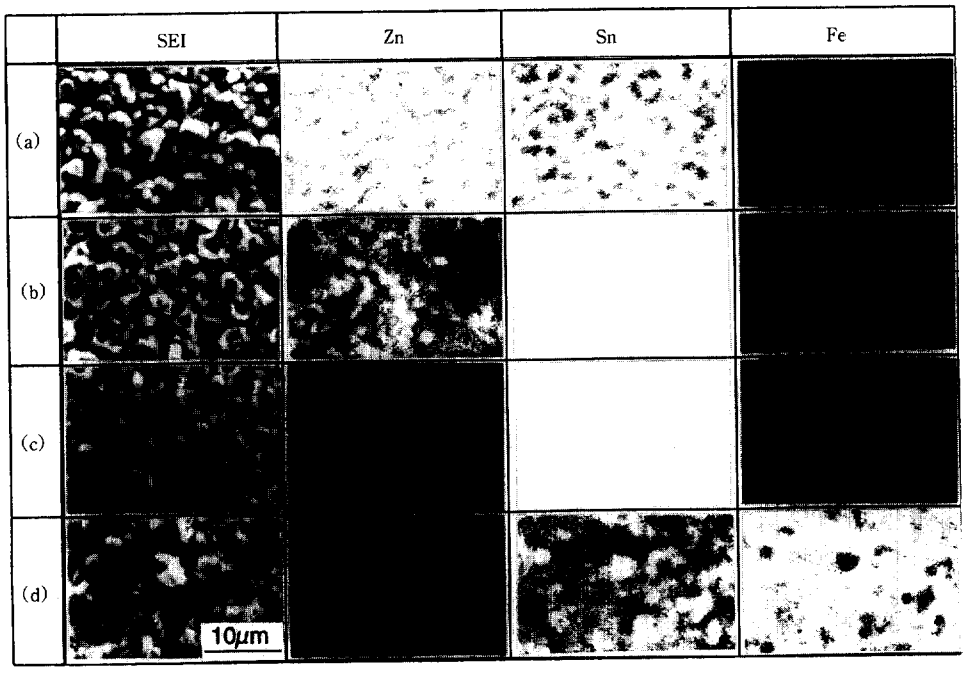

Fig. 8. SEM images and Zn, Sn, and Fe mappings on Zn-69.8w/o Sn alloy coating after galvanostatic control at 10mA/cm^2 for (a) 0sec(as-received), (b) 100sec, (c) 400sec, and (d) 800sec respectively.

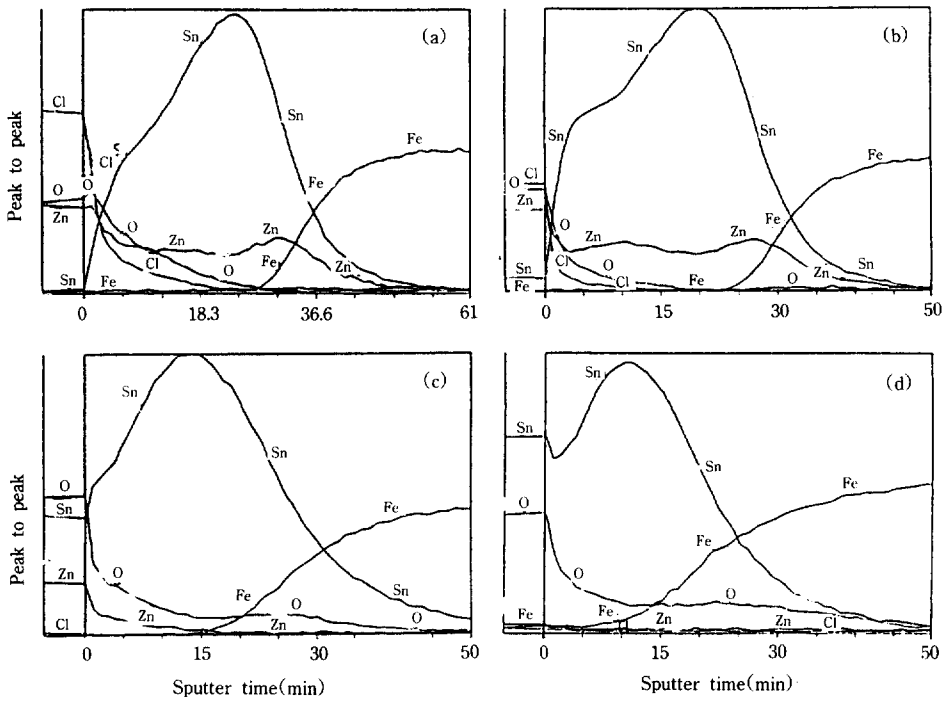

Fig. 9. AES depth profiles of Zn-69.8w/o Sn alloy coating after galvanostatic control at 10mA/cm^2 for (a) 100sec, (b) 200sec, (c) 300sec (d) 400sec.

않았고, 주석만 표면 전체에서 고루 관찰되었다. 철은 국부적으로 약간 관찰되었다. 그리고 800초 후에는 주석이 표면전체에서 국부적으로 용출되었음을 알 수 있었고, 이 때 노출된 기지의 철과의 갈바닉 결합으로 인한 기지의 Pitting 형 용출이 관찰되었다. 이상의 결과에서 아연용출 후에도 주석은 기지를 보호하고 있음을 알 수 있다.

AES를 이용하여 코팅층 두께방향에서의 합금원소 분포변화를 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 아연 Profile이 도금층 전체에서 낮아지는 것으로 보아 아연은 코팅층 내에서 전체적으로 용해되었다. 400초에서 관찰한 아연 Profile은 거의 무시할 수 있을 정도였고 이 시점에서 아연 용출은 거의 끝났다고 볼 수 있다. 표면에서의 주석량은 200초에서는 낮은 상태이나 아연용출이 끝난 400초에서는 상당히 많이 관찰되었다. 그러나 표면부 보다 기지금속과의 계면부에서 더 많이 나타나는 것으로 보아 증착시 기지금속과의 계면부에 Tin-rich 부분이 생성될 수 있을 것으로 판단된다. 400초 동안의 전해 후 표면에서는 상당량의 산소가 관찰되었으나, 초기 전해시 표면에서 상당량이 관찰되었던 염소는 거의 관찰되지 않았다. 즉 표면에서의 염소량은 아연량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. Banas 등은 용액내의 Cl^- 이온은 주석-아연합금계의 아연부식속도를 증가시킨다고 보고하였다[12]. 본 실험에서 Cl^- 이온의 존재는 아연 용출에는 영향을 끼치지만 주석 부식에는 영향을 주지 못하는 것을 분명히 알 수 있다.

정전류 전해시 각 금속이 가지는 용출전위가 나타나므로 코팅층의 구조를 예상할 수 있다. 따라서 아연-주석 합금코팅강판에서 나타나는 전위와 시간과의 관계를 정전류 2mA/cm^{2}과 10mA/cm^{2}에서 조사한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 2mA/cm^{2}의 정전류 전해를 한 경우(Fig. 10a) 주석함량에 따라

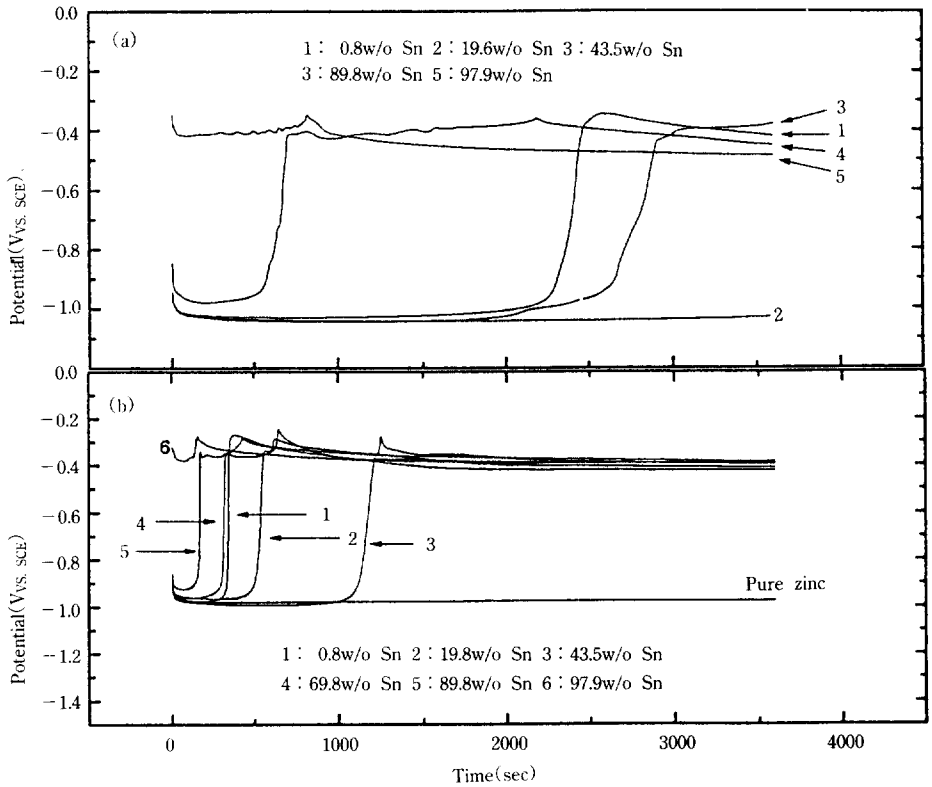

Fig. 10. Potential changes of various Zn-Sn alloy coatings during anodic dissolution at (a) 2mA/cm^2 and (b) 10mA/cm^2 in 3.5% NaCl solution.

2개 혹은 하나의 일정한 전위구간이 나타났으며, 10mA/cm^{2}로 전해를 행한 결과(Fig. 10b) 주석함량이 관계없이 3개의 일정한 전위구간이 나타났다. 따라서 합금조성에 따라서 아래와 같이 3가지 형태로 분류할 수 있다.

Type I : 2 Dissolution Potential Steps－아연용출과 철용출
0.8w/o Sn

Type II : 3 Dissolution Potential Steps－아연용출과 주석용출 및 철용출
19.6w/o Sn, 43.5w/o Sn, 69.8w/o Sn, 89.8w/o Sn

Type III : 3 Dissolution Potential Steps－주석용출과 철용출
97.9w/o Sn

위의 결과를 보면 약 20~90w/o Sn 조성에서는 아연용출후에 철이 용출되지 않고 주석이 용출되는 것으로 보아 아연용출후에도 주석은 기지를 보호할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 11은 0.5mA/cm^{2}의 정전류를 30분간 가해준 후 표면을 관찰한 결과이다. 0.8w/o Sn에서는 국부용해부분과 미세균열이 관찰되었으며, 19.6w/o Sn에서는 주석부근에서의 국부용해가 일어났다. 그러나 43.5w/o Sn에서는 표면에서 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 89.8w/o Sn에서는 국부적으로 용해된 부분이 관찰되었으나, 철용해는 보이지 않았다. 97.9w/o Sn의 경우 이미 존재하고 있던 기

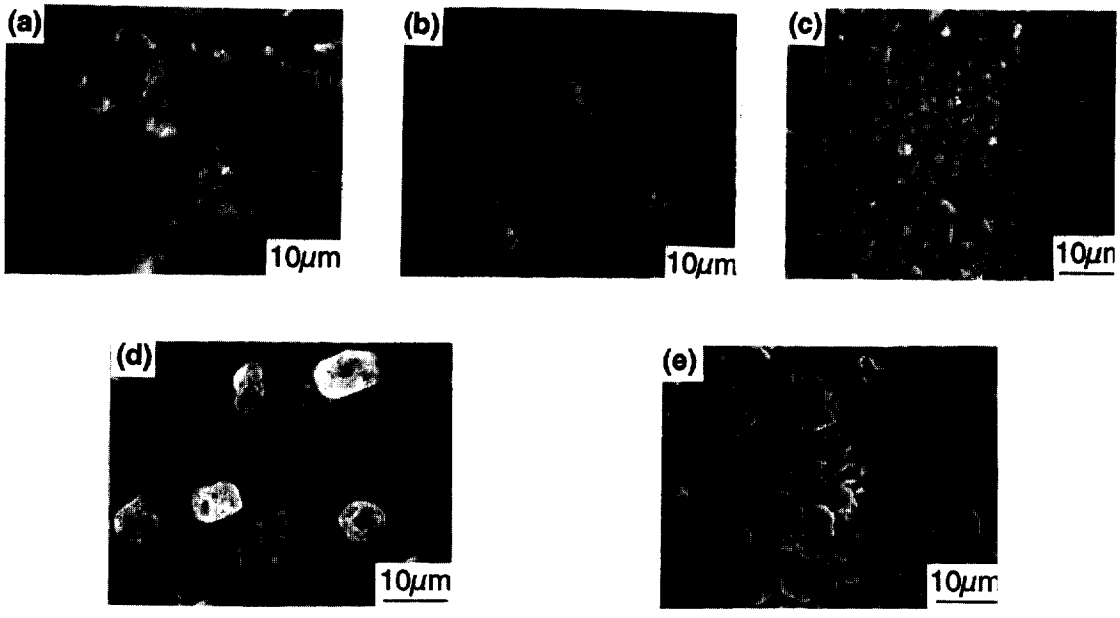

Fig. 11. Surface mophologies of various Zn-Sn alloy coatings after galvanostatic electrodissolution at 0.5mA/cm^2 for 10min : (a) 0.8w/o Sn ; (b) 19.6w/o Sn ; (c) 43.5w/o Sn ; (d) 89.8w/o Sn ; (e) 97.9w/o Sn.

공에서 철용출이 관찰되었다. 이상의 정전류 전해 시험결과 아연과 주석의 표면 분포가 용해거동에 영향을 주는 것으로 보인다. 전위변화 관찰에서는 비슷한 거동을 보이는 조성에서 표면을 관찰한 결과 다른 형태를 나타낼 것으로 보아 이를 알 수 있다. 결국 표면관찰결과에서 알 수 있는 것은 표면에서 아연과 주석이 비슷한 조성을 나타낼 경우에 국부 용해부분이 관찰되지 않고 양호한 표면형상을 보이고 있다는 것이다.

이상의 전해 실험결과에서 아연-주석합금코팅은 43.5~89.8w/o Sn 범위에서 좋은 내식성을 나타낼 것을 보이며 최적조건은 69.8w/o Sn으로 판단된다.

4. 고 찰

4.1 코팅층의 미세구조

부식현상에 있어서는 금속과 수용액 사이의 계면에서 일어나고 있는 전기화학적 반응이 지배적이다. 내식성을 목적으로한 코팅층의 유효성은 코팅층 표면에서의 합금조성 및 분포, 그리고 코팅층의 미세구조에 크게 영향을 받게 된다. 따라서 코팅층의 미세구조에 대한 이해는 전기화학적 거동을 이해하는데 기초 자료가 될 것이다.

SEM과 EPMA 분석결과(Fig. 1)는 주석과 아연은 거의 고용도가 없었으며, 각 원소의 섬들의 혼합으로 구성되었다. 전해 후의 AES 분석은 표면에서보다 기지와의 계면부에 주석이 더 많이 분포하고 있음을 보여주었다. 이 결과들로 부터 증착중 주석은 기지의 Fe과 화합물을 이루어 계면부에 더 많이 존재하게 되었을 것이라 판단된다. 이 가능성을 알아보기 위하여 10mA/cm^{2}에서 1시간 동안 전해 후 여러 조성에 대해 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보면 69.8, 89.8, 그리고 97.9 w/o Sn 조성의 경우 35.24°와 43.74°에서 $FeSn_2$의 피크가 관찰되었다. 이때 43.74° 위치의 피크는 주석과 겹치는 피크이다. 그러나 43.5w/o Sn 조성에

서는 35.24°에서 피크가 나타나지 않았다. 이상의 결과에서 $FeSn_2$ 중간상은 주석함량이 많은 경우에 생성될 수 있음을 알 수 있다. 신정철 등은 주석 진공도금에서 기판온도가 200℃인 경우는 표면형상이 둥근 섬모양의 기공이 많은 코팅층을 얻었다고 보고하였는데[13], 아연-주석합금코팅에서 얻어지는 비교적 치밀한 코팅층은 아연과 주석의 상분리로 인하여 얻어지는 것으로 생각된다. 그러나 97.9w/o Sn 조성에서 관찰되는 많은 기공은 아연과 주석의 상분리가 일어나지 않은데 기인한다.

4.2 용해거동

부식반응은 E-pH 도에서 어떤 반응이 일어날 수 있는가를 예측할 수 있으나, 그 반응이 얼마나 빨리 일어날 수 있는가는 동역학(Kinetic)의 영역으로 E-pH 도만으로는 부식문제에 대한 부분적 해답만을 얻을 수 있다. 또한 전기화학 분야에서는 여러가지 비가역 반응들이 열역학적으로 가능하더라도 진행하지 않는 반응들이 많이 있기 때문에 열역학적으로 가능한 것만으로는 어떤 반응이 진행될 수 있다는 충분조건은 되지 못한다. 부식반응의 동역학은 금속과 그 환경들의 확산 및 표면에서의 복잡한 공정(Complex Process) 등으로 인하여 측정의 어려움이 많다. 따라서 본 실험에서는 부식반응의 동역학적 관찰이 한정적이나마 동전위분극, 정전위 전해, 그리고 정전류 전해 실험결과를 바탕으로 코팅층에서 일어나고 있는 부식반응에 대한 고찰을 해보고자 한다.

아연-주석 합금코팅강판을 3.5% NaCl 용액에 15분간 침지시켰을 때 관찰되는 OCP는 0.8, 19.6 그리고 43.5w/o Sn에서 각각 -1060, -1060, 그리고 -1080mV이었다. 이 부식전위는 순수 아연의 부식전위 -1022mV와 비슷하다. 그리고 다음과 같은 반응의 평형전위와 비슷한 전위에 있다.

$$Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e^-$$
$$E = -0.439 - 0.059pH$$
$$= -1033mV_{sce}(pH = 6.0)$$

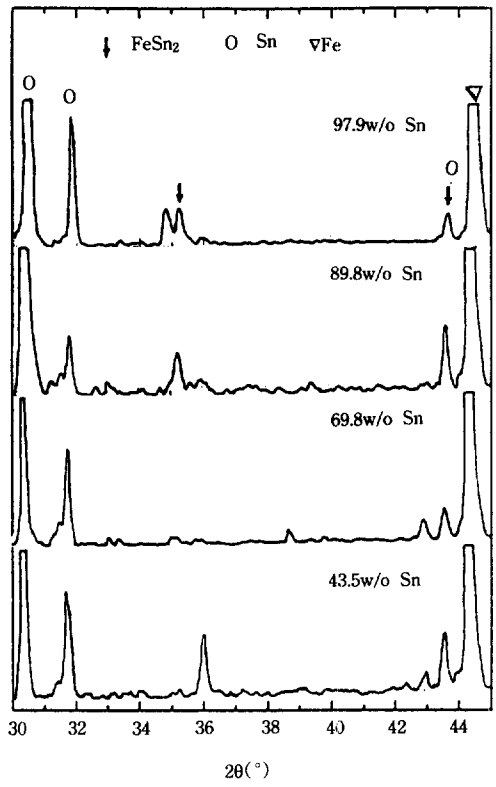

Fig. 12. X-ray diffraction analyses of several Zn-Sn alloy coatings after galvanostatic electrodissolution for 1hr at 10mA/cm^2.

또한 아연 용해 반응은 Cl^- 이온이 존재함으로써 가용성의 염화물을 형성하여 아연의 용해는 더욱 가속화된다[14].

$$Zn + Cl^- \rightarrow ZnCl_{ads}^-$$
$$ZnCl_{ads}^- \rightarrow ZnCl_{ads} + e^-$$
$$ZnCl_{ads} + Cl^- \rightarrow ZnCl_2 + e^-$$
$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^- \text{ or } ZnCl_2 + 2H_2O \rightarrow$$
$$Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^-$$

이 아연용해에 대한 음극반응은 아연보다 전기화학적 활성도에서 Noble한 금속인 주석 표면에서의 용존산소의 환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)이고, 이 환원반응은 시편표면에서의 알칼리화를 유도한다. 이러한 알칼리성 분위기에서 용출아연은

하이드록실 이온과 다음과 같이 반응하여 수산화물층의 형성과 용해가 연속적으로 진행될 것이다.

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ for formation of the passive layer

$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$ for dissolution of the passive layer

이 현상은 OCP 보다 약 950mV 낮은 전위인 -2000 mV에서 전위주사를 시작한 동전위분극동안 관찰되었다. 양극반응에서 두개의 피크가 관찰되었는데 (Fig. 4), 첫번째 피크는 아연 수산화물의 형성에 기인하며, 두번째 피크는 주석 산화물 형성에 기인하는 것으로 판단된다. 이 경우 음극부분에서의 분극동안 합금코팅층 표면에서는 알칼리화가 일어난다. 따라서 양극부분에서의 분극동안 용해된 아연은 수산화 이온과 반응하여 $Zn(OH)_2$의 부동태 피막을 형성하게 된다. 그러나 합금코팅층 표면에서 알칼리화가 일어나지 않는다면 이 첫번째 피크는 관찰되지 않을 것이다. 이것은 Fig. 3에서 증명되었다. 이 경우 나타나는 부동태 구간은 Fig. 4에서의 두번째 부동태 구간에 해당한다.

아연-주석 합금코팅층의 분극시험시 -2000mV에서 전위주사를 시작하였을 때 부식전위는 음의 방향으로 이동하는 경향이 있다. Fig. 3과 4를 비교하면 부식전위 이동은 약 200~250mV 정도이다. 공정조성이하의 아연-주석 합금코팅강판에서 부식전위는 순수 아연부식전위(-1022mV) 보다 더 낮은 -1270mV 부근에서 관찰되었다. 열역학적 인자만을 고려하였을 때, 아연-주석합금코팅층의 부식전위는 순수 아연의 부식전위보다 더 낮을 수 없다. EMF (Electromotive Series)에서 주석은 아연보다 더 귀하기 때문에 아연에 주석을 첨가하면 합금의 부식전위는 증가될 것이다. 그러나 비활성금속과 활성금속의 합금에서 부식전위는 보통 활성금속의 전위에서 관찰된다. 이 인자를 고려할지라도 합금의 부식전위는 순수 아연 부식전위에 가까워야하지만 낮아서는 안된다. 좋은 예가 Fig. 3에서 관찰된다. 3가지의 아연-주석 합금코팅강판의 OCP는 순수 아연 부식전위 근처에 있다. 전극반응에서 동력학적 인자를 고려한다면 부식전위가 낮아지는 이유를 설명할 수 있다. 아연과 주석은 서로 고용도가 거의 없어 각각 따로 존재하기 때문에 용존산소의 환원반응은 음극분극동안 주석결정표면에서 우선적으로 일어나고, 이 때문에 코팅층 표면에서는 국부적인 알칼리화가 유도되고, 이것은 아연을 더 활성화 시킨다. 따라서 부식전위는 더 낮아지게 되는 것이다.

Fig. 4에서 관찰되는 첫번째 피크가 주석 산화물 형성에 기인하는 것인지 아연 산화물 형성에 기인하는 것인지를 분명히 하기 위해, pH 변화(pH 6, 10.6, 11.5, 12.9)에 따른 순수 주석에 대한 동전위 분극 시험을 하였고, 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 이때 pH 조절은 NaOH로 하였다. 부식전위는 pH 6, 10.6, 11.5, 12.9에서 각각 -502mV, -1042 mV, -1125.1mV, 그리고 -1218.5mV에서 관찰되었다. pH 6에서는 하나의 부동태 지역만 나타났으나,

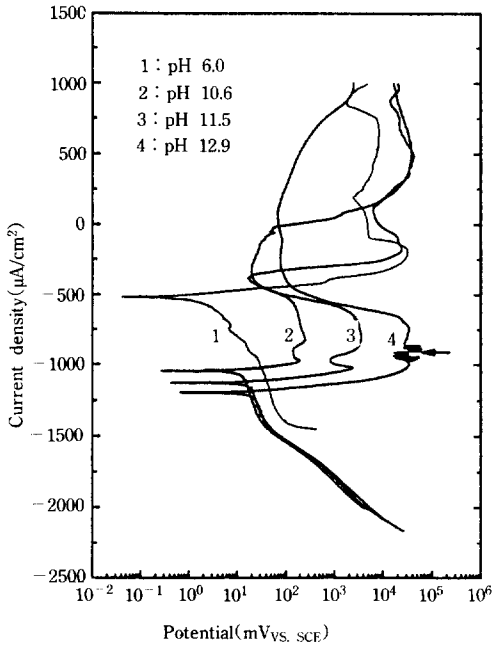

Fig. 13. Effect of pH on the potentiodynamic polarization behavior of pure bulk tin in 3.5% NaCl solution.

pH 10 이상에서는 두개의 부동태 지역이 나타났다. 1차 부동태 지역(그림에서 화살표 표시)은 매우 불안정한 부동태 특성을 나타내었으며, 2차 부동태 지역은 비교적 안정된 부동태 특성을 나타내었다. 이것은 Ansell 등이 0.05M NaOH 용액에서 두개의 부동태화 피크가 관찰되었다고 보고한 것[14]과 일치한다. 그들은 첫번째 부동태 지역은 SnO 또는 $Sn(OH)_2$으로 이루어져 있고, 두번째 부동태 지역은 Sn^{2+}과 Sn^{4+} 상태의 산화물이나 수산화물로 이루어져 있다고 보고하였다. 따라서 첫번째 부동태화 피크는 아연의 수산화물 형성에 의한 것이나 국부적으로 알칼리화가 진행됨에 따라 아연 수산화물의 용해로 인하여 불안정하게 된다. 이때 아연의 용해가 주로 일어나지만 코팅층 표면의 알칼리화로 인하여 주석 수산화물이 형성되기 시작한다. 두번째 부동태화 피크는 주석의 수산화물 혹은 산화물 형성이 표면반응을 지배하는 부동태화에 기인하는 것으로 판단된다.

첫번째 부동태화 피크는 단지 음극반응의 동력학적 효과가 우세할 때 관찰될 수 있는 전이현상이다. 음극반응에 의해 유도되는 국부적 알칼리화는 주석 부동태화에도 영향을 주기 때문에 아연-주석 합금코팅강판의 부식과정에서 중요하다. Fig. 10에서의 전위상승과 Fig. 11에서의 표면 형상 관찰에서부터 주석 부동태화 정도는 용해현상과 밀접한 관계가 있다. 용이한 주석 부동태화 경향을 가지는 아연-주석 합금코팅강판은 부동태화가 잘 일어나지 않는 것 보다 좋은 내식성을 나타낼 것이다. 이상의 연구결과 아연-주석 합금코팅강판의 최적조건은 43.5~89.8w/o Sn 범위이다.

5. 결 론

1. 증착중 주석은 기지와의 계면부에 많아지는 경향을 나타내고, 주석함량이 많은 경우 $FeSn_2$상이 형성된다.

2. 3.5% 염수용액내에서 행한 아연-주석합금코팅강판의 분극거동에서 주석의 산화에 의한 부동태화는 항상 관찰되지만, 아연 수산화물 형성에 의한 부동태화는 주석결정 표면에서의 용존산소 환원반응에 의한 국부적인 알칼리화가 일어나는 경우에만 낮은 전위영역에서 발생한다.

3. 아연-주석 합금코팅강판에서 합금원소의 용해순서는 아연, 주석, 철 순이다.

4. 진공증착법에 의한 아연-주석 합금코팅강판에서 주석함량의 최적범위는 43.5~89.8w/o Sn 범위이다. 이중 69.8w/o Sn의 경우가 가장 좋은 내식성을 나타낼 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. "Corrosion : Coatings and Steels", SP-649, SAE, International Congress and Exposition, Detroit, MI (1986).
2. J. H. Selverian, M. R. Notris, and A. R. Marder, J. Mater. Eng., Vol. 9, No. 2, p. 33.
3. F. E. Goodwin and S. F. Radtke, "GALFAN Galvanizing Alloy & Technology", International Lead Zinc Research Organization, Inc., New York, NY (1983).
4. K. Hosomi, M. Saito, T. Kittaka and Y. Hirose, Tetsu To Hagane, Vol. 77(1991) 987.
5. F. A. Lowenheim, Electroplating, McGraw-Hill, New York (1978).
6. M. Maeda, T. Ito, T. Aiko, K. Hashimoto, H. Furukawa, and K. Yanagi, in Ref. 1. p. 171.
7. M. Maeda, S. Umeda, N. Tsukiji and K. Narikawa, in Ref. 1, p. 179.
8. R. F. Smart, R. M. Angles and D. A. Robins, J. Ints. Metals, Vol. 89, (1961) 349.
9. R. T. Gore, "Behavior of Tin Alloys in Atmospheric Exposures", Corrosion, Vol. 15 (1959) p. 113.
10. M. E. Warwick and P. E. Davis, Plating and Surface Finishing, (1987) 77.
11. V. E. Carter(Ed.), "Corrosion testing for metal

finishing", Butterworth sciencetific, London, 1982.

12. J. Banas, K. G. Schutze, and E. Heitz, J. Electrochem. Soc., Vol. 133 (1986) 253.
13. 신정철 외 13명, 상공부 공업기술개발사업 중간보고서, 산업과기연, 1990.
14. R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey and P. M. A. Sherwood, J. of Electrochem. Soc., Vol. 124 (1977) p. 1360.