

## Zn-Fe합금도금에 미치는 염화물이온 농도의 영향

김 영 근 · 조 용 균  
포항종합제철(주) 기술연구소 광양연구팀

### Effect of Chloride Ion Concentration on Zn-Fe Alloy Electroplating from Chloride Bath

Y. G. Kim and Y. K. Cho

POSCO, Technical Research Lab.

As far as Zn-Fe alloy electroplated steel sheets are concerned, customers' demand for good formability, weldability and corrosion resistance has strongly being increased. These properties are mostly affected by the Fe content in Zn-Fe coated layer, which is determined by the supporting electrolyte concentration and the current density. Because it was, in general, difficult to increase current density in CAROSEL type of EGL, the way of increasing the supporting electrolyte concentration in electrolyte was developed.

This study described how to keep the Fe content in coated layer constant and uniform through all over the current density. The following results were obtained:

(1) The Fe content in Zn-Fe coated layer is decreased with decreasing the current density. But it is increased with decreasing the current density, when the chloride ion concentration in electrolyte is above 305g/l.

(2) Since the solubility of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in electrolyte is sufficiently large, there is no problem to keep chloride ion concentration in electrolyte high, which make it possible to control the Fe deposition independent of current density.

(3) When replacing KCl by  $\text{NH}_4\text{Cl}$  electrolyte, it is expected that the electrolyte temperature can be controlled lower and the addition of grain refiner be reduced.

### 1. 서 론

표면처리된 강관중 아연도금강관은 그 방청성 때문에 자동차용 소재로 널리 사용되고 있다. 최근 에너지절약 측면에서 차체의 경량화와 더불어 크게 부각되고 있는 것은 도막밀착성 및 도장후내식성 등이 우수한 도금강관을 자동차용 강관으로 적용하고자 하는 것이다. 이러한 요구

를 충족시키기 위한 표면처리강관의 하나가 Zn-Fe합금전기도금강관으로 현재 승용차의 내·외 판용에 널리 사용되고 있다. 자동차용강관으로 사용되고 있는 Zn-Fe 합금도금강관의 중요한 요구 품질인 내식성, 용접성, 도장성 및 가공성 등은 도금층 Fe함량에 따라 크게 변하며 일반적으로 이들 요구 품질을 고루 만족시키기 위한 최적의 도금층 Fe함량은 15~20wt.%로 알려져

있다.<sup>1)</sup>

자동차 외관용으로 사용되는 Zn-Fe합금전기 도금장판은 兩面의 도금부착량이 서로 달라 내면의 부착량이 외면의 2배가 된다. 이와같이 하나의 도금조에서 부착량을 서로 달리하여 도금하게 되면 부착량 차이만큼 전류투입량에서 차이가 발생하게 되고 이것은 도금층의 Fe함량에 직접적으로 영향을 미치는 전류밀도의 편차를 유발시킨다. 따라서 넓은 전류밀도 영역에서도 도금층 Fe함량을 일정하게 유지할 수 있는 도금 조건이나 용액조건이 필요하다.<sup>2,3,4)</sup>

본 연구에서는 염산욕에 염화물이온의 확보를 위해 첨가되는 염화칼륨과 염화암모늄을 대상으로 각종 도금조건 및 용액조건 변화에 대하여 이들이 도금층의 Fe함량에 미치는 영향을 검토하므로써 넓은 전류밀도 영역에서도 도금층의 Fe함량을 15~20wt.%로 균일하게 확보할 수 있는 조건을 도출하였으며 또한 도금층 Fe함량이 표면마찰계수 및 내식성에 미치는 영향에 대하여도 검토하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용된 음극용 소재는 두께가 0.7mm 이고, 크기는 100mm×200mm인 저탄소 냉연강판이었고, 전처리 과정인 탈지와 산세를 거친후 Table 1과 같은 조건으로 Zn-Fe 합금전기도금을 하였다. Fig.1은 본 실험에서 사용한 전기도금장치의 개략도이다. 도금장치의 용액 보관조는 70ℓ 용량이며 내산펌프에 의하여 도금액을 전극사이로 최대 2m/sec 속도까지 순환시키면

서 도금실험을 실시하였다. 모든 밸브의 작동은 PC에 의해 자동으로 제어되며 도금시간은 정류기의 타이머에 의해, 유속은 유속조절기에 의해 제어되도록 하였다. 도금조에서 극간거리는 15mm이며 도금면적은 200cm<sup>2</sup> 이다.

도금액의 전기전도도는 전도도측정기(Orion, model 180)를 이용하여 측정하였고, 도금부착량은 도금 전후의 무게차를 이용하여 측정하였다. 또한 도금층의 합금조성은 시편을 직경 78mm 크기로 펀칭하여 비도금면을 수지로 도포한 후 부식억제제가 소량 함유된 염산용액(35%염산 : 순수=1:1)에 도금층을 용해하여, 원자흡광 광도계로 정량분석하였다.

도금층의 표면조직은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였고 표면의 광택도와 백색도측정은

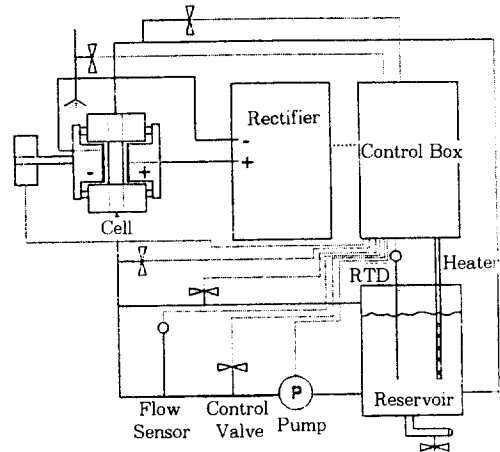


Fig. 1. Schematic diagram of electroplating apparatus.

Table 1. Experimental conditions for Zn-Fe alloy electroplating

Bath Composition				Plating Conditions	
Conc. (g/l)	ZnCl <sub>2</sub>		230	Current Density(A/dm <sup>2</sup> )	20~120
	FeCl <sub>2</sub>		80	Temperature(°C)	50~70
	Cl <sup>-</sup>	KCl	240~280	Flow Rate(m/sec)	1.5
		NH <sub>4</sub> Cl	240~330	Coating Weight(g/m <sup>2</sup> )	40
Brightner(ml/l)			0.5~3.0	pH	2

Gloss Meter(SUGA제, UGV-5DP) 및 Multi Spectro Color Meter(SUGA제, MSC-IS-2B)를 각각 이용하였다. 도금층 표면의 마찰계수는 Fig. 2와 같은 드로오비이드 마찰시험기(자체제작)를 이용하여 Table 2의 조건으로 측정하였으며 편차를 고려하여 3회 반복실험후 평균값을 구하였다.

· 도장후내식성은 도금강관을 자동차사의 실제 작업조건으로 인산염처리와 전착도장을 한 후, 소지까지 cross cut("X"형)하여 염수분무시험으로 800시간 경과후에 도막 cross cut부의 blister 폭을 측정하여 평가하였다.

Table 2. Experimental conditions for draw bead simulation

Forming conditions	Male bead interleaf distance : 5.74~9.34mm
	Drawing speed : 200mm/min.
	Lubricant : Drawing oil
Specimen	Size : 45W×200L(mm)
	Drawing length : 60mm
Tool	Bead and roller radius : 4.76mm
	Material : Tool steel(SKD 11)

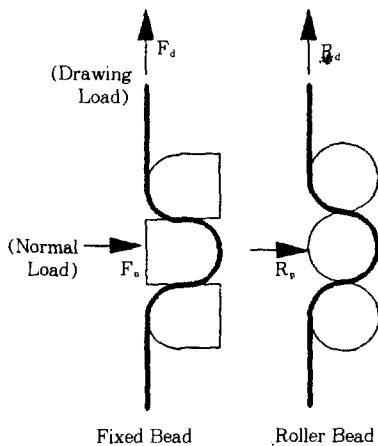


Fig. 2. Fixed and roller bead configuration of draw bead simulator.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 도금용액의 전기전도도

Fig. 3은 도금용액의 전도도를 알아 보기 위하여 금속이온농도, Cl-농도(240g/ℓ) 및 pH(2.0)를 일정하게 하고 교반을 균일하게 유지하면서 온도변화에 따른 용액 종류별 전기전도도 측정결과를 나타낸 것이다. 전기전도도는 용액온도가 증가하면 이온들의 확산속도가 빨라져 급격하게 증가함을 알 수 있다. 특히 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 활동도가 K<sup>+</sup>에 비하여 약간 크기 때문에 동일 온도와 같은 양의 Cl-농도에서도 염화칼륨보다 염화암모늄을 사용하였을 경우 전기전도도가 30mS/cm 정도 높게 나타났다.

#### 3.2. 도금층의 합금조성에 미치는 도금 및 용액조건의 영향

Fig. 4는 Zn-Fe합금도금시 염화칼륨(a)과 염화암모늄(b)을 각각 사용하였을 경우 용액중의

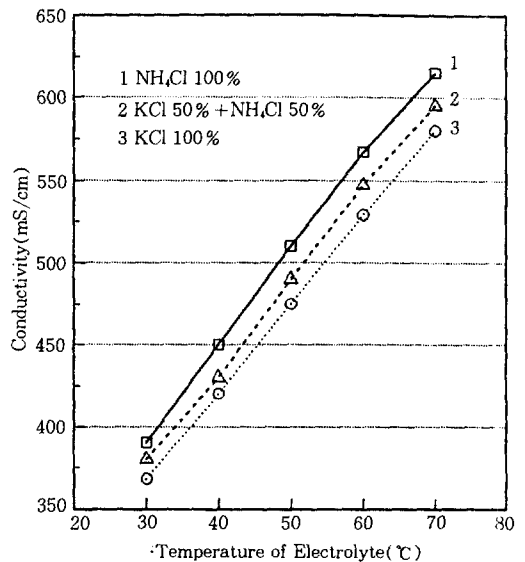
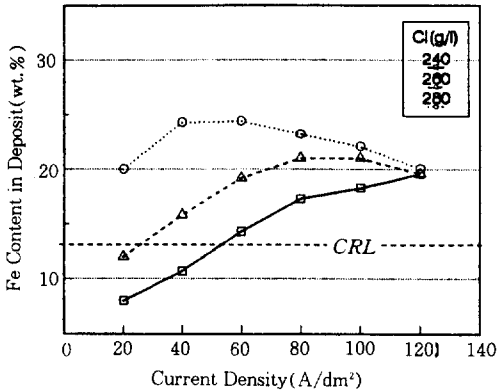
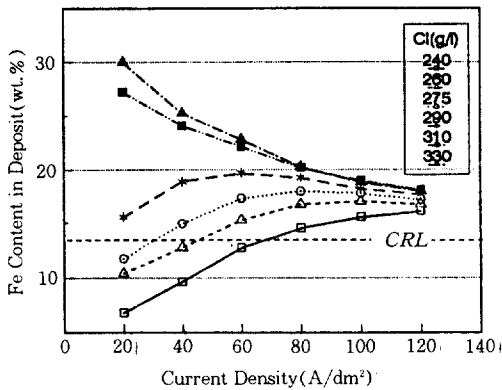


Fig. 3. Effect of bath temperature on electroconductivity in Zn-Fe alloy electrolyte.



(a) KCl



(b) NH<sub>4</sub>Cl

Fig. 4. Effect of Cl<sup>-</sup> ion concentration on Fe content in Zn-Fe alloy electrodeposit.

Cl<sup>-</sup>이온 농도 및 전류밀도가 도금층의 Fe함량에 미치는 영향에 대하여 나타낸 것이다. 그림 중의 (a)는 온도 60℃, 광택제 2.0ml/l, pH 2.0으로 일정하게 하고 Cl<sup>-</sup>이온 농도만 240~280g/l로 변화시키면서 도금층의 Fe함량에 대하여 조사한 것이고, (b)는 온도 55℃, 광택제 1.0ml/l, pH 2.0으로 일정하게 하고 Cl<sup>-</sup>이온 농도만 240~330g/l로 변화시켰다.

염화칼륨 및 염화암모늄 모두 용액중의 Cl<sup>-</sup>이온 농도가 낮은 경우, 저전류밀도 영역에서는 이상형 공석을 나타내지만 전류밀도 증가와 함

께 정상형 공석으로 전이하는 현상을 나타낸다. 이와같이 아연의 석출전위가 철보다 작음에도 불구하고 저전류밀도에서 아연의 석출비가 큰 것은 황산욕을 이용한 Zn-Fe 도금의 경우 음극계면에서의 수소이온 환원에 의한 pH 증가로 계면에 형성된 Zn(OH)<sub>2</sub> 피막에 의해 Fe의 전석이 방해받음 받고 Zn의 석출은 도움을 받는 역할을 하므로 저전류밀도에서 도금시에는 아연의 석출비가 증가하게 되는 것이라고 알려져 있다.<sup>5,6,7)</sup>

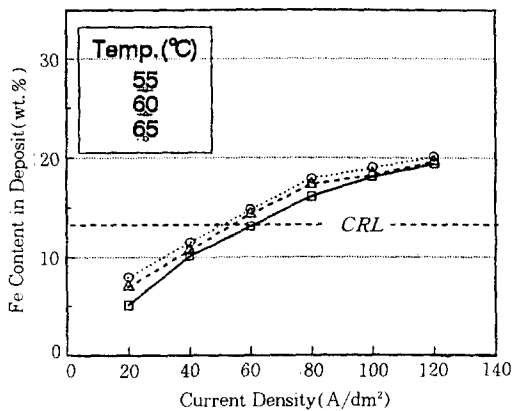
그러나 I.Ohno<sup>8)</sup> 등에 의하면 염산욕은 황산욕과는 달리 고농도의 Cl<sup>-</sup> 이온이 함유되어 있는 용액에서는 Cl<sup>-</sup> 이온이 수소발생을 억제하는 역할을 하므로 철족금속의 석출을 촉진시킨다고 보고한바 있다. 이것은 Cl<sup>-</sup> 이온이 석출의 중간매체인 (철족금속)Cl<sub>ad</sub>를 형성하고 이것이 수소의 발생 site에 흡착하기 때문에 철족금속은 촉진되고 수소발생은 억제된다는 것이다. 그러나 Cl<sup>-</sup> 이온 농도가 상당히 낮은 경우에는 수소발생속도가 철족금속의 석출속도보다 수배 크다는 것이다.

따라서 Fig. 4에서 볼수 있는 바와같이 Cl<sup>-</sup> 이온 농도가 낮은 저전류밀도 영역에서 나타나는 이상형공석은 Cl<sup>-</sup> 이온 농도가 낮기 때문에 수소발생속도가 커서 음극부근의 pH상승으로 계면에 중간 매체인 수산화아연 피막을 형성하여 Fe 석출이 둔화된 것으로 생각된다. 그러나 Cl<sup>-</sup> 이온 농도가 280g/l 이상 증가하면 석출의 중간매체는 수산화아연 피막이 아니고 FeCl<sub>ad</sub>와 같은 물질로 바뀌고 이것이 수소발생을 억제하기 때문에 음극계면에서 pH의 상승은 기대할 수 없고 따라서 Fe의 석출이 촉진되는 것이라고 생각 된다. 전류밀도가 더욱 증가하면 석출거동은 확산지배로 되기 때문에 용액의 이온농도비와 피막중의 석출비가 같아지는 조성참조선(CRL, Composition Reference Line)에 접근하게 되는 것이다.

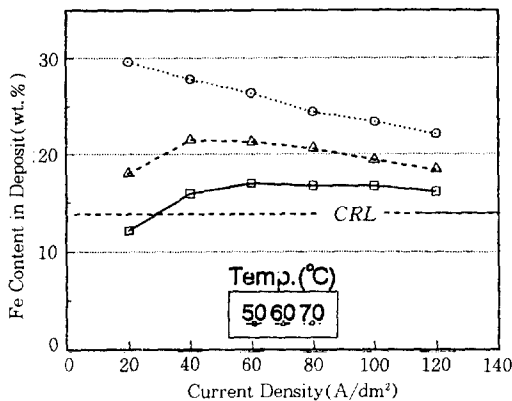
따라서 넓은 전류밀도 범위에서 도금층 Fe함

량을 15~20wt.%로 일정하게 유지하여 편차 도금재(양면의 부착량이 다른 경우)의 양면 전류 밀도 차이에 의한 Fe석출편차를 줄이기 위해서는 용액중의  $Cl^-$  이온 농도를 290g/l로 유지해 주어야 한다. 그러기 위하여는 염화칼륨을 사용하는 것 보다 용해도가 높은 염화암모늄을 사용 하므로서 높은  $Cl^-$  농도를 확보할 수 있다.<sup>4)</sup>

Fig. 5는 도금욕의 종류별로 용액의 온도에 따른 전류밀도와 도금층 Fe함량과의 관계를 나타 낸 것이다. (a)는 염화칼륨을 사용하여  $Cl^-$  이온 농도 240g/l로 하였으며, (b)는 염화암모늄을



(a) KCl

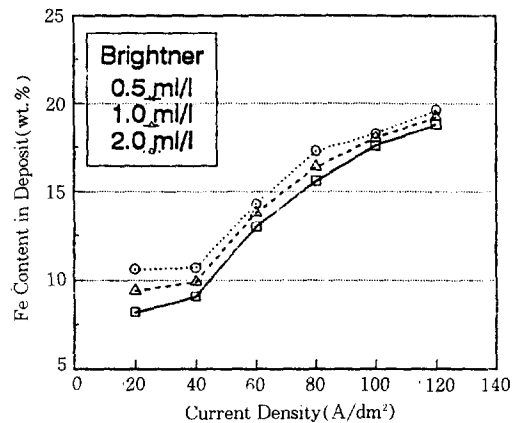


(b) NH<sub>4</sub>Cl

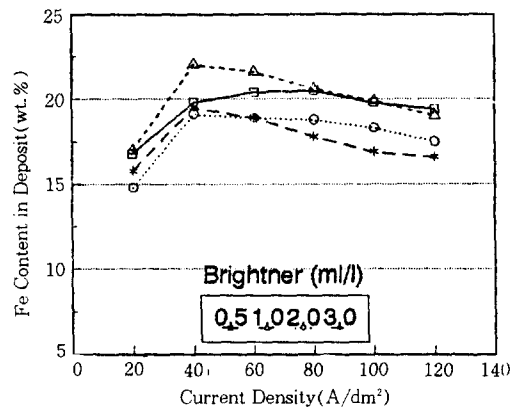
Fig. 5. Effect of bath temperature on Fe content in Zn-Fe alloy electrodeposit.

사용하여  $Cl^-$  이온농도 290g/l로 한 것이다. 도금용액의 온도가 상승하면 Fig. 4의  $Cl^-$  농도 증가효과와 똑같이 이상형 공식에서 정상형 공식으로 Fe석출 거동이 전이된다는 것을 알 수 있다. 이것도 용액의 온도가 상승함에 따라 욱의 과전압이 감소하여 아연의 분극이 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6의 (a)는 염화칼륨을 사용하여  $Cl^-$  240g/l, 온도 60°C로 하고, (b)는 염화암모늄을 사



(a) KCl



(b) NH<sub>4</sub>Cl

Fig. 6. Effect of brightner concentration on Fe content in Zn-Fe alloy electrodeposit.

용하여  $\text{Cl}^-$  290g/l, 온도 55°C로 하여 pH 2.0 및 유속 1.5m/sec는 동일하게 한 다음  $40\text{g/m}^2$  을 도금하면서 전류밀도 변화에 따라 광택제 농도가 도금층의 Fe함량에 미치는 영향을 조사한 것이다. 결정립 미세화제 혹은 광택제로 첨가되는 유기물들은 도금시 음극의 결정핵에 흡착하여 핵의 성장을 억제하기 때문에 결정립을 미세화한다고 일반적으로 알려져 있으며<sup>9)</sup> 합금도금시 그 첨가량이 석출비에 미치는 영향에 대하여는 Zn, Fe 각각의 분극곡선을 측정하므로써 가능하다.

염화칼륨을 사용한 경우에는  $\text{Cl}^-$  이온 농도가 낮기 때문에 광택제의 첨가량에 관계없이 전류밀도의 증가에 따라 도금층의 Fe 함량이 증가하는 것은 확산지배로 석출이 진행되기 때문이고, 동일 전류밀도에서 광택제의 첨가량이 많아지면 Fe 석출비가 증가하는 것은 Zn의 분극이 증가하고 Fe의 분극은 감소하기 때문이라고 생각된다. 그러나 염화암모늄을 사용한 도금욕에서는

$\text{Cl}^-$  이온 농도가 높아 수소발생이 거의 없기 때문에 음극의 과전압이 크게 감소되어 유기첨가제의 첨가량이 석출물중의 Fe 함량에 일정한 경향을 주지 못한다. 즉 염화암모늄욕에서는 유기첨가제가 Zn, Fe 두 금속의 음극분극에 커다란 영향을 미치지 못한다는 것을 알 수 있다. 그러나 염화암모늄을 사용하면 광택제의 첨가량이  $0.5\text{ml/l}$  이하인 경우에는 저전류밀도에서 도금표면의 광택도가 너무 낮아 어둡기 때문에  $1.0\text{ml/l}$  이상 첨가하는 것이 바람직하며 도금층의 백색도에는 큰 차이가 없었다.

Photo.1은 염화칼륨(a)과 염화암모늄(b)을 각각 사용하여 Zn-Fe합금도금하였을 경우 전류밀도에 따른 도금층 조직을 SEM으로 관찰한 것이다. 염화칼륨의 경우에는 수소의 발생속도가 크기 때문에 욕의 과전압이 커져 결정립이 미세하나  $20\text{A/dm}^2$  에서는 전류밀도가 낮기 때문에 피막중의 Fe함량이 낮고 또한 핵의 생성보다 성장속도가 빨라 비교적 조대하다. 그러나 염화암모

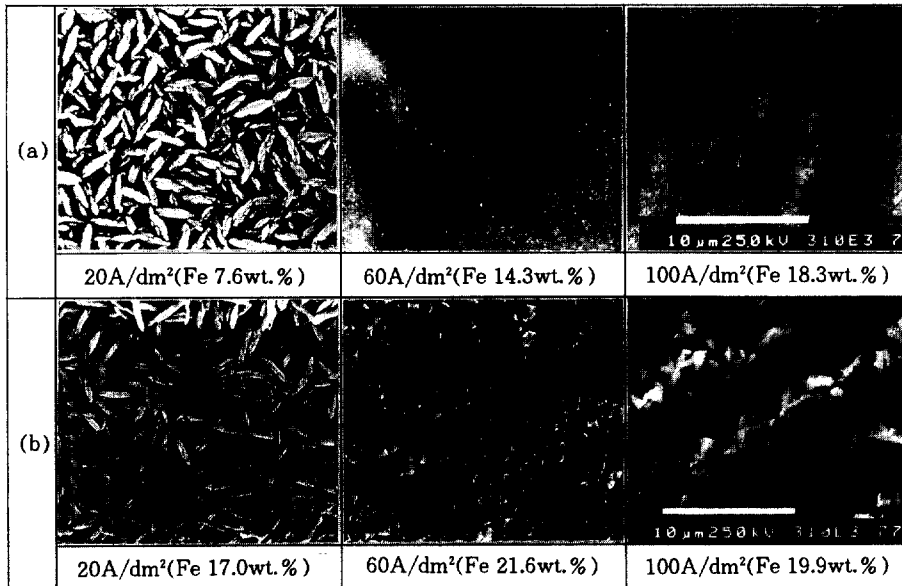


Photo. 1. SEM micrographs of Zn-Fe alloy electroplated steel sheets from potassium(a) and ammonium(b) chloride bath with variations of current density.

늄을 사용한 경우에는 피막층 Fe함량이 높음에도 불구하고 전류밀도에 관계없이 전체적으로 결정립이 조대하게 나타나는데 이는 용액의 과전압이 작기 때문에 결정핵의 생성이 억제되어 나타나는 현상으로 생각된다.<sup>10)</sup>

### 3.3 표면마찰계수 및 도장후내식성에 미치는 도금층 Fe함량의 영향

Fig. 7은 Zn-Fe의 도금층 Fe함량에 따른 표면마찰계수 측정결과를 나타낸 것이다. 도금강판을 성형할 때 다이와 도금층 사이에 마찰이 크면 소지강판에 crack을 유발시킬 수 있기 때문에 가능하면 마찰계수가 적을 것이 요구된다. 그럼으로 부터 알 수 있는 바와같이 도금층의 Fe함량이 12wt.% 이하에서는 마찰계수가 크고 그 이상의 Fe함량에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 Fe 함량이 낮으면 도금층중에 연질인  $\eta$ (이이타)상이 많아져 마찰계수 측정시 가압 및 인발에 의해 강판과 다이와의 접촉면적을 넓게하기 때문에 마찰계수가 증가하게 된다. 그러나 Fe 함량이 높으면 도금층이 경해져 다이와의 접촉을 작게하기 때문에 마찰계수는 감소한다.<sup>11,12)</sup> 또한 도금용액의 종류나 전류밀도에 관

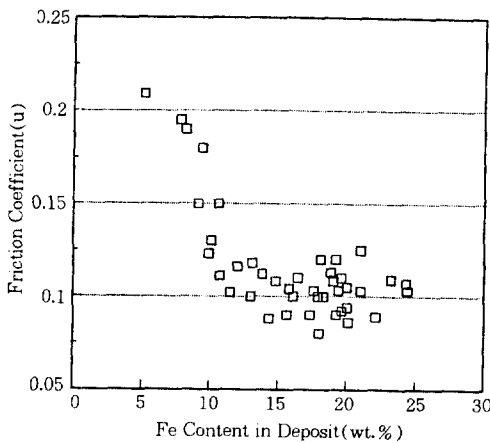


Fig. 7. Effect of Fe content on friction characteristics in Zn-Fe alloy electroplated steel sheets.

계없이 도금층 Fe함량 증가에 따라서만 마찰계수가 감소한다는 것을 알았다. 이 결과는 저전류밀도에서  $Cl^-$  농도를 높인 도금액을 사용함으로써 Fe함량을 향상시켰을 경우에도 도금강판의 가공성에는 전혀 문제가 되지 않는다는 것을 의미한다.

Fig. 8은 도금층 Fe함량에 따른 도장후내식성을 나타낸 것이다. 도금층 Fe함량이 증가함에 따라 도장후내식성이 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 도금표면의 Fe함량이 증가하면 인산염 결정이 미세하고 치밀해지므로서 우수한 인산염 처리성이 확보될 뿐만 아니라 도금층 자체의 내식성이 증가하기 때문이다. 이 결과 역시 도금용액의 종류나  $Cl^-$  농도, 전류밀도 등에 관계없이 도금층 Fe함량만 적정량이 확보되면 도장후내식성이 우수해 진다는 것을 나타낸다.<sup>13,14)</sup> 따라서 상기 Fig. 7과 8에서 알 수 있듯이 도금액에 염화암모늄을 사용하여  $Cl^-$  농도를 290g/l 의 고농도로 확보하여 Zn-Fe 편차도금재를 생산하면 양면의 부착량과 이에 따른 전류밀도 차이에 관계없이 일정한 Fe함량을 얻을 수 있고 이렇게 Fe함량만 확보되면 자동차용강판으로서의 내식

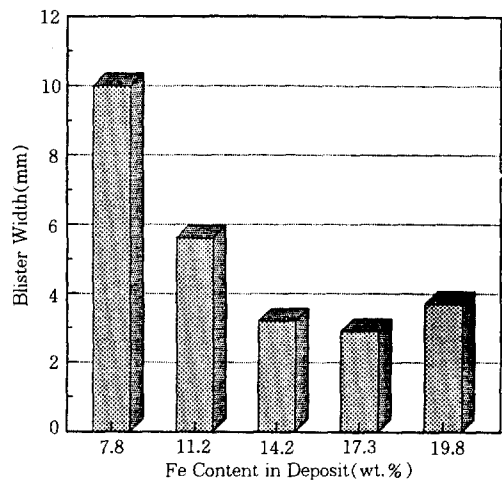


Fig. 8. Effect of Fe content in Zn-Fe alloy deposits on the blister widths by 800 hours SST.

성 및 가공성이 확보될 수 있다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

가. 염산욕에서 Zn-Fe는 전류밀도가 낮으면 아연이 우선석출하는 이상형공석을 나타내나 용액중의  $Cl^-$  농도 혹은 전류밀도를 증가시키면 Fe의 석출비가 증가하는 정상형공석으로 전이한다.

나. 염화암모늄은 염화칼륨보다 용해도가 높아 고농도의  $Cl^-$  이온 확보가 용이하며, 넓은 전류밀도 영역에서도 Fe함량을 15~20wt.%로 균일하게 확보할 수 있다.

다. 염화칼륨보다 염화암모늄을 전도보조제로 사용하면 욕의 온도를 낮추고 광택제의 첨가량을 감소시킬 수 있어 생산원가를 절감할 수 있다.

라. 도장후내식성 및 마찰특성은 전도보조제나  $Cl^-$  농도 및 전류밀도 등에 관계없이 도금층 Fe 함량에만 의존한다.

본 연구는 포항종합제철(주)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T.Fukuzuka, K.Kajiwara & K. Miki, 鐵と鋼, Vol. 66, No. 7 P. 39 (1980).

2. 沖 猛雄, "金屬電氣化學", pp 84-95, 共立出版株式會社, 日本, 1978.
3. 田島 健, "電氣化學通論", pp 31-46, 共立出版(株), 日本, 1984.
4. A.Matsuda et al., "Development of Zn-Fe Alloy Electroplating with Soluble Anode in Chloride Bath", AES Fourth Continuous Strip Plating Symposium (1984).
5. H.Fukushima et al., ISIJ International, Vol. 33, No. 9 p. 1009 (1993).
6. 金泳根, 李在夏, 本誌, Vol. 17, No. 4 p. 217 (1988).
7. H.Fukushima et al., J. Metal Fini. Soc. of Japan, Vol. 33, No. 11 p. 531 (1982).
8. 安田 光雄, 大野 泉, 春山 志郎, 日本表面技術, Vol. 41, No. 3 p. 312 (1990).
9. 沖 猛雄, "金屬電氣化學", p. 105, 共立出版株式會社, 日本, 1978.
10. W. E. Rosenberg & F. H. Holland, AESF, Plating and Surface Finishing p. 51 (1991).
11. 金永錫外 2人, 大韓機械學會誌, Vol. 14, No. 6 p. 1474 (1990).
12. H. D. Nine, "Drawbead Forces in Sheet Metal Forming", Edited by Koistinen and Wang, Plenum Press p. 179 (1978).
13. K. Hayashi, Y Ito & Y.Miyoshi, 鐵と鋼, Vol. 78, No. 1, p. 127 (1992).
14. K. Hayashi et al., 鐵と鋼, Vol. 76, No. 9, P. 94 (1990).