

Zn-Fe합금도금강판의 도장후내식성에 미치는 도금층 Fe분포의 영향

조 용 균 · 김 영 근

포항종합제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

Effect of the gradient of Fe content in Zn-Fe coated layer on corrosion resistance after electropainting

Y. K. Cho and Y. G. Kim

KwangYang Rolling Products Research Team, Technical Research Laboratories, POSCO

Kwangyang-shi, Cheonnam, 544-090, KOREA

In recent, the customer's demand for corrosion resistance of auto-bodies has strongly increased. Therefore, this study was investigated to improve the corrosion resistance after electropainting of Zn-Fe alloy electroplated steel sheets. The corrosion resistance after electropainting was increased with increasing the coating weight and iron content in Zn-Fe coated layer. Also, if it is assumed that Zn-Fe electroplated layer is divided in two parts to direction of coating thickness, the corrosion resistance after electropainting is improved when the iron content in the upper part of the coated layer is higher than the lower part of it. Especially, in case of the total coating weight of Zn-Fe electroplated layer, 30g/m^2 and the iron content of the upper part of it, 17wt.%, when the coating weight of the lower part is $6\sim 15\text{g/m}^2$ and the iron content in it $7\sim 10\text{wt.}\%$, the best corrosion resistance after electropainting is obtained.

1. 서 론

세계적으로 자동차의 차체수명 및 안전성 향상을 위한 규제가 강화됨에 따라 자동차사는 고내식성의 표면처리강판을 필요로 하게 되었다. 종래에는 차체 강판으로서 후도금재의 용융아연도금강판이 사용되었으나 가공시 도금층 박리, 용접성, 도장성 등의 열화와 증가하는 도장후내식성에 대한 요구로 박도금의 Zn-Fe 합금전기 도금강판이나 합금화 용융아연도금강판이 자동차용 내, 외판재로 널리 사용되고 있다. 또한 최근 미국 NHTSA(National Highway Traffic Stan-

dard Association)에서 자동차 차체의 방청규제를 표면부식 10년, 구멍부식 5년으로 더욱 강화함에 따라 기존의 표면처리 강판보다 우수한 내식성과 도장성을 가지는 이층도금강판 및 유기 피복강판 등이 개발 되었으며, 이들 강판의 도장후내식성은 하층도금층인 Zn-Fe나 Zn-Ni등의 내식성에 의해 크게 좌우되므로 이들에 대한 내식성 향상이 필요하게 되었다.^{1,2,3)}

자동차용 강판으로 직접 사용되거나 이층도금강판의 하층도금강판으로 사용되는 Zn-Fe 합금도금강판은 도장후내식성, 용접성, 도장성 및 가공성이 도금층의 Fe함량에 따라 크게 변하며 일

반적으로 이러한 요구품질을 고루 만족시키기 위한 최적의 도금층 Fe함량은 15~20wt.%로 알려져 있다.⁴⁾

이와같이 Zn-Fe도금층의 Fe함량을 적정량으로 확보하기 위해서는 兩面의 도금부착량이 다른 偏差도금강관을 사용하는 자동차 외판재의 경우 다음과 같은 문제점이 있다.

자동차 외판용으로 사용되는 도금강관은 內面의 부착량이 外面의 2배가 된다. 이러한 경우 하나의 도금조에서 부착량을 서로 달리하여 도금하게 되면 부착량 차이만큼 전류투입량에서 차이가 발생하게 되고 이것은 도금층의 Fe함량에 직접적으로 영향을 미치는 도금전류밀도의 편차를 유발시킨다. 일반적으로 부착량이 적은 외면의 Fe함량은 15wt.% 이하로 유지되는 경우가 많아 도장후내식성을 저하시키는 문제점을 발생시키게 된다.^{5,6,7)}

따라서 본 연구에서는 Zn-Fe 합금전기도금강관의 내식성을 향상시키기 위하여 도금부착량 및 Fe함량에 따른 영향을 평가했으며, 특히 도금층 두께방향으로 Fe함량을 변화시켰을 때 도장후내식성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 도금실험

실험에 사용된 유극용 소재는 두께가 0.7mm 이고, 크기는 100mm×200mm인 저탄소 냉연강판이었고, 일반적인 전처리 과정인 탈지와 산세를 실시한 후 Fig. 1의 전기도금장치를 이용하여 Table 1과 같은 욕조성 및 도금조건으로 Zn-Fe 합금전기도금을 하였다. 도금장치의 용액 보관조는 70ℓ 용량이며 내산펌프에 의하여 도금액을 전극사이로 최대 2m/sec 속도까지 순환시키면서 도금실험을 실시하였다. 모든 밸브의 작동은 PC에 의해 자동으로 제어되며 도금시간은 정류기의 타이머에 의해, 유속은 유속조절기에 의해 제어되도록 하였다. 도금조에서 극간거리

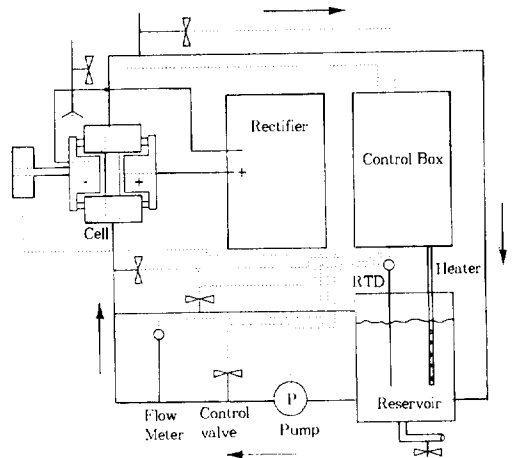


Fig. 1. Schematic diagram of electroplating apparatus.

Table 1. Experimental conditions for Zn-Fe and Fe-Mn alloy electroplating

Electroplating conditions		Zn-Fe	Fe-Mn
Bath composition	Zn ²⁺ (g/l)	63	—
	Fe ²⁺ (g/l)	12	20
	Mn ²⁺ (g/l)	—	60
	Cl ⁻ (g/l)	240	210
	Grain refiner (ml/l)	2	—
Plating conditions	current density (A/dm ²)	20~100	40
	Temperature (°C)	60°C	
	Flow rate (m/s)	1.5	
	Coating weight (g/m ²)	10~60	5
	pH	2.5	15

는 15mm이며 도금면적은 200cm²이다.

도금용액의 온도를 60°C로 하고 도금액의 유속을 1.5m/sec로 일정하게 유지시킨 상태에서 전류밀도를 변화시킴으로서 도금층의 Fe함량을 조절하였고 전류밀도는 일정하고 도금시간을 변화시킴으로서 부착량을 조절하였다. 도금층의 두께에 따른 Fe함량을 조절하기 위하여 1차 도금을 한후 전류밀도를 변화시켜 그 위에 다시 2차 도금을 하였다. 또한 이중도금을 실시한 경우는 각 Zn-Fe 도금시편에 Fe-Mn 도금층을 Mn함량 5wt.%, 부착량 5g/m²로 일정하게 합금전기도금을 하였다.

2.2 분석 및 평가

도금부착량은 도금 전후의 무게차를 이용하여 측정하였으며 도금층의 합금조성은 시편을 직경 78mm 크기로 편칭하여 비도금면을 수지로 도포한 후 부식억제제가 소량 함유된 염산용액(35% 염산 : 순수 = 1:1)에 도금층을 용해하여 원자흡광 광도계로 정량분석하였다. Fe-Mn 이층도금층의 합금조성은 GDS로 분석하였으며 Zn-Fe도금층의 표면 및 단면조직은 주사전자현미경(Philips사)을 이용하여 관찰하였고 도금층별 Fe함량은 단면을 EDAX로 분석하였다.

도장후내식성은 도금강관을 자동차사와 똑같은 작업조건으로 인산염처리를 하고 20 μ m의 두께로 전착도장을 한 후, 소지까지 cross cut("X"형)하여 35 $^{\circ}$ C에서 5% NaCl용액으로 800시간 염수분무한 후 도막 cross cut부위의 한쪽 blister폭을 측정하여 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부착량 및 Fe함량에 따른 도장후내식성

Fig.2는 Fe함량이 17wt.%인 Zn-Fe도금강관의 부착량에 따른 800시간 염수분무시험 후의 blister발생 폭을 측정한 결과이다. Zn-Fe부착량이 10g/m²인 경우는 blister발생폭이 약 12mm인데 반하여 부착량이 증가함에 따라 30, 40g/m²인 경우는 약 4.5mm로 감소하였고 80g/m²인 경우는 약 3mm까지 감소하여 부착량 증가에 따라 blister 발생폭이 크게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Zn-Fe 위에 Fe-Mn 이층도금을 5g/m²한 후에도 하층인 Zn-Fe의 도금부착량이 증가할 수록 도장후내식성이 향상되는 것을 볼 수 있다. 이는 Zn-Fe의 도금부착량이 증가함에 따라 희생방식에 의한 소지철의 보호능력을 향상시켰고 또한 이층도금층이 존재함에 따라 도금층과 도막의 밀착력을 향상시켜 도막바리 폭이 감소한 것으로 생각된다.⁸⁾

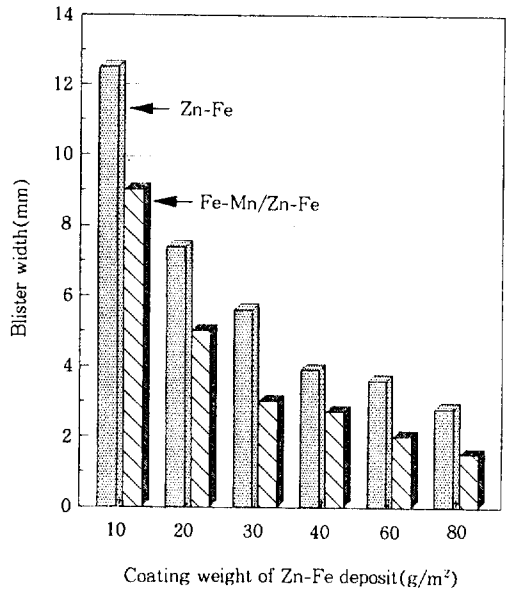


Fig. 2. The effect of coating weights of Zn-Fe layer on the blister widths of Zn-Fe and Fe-Mn/Zn-Fe coated steel sheets by SST 800 hrs.

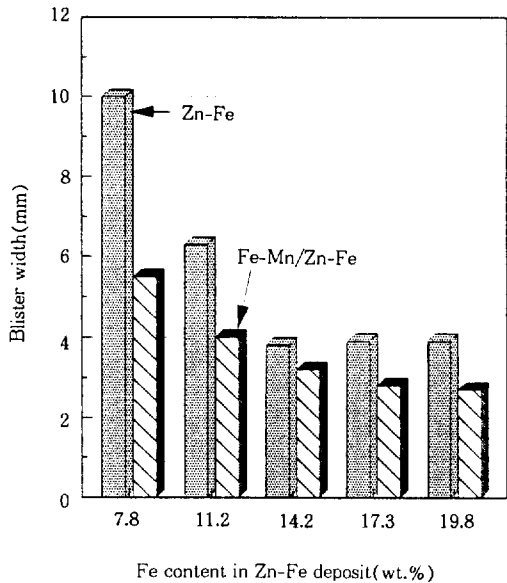


Fig. 3. The effect of contents in Zn-Fe layer on the blister widths of Zn-Fe and Fe-Mn/Zn-Fe coated steel sheets by SST 800 hrs.

Fig. 3은 부착량이 40g/m²인 Zn-Fe도금강관을 도금층 Fe함량에 따라 800시간 염수분무시험한

후 전착도막의 박리발생 폭을 측정된 결과이다. 도금층의 Fe함량이 11.2wt.%까지는 blister 폭이 감소하다가 14wt.% 이상 약 20wt.%까지는 함량에 관계없이 거의 비슷한 경향을 나타내며 이층도금 후에도 거의 같은 경향을 나타낸다. 이와같은 결과는 도금층의 Fe함량이 증가하면 인산염결정이 미세하고 치밀해져 도금층에 대한 도막의 밀착력이 향상될 뿐만 아니라 도금층 자체의 내식성이 증가하기 때문이다.⁹⁾

이와 같이 Zn-Fe는 도금부착량과 Fe함량이 증가함에 따라 도장후내식성이 향상되며, 이층도금강관의 경우 하층인 Zn-Fe 도금층의 내식성이 이층도금강관의 도장후내식성에 크게 기여한다는 것을 알 수 있다.

3.2 도금층 Fe함량 분포에 따른 도장후내식성

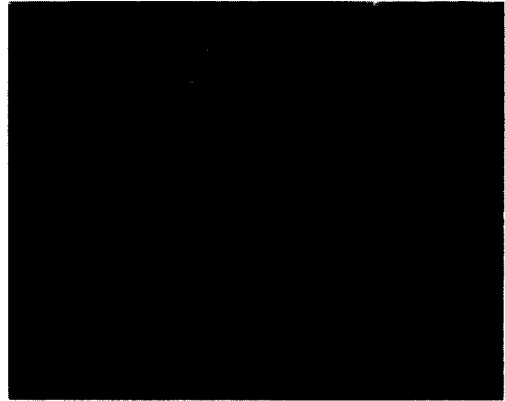
고속의 레이디얼(radial) 연속전기도금라인에서는 강관의 한면이 여러개의 도금조에서 도금이 이루어지므로 각 전해조의 전류밀도를 조절하면 도금층 두께 방향으로 Fe함량을 다르게 생산할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 도금층의 두께 방향으로 Fe함량 분포를 다르게 하여 도장후내식성을 평가하였다.

Fig. 4는 부착량이 $30\text{g}/\text{m}^2$ 인 Zn-Fe를 도금층별로 Fe함량 분포를 다르게 하여 그 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림중 (A)는 도금층 Fe함량이 17wt.%로 균일하게 분포한 경우로 이를 "Normal"이라 하였고, (B)는 전체 부착량 $30\text{g}/\text{m}^2$ 가운데 상층 $10\text{g}/\text{m}^2$ 의 Fe함량은 8wt.%이고 나머지 하층인 $20\text{g}/\text{m}^2$ 의 Fe함량은 17wt.%인 경우로 이는 "Top"이라 하였으며, (C)는 반대로 상층 $20\text{g}/\text{m}^2$ 의 Fe함량은 17wt.%이고 하층 $10\text{g}/\text{m}^2$ 의 Fe함량은 8wt.%인 경우로 이를 "Bottom"으로 각각 표기하였다. 도금층별로 Fe 함량이 다르다는 것을 뚜렷하게 구분할 수 있으며 이들 각각에 대한 도장후내식성을 평가하였다.

Fig. 5는 총부착량 $30\text{g}/\text{m}^2$ 인 Zn-Fe 도금강관에 대하여 Normal, Top, Bottom의 형태로 도금



(A)



(B)



(C)

Fig. 4. SEM morphologies for cross section of Zn-Fe alloy electrodeposits
(A) Normal (B) TOP (C) Bottom

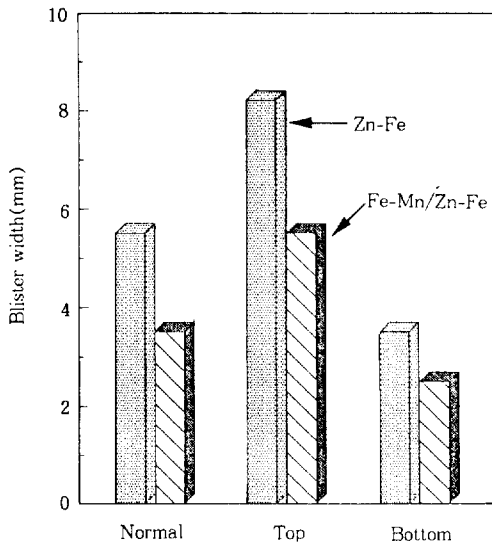


Fig. 5. Comparison of blister widths for Zn-Fe and Fe-Mn/Zn-Fe coated steel sheets with the gradient types of the Fe content in Zn-Fe layer by SST 800 hrs.

층 Fe함량에 구배를 준 시편에 대한 염수분무 800시간후의 도막 blister 폭을 측정된 결과로서 같은 부착량에서도 Top, Normal, Bottom 순으로 도장후내식성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한 각각에 이층도금을 한 경우에도 역시 같은 경향을 나타내며 동일형태에서도 이층도금층이 존재하므로써 Zn-Fe보다 도장후내식성이 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 실험한 시편에 대한 염수분무 800시간 후의 상태를 보여주는 것으로 Bottom의 경우가 Normal이나 Top의 경우보다 도막 blister폭이 작음을 알 수 있다. 또한 Fe함량을 17wt.%로 균일하게 도금한 경우인 (A)와 (D)는 cross cut 부위에서 적층 발생량이 도금층 두께방향으로 Fe함량 분포를 준 Top이나 Bottom보다 많은 것을 볼 수 있다. 이는 도금층의 Fe함량이 17wt.%로 높고 또한 두께방향으로 함량이 균일하면 도금층이 소지철과 직접 부식 전지를 형성하기 때문에 Top이나 Bottom과 같이 도금층간에 Fe함량 차이에 의한 도금층 자체

내에서 Fe함량이 적은 도금층이 먼저 부식이 일어나는 경우보다 소지철 보호능력이 뛰어나지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 총 부착량을 $30\text{g}/\text{m}^2$ 으로 일정하게 유지한 상태에서 Bottom형식의 Zn-Fe도금강판(상층 Fe함량 17wt.%, 하층 Fe함량 8wt.%)에 대하여 하층의 도금부착량을 변화시키면서 도장후내식성을 평가한 결과이다. 하층의 도금부착량이 $8\text{g}/\text{m}^2$ 인 경우를 기준으로 부착량이 너무 적은 경우나 많은 경우 모두 도막 blister폭이 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 그 위에 이층도금을 하였을 경우에도 같은 결과로 나타났다.

Fig. 8은 Fig. 7과 마찬가지로 총 부착량을 $30\text{g}/\text{m}^2$ 으로 일정하게 하고 Bottom형식의 Zn-Fe도금강판에 대해 하층은 부착량을 $10\text{g}/\text{m}^2$, 상층은 부착량 $20\text{g}/\text{m}^2$ 에 Fe함량 17wt.%로 일정하게 유지한 상태에서 하층만 Fe함량을 변화시켰을 경우의 도장후내식성을 평가한 결과이다. 하층의 Fe함량이 9.2wt.%인 경우를 기준으로 Fe함량이 적거나 많은 경우 모두 도장후내식성이 열화되는 것을 알 수 있으며, 이층도금을 하였을 경우에도 같은 경향을 보인다.

지금까지 살펴본 Zn-Fe의 도금층 Fe함량 구배에 따른 도장후내식성을 종합하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 4-(B)와 같이 Zn-Fe 도금층의 상층부위가 Fe함량이 낮은 층으로 구성되고 나머지 하층은 높은 Fe함량으로 도금층이 구성되어 있을 경우(Top형식)에, 도장후내식성 시험시 낮은 Fe함량의 상층 도금층이 하층인 높은 Fe함량의 도금층보다 상대적으로 전위가 낮아 양극으로 작용하기 때문에 먼저 부식이 일어나고 하층의 높은 Fe함량 도금층은 상층에 의해 상대적으로 희생방식 작용을 받게 된다.¹⁰⁾ 따라서 도막과 밀착되어 있는 상층도금층은 하층도금층 및 소지철에 의해 부식이 촉진되기 때문에 도막박리가 빠르게 발생하는 것으로 생각할 수 있다. 반면에 Fig. 9-(C)에서 보는 바와같이 Bottom

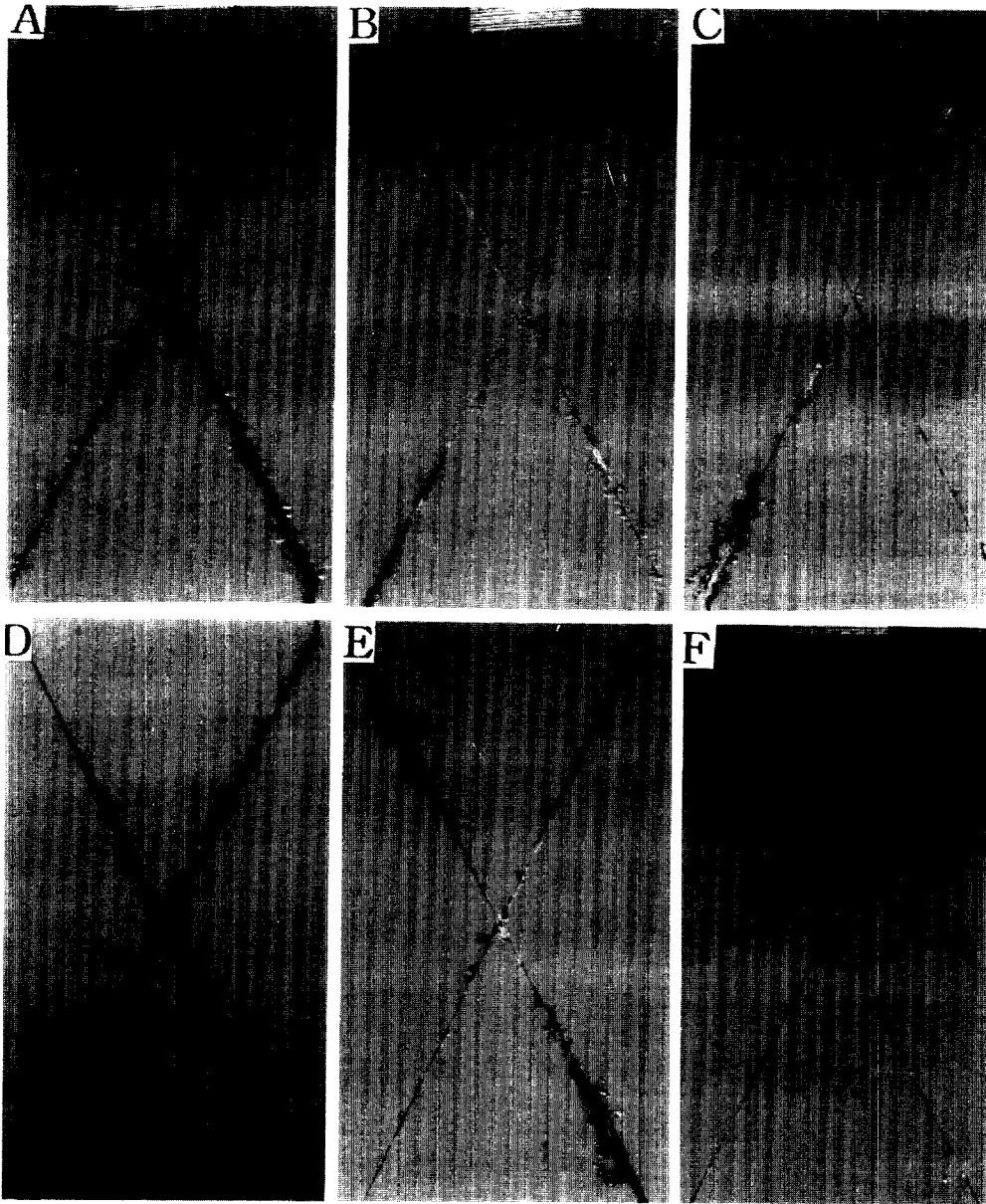


Fig. 6. Morphologies of the electroplated Zn-Fe and Fe-Mn/Zn-Fe electroplated steel sheets with the gradient types of Fe content in Zn-Fe layer after SST 800 hrs.

A:Normal(Zn-Fe) B:Top(Zn-Fe) C:Bottom(Zn-Fe) D:Normal(Fe-Mn/Zn-Fe) E:Top(Fe-Mn/Zn-Fe) F:Bottom(Fe-Mn/Zn-Fe)

형식으로 도금층이 구성되어 있을 경우 낮은 Fe 함량의 하층도금층이 상층에 비하여 우선 부식되어 도막과 밀착되어 있는 상층도금층의 부식을 상대적으로 억제해 줄 뿐만 아니라 상층의 높은 Fe함량에 의해 인산염처리성을 향상시켜 주

므로 도금층과 도막과의 박리가 억제되는 것으로 생각된다. 이에 비해 Zn-Fe 도금층의 Fe함량이 균일한 경우(Fig. 9-(A))에는 도금층간의 전위차가 없고 단지 도금층과 소지철간의 전위차에 의한 부식만이 일어나므로 Bottom이나 Top

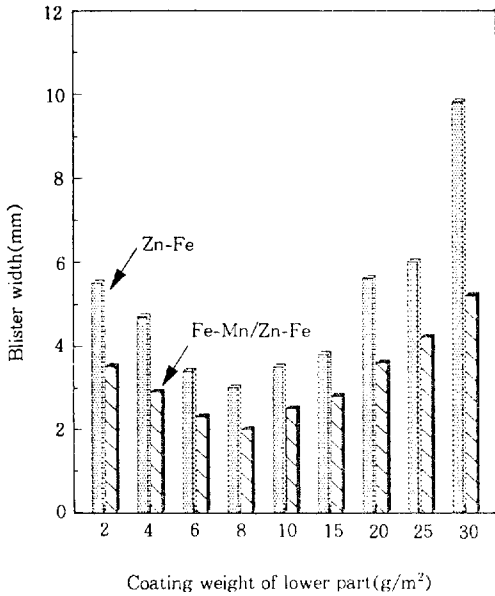


Fig. 7. The effect of coating weights of lower part Zn-Fe layer on the blister widths of Zn-Fe and Zn-Mn/Zn-Fe coated steel sheets by SST 800 hrs.

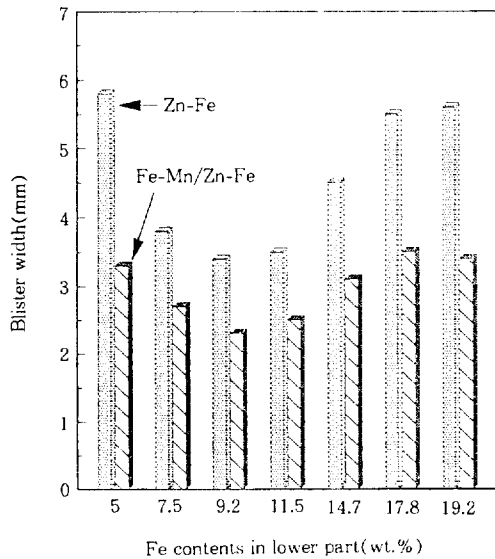


Fig. 8. The effect of Fe contents in lower part of Zn-Fe layer on the blister widths of Zn-Fe and Fe-Mn/Zn-Fe coated steel sheets by SST 800 hrs.

형식의 도금층에 대해 중간정도의 도장후내식성을 나타내게 되는 것으로 생각된다.¹¹⁾

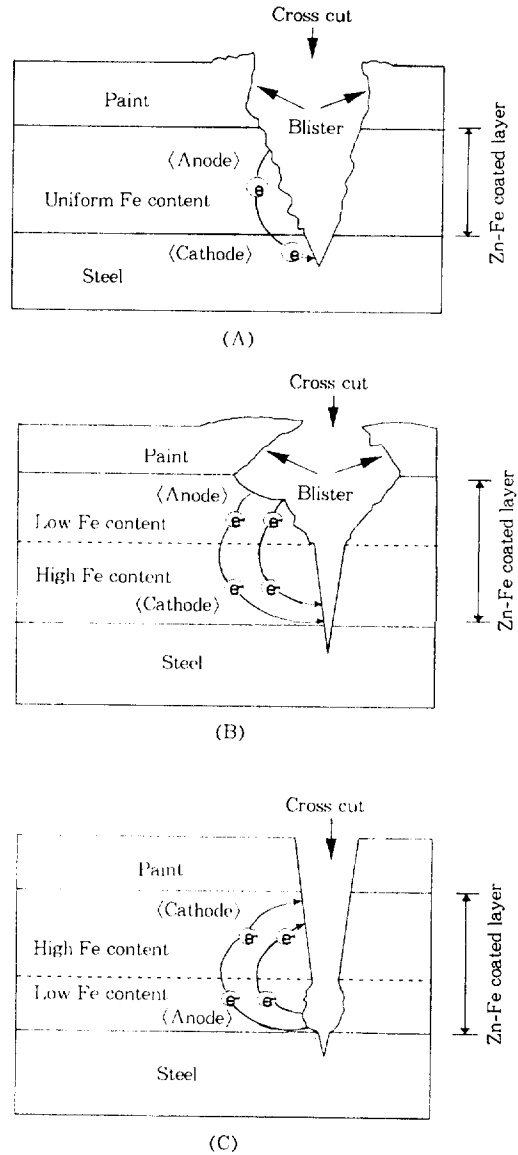


Fig. 9. Schematic views for corrosion reaction with the gradient types of the Fe content in Zn-Fe layer. (A) Normal (B) Top (C) Bottom

상기의 결과를 종합해 보면 Zn-Fe 도금강판의 하층도금층의 Fe함량을 낮게하고 상층도금층의 Fe함량을 하층대비 높게 해주는 것이 Zn-Fe 도금강판 및 이를 소지모한 이층도금강판의 내식성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 상층도금

층의 Fe함량이 높으면 인산염처리성이나 용접성 등을 향상시킬 수 있을 뿐아니라, 높은 Fe함량에 의한 도금층 표면경도 향상으로 마찰계수를 작게하여 가공성을 향상시킬 수 있으므로 자동차용 도금강관의 여러가지 성질을 고루 만족시키는 우수한 품질특성을 확보할 수 있다.

4. 결 론

Zn-Fe 합금전기도금강관의 도장후내식성을 평가하기 위하여 도금부착량, 피막층 Fe함량 그리고 이층도금강관에 대하여 검토하였으며 특히 Zn-Fe도금층의 Fe함량에 대한 구배가 도장후내식성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Zn-Fe 도금강관은 도금부착량과 Fe함량 증가에 의해 도장후내식성이 향상되며 그 위에 Fe-Mn 이층도금을 하면 내식성은 더욱 향상된다.
- 2) Zn-Fe 도금층의 하층을 상층대비 Fe함량을 낮게 유지하므로써 Zn-Fe 및 Zn-Fe 를 하지도금층으로 한 이층도금강관의 도장후내식성을 개선시킬 수 있으나, 반대로 한 경우에는 도장후내식성이 크게 열화한다.
- 3) 총 도금부착량이 30g/m²인 경우 상층의 Fe함량을 17wt.%로 하고 하층의 Fe함량은 7~10wt.%이면서 부착량을 6~15g/m²로 한 경우가 도장후내식성이 가장 우수 하였다.

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

참 고 문 헌

1. Masafumi KUME, 表面技術, Vol. 43, No.6, pp 24~32 (1992)
2. Toshihiro TAKEUCHI et al., 表面技術, Vol. 43, No.6, pp 50~55 (1992)
3. 森田順一, 自動車の腐蝕・防蝕技術と車體外觀品質の向上策, p. 11 (應用技術出版, 1992)
4. T. FuKuzuka, K. Kajiwara & K. Miki, 鐵と鋼, Vol.66, No.7, P.39 (1980)
5. 沖 猛雄, “金屬電氣化學”, pp 84~95, 共立出版株式會社, 日本, 1978
6. 田島瑩, “電氣化學通論”, pp 187~190, 共立出版(株), 日本, 1984
7. A.Matsuda et al., “Development of Zn-Fe Alloy Electroplating with Soluble Anode in Chloride Bath”, AES Fourth Continuous Strip Plating Symposium. (1984)
8. 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦, CAMP-ISIJ vol. 2, p. 664 (1989)
9. 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦, 鐵と鋼 vol. 77, No. 10, pp 157~163 (1991)
10. 염희택, 여운관, “최신 금속표면처리”, pp146~149 (1988)
11. 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦, 鐵と鋼 vol.77, No.10, pp150~156 (1991)