

황산욕에서 아연도금강판의 품질에 미치는 Pb의 영향

조 용 균 · 김 영 근

포항종합제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

Effects of Lead in Electrolyte on the Qualities of Electrogalvanized Steel Sheets in Sulfate Bath

Yong-Kyun Cho and Young-Geun Kim

Kwangyang Rolling Products Research Team, Technical Research Labs., POSCO

Kwangyang-shi, Cheonnam, 545-090, Korea

The presence of excessive lead in zinc sulfate electrolyte can cause problems related to surface appearance and anti-heating adhesion of zinc deposit. The solubility of lead in standard zinc sulfate bath is about 5~6ppm at room temperature and the maximum weight percent of lead codeposited in zinc electroplating layer is about 0.1wt.%. The whiteness of zinc deposit decreases straightly with increase of lead concentration to 40mg/l in electrolyte, while in case of more than 40ppm, it is not changed in spite of increase of lead concentration. This is the reason why the whiteness of zinc deposit depends directly on the amount of lead codeposited in zinc electroplating layer. The anti-heating adhesion of zinc deposit is reduced with increased lead concentration in electrolyte, the minimum heating time for adhesion failure of deposit drastically decreases with increase of the heating temperature.

Keywords : sulfate bath, zinc electroplating, surface appearance, anti-heating adhesion, lead.

1. 서 론

아연도금강판은 표면이 미려하고 철에 대하여 회생방식력이 뛰어나기 때문에 예로부터 강판에 아연을 피복하여 여러가지 용도로 사용되어 왔으며, 현재 가장 많이 사용되고 있는 도금욕은 염화욕과 황산욕이다. 이들 욕의 종류에 따라 도금조의 구조나 양극 채용방식 등이 달라지고 생산방법 및 표면품질도 차이를 가져 온다. 지금까지 POSCO에서는 염산욕의 가용성양극을

채용한 아연도금을 실시하여 왔으나 최근 광양제철소에 준공된 신설 EGL(Electro-galvanizing Line)은 황산욕의 불용성양극을 사용한 아연도금을 채용하고 있다. 따라서 POSCO에서는 설비 준공 후 조기에 조업안정화를 달성하기 위하여 황산욕의 전기아연도금에 대한 연구를 꾸준히 수행하여 왔으며, 특히 전기아연도금강판의 표면품질에 미치는 도금액중의 불순물에 대한 연구가 심도있게 이루어져 왔다.

그중 Pb는 도금액에 극히 소량(ppm단위)만

함유되어 있어도 도금강판의 표면외관을 해치고 도금층의 내열밀착성을 극도로 열화 시키는 것으로 알려져 있으며,¹⁾ 따라서 황산욕을 사용하는 일본의 일부 고로사에서는 Pb를 제거하기 위해 탄산스트론튬을 첨가하여 흡착시키고 이 용액을 여과함으로써 Pb를 제거하고 있는 것으로 알려져 있다.²⁻⁵⁾

이와 같은 Pb의 도금액 내 유입경로는 Pb계 불용성 양극으로부터의 용출과 농도보충용으로 첨가해 주는 금속아연 내에 혼입되어 있는 불순물로부터의 유입을 들 수 있다. 그러나 광양의 신설 EGL은 티타늄판 위에 산화이리듐이 코팅된 불용성 양극을 사용하기 때문에 양극으로부터의 유입은 불가능하고 용액 중 아연농도를 보충하기 위해 용해시켜 주는 금속아연으로부터의 유입만이 가능하다. 이 금속아연층의 Pb는 아연을 전해정련하는 과정에서 Pb계 불용성 양극을 사용하기 때문에 혼입되는 것으로 Pb를 일정수준 이하로 감소시키기가 곤란한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 실제로 신설 EGL에 투입되는 공업용 금속아연을 분석해 보면 Pb가 약 40~50ppm정도 함유되어 있기 때문에, 초기에 도금액을 제조하면 용액 내 Pb는 약 2~3ppm이 존재하게 된다.

따라서 본 연구에서는 황산욕 도금에서 매우 중요시 되고 있는 Pb에 대하여 이의 용액 내 거동을 알아 보고 표면품질에 미치는 영향을 분석 평가함으로써 한계 허용범위를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 도금액 제조 및 전기도금

도금실험을 위해 사용한 전기도금장치는 도금셀의 양극과 음극이 각각 100×200mm의 동일한 크기이고 극간거리는 15mm였으며 양극은 티타늄판 위에 산화이리듐이 코팅된 불용성전극을 사용하였다. 도금이 완료된 후 음극 시편에 묻은 도금액에 의한 표면오염을 최소화하기 위하여 음극상부에 설치되어 있는 분무기로 즉시

Table 1. Experimental conditions for electroplating

Bath composition	Plating conditions
ZnSO ₄ ·7H ₂ O : 270g/l	Current density : 100A/dm ² pH : 1.2(by sulfuric acid) Temperature : 60℃ Flow rate : 2m/sec Coating weight : 20g/m ² Anode : IrO ₂ coated titanium
Na ₂ SO ₄ : 100g/l	
Pb(CH ₃ COO) ₃ ·3H ₂ O : 0~0.183g/l	

물을 분사하여 시편이 세척되도록 하였다.

Table 1은 본 실험에 사용된 기본조건으로 용액조성 및 도금조건을 나타낸 것이다. 도금액 제조에 사용된 아연은 1급 시약인 ZnSO₄·7H₂O 혹은 실 생산에 사용중인 공업용 금속아연이었고, 지지염으로는 1급 시약으로서 황산나트륨을 사용하였다.

도금액 제조는 아연공급원을 시약으로 사용했을 때는 기존의 방법으로 단순 용해 제조하였으나, 금속아연을 사용하였을 경우에는 일정량을 황산과 함께 증류수에 넣고 60℃로 48시간 동안 유지하여 완전히 용해시킨 후 지지염을 첨가하여 제조하였다.

도금층의 표면광택도는 도금부착량과 소지강판의 표면상태에 따라 변하므로 도금부착량 20g/m²을 일정하게 유지하기 위하여 동일한 전기량으로 도금한 후 다시 도금전후 무게차로 부착량을 확인하였으며, 소지강판도 동일 코일의 동일면에 대해서만 시험을 하여 소재에 따른 편차를 최소화 하였다.

2.2 불순물첨가 및 분석

Pb는 황산계 시약의 경우 용해도가 극히 낮기 때문에 초산납을 증류수에 용해시켜 첨가하였다.

각각의 도금액 및 도금층을 용해한 용액에 대한 미량원소 분석은 유도결합 플라즈마 발광분광기(ICP-AES)를 이용하였다.

2.3 도금층의 품질평가

도금층 표면외관은 광택도와 백색도를 각각

측정하여 평가하였다. 광택도는 SUGA사의 광택도측정기(Gloss Meter, UGV-5DP)를 이용하여 입사각 60°로 측정하였으며, 백색도 역시 SUGA사의 색도측정장치(Multi Spectro Color Meter, MSC-IS-2B)를 이용하였다. 또한 주사전 자현미경(LEICA CAM, S-360)과 X-선 회절기(RIGAKU)를 이용하여 도금조건에 따른 도금 조직 및 도금층 우선배향성을 분석하였다.

도금액 불순물인 Pb에 따른 도금층의 내열 밀착성 변화를 평가하기 위하여 도금액에 Pb첨가량을 0~100ppm까지 변화시키면서 부착량 20g/m²으로 도금하였으며, 각각의 시편에 대해 150~380℃의 온도에서 5~120분간 가열하고 상온에서 냉각시킨 다음 테이프에 의해 박리된 도금층의 정도로 내열밀착성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 황산욕에서 Pb의 거동

Fig. 1은 상온의 황산아연용액에서 Pb의 용해도를 조사한 것이다. Pb는 초산납을 증류수에 용해시켜 ppm단위로 도금액에 첨가한 후 유도 결합 플라즈마 발광분광기(ICP)를 이용하여 농도를 분석한 것으로 X축은 첨가한 Pb농도를, Y축은 분석기기에 의해 측정된 Pb농도를 나타내는 것이다. Pb는 도금액에서 일정 농도이상 존재할 때 PbSO₄로 석출하는 것으로 알려져 있으며, 그 석출물은 극히 미세하여 일반적인 방법으로는 여과가 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 도금액에 Pb를 첨가한 후 여과를 거치지 않고 ICP를 이용한 분석을 실시하였다. 일반적으로 ICP 분석은 용해된 원소만을 분석할 수 있기 때문에 석출된 PbSO₄가 시료 흡입관을 막는 등의 문제를 일으키지 않으면 분석결과는 도금액에서의 Pb용해도를 나타낸다고 생각할 수 있다. 이 결과에서 보듯이 상온의 기준 황산욕 도금액에서 Pb는 약 5~6ppm 정도의 용해도를 가지고 있는 것으로 나타났으며,

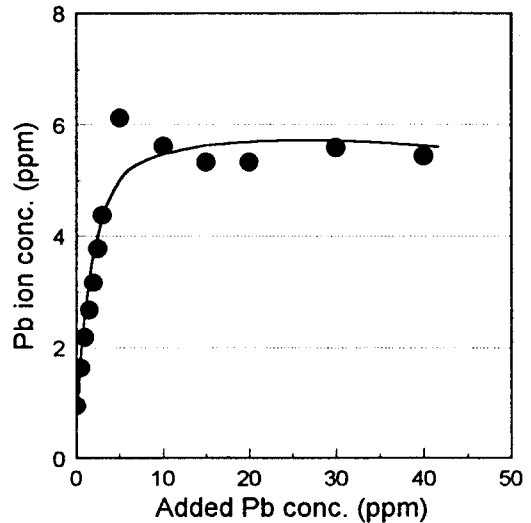


Fig. 1. The concentration of Pb ion by adding Pb in sulfate bath.

나머지는 PbSO₄로 석출하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 2는 황산욕과 염산욕에서 도금액에 첨가한 Pb농도와 도금층에 함유된 Pb함량을 분석한 결과이다. Fig. 2(A)와 같이 염산욕의 경우 황산욕과 달리 도금액에서의 Pb 용해도가 높기 때문에 상기 도금액 조건에서 Pb는 모두 이온 상태로 존재하게 된다. 따라서 도금액에 Pb첨가량이 증가함에 따라 도금층 내의 Pb함량은 직선적으로 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Zn대비 Pb가 우선석출되는 특성이 있으므로 모든 구간에서 조성참조선(Composition Reference Line, CRL)대비 도금층 내 Pb함량이 높은 것으로 나타났다. 반면에 Fig. 2(B)에서와 같이 황산욕의 경우에는 약 30ppm까지는 Pb첨가량 증가에 따라 도금층 내에 공석되는 Pb의 양이 증가하지만 그 이상에서는 일정한 경향을 나타내는데, 이는 황산욕에서 Pb의 용해도가 낮기 때문으로 사료된다. 그러나 약 30ppm까지는 첨가량 증가에 따라 공석량이 증가하는 것은 Pb가 상온에서 5~6ppm의 용해도를 나타내지만 도금액 온도가 60℃로 높아지면 더 많은 양이 용해

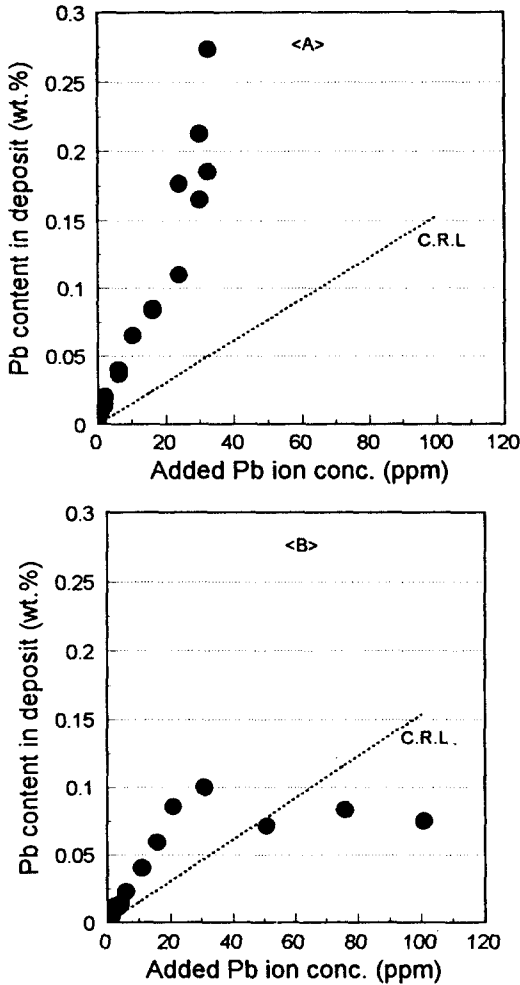


Fig. 2. Comparison on Pb content in deposit and the added Pb ion in electrolyte. (A) Chloride bath (B) Sulfate bath.

될 수도 있다는 것과 도금층 전석에 의해 Pb농도가 감소된 음극계면에서 석출되어 있던 $PbSO_4$ 가 분해되어 Pb이온을 공급해주기 때문으로 생각할 수 있으며, 30ppm 이상에서는 이러한 것도 한계에 부딪혀 더 이상의 공석비 증가는 나타나지 않는 것으로 생각된다. 또한 황산욕의 경우에서도 약 40ppm까지는 CRL보다 전석비가 높은 것으로 나타나고 있고, 당사의 설비에서 초기 도금액 제조시 최대 유입가능한 Pb농도가

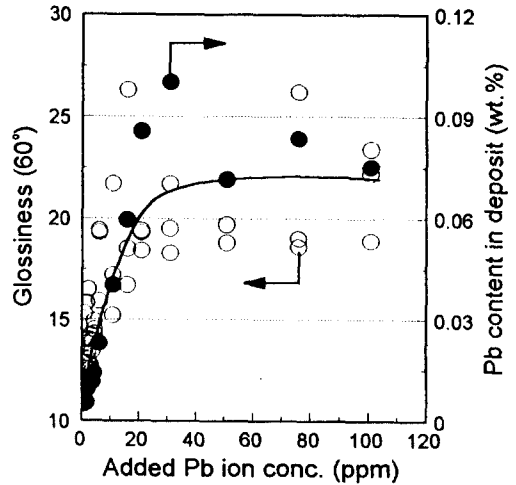


Fig. 3. The effect of the added Pb in sulfate bath on glossiness of deposit.

2ppm정도인 것을 고려하면 조업시간의 경과에 의한 도금액 내 Pb이온의 축적은 없을 것으로 판단된다.

3.2 도금층 표면외관

Fig. 3은 도금액 내 Pb농도에 따른 아연도금층의 광택도를 측정 한 것으로 약 30ppm까지는 Pb농도가 증가함에 따라 광택도가 크게 증가하나 그 이상에서는 일정한 경향을 보이는 것(○)을 알 수 있다. 이는 용액중의 Pb가 증가함에 따라 도금층 내에 Pb도 증가하는 경향을 보이는 것(●)으로 부터 광택도가 Pb의 공석과 밀접한 관련이 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4의 (A)는 Pb농도에 따른 백색도를 나타낸 것으로 도금액 내 Pb농도가 증가함에 따라 약 30ppm까지는 직선적으로 감소하다가 그 이상의 농도에서는 거의 일정하였다. 이는 광택도 변화에서와 마찬가지로 백색도도 도금층 내 Pb공석량에 따라 그 영향을 받는 것으로 생각할 수 있다. 또한 (B)는 도금액 내 Pb를 25ppm까지만 첨가하였을 경우를 나타낸 것으로 Pb농도가 증가함에 따라 백색도가 크게 감소하는 경향을 볼 수 있지만 약 5ppm까지는 거의 영향이 없

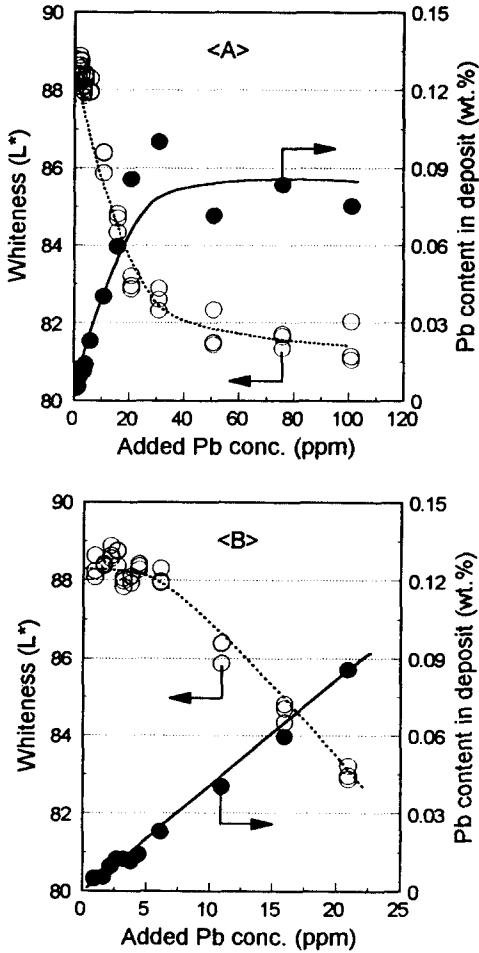


Fig. 4. The effect of the added Pb in sulfate bath on whiteness of deposit.

다는 것을 알 수 있다. 따라서 도금표면의 백색도를 88 정도로 높게 유지하기 위해서는 용액 중 Pb를 5ppm 이하로 관리하는 것이 바람직하다.

Fig. 5는 도금액 Pb농도에 따른 도금조직을 보여주는 것으로서 Pb농도가 증가함에 따라 결정층간의 간격이 조밀해지고 결정립이 미세해지는 현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Pb농도가 증가함에 따라 기저면의 비율이 줄어들고 피라밋면이나 수직면의 비율이 늘어나는 것으로부터 도금과전압이 증가⁶⁾하였다는 것을 알 수 있다.

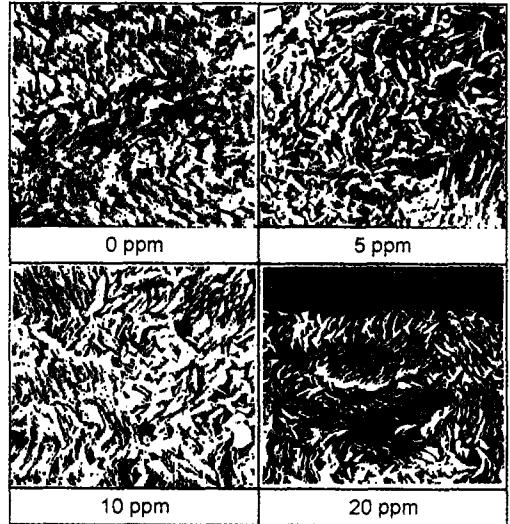


Fig. 5. SEM micrographs of Zn coated layer with the added lead concentration in electrolyte.

3.3 도금층 내열밀착성

Fig. 7은 도금액 Pb농도에 따른 내열밀착성을 평가한 것으로서 온도와 가열시간 그리고 도금액 Pb농도가 증가함에 따라 밀착력이 열화하는 것을 알 수 있다. 박리가 일어나는 가열시간은 가열온도의 증가에 의해 급격히 감소하는 경향을 보였는데, 250℃에서 120분간 가열하였을 때 발생했던 도금층 박리가 300℃에서는 약 20분 만에, 380℃에서는 5분 만에 발생하였다. 그러나 도금액에 Pb가 없는 경우는 본 실험의 전 구간에서 도금층 박리현상이 발생하지 않은 것으로 보아 Pb가 도금층 내열밀착성 열화와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

Pb가 아연도금강판의 내열밀착성을 열화시키는 기구에 대해 A. Shibuya 등³⁾은 가열에 의해 생긴 아연 금속간 화합물의 계면에 Pb가 편석되고 이때 Kirkendall효과에 의해 생성된 공공이 도금층 박리를 일으키는 것으로 보고하였지만 아직까지 정확히 알려진 바는 없다.

Fig. 8은 도금액 Pb농도와 도금전류밀도 변화에 따른 내열밀착성을 평가한 결과로서 내열밀

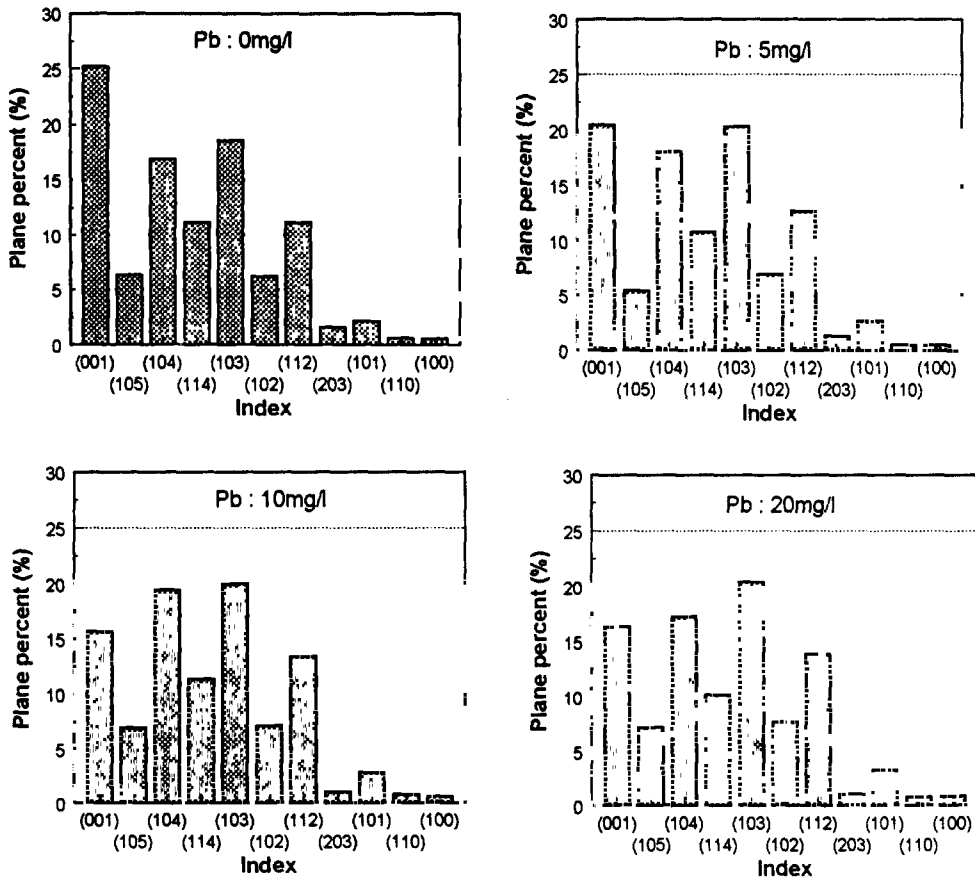


Fig. 6. Effect of the added Pb in electrolyte on texture of zinc coating layer.

착성이 가열온도와 도금액 Pb농도에 의해 민감하게 변화하지만 도금전류밀도에는 큰 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 Pb가 Zn 대비 우선 전착하는 특성을 가지고 있기 때문에 전류밀도에 따른 Pb함량 변화에 영향을 적게 받기 때문인 것으로 생각된다.

일반적으로 전기아연도금강판이 사용되는 데 있어서 열을 받는 대표적인 경우는 도장 후 소부 시로서 약 180~200℃에서 10~15분 정도이다. 따라서 이상의 결과에서 볼 때 전기도금강판의 내열밀착성이 도금액 내 Pb농도에 의해 크게 열화 되기는 하지만, 통상의 사용범위에서는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

황산욕에서 전기아연도금시 표면품질특성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 Pb 불순물에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상온의 황산아연욕에서 Pb는 5~6ppm의 용해도를 가지며 도금층에 석출되는 양은 최대 약 0.1wt.%이나 염산욕에서는 용액 중 Pb 첨가량의 증가에 따라 석출량도 증가하는 경향을 가진다.

2) 용액중 Pb농도 30ppm까지는 광택도가 급격하게 증가하다가 그 이상의 농도에서는 일정한 경향을 가지는 반면 백색도는 Pb 30ppm까

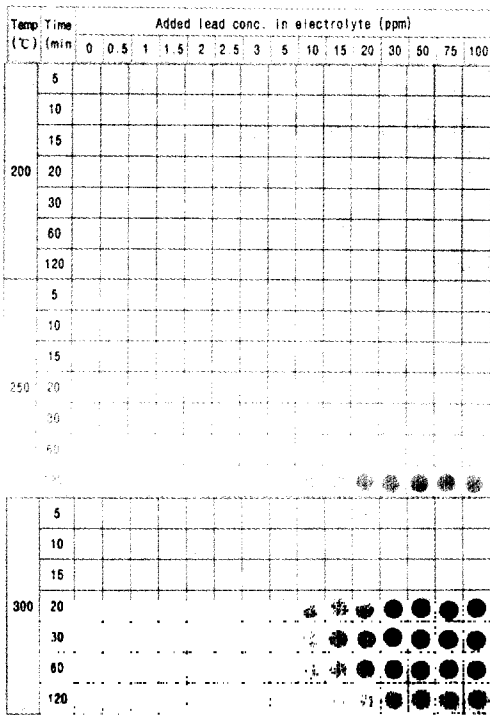


Fig. 7. Effects of lead on anti-heating adhesion of zinc electrodeposits.

지 급격하게 감소하고 그 이상에서는 일정한 값을 나타내는데 이는 도금층 내에 공석되는 Pb 량에 따라 표면외관이 변화하기 때문이다.

3) 도금층의 내열밀착성은 도금액중 Pb이온 농도 증가에 의해 크게 열화하는 것으로 나타났으며, 박리가 나기 위한 임계시간은 가열온도 증가에 의해 급격히 감소하였다.

4) 표면외관의 열화를 방지하기 위한 도금액 내 Pb 농도는 5ppm 이하이나 통상의 도막가열 조건(150~250℃, 10~20분)에서는 Pb 100ppm 까지도 내열밀착성에 문제가 없었다.

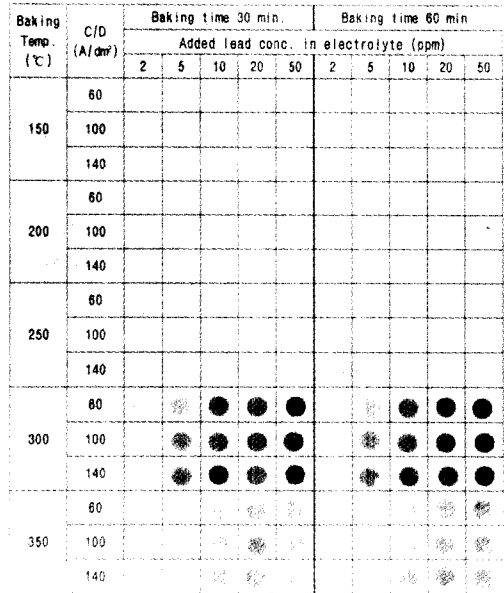


Fig. 8. Effects of lead and current density on anti-heating adhesion of zinc electrodeposits.

References

1. V. Srinivasan, J. S. Cuzmar, and T. J. O' Keefe, *Metallurgical transactionB*, **21B**, Feb. (1990).
2. AIME World Symp. on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, Vol. II, p. 292, (1970).
3. A. Shibuya and T. Nakamori, *J. Metal Fini. Soc. of Japan*, **31**(4), 185(1980).
4. T. J. O' Keefe, J. S. Cuzmar, and S. F. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 547(1987).
5. E.J.Frazer, *J. Electrochem. Soc.*, October, p. 2465 (1988).
6. K. Ikeda, M. Kawanishi, and M. Suzuki, *CAMP-ISIJ*, **4**, p. 602(1991).