

니켈 플래쉬 도금용액중의 불순물이 인산염피막 형성에 미치는 영향

곽 영 진 · 김 명 수

포항중합제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

Effect of Impurities During Nickel Flash Coating on Phosphate Film in Sulfate Bath

Young-Jin Kwak, Myung-Soo Kim

Kwangyang Rolling Products Research Team, POSCO Technical Research Lab. Kwangyang 545-090

This study was aimed at investigating the effect of impurities such as lead, chromium, copper in bath of nickel flash coating on the change of amount of coated nickel and the formation of phosphate film. The amount of impurity in bath was ranged from 0.001 to 1g/l. Lead existed as precipitate in the sulfate solution, so it didn't almost have an effect on coated nickel amount. With more than 0.1g/l lead in bath, the coarse crystal of phosphate film was formed in coating bath containing 1g/l lead and a little poor paint adhesion was caused. The coated nickel amount decreased and the coated copper amount increased with more than 0.1g/l copper in bath, and the fine crystal of phosphate film was obtained but the surface of sheets showed a little red color. With more than 1g/l zinc in bath, coarse crystal of phosphate film was also formed and poor paint adhesion was obtained. With more than 0.001g/l chromium in bath, the passive film of chromium hydroxide was formed on the surface of sheets and nucleation of phosphate was prevented. Therefore painted film showed poor adhesion.

Keywords : nickel flash, phosphate crystal, chromium hydroxide, nucleation, precipitate.

1. 서 론

자동차용 냉연강판의 인산염처리성은 인산염 피막이 도장밀착성 및 도장후 내식성에 직접적인 영향을 미치기 때문에 냉연강판의 표면품질을 평가하는 중요한 요소가 되고 있다.¹⁻³⁾ 일반적으로 연속소둔에 의해서 생산된 냉연강판의 표면에는 인산염처리성에 유리한 인이나 망간 등의 비철금속 석출물들이 존재하기 때문에 인산염 처리성이 우수하다. 망간의 경우에는 고용

망간이 많을수록 내식성이 양호하고, 석출 망간이 많을수록 인산염 처리성이 양호하다. 강중의 탄소함량이 증가할수록 인산염 피막에 기공도를 증가시키고 표면조정제의 흡착을 방해하여 인산염 핵 생성속도가 핵성장 속도보다 느려 결정이 조대해진다.^{4,5)} 또한 탄소함량과 더불어 강중에서 분포와 형태도 인산염 핵생성과 성장에 큰 영향을 준다. 즉 페라이트(ferrite)와 시멘타이트(cementite)의 공석 변태조직인인 퍼얼라이트(pearlite)조직은 인산염 결정을 조대화 시키지

만, 페라이트 조직은 인산염 결정을 미세화 시킨다.⁴⁾ 강중에 니켈, 몰리브덴 및 바나듐 등의 철보다 귀한(noble) 원소들이 강중에 소량 첨가되어 있으면 인산염 핵생성을 촉진하지만, 다량 함유되어 있으면 오히려 인산염 결정이 조대해진다.⁶⁾ 강중에 크롬, 텅스텐 및 티타늄이 함유되어 있으면 이들 원소 등이 강 표면에서 안정한 산화물을 형성하여 인산염 용액중에서 강 표면의 용해반응을 억제하여 인산염 결정을 조대화한다.^{7,8)} 특히 크롬 및 텅스텐은 강판 표면에서 탄소와 결합하여 안정한 탄화물을 형성하기 때문에 인산염처리성에 가장 해로운 원소들이다.

최근 들어 소둔 후 냉각과정에서 강판을 급랭시킬 목적으로 물을 뿌려주는 급랭 방식을 채택하는 설비가 증가하고 있다. 이러한 방식의 설비에서는 소둔 후 강판 표면에 두꺼운 산화물층이 형성되어 있기 때문에 이를 제거할 목적으로 연속소둔공정(continuous annealing process) 후단에서 산세를 실시하게 되고, 이 과정에서 강판표면에 농화된 망간, 인 등 인산염처리시 피막형성을 촉진시켜주는 성분들이 제거된다. 따라서 산세공정 후단에 니켈 플래쉬도금 공정을 추가하여 니켈도금을 실시하고 있다.

냉연강판에 니켈도금을 실시하면 Fig. 1과 같이 니켈이 존재하는 부위와 존재하지 않는 부위 사이에 인산염 용액중에서 전위(potential) 차이가 발생하여 국부전지(micro cell)가 형성되어 전기화학적으로 귀한 니켈이 음극으로 작용하고 비귀한 철이 양극으로 작용하여 철의 용해를 촉진한다. 이때 음극인 니켈 핵 부위에서는 음극반응인 수소가 환원되어 pH가 상승하고 이로 인해 니켈 핵에서 인산염결정의 핵생성 및 성장이 일어난다. 따라서 미세하고 치밀한 인산염 결정을 얻기 위해서는 니켈 핵생성 부위와 철 노출 부위가 적당하게 공존하여야 하며, 만약 강판 표면이 니켈 도금층으로 완전히 도금되어 있으면 인산염 용액중에서 거의 용해되지 않아 인산염 결정이 생성되지 않는다.⁹⁾ 따라서 강판의 인

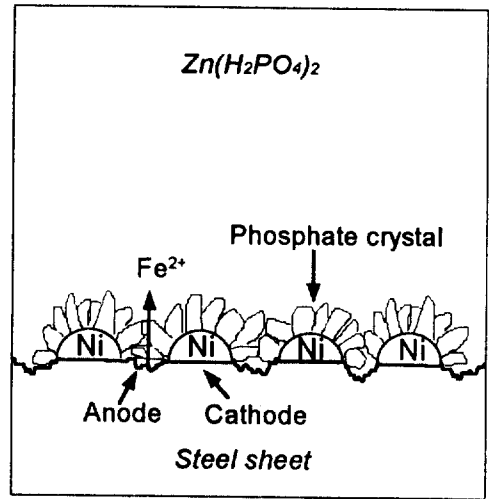


Fig. 1. Schematic diagram of phosphate reaction for Ni flash coated steel sheet.

산염반응을 촉진하기 위해 강판에 니켈도금을 실시할 경우 니켈부착량의 관리가 중요하다.

니켈 전기도금에 관한 연구는 예로부터 활발히 진행되고 있지만, 도금용액중의 불순물들이 도금층에 공석되어 강판을 인산처리시 인산염피막의 형성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 니켈 플래쉬 도금시 도금층중의 불순물이 니켈 도금 부착량과 도금층에 공석시 인산염 결정의 크기에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 소재는 광양제철소 냉연공장에서 생산된 0.8mm 두께의 탄소 함량 70ppm 이하의 냉연강판을 사용하였으며, 표면의 오염물질을 제거하기 위하여 먼저 등유를 사용하여 표면을 세척한 후 아세톤으로 표면을 문질러 털지름 한 후 니켈도금을 실시하였다.

전기도금조는 800cc용량의 크기로서 하부의 가열장치와 온도조절기가 설치되어 있어서 일정한 온도에서 도금이 가능하며, 일정한 유속으로

Table 1. Experimental conditions of nickel flash coating

Ni (g/l)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/l)	Temp. (°C)	pH	Current density (A/dm ²)	Flow rate (m/sec)
3	7.5	40	5	4	0.5

용액이 순환되도록 외부의 펌프와 유속조절 밸브를 연결하였다. 도금되는 음극과 양극의 크기는 각각 70mm×60mm의 크기이고 극간거리는 50mm로 조정되어 있다. 니켈 플래쉬 도금조건은 Table 1에 나타내었다.

도금에 사용한 양극은 티타늄에 IrO₂가 코팅된 양극을 사용하였다. 도금액중에 불순물로서 납은 초산염, 크롬은 무수 크롬산, 나머지 불순물들은 황산염 형태의 특급시약을 사용하였다.

도금을 완료한 후 도금층의 니켈 부착량 및 불순물 함량분석은 도금층을 왕수로 용해하여 그 용해액을 원자흡광도계(atomic absorption spectrophotometer)로 정량분석하였다.

인산염처리성 및 도막밀착성을 평가하기 위하여 Table 2에 나타낸 바와 같은 공정 및 조건으로 인산염처리 및 전착도장을 실시하였으며, 전착도장시 시편을 음극으로 하는 음극 전착방식을 채택하였다.

인산염처리 용액의 전산도(total acid)는 18.5~21.5, 유리산도(free acid)는 0.8~1.1 및 축진도는 2.5~2.7로 조정하였다. 인산염처리 후 인산염조직의 관찰은 전자현미경(SEM)으로 관찰 하였다.

전착도장후 도장밀착성 평가는 시편을 40°C의 증류수에 10일 동안 침지한 후 꺼내어 건조한 후 도장면을 가로 세로 각각1mm 간격으로 11개씩 칼로 그은 후 그 부위에 스카치 테이프를 붙인 다음 테이프를 떼어냈을때 테이프에 도장막이 묻어나오는 정도로서 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

도금 용액중에 존재하는 불순물들은 주로 납,

Table 2. Experimental process and conditions for phosphating and electropainting

Process	Conditions
Surface activation	Type : spray
	Temp. : 20°C Time : 150sec
Phosphating	Type : dipping
	Temp. : 45°C Time : 150sec
Cr-Sealing	Type : dipping
	Temp. : 20°C Time : 10sec
Electropainting	Voltage : 300V
	Temp. : 28°C Time : 150sec
Baking	Temp. : 180°C
	Time : 20min

철, 구리, 아연, 크롬 등이 있는데, 이 중에서 납은 주로 양극으로 사용하는 Pb-5%Sn 합금에서 통전시에 극미량씩 용해되거나 용액의 흐름에 의해 물리적으로 떨어져 나와서 용액중에 존재하게 된다. 철은 강판이 도금용액중에서 화학적으로 용해되어 생성되기 때문에 비교적 다량으로 존재한다. 구리, 아연 및 크롬은 도금용액제조에 사용되는 시약중에 존재하는 불순물들로서 도금용액중에 비교적 소량 존재한다.

Fig. 2는 용액중에 납 함량이 증가함에 따라 강판에 부착한 니켈 및 납 부착량을 측정된 결과이다. 용액중에 납 첨가량이 0.01g/l 이하에서는 강판에 납이 석출하지 않았으나, 0.1g/l 이상 첨가될 경우 첨가량이 증가함에 따라 석출량이 증가해서 1g/l가 첨가될 경우 강판에 약 20mg/m² 정도가 석출하였다. 그러나 용액중에 납이 1g/l까지 첨가되어도 강판에 부착하는 니켈의 부착량은 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 본 실험에서 납은 아세트산염으로 첨가하였으며, 도금용액중에 아세트산납을 첨가하면 용해가 일어난 후 곧 바로 흰색 침전이 발생하였으며, 이 침전물을 분석한 결과 황산납임을 확인하였다. 따라서 황산계 도금용액중에서 납은 대부분이 불용성의 PbSO₄로서 침전하기 때문에 실제 전

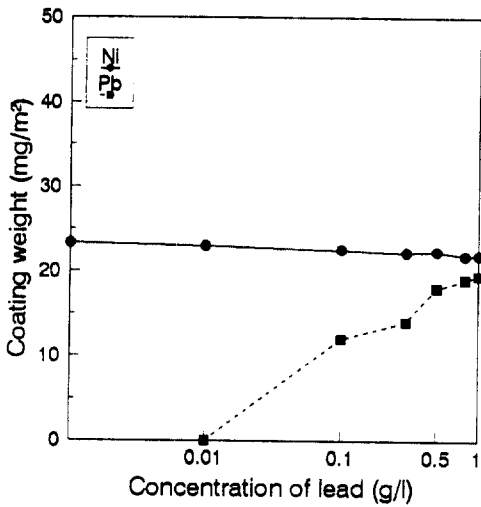


Fig. 2. Coating weight of nickel and lead with the concentration of lead in bath.

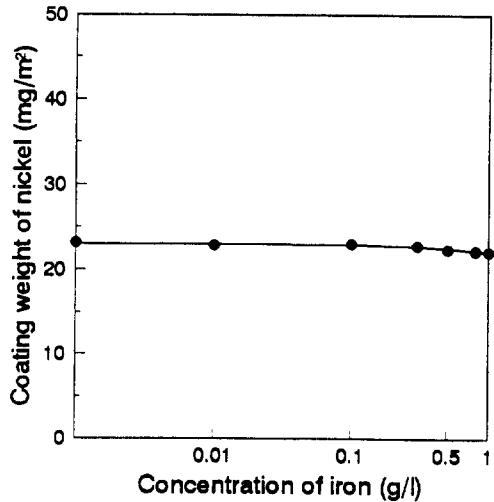


Fig. 3. Coating weight of nickel with the concentration of iron in bath.

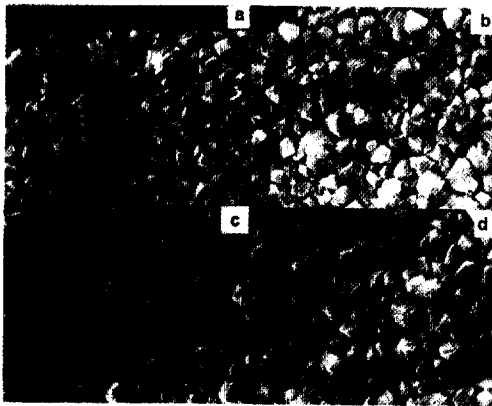


Photo. 1. The SEM micrographs of phosphated film of nickel coated sheet with the amount of lead in bath. a) Pb 0g/l, b) Pb 0.01g/l, c) Pb 0.1g/l, d) Pb 1g/l.

극반응에 관여하지 않아 니켈 부착량의 변화가 거의 없으며, 강판에 석출한 납은 대부분 미세한 PbSO₄ 침전물이 공석된 것으로 생각된다.

Photo. 1은 용액중 납농도에 따라 니켈 플레쉬도금 및 인산염처리후 인산염 결정의 크기로서 인산염처리성을 평가한 결과이다. 용액중 납의 농도가 0.1g/l 까지는 인산염결정의 크기의 변화가 거의 없으나, 1g/l 첨가된 경우에는 인산

염결정의 크기가 약간 커지는 경향을 보인다. 이는 앞에서 언급 한 바와 같이 첨가한 납이 용액중에서 불용성 황산납 침전물 형태로 존재하여 도금시 석출하는 니켈결정에 물리적으로 공석되어 인산염처리시 인산염 결정핵 생성을 방해한 것으로 생각된다.

Fig. 3은 도금용액중 철 농도가 증가함에 따라 강판의 니켈부착량을 측정된 결과로서, 본 실험의 첨가범위인 1g/l 이하의 철 농도에서는 니켈부착량이 거의 변화가 없다. 또한 이들 강판에 대해 인산염처리후 인산염 결정의 크기를 평가한 결과를 Photo. 2에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 용액중 철 농도에 따른인산염결정의 크기에 변화가 거의 없다.

Fig. 4는 용액중 구리 농도에 따른 강판에 석출한 니켈 및 구리 부착량을 측정된 결과이다. 용액중에 구리가 0.1g/l이상에서 첨가량이 증가할수록 강판에 부착한 니켈은 점점 감소하며, 반대로 구리의 부착량은 점점 증가하여 0.5g/l 이상에서는 오히려 구리의 부착량이 니켈 부착량보다 높았다. 구리의 전기화학적 전위가 니켈에 비해 귀하여 용액중에 두 금속이온이 같은 농도로 공존할 경우 구리가 우선적으로 전착되

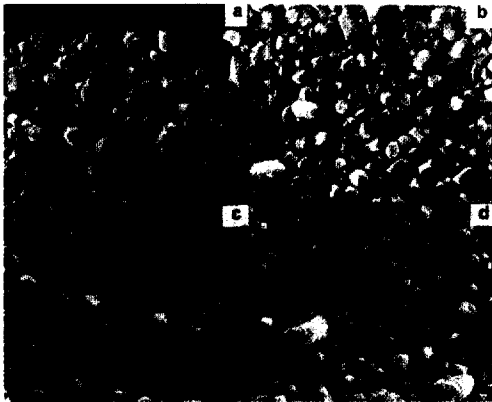


Photo. 2. The SEM micrographs of phosphated film of nickel coated sheet with the amount of iron in bath. a) Fe 0g/l, b) Fe 0.01g/l, c) Fe 0.1g/l, d) Fe 1g/l.

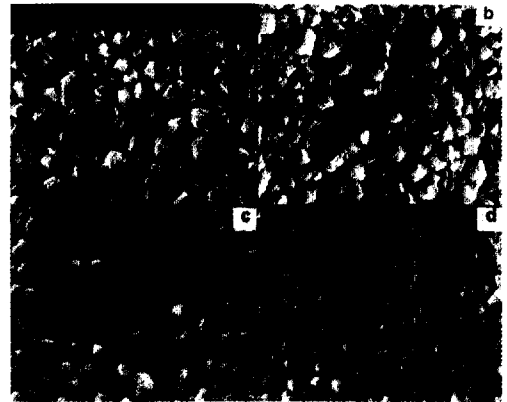


Photo. 3. The SEM micrographs of phosphated film of nickel coated sheet with the amount of copper in bath. a) Cu 0g/l, b) Cu 0.01g/l, c) Cu 0.1g/l, d) Cu 1g/l.

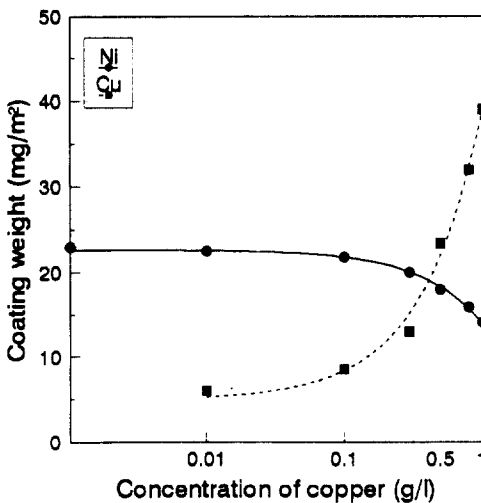


Fig. 4. Coating weight of nickel and copper with the concentration of copper in bath.

기 때문에 동일한 전기량에서 구리의 전착에 소요된 전기량 만큼 니켈의 전착이 억제되어 용액중 구리의 농도가 증가할 수록 니켈의 부착량은 감소하였다. 이들 강판에 대해서 인산염 처리후 인산염 결정의 크기를 관찰한 결과를 Photo. 3에 나타내었다. 용액중 구리의 농도가 증가할 수록 인산염 결정의 크기는 감소하였다. 강판표면에 부분적으로 존재한 구리는 니켈과 마찬가지로

지로 인산아연 용액중에서 용액에 노출된 철과구부전지를 형성하여 철의 용출을 촉진시키기 때문에 인산염 핵생성을 빠르게 하여 인산염 결정을 미세화시키는 역할을 하며, 철과의 전위차가 니켈과 철사이의 전위차보다도 크기 때문에 전착된 니켈이 감소하고 구리가 증가할수록 인산염 결정은 미세하였다. 그러나 강판에 구리가 5mg/m² 이상 석출하면 강판의 색상이 붉은색을 띄었다.

Fig. 5는 용액중 아연 농도가 증가함에 따라 강판에 석출한 니켈 및 아연 부착량을 측정한 결과이다. 용액중에 아연이 0.01g/l 이상에서 첨가량이 증가할수록 강판에 부착한 니켈은 점점 감소하며, 반대로 아연의 부착량은 점점 증가하여 1g/l에서는 약 30mg/m²의 아연이 석출되었다.

Photo. 4는 용액중 아연농도에 따라 니켈 플레쉬 및 인산염 처리후 결정의 크기로서 인산염 처리성을 평가한 결과이다. 용액중 아연의 농도가 0.1g/l까지는 인산염 결정의 크기에 변화가 없으나, 1g/l 첨가되면 인산염 결정의 크기가 약간 커지는 경향을 보인다. 용액중의 아연 이온이 강판에 전착될때 아연수산화물을 경유해서 아연결정으로 전착¹⁰⁾되기 때문에 강판표면에 전착된 아연의 일부는 아연수산화물(혹은 산화물)

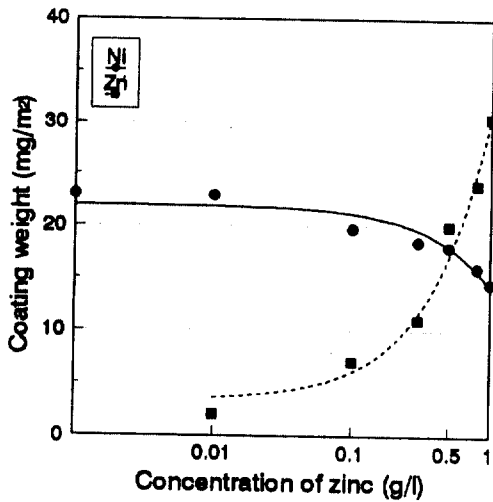


Fig. 5. Coating weight of nickel and zinc with the concentration of zinc in bath.

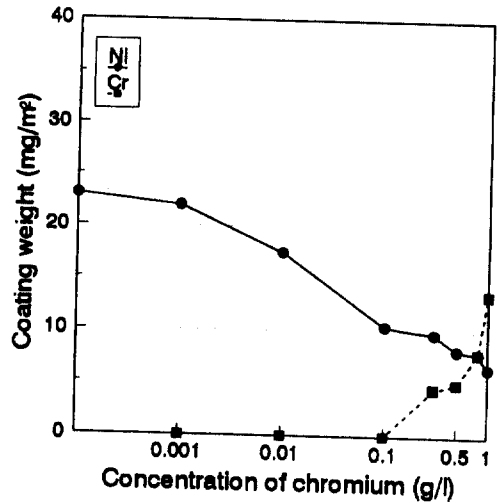


Fig. 6. Coating weight of nickel and chromium with the concentration of chromium in bath.

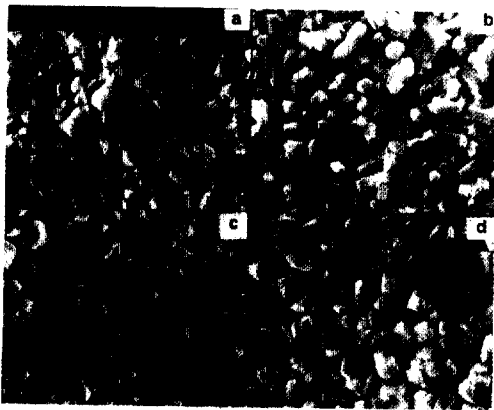


Photo. 4. The SEM micrographs of phosphated film of nickel coated sheet with the amount of iron in bath. a) Fe 0g/l, b) Fe 0.01g/l, c) Fe 0.1g/l, d) Fe 1g/l.

상태로 존재하게 되고 아연수산화물은 인산염처리시 인산아연 용액중에서 철의 용해에 기여하지 못한다. 따라서 도금용액중에 아연이 1g/l 정도로 다량 존재할 경우 니켈의 부착량을 감소시키고 이로 인해 인산염처리시 니켈의 철 용해 촉진 역할을 감소시켜 인산염 결정의 크기를 조대화 시킨 것으로 판단된다.

도금용액중에 크롬 농도에 따른 니켈 부착량

및 크롬 부착량을 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 용액중에 크롬이 0.001g/l 이상 첨가되면 강판에 석출한 니켈의 부착량이 상당히 큰 폭으로 감소하였다. 그러나 크롬의 석출은 용액중에 0.3g/l 이상 첨가되어야만 석출하였다. 용액중에 6가 크롬이온이 존재하면 음극 계면에서 니켈의 석출반응보다도 우선하여 크롬3가로 환원되고 3가 크롬은 계면의 pH가 상승함에 따라 강판 표면에 크롬 수산화물을 형성한다.¹¹⁾ 따라서 강판 표면에 형성된 크롬 수산화물이 니켈의 전착을 방해하여 용액중 크롬농도가 증가함에 따라 니켈 부착량은 비교적 큰 폭으로 감소하였다.

Photo. 5는 크롬이 존재하는 도금용액중에서 니켈플레쉬 도금후 인산염처리를 실시한 시편의 인산염 조직사진 관찰 결과이다. 용액중에 크롬을 0.01g/l첨가한 시편의 경우에서도 인산염 결정이 조대하였으며, 0.1g/l 첨가한 시편은 인산염 결정이 형성되지 않은 부위가 많이 존재하고 있다. 용액중 크롬이온의 농도가 1g/l 첨가된 경우에는 인산염 결정이 전혀 생성되지 않았다. 강판표면에 석출한 수산화크롬(혹은 산화크롬)은 약산성과 약알칼리성에서 잘 파괴되지 않는 치밀하고 강력한 부동태 피막으로 작용하고, 이

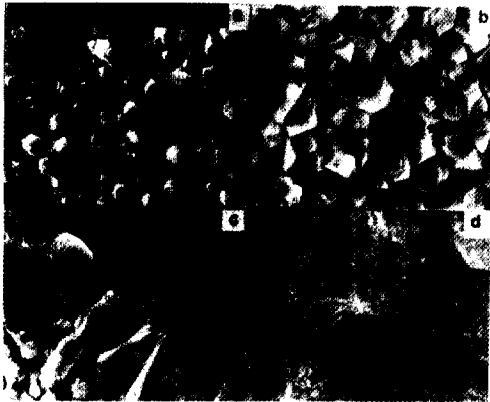


Photo. 5. The SEM micrographs of phosphated film of nickel coated sheet with the amount of chromium in bath. a) Cr 0g/l, b) Cr 0.01g/l, c) Cr 0.1g/l, d) Cr 1g/l.

러한 피막이 형성되어 있을 경우 인산염 용액중에서 강판의 용해반응을 저해하여 인산염 반응이 잘 일어나지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 도금용액중에 첨가된 불순물의 종류 및 농도별로 니켈 플레쉬도금을 실시하여 그 강판을 인산아연 용액중에서 인산염처리를 실시한 후 전착도장을 실시하여 40℃의 증류수에 10일간 침지한 후 꺼내어 건조한 후 도장면을 가로세로 각각1mm 간격으로 11개씩 칼로 그은 후 그 부위에 스카치 테이프를 붙인 다음 테이프를 떼어냈을때 테이프에 도장막이 묻어나오는 정도로서 도막밀착성을 평가한 결과이다. 납이 첨가된 도금용액중에서 도금한 시편의 경우 첨가량이 0.1g/l까지는 불순물이 첨가되지 않은 시편과 유사한 정도로 도막밀착성이 우수하였으나, 1g/l 첨가된 시편에서는 도막밀착성이 약간 열화되었다. 이는 Photo. 2에 나타난 바와 같이 납이 1g/l 첨가된 시편의 경우에는 인산염 결정의 크기가 약간 조대화하여 도막과의 접촉면적이 상대적으로 감소하였기 때문으로 생각된다.

Vijay 등에 의하면 도금층에 납이 존재한 강판을 도장후 215℃이상의 온도에서 소성할 경우 금속간 화합물층이 형성되어 도막밀착성이 현저

Impurity Concn.(g/l)	Non-impurity				
	Pb	Fe	Cu	Zn	C
0.01					
0.1					
1					

Fig. 7. The paint adhesion property of electropainted steel sheets with kinds of impurities and their concentration in plating solution.

히 감소한다고 보고 하고 있다.¹²⁾ 본 실험에서는 전착도장후 소성시에 국내 자동차사 기준에 의해 180℃에서 20분간 소성하였기 때문에 금속간 화합물층의 형성에 의한 도막밀착성의 열화는 일어나지 않은 것으로 판단된다.

철과 구리를 첨가한 시편의 경우에는 첨가량 1g/l까지 도막밀착성의 열화가 발생하지 않았다. 철의 경우 첨가량이 증가하여도 니켈 부착량의 변화가 거의 없기 때문에 인산염결정의 크기가 변화하지 않아 도막밀착성의 변화가 없으며, 구리의 경우 첨가량이 증가할수록 인산염 결정이 미세해지기 때문에 도막밀착성은 오히려 좋을 것으로 판단되지만, 본 실험 조건하에서는 큰 차이가 없었다. 아연을 첨가한 시편의 경우 0.1g/l까지는 도막밀착성에 차이가 없으나, 1g/l 첨가한 시편의 경우 Photo. 4에 나타난 바와 같이 인산염 결정이 조대화하여 도막밀착성이 약간 열화되었다. 크롬을 첨가한 경우에는 0.01g/l에서도 도막박리가 비교적 다량으로 발생하였으며, 첨가량이 증가할수록 도막박리량이 증가하였다. 크롬의 경우 첨가량 0.01g/l에서도 첨가하지 않은 경우에 비해 인산염결정의 크기가 훨씬 조대하기 때문에 도막밀착성이 열화되었으며, 0.1g/l 이상에서는 인산염결정이 전혀 형성되지 않거나 부분적으로 형성되었기 때문에 도막의 대부분이

박리되었다.

4. 결 론

니켈 플래쉬 도금시 도금욕에 존재하는 불순물의 양에 따른 니켈 부착량의 변화와 이에 따른 인산염결정의 변화에 대해서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 황산계 도금용액중에서 남은 대부분 침전물로 존재하기 때문에 니켈의 부착량에는 거의 영향을 주지 않지만, 0.1g/l 이상 존재하면 도금층에 황산납 형태로 공석되며, 1g/l에서는 인산염처리시 결정을 조대화시켜 도막밀착성을 열화시킨다.
2. 철은 1g/l까지 첨가되어도 니켈부착량에 큰 변화가 없으며, 인산염결정의 크기에도 큰 영향을 미치지 않는다.
3. 구리는 0.1g/l 이상 존재하면 니켈 부착량을 감소시키고, 구리 부착량을 증가시켜 인산염결정을 미세화시키지만 강판의 색상을 붉게 한다.
4. 아연은 0.1g/l 이상 존재하면 니켈 부착량을 감소시키고 아연 부착량을 증가시켜, 1g/l에서는 인산염결정을 조대화시켜 도막밀착성을 열화시킨다.
5. 크롬은 0.001g/l 이상 존재하면 니켈부착량을 감소시키고 인산염결정의 생성을 방해하여 도막밀착성을 크게 열화시킨다.

References

1. T. Usuki, S. Oita, T. Wakano and M. Nishihara, *Tetsu-to-Hagane*, **77**, 398 (1991).
2. M. Hukugo, K. Ohara, K. Miki, T. Kirihara, M. Hoshino, K. Kawamoto and J. Tanaka, *Tetsu-to-Hagane*, **66**, 167 (1980).
3. T. Kanemaru, T. Kawakami, S. Manaka, M. Yamamoto and T. Mizuno, *Tetsu-to-Hagane*, **77**, 1050 (1991).
4. Fujino, et al : *Sumitomo Research*, **30** (1985).
5. Philip L. Coduti : *Metal Finishing*, May, 51 (1980).
6. T. S. N. Sankara Narayanan : *Metal Finishing*, June, 86 (1996).
7. R. Haneda, N. Masui and M. Yoneya, *Hyomen Gizutsu*, **41**(8), 45 (1990).
8. S. Wakano, T. Usuki, M. Nishihara and J. Hujino, *Tetsu-to-Hagane*, **77**, 177 (1991).
9. M. S. Kim and Y. J. Kwak, Development of Ni flash coating techniques on cold rolled steel sheet, POSCO research lab, South Korea (1997)
10. H. Yan, J. Downers, P. J. Boden and S. J. Harris : *J. Electrochemical Soc.*, Vol. 143, No. 5 1577 (1996).
11. T. Inui, N. Shimizu and K. Hujimoto, *Hyomen Gizutsu*, **32**(11), 18 (1981).
12. Vijay Srinivasan, J. Sami Cuzmar and Thomas J. O'keefe : *Metallurgical Trans.*, Vol. 21B, No. 2, 81 (1990).