

鋼上에 니켈-아연-인三元合金鍍金에 관한速度論的研究

安鍾寬, 李應祚

고려대학교 금속공학과

A Kinetic Study on the Electrodeposition of Ni-Zn-P Ternary Alloys onto a Steel

J. G. Ahn and E. C. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701

Abstract

A kinetic study on the electrodeposition of Ni-Zn-P ternary alloys onto a steel in chloride solutions was carried out using a rotating disc electrode. The coatings were characterized using SEM/EPMA and A. A. analysis. The results showed that the plating rates of three components were increased with applied potential, disc rotating speed and temperature. The activation energies of Ni, Zn and P of the coatings were 6.1, 5.1 and 8.0 kcal/mole respectively. Therefore, the deposition rates were controlled partly by surface electrochemical reaction and partly by mass transport. As the potential, temperature of bath and rotating speed of cathode disc were raised, the vol. % ratios of Ni and P of coating layer were increased but that of Zn decreased. The effect of coating parameters on the surface morphology was also examined.

1. 서론

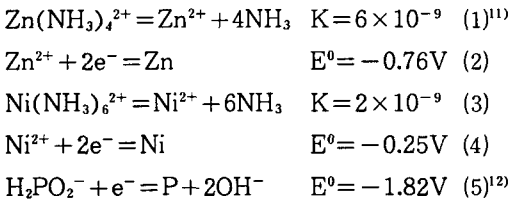
2원계 합금에 비금속 개재물인 P, B, C, O등을 첨가한 3원계 합금도금이 순수금속 또는 2원 합금 도금보다 내식성, 도색성(paintability), 강도, 내마모성 및 전기저항이 높아 이에 관한 연구가 활발히 진행하고 있다.^{1, 5)} 자동차용 강판에 사용되어 온 아연 도금강판의 기능성 향상을 위하여 Ni-Zn⁶⁾, Fe-Zn⁷⁾, Ni-P⁸⁾등의 연구가 진행되어 왔으며 기존의 자동차용 도금층의 가장 큰 단점은 페인트 부착력이 떨어지는 점인데 도금층에 P를 첨가할 경우에는 도색성을 향상시킬 수 있다고 보고하고 있다⁹⁾. 그러므로 아연도금 강판의 경우는

후 공정으로 인산염(phosphating)처리를 하는데 Ni-Zn-P의 3원계 합금도금을 할 경우 인산염처리 과정을 줄일 수 있을 것으로 예측된다. Ni-Zn-P 합금도금에 관한 연구는 Schlesinger 등이^{2), 3)} 무전해 도금을 통하여 Ni-Zn-P 피막의 격자상수 측정과 피막 성장조건을 SEM, EDX 검사를 통한 물성검사와 부식특성을 조사한 결과를 전기 도금층과 비교, 연구하였다. 또한 Swathirajan^{4), 5)} 등은 Ni-Zn-P 전기도금을 회전 실린더를 이용하여 도금조건 변화에 따른 석출 합금조성의 변화, 전류효율 및 부식특성을 조사하였다. 그리고 도금반응의 율속단계를 조사하였는데 고전류 밀도에서는 아연 이온의 물질전달이 율속하고 낮은 전류밀도에서는

물질전달과 표면 전기화학 반응의 혼합율속이라고 하였다. 그러나 회전 실린더내의 흐름은 낮은 회전 속도에서는 층류를 이루나, 회전속도가 증가함에 따라 Taylor vortices가 생기고 회전속도가 더 증가하면 난류가 흐르므로¹⁰⁾ 회전실린더에 의한 도금 반응기구 규명의 정확성이 결여되어 있다. 그러므로 본 실험에서는 회전원판계를 사용하여 Ni-Zn-P 합금도금의 반응기구를 규명하여 생산성 향상에 기여할 수 있는 기초자료를 얻고 동시에 도금조건 변화를 통해 전해도금의 특성을 조사 연구하였다.

2. 이론적 배경

Ni-Zn-P 합금도금시 각 이온의 평형상수 및 표준 환원 전위는 다음과 같다.



이상의 식들은 단순화한 반응식으로써 아연 및 니켈 아민들의 낮은 해리도로 인해 높은 분극을 유발하여 평활한 도금이 될 것으로 예상된다. 또한 아연은 니켈에 비해서 비(卑)한 금속이나 두 금속을 동시에 전착하는 합금도금의 경우에는 전기 화학적으로 비한 금속인 아연이 귀(貴)한 금속인 니켈보다 우선적으로 도금이 되는 이상형 공석(anomalous codeposition)의 현상을 나타낸다고 보고하고 있다.⁴⁾ 회전 원판계에서 물질유속은 식 (6)과 같은 Levich 식으로 나타낼 수 있다.¹³⁾

$$J_L = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_b = k_L C_b \text{----- (6)}$$

여기서 J_L : 이온의 물질플럭스(M/cm²sec), D : 이온의 확산계수 (cm²/sec), ν : 용액의 동점도 (cm²/sec), ω : 원판의 각속도(rad/sec), k_L : 확산의 물질전달계수임.

전기장에 의한 금속이온의 이동은 식(7)과 같다.¹⁴⁾

$$J_E = z_i \mu F C_i \nabla \phi \text{----- (7)}$$

여기서 J_E : 전기장에 의한 이온의 물질 플럭스, z_i : 이온의 전하, μ : 이동도, C_i : 이온의 농도, $\nabla \phi$: 전위차이며 따라서 물질전달과정이 전체 반응을 율속할 경우의 이론적인 총 물질전달의 속도상수는 식 (8)과 같이 대류확산성분과 전기장에 의한 성분의 합으로 표시할 수 있다.

$$k_T = k_L + k_E = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} + z_i \mu F \nabla \phi \text{ (8)}$$

k_T : 총물질 전달계수, k_E : 전기장에 의한 물질전달계수

또한 실험적인 걸보기 물질유속은 아래와 같이 표현되며

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = - \frac{V}{A} \frac{dC_b}{dt} = k_T (C_b - C_s) \text{--- (9)}$$

표면에서의 전기화학 반응이 빠를 경우 표면에서의 금속이온의 농도 $C_s = 0$ 이므로 식(10)과 같이 된다.

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{A}{V} k_r C_b \text{----- (10)}$$

$$k_r = - 2.303 \frac{V}{A} \frac{\log(C_b/C_{b0})}{t} \text{----- (11)}$$

여기에서 구한 실험적 속도상수 k_r 과 이론적인 총 물질전달의 속도상수인 k_T 를 비교하여 반응 기구를 규명할 수 있다.

일반적으로 표면에서의 전기 화학적 반응은 Butler-Volmer식으로 부터 과전압이 상당히 클 때 즉, $\eta > 0.052$ volt일 때¹⁵⁾

$$i = i_0 \exp(\alpha_a F \eta / RT)$$

또는 $\eta = B \log |i| - A$ 의 (12)식으로 표현된다.

여기서 B, A는 상수로서

$$B = \frac{2.303RT}{\alpha_2 F}, A = \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \log i_0 \text{이며,}$$

$\alpha_2 = (1 - \beta)n$ 을 나타내며 n : 반응에 참여하는 전자수이다.

표면 전기 화학반응이 가속할 경우에는 식 (12)에 서 알 수 있듯이 전류밀도가 과전압에 지수함수적 으로 증가한다.

3. 실험장치 및 실험방법

음극은 electrode rotator(HR-103A, HOKU-TO)로써 회전하였고, 양극은 불용성 전극인 탄소판을 사용했다. 양극과 음극간의 거리는 6cm로 유지 하였으며, 음극의 회전속도를 200r.p.m.에서 1200 r.p.m.까지 변화시켰다. 전압은 전원(Hp6642A), potentiostat(HA301, HOKUTO) 및 function generator(HG104, HOKUTO)로 조절하였고, 전해 액은 항온조(circulator, Haake DI)에서 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 오차로 온도를 조절하였다. 회전원판은 반경 15mm 인 저탄소 냉연 강판(표1 참조)을 테프론으로 모 서리를 5mm 차폐하였다. 또한 회전 원판과 강판은 실리콘 본드로 부착하였고, 회전축과의 연결은 은 스프링을 사용하였다.

Table 1. The chemical composition of the steel plate

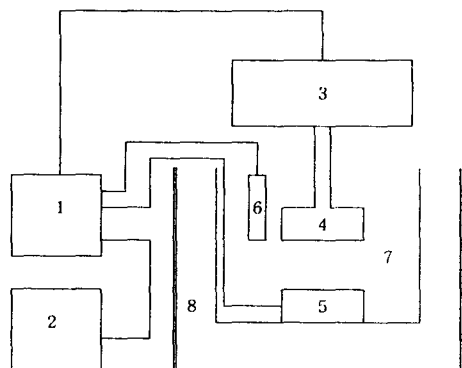
C	Mn	P	Sol-Al	Tot-Al
0.002%	0.12%	0.012%	0.034%	0.040%
S	Ti	N	O	Fe
0.10%	0.039%	13ppm	36ppm	Bal.

광택제는 방향성 알데히드류인 비이온성 활성 제인 p-toluene-sulfuric acid¹⁷⁾, 착물형성제로는 ammonium chloride를 사용하고, sodium citrate 는 buffer 및 supporting electrolyte로써 사용되 었다. 표 2의 시약을 증류수에 용해하여 500ml에 서 실험하였고, 표준 도금 조건은 45°C , pH 4.5,

4 volt, 음극 회전속도 400r.p.m.이다, 자동차 차체 용 강판(표 1 참조)을 #150-#2000까지의 사포 (emery paper)로 연마한 후 80°C , 40% NaOH 용액에서 알칼리 탈지 후 수세하고, 50% HNO₃용 액에서 산세한 후, 수세하여 건조한 다음 사용하였 다. 도금속도는 도금전후의 무게차이를 화학 천칭 (Mettler-H80)으로 측정한다. 다음, 시간에 따른 도 금속도를 계산하였다. 도금 조건에 따른 도금피막 의 조성 분석은 피막을 박리시켜 30% 염산에 용 해시킨 후 증류수로 희석하여 원자 흡광분석기 (Varian Techtron 1475)로 분석하고, 또한 같은 시편을 EPMA [JXA-8600SX(JEOL)]분석치 와 비교하였다.

Table 2. The composition of the Bath

Component	전해 도금욕
Nickel chloride	213.9 g
Zinc chloride	12.3 g
Ammonium chloride	21.4 g
Sodium hypophosphite	20.0 g
Sodium citrate	29.4 g



- 1. Power supply
- 2. X-Y recorder
- 3. Electrode rotator
- 4. Cathode
- 5. Anode
- 6. Reference electrode
- 7. Plating cell
- 8. Water bath

Fig. 1 Experimental Apparatus of Electrodeposition Cell.

4. 실험 결과 및 고찰

4. 1. 원판 회전 속도 및 전압의 영향

원판 회전속도를 200r.p.m.에서 1200r.p.m.으로 변화시켰을때 Ni 도금 속도를 식 (11)식에 따라 도기한 결과를 그림 2에 나타냈다.

이 그림에서 보면 전해액중 무차원 니켈 이온 농도는 시간에 따라 직선적으로 감소하며 또한 회전속도가 증가함에 따라 기울기가 급격해 지는 것으로 보아 Ni의 도금속도가 증가됨을 알 수 있다. 그림 3은 도금전압이 2, 4, 6 volt에서 음극원판 회전속도 변화에 따른 니켈의 도금속도 상수의 변화를 나타냈다. (각속도)^{1/2}의 증가에 따라 속도상수는 직선적으로 증가하며 전압의 증가에 따라 속도상수는 크게 증가하고 6 volt 도금시에는 $\omega^{1/2}$ vs. k의 기울기도 급증함을 나타나고 있다. 즉, 회전속도가 증가하면 물질전달이 쉽게 일어나고 또한 전압의 증가에 따라 표면에서의 전기화학적 반응이 빨라져 물질전달의 영향을 커지기 때문으로 사려된다. 그러므로 물질전달이 전체 도금반응을 부분적으로 율속하고, 또한 k vs. $\omega^{1/2}$ 의 그림이 직선적인 관계는

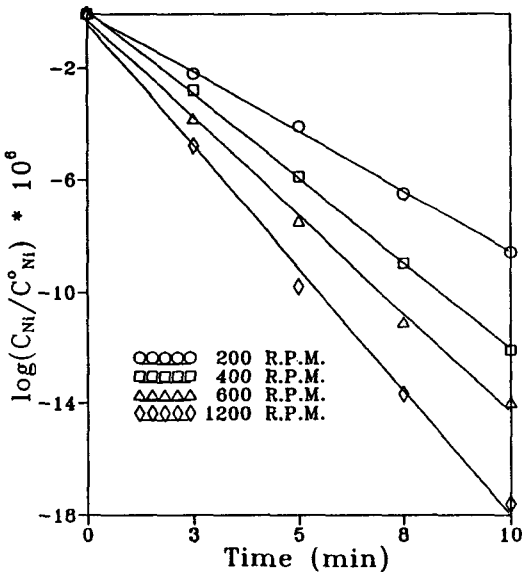


Fig. 2. The effect of rotating speed on the electro-deposition rate of Ni at 4 volt and 45°C.

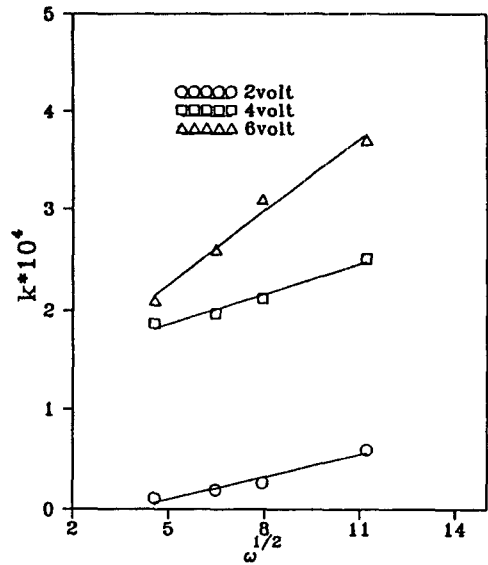


Fig. 3. The effect of rotating speed on the apparent rate constant of Ni at 45°C.

나타나지만 원점을 지나지 않으므로 이 도금반응은 물질전달의 영향과 표면의 전기화학적 반응이 동시에 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 본 연구의 도금속에서는 Ni의 무전해도금이 나타날 수 있으므로 Ni-Zn-P 무전해도금을 행한 결과 본 실험 조건에서는 무전해도금이 거의 나타나지 않아¹⁸⁾ 무전해 도금의 영향은 무시하였습니다.

그림 4는 Zn의 경우로써 Zn도 마찬가지로 전압이 증가함에 따라 k vs. $\omega^{1/2}$ 의 기울기가 증가함을 보여주고 있다. Zn이 Ni보다 도금액중의 농도가 1/10이지만 도금속도가 비슷하게 나타나고 있는 것은 Zn이 Ni보다 평형전압이 낮지만 Ni보다 도금이 먼저 되는 異狀形공석(anomalous codeposition)^{4, 5)}으로 설명할 수 있다. 그림 5은 P의 결보기 속도상수에 대한 회전속도를 나타낸 그림으로 Zn, Ni과 마찬가지로 회전속도가 증가함에 따라 결보기 속도상수가 증가함을 보여주고 있다. 그런데 P의 경우에는 회전속도와 전압의 증가에 따라 결보기 속도상수가 약간 증가하나 Zn와 Ni보다 도금속도가 월등히 낫다.

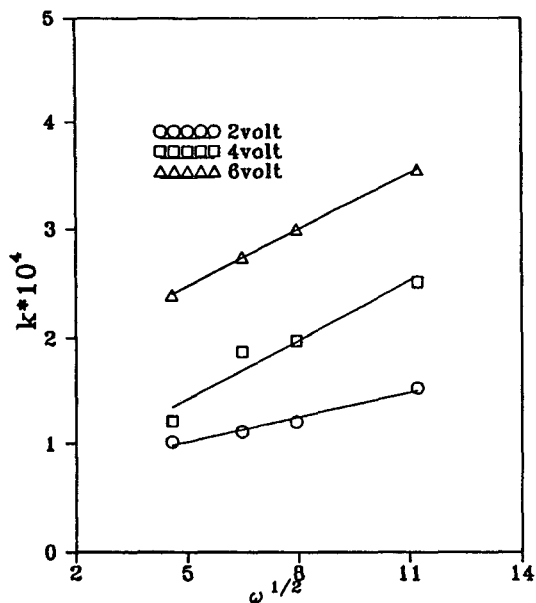


Fig. 4. The effect of rotating speed on the apparent rate constant of Zn at 45°C.

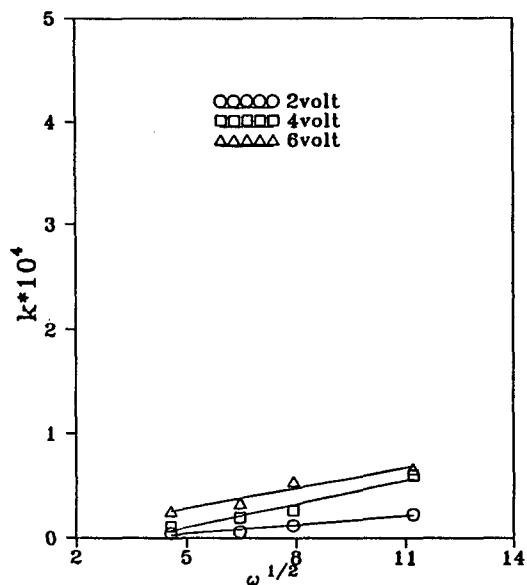


Fig. 5. The effect of rotating speed on the apparent rate constant of P at 45°C.

4. 2. 온도의 영향

온도의 영향을 알아보기 위해 Ni, Zn, P의 겉보기 속도상수를 Arrhenius plot한 결과를 그림 6에

나타냈다. 여기에서 구한 각 금속의 활성화 에너지는 Zn의 경우 5.1kcal/mol, Ni은 6.1kcal/mol, P는 8.0kcal/mol이었다. 이는 회전원판계에서 Levich식으로 부터 구한 물질 전달 속도상수의 활성화 에너지 범위(3-4kcal/mol) 보다 약간 큰 값을 가지는 것으로 전체반응이 물질전달만이 유효하는 것이 아니라 표면에서의 전기화학적 반응이 어느 정도 유효함을 알 수 있다.

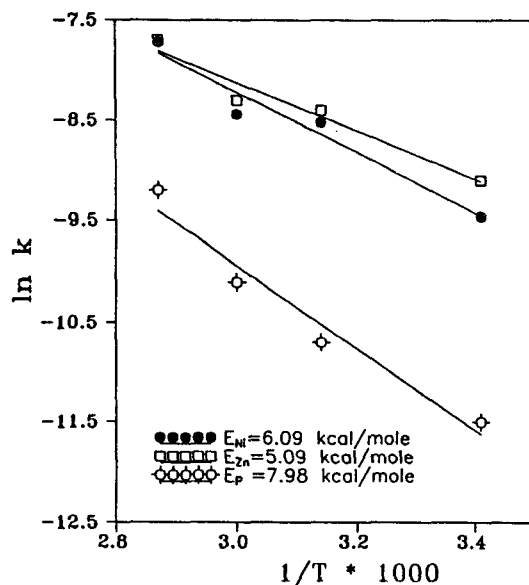


Fig. 6. Arrhenius plot for the electrodeposition in Ni-Zn-P system.

4. 3. 원판의 회전속도, 전압 및 온도에 따른 도금층 조성의 변화

합금 도금층을 구성하는 니켈, 아연 및 인의 조성비에 대한 원판 회전 속도 및 전압의 영향을 그림 7, 8, 9에 나타냈다. 그림 7은 음극의 회전속도가 200r.p.m.일때, 전압의 변화에 따른 도금층 조성의 변화를 나타낸 것으로 Ni 경우는 전압이 2 volt에서 4 volt로 증가함에 따라 약 5wt% 증가하나 6 volt에서는 4 volt와 비슷한 결과를 나타내고 있다. 아연의 경우는 2 volt에서 6 volt로 전압의 증가에 따라 약 5 wt% 감소하고, P는 약간 증

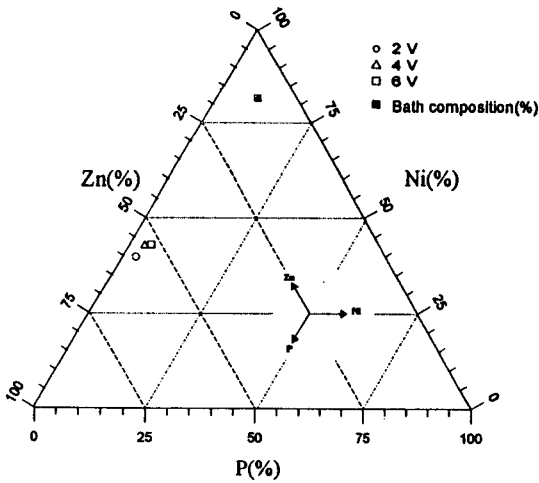


Fig. 7. Relation between compositions of electro-deposited ternary alloys and a bath concentration at 200rpm.

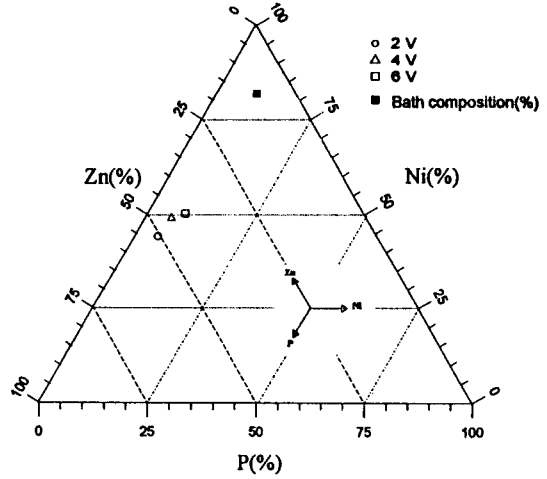


Fig. 7. Relation between compositions of electro-deposited ternary alloys and a bath concentration at 800rpm.

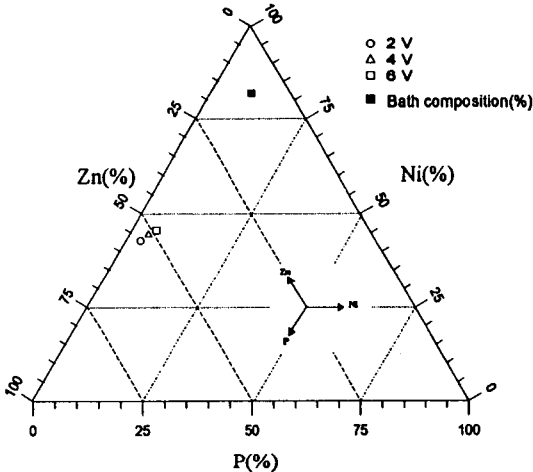


Fig. 8. Relation between compositions of electro-deposited ternary alloys and a bath concentration at 400rpm.

가하는 것으로 나타나고 있다. 그림 8은 전압의 증가에 따라 Ni은 약 5wt% 증가하고 Zn는 약 6wt% 감소하며 P는 약간 증가하는 것으로 보여진다. 그림 9은 회전속도가 800r.p.m.일때 전압의 증가에 따라 Ni의 증가량이 400r.p.m.보다 약 5wt% 정도 증가한다. 그림 7, 8, 9을 살펴보면 회전속도와 전압이 높아짐에 따라 더욱 귀한 금속인 Ni의

도금증가량이 커지고 더욱 비한 금속인 아연의 도금증가량은 감소한다. 이는 Brenner¹⁶⁾의 실험 결과와도 일치한다. 그런데 도금액중에 Ni이온의 농도가 10배가 많고, Ni이 Zn의 평형전압보다는 높은데도 불구하고 비교적 낮은 전압(2 volt)에서는 Zn의 분율이 크고, Ni의 조성분율은 적다. 그 이유는 전압이 낮을 경우 Zn의 평형 전압 이상에서는 Zn의 도금층이 Ni의 핵생성을 방해하는 역할을 하기 때문으로 보고하고 있다.⁵⁾ Schlesinger의 Zn-Ni-P 합금도금에서도 Zn이 우선 도금되는 경향을 갖는데 높은 전류 밀도(>0.5A/cm²)보다 낮은 전류 밀도(<0.5A/cm²)에서 더욱 심하다고 보고하고 있다.⁴⁾ 또한 높은 전압(4-6 volt)일 경우에는 도금층에서 핵생성이 용이하지만 낮은 Zn농도(0.09M)에 의해 Zn의 물질 전달이 전체반응을 율속하므로 Ni의 도금층 조성 분율은 증가하고 Zn의 조성분율은 감소하는 것으로 사료된다. P의 성분변화는 회전속도와 전압의 증가에 따라 상승함을 보여주고 있다. Lasala등에 의하면⁸⁾ Ni-P합금도금에서 전류 밀도가 0.31A/cm²에서 2.33A/cm²으로 상승함에 따라 도금층내의 P의 성분이 28.7

%에서 12.5%로 감소하였지만, Schlesinger⁴⁾ 등은 Ni-Zn-P 전기도금에서 도금층내의 P의 성분이 전류밀도가 상승함에 따라 증가한다고 보고하였는데 이러한 상반된 결과는 P의 제공원이 phosphorous acid와 sodium hypophosphite로 각각 다르며, 이에 따라 도금층내의 전착구조가 다르기 때문으로 사려된다. 그림 10에서 온도가 증가함에 따라 Ni과 P의 도금층 조성분율은 증가하고 Zn의 경우에는 감소한다. 온도가 45°C 이하에서는 온도증가에 따라 Ni의 증가가 10% 정도이며 45°C 이상에서는 증가폭이 감소되는 경향을 보이고 있으며, Zn는 Ni과 반대의 경향을 나타내고 있다. P의 경우는 45°C 이상에서 뚜렷이 증가하는 것을 보여 주고 있으므로 표면화학 반응이 P의 도금반응에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

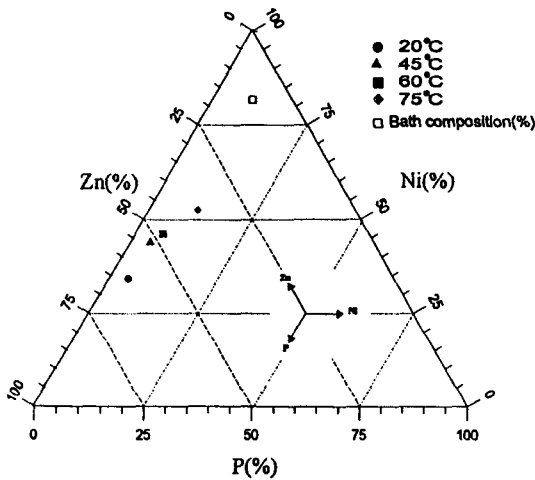


Fig. 10. Effect of temperature on the composition of electrodeposited ternary alloys.

4. 4. 도금층의 표면형상

사진 1은 전압을 2volt에서 6volt으로 증가함에 따라 10분간 도금한 도금층의 형상을 SEM으로 나타낸 것이다. 4volt와 6volt는 평활한 면을 나타내고 있으며 2volt는 도금면이 거칠고 성장한 성상을 보여 주고 있다. 전압이 낮은 경우에는 핵생성

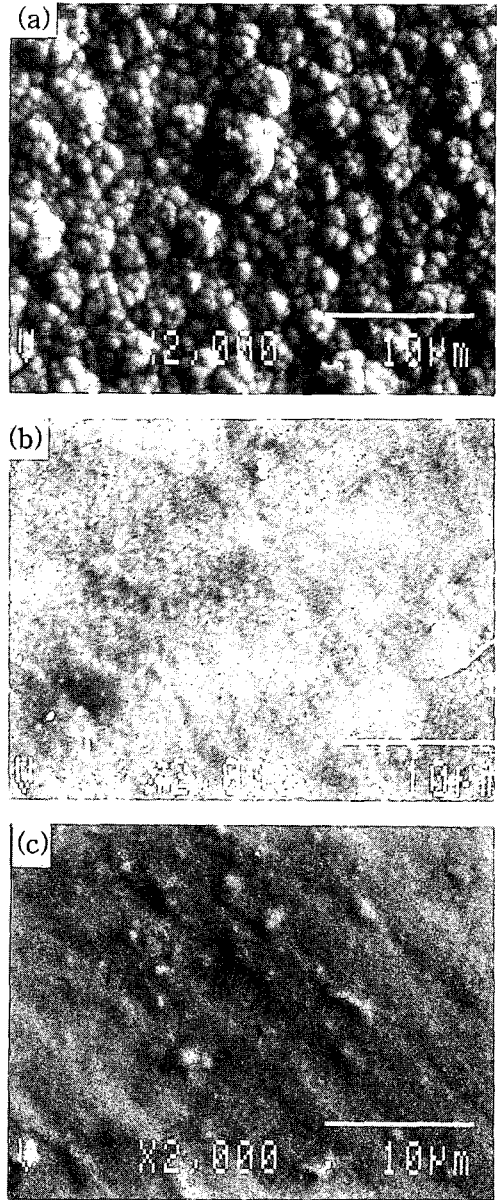


Fig. 11. Scanning electron micrographs of Ni-Zn-P alloy coatings.
(a) 2V (b) 4V (c) 6V

보다는 핵생장이 쉽게 되어 도금면이 거칠며, 전압이 높을 경우에는 핵생성이 용이하여 평활한 면을 갖을 수 있다고 보고되어¹⁸⁾ 본 연구의 경우에도 비슷한 경향을 보이고 있습니다.

5. 결 론

강상에 Ni-Zn-P 전해 합금도금을 전압 2-6 volt, 음극의 회전속도 200-1200r.p.m. 및 전해액의 온도 범위를 20-75°C로 변화하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1) Ni-Zn-P 합금도금시에 전압, 온도 및 원판의 회전속도가 증가할 때 Ni, Zn, P의 도금속도가 증가하고 각 성분의 활성화 에너지는 각각 6.1, 5.1 및 8.0 kcal/mol인 혼합물속으로 사려된다.

2) 전압, 전해액의 온도 및 회전속도가 증가함에 따라 도금층의 니켈 및 인의 함량은 증가하고 아연의 함량은 감소하였다.

후 기

본 연구는 1993년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 연구가 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- O. M. Gonzales, R. E. White, and D. L. Cocke : *Plating and Surface Finishing*, Nov. (1990) 63
- M. Schlesinger, X. Meng, and D. D. Snyder : *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1858
- M. Schlesinger, X. Meng, and D. D. Snyder : *ibid.*, 138 (1991) 406
- S. Swathirajan and Y. M. Mikail : *ibid.*, 136 (1989) 2188
- S. Swathirajan and Y. M. Mikail : *ibid.*, 136 (1989) 374
- 노재호, 이용조 : *한국표면공학회지*, 22 (1989) 118
- R. Sard : *Plating and Surface Finishing*, Feb. (1987) 30
- P.K. Ng, D.D. Syner, and J. Lasala : *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1376
- D.R. Gabe : *Principle of metal surface treatment and protection*, 2nd edition Pergamon Press Inc., Elmsford, New York 10523, U.S.A. (1978) 150
- J. Newman : *Electrochemical Systems*, Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, N.J. (1973) 6
- H. E. Baner and R. V. Scheuerman : *Handbook of Thermochemical Data for Compounds and Aqueous Species*, John Wiley & Sons, Inc. (1978) 89
- D. R. Lide : *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st edition. CRC Press (1991) 8
- V. G. Levich : *Physicochemical Hydrodynamics*. 2nd ed. Prentice-Hall., Englewood Cliffs. NJ (1962) 60
- G. Prentice : *Electrochemical Engineering Principle*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs. NJ(1991) 152
- J. O' M. Bockris and D. M. Drazic : *Electrochemical Science*. Taylor & Francis LTD. Mackin Street London. (1972) 98
- A. Brenner: *Electrodeposition of alloys*, Vol. 1, Academic Press, New York (1963) 147
- D. E. Hall : *Plating and Surface Finishing* Nov. (1983) 59
- 이재현, 이용조 : *고려대학교 생기연 논문집*, 31 (1995) 51
- F. Habashi: *Extractive Metallurgy Vol. 1*, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc, 150 Fifth Avenue, New York, 10011. (1969) 320