

## 아연-니켈 합금도금 전착성에 미치는 첨가제 영향

김현태, 정원섭

부산대학교 금속공학과, 부산, 609-735

## The effect of additives on the electrocrystallization of Zn-Ni alloy deposit

H.T. Kim and W.S. Chung

*Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

요 약 염화물욕에서 아연-니켈합금전착성에 대한 첨가제의 영향을 전기화학방법, SEM을 이용한 미세조직 관찰, 표면외관 및 X-ray 회절법등으로 조사하였다. 실험에 사용된 첨가제는 지방족의 알콜, 사카린, 나프탈렌유도체의 계면활성제였다. 첨가제의 첨가에 의해 전착 저항성은 증가되었으며, 저항성에 대한 첨가제의 효과는 전류밀도에 따라 다르게 나타났다. 고전류 밀도에서 합금 전착층의 니켈함량은 알콜의 첨가에 의해서 증가되었으며, 계면활성제에 의해서 감소되었다. 도금층의 표면 거칠기, 외관 및 도금층의 미세조직은 첨가제 종류에 따라 다르게 나타나는, 즉 계면활성제나 알콜의 첨가에 의해서 미세조직이 치밀하고, 미세해지며, 표면 거칠기가 양호해졌으며, 표면외관은 계면활성제와 사카린의 첨가에 의해서 우수하게 나타났다.

Abstract The effect of the additives on the Zn-Ni alloy electrocrystallization from a chloride bath was investigated by means of electrochemical methodes, scanning electron microscopy and measurement of surface appearance, X-ray diffraction patterns. The additives tested were the surfactant of naphtalene-derivative, saccharin and aliphatic alcohol. The resistance of electrodeposit increased by adding the additives, whereas the effect of additives on resistance was different with current density. The nickel content of alloy deposit was increased by the addition of alcohol, while decreased by the surfactant. The surface roughness, appearance and morphology of deposit were also influenced by the type of additive. The fine, compact grains and good surface roughness could be obtained from the surfactant or alcohol-added bath, and the surfactant or saccharin improved the

surface appearance.

## 1. 서 론

전착된 아연-니켈 도금은 순수아연도금에 비하여 우수한 내식성을 부여하므로 오래 전부터 연구되어 왔으며, 최근에는 자동차용으로 상업화되어 중요성이 더욱 부각되고 있다. 아연-니켈합금전기도금은 이상도금층(anomalous codeposition)을 형성하는 대표적인 도금인[1], 즉 비한 전위금속(less noble metal)인 아연의 전착이 우선적으로 일어난다. 이러한 도금특성을 이해하기 위하여 도금층의 이상성(anomalous property)이 다방면으로 많은 연구자에 의하여 조사되었으나[2,3] 현재 알려진 이론으로 국부적인 pH의 상승으로 아연수산화물 석출로 인하여 니켈의 전착이 억제된다는 설[4]이 광범위하게 받아들여지고 있다.

아연-니켈합금도금재는 도금층의 적정 니켈 농도가 10-15 wt% Ni에서 가장 양호한 내식성을 얻을 수 있으므로[5], 니켈함량을 확보하는 석출에 대하여 전착조건 및 전해액 등에 대하여서는 계속적인 관심의 대상이 되었으나, 전기도금시 도금품질에 미치는 효과가 큰 첨가제 거동에 대해서는 최근야 전극반응속도와, 전착공정 영향 등에 관한 연구가 다수 이루어지고 있다[6,7].

본 연구는 첨가제 3종(지방족알콜, 사카린, 나프탈렌유도체의 계면활성제)각각에 대하여 염화욕에서 아연-니켈전기도금에서 첨가제의 효과를 저 전류밀도에서 전기화학적 방법으로 고찰한 뒤, 산업계에서 실용화되고 있는 고전류밀도에서 도금결정성에 미치는 영향 및 이때 나타나는 도금층의 성질과 도금결정성과의 연관성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 전기화학 반응성 실험

염화욕 아연-니켈 도금용액에서 3종의 첨가제(지방족알콜, 사카린, 나프탈렌유도체의 계면활성제)에 따른 전기화학적 거동을 고찰하는 기초실험으로 정적인 상태에서 질소를 버블링 시키면서 실험을 행하였다. 3극셀로서 작용전극(working electrode)은 유효 노출 면적이 1 cm<sup>2</sup>인 극저탄소강(C:0.0015 % 및 Si, Mn, P, S 등 극소량함유)을 연마지(sand paper)로 최종 1000번으로 연마한 후에 메틸알콜로 5분간 씻고 증류수로 행구고 건조시켜 사용하였으며, 포화감홍전극(SCE: saturated calomel electrode)을 기준전극(reference electrode)으로, 대극으로는 순수 아연(99.99 %)을 사용하였다. 포화감홍전극은 상온의 도금액 별도조에 액간 접촉을 이루며, 이 액은 다시 60°C 도금액과 루긴프루브(luggin probe)로 연결하여 프루브끝이 작용전극 중앙에 일정 기하학적 위치로 고정하였다. 또한 고전류 밀도에서 전류-전압 상관성에 대한 첨가제 효과를 조사하기 위하여 정전류계(HOKUDO DENKO)를 이용하여 첨가제에 따른 전압-전류 변화를 측정하였다.

도금액은 시약급 시료로서 제조하였으며, 본 연구에 사용된 각각의 첨가제 농도는 0.5 밀리 몰/리터로 유지하였으며, 전착전위를 가하기 위해서 정전위/정전류계(EG & G 273)를 사용하였다. 시험된 시편은 SEM 으로 도금층의 미세 조직을 조사 하였으며, 아래에 나타낸 원자 흡광에 의한 습식법으로 도금층 성분을 조사하였다.

### 2.2. 고전류 전기도금에서 첨가제 영향실험

전기도금은 Fig. 1에 나타낸 도금액 순환 셀 도금장치로 수행하였다. 순환셀 도금장치는 40 L의 도금액이 순수아연(100X200mm) 양극과 강판의 음극이 평행하게 마주보는 20 mm의 내부간격을 통하여 도금액이 순환하며, 온도, pH, 전류밀도, 유속등은 자동으로 제어하였다. 도금액은 1급시약과 증류수로 만들어졌고, 각각의 첨가제 농도는 0.5 밀리몰/리터로 유지하였으며 도금 직전에 첨가하였다. 도금액의 농도 및 조건에 따라 도금량이 30 g/m<sup>2</sup>이 되도록 도금하였고, 도금된 시편 결정형태는 SEM으로, 이들 결정들의 우선방위는 XRD로 관찰하였으며, 도금층의 조성은 1 : 3 염산용액 최소량으로 도금층을 벗겨내어 원자흡광(atomic absorption spectrophotometer)법으로 조사하였다. 또한 표면 조도는 3차원표면거칠기로, 표면외관은 색도계(color difference meter)와 광택계(gloss meter)로서 측정하였다.

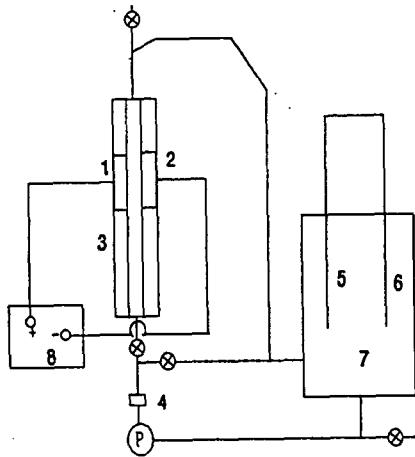


Fig. 1. Schematic diagram of electroplating circulation apparatus(1 : Anode, 2 : Cathode, 3 : Cell, 4 : Flow Meter, 5 : Thermocouple, 6 : Heater, 7 : Reservoir, 8 : D.C. Power).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 아연-니켈 합금전기도금 전기화학적 거동에 미치는 첨가제 효과

총금속 이온이 80 g/L, 염화 이온이 7.5몰/리터, 니켈/아연의 비가 0.15가 되도록 염화아연(ZnCl<sub>2</sub>), 염화니켈(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 염화칼륨(KCl) 및 증류수로 도금액을 제조후 온도가 60°C, pH가 2.5가 되도록 조정하였다. 도금시 전기화학적 거동은 저전류밀도와 고전류밀도에서 실험을 행하였다. Fig. 2는 저전류밀도에서 첨가제 종류에 따른 동전위 분극곡선을 나타낸 것으로 0.5 mV/sec의 속도로 자연전위(rest potential)로부터 음의 전하로 스캔하였다. 도금액에서 시편(극저탄소강)의 자연전위는 -586 mV(S.C.E)로서 음 분극 초기에 산소환원 및 수소환원 반응이 동시에 일어나고[1], 작은 반원곡선 A가 나타나며 -960 mV(S.C.E)에서 전류가 감소하다가, 전압 강하에 따라 전류가 직선적으로 증가된

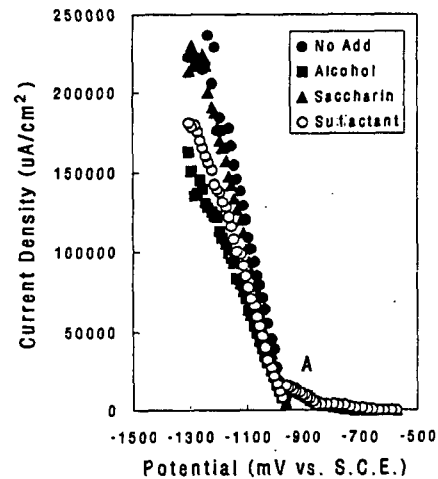
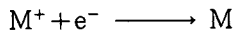
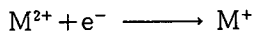
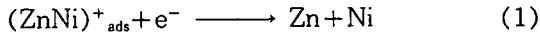


Fig. 2. Cathodic potentiodynamic polarization curves of Zn-Ni alloy electrodeposits with additives.

다. 이러한 전류의 하강은 수소 방출반응의 억압에 기인하는 것으로 알려져 있는[8], 즉 음극표면에 흡착되는 아연수산화물의 형성에 의하여 수소방출 자리가 아연수산화물에 의하여 점령됨으로 나타나는 현상이다. 따라서 아연이온의 수화 현상은 피크A에서 시작되는 것으로 보인다. 아연-니켈 합금도금에 대해서 각각의 금속은 하나의 전자를 방출하는 2개의 연속반응의 독립적으로 일어나는 것으로[9] 아연과 니켈로 구성된 금속에서 도금층은 금속 M에 대해서



으로 여기서 중간 생산물  $M^+$ 는 전극표면에 흡착되기도한다. 그러나 Chassaing[10]등은 염화욕에서 아연-니켈 합금전기도금의 반응기구는  $ZnNi^+_{ads}$ 의 합성물이 생겨서 음극표면에 흡착하며, 이러한 중간 생산물은 합금표면에서 분해되거나, 도금층내로 포함되는 반응 1을 제안하기도하였다.



초기 전압 강하의 전기 화학적 거동에 대한 첨가제 영향은 거의 동일한 효과로 나타났다. 이러한 것은 초기 전류밀도가 극히 작은 영역에서 첨가제는 수소 방출 반응 및 아연수산화물 형성에 대하여 동시에 영향을 미치는 것으로 판단되며, 전압강하가 아주 작은 영역에서 본 실험 방법으로는 정밀한 첨가제 효과 파악이 불가능하였다. 전압 강하가 계속됨으로서 첨가제 종류에 따라 무첨가>사카린>계면활성제>알콜의 순으로 전류밀도 증가가 감소하여, 첨가제는 전류효율을 감소시키는 것으로 판단된다.

정전류제를 이용한 고전류-전압의 관계는 Fig. 3에 나타내었다. 전류 밀도가 1.0 A/

$cm^2$ 로 도달할 때까지 전압을 하강 시켰으며, 첨가제가 투입되었을 경우 저전류에서와 동일하게 첨가제가 사용되지 않은 욕에 비하여 금속이온의 환원이 감소된다. 그러나 그 효과는 상기의 저전류에서 사카린>계면활성제>알콜 순이었으나, 전류밀도가 0.1-0.4 A/ $cm^2$ 까지는 계면활성제>사카린>알콜의 순으로, 0.6-1.0 A/ $cm^2$ 까지는 알콜>계면활성제>사카린 순으로 변화됨을 나타내었다. 이러한 도금 전류밀도에 따른 첨가제 효과가 다르게 나타나는 것은 도금층 형성시 첨가제 거동이 전류밀도에 따라 다르게 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 4, 5는 저전류밀도에서 초기 전압 강하에 따라 전류가 증가하다 감소되는 지점에서의 도금층 Ni 함량과(Fig. 4), 실험이 끝난 시점의 도금층 Ni 함량(Fig. 5)을 첨가제 별로 나타낸 것이다. 도금층 니켈 함량은 도금액의 니켈 함량보다 높은 정상도금(normal codeposition)을 나타내고 있으나,

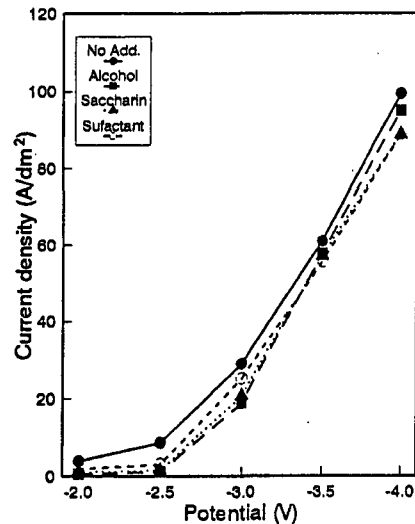


Fig. 3. Current-potential curves of Zn-Ni ion with additives under potentiostatic condition.

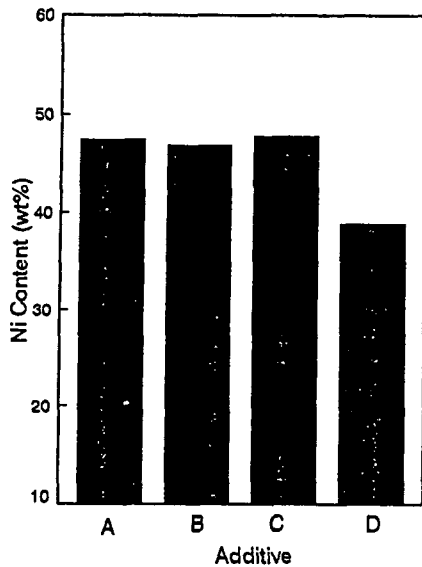


Fig. 4. Variation of Ni content of Zn-Ni deposits with additives(A : No Add., B : Alcohol, C : Saccharin, D : Surfactant).

전류밀도가 증가된 (Fig. 4 대비 Fig. 5) 경우 도금층의 니켈 함량이 상대적으로 감소함을 나타내고있다. 첨가제에 따른 도금층 Ni 함량은 계면활성제의 경우 도금층 Ni 석출을 억제하며, 전류밀도가 증가 될 수록 그 효과가 커짐을 보여주고 있다. 그러나 알콜 및 사카린의 경우 초기 전압 강하시 첨가제를 사용하지 않은 욕과 거의 동일한 도금층 Ni 함량을 나타내고 있다.

Fig. 6은 첨가제에 따른 도금층 미세 조직을 나타낸 것으로 첨가제가 사용되지 않은 욕에서는 각형의 조대한 입자가 쌓인(file up) 형상을 보인다. 알콜의 경우 입자의 형태는 무첨가욕과 유사하나 크기가 미세해지며, 사카린의 경우 입자 형상이 구형으로 변화되고, 계면활성제의 경우 구형의 입자가 미세 치밀해짐을 나타내고 있다. 따라서 전극 표면이 용액속에서 화학적 결합들이나, 정전기에 의해서 용매분자들이 점유되어 용

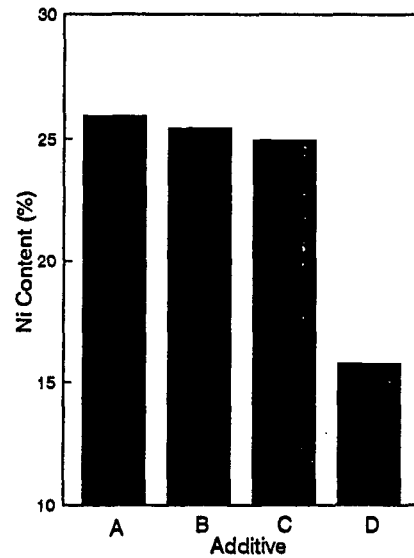


Fig. 5. Variation of Ni content of Zn-Ni deposits with additives(A : No Add., B : Alcohol, C : Saccharin, D : Surfactant).

매화(Solvate)되어 있을 때 , 첨가제를 첨가하면 전극 표면에 첨가제 분자가 흡착되어 용매분자나, 수소이온의 분자를 밀어내고 새로운 자리를 차지하는 전기흡착 (electrosorption) 이 일어난다고 가정하면, 계면활성제는 전해반응시 전극 표면흡착이 가장 쉽게 일어나거나, 전석 핵 형성이 균일하게 일어나게하는 장소(site)를 제공하는 것으로 생각된다. 그러나 도금용액내에서 2종의 합금 원소 중 우선 전착성에 미치는 효과의 원인을 파악하기 위해서는 보다 많은 연구가 필요하다.

### 3.2. 고전류밀도에서 아연-니켈 합금전기도금의 결정구조 및 형상에 미치는 첨가제 영향

Fig. 7은 저전류밀도에서와 동일한 도금농도와 조건에서 전류밀도  $100 \text{ A/dm}^2$  , 유속

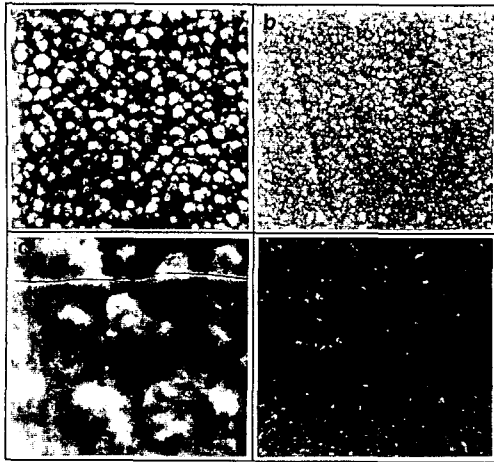


Fig. 6. Morphology of Zn-Ni alloy electrodeposits at low current density with additives (a : No add., b : Alcohol, c : Saccharin, d : Surfactant) Magnifi : 2000X.

1.2 m/sec에서 도금된 Zn-Ni 합금도금시편의 니켈 농도를 나타낸 것이다. 합금 조성과 용액의 금속비는 Brenner[1]에 의해서 제안된 식에 의해서 무게 퍼센트로 나타내었다. 도금액에서 금속 성분의 무게 퍼센트와 도금층에서 금속성분 무게퍼센트가 동일한 조건을 나타내는 선을 CRL(composition reference line)로 표시하였으며, 도금층 니켈 농도가 CRL이상에 놓이면 정상(normal codeposition)공식이며, 이하에 놓이면 이상공식(anomalous codeposition) 거동을 나타낸다. Fig. 7에 나타난 아연-니켈 합금도금에서 니켈 농도는 CRL이하에 놓이는 전형적인 이상공식 현상을 나타내었으며, Fig. 4,5에 나타난 니켈 함량 대비 아주 낮은 함량을 나타내고 있다. 이러한 것은 아연-니켈합금 전기도금에서 전류밀도 증가에 따라 정상도금에서 이상도금(anomalous codeposition)으로 천이 전류밀도가 존재한다는[1] 것과 부합된다. 따라서 고전류밀도에서는 상기에 언

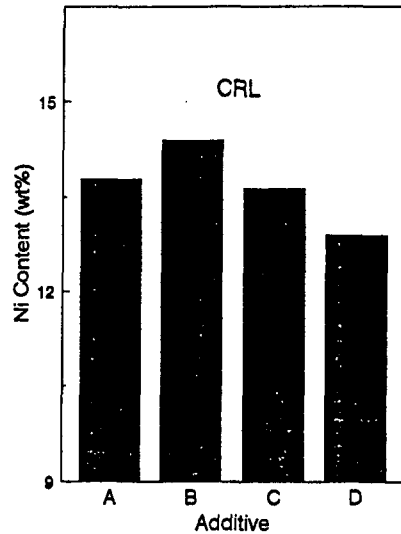


Fig. 7. Variation of Ni content of Zn-Ni deposit with additives(A : No Add. B : Alcohol, C : Saccharin, D : Surfactant).

급한 바와 같이 귀한 전위의 니켈 석출이 도금액 농도보다 적은 이상공식 거동을 나타내고 있다.

첨가제가 첨가된 경우도 CRL이하에 놓이는 이상공식 현상을 보이나 계면활성제의 경우 무첨가 대비 니켈 석출을 억제시켜 이러한 현상을 더욱 심화 시키며, 알콜의 경우 도금층의 니켈 석출을 증가시켜 정상공식 상태에 근접하게 한다. 그러나 사카린은 니켈 석출률에 미치는 영향이 미미하게 나타났다. 이러한 첨가제의 효과는 상기에서 언급한 저전류밀도에서와 유사한 결과를 보이고 있으나, 알콜의 경우 저전류밀도에서와 다른 효과로서 도금층의 니켈 함량을 증가시킨다.

### 3.3. 전착조직 및 품질에 미치는 첨가제의 영향

첨가제에 따른 합금층의 표면형상은 Fig. 8에 나타내었다. 첨가제가 사용되지 않은 경

우 불균일하고, 치밀하지 못한 입자가 얻으졌으며, 사카린의 경우 희미하고, 결절형태의 조직으로 평탄치 못한 표면을 나타내었다. 그러나 알콜과, 계면활성제가 첨가된 도금욕에서는 미세하고, 치밀한 입자들이 얻어졌으며, 특히 계면활성제의 경우 균일하고, 치밀한 표면이 얻어졌다. 이러한 결과는 Fig. 9에 비교된 표면 조도와 관련이 있을 것으로 판단된다. 첨가제에 따라 소지원판과 도금된 시편의 조도차를 최대조도와 평균조도로 Fig. 9에 나타내었다. 소지원판 대비 도금된 시편의 조도는 거칠게 나타났으며, 첨가제를 사용하지않은 욕 대비 알콜 및 계면활성제가 첨가된 욕의 도금층 거칠기가 향상된 것으로 나타났다. 그러나 사카린이 첨가된 욕의 도금층 조도는 더욱 악화된 것으로 Fig. 8에 나타낸 표면 조직의 구조와 잘 일치된다. 결과적으로 실험된 첨가제중 계면활성제는 저전류밀도에서와 동일하게 조직을 미세화시키고, 평탄한 표면을 얻는데 가장 효과적인 것으로 판단된다.

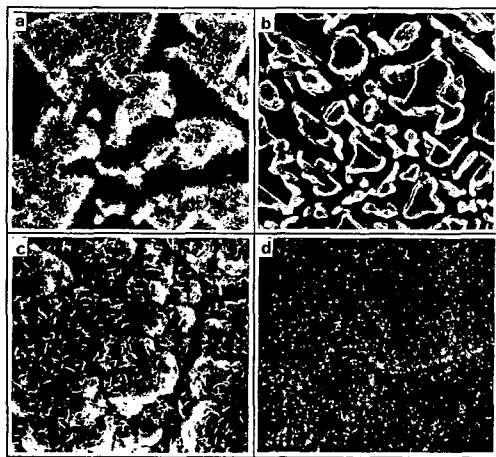


Fig. 8. Morphology of Zn-Ni electrodeposits at the 1.0 A/cm<sup>2</sup> current density with additives(a : NO Add., b : Alcohol, c : Saccharin, d : Surfactant) Magnifi : 2000X.

합금도금의 표면외관은 백색도와 광택도로서 Fig. 10에 나타내었다. 백색도는 물체의 색 감각에 관련된 지표로서 표면색상의 명암을 측정하는 값이며[11], 광택도는 표면의 반짝이는 정도를 나타낸 것으로 JIS K-5400에 따른 입사각 60°로 표준광원을 조사하여 반사각 60±2.2°로 수광된 강도로부터 구하였다[12]. 각각의 지수는 첨가제가 사용되지 않은 도금욕과 사용된 도금욕에서 도금된 도금표면의 차이를 나타낸 것으로, 계면활성제의 경우 광택도와 백색도가 모두 향상되며, 사카린의 경우 광택도만 향상되나, 알콜의 경우 광택도, 백색도 모두 감소되었다. 상기의 결과와 Fig. 9, 10의 결과와 비교해보면 알콜과 사카린의 경우에 표면외관과, 표면결정립 조직의 관련성을 발견하기는 어려우며, 이러한 효과에 대한 상세한 원인을 규명하기 위해서는 세밀하고 추가적인 연구가 요구된다. 비록 아연-니켈 합금도금에서 실험된 첨가제 중 니켈 석출에 알콜이 양호한 효과

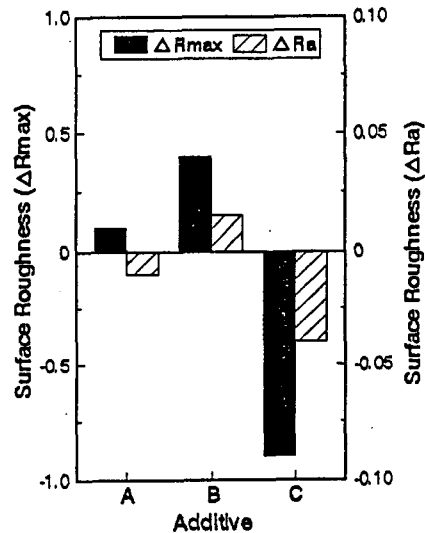


Fig. 9. Influence of additives on surface roughness of deposits(A : Alcohol, B : Saccharin, C : Surfactant).

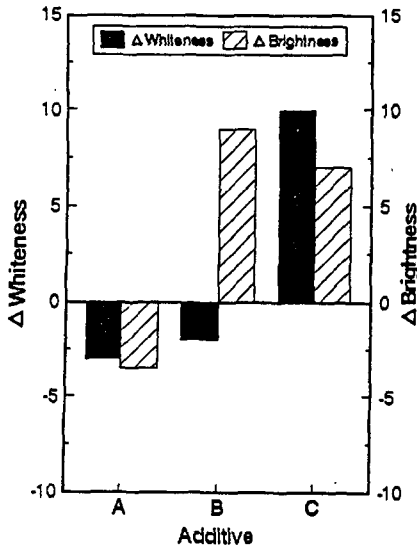


Fig. 10. Influence of additives on surface appearance of deposits(A : alcohol, B : Saccharin, C : Surfactant).

를 나타내지만, 표면외관이나 거칠기에는 불량한 영향을 미친다.

Fig. 11는 첨가제에 따른 도금층으로 부터 얻어진 엑스선회절(X-ray diffraction)을 나타낸 것이다. 첨가제가 사용에 무관하게 도금층의 조직은  $\gamma$ 상인  $Ni_5Zn_{21}$ 로 이루어져있으며, 도금층은 가장 강력한 회절 피크로 (411)을 나타내고, (332), (611), (642)상대적으로 약한 피크를 나타내고 있다. 이러한 것은 첨가제 사용에 무관하게 나타나나, 계면활성제 경우 상대적으로 (411) 피크가 약간 약하게 나타난다(Fig. 11(d)).

일반적으로 도금층 표면외관은 조직의 미세화 및 레벨링(levelling)등과 연관지우거나 생성면의 우선 배향과 연관지우는 경우가 있다. 이러한 것은 도금종류 및 욕에 따라 각각 다르게 나타나는데, 상기에 나타난 결과로 염화욕에서 제조된 아연-니켈 도금층 표면외관은 도금층의 우선배향의 영향 보다 조직 미세화에 의해 지배적 영향을 받는 것

으로 생각된다.

#### 4. 결 론

아연-니켈합금전기도금에서 전착층에 미치는 첨가제 영향을 조사하였으며, 고전류밀도에서 각종 도금품질에 미치는 첨가제 영향을 평가하여 아래와 같은 결과를 요약할 수 있었다.

1) 염화욕 아연/니켈 합금전기도금에서 실험된 첨가제는 전착을 방해하여 전류효율을 감소시키는 효과를 나타내며, 도금 전류밀도에 따라 첨가제에 의한 전착 억제 효과가 다르게 나타났다.

2) 첨가제가 사용된 도금욕에서 아연-니켈 합금전기도금은 첨가제 사용과 무관하게 저전류밀도에서는 정상공식, 고전류밀도에서는 이상공식을 나타내며, 첨가제를 사용하지 않은 욕 대비 계면활성제는 니켈 석출을 억제하고, 사카린의 경우 니켈 석출률이 거의 유사하며, 고전류밀도에서 알콜은 니켈석출을 촉진하였다.

3) 계면활성제나 사카린이 첨가된 욕에서 얻어진 도금조직은 입자가 미세 치밀하여 조도가 양호하나, 사카린이 첨가된 욕에서 얻어진 도금조직은 입자가 결결형의 희미하고 표면이 평탄치 못하여 조도가 불량하였다.

4) 도금층의 조직은  $\gamma$ 상인  $Ni_5Zn_{21}$ 로 이루어져있으며, 도금층 표면의 우선 배향은 (411)을 나타내고, (332), (611), (642)은 약하게 나타났다. 이러한 것은 계면활성제 경우 상대적으로 (411) 피크가 약간 약하나, 첨가제 사용 및 종류에 무관하게 나타났다. 따라서 Zn-Ni 도금층 표면외관은 생성면의 우선 배향 보다, 조직의 미세화 및 레벨링(levelling)등과 영향이 깊은 것으로 생각된다.



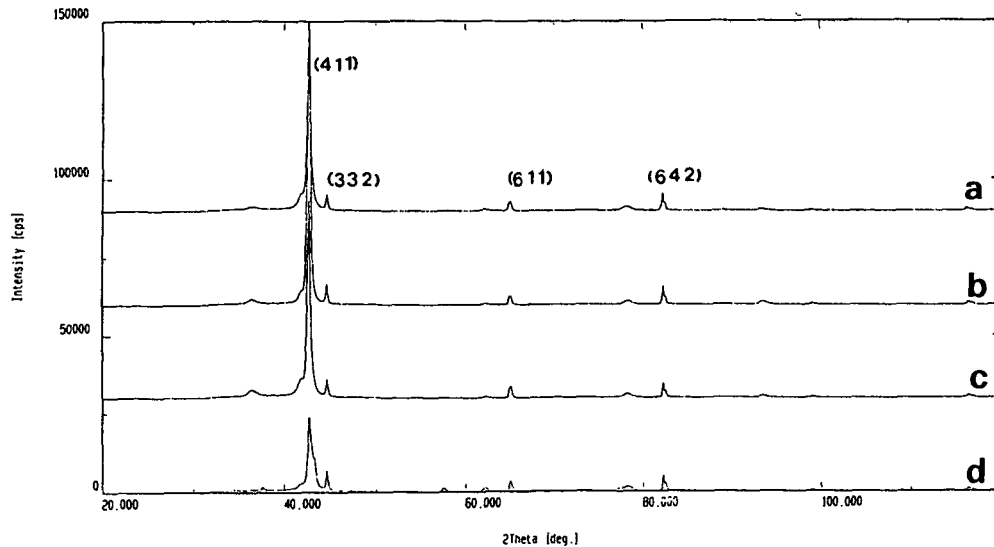


Fig 11. X-ray diffraction pattern of Zn-Ni alloy electrodeposits with additives(a : No Add., b : Alcohol, c : Saccharin, d : Sufactant).

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys; Principles and Practice, Vol. 1, 2 (Academic Press, New York, NY, 1963).
- [ 2 ] J. Horkans, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1861.
- [ 3 ] M.J. Nicol and H.I. Philip, J. Electroanal. Chem. 70 (1976) 233.
- [ 4 ] K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya and K. Matsuko, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 2081.
- [ 5 ] D.E. Hall, Plating and Surface Finishing, 59 November (1983).
- [ 6 ] L. Oniciu, L. Muresan, J. Applied Electrochemistry 21 (1991) 565.
- [ 7 ] C. Ogden, D. Tench, Plating & Surface Finishing (Sept 1979) 302.
- [ 8 ] S.S. Abd El Rehim, S.M. Abd El Wahaab, E.E. Fouad and H.H. Hassan, J. Appl Electrochem. 24 (1994) 350.
- [ 9 ] K.E. Heusler and R. Kondler, Electrochim. Acta 18 (1973) 855.
- [ 10 ] E. Chassaing and R. Wiart. Electrochim. Acta 37 (1992) 545.
- [ 11 ] ASTM. E 430-78.
- [ 12 ] H. Tabata and S. Tanaka : 塗裝工學 26(10) (1991) 473.