

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 20, No. 3, Sept. 1987

〈연구논문〉

Zn-Al系 複合電氣鍍金에 미치는 電解條件의 影響

芮吉村, 姜式聲, 安德秀*

영남대학교 공과대학 금속과

*포항제철연구소

The Effect of Electrolysis Condition on the Zinc-Aluminum Composite Electro Plating

G. C. YE, S. K. Kang, and D. S. Ahn*

Dept. of Metall. Eng. Young Nam University. Kyongsan-gun, Kyongbuk, Korea.

Pohang Steel works Researcher Laboratories.

ABSTRACT

The Zn-Al composite electroplating was studied by using chloride zinc bath containing metal hydroxides ($Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$) and aluminium powder.

The size of Al powder codeposited in the beaker bath with Al powder of -400 mesh was under $10\mu m$.

The Zn-Al composite was electro-deposited at $40^\circ C$ in the ranges of current density of $5-50 A/dm^2$ in the flowing electrolyte.

The content of aluminium particles codeposited increased slightly with increasing flow rate of electrolyte from $0.5 m/sec$ to $1.0 m/sec$, and decreased with increasing current density from $5A/dm^2$ to $50A/dm^2$.

The content of aluminium particles codeposited by using the electrolyte containing zinc hydroxide ($0.1M$) was $2 \sim 4 wt\%$.

The Al powder was codeposited mainly near the surface layer of the electrodeposits.

The dissolution rate of aluminium particles in the electrolyte containing $0.1M Zn(OH)_2$ and Boric acid was $0.41 g/l. day$ in comparison with $1.5 g/l. day$ dissolution rate in pure chloride bath.

1. 서 론

전기아연도금 강판은 내식성이 우수하여 자동차 차체, 전기기기 및 용기등의 소재로서 널리 사용되고 있으며, 최근에는 합금아연도금 및 Zn-Al 복합 전기도금 강판이 개발되어 내식특성을 현저히 향상시키게 되었다.

Kimura¹⁻⁴⁾ 등은 황산염계 Zn-Al복합 전해에 관한 연구에서 아연 전착층에 Al분말을 1.5~25wt% 범

위로 공석시킴으로써 내식성이 아연 전착층보다 크게 향상됨을 발표하였다. 그들은 황산아연 전해액에 $Zn(OH)_2$ 및 $Al(OH)_3$ 등의 콜로이드상 대전물질을 첨가하고 전해조건(전해온도, PH등)을 변화시킴으로써 Al분말을 적정량 이상으로 균일하게 공석시키는 조건을 조사하였다. 또한 전해액조성등 전해조건의 변화에 따른 용액중 Al분말의 용출 상태를 조사하여 육조성을 양호하게 유지할 수 있는 조건

을 조사하였다. Yoshihara 등⁽⁶⁾은 Zn-Al 복합 전기도금층의 내식성과 방식기구에 대하여 연구한 바 내식성은 Al공석량에 비례하여 증가함을 조사하였다. C. White 등⁽⁷⁾은 동 복합도금에 있어서 알루미늄 입자의 공석 및 분포에 미치는 인자에 관하여 연구하였으며, J. Foster⁽⁸⁾는 코발트 복합도금의 조직에 미치는 교반 및 전류밀도의 영향에 대하여 검토한 바 있다.

본 연구에서는 콜로이드상의 Zn(OH)₂ 및 Al(OH)₃를 첨가한 염화물계 전해액을 사용하여 전해조건의 변화(전류밀도, 욕조성, 유속)에 따른 Zn-Al 복합 전기도금층의 조직특성을 조사하였다.

2. 실험방법

Zn-Al 복합 전해는 염화물계 아연 전해액(Table 1)을 사용하여 일차적으로 1ℓ용량의 비이커 전해조(극간거리 1cm)를 사용하여 자력식 교반기(magnetic-stirrer)로써 교반하고 온도 40℃, 전류밀도 10A/dm²의 전해조건으로 전해를 하였다. 첨가된 대전물질로서 Zn(OH)₂는 무정형 분말시약으로 PH5.0의 수용액을 사용하여 이온화시키고 그후 다시 pH5.7로 조정(NH₄OH첨가)하여 미세한 콜로이드상으로 석출시켜 전해액에 첨가하였다. Al(OH)₃는 AlCl₃분말을 가수분해한 후에 pH를 3.5로 조정(NH₄OH사용)하여 콜로이드상으로 석출시켜 첨가하였다. 첨가된 Al분말의 입도는 -400mesh 및 5μm의 2종류를 사용하였다.

음극은 저탄소 박판을 사용하였으며 양극은 99.99%의 전해 아연판을 사용하였다.

이상의 일차시험에서 복합도금층내에 Al공석이 양호한 전해액의 조성을 조사하였다. 또한 Al공석이 양호한 전해액 조성을 선택하여 유속 및 전류밀도의 변화에 따른 Al공석상태를 조사하였으며 전해장치⁽⁹⁾는 Fig. 1에 나타내었다. 이때 첨가된 Al분말의 입도는 평균 5μm이었다. 전해액의 유속은 0.5 및 1.0m/sec 2종류로 변화시키고 전류밀도는 5~50A/dm² 범위로 변화시켰다. 이때 전해온도는 40±1℃로 유지하였다.

Zn-Al 복합 도금층의 Al공석량은 중량분석법⁽⁹⁾에

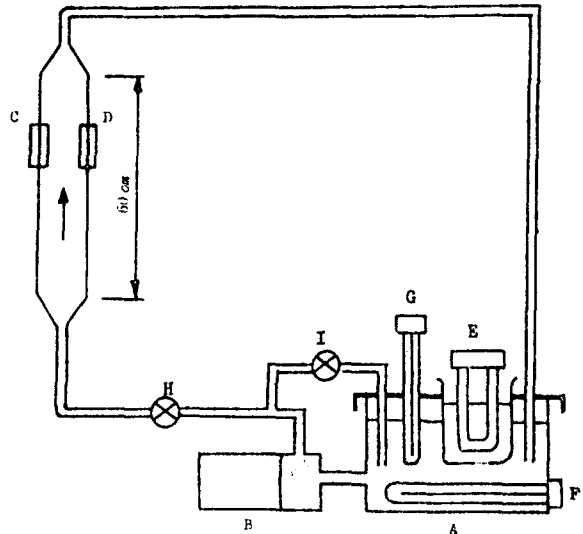


Fig. 1 Experimental Apparatus for Zn-Al Composite plating.

- A : Reservoir
- B : Magnetic pump
- C : cathode
- D : Anode
- E, F : Heater
- G : Thermoregulator
- H, I : valve

Table 1. The chemical composition of electrolyte for Zn-Al composite plating

Main composition	Additive composition			PH	Al powder
	H ₃ BO ₃	Zn(OH) ₂	Al(OH) ₃		
ZnCl ₂ : 200g/l	30g/l	0. 1M	-	5. 5-5. 7	30g/l particle size; 400 mesh(37μm) CYC(5 μm)
		0. 3M	-	5. 5-5. 7	
NH ₄ Cl : 300g/l		-	0. 1M	5. 0	
		0. 1M	0. 1M	5. 5-5. 7	
		-	-	5. 0	

의하여 분석하였다. 또한 전해액 조성 및 Al분말 입도의 변화에 따른 Al분말의 전해액중 용출속도를 Benzoate법⁽¹⁰⁾과 Titration법⁽¹⁰⁾을 이용하여 측정하였다. 복합도금층의 표면조직은 S. E. M. (×1000)을 사용하여 관찰하였으며 단면조직은 금속현미경으로 관찰하여 Al분말의 분포상태를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 첨가된 대전물질의 변화 및 Al분말의 크기에 따른 Al공석 및 분포상태

본 실험에서 일차적으로 입자의 크기가 -400mesh(37μm)이하인 Al분말을 첨가한 전해액을 사용하여 비이커 전해조에서 전해한 경우 대전물질의 변화에 따른 복합도금층의 Al공석상태는 Table.2의 결과와 같다.

Table.2 The relation between the chemical composition of electrolyte and the codeposition of Al powder (O: good X:boed)

	Additive composition		PH	Codeposition of Al power
	Al(OH) ₃	Zn(OH) ₂		
Conc. of Hydroxide	0.1M	.	3.7	X
	0.1M	.	5.7	X
	0.1M	0.1M	5.7	O
	.	0.1M	5.7	O
	0.1M	0.3M	5.7	O
	0.3M	0.3M	5.7	X
	0.3M	0.1M	5.7	X

대전물질로서 0.1M Zn(OH)₂ 또는 Zn(OH)₂-Al(OH)₃를 각각 0.1M 첨가한 조건에서는 Fig.2-a, b에서와 같이 Al분말의 공석이 부분적으로 이루어지고 분포상태가 균일하지 않았다. 또한 공석된 분말의 크기는 10μm이하로서 10~37μm 범위의 큰입자는 공석되지 못하고 있음을 나타내었다. 반면에 0.1M Al(OH)₃를 첨가하고 pH를 각각 3.5 및 5.7로 유지한 조건에서 Al분말의 공석은 거의 이루어지지 않았으며 나머지의 조건에서도 유사한 결과였다.

Table.3. The content of Al powder codeposited according to the variation of additives (electrolysis condition:40°C, 10A/dm², Magnetic stirring, The Al particle size;5μm)

Additive	PH	The content of Al codeposited(Wt.%)
Pure electrolyte (No additive)	5.0	1.1
0.1M Zn(OH) ₂	5.5-5.7	3.1-3.3
0.3M Zn(OH) ₂	5.5-5.7	3.3-3.6
0.1M Al(OH) ₃	5.0	1.3
{ 0.1M Zn(OH) ₂ - 0.1M Al(OH) ₃	5.5-5.7	1.8-2.2

다음으로 Table.1의 전해액에 평균입도 5μm(CY-C grade)의 Al분말을 첨가한 경우 대전물질의 변화에 따른 Al공석량은 Table.3과 같다.

대전물질을 첨가하지 않은 아연 전해액의 경우 Al공석량은 매우 낮은값(1.1wt%)을 나타내었다. 그러나 Zn(OH)₂를 0.1 및 0.3M 첨가한 경우 각각 3.1~3.3wt% 및 3.3~3.6wt%의 공석량을 나타내어 Al공석량이 보다 증가한 결과였다. Zn(OH)₂-Al(OH)₃를 동시에 0.1M 첨가한 경우는 Al공석량이 1.8~2.2wt 로서 그 효과가 저하되었다.

반면에 Al(OH)₃를 0.1M 첨가한 경우는 공석량이 1.3wt%정도로써 그값이 낮아서 Al공석에 영향이 미소함을 알 수 있었다. 위의 표면조직은 Fig.2-c, d와 같이 Al분말의 공석이 -400mesh입도의 Al분말을 첨가한 경우와 비교하여 보다 양호하게 이루어짐을 나타내고 있다

이상의 결과에서 대전물질로서 콜로이드상인 Zn(OH)₂를 첨가한 경우는 Al분말의 공석을 조장하였으며 Al(OH)₃의 첨가는 Al분말의 공석에 효과를 나타내지 못하였다. 이는 콜로이드상인 Al(OH)₃를 염화물속에 첨가한 경우에는 Al(OH)₃콜로이드와 염소이온이 치환반응을 일으켜 Aluminium hydroxychloride⁽¹¹⁾를 형성함으로써 Al(OH)₃의 콜로이드 성질이 상실된데 기인한 것으로 판단된다.

또한 Al분말의 크기가 -400mesh인 경우보다

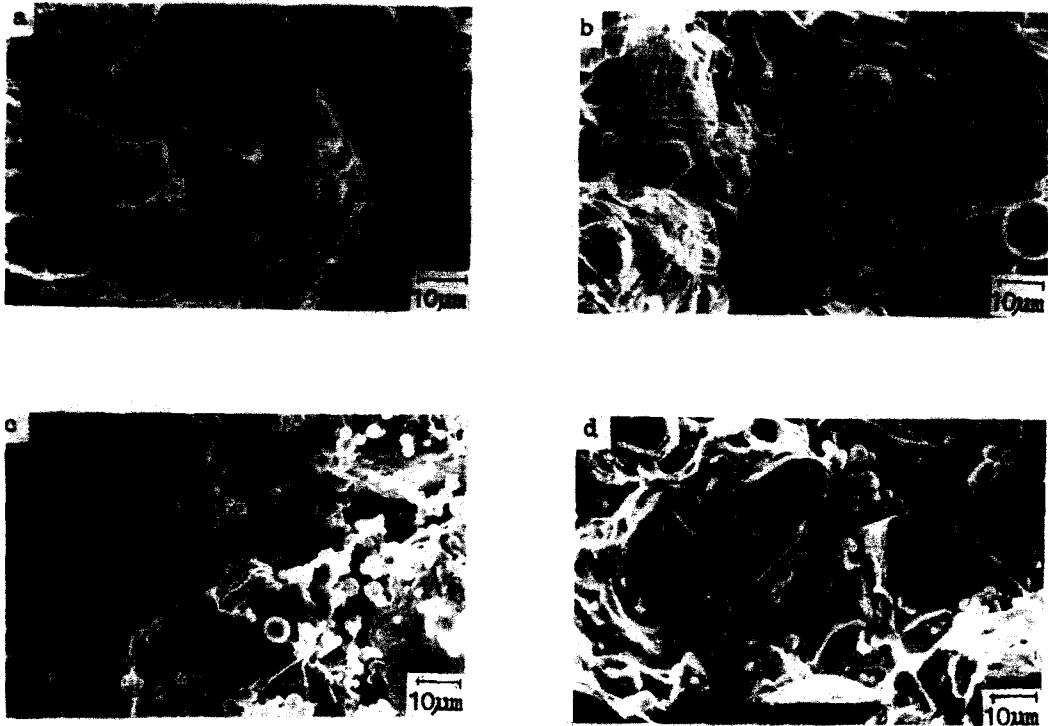


Fig. 2 Scanning Electron Micrographs of Electrodeposit According to Variation of Additive.

(a) 0.1M Zn(OH)₂ (b) 0.1M Al(OH)₃-0.1M Zn(OH)₂
 (Electrolysis Condition: 40°C, 10A/dm², Al Particle Size; -400mesh)
 (c) 0.1M Zn(OH)₂ (d) 0.1M Al(OH)₃-0.1M Zn(OH)₂
 (Electrolysis Condition: 40°C, 10A/dm², Al Particle Size; 5µm)

CYC grade(5µm)의 미세분말인 경우가 공석이 용이하였다.

3 - 2. 전해조건의 변화에 따른 Zn-Al 복합 도금층의 조직

앞절의 비이커 전해조를 사용한 도금실험의 결과로부터 Al공석이 보다 양호한 전해액의 조건(대전물질의 첨가조건)을 3종류 선정하여 전해액의 유속 및 전류밀도의 변화에 따른 Al공석상태를 조사한 결과는 Table. 4와 같다.

전류밀도가 5~50A/dm² 범위로 증가함에 따라 Al공석량은 감소하였으며 특히 0.1M Zn(OH)₂를 첨가한 경우 공석량은 4wt%에서 2wt%로 뚜렷이 감소하였다. J. Foster⁷⁾는 코발트 복합전해에서 Al₂-

Table. 4. The content of Al codeposition according to the electrolysis condition (40°C, PH 5.5)

Additive	Content of Al codeposition(wt.%)				
	flow-rate (m/sec.)	C. D. (A/dm ²)			
		5	10	30	50
0. 1M Zn(OH) ₂	0. 5	3. 7	2. 2	2. 1	1. 7
	1. 0	4. 0	3. 3	2. 4	2. 3
0. 3M Zn(OH) ₂	0. 5	2. 2	2. 3	1. 9	1. 6
	1. 0	2. 4	2. 6	2. 1	2. 0
0. 1M Zn(OH) ₂ 0. 1M Al(OH) ₃	0. 5	2. 1	2. 6	2. 0	2. 0
	1. 0	2. 4	2. 0	2. 2	1. 8

O₃ 또는 SiC등의 입자를 공석시킬때 전류밀도가 증가함에 따라서 입자의 공석량은 감소됨을 발표하였다. 이 결과는 금속이온의 전착속도가 분산입자의

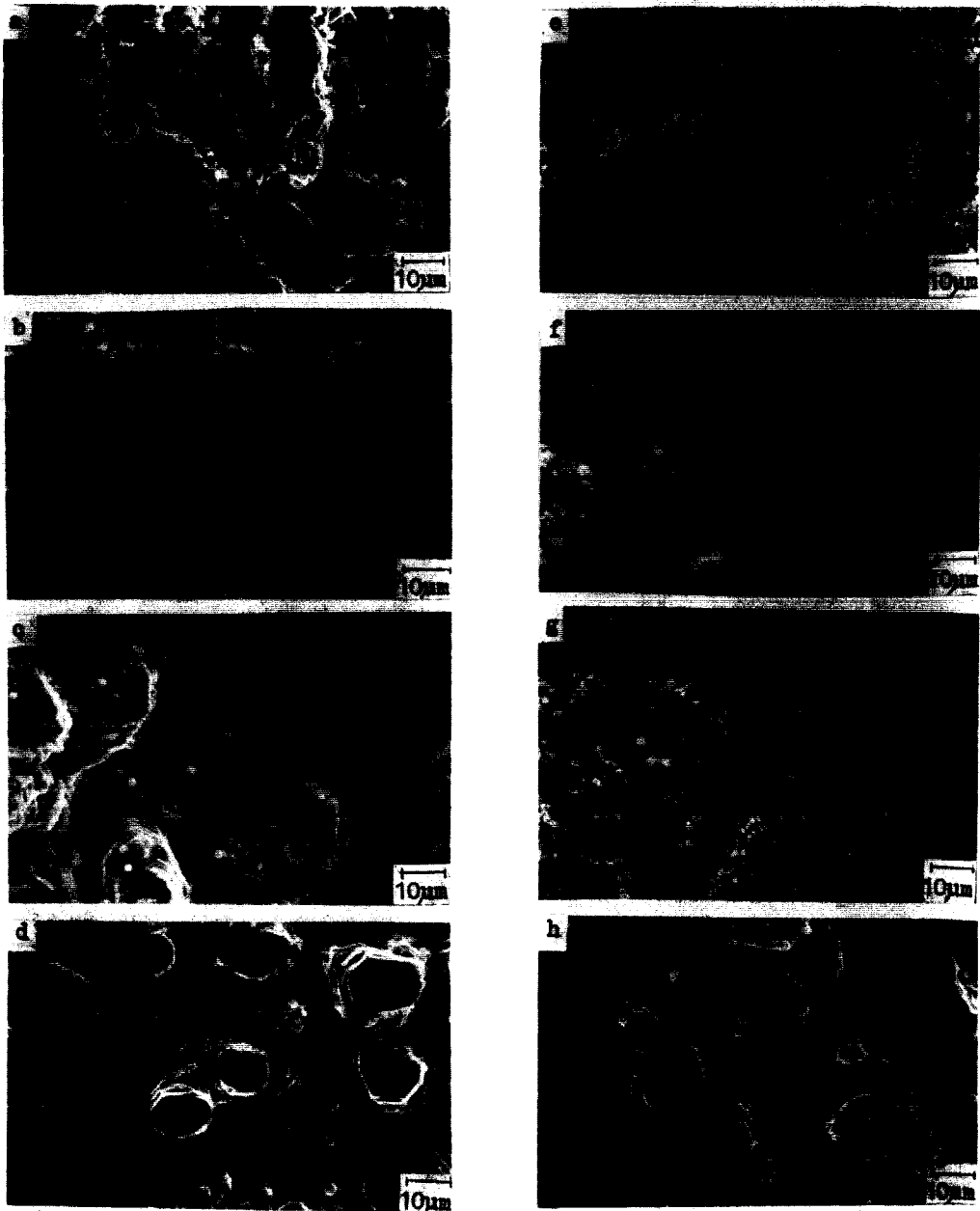


Fig. 3 Scanning Electron Micrographs of Zn-Al Electrodeposit (Additive; 0.1M Zn(OH)₂, at 40°C.)

(a) 0.5m/sec, 5A/dm²

(e) 1.0m/sec, 5A/dm²

(b) 0.5m/sec, 10A/dm²

(f) 1.0m/sec, 10A/dm²

(c) 0.5m/sec, 30A/dm²

(g) 1.0m/sec, 30A/dm²

(d) 0.5m/sec, 50A/dm²

(h) 1.0m/sec, 50A/dm²

공식속도 보다 상대적으로 증가된 때문으로 해석하였으며, 본 실험의 결과도 위의 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

또한 전해액의 유속이 0.5m/sec에서 1.0m/sec로 증가함에 따라서 공식량은 전반적으로 다소 증가하였다.

분산입자들의 공식은 분산입자들이 전착층에 고착되기 전에 이탈하지 않는 범위에서 교반속도를 증가시키으로써 개선됨을 Foster는 보고한 바 있다.

0.1M Zn(OH)₂를 첨가한 전해액의 경우 전해조건의 변화에 따른 복합도금층의 표면조직은 Fig. 3과 같다. 전류밀도가 5A/dm²의 저전류 밀도에서는 표면에 Al분말의 공식이 비교적 조밀하게 분포되어 있으며 전류밀도가 50A/dm²으로 증가함에 따라서 공식이 감소됨을 알 수 있었다. 또한 공식량이 증가된 저전류밀도의 경우 표면조직은 불규칙한 입상조직이며 이것은 Al분말의 공식에 의하여 정상적인 결정성장이 억제된 때문으로 생각된다. 반면에 공식이 감소된 고전류밀도(30~50A/dm²)의 조건에서

는 판상결정의 덴드라이트 성장형태를 유지하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Fig. 3의 복합도금층의 단면 조직으로서 Al분말의 공식이 표면부위에 편석된 경향을 나타내었다.

Chen⁽¹²⁾ 및 white⁽¹³⁾ 등은 동-알루미나 복합도금에서 pH값이 저하되거나 염소이온이 미량 존재함으로써 공식분말이 전착층의 성장면 쪽으로 밀리어 표면부위에 편석되는(riding on) 경향이 현저함을 발표하였다. 이 결과는 염소이온이 존재하거나 pH값이 저하됨에 따라서 입자와 전착층의 결합력이 감소됨으로서 금속이온이 분산입자의 아래부분에 전착된다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 입자는 전착층의 표면부위로 밀려 모이게 된것으로 해석된다.

Fig. 5는 Zn-Al복합 전착층에 대한 EPMA를 사용한 X-선상(Al-K_α)으로서 Al분말이 균일하게 공식되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 0.3M Zn(OH)₂ 또는 Al(OH)₃-Zn(OH)₂

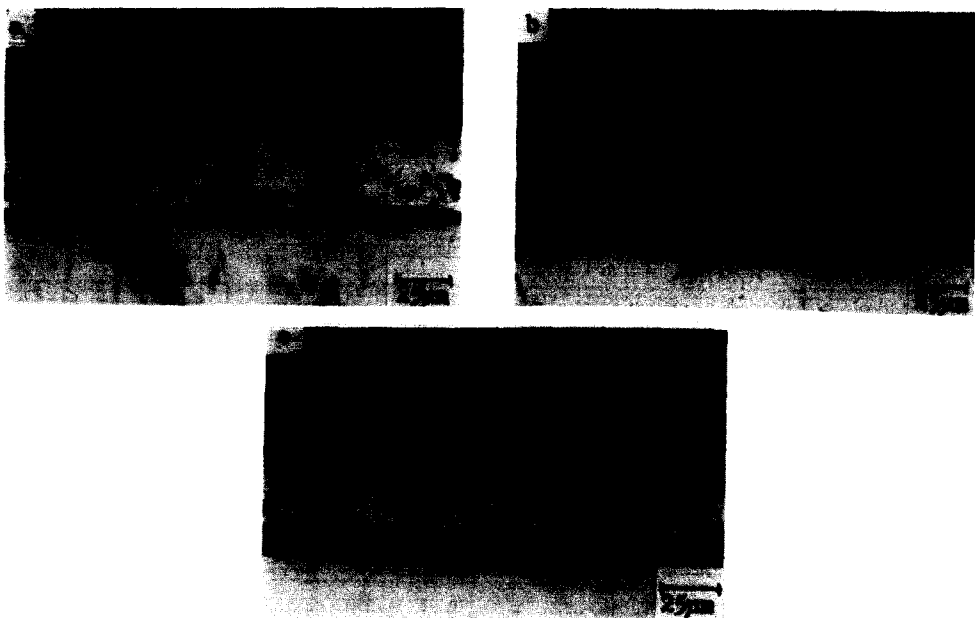


Fig. 4 Optical Micrographs of Zn-Al Electrodeposit, Additive: 0.1M Zn(OH)₂, at 40°C.
(a) 0.5m/sec, 10A/dm² (b) 1.0m/sec, 5A/dm² (c) 1.0m/sec, 10A/dm²

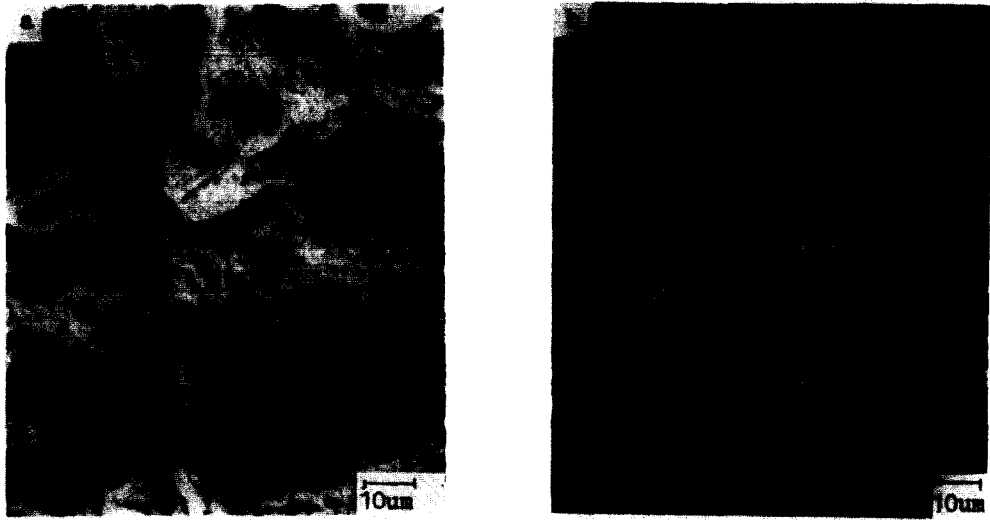


Fig. 5 SEM and EPMA Micrograph of Fig. 4-b.
(a) SEM (b) X-ray Image (Al-K α)

를 각각 0.1M씩 첨가한 전해조건의 전착층 표면조직으로써 Fig.3의 조건에 비하여 Al분말의 분포가 감소됨을 나타내고 있다.

3 - 3. 전해액조성 및 Al분말 입도의 변화에 따른 Al분말의 용해속도.

본 연구에서 사용된 염화물계 전해액에 있어서 대전물질의 첨가에 따른 Al분말의 용해속도를 측정한 결과는 Table. 5와 같다.

0.1M Zn(OH)₂-30g/l H₃BO₃를 첨가한 전해액의 경우 Al분말의 용해속도는 0.41g/l·day로서 첨가제가 없는 순수전해액의 용해속도(1.2~1.5g/l·day)보다 현저히 억제됨을 알 수 있었다. 또한 순수 전해액의 경우 Al분말의 입도가 미세한 경우(CYC grade)가 -400mesh의 경우보다 용해속도가 다소 증가하였다.

이 결과는 용해반응시 미세한 Al분말의 경우 반응표면적의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

Kimura¹⁴⁾의 황산아연 전해액에 대한 연구에서 순수 전해액의 경우 25°C pH 5의 조건에서 Al분말의 용해속도는 3g/l·day이며 첨가제를 첨가한 전해액

Table. 5. The dissolution rate of Al particles in the electrolyte (Additive)

Additive	Particle size(μ m)	Dissolution rate(g/l)			
		1hr	2hr	5hr	24hr
Without additive	400mesh(37)	0.38	0.45	0.6	1.2
	CYC(5)	0.40	0.50	0.8	1.5
0.1M Zn(OH) ₂ +H ₃ BO ₃	CYC(5)	0.33	0.37	0.39	0.41

의 그 값은 0.2~2g/l·day 정도였다.

본 연구에서 염화물계의 경우는 황산염계에 비하여 용해속도가 감소됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) 자력식 교반기(magnetic Stirrer)로 교반된 비이커 전해조실험에서 0.1M Zn(OH)₂ 또는 Zn(OH)₂ 및 Al(OH)₃를 각각 0.1M 첨가한 전해액에서 Al공석이 이루어지고 있으나 미세한(5 μ m) Al분말을 사용한 경우가 조대한 Al분말(-400mesh)을 첨가한 경우보다 더욱 많은 공석이 이루어짐을 알 수 있었다.

2) 전해액의 유속이 0.5m/sec에서 1.0m/sec 로

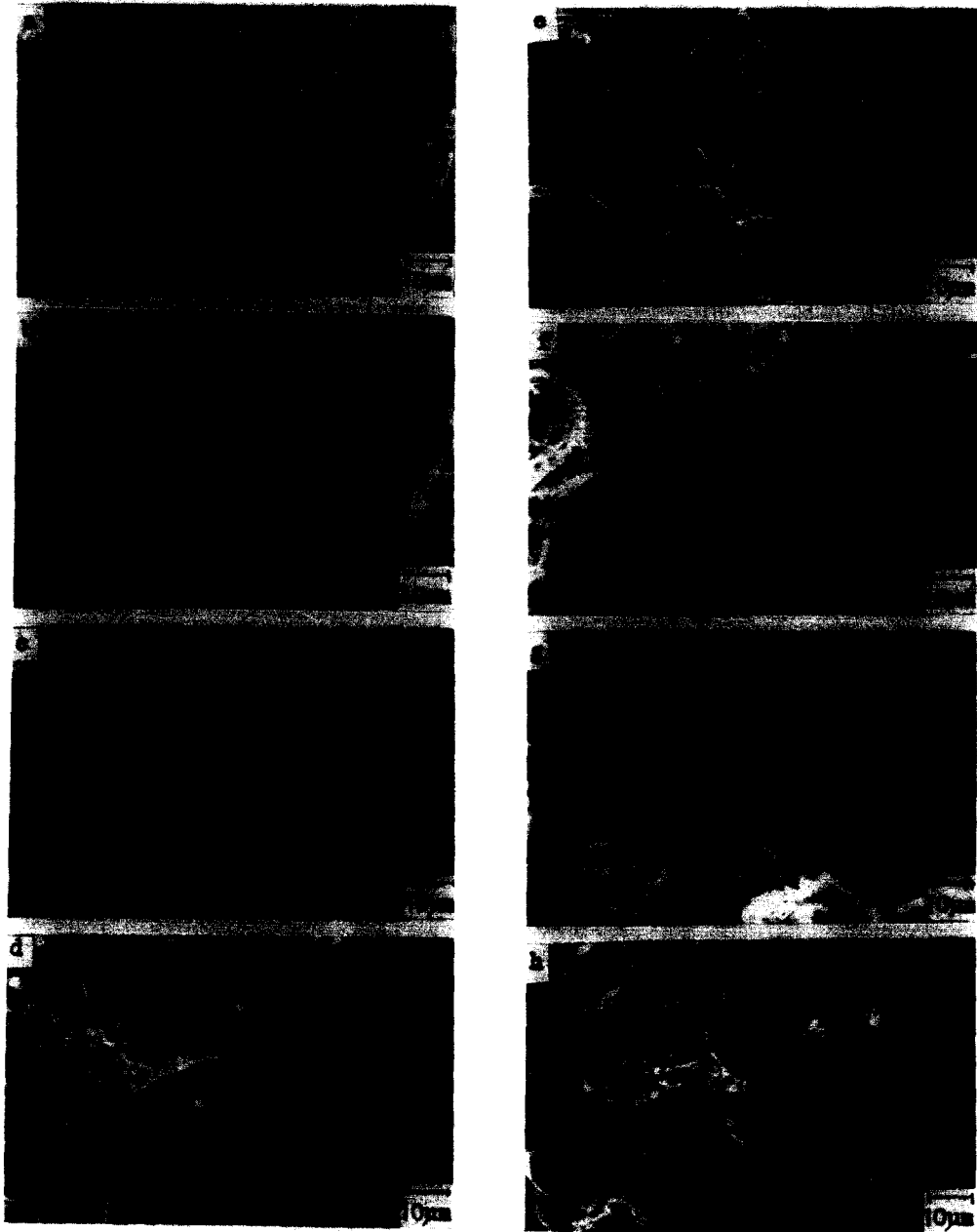


Fig. 6 Scanning Electron Micrographs of Zn-Al Electrodeposit According to Variation of Additive, at 40°C.

Additive ; 0.3M $Zn(OH)_2$	(a) 0.5m/sec, 10A/dm ²	(b) 0.5m/sec, 30A/dm ²
	(c) 0.5m/sec, 50A/dm ²	(d) 1.0m/sec, 30A/dm ²
Additive ; 0.1M $Al(OH)_3$ -0.1M $Zn(OH)_2$	(e) 0.5m/sec, 0.5A/dm ²	(f) 0.5m/sec, 30A/dm ²
	(g) 0.5m/sec, 50A/dm ²	(h) 1.0m/sec, 30A/dm ²

증가함에 따라 Al공석량은 다소 증가되고 전류밀도가 증가함에 따라 Al공석량이 감소하였다. $Zn(OH)_2$ 를 0.1M 첨가한 경우 Al공석량은 2~4% 범위로 가장 양호한 조건이었다. 또한 Al분말이 전착층 표면 부위에 집중적으로 공석되는 특징을 나타내었다.

그러므로 본 염화물계 전해액을 사용한 경우는 Al분말의 공석량이 황산염계 전해액의 경우에 비하여 현저히 감소되어 Al공석이 충분히 이루어지지 않음을 알 수 있었다.

3) 염화물계 아연 전해액의 경우 Al분말의 용해속도는 $1.2 \sim 1.5g/\ell \cdot day$ 로서 황산염계 전해액의 경우 보다 낮은 값을 나타내었으며 $Zn(OH)_2$ - H_3BO_3 를 첨가한 경우 Al의 용해속도는 $0.41g/\ell \cdot day$ 로서 현저히 감소하였다.

5. 참고문헌

1. H. Kimura, T. Yoshihara and S. Harada, 川崎製鐵技報, 12(1980) 625
2. T. Yoshihara : 日本金屬表面技術協會, 第57회講演大會要旨集, (1978) 108
3. 吉原敬久, 木村聲, 原田俊一 : 公開特許公報, 昭54-4249(1979)
4. 木村聲, 吉原敬久, 原田俊一 : 特許公報 昭56-4159, 4160(1981)
5. T. Yoshihara : 日本金屬表面技術協會 第59회學術講演會要旨集, (1980) 98
6. C. White and J. Foster : Trans. Inst. of Met. Fin. 59(1981) 8
7. J. Foster and B. Carmeron : Trans. Inst. of Met. Fin. 54(1976) 178
8. G. C. Ye, D. S. Ahn and Y. U. Kim : J. of Metal Fin. Soc. of Korea. 18(4) (1985) 164
9. 이충렬 : 분석화학, 형설출판사(1984)
10. R. Rieman, J. D. Neuss and B. Naiman Quantitative Analysis : A Theoretical Approach, McGraw-Hill(1951)
11. M. Windholz, L. Y. Budavavi and M. W. Fertig : The Merk Index, Merk ANP Co., INC, (1976) 47
12. G. R. Lakshminarayana, E. S. Chan and F. K. Sauter, Plating and Surf. Fin. Apr. 1976
13. C. White and J. Foster Trans. IMF. (1978) 92