

Ni-Zn 합금도금에서 염화암몬 농도에 따른 초음파의 영향

양학희* · 고광진 · 김재원**

*인하전문대학 **인하대학교 공과대학 금속공학과

Effect of Ultrasonic Wave on the Nickel-Zinc Alloy Deposition with the Variation of Ammonium Chloride Concentration

Hack-Hui Yang* Kwang-Jih Koh, Jae-Won Kim**

*Dept. of Metallurgical Engineering
In Ha Technical Junior College, Incheon, Korea**Dept. of Metallurgical Engineering
College of Engineering, In Ha University Incheon

ABSTRACT

The nickel-zinc alloy depositions have been studied in ammonium chloride added chloride baths, to find out the effects of ultrasonic irradiation for the electrodeposition processes.

The compositions of deposited alloys, the current efficiencies, corrosion resistance and brightness in various conditions of electrodeposition were investigated, in the range of ultrasonic irradiation of 50,500 and 1,000 kc/s respectively.

The results obtained are as follows;

1. The ratio of nickel to zinc in the deposit increased according to the ammonium chloride concentration in irradiated baths.
2. The current efficiencies became also higher in the irradiated bath.
3. Ammonium ions in solution seem to retard the formation of zinc hydroxide.
4. The corrosion resistance and brightness of the deposits are dependent upon nickel content of deposits which ranges 10-18% (wt) nickel in the irradiated baths and 11-15% (wt) in non-irradiated baths.
5. The corrosion resistance and brightness of the deposits are appreciably better in the irradiated baths than in non-irradiated bath with the mole ratio of 3.4 ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{++} + \text{Zn}^{++}$).

1. 서 론

Ni-Zn 합금전착은 이상형 석출 (Anomalous Cod-
position)로서 Ni의 석출량이 약10~15% 함유될때
순 Zn 석출때보다 6 배 이상의 내식성을 갖는 것으로
보고¹⁻⁷⁾되어 왔다. 최근 각 산업분야에서 고도의
내식성에 적용될 수 있는 금속표면의 특성을 얻

기 위해 많은 합금도금의 연구가 이루어 지고 있다.
특히 국내에서는 자동차 공업이 활기를 띠어 보다
우수한 차량을 개발하는데 있어서 기관 개발위주에
서 차체의 수명과 외관쪽으로 많은 관심을 갖게 되
었으며 따라서 보다 우수한 내식성을 갖는 Ni-Zn 합
금도금 강판과 부품개발에 역점을 두게 이르렀다.

A. Brener⁽¹²⁾에 의하면 내식성과 광택 전착층을 얻을 수 있는 도금욕은 염화물욕이라 보고 했으며, Muller와 Kuss^(13~16)등에 의하면 도금욕 내에서 양, 음극에 초음파를 조사하면 전류효율의 증가, 광택의 개량 및 미세한 결정립을 얻을 수 있었다고 한다.

본 연구에서는 양호한 전착층을 얻기 쉬운 약산성 염화물욕^(19,20)을 기본욕으로 하여 염화암몬의 농도를 변화시킨 도금욕에 초음파를 조사하여 각 조건에 따른 전착층의 조성비, 전류효율, 내식성및 전착물의 외관등을 조사비교하여 염화암몬의 영향과 초음파조사에 따른 가장 적절한 염화암몬의 농도를 결정하고자 하였다.

2. 실험방법

전해욕 조성 및 전해조건은 Table 1 ~ 3과 같으며, 도금장치는 Fig. 1과 같다. 전착에 사용한 시액은 1급 시판용을 사용하였으며 욕의 pH조절은 NH₄OH를 사용하였다. 시편은 전착유도면적이 4cm²가 되도록 epoxy수지로 도포한 100(mm) × 100(mm) × 0.5(mm) 시판용 순 압연동판을 사용하였다. 초음파의 사용 주파수와 출력 및 음극면의 음압강도는 Table 4와 같고 음압강도(intensity of sound pressure)는 Digital Strain Meter (TOYO BALDWIN, CO LTD)에 의해 간접 측정하여 결정하였다. 진동자는 음극면과의 거리 25mm, 45° 위치에서 수직으로 고정하여 초음파를 조사시켰다. 전류효율은 동전량계로 석출량은 시편을 충분히 건조한 후 화학 천칭으로 측량

Table 1. Bath compositions for nickel-zinc alloy electrodeposition.

Bath composition (mol/liter)	Sample solution					
		A	B	C	D	E
NH ₄ Cl		2.0	2.7	3.4	4.1	4.8
NiCl ₂ · 6H ₂ O				0.4		
ZnCl ₂				0.6		
NH ₄ OH			1.4 - 1.7			

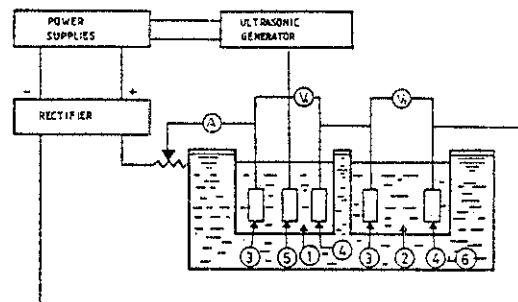
하였으며, 전착조성비는 atomic absorption and flame emission spectrophotometer로서 분석하였고, 각 실험치는 3회 시행후 그 평균치로 값을 결정하였다.

Table 2. The conditions for electrodeposition.

Cathodic current density (A/dm ²)	0.5	1	2	3
Temperature (°C)	40			
pH	5.5			

Table 3. The conditions of ultrasonic irradiation.

Frequencies (Kc/s)	50	500	1,000
Output (w)	20		40



- 1. plating bath, ultrasonic
- 2. plating bath, conventional
- 3. anode
- 4. cathode
- 5. transducer
- 6. water bath

Fig. 1. Schematic diagram of electrodeposition system.

Table 4. The conditions of ultrasonic irradiation.

Frequency (Kc/s)	power (w)	Intensity of sound pressure (dyne/cm ²)	Wave length of sound (cm) (Velocity of sound = 1.5 × 10 ⁵ (cm/sec))
50	40	31.66	3
500		53.75	0.3
1,000		102.57	0.15

전착층의 표면상태 조사는 $\Sigma 80$ color measuring system(Nippon Denshokw IND, CO LTD)으로 Whiteness test를 하였다. 내식성 조사는 염수분무 시험장치(삼덕화학(주))를 사용하였으며 35°C 의 4% 염화나트륨 수용액으로 분무하여 2mm간격으로 직교하는 직선을 그은 투명한 플라스틱막을 부식된 시편에 밀착시켜 백록결함이 있는 격자수를 전체 격자수로 나누어 부식율을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전착층 조성과 전류효율

Table 1.의 각 육을 사용하여 전착층 조성비의 변화가 큰 전류밀도($0.5 \sim 3 \text{ A/dm}^2$) 범위 내에서 주파수 50Kc/s, 500Kc/s, 1,000Kc/s의 초음파를 조사하여 각각 전착층의 조성 및 전류효율에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 2는 도금욕 중 NH_4Cl 2.0(M)의 조성에서 각 주파수를 조사한 경우와 보통욕인 경우 전류밀도에 따른 전착층의 니켈함량을 조사 비교 하였다. 보통욕인 경우 전류밀도 0.5 A/dm^2 에서 42.0%로 가장 높게 나타났으며 전류밀도가 상승됨에 따라 감소되며 전류밀도 $2 \text{ A/dm}^2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ 에서 감소 경향이 완만해져서 일정치에 도달하였다. 반면 초음파용 50

Kc/s의 주파수에는 보통욕에 비해 전류밀도에 따라 니켈함량이 3~13% 증가됨을 보여 주었고 특히 전류밀도 0.5 A/dm^2 에서 13.6%로 크게 증가 되었으며, 초음파용 500Kc/s, 1,000Kc/s의 주파수인 경우도 소폭으로 증가됨을 보여주었다.

Fig. 3은 NH_4Cl 2.7(M)의 조성에서 전착층의 니켈함량을 조사하였으며 대체로 Fig. 2와 비슷한 경향으로 나타났다. 저농도의 NH_4Cl 조성에서 고전류밀도 보다 낮은 전류밀도에서 초음파의 영향이 크게 나타난 이유는 NH_4Cl 이 착화합물을 형성하기 위한 화학량론적 량보다 부족하고 도금욕의 전도도 향상에 기여하지 못했기 때문이라고 생각되었다. Fig. 4~6은 NH_4Cl 조성이 3.4(M), 4.1(M) 및 4.8(M)인 도금욕에서 얻은 전착층의 니켈함량을 조사한 결과이며 전류밀도에 걸쳐 초음파용이 보통욕에 비해 일정하게 소폭으로 증가하였으며, NH_4Cl 의 농도가 커질수록 고 전류밀도 쪽에서 그 증가폭이 커짐을 알 수 있다. 이것은 육중에 NH_4Cl 이 충분해짐으로써 NH_4^+ 양이온이 수산화아연의 생성을 억제시켜 주기 때문에²¹⁾ 보통욕에서도 니켈이온의 확산이 용이해지므로 육중에 NH_4Cl 이 저농도일 때처럼 초음파용에 비해 전착층의 니켈함량에 대한 차가 크지 않았으며 오히려 고 전류밀도에서 그차가 크

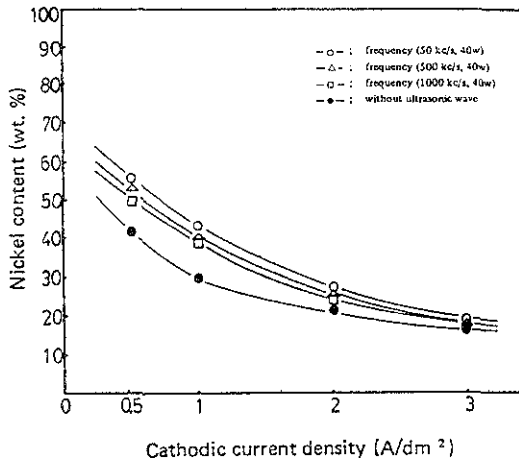


Fig 2. Effect of ultrasonic waves on nickel contents in deposits, in the bath A.

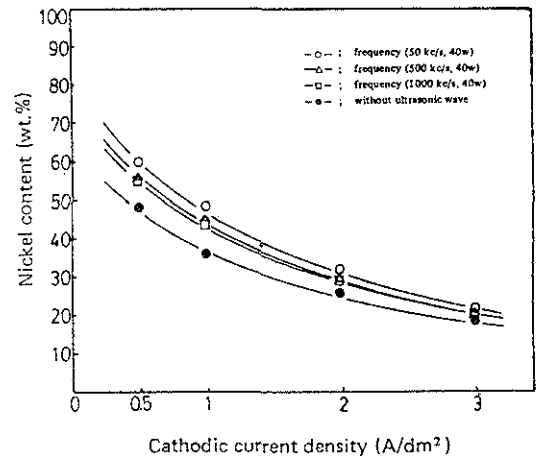


Fig 3. Effect of ultrasonic waves on nickel contents in deposits, in the bath B.

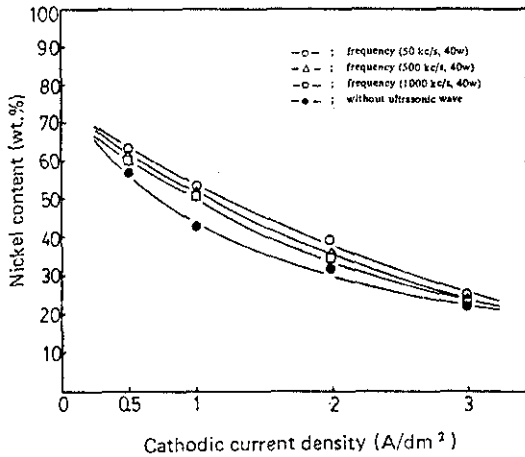


Fig. 4. Effect of ultrasonic waves on nickel contents in deposits, in the bath C.

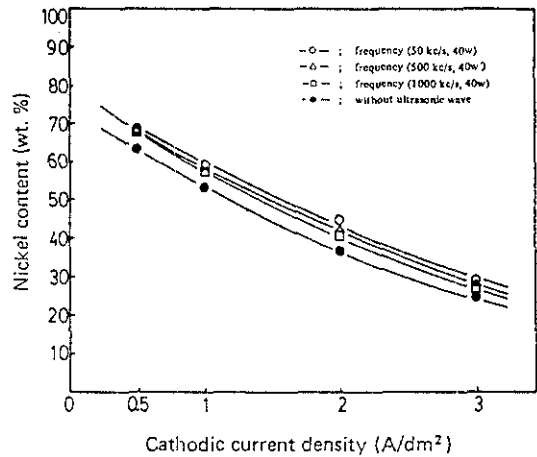


Fig. 5. Effect of ultrasonic waves on nickel contents in deposits, in the bath D.

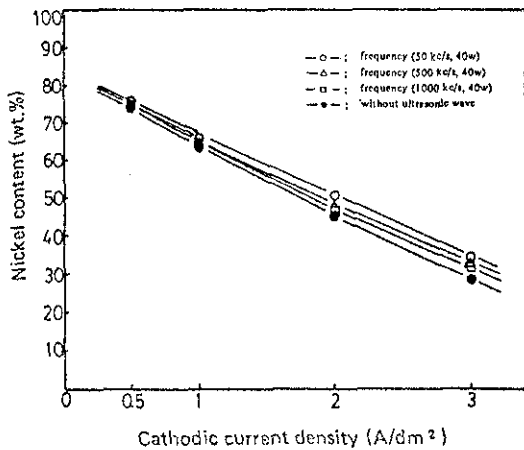


Fig. 6. Effect of ultrasonic waves on nickel contents in deposits, in the bath E.

계 나타남을 볼 수 있다. 이런 현상은 일반적으로 전류밀도가 커질수록 분극이 커지고 이런 조건하에서 초음파 효과에 따른 분극감소 현상²¹⁾이 극대화되기 때문이라 생각된다.

Fig. 7은 NH_4Cl 농도를 2 (M)~4.8 (M)까지 변화시켜 보통욕과 초음파욕 (50Kc/s)에 대한 전착물의 니켈함량을 비교검토 하였다. NH_4Cl 농도가 증가됨에 따라 모두 니켈함량이 크게 증가했으며, 초음파욕이 보통욕에 비해 3~14% 증가됨을 보였고, NH_4Cl

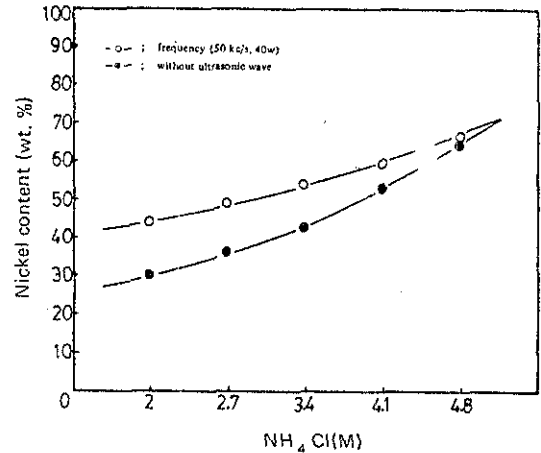


Fig. 7. Relation between nickel contents in deposits and ammonium chloride concentration in solution with or without irradiation of ultrasonic wave. (1 A/dm²)

Cl^- 2 (M)에서 그 증가폭이 14%로 가장 크게 나타났으며 NH_4Cl 의 농도가 증가될수록 그 차가 서서히 작아져 NH_4Cl 4.8 (M)에서는 3% 정도로 나타났다. 이것은 육중의 NH_4Cl 이 저농도인 경우 NH_4^+ 이온의 부족으로 수산화아연의 생성을 억제하지 못하기 때문에 음극부근에서 니켈이온의 확산속도가 늦어져 전착층의 니켈 석출이 어려워지므로 따라서 초음파의 농도분극 및 음극분극의 감소효과가 크게

나타나 니켈함량의 비교치가 크게 나타나고, NH_4Cl 이 고농도(4.8M)가 되면 NH_4^+ 이온이 충분해져서 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{++}$ 의 착체형성이 극대화되므로 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 생성을 억제해주는 결과가 되기 때문에 보통욕에서도 니켈이온의 석출이 용이해지며 따라서 초음파의 수산화 아연층의 교란효과가 극대화 되므로 니켈함량의 비교치가 적게 나타난 것이라 생각된다. 또한 욕중의 NH_4Cl 의 농도를 조절함으로써 전착층의 니켈함량을 조절할 수 있으며, 아연의 우선 석출을 억제할 수 있으리라 예상된다.

Fig. 8. 은 NH_4Cl 3.4(M)의 도금욕에서 초음파의 출력을 변화시켜 조사한 경우 전착층의 니켈함량을 비교 검토한 것이다. 초음파 출력 40(W)인 경우가 20(W)인 경우보다 전착층의 니켈함량에 있어서 약 3%정도 다소 높게 나타났다. 이것은 초음파의 작용이 출력의 강도에 따라 비례하기 때문이며 전착물 중의 니켈함량이 영향을 받아 증가된 것에 기인한 것이며 이러한 사실은 西村源六限^(22,23)의 제안과 비슷한 결과를 얻게 되었다.

Fig. 9는 도금욕중 NH_4Cl 조성이 2(M)~4.8(M) 범위내에서 변화함에 따른 전류효율을 보통욕과 초음파욕에 대해서 비교검토 하였다. 대체로 초음파욕은 보통욕보다 2~5(%)정도 높은 전류효율을 나타냈으며 NH_4Cl 농도가 증가됨에 따라 서서히 증가하면서 NH_4Cl 4.1(M), 4.8(M)에서 93~97%의 전류효율을 보여 주었다. 그러므로 양호한 전류효율을 갖는 NH_4Cl 의 농도는 4.1(M) 이상이라고 생각되며 착체의 안정화와 전도향상을 위한 NH_4Cl 의 농도는 니켈-아연의 몰비가 3배 이상이어야 한다는 辻秀徳, 上谷正明⁽²⁴⁾의 보고와 비슷한 결과를 얻었다.

3 - 2. 전착층의 내식성

Fig.10은 전착층의 니켈함량에 따른 부식율을 초음파욕과 보통욕에서 얻어진 전착층에 대하여 비교 조사 하였으며, 각 시편의 석출량은 $3(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 로 일정하게 하였고, 4% 염화나트륨 수용액으로 10일간 분무하여 부식율을 결정하였다. 전착층의 니

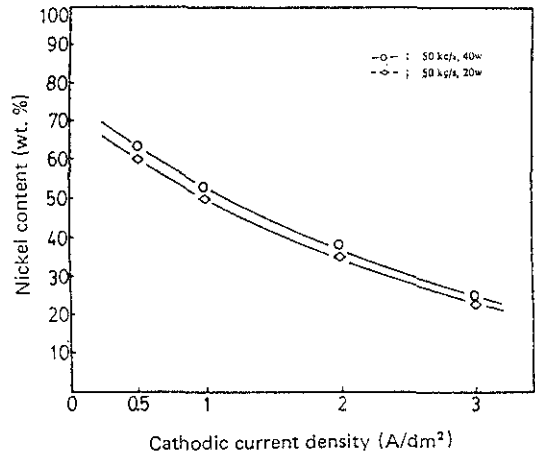


Fig. 8. Effect of intensity of ultrasonic waves on nickel contents in deposits, in the bath C.

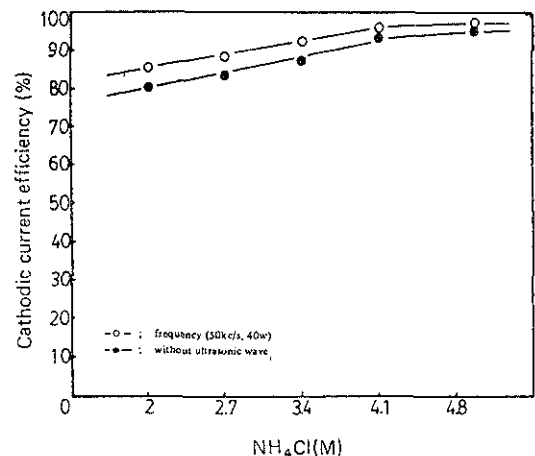


Fig. 9. Relation between cathodic current efficiency and ammonium chloride concentration in solution with or without irradiation of ultrasonic wave. (0.5A/dm²)

켈함량이 10% 미만에서는 모두 급격하게 부식율이 높아지며 11~15%일때 내식성이 가장 뛰어났으며 니켈함량이 계속 증가됨에 따라 부식율도 따라서 증가되는 경향을 보였으며 滋谷敦彦⁽²⁵⁾의 제안과 비슷한 결과를 얻었다. 또 보통욕에 비해 초음파욕인 경우는 전반적으로 내식성이 보통욕에 비해 양호했다.

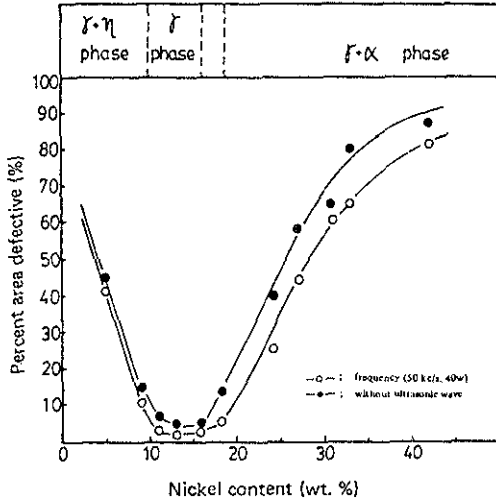


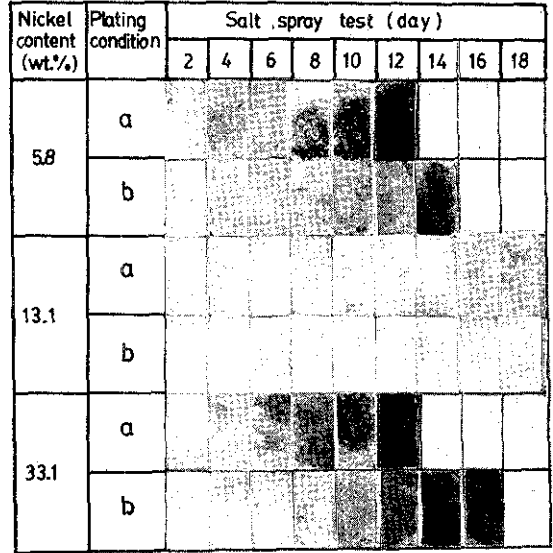
Fig 10. Relation between corrosion rate and nickel content in deposit by salt spray test. (coating weight: 3mg/cm², time of spray: 10 days)

같은 니켈 함량에서 초음파욕이 보통욕의 전착층에 비해 내식성에서 우수하게 나타나는 경향은 니켈함량이 증가될수록 뚜렷해짐을 알 수 있었다.

Photo. 1은 초음파욕과 보통욕에서 얻은 전착층을 각각 염수분무 시험하여 전착층의 표면부식 정도를 비교한 것이다. 가장 우수한 내식성을 갖는 것은 니켈함량 13.1%인 경우이며 염수분무 시간 10일까지는 거의 백록을 발견할 수가 없었다. 니켈함량 5.8%와 33.1%에서는 염수분무 시간 4일째부터 백록이 출현하기 시작하였으며 그 후 부식이 빠르게 진행됨을 볼 수 있었다. 그러므로 내식성은 전착층의 니켈함량에 의존한다고 생각되며, 가장 적절한 니켈함량은 보통욕에서는 11~15%, 초음파욕인 경우는 10~18%라 생각된다. 보통욕에 비해 초음파욕의 전착층은 내식성에 있어서 약간 양호하게 나타났으며, 이것은 초음파 전착층의 조직이 보통욕의 전착층보다 미세하고 치밀한 조직을 갖기 때문인 것이다.⁽²¹⁾

3 - 3. Whiteness 및 전착층의 외관검사

Fig. 11은 전착층의 니켈함량에 따른 Whiteness를



a: without ultrasonic wave
b: with ultrasonic wave (50 kc/s)

Photo 1. Appearances of salt spray tested specimens. (coating weight: 3 mg/cm²)

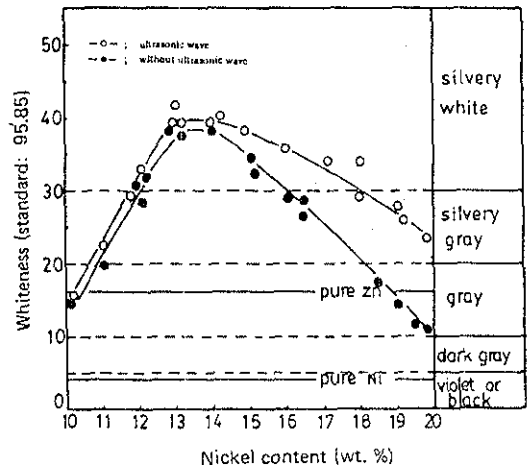


Fig 11. Effect of ultrasonic waves on whiteness and appearance of deposits.

비교조사한 것이다. 전착층의 니켈함량이 12~16% 일때 은백색의 미려한 외관이 나타나며 대체로 10~19% 범위내에서 장식용 및 내식성이 양호한 전착층을 얻을 수 있었다. 초음파욕의 전착층은 보통

육인 경우보다 보편적으로 전착층의 외관이 양호했으며, 특히 니켈함량 20%까지도 은백색에 가까운 미려한 전착층을 얻을 수 있었다. 이것은 Fig. 8의 내식성이 우수한 니켈함량의 범위와 잘 일치됨을 알 수 있으며, 은백색의 아름다운 외관을 갖는 전착층은 내식성도 우수하다는 상호관계를 생각할 수 있다.

Table 5는 각 도금욕과 전류밀도에 따라 보통욕과 초음파욕(50Kc/s)에서 각각 전착면의 평활성과 외관을 검사하였다. 전 전류밀도에 걸쳐 초음파욕이 보통욕인 경우보다 전착면의 평활성이 향상되었으나 도금욕중 NH_4Cl 이 2.0(M)일때 보다는 3.4(M) 및 4.8(M)에서 평활성과 광택도가 우수하게 나타났으며, 전류밀도 역시 NH_4Cl 농도와 관계없이 저 전류밀도 보다는 고전류밀도에서 양호했다.

초음파욕이 보통욕에서보다 Ra 0.005~0.020(μm) 정도 양호했으며 외관에 있어서도 보통욕에서는 일반적으로 pit가 발생된 반면, 초음파욕에서는 전혀 발견되지 않았으며 특히 NH_4Cl 3.4(M) 조성의 도금욕에서 전류밀도 2~3 A/dm²에서 양호한 광택도급이 이루어졌다. 이것은 음극부근에서 초음파의 작용(cavitation)이 기계적 교반이상의 작용으로 농도차분율을 감소시키며 계면활성을 크게하여 보다 높은 전류밀도(3 A/dm²)에서 해생성속도를 빠르게 하는 작용으로 양호한 전착조건을 만들어 평활한 전착면을 얻는 것이라 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

(1) 염화암모늄의 농도를 조절함으로써 전착층의 조성을 조절할 수 있었으며, 초음파 조사와 용액의 염화암모늄을 증가시킴으로써 아연이온의 우선 석출을 억제시킬 수 있었다. 이때 염화암모늄 농도가 증가됨에 따라 전착층의 니켈함량도 증가했으며 그 원인은 NH_4^+ 이온이 수산화이온의 생성을 억제시키기 때문이라 생각되며 염화암모늄이 2.0(M) 일때 초음파 영향이 가장 크게 나타났다.

Table 5. Effects of ultrasonic wave on surface roughness and surface appearance.

Sample solution	Dk (A/dm ²)	Plating condition	Ra (μm)	Surface appearance	
A	0.5	a	0.090	mat and fuzz	
		b	0.080	semibright and streak	
	1	a	0.080	semibright and fuzz	
		b	0.070	bright and streak	
	2	a	0.070	semibright, pitted	
		b	0.065	bright	
	3	a	0.080	semibright, pitted	
		b	0.060	bright	
	C	0.5	a	0.080	gray and dull
			b	0.070	semibright
		1	a	0.070	semibright, pitted
			b	0.065	bright
2		a	0.070	semibright	
		b	0.055	bright	
3		a	0.070	bright	
		b	0.065	bright	
E		0.5	a	0.070	semibright and fuzz
			b	0.065	semibright and streak
		1	a	0.060	semibright and streak
			b	0.050	semibright
	2	a	0.070	bright, pitted	
		b	0.065	bright	
	3	a	0.070	semibright, pitted	
		b	0.070	bright	

a; without ultrasonic wave.

b; with ultrasonic wave(50Kc/s, 40W)

(2) 전류효율은 NH_4Cl 4.1(M) 및 4.8(M) 일때 전류밀도 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 초음파속(50Kc/s)인 경우 97%로서 가장 높게 나타났으며 보통욕에 비해 2~5%정도 증가 하였다.

(3) 전착층의 내식성은 전착층의 니켈함량에 의존하며 가장 우수한 내식성을 갖는 니켈함량의 범위는 초음파속인 경우 10~18%이며 보통욕에서는 11~15%로 나타났으며 이 조성은 Ni-Zn상태도상 7상에 해당된다.

이상의 결과로 볼 때 양호한 전착층을 갖는 도금 조건은 염화암몬 3.4(M), 전류밀도 $2\sim 3\text{A}/\text{dm}^2$ 이며, 니켈 및 아연이온에 대한 염화암몬의 몰비가 3.4일때 양호한 전착층이 얻어졌다.

후 기

이 연구는 문교부 학술연구조성비 지원에 의해 수행된 연구임을 밝히며 이에 깊은 사의를 포함한다.

참 고 문 헌

1. 渋谷敦義, 栗本樹夫, 足川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66(1980)771
2. S. R. Rajagopalan: Metal Finishing, Dec. (1972) 52.
3. S. Glasstone: J. Chem. Soc, 129(1926)2887
4. Von. A. Knödler: Metalloberfläche, 21(1967)321.
5. 今井庸二, 渡辺津之, 倉知三夫: 電気化學, 46(1978)202
6. 今井庸二, 渡辺津之, 倉知三夫: 電気化學, 47(1979)89.
7. 渋谷敦義, 栗本樹夫: 金屬表面技術, 33(1982)106.
8. 腐藤隆徳, 和氣亮介, 岡喪二, 北山實: 製鉄研究, 315(1984)6.
9. Grace F. Hsu: Plating & Surface Finishing, Apr. (1984)5.
10. D. E. Hall, Plating & Surface Finishing, Nov. (1983)59
11. 入江泰佑, 中川善隆, 渡辺辛一: 日新製鋼技術, 49(1983)21.
12. A. Brenner: Electrodeposition of Alloys, 2(1963)206, 207.
13. W. R. Wolfe, H. Chessin, E. Yeager & F. Hovorka: Electrochem, Soc, 101(1954)590.
14. A. Roll: Metall Finishing, (1957)55~58, 63.
15. L. Dommikov: Metal Finishing, (1960)59.
16. S. R. Rich: Plating, (1955)1407
17. D. J. Fishlock: Metal Ind, 93(1958)109.
18. Fr. Muller & H. Kuss: Helv. Chim. Acta, 33(1950)217.
19. 澁谷敦義: 金屬表面技術, 33(1982)544.
20. 辻秀徳, 土谷正明: 金屬表面技術協會: (1983) 8-9.
21. 양학회: 금속표면처리, 20(1987) 4~14.
22. Genrokuro Nishimura, Masasi Suzuki, Seiken Shimakawa: Bull, Fac, Sci and Eng. Chuo Univ., 8(1965)71.
23. 西村源六郎, 鉄本正治, 島川正憲: 精密機械, 32(1966)10
24. 澁谷敦義: 佳友金屬, (1982)61~64.
25. 澁谷敦義: 佳友金屬: 33(1981)545~554.