

Zn-Ni 합금전기도금강판의 표면특성에 미치는 첨가제 영향

김현태, 장삼규, 정원섭*

포항종합제철(주) 기술연구소 표면처리연구팀
*부산대학교 공과대학 금속공학과

Effect of additives on surface properties of Zn-Ni alloy Coating

H. T. Kim, S. K. Jang, W. S. Chung*

Technical Research Labs., POSCO
*Dept. of Metallurgical Engineering Pusan National University

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 Saccharin, surfactant of naphthalene-derivative and mixed additive. 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 decreased by the addition of additives. The surface roughness, appearance and morphology of deposit were also influenced by the type of additive. The deposit with fine, compact grains as well as good surface roughness and appearance was obtained from the mixed-additive added bath.

1. 서 론

표면처리 강판에서 요구되는 내식화, 박막화, 다층화 등에 전기도금법은 적합한 처리법중의 하나이며, 도금계가 발달됨으로서 단일금속이 나타내지 못하는 도금특성을 얻기 위하여 다양한 합금금속 사용이 연구되었다. 아연계 합금도금은 아연보다 귀(noble)한 금속의 적은 량이 합금됨으로서 도금층 내식성이 크게 향상된다. 따라서 도금량을 줄여(1/2-1/5) 박막화가 가능하다. 니켈과 철이

합금물질로서 가장 많이 사용되는 금속인데, 이들에 의해 향상되는 내식성은 합금으로 인해 보다 귀한 원소의 존재는 평형 전위가 귀하게 되어 도금층의 희생방식 속도가 보다 느려져 내식성이 향상되는 것으로 알려져 있다.

자동차 및 가전용 전기도금 강판은 고전류 연속도금에 의하여 주로 생산되며, 이들 제품의 표면외관과 표면조도등은 최종 제품의 품질을 좌우할 만큼 중요시되고 있다. 전기도금재 외관 및 표면조도는 화학적으로 도금욕 성분과, 물리적인 도금

조건에 의존된다. 그러나 이들에 의한 품질향상은 제한적이며, 한계를 넘어서려는 시도가 다 방면으로 진행되고 있다.

그 중 도금품질에 효과적인 영향을 미치는 적정 첨가제는 가장 일반적으로 시도되고 있는 항목이다.¹⁻³⁾ 그러나 첨가제 기능적 역할 및 도금층과의 연관성에 대한 것은 현상학적 혹은 피상적으로 나타나는 결과의 설명이 대부분이다. 이러한 것은 도금계별, 첨가제 성분별 각각의 거동이 다르게 나타나고 용액에서 도금물질과 첨가제의 상관성을 명확히 규명하는 것이 곤란하기 때문이다. 특히 염화옥 아연-니켈도금계에서의 첨가제에 대한 연구는 미미하며, 상업적으로 생산되고있는 고 전류 밀도 영역에서의 첨가제 거동에 관한 연구는 찾아보기 어렵다.

본 논문은 염화옥 아연-니켈 합금전기도금의 표면외관(광택도, 백색도) 및 표면조도에 미치는 첨가제의 영향을 조사한 것으로 전착과정의 과전압, 도금층 결정조직 및 물리적성질등과 도금품질 사이의 연관성을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 도금액 제조 및 도금장치

아연 도금액은 염화아연과 염화칼륨, 니켈 도금액은 염화니켈과 염화칼륨, 아연-니켈 도금액은 염화아연과, 염화니켈 및 염화칼륨으로 일정량을 증류수에 녹였으며, 도금조건 및 도금액 조성은 Table 1에 나타내었다. 용해반응은 흡열반응이므로

로 열을 가하고, 휘저으면서 염화칼륨이 완전히 녹고 일정 온도에 도달되면, 염산으로 pH를 조정하였다. 선정된 첨가제는 사카린, 나프탈렌유도체의 계면활성제 및 이들의 혼합물로서 각각 0.1mol/l 농도로 2차증류수에 녹여 제조하였으며, 첨가제 사용시 도금액에 6ml/l 첨가하였다.

첨가제의 전착 거동을 조사하기 위하여 저탄소 강판 (C:0.015%, Si, Mn, P, S 등)의 시편을 음극으로 사용하였으며, 실험장치로는 순환셀 도금장치로서 10 liter의 도금액이 순수아연 양극(100mm×40mm)과 강판의 음극이 평행하게 마주보는 10 mm의 내부간격을 통하여 순환하며 온도, pH, 전류 밀도, 유속등은 자동으로 제어하였다. 또한 전기화학적 거동을 평가하기 위하여 3전극기법으로 기준전극을 설치하였다 (Fig. 1).

2.2 전기화학 실험

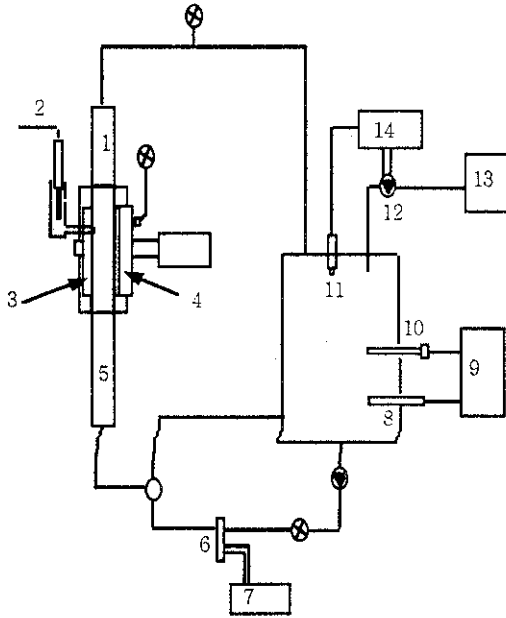
동전위 분극실험은 Fig. 1에 나타낸 장치에서 유속 1.5m/sec, 전위 주사속도 5mV/sec를 기본으로 사용하였으며, 양극으로는 아연(99.99%)을, 기준전극은 포화감홍전극(SCE:saturated calomel electrode)을 사용하였다. 합금전착과 순금속에서의 첨가제의 전기화학적 비교로서 순수 금속전착의 분극도 실험하였다.

2.3 도금시편 제작 및 분석

정전류 실험으로 각 조건에서 도금량이 30g/m²이 되도록 전착하였다. 도금전류 및 유속의 도금

Table 1 Electrolyte composition and condition of Zn-Ni(Zn,Ni) coating

System	Composition (mol/l)				Add.	Condition		
	Zn	Ni	Cl	Ni/Zn		Temp. (°C)	pH	Flow rate (m/sec)
Zn	1.04	-	7.0	-	- Saccharin - Surfactant	60	4.5	0.5-2.5
Ni	-	0.20	5.0	-	- Mixed (Saccharin +Surfactant	60	2.5	
Zn-Ni	1.04	0.2	7.0	0.15		60	2.5	



1) Upper transition tube, 2) S.C.E. 3) Anode. 4) Cathode. 5) Lower transition tube, 6) Flow sensor, 7) Flow indicator, 8-10) Temperature control system, 11-14) pH control system

Fig.1 Process of electroless nickel plating

조건 및 첨가제 종류에 따른 실험을 행한 후 전착된 도금시편 일부는 $\varnothing 30\text{mm}$ 로 펀치(punch)한 후 1:3 HCl 용액의 최소량으로 도금층을 녹여 원자흡광법(atomic absorption spectrophotometer)으로 도금층의 석출량, 니켈/아연의 성분비 등을 분석하였다. 나머지는 SEM으로 미세조직을, 3차원 조도기로 표면조도를, 도금층의 배향성은 XRD로 측정하였다. 도금층 표면외관은 물체의 색감각에 관련된 지표로 표면색상의 명암을 나타낸 백색도와 표면의 반짝임의 정도를 나타낸 광택도(JIS K-5400에 따른 입사각 60° 표준광원 조사에 의한 $60 \pm 2^\circ$ 수광된 강도)⁴⁾로 백색도기(color difference meter)와 광택도기(glossmeter)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 아연-니켈합금전기도금 전착성에 미치는 첨가제 영향

전위에 따른 분극현상으로 아연-니켈 합금전착 특성을 조사하기 위하여 첨가제가 사용되지 않은 욕에서 동전위 분극 시험을 행하였다. Fig. 2는 니켈, 아연과 아연-니켈합금의 전착에 대한 동전위 분극을 나타낸 것이다. 이들 곡선은 자연전위(rest potential)로부터 -1.4V (vs SCE)까지 스캔속도(scan rate) 5mV/sec 로서 스위프(sweep)될 때 전위와 전류의 관계 곡선이다. 니켈도금은 -0.67V 에서 전착이 시작되어 과전압이 증가됨에 따라 전류가 증가된다. 그러나 아연의 경우 전착곡선은 자연전위에서 전착이 시작되는 -1.03V 까지는 전착이 거의 일어나지 않고, 직선에서 뚜렷한 전착전류 증가는 -1.08V 부터 시작된다. 아연-니켈 합금도금은 -0.86V 부터 전류밀도가 상승되며 Zn 전착전류가 증가되는 -1.08V 에 정점을 가지며, 이후 -1.13V 까지는 전류밀도가 감소되고 이점을 지나면

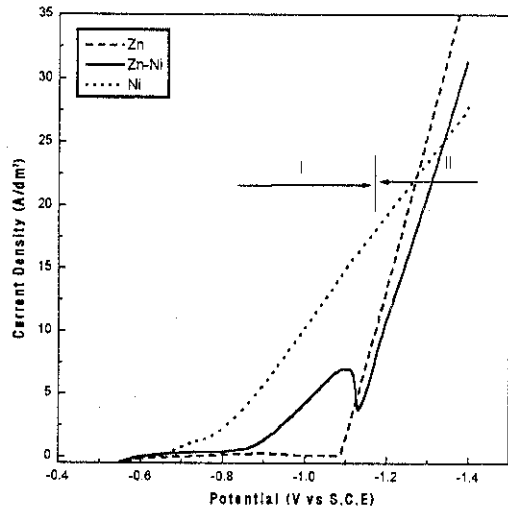


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves at electrolyte without additive

다시 전류밀도가 증가된다. 따라서 아연-니켈 전착특성은 분극 초기에 나타나는 곡선 영역(영역 I)과 이후에 나타나는 직선영역(영역 II)으로 나누어 진다.

아연-니켈 합금전착에서 분극거동은 순수금속들의 전해액으로 부터 얻어진 분극곡선을 단순히 중첩함으로써 얻어지는 곡선과 다르다. 이러한 것은 전착층의 구성성분금속과 두 전착 과정사이에 상호 연관성이 존재함을 나타낸다. 아연-니켈의 초기 분극에서 나타나는 곡선 거동에 대해 Rehim⁵⁾ 등은 황화물욕에서 나타나는 피크는 주로 수소이온 (H⁺)의 discharge에 의한 것이며, 피크 후의 감소는 수소 발생의 억압에 의한 것으로 기술하였다. 즉 이러한 거동은 아연이온이 존재하는 곳에서 아연수산화물은 수소 발생으로 pH가 증가함으로써 가수분해에 의하여 형성되고, 수산화물의 음극 표면 흡착에 의하여 수소 방출 자리가 점령되어 수소 발생 반응이 줄어들어 형성된다. 또한 아연과 니켈의 이상도금(anomalous codeposition) 거동도 아연수산화물 형성으로 인하여 니켈의 전

착을 억제하는 것으로 이 곡선과 아연-니켈의 전착거동과는 깊은 연관성이 있는 것으로 나타내었다. 그러나 이러한 분극거동은 도금욕에 따라 여러 가지 설이 존재하며, 논의가 계속되고 있다.

Fig. 3은 도금층의 표면외관 및 표면조도를 개선시키려는 목적으로 선정된 첨가제 종류에 따른 동전위 분극곡선을 나타낸 것이다. 첨가제 사용에 의하여 과전압이 증가되며, 분극 영역 1에서 곡선점의 전류밀도는 무첨가>사카린>혼합첨가제>계면활성제 순으로 높고, 제 2영역에서는 전위가 감소할수록 첨가제에 따른 전류밀도 차이가 나타난다. 즉, 전착 과전압의 증가는 첨가제 종류에 따라서 다르게 나타나고, 첨가제의 효과는 전류밀도가 증가될수록 크게 나타난다. 이러한 현상은 첨가제가 전극표면에 흡착되거나 금속이온과 중간체(complex)형성에 의한 전극계면에서의 금속이온의 농도와 반응거동, 수소거동 변화⁶⁾등에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 4와 5는 첨가제가 첨가되었을 때 합금도금의 전체 및 각 성분의 부분 전류밀도를 나타낸 것이다. 도금을 행하기 위하여 투입된 전류는 전착

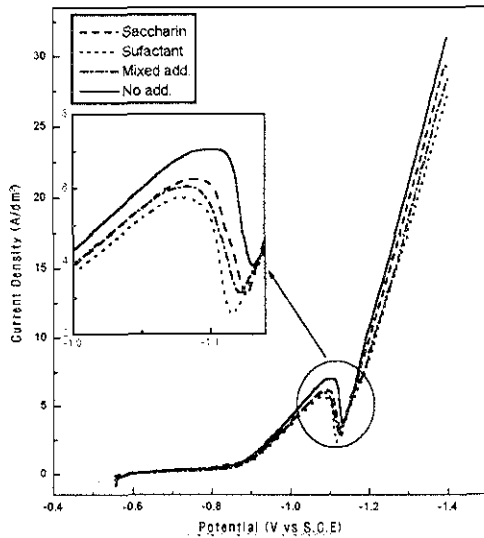


Fig. 3 Variation of potentiodynamic polarization curves of Zn-Ni alloy coating with additives

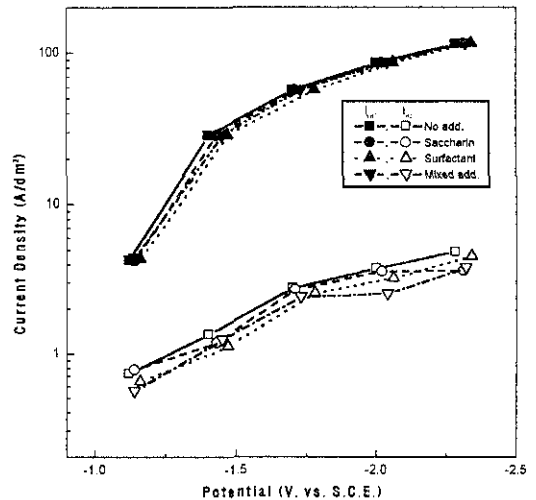


Fig. 4 Polarization curves of Zn-Ni alloy and partial curves of hydrogen with additives

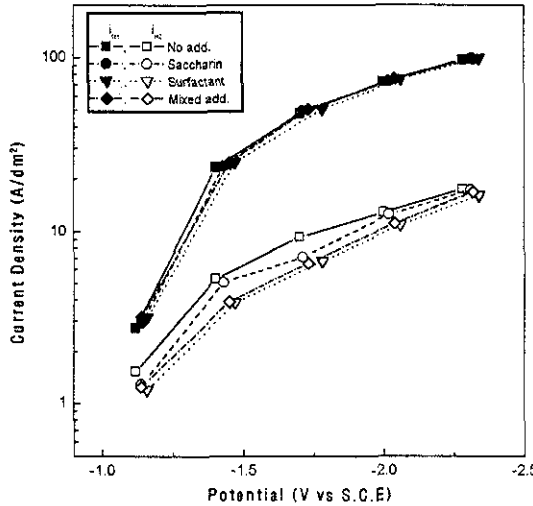


Fig.5 Partial polarization curves at Zn and Ni with additives

및 이때 수반되는 수소 발생 반응에 사용된다. 첨가제 사용에 의해 전반적으로 수소발생 전류는 감소된다. 그러나 사카린의 경우 수소 발생에 대한 억제력은 상대적으로 약한 것으로 나타났다(Fig. 4). 또한 니켈의 상대적 전착전류는 첨가제가 사용됨으로서 감소되며 그 감소 정도는 사카린 < 계면활성제 < 혼합첨가제 순으로 증가된다(Fig. 5). 이러한 현상은 첨가제가 전극 표면흡착율과 금속 이온과의 상호 중간체 형성 정도에 의해 금속이온들과의 상대적인 전극반응과 이온의 확산에 미치는 첨가제 효과 때문인 것으로 판단된다.

3. 2 도금층 Ni함량에 미치는 첨가제 영향

아연-니켈 합금전기도금에서 아연/니켈의 상대 석출비는 전착조건 및 첨가제에 따라 달라진다. 전착조건에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔으나, 첨가제에 대해서는 첨가제 종류, 도금액 및 도금액에 따라 다양하게 변화하기 때문에 연구가 활발하지 못하다. Fig. 6은 전류밀도 $90\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 유속 및 첨가제에 따른 도금층의 니켈 함량을 나타낸 것이다. 합금조성과 용액의 금속비는 Bren-

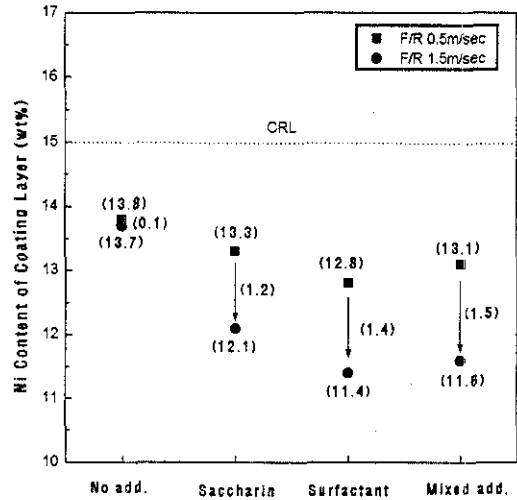


Fig. 6 Decrement of Ni content of Zn-Ni alloy coating layer with flow rate

ner⁹⁾에 의해서 제안된 식에 의해 무게 퍼센트로 나타내었다. 도금액에서 니켈성분의 무게퍼센트와 도금층에서 니켈성분의 무게 퍼센트가 동일할 때를 CRL (composition reference line)으로 표시하였으며, 도금층 니켈 농도가 CRL 이상에 놓이면 정상도금(normal codeposition)이며, 이하에 놓이면 이상도금(anomalous codeposition)을 나타낸다. 도금층의 니켈 함량은 도금액의 니켈 농도(CRL)보다 낮은 값을 나타내어 이상도금(anomalous) 전착거동을 나타낸다. 첨가제가 사용되면 이러한 거동이 보다 심해지며, 계면활성제가 이러한 이상도금현상을 더욱 가속화시킨다. 이러한 것은 사용된 첨가제에 의하여 선택적으로 아연석출을 조장하고, 니켈 석출을 억제시키는 것으로 판단된다. 일반적으로 합금도금에서 선택적 석출 조장 원인은 도금액과 첨가제에 따라 첨가제와 구성금속간 ion-pairing에 의한 반응 조장이거나, 아연수산화물의 형성의 상관성으로 설명하지만 본 연구에서 선정된 첨가제와 열화속 아연-니켈에 합당한 이론은 계속 연구될 필요가 있다. 유속이 증가됨으로서 첨가제에 따른 도금층의 니켈 함량 폭이 증가되는데 이러한 것은 첨가제가 유속에 따른 확

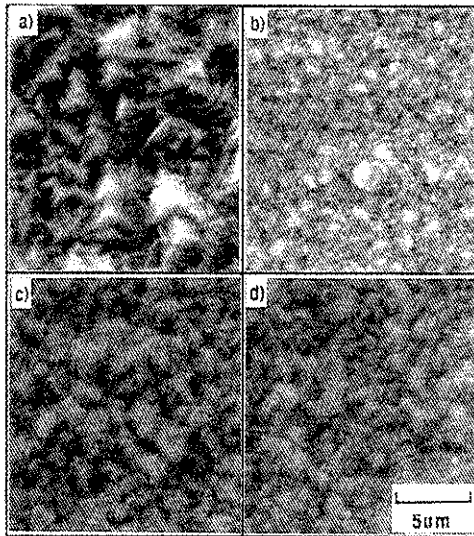


Fig. 7 SEM: morphology Zn-Ni alloy coating layer deposited with additives
 a) No add., b) Saccharin,
 c) Surfactant d) Mixed add.

산에 지배됨을 나타낸다.

3. 3 전착조직 및 품질에 미치는 첨가제의 영향

첨가제에 따른 도금층 표면 형상을 Fig. 7에 나타내었다. 전류밀도가 90A/dm²에서 첨가제가 사용되지 않은 경우 삼각뿔형의 불균일하고 거친형태의 입자가 얻어지며, 사카린의 경우 형태가 미세하고, 구형과 절절형이 혼합된 조직으로 변화된다. 계면활성제 경우 무첨가제의 삼각뿔형이 미세화된 형태로 변화되나 불균일하다. 그러나 이들 첨가제가 혼합된 욕에서는 조직이 미세하고, 치밀하며, 균일한 표면이 얻어졌다. 이러한 것은 첨가제가 전극표면에 흡착됨으로서 도금과전압이 증가되고, 이것으로 인하여 핵생성을 촉진시켜 도금층의 입자를 미세화되는 Vetter⁹⁾의 이론과 일치한다.

Fig. 8은 각각의 결정면 성장 속도 차이에 의하여 나타나는 우선배향성을 나타내었다. Zn-Ni 도금층의 니켈 함량은 13.7%-11.4% γ 상(Ni₃Zn₁₁)으로 이루어져 있다. 첨가제 첨가에 의하여 (222), (322),

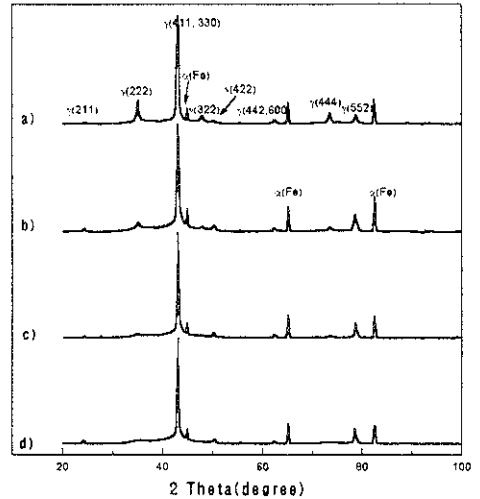


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloy coating with additives {a: No add. (13.7%), b: Saccharin(12.1%), c: Surfactant (11.4%), d: Mixed (11.6%)}

(444)면이 사라지고, (422), (411,330)면의 배향성이 강화된다. 또한 첨가제 사용에 의하여 peak가 보다 sharp하여지는데 이것은 수소발생의 억제에 의한 것으로 알려져있다. 이러한 경향은 사카린과 계면활성제보다 혼합 첨가제에서 우선적으로 일어난다. 혼합첨가제에서는 무첨가제 대비 *o*-orientation이 단순해져 표면이 단순해진다.

Fig. 9는 첨가제에 따른 아연-니켈 도금층의 표면거칠기를 최대조도와 평균조도로서 나타낸 것으로 도금층의 조도와 도금원판(냉연강판) 조도의 차 ($\Delta R_{max} = R_{max, \text{도금층}} - R_{max, \text{원판}}$, $\Delta R_a = R_{a, \text{도금층}} - R_{a, \text{원판}}$)로서 나타낸 것이다. 표면 거칠기는 일반적으로 도금층의 원판에 주로 의존되나, 도금조건등으로도 개선시킬 수 있다. 이러한 것은 첨가제의 표면레벨링 (levelling) 작용으로 알려져있다. Franklin¹⁰⁾등에 의하여 알려진 레벨링 (levelling) 작용은 후미진 (recess) 곳에 두껍게, 돌출부위에 얇게 도금이 되는 능력으로 전류밀도가 돌출부 보다는 후미진 곳에 보다 강해져 발생된다고 보고하였다. 사용된 첨가제는 모두 도금층의 levelling 효과가 있는

것으로 혼합첨가제 > 계면활성제 > 사카린의 순으로 표면을 평탄화(smoothing) 시키는 효과가 있다. Fig. 7에 나타낸바와 같이 도금층의 미세 조직이 첨가제 사용에 의하여 입자가 미세화 치밀화되는 것과 연관성이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 도금층의 표면외관을 나타낸 것이다.

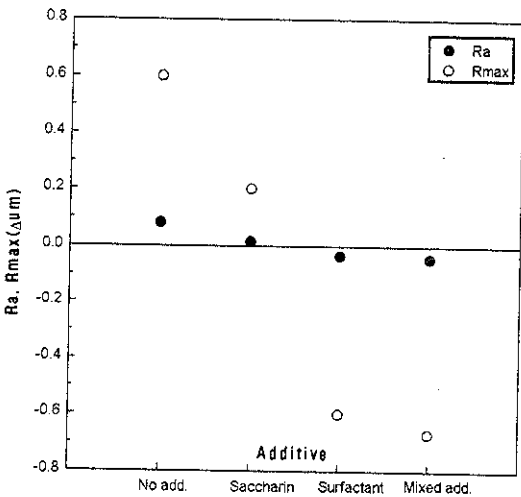


Fig. 9 Influence of additives on surface roughness of Zn-Ni alloy coating layer

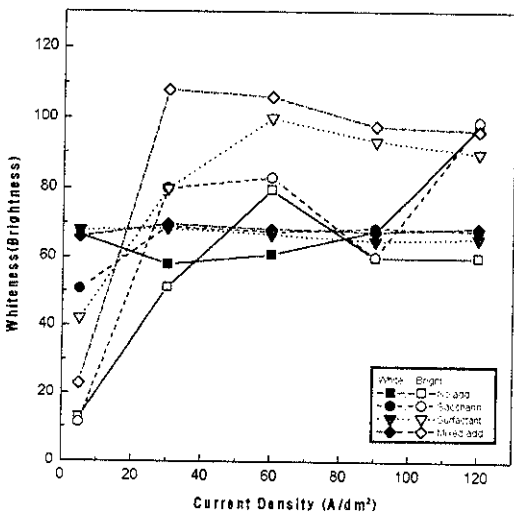


Fig. 10 Whiteness and brightness of Zn-Ni alloy coating with additives

백색도는 계면활성제 경우 무첨가 보다 백색도가 떨어져 약간 어두워 진다. 그러나 사카린 및 이들의 혼합첨가제에서는 비교적 양호한 백색을 나타낸다. 또한 광택도는 첨가제 사용으로 향상된다. 혼합 첨가제 경우 백색도 및 광택도 모두 양호하게 만들며, 이러한 것은 사카린과 계면활성제 각각의 양호한 효과를 모두 함유한 우수한 표면외관 개선제로 생각된다. 표면외관에 대한 정확한 이론은 밝혀지지 않았으나 Oniciu¹¹⁾ 등에 따르면 입자의 크기 및 우선배향성이 동시에 영향을 미치는 것으로 설명하고 있다. 즉, 입자의 크기가 작고, 표면에 나타나는 결정의 방위가 빛의 반사면과 평행하여야 표면이 양호하다고 기술하였다. 따라서 혼합첨가제의 경우 표면외관이 가장 양호한 것은 도금조직의 변화에 의한 것으로 판단된다.

이상과 같이 사용된 첨가제는 도금층의 표면외관, 표면거칠기등을 양호하게 하였으며, 특히 혼합첨가제에서는 보다 우수한 특성을 나타내었다. 본 연구에 선정된 첨가제가 실험의 일정 전류 구간에서 유속에 영향을 받는 확산으로 전착반응에 효과를 미치므로, 표면외관 및 거칠기도 첨가제의 확산에 의해 영향을 받는다. 따라서 이들 첨가제는 도금욕에서 확산되어 전극의 돌출부위 (micro elevation)에 흡착되면 이들에 의해 metallic adatom들이 격자내로 함쳐질 수 있는 장소 (free site)를 찾을때까지 후미진 (recess) 영역 내로 이동되어 후미진 영역에 전착이 일어난다. 이러한 전착반응 변화는 도금층의 우선배향 및 입자의 형태를 변화시키며, 또한 첨가제에 의한 저항으로 과전압이 증가되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

염화욕에서 아연-니켈 합금도금 전착기동 및 품질특성에 미치는 첨가제 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

금속 석출전압이 낮아지고, 동일 전압에서 전류를 감소시켜 전착반응을 방해한다. 이러한 억제 현상은 첨가제의 전극 흡착에 의한 것으로 사카린>혼합첨가제>계면활성제 순으로 억제력이 강하다.

2) 첨가제 첨가로 수소발생이 감소되며, 니켈 석출의 부분 전류밀도는 아연의 부분 전류밀도에 비하여 상대적으로 크게 감소되어 도금층의 니켈 함량이 아연보다 선택적으로 억제된다.

3) 첨가제 존재시 유속에 따라서 도금층의 니켈 농도 감소가 다르게 나타나는데 이러한 것은 첨가제가 유속에 영향을 받는 확산 지배적반응인 것을 알 수 있다. 따라서 전착시 첨가제는 전극에서 소모되면, bulk용액에서 전극계면으로 확산에 의해 이동되고 계면의 돌출부위 (micro elevation)에 흡착되어 과전압이 증가되어 이곳의 전착반응은 억제되고, 주위의 후미진부분 (micro recess)에 metallic adatom을 이동시켜 이곳에 우선적으로 전착을 일으키는 것으로 판단된다.

4) 도금층의 조직은 첨가제 사용에 의하여 형태 및 크기가 변화된다. 이러한 것은 첨가제의 전극에서의 흡착과 이로인한 전착과전압 증가에 의한 것으로 판단되며, 도금층의 표면외관 및 표면조도도 도금층 조직에 의하여 변화된다. 사카린과 계면활성제가 혼합된 첨가제에서 도금층의 표면외관 및 조도가 가장 양호한 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

1. R. Albalat, E. Gomez, C. Muller, M. Sarret, E. Valles : J. Applied electrochem. 20 (1990) p. 635
2. B. N. Popov, S. N. Popova, Ken-Ming Yin and R. E. White : Plating and Surf. Finishing, March (1994) p. 65
3. C. Cachet, R. Wiart & I. Ivanov : J. Applied Electrochem., 9 (1979) p. 713
4. H. Tabata and S. Tanaka : 塗裝工學, Vol. 26 (1991) p. 473
5. S. S. Abd El Rehim, E. E. Fouad, S. M. Abd El Wahab and Hamdy. H. Hassan : Electrochimica Acta, Vol. 41, No. 9 (1996) p. 1413
6. O.Kardos : Plating, 61 (1974) p. 129, 229, 316
7. K. Boto : Electrodeposition and Surf. Treatment, 3 (1977) p. 77
8. Brenner, A., Electrodeposition of Alloys. Vol. I and II, Academic Press, Inc., New York (1963)
9. K. J. Vetter, F. Gorn, Electrochim. Acta, 18 (1973) p. 321
10. T. C Franklin : surface and Coating Technology, 30 (1987) p. 415
11. L. Oniciu & L. Muresan : J. Applied Electrochem., 21 (1991) p. 565