

Zn-Co 합금도금의 조성에 미치는 전해조건의 영향

강수영

인하공업전문대학교 금속재료과

Effect of Electrolytic Condition on Composition of Zn-Co Alloy Plating

Soo Young Kang

Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College

요약 자동차 부품에 Zn의 전기도금이 적용되고 있다. Zn 도금은 내식성을 증가시키기 위해 두께를 증가시키고 있다. 도금층의 두께가 증가함에 따라 전기도금 층이 파괴되는 문제가 제기되고 있다. Zn계 합금의 전기도금은 내부식성 향상 및 도금 두께 감소를 위해 연구되어 있다. 여러 합금 도금 중에 Zn-Co 합금 도금은 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 온도, 전류 밀도 및 전해용액 속 Co 함량과 같은 다양한 제조 조건에서 Zn-Co 전착의 조성을 조사하여 시료의 Co 함량에 대한 전기도금 조건의 영향을 파악하였다. 그 결과는 음극 과전압 및 확산 계수에 의해 설명하였다.

전류 밀도가 증가하고, 전해액 온도가 감소하고, 전해액 농도가 감소함에 따라 음극의 과전압이 증가한다. 음극의 과전압이 증가함에 따라 활성화분극보다 농도분극이 중요하게 된다. 농도분극은 확산 층 내에서 물질 전달은 확산에 의해 결정된다. 일정한 농도분극에서는 확산계수가 큰 원소가 다량 확산하게 된다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.

- 주제어 : Zn-Co, 합금도금, 부식특성, 공정변수, 내식성

Abstract The electrodeposition of Zn on the automotive parts has been adapted. However, because Zn electrodeposit needs to increase thickness for corrosion protection, it has problem of destruction of electrodeposit. Zn-based electrodeposit have been studied for corrosion protection and decreasing electrodeposit thickness. Especially; Zn-Co electrodeposit have much attention. In this study, the Composition of Zn-Co electrodeposit in various manufacturing condition such as temperature, current density and electrolyte content was investigated to understand effect of electrolysis condition on Co content of specimen. The results were explained by cathode overvoltage and diffusion coefficient.

As the current density increases, the electrolyte temperature decreases, and as the electrolyte concentration decreases, the overvoltage of the cathode increases. As the overvoltage of the cathode increases, the concentration polarization becomes more important than the activation polarization. Concentration polarization is determined by the diffusion of the mass transfer in the diffusion layer. In a constant concentration polarization, a large amount of elements with a large diffusion coefficient is diffused. That is, as the overvoltage of the cathode increases, the Zn content having a large diffusion coefficient increases.

- Key Words : Zn-Co, alloy deposition, corrosion resistance, electrodeposition conditions, anti-corrosion

*Corresponding Author : 강수영(syঁkang@inha.ac.kr)

Received October 10, 2017

Revised November 9, 2017

Accepted November 20, 2017

Published November 28, 2017

1. 서론

자동차 부품에 Zn의 전기도금이 적용되고 있다. Zn 도금은 내식성을 증가시키기 위해 두께를 증가시키고 있다. 도금층의 두께가 증가함에 따라 전기도금 층이 파괴되는 문제가 제기되고 있다. Zn계 합금의 전기도금은 내부식성 향상 및 도금 두께 감소를 위해 연구되어 있다. 여러 합금 도금 중에 Zn-Co 합금 도금은 많은 관심을 받고 있다.

금속의 도금은 음극반응인 금속의 환원 반응에 의해 이루어지며, 합금도금은 수용액 중에서 2종 또는 2종 이상의 금속 또는 비금속을 합금상태로 음극에 동시 석출 시켜 합금피막을 형성하는 것을 말한다. 수용액 중 여러 종류의 환원되어야 할 이온들이 존재하는 경우 이온들의 환원반응은 각 이온들의 농도가 같으면 통상 표준전극전위가 귀(Novel)한 것부터 우선적으로 환원된다. 두 종류 이상의 금속이온들이 동시에 석출하기 위해서는 이를 이온들의 석출 전위차가 작아야 한다.

본 연구에서는 온도, 전류 밀도 및 전해용액 속 Co 함량과 같은 다양한 제조 조건에서 Zn-Co 전착의 조성을 조사하여 시료의 Co 함량에 대한 전기도금 조건의 영향을 파악하였다. 그 결과는 음극 과전압 및 확산 계수의 대소에 의해 설명하였다.

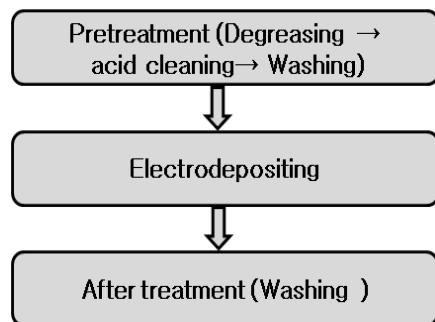
2. 실험방법

본 연구에서 사용된 소재인 철의 화학 조성이 Table 1에 나타나져 있다. 입수된 철판은 50mm × 100mm × 2mm의 크기의 시편으로 가공하였다.

Table 1) Chemical composition of iron specimen

	C	Si	Mn	P
Weight Ratio(%)	0.8	0.7	0.4	0.15

여기에서 사용된 도금 공정은 Fig. 1에 나타나었다. 수산화나트륨(50g/L)를 사용하여 60°C 2분 탈지 처리하였다. 산세의 경우는 질산(50g/L)을 사용하여 상온에서 2분 처리하였다. 다양한 전해액 온도, 농도 및 전류조건에서 전기도금을 실시하였다.



[Fig. 1] Process flow chart

전해액 조성은 아래 Table 2에 나타내었다.

Table 2) Electrolytic composition

ZnCl ₂	1 M
CoCl ₄ · 6H ₂ O	0.5, 1.0, 1.5 M
KCl	2.5 M

전해액 조성 및 전착 조건에 의한 합금 금속 석출량의 변화를 측정하기 위하여 투명 아크릴 재질로 제작된 헬셀 시험조를 이용하였다.

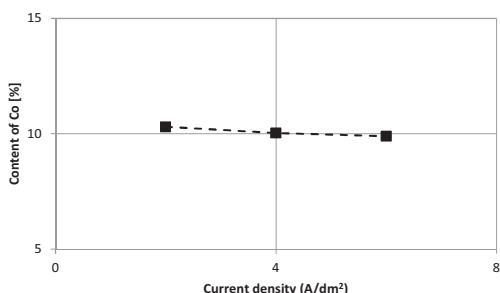
Zn-Co 합금 전착층의 각 성분은 Field Emission-Scanning Electron Microscope(HITACHI사, S-4300)의 EDS를 이용하여 분석하였다. 도금 후 Zn-Co 합금 전착층의 표면 형상을 분석하기 위하여 Field Emission-Scanning Electron Microscope (HITACHI사, S-4300)을 사용하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 전류밀도의 영향

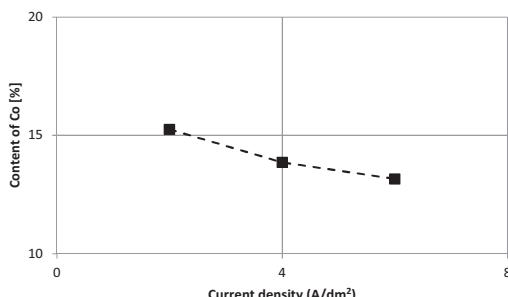
Zn-Co 합금 전착 조건 중 전류밀도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Co 함량을 측정하였다. Zn-Co 합금 전착액 조성을 바탕으로 전착온도는 30°C, 40°C와 50°C에서, 전해액 중 Co 농도는 0.5M, 1.0M와 1.5M에서, 2A/dm², 4A/dm²와 6A/dm²에서 실험하였다.

Fig. 2를 보면 0.5M와 30°C 조건에서 전류밀도가 증가하면 코발트의 농도가 감소한다. Co 농도는 0.5M, 30°C 와 2A/dm²의 조건에서 10.3wt%이고, 0.5M, 30°C 와 4A/dm²의 조건에서 10.03wt%이고, 0.5M, 30°C 와 6A/dm²의 조건에서 9.89wt%이다.



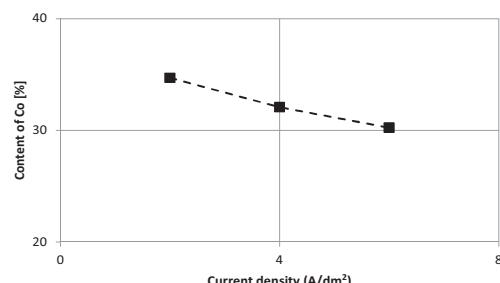
[Fig. 2] Contents of Co with current density at 30°C

Fig. 3을 보면 0.5M와 40°C 조건에서 전류밀도가 증가하면 코발트의 농도가 감소한다. Co 농도는 0.5M, 40°C 와 2A/dm²의 조건에서 15.25wt%이고, 0.5M, 40°C와 4A/dm²의 조건에서 13.86wt%이고, 0.5M, 40°C와 6A/dm²의 조건에서 13.16wt%이다.



[Fig. 3] Contents of Co with current density at 40°C

Fig. 4를 보면 0.5M와 50°C 조건에서 전류밀도가 증가하면 코발트의 농도가 감소한다. Co 농도는 0.5M, 50°C 와 2A/dm²의 조건에서 34.7wt%이고, 0.5M, 50°C와 4A/dm²의 조건에서 32.08wt%이고, 0.5M, 50°C와 6A/dm²의 조건에서 30.24wt%이다.



[Fig. 4] Contents of Co with current density at 50°C

3.2 온도의 영향

Zn-Co 합금 전착 조건 중 온도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Co 함량을 측정하였다. Fig. 5를 보면 0.5M와 2A/dm² 조건에서 온도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. Co 농도는 0.5M, 2A/dm²와 30°C의 조건에서 10.3wt%이고, 0.5M, 2A/dm²와 40°C의 조건에서 15.25wt%이고, 0.5M, 2A/dm²와 50°C의 조건에서 34.7wt%이다.

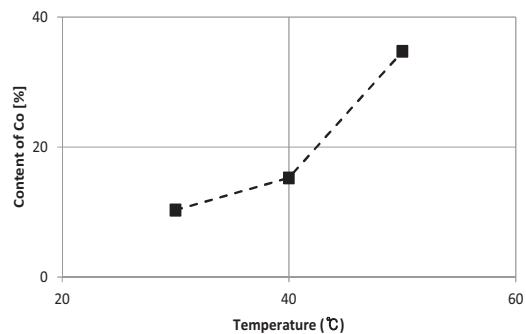
[Fig. 5] Contents of Co with temperature at 2A/dm²

Fig. 6을 보면 0.5M와 4A/dm² 조건에서 온도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. Co 농도는 0.5M, 4A/dm² 와 30°C의 조건에서 10.03wt%이고, 0.5M, 4A/dm²와 40°C의 조건에서 13.86wt%이고, 0.5M, 4A/dm²와 50°C의 조건에서 32.08wt%이다.

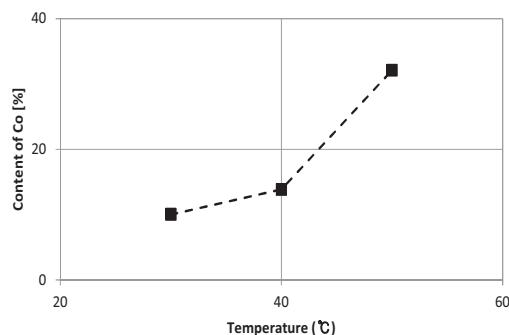
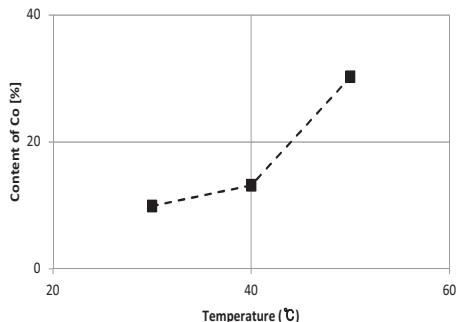
[Fig. 6] Contents of Co with temperature at 4A/dm²

Fig. 7을 보면 0.5M와 6A/dm² 조건에서 온도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. Co 농도는 0.5M, 6A/dm² 와 30°C의 조건에서 9.89wt%이고, 0.5M, 6A/dm²와 40°C

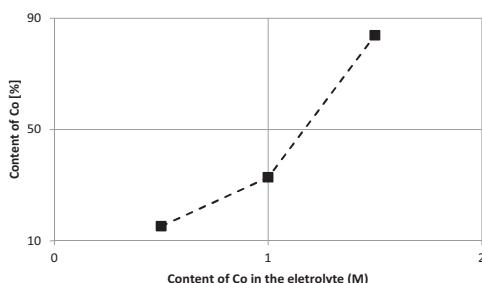
의 조건에서 13.16wt%이고, 0.5M, 6A/dm²와 50°C의 조건에서 30.24wt%이다.



[Fig. 7] Contents of Co with temperature at 6A/dm²

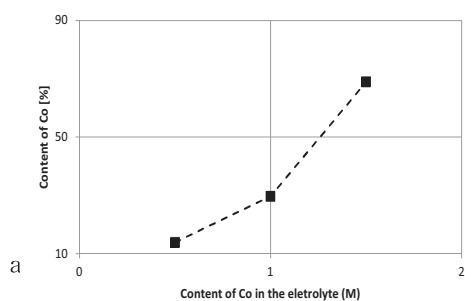
3.3 농도의 영향

Zn-Co 합금 전착 조건 중 용액 중 Co농도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Co 함량을 측정하였다. Fig. 8을 보면 40°C와 2A/dm²조건에서 용액 중 농도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. 용액 중 Co 농도는 40°C, 2A/dm²와 0.5M의 조건에서 15.25wt%이고, 40°C, 2A/dm²와 1.0M의 조건에서 32.78wt%이고, 40°C, 2A/dm²와 1.5M의 조건에서 83.88wt%이다.



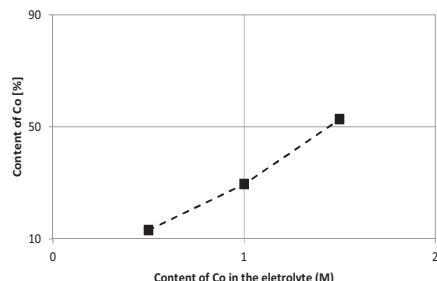
[Fig. 8] Contents of Co with Co content in the electrolyte at 2A/dm²

Fig. 9를 보면 40°C와 4A/dm²조건에서 용액 중 농도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. 용액 중 Co 농도는 40°C, 4A/dm²와 0.5M의 조건에서 13.86wt%이고, 40°C, 4A/dm²와 1.0M의 조건에서 29.72wt%이고, 40°C, 4A/dm²와 1.5M의 조건에서 68.92wt%이다.



[Fig. 9] Contents of Co with Co content in the electrolyte at 4A/dm²

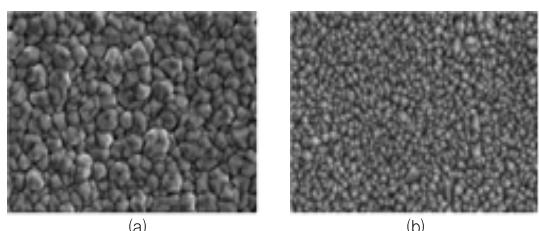
Fig. 10을 보면 40°C와 6A/dm²조건에서 용액 중 농도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. 용액 중 Co 농도는 40°C, 6A/dm²와 0.5M의 조건에서 13.86wt%이고, 40°C, 6A/dm²와 1.0M의 조건에서 29.72wt%이고, 40°C, 6A/dm²와 1.5M의 조건에서 68.92wt%이다.



[Fig. 10] Contents of Co with Co content in the electrolyte at 6A/dm²

3.4 표면형상

Zn-Co 합금 전착 조건이 변화되면 합금조성과 표면형상이 변화된다. Fig. 11을 보면 전류밀도에 따른 표면의 형상을 보여주고 있다. 전류밀도가 2A/dm²에서 4A/dm²로 증가함에 따라 돌기들이 감소한다.



[Fig. 11] Surface morphology of Zn-Co electrodeposit at (a) 2A/dm² and (b) 4A/dm²

3.5 고찰

Co의 확산 계수는 $0.8209 \times 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}$, Zn의 확산 계수는 $1.2387 \times 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ 이다. Zn의 확산 계수는 Co의 확산 계수보다 크다.

전류 밀도가 증가하고, 전해액 온도가 감소하고, 전해액 농도가 감소함에 따라 음극의 과전압이 증가한다. 음극의 과전압이 증가함에 따라 활성화분극보다 농도분극이 중요하게 된다. 농도분극은 확산 층 내에서 물질 전달은 확산에 의해 결정된다. 일정한 농도분극에서는 확산 계수가 큰 원소가 다량 확산하게 된다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.

4. 결론

온도, 전류 밀도 및 전해용액 속 Co 함량과 같은 다양한 제조 조건에서 Zn-Co 전착의 조성을 조사하여 시료의 Co 함량에 대한 전기도금 조건의 영향을 파악하였다. 그 결과는 음극 과전압 및 확산 계수의 대소에 의해 설명하였다.

1. 전류 밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압이 증가 한다. 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산층에서의 물질 전달은 확산에 의해 결정된다. 음극의 과전압이 증가함에 따라, 확산 계수가 큰 원소의 함유량이 증가한다. 전류 밀도가 증가함에 따라 Zn 함량이 증가한다. Co의 확산 계수는 $0.8209 \times 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}$, Zn의 확산 계수는 $1.2387 \times 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ 이다. Zn의 확산 계수는 Co의 확산 계수보다 크다.
2. 온도가 상승하면 음극의 과전압이 감소한다. 음극에서의 과전압이 감소함에 따라, 확산 계수가 큰 원소의 함량은 감소한다. 따라서 온도가 증가함에 따라 Zn 함량이 감소한다.
3. 전해액 중 Co 함량이 증가하면 음극의 과전압이 감소한다. 음극에서의 과전압이 감소함에 따라, 확산 계수가 작은 원소의 함유량이 증가한다. 전해질 중의 Co 함유량이 증가하면 Co 함유량이 증가한다.

REFERENCES

- [1] Rashwan S. M., "Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn Co alloys obtained from glycinate baths." *Journal of applied electrochemistry*, Vol.33, No. 11, pp.1035–1042, 2003
- [2] Chen, Po-Yu, and I-Wen Sun. "Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt." *Electrochimica Acta* Vol. 46, No. 8, pp. 1169–1177, 2001.
- [3] Mindowicz J., C. Capel-Boute, and C. Decroly. "Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt?II. Potentiodynamic and intensiodynamic curves in chloride solutions." *Electrochimica Acta* J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol.10, No. 9, pp. 901–904, 1965.
- [4] Gomez E., X. Alcobe, and E. Valles. "Characterisation of zinc+ cobalt alloy phases obtained by electrodeposition." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol.505, No. 1, pp. 54–61, 2001.
- [5] Narasimhamurthy V., and B. S. Sheshadri. "Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from an alkaline sulfate bath containing triethanolamine and gelatin." *Metal finishing*, Vol. 96, No. 4, pp. 24–27, 1998.
- [6] Fei, Jing-Yin, and G. D. Wilcox. "Electrodeposition of Zn?Co alloys with pulse containing reverse current." *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 13, pp. 2693–2698, 2005.
- [7] Yunus M., C. Capel-Boute, and C. Decroly. "Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt?I. Electrochemical and structural observations in sulphate solutions." *Electrochimica acta*, Vol. 10, No. 9, pp. 885–900, 1965.
- [8] Higashi K., "Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt." *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 128, No. 10, pp. 2081–2085, 1981.
- [9] Yan H., "A Model for Nanolaminated Growth Patterns in Zn and Zn Co Electrodeposits." *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 5, pp. 1577–1583, 1996.
- [10] Lodhi Z. F., "Electrodeposition of Zn Co and Zn Co Fe alloys from acidic chloride electrolytes." *Surface*

- and Coatings Technology, Vol. 202, No. 1, pp. 84–90., 2007.
- [11] Ramanauskas R.. "Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn Co and Zn Fe alloy coatings." chemija, Vol. 19, No. 1, pp. 7–13, 2008.
- [12] Ortiz-Aparicio J. L., "Electrodeposition of zinc?cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath." Electrochimica Acta , Vol. 52, No. 14, pp. 4742–4751, 2007.
- [13] Mouanga M., L. Ricq, and P. Berot. "Electrodeposition and characterization of zinc cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive." Surface and Coatings Technology, Vol. 202, No. 9, pp. 1645–1651, 2008.
- [14] Wang L., "Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density." Electrochimica acta, Vol. 52, No. 13, pp. 4342–4350, 2007.
- [15] Gharahcheshmeh, M. Heydari, and M. Heydarzadeh Sohi. "Study of the corrosion behavior of zinc and Zn?Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current." Materials Chemistry and Physics, Vol. 117, No. 2, pp. 414–421, 2009.

저자소개

- 강 수 영(Soo-Young Kang) [정회원]**
- 
- 1991년 2월 : 서울대학교 공과대학원 금속재료학과 (석사)
 - 1994년 8월 : 서울대학교 공과대학원 금속재료학과 (박사)
 - 1995년 1월 ~ 1998년 8월 : 대우자동차 선임
 - 1999년 10월 ~ 2001년 11월 : 일본금속연구소 STA
 - 2002년 2월 ~ 2011년 7월 : 포스코 기술연구소 전임
 - 2011년 9월 ~ 현재 : 인하공업전문대학교 금속재료학과 교수
- <관심분야> : 표면처리, 열처리