

Zn-Ni도금의 합금화에 미치는 전류밀도, 온도와 전해액농도의 영향

강수영

인하공업전문대학교 금속재료과

Effect of current density, temperature and electrolyte concentration on Composition of Zn-Ni Electrodeposits

Soo Young Kang

Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College

요약 산업계에서는 희생양극의 원리를 이용한 아연도금이 사용되고 있다. 순수아연도금보다 내식성을 증가시키기 위한 방안의 하나로 Zn-Ni 합금도금이 개발되었다. 합금 도금층은 순 아연 도금층에 비하여 4~5배의 내식성을 가지고 있어서 도금 단가가 높음에도 불구하고 고내식성을 요구하는 자동차 부품 등에 적용이 증가되고 있다. Zn-Ni 합금도금액은 황산욕, 염화욕, 알칼리욕과 암모니아욕 등이 사용되고 있다.

여기에서는 염화욕에서 합금도금의 조성에 미치는 전해조건의 영향을 조사하였다. 그 결과는 음극 과전압 및 화산계수에 의해 설명하였다. 일반적으로 음극의 과전압이 증가함에 따라 활성화분극보다 농도분극이 중요하게 된다. 농도분극은 화산 층 내의 원소 화산에 의해 결정된다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 화산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.

- 주제어 : Zn-Ni, 합금도금, 아연도금, 전해조건, 내식성

Abstract In the industry, galvanizing using the principle of sacrificial anode is used. Zn-Ni alloy plating was developed as one of the measures to increase the corrosion resistance rather than pure zinc plating. The alloy plating layer has a corrosion resistance of 4~5 times that of the pure zinc plating layer, so that it is applied to automotive parts requiring high corrosion resistance even though the plating cost is high. The amount of Zn-Ni alloy plating solution is a sulfuric acid bath, a chlorinated bath, an alkali bath, and an ammonia bath. Here, the influence of the electrolytic conditions on the composition of the alloy plating in the chloride bath was investigated. The results are explained by the cathode overvoltage and the diffusion coefficient.

In general, as the overvoltage of the cathode increases, the concentration polarization becomes more important than the activation polarization. The concentration polarization is determined by element diffusion in the diffusion layer. That is, as the overvoltage of the cathode increases, the Zn content having a large diffusion coefficient increases.

- Key Words : Zn-Ni, alloy electrodeposit, Zn electrodedeposit, 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

산업계에서 Zn의 전기도금은 다양하게 적용되고 있다. Zn계 합금의 전기도금은 내부식성 향상 및 도금 두께 감소를 위해 연구되어지고 있다. 여러 합금 도금 중에 Zn-Ni 합금 도금은 많은 관심을 받고 있다.

Zn-Ni 합금 도금은 니켈(Ni) 10~16wt%의 합금도금으로 내식성을 향상하기 위해 개발되었으며 니켈첨가로 도금층이 견고하고 용접성, 내식성, 도장성이 우수하다. 부식이 진행되는 동안 아연의 부식이 먼저 일어나며 순수아연부식으로부터 발생되는 아연산화물보다 전도도가 낮은 부식생성물인 아연수산화물이 발생되고 표면은 니켈농축합금이 남는다. 이러한 표면은 도금층에 적녹발생을 억제하며 동일 도금량의 순수아연도금에 비해 내식성이 매우 우수하다 [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16].

본 연구에서는 염화욕에서 합금도금의 조성에 미치는 전해액 조건의 영향을 조사하였다. 그 결과는 농도분극, 활성화분극 및 확산 계수에 의해 설명하였다. 일반적으로 음극의 과전압이 증가함에 따라 활성화분극보다 농도분극이 중요하게 된다. 농도분극은 확산 층 내의 원소 확산에 의해 결정된다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.

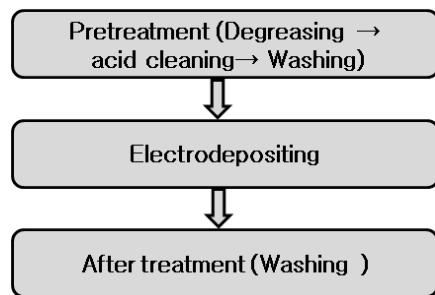
2. 실험방법

본 연구에서 사용된 소재인 철의 화학 조성이 Table 1에 나타내져 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 나타내었다. 수산화나트륨(50g/L)를 사용하여 60°C 2분 탈지 처리하였다. 산세의 경우는 질산(50g/L)를 사용하여 상온에서 2분 처리하였다. 다양한 전해액 온도, 농도 및 전류조건에서 전기도금을 실시하였다.



[Fig. 1] Process flow chart

전해액 조성은 아래 Table 2에 나타내었다. 전해액 조성 및 전착 조건에 의한 합금 금속 석출량의 변화를 측정하기 위하여 투명 아크릴 재질로 제작된 혈센 시험조를 이용하였다.

Table 2) Electrolytic composition

ZnCl ₂	1 M
NiCl ₄ · 6H ₂ O	0.1, 0.5, 1.0 M
KCl	2.5 M

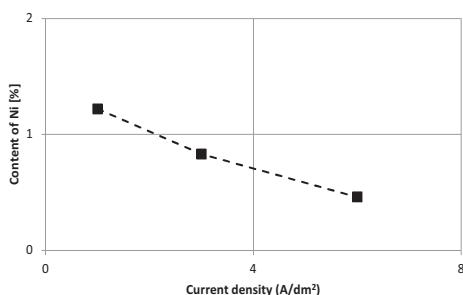
Zn-Ni 합금 전착층의 각 성분은 Field Emission-Scanning Electron Microscope (HITACHI사, S-4300)의 EDS를 이용하여 분석하였다. 도금 후 Zn-Ni 합금 전착층의 표면 형상을 분석하기 위하여 Field Emission-Scanning Electron Microscope (HITACHI사, S-4300)을 사용하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 전류밀도의 영향

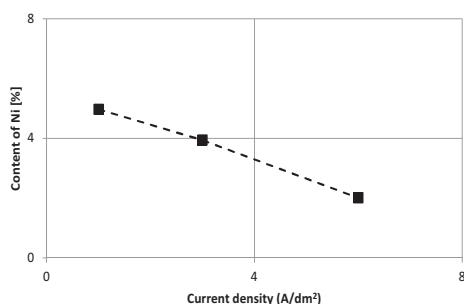
Zn-Ni 합금 전착 조건 중 전류밀도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Ni 함량을 측정하였다. Zn-Ni 합금 전착액 조성을 바탕으로 전착온도는 30°C, 40°C와 50°C에서, 전해액 중 Ni 농도는 0.1M, 0.5M와 1.0M에서, 1A/dm², 3A/dm²와 6A/dm²에서 실험하였다.

Fig. 2를 보면 0.1M와 30°C 조건에서 전류밀도가 증가하면 코발트의 농도가 감소한다. Ni 농도는 0.1M, 30°C와 1A/dm²의 조건에서 1.22wt%이고, 0.1M, 30°C와 3A/dm²의 조건에서 0.83wt%이고, 0.1M, 30°C와 6A/dm²의 조건에서 0.46wt%이다.



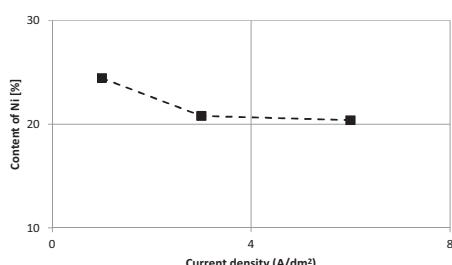
[Fig. 2] Contents of Ni with current density at 0.1M

Fig. 3을 보면 0.5M와 30°C 조건에서 전류밀도가 증가하면 코발트의 농도가 감소한다. Ni 농도는 0.5M, 30°C와 1A/dm²의 조건에서 4.97wt%이고, 0.5M, 30°C와 3A/dm²의 조건에서 3.94wt%이고, 0.5M, 30°C와 6A/dm²의 조건에서 2.01wt%이다.



[Fig. 3] Contents of Ni with current density at 0.5M

Fig. 4를 보면 1.0M와 30°C 조건에서 전류밀도가 증가하면 코발트의 농도가 감소한다. Ni 농도는 1.0M, 30°C와 1A/dm²의 조건에서 24.44wt%이고, 1.0M, 30°C와 3A/dm²의 조건에서 20.79wt%이고, 1.0M, 30°C와 6A/dm²의 조건에서 20.38wt%이다.



[Fig. 4] Contents of Ni with current density at 1.0M

3.2 온도의 영향

Zn-Ni 합금 전착 조건 중 온도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Ni 함량을 측정하였다. Fig. 5를 보면 0.1M와 1A/dm² 조건에서 온도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. Ni 농도는 0.1M, 1A/dm²와 30°C의 조건에서 1.22wt%이고, 0.1M, 1A/dm²와 40°C의 조건에서 1.58wt%이고, 0.1M, 1A/dm²와 50°C의 조건에서 7.43wt%이다.

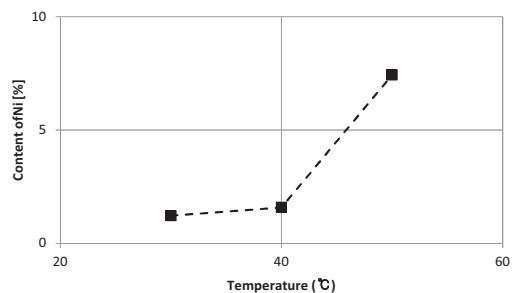
[Fig. 5] Contents of Ni with temperature at 1A/dm²

Fig. 6을 보면 0.1M와 3A/dm² 조건에서 온도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. Ni 농도는 0.1M, 3A/dm²와 30°C의 조건에서 1.22wt%이고, 0.1M, 3A/dm²와 40°C의 조건에서 1.58wt%이고, 0.1M, 3A/dm²와 50°C의 조건에서 7.43wt%이다.

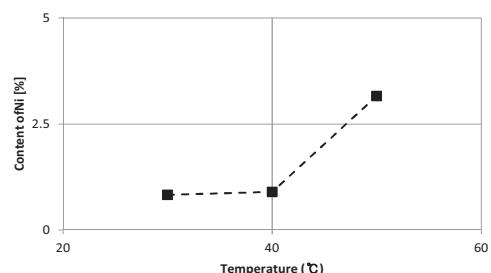
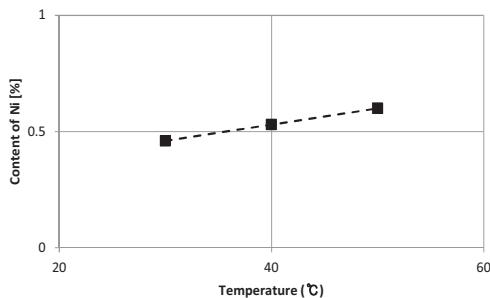
[Fig. 6] Contents of Ni with temperature at 3A/dm²

Fig. 7을 보면 0.1M와 6A/dm² 조건에서 온도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. Ni 농도는 0.1M, 6A/dm²와 30°C의 조건에서 1.22wt%이고, 0.1M, 6A/dm²와 40°C의 조건에서 1.58wt%이고, 0.1M, 6A/dm²와 50°C의 조건에서 7.43wt%이다.

[Fig. 7] Contents of Ni with temperature at $6\text{A}/\text{dm}^2$

3.3 농도의 영향

Zn-Ni 합금 전착 조건 중 용액 중 Ni농도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Ni 함량을 측정하였다. Fig. 8을 보면 30°C 와 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 조건에서 용액 중 농도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. 용액 중 Ni 농도는 30°C , $1\text{A}/\text{dm}^2$ 와 0.1M 의 조건에서 $1.22\text{wt}\%$ 이고, 30°C , $1\text{A}/\text{dm}^2$ 와 0.5M 의 조건에서 $4.97\text{wt}\%$ 이고, 30°C , $1\text{A}/\text{dm}^2$ 와 1.0M 의 조건에서 $24.44\text{wt}\%$ 이다.

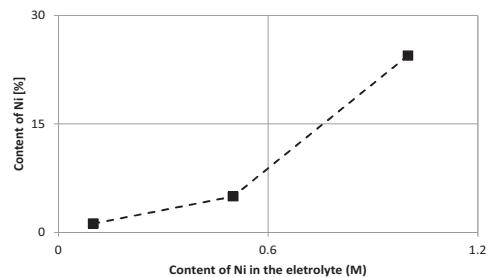
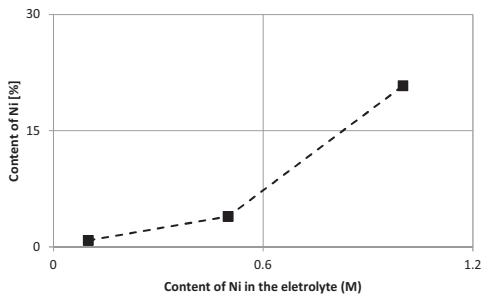
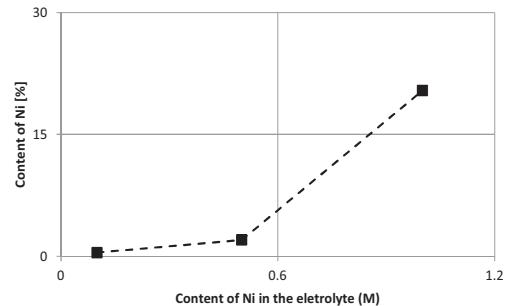
[Fig. 8] Contents of Ni with Ni content in the electrolyte at $1\text{A}/\text{dm}^2$

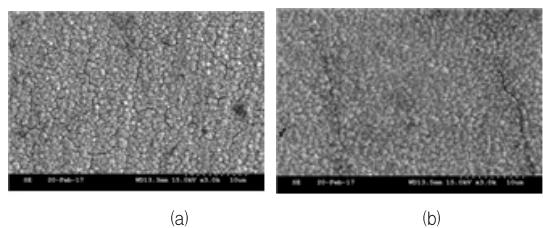
Fig. 9를 보면 30°C 와 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 조건에서 용액 중 농도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. 용액 중 Ni 농도는 30°C , $4\text{A}/\text{dm}^2$ 와 0.1M 의 조건에서 $0.83\text{wt}\%$ 이고, 30°C , $4\text{A}/\text{dm}^2$ 와 0.5M 의 조건에서 $3.94\text{wt}\%$ 이고, 30°C , $4\text{A}/\text{dm}^2$ 와 1.0M 의 조건에서 $20.79\text{wt}\%$ 이다.

Fig. 10을 보면 30°C 와 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 조건에서 용액 중 농도가 증가하면 코발트의 농도가 증가한다. 용액 중 Ni 농도는 30°C , $6\text{A}/\text{dm}^2$ 와 0.1M 의 조건에서 $0.46\text{wt}\%$ 이고, 30°C , $6\text{A}/\text{dm}^2$ 와 0.5M 의 조건에서 $2.01\text{wt}\%$ 이고, 30°C , $6\text{A}/\text{dm}^2$ 와 1.0M 의 조건에서 $20.38\text{wt}\%$ 이다.

[Fig. 9] Contents of Ni with Ni content in the electrolyte at $3\text{A}/\text{dm}^2$ [Fig. 10] Contents of Ni with Ni content in the electrolyte at $6\text{A}/\text{dm}^2$

3.4 표면형상

Zn-Ni 합금 전착 조건이 변화되면 합금조성과 표면형상이 변화된다. Fig. 11을 보면 전류밀도에 따른 표면의 형상을 보여주고 있다. 전류밀도가 증가함에 따라 돌기들이 감소한다.

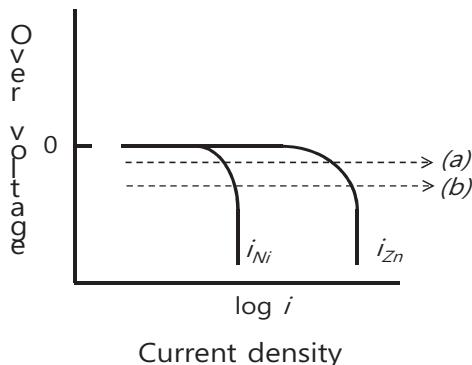
[Fig. 11] Surface morphology of Zn-Ni electrodeposit at (a) $1\text{A}/\text{dm}^2$ and (b) $4\text{A}/\text{dm}^2$

3.5 고찰

Fig. 12를 보면 농도분극이 발생하는 경우의 과전압과 전류밀도의 상관관계를 나타내었다. 음극의 과전압이 증가함에 따라 활성화분극보다 농도분극에 영향을 많이

받게 된다. Ni의 확산 계수는 $0.526 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, Zn의 확산 계수는 $1.2387 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ 이므로 그림에서와 같이 확산계수가 큰 Zn의 한계전류밀도가 크게 된다.

전류 밀도가 증가하고, 전해액 온도가 감소하고, 전해액 농도가 감소함에 따라 음극의 과전압이 증가한다. Fig. 12를 보면 음극과전압이 증가함(a→b)에 따라 Zn의 전류밀도가 더 크게 증가한다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.



[Fig. 12] Conceptual diagram of relationship between current density and (a) low overvoltage and (b) high overvoltage

4. 결론

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

1. 음극의 과전압이 증가함에 따라 활성화분극보다 농도분극에 영향을 많이 받게 된다. Ni의 확산 계수는 $0.526 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, Zn의 확산 계수는 $1.2387 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ 이므로 그림에서와 같이 확산계수가 큰 Zn의 한계전류밀도가 크게 된다.
2. 전류 밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압이 증가한다. 음극의 과전압이 증가함에 따라, Zn의 전류밀도가 더 크게 증가한다. 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.
3. 온도가 감소하면 음극의 과전압이 증가한다. 음극에서의 과전압이 증가함에 따라, Zn의 전류밀도가 더 크게 증가한다. 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.

4. 전해액 중 Ni 함량이 감소하면 음극의 과전압이 증가한다. 음극에서의 과전압이 증가함에 따라, Zn의 전류밀도가 더 크게 증가한다. 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.

REFERENCES

- [1] R. Fratesi, G. Roventi, "Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production", Surface and Coatings Technology", Vol. 82, pp.158-164, 1996
- [2] T. V. Byk, T. V. Gaevskaya, L. S. Tsybulskaya, "Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings", Surface & Coatings Technology, Vol. 202, pp. 5817-5823, 2008.
- [3] J. B. BAJAT, M. D. MAKSIMOVIC, V. B. MISKOVIC-STANKOVIC and S. ZEC, "Electrodeposition and characterization of Zn-Ni alloys as sublayers for epoxy coating deposition, Journal of Applied Electrochemistry", Vol. 31, pp. 355-361, 2001.
- [4] Tatsuo Ishikawa, Kumi Matsumoto, Akemi Yasukawa, Kazuhiko Kandori, Takenori Nakayama, Takayuki Tsubota, M.A.J. Somers, "Influence of metal ions on the formation of artificial zinc rusts", Corrosion Science, Vol. 46, pp. 329-342, 2004.
- [5] G. ROVENTI, R. FRATESI, R. A. DELLA GUARDIA and G. BARUCCA, "Normal and anomalous codeposition of Zn \pm Ni alloys from chloride bath", Vol. 30, pp. 173-179, 2000.
- [6] R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, A. Kalinichenko, R. Juskenas, "Pulse plating effect on microstructure and corrosion properties of Zn-Ni alloy coatings", J Solid State Electrochem, Vol. 9, pp. 900-908, 2005.
- [7] J. Giridhar and W. J. van Ooij, "Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips II: Corrosion, dezincification and sulfidation of the alloy coatings. Surface and Coatings Technology", Vol. 53, pp. 35-47, 1992.

- [8] H. Ashassi-Sorkhabia, A. Hagraha, N. Parvin-Ahmadib, J. Manzooric, "Zinc nickel alloy coatings electrodeposited from a chloridebath using direct and pulse current", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, pp. 278–283, 2001.
- [9] P S Salmoni W S Howells and R Mills, "The dynamics of water molecules in ionic solution: 11. Quasi-elastic neutron scattering and tracer diffusion studies of the proton and ion dynamics in concentrated Ni^{2+} , Cu^{2+} and Nd^{3+} aqueous solutions", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 20, pp. 5727–5747, 1987.
- [10] S. F. Patil, A. V. Borhade and Munmun Nath, "Diffusivity of Some Zinc and Cobalt Salts in Water", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 38, pp. 574–576, 1993.
- [11] Ravindran Visalakshi & Muralidharan V S., "Dissolution of Zn–Ni alloy deposited on foreign substrates", *Indian J Chem Technol.*, Vol. 3, pp. 231–235, 1996.
- [12] Ravindran Visalakshi Krishnan R M. Muralidharan V S., "Corrosion resistant Zn–Ni alloy deposit.", *Trans Inst Metal Fin Assoc (India)*, Vol. 43, pp. 189–199, 1995.
- [13] Rajagopalan S. R., "Electrodeposition of Ni–Zn alloys", *Metal Finishing*, Vol. 70, pp. 52–57, 1972.
- [14] Ravindran Visalakshi & Muralidharan V S., "Anomalous codeposition of Zn–Ni alloy from sulphamate bath.", *J. Chem. Technol.*, Vol. 2, pp. 330–334, 1995.
- [15] Horkans Jean, "on the role of buffers and anions in NiFe Electrodeposition", *J. Electrochem. Soc*, Vol. 126, pp. 1861–1867, 1979.
- [16] Horkans Jean, "Effect of plating parameters on electrodeposited Ni–Fe", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 128, pp. 45–50, 1981.

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