

산성염화욕에서의 Zn-Cr합금도금 : 합금화에 미치는 전류밀도와 온도의 영향

강수영

인하공업전문대학교 금속재료과 교수

Zn-Cr Alloy Plating from Acidic Chloride Bath: Effect of Temperature and Current Densities on Composition of Electrodeposits

Soo Young Kang

Professor, Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College

요 약 강은 자동차 제조업체 및 전기 제품에 많이 사용되고 있으나 부식으로 많은 문제점이 발생한다. 이러한 부식문제를 해결하기 위해 강 위에 아연전기도금을 두껍게 하고 있다. 그러나 아연 도금의 두께가 두꺼워지면 부품 제조 시 크랙이 발생하기 쉬우며, 이로 인해 부식이 더욱더 악화될 수 있다. 이러한 부식 문제를 해결하기 위해 아연과 크롬합금도금에 관심이 집중되고 있다.

본 연구에서는 염화욕에서 합금도금의 조성에 미치는 전해조건의 영향을 조사하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 Zn함량이 감소하고 Cr함량은 증가하였다. 전해액 온도가 증가함에 따라 Zn함량이 감소하고 Cr함량은 증가하였으며, 그 결과는 음극분극곡선으로 가지고 해석되었다.

주제어 : Zn-Cr, 합금도금, 염화욕, 전류밀도, 온도, 조성

Abstract The steel has been used in modern industry, car maker and electric appliance. The steel have some problem, specially corrosion problem. To solve corrosion problem, Zn electrodeposit on steel have been adapted. Recently, The modern industry asks to increase corrosion resistance. Naturally, Increasing corrosion resistance increases the thickness of Zn electrodeposit. But increasing thickness of Zn electrodeposit has some problems. In making part, There are some crack. This crack cause to decrease corrosion resistance. To solve this problem, it is interested in Zn Based alloy electrodeposit such as Zn-Cr.

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 curve of Cr and Zn. As the current density of the cathode increases, Zn content of electrodeposit decrease and Cr content of electrodeposit increase. As the temperature of the electrolyte increases, Zn content of electrodeposit decrease and Cr content of electrodeposit increase.

Key Words : Zn-Cr, alloy electrodeposit, chloride bath, current density, temperature, composition

1. 서론

강은 자동차 제조업체 및 전기 제품과 같은 현대 산업

에 사용 되어 지고 있으나 부식방지에 큰 어려움을 겪고 있다. 강의 부식문제를 해결하기 위해, 강 위에 아연전기도금을 제조한다. 그런데, 아연도금의 두께를 두껍게

*This paper was supported by the WC300 project of the Small and Medium Venture Business Division.

*Corresponding Author : Soo Young Kang (sykang@inhac.ac.kr)

Received August 30, 2018

Accepted November 20, 2018

Revised October 8, 2018

Published November 28, 2018

하면 부식을 방지할 수 있으나부품 제조 시 크랙이 발생하기 쉬우며, 이것에 의해 부식이 더욱더 악화될 수 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해 아연과 크롬합금도금에 관심이 집중되고 있다. 여러 논문에서 5-40% Cr을 함유하는 Zn-Cr도금이 부식저항이 높다고 보고하고 있다. 그러나 Zn-Cr 도금은 Cr의 전기화학적 특성 때문에 도금에 어려움이 있다. Zn-Cr 도금은 첨가제 없이는 합금도금이 되지 않는다고 보고되고 있다[1-20].

본 연구에서는 염화욕에서 합금도금의 조성에 미치는 전해조건의 영향을 조사하였다. 온도와 전류 밀도와 같은 다양한 제조 조건에서 Zn-Cr 전착의 조성을 조사하여 시료의 Cr 함량에 대한 전기도금 조건의 영향을 파악하였다. 그 결과는 전류밀도와 온도간의 상관관계로 보면 분극 곡선 상 Cr과 Zn 기울기가 차이가 있다. 이 기울기 차이를 이용하여 설명하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 소재인 철 화학 조성을 표 1에 나타내었다. (가능한 능동태를 사용하여 문장을 작성하기 바랍니다.) 시편으로 철판을 50mm × 100mm × 2mm의 크기로 가공하였다.

Table 1. Chemical composition of iron specimen

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

본 연구에서 사용한 도금 공정은 Fig 1에 나타내었다. 수산화나트륨(50g/L)를 사용하여 60℃ 2분 탈지 처리하였다. 산세의 경우는 질산(50g/L)를 사용하여 상온에서 2분 처리하였다. 다양한 전해액 온도, 농도 및 전류조건에서 전기도금을 실시하였다.

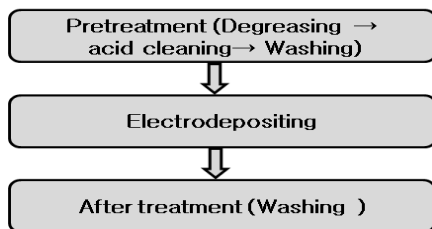


Fig. 1. Process flow chart

전해액 조성은 아래 Table 2에 나타내었다. 첨가제로는 트리에탄올아민 0.02몰과 폴리에틸렌글리콜 3g/l를 첨가하였다. 전해액 조성 및 전착 조건에 의한 합금 금속 석출량의 변화를 측정하기 위하여 투명 아크릴 재질로 제작된 헬셀 시험조를 이용하였다.

Table 2. Electrolytic composition

ZnCl ₂	0.1 M
CrCl ₃ · 6H ₂ O	1.0 M
KCl, H ₃ BO ₃	2.5 M, 0.4M

Zn-Cr 합금 전착층의 각 성분은 Field Emission-Scanning Electron Microscope (HITACHI사, S-4300)의 EDS를 이용하여 분석하였다. 도금 후 Zn-Cr 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-Cr 합금 전착 조건 중 전류밀도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Cr 함량을 측정하였다. Zn-Cr 합금 전착액 조성을 바탕으로 전착온도는 30℃, 40℃와 50℃에서, 전해액 중 Cr 농도는 1.0M에서, 10A/dm², 15A/dm²와 30A/dm²에서 실험하였다.

Fig 2.을 보면 30℃조건에서 전류밀도가 증가하면 크롬의 농도가 증가한다. Cr 농도는 30℃와 10A/dm²의 조건에서 0.78wt%이고, 30℃와 15A/dm²의 조건에서 7.82wt%이고, 30℃와 30A/dm²의 조건에서 17.67wt%이다.

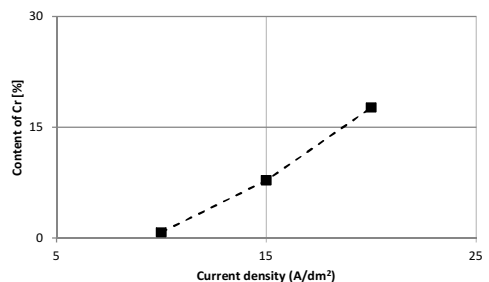


Fig. 2. Contents of Cr for the current density at 30℃

Fig. 3.을 보면 40°C조건에서 전류밀도가 증가하면 크롬의 농도가 증가한다. Cr 농도는 40°C와 10A/dm²의 조건에서 1.22wt%이고, 40°C와 15A/dm²의 조건에서 6.98wt%이고, 40°C와 30A/dm²의 조건에서 22.83wt%이다.

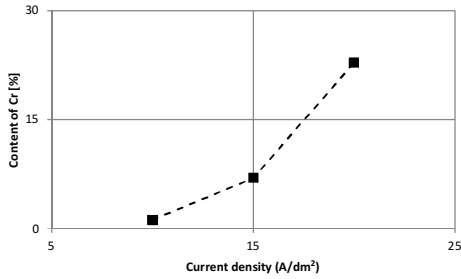


Fig. 3. Contents of Cr for the current density at 40°C

Fig. 4.에서 50°C조건에서 전류밀도가 증가하면 크롬의 농도가 증가한다. Cr 농도는 50°C와 10A/dm²의 조건에서 2.22wt%이고, 50°C와 15A/dm²의 조건에서 9.1wt%이고, 50°C와 30A/dm²의 조건에서 25.88wt%이다.

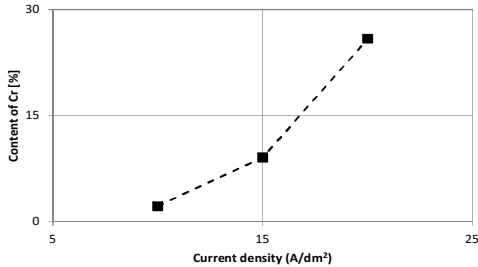


Fig. 4. Contents of Cr for the current density at 50°C

3.2 온도의 영향

Zn-Ni 합금 전착 조건 중 온도를 변화시켜 합금 전착을 수행한 후, 합금층의 Ni 함량을 측정하였다. Fig. 5.을 보면 10A/dm²조건에서 온도가 증가하면 크롬의 농도가 증가한다. Cr 농도는 10A/dm²와 30°C의 조건에서 0.78wt%이고, 10A/dm²와 40°C의 조건에서 1.22wt%이고, 10A/dm²와 50°C의 조건에서 2.22wt%이다.

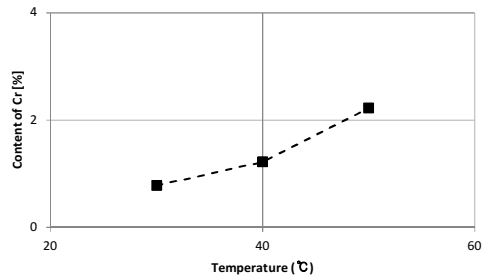


Fig. 5. Contents of Cr for the temperature change with 10A/dm² current density.

Fig. 6.을 보면 15A/dm²조건에서 온도가 증가하면 크롬의 농도가 증가한다. Cr 농도는 15A/dm²와 30°C의 조건에서 3.99wt%이고, 15A/dm²와 40°C의 조건에서 4.23wt%이고, 15A/dm²와 50°C의 조건에서 6.12wt%이다.

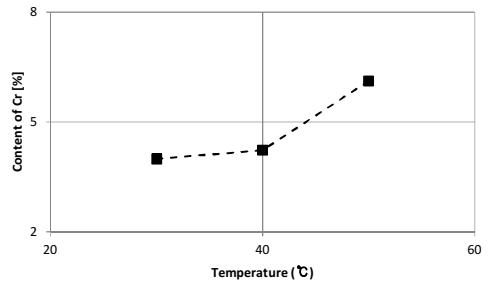


Fig. 6. Contents of Cr for the temperature change with 15A/dm² current density.

Fig. 7.을 보면 30A/dm²조건에서 온도가 증가하면 크롬의 농도가 증가한다. Cr 농도는 30A/dm²와 30°C의 조건에서 17.67wt%이고, 30A/dm²와 40°C의 조건에서 22.83wt%이고, 30A/dm²와 50°C의 조건에서 25.88wt%이다.

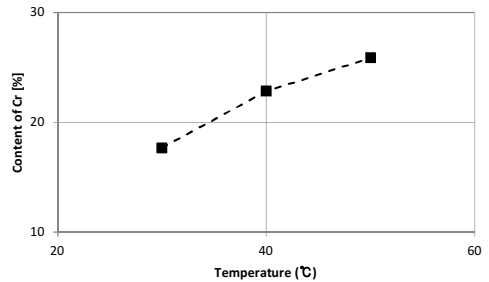


Fig. 7. Contents of Cr for the temperature change with 30A/dm² current density.

3.5 표면형상

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

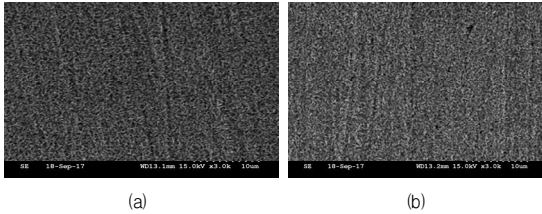


Fig. 8. SEM images of surface morphology of Zn-Cr electrodeposit at (a) 10A/dm² and (b) 30A/dm²

3.5 고찰

Fig. 9를 보면 분극이 발생하는 경우의 과전압과 전류밀도간의 상관관계를 나타내었다. 전류밀도가 증가하면 음극의 과전압도 증가한다. Fig. 9에서 Cr과 Zn 기울기가 차이가 있는데 환원되기 쉬운 금속 일수록 기울기가 크다. 즉 환원되기 상대적으로 쉬운 Zn의 기울기가 크다.

전류밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 증가한다. Fig. 9을 보면 음극과전압이 증가함(a→b)에 따라 Zn보다 Cr의 전류밀도가 더 크게 증가한다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 Cr 함량이 증가한다.

결론적으로 전류밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 증가하고 이에 기인하여 Zn함량이 감소하고 Cr함량은 증가한다. 이것으로부터 Fig. 2,3과 4의 전류밀도의 증가에 따라 Cr함량의 증가의 설명이 가능하다.

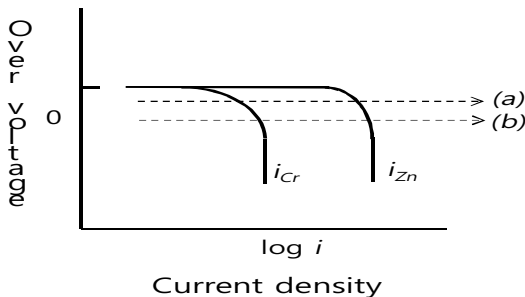


Fig. 9. Conceptual diagram of relationship between current density at (a) low current density and (b) high current density

Fig. 10를 보면 활성화분극과 농도분극에 의해 발생하는 과전압과 전류밀도간의 상관관계를 나타내었다.

Fig. 10의 점선은 온도가 증가함에 따라 Cr의 분극곡선은 오른쪽으로 이동한다(a→b). 한계전류밀도는 온도에 비례하는데 로그 스케일의 특성에 기인하여 Cr의 경우가 Zn보다 오른쪽으로 더 많이 이동하게 된다. 결과적으로 온도가 증가하면 Cr의 분극곡선의 기울기가 감소하게 된다. 즉 온도가 올라가면 Cr의 분극 즉 저항이 Zn보다 작아진다. 즉 온도가 올라가면 저항이 적어진 Cr의 양이 많아진다.

음극의 과전압이 증가함에 따라 온도는 감소한다. Cr의 확산 계수보다 큰 Zn의 확산 계수는 크므로 Fig. 10에 서와 같이 확산계수가 큰 Zn의 한계전류밀도가 크다.

전해액 온도가 감소함에 따라 음극의 과전압은 증가한다. Fig. 10을 보면 음극과전압이 증가함(b→a)에 따라 Zn보다 Cr의 전류밀도가 더 크게 감소한다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 확산계수가 큰 Zn 함량이 증가한다.

결론적으로 전해액의 온도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 감소하고 이에 기인하여 Zn함량이 감소하고 Cr함량은 증가한다. 이것으로부터 Fig. 5,6과 7의 전해액 온도의 증가에 따라 Cr함량의 증가의 설명이 가능하다.

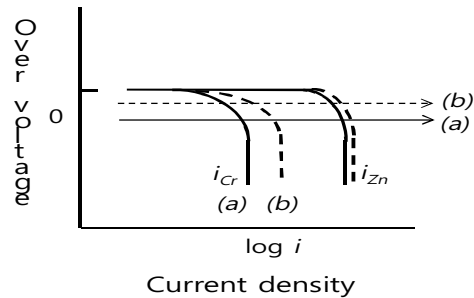


Fig. 10. Conceptual diagram of relationship between current density at (a) low temperature and (b) high temperature

4. 결론

온도와 전류 밀도와 같은 다양한 제조 조건에서 Zn-Cr 전착의 조성을 조사하여 시료의 Cr 함량에 대한 전기도금 조건의 영향을 파악하였다. 그 결과는 전류밀도와 온도간의 상관관계로 보면 분극 곡선 상 Cr과 Zn

기울기가 차이가 있다. 이 기울기 차이를 이용하여 설명하였다.

1. 전류밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 증가하고 이에 기인하여 Zn함량이 감소하고 Cr함량은 증가한다.
2. 전해액의 온도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 감소하고 이에 기인하여 Zn함량이 감소하고 Cr함량은 증가한다.
3. 분극이 발생하는 경우의 과전압과 전류밀도간의 상관관계로 보면 분극 곡선 상 Cr과 Zn 기울기가 차이가 있다. 이 기울기 차이를 이용하여 “전류밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 증가하고 Cr함량은 증가한다.” 것을 설명하였다.
4. 분극이 발생하는 경우의 과전압, 전류밀도와 온도간의 상관관계로 보면 분극 곡선 상 Cr과 Zn 기울기가 차이가 있다. 이 기울기 차이를 이용하여 “전해액의 온도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 감소하고 이에 기인하여 Zn함량이 감소하고 Cr함량은 증가한다.” 것을 설명하였다.

REFERENCES

- [1] Tz. Boiadjieva, D. Kovacheva, K. Petrov, S. Hardcastle, A. Sklyarov & M. Monev (2004), Electrodeposition, composition and structure of Zn-Cr alloys, *34*, 315-321.
- [2] A. Watson, Y. J. Su, M.R. El-Sharif & C.U. Chisholm. (1993), The Electrodeposition of Zinc Chromium Alloys and the Formation of Conversion Coatings without use of Chromate Solutions, *Trans. Inst. Met. Finish*, *71*, 15-20.
- [3] N. B. Berezin, N. V. Gudin, V. V. Chevela & A.G. Filippova(1992), Effect of complexation on electroplating of zinc-chromium alloys from acidic glycine baths, *Zashtita metallov*, *28*, 961-967.
- [4] N. B. Berezin, N. V. Gudin, A. G. Filippova, E.A. Matulenis & Yu. V. Borisov. (1993), Electroplating of a zinc-chromium alloy by a pulsed current, *Zashtita metallov*, *29*, 99-103.
- [5] T. Ohgai, J. S. Ki, T. Akiyama & H. Fukushima. (1998), Electrodeposition process of Zn-Cr alloys from sulfate baths, *30*, 225-230.
- [6] T. Akiyama, S. Kobayashi, J. Ki, T. Ohgai & H. Fukushima. (2000). Role of polyethylene glycol in electrodeposition of zinc-chromium alloys, *J. Appl. Electrochem*, *30*, 817-822.
- [7] L. Guzman, M. Adami, W. Gissler, S. Klose & S. De Rossi. (2000). Vapour deposited Zn-Cr Alloy coatings for enhanced manufacturing and corrosion resistance of steel sheets, *125*, 218-222.
- [8] I. C. Noyan, T. C. Huang & B. R. York. (1995), Residual stress/strain analysis in thin films by X-ray diffraction, *Critical Reviews in Solid State and Mater. Sci*, *20*, 125-177.
- [9] S. Y. Kang. (2017), Effect of current density, temperature and electrolyte concentration on Composition of Zn-Ni Electrodeposits, *J. of the korea convergence society*, *8*, 307-312.
- [10] S. Y. Kang. (2017), Effect of Electrolytic Condition on Composition of Zn-Co Alloy Plating, *J. of the korea convergence society*, *8*, 287-292.
- [11] S. Y. Kang. (2018). Effect of Electrolytic Condition on Composition of Zn-Ni Alloy Plating, *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, *118*, 519-530.
- [12] S. Y. Kang. (2016). Convergent Study of texture on the Mechanical Properties of Electrodeposits, *J. of the korea convergence society*, *7*, 193-198.
- [13] S. Y. Kang. (2016). Convergent Study of Aluminum Anodizing Method on the Thermal Fatigue, *J. of the korea convergence society*, *7*, 193-198.
- [14] S. Y. Kang. etc. (2015), Effect of Electrolysis Condition on Mechanical Property of Ni Electrodeposits, *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, *48*, 62-67.
- [15] S. Y. Kang. etc. (2014), Study on Improvement of Mechanical Properties after Heat Treatment of Hard Chromium Electrodeposits with Additives, *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, *47*, 116-120.
- [16] S. Y. Kang. etc. (2015), Effect of Phosphorous Acid Concentration on Mechanical Properties of Ni-P Electrodeposits, *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, *48*, 100-104.
- [17] J. W. Yoon. etc.(2012), A Study on the Metal surface Design from Mokumegane technique, *Journal of Digital Convergence*, *10*, 431-437.
- [18] S. W. Lee. etc. (2014), A Case Study and Analysis on the Performance Measurement systems of Manufacturing Companies, *Journal of Digital Convergence*, *12*, 209-219.
- [19] W. R. Yun. etc. (2017), Nail Art Convergence Design Using Mosaic Technique, *Journal of Convergence for*

Information Technology], 7, 431-437.

- [20] E. G. Lim. etc. (2013), Wearable antenna for Body area Network, *Journal of Convergence for Information Technology*], 3, 27-32.

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
- E-Mail : sykang@inhatc.ac.kr