

## 아연-니켈합금전착층의 조직특성

예 길 촌\* · 최 성 렬\*\*

신 현 준\*\* · 안 덕 수\*\*\*

\*영남대학교 공과대학

\*\*영남대학교 대학원

\*\*\*포항종합제철 산업기술연구소

## Microstructure of Zn - Ni Alloy Electrodeposit

\*G. C. YE · S. Y. Choi · H. J. Shin and D. S. Ahn

\* Dept. of Metallurgical Eng., Yeungnam University

## ABSTRACT

The variation of Composition and the microstructure of Zn-Ni alloy electrodeposit were investigated according to the electrolysis conditions by using chloride bath.

The codeposition mechanism is of the equilibrium type in the electrolysis condition of the high temperature (60°C) and high flow rate (1.2 - 3.0 m/sec).

The (411,330) preferred orientation was mainly developed in the Zn-Ni electrodeposit with  $\gamma$ -phase structure, while the (422,600) orientation was developed at the electrolysis condition of low overvoltage in the same deposit. The surface morphology was closely related to the composition and the phase structure of the alloy electrodeposit.

## 1. 서 론

일반적으로 아연-철족 금속의 합금도금은 전해 조건의 넓은 범위에 있어서, 보다 활성이 큰 금속인 아연이 철족 금속에 비하여 우선적으로 전착되는 이상성이 있다. Brenner<sup>1)</sup>는 이것을 이상형 합금도금(Anomalous Codeposition)이라 하였다. Shibuya<sup>2)</sup> 및 Fountoulakis<sup>3)</sup> 등은 황산욕에서 아연-니켈 합금 전기도금의 니켈조성의 변화를 전해 조건에 따라 조사하고 조성에 따른 내식성의 변화를 연구하여 합금 전착층이 10~16% 니켈 조성 범위의  $r$ 단상일때 내식성이 가장 양호함을 발표하였다.

Shtari<sup>4)</sup> 및 Lambert<sup>5)</sup> 등은 아연-니켈 합금 도금의 경우 도금층의 조성이 11~15% 니켈일 때 내식성이 가장 양호함을 조사하였다. Hall<sup>6)</sup>은 도금층의 조성이 12-14wt% Ni범위에서 합금상은  $r$ 단상을 형성하며 이때 내식성이 가장 우수함을 조사하였다.

Weymeersh<sup>7)</sup> 등은 아연의 철 및 니켈 합금 도금에 있어서 전해 조건에 따른 합금 피막의 조성 및 조직의 변화등에 대하여 연구를 하였으며 Komoda<sup>8)</sup> 등은 염화물욕에서 육조성의 니켈 물분율에 따른 KCl 농도 변화로 이상형 합금도금(Anomalous Codeposition)에서 정상형 합금도금(Equilibrium Co-

deposition)으로 변화하는 결과를 얻었다. 그러나 선행 연구에서는 전해조건의 변화에 따른 합금 전착층의 현미경조직 특성과 그 조직이 부식에 미치는 영향에 대한 조사가 부족하였다.

따라서 본 연구에서는 Komoda<sup>9)</sup>가 사용한 염화물 전해액을 사용하고 전해조건 즉 온도, 전류밀도 및 전해액의 유속의 변화에 따른 전착층의 조직특성(전착층의 조성, 현미경 조직 및 우선 배향등)을 조사하였다. 특히 저전류밀도 (10A/dm<sup>2</sup>) 및 상대적 저온조건 (40°C)에서도 실험을 행하여 광범위한 전해조건에서 전착층의 조직 특성의 변화를 체계적으로 조사함을 목적으로 하였다. 또한 각 전해 조건에 상응하는 음극전류 효율 및 과전압을 측정하여 전착층 성장기구를 검토 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 아연-니켈 합금 전해액은 염화물 전해액 (ZnCl<sub>2</sub> 136.3g/l, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 47.5g/l 및 KCl 350g/l ; PH4.0)을 사용하고 전해 장치는 Magnetic Pump로써 전해액을 순환시킨 Hydraulic System을 사용하였다.<sup>10)</sup>

전해시 음극은 저탄소강판(40×50×0.2mm)을, 양극은 고순도 아연판(99.99%)을 사용하였다.

전해조건은 전류밀도를 5~150A/dm<sup>2</sup>범위에서 변화시키고 온도는 40~60°C, 유속은 0.5-3.0m/sec의 범위에서 변화시켰다. 음극 전류 효율은 일정시간 전해된 전착층의 무게를 측정하여 결정하고, 음극과 전압은 Strip Chart 및 Multimeter를 사용하여 측정하였다. 합금 전착층의 상(Phase) 및 우선 배향은 X-선 회절장치 (Shimadzu, Model IV)를 이용하여 측정 결정하였다.<sup>11)</sup> 합금도금층의 니켈 함량은 Atomic Absorption Method를 사용하여 측정하였으며 현미경 조직은 SEM (ISI-SS130) 으로서 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 음극 전류효율 및 음극과 전압

전해조건의 변화에 따른 음극 전류효율은 Fig. 1의 결과와 같다. 음극전류 밀도가 10~150A/dm<sup>2</sup>범위에서 증가함에 따라서 전류효율은 2~3%정도 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 온도가 40°C에서 60°C로 증가함에 따라서 전류효율은 다소 증가하였다. 전해액의 유속이 0.5m/sec에서 3.0m/sec로 증가함에 따라서 역시 전류 효율은 향상되었다. 특히40A/dm<sup>2</sup> 이하의 저전류 밀도에서는 3-4%정도 비교적 현저한 향상을 보였으며 고전류 밀도 영역에서는 그 증가가 미소하였다. 위의 결과는 전해액 온도가 증가함에 따라서 금속이온의 확산 속도가 증가하거나 유속이 높아짐에 따라서 음극부근에 금속 이온의 공급이 촉진된데 기인한 것으로 판단된다.

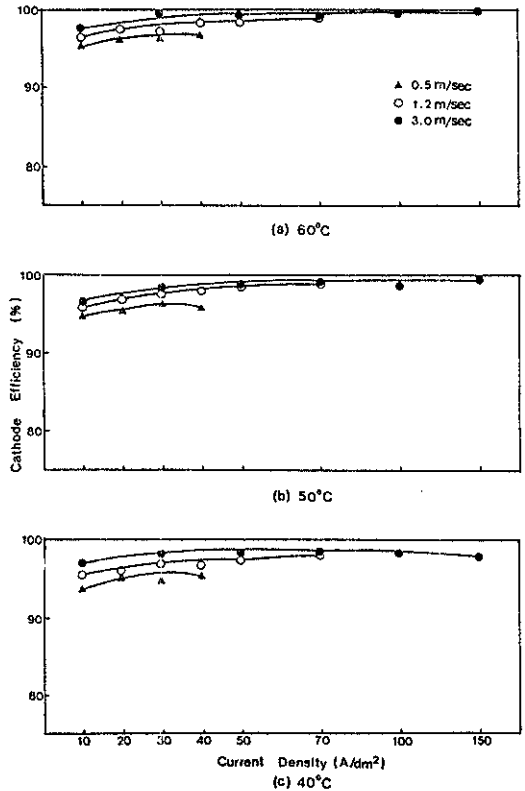


Fig. 1. Cathode current efficiency as a function of current density and flow rate

Fountoulakis<sup>3)</sup>의 황산염계 전해액에 대한 Zn-Ni 전해 연구에서는 전류밀도가 10~120 A/dm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 90~80% 범위로 감소하였으며 전해액의 교반속도 증가에 따라서 효율은 증가됨을 발표하였다. Weymeersch<sup>7)</sup>의 연구에서는 전류밀도가 증가함에 따라서 그 효율이 증가하며 50 A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서는 85% 정도로 거의 일정한 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 전해조건의 변화에 따른 음극과전압의 측정결과를 나타내고 있다. 전류밀도가 10~150 A/dm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 과전압도 250~1600 mV 범위로 증가하였으며 전해온도 및 유속의 증가에 따라서는 과전압은 현저히 감소함을 나타내었다. 위의 결과는 전해조건의 변화에 따른 농도과전압의 변화에 기인한 것으로 해석된다.

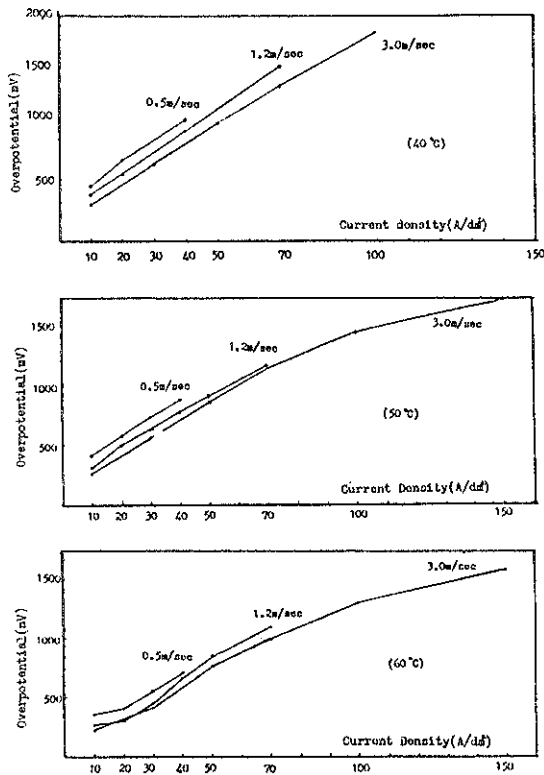


Fig. 2 Cathode overpotential in Zn-Ni plating bath as a function of current density and flowrate

### 3.2 전착층의 니켈함량의 변화

전해조건의 변화에 따른 Zn-Ni 합금층의 니켈 조성은 Fig. 3의 결과와 같다. 60°C의 고온의 조건에서는 전류밀도의 증가에 따라서 니켈 함량은 감소하였다. 특히 0.5 m/sec의 저유속에서는 10~40 A/dm<sup>2</sup> 전류밀도 범위에서 26%에서 15%까지 현저히 감소하였다. 반면에 40~50°C의 온도 영역에서는 10~50 A/dm<sup>2</sup>의 낮은 전류밀도 범위에서는 니켈 함량이 현저히 감소하나 그 이상의 전류밀도 범위(70~150 A/dm<sup>2</sup>)에서는 다시 완만하게 증가하는 경향이였다.

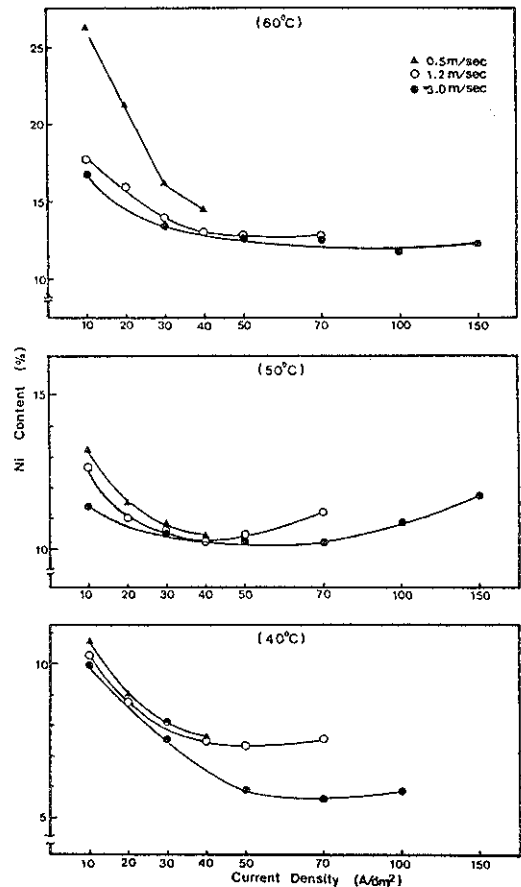


Fig. 3 The effect of current density and flow rate on the deposit composition

40~50°C의 전해 온도에서는 60°C의 조건에 비하여 음극에의 아연 이온의 확산공급이 보다 부족하게 되고 동시에 고전류 밀도 범위에서는 아연이 니켈보다 빨리 소모됨으로써 합금층의 니켈함량이 다시 증가한 것으로 판단된다.<sup>11)</sup> 전해온도가 40°C에서 60°C로 상승함에 따라서 니켈함량은 대체로 증가하였다. Fountoulakis<sup>9)</sup>는 전해액의 온도증가가 음극분극 및 확산현상에 영향을 미쳐 보다 귀한 금속이온의 전착이 촉진된 것으로 해석한 바 있다.

전해액의 유속이 증가함에 따라서 니켈함량은 감소하였다. 전해액의 유속이 증가하면 교환작용에 의한 아연이온의 공급이 음극부위에 증가되고 음극부위에 Zn(OH)<sub>2</sub>의 형성이 촉진된다. 따라서 수산화아연은 음극에 우선적으로 촉착되어 환원됨으로써 아연이온의 전착이 촉진된 반면에 이 수산화물층을 통한 니켈이온의 전착이 억제됨으로써 합금층의 니켈함량이 감소한 것으로 해석된다.

이상의 결과에서 고온(60°C) - 고유속 (1.2-3.0 m/sec)의 전해조건에서 전착층의 조성은 평형 전착에 가까운 전해가 이루어짐을 알수있었다. 반면에 온도가 50°C이하로 낮아짐에 따라서 합금조성은 평형전착의 상태에서 다소 편기되고 40°C의 온도에서는 전착층의 니켈함량이 본 실험의 전해액조성(Ni; 14.5wt%)보다 현저히 저하되어 이상형 전착상태를 나타내었다.

Komoda<sup>9)</sup> 등은 염화물 전해액에서 양이온(K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 이 음극부근의 Zn(OH)<sub>2</sub>의 형성을 억제함으로써 평형전착(Equilibrium Codeposition)에 가까운 합금조성을 형성한다고 해석하였다.

### 3.3 전착층의 조직특성

합금층 조성의 변화에 따라서 전착층의 상(Phase) 및 우선배향은 Table 1과 같이 형성되었다. 니켈함량이 5.6~9.0% 범위에서는  $\eta$ 상 (Zn의 니켈 고용체) 및  $\gamma$ (Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>) 상의 혼합조직이 형성되었으며 9.5~26.2% 범위에서는  $\gamma$ 단상조직이 형성되었다.

Weymeersch<sup>9)</sup>는 니켈 함량이 8-9% 영역에서  $\delta$ 상(Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>)이 형성됨을 발표하였으나 본 실험에

서  $\delta$ 상을 확인 할 수 없었다.

또한  $\gamma$ 단상의 합금전착층의 경우 우선배향(Preferred-Orientation)은 (411, 330) 면의 T.C 값이 2.8 (3.0기준)로써 현저히 형성되어 Shibuya<sup>12)</sup> 등의 조사결과와 동일하였다. 그러나 본 실험에서 음극과 전압이 240mV이하로 매우 낮은 전해조건(3.0m/sec, 60°C-10A/dm<sup>2</sup> 및 50°C-5A/dm<sup>2</sup>)에서는 전착층은  $\gamma$ 단상조직으로써 (422, 600) 격자면의 우선배향으로 변화됨을 알 수 있었다.

반면에  $\eta+\gamma$  혼합상 조직의 경우는  $\eta$ 상은(10·1) 면의 우선배향이 현저히 형성되며  $\gamma$ 상은 (411,330) 우선배향을 나타내었다. 특히 니켈함량이 8%이하로 감소함에 따라서  $\eta$ 상의(10·1)면의 X-선 강도가  $\gamma$ 단상의(411,330) 면의 강도에 비하여 상대적으로 현저히 증가함을 나타낸 바  $\eta+\gamma$  혼합조직에서  $\eta$ 상의 형성비율이 증가함을 알 수 있었다. 합금층의 니켈조성 및 전해조건의 변화에 따른 전착층의 현미경조직은 Fig. 4~6의 결과와 같다.

합금층의 니켈조성이 5.6~9.0% 범위로서  $\eta+\gamma$  혼합상을 나타낸 전착층의 표면조직은 다소 둥근모양의 결정립들로 구성된 컬러니를 형성하였다. (Fig. 4~a, b) 특히 고유속 (3.0m/sec)의 조건에서는 결정립이 보다 미세화되고 컬러니 경계가 약하게 되는 경향을 나타내었다. (Fig. 4~c) 위의 전착층의 전해조건에서는 음극전류 효율의 감소 및 두 상의 경쟁적 성장에 의하여 Crevice가 형성된 것으로 판단된다. 니켈조성이 10~11.9% 범위의  $\gamma$ 단상 전착층은 미세한 결정립들로 구성된 평활한 표면조직을 나타내었으며 컬러니의 크기가 미세화 되었다 (Fig. 4 d, e). 그러나 고유속 (3.0m/sec)의 전해 조건에서는 결정이 다소 조대화되고 표면이 거친 조직을 나타내었다(Fig. 4 f).

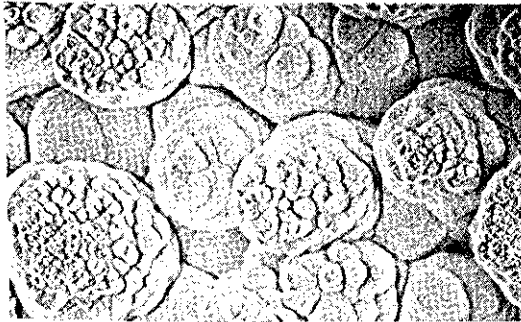
니켈조성이 12~21% 범위로 증가된  $\gamma$ 단상 전착층은 매우 미세한 결정립의 평활한 조직을 나타내었으며 컬러니가 형성 되지않았다. 특히 결정립은 모난 형태를 나타내었다 (Fig. 5-a, b, c, d). 반면에  $\gamma$ 단상으로써 (422,600) 우선 배향을 나타낸 전착층의 경우는 Fig. 5-e와 같이 결정립의 모난 형

태가 악화되고 매우 평활한 표면조직을 나타내었다. 또한 니켈함량은 26.2%인 경우는 Fig.5-f와 같이 매우 조대한 결정립을 형성하였다.

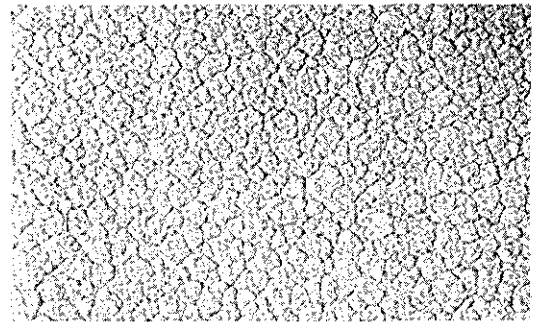
Fig.6은 위의 합금전착층의 단면조직으로써 전착층의 표면조직과 상응하는 특징을 나타내었다. 다 시말하면  $\eta+\gamma$ 혼합상 또는 저니켈조성의  $\gamma$ 단상의

Table. 1. Texture Coefficients of Reflection Planes of Zn-Ni Alloy Electrodeposits.

Flow rate (m/sec)	Temp. (°C)	Phase (A/dm <sup>2</sup> )	Phase R.P. (20) Ni (%)	n			r			
				(00.2) 36.3°	(10.0) 39.0°	(10.1) 41.5°	(411) (330) 42.8°	(412) ( 62.2°	(552) 78.7°	
0.5	40	10	10.2	.	.	.	2.3	0.2	0.5	
		30	8.1	0	0.3	2.7	2.6	0.1	0.3	
		40	7.3	0	0	3.0	2.8	0	0.2	
	50	10	13.2	.	.	.	2.9	0	0.1	
		30	11.2	.	.	.	3.0	0	0	
		60	10	26.2	.	.	.	2.9	0.1	0
30	16.1		.	.	.	3.0	0	0		
1.2	40	10	9.5	.	.	.	3.0	0	0	
		20	9.5	0	0	3.0	2.5	0.1	0.4	
		50	7.1	0	0.3	2.7	2.3	0	0.7	
	50	10	12.7	.	0.2	.	3.0	0	0	
		40	10.5	.	.	.	2.8	0.1	0.1	
		70	11.2	.	.	.	2.9	0	0.1	
60	10	17.8	.	.	.	3.0	0	0		
	50	12.6	.	.	.	3.0	0	0		
3.0	40	30	7.6	0	0	3.0	2.2	0	0.8	
		70	5.5	0	0	3.0	2.4	0	0.6	
	50	5	.	.	.	.	0.4	2.6	0	
		10	11.4	.	.	.	2.9	0	0.1	
		100	10.9	.	.	.	2.6	0.1	0.3	
	60	10	16.8	.	.	.	0.3	2.6	0.1	
100		11.8	.	.	.	2.6	0.1	0.3		



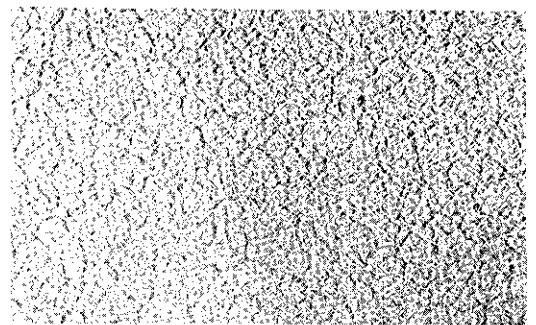
(a) 40°C, 20 A/dm<sup>2</sup>  
0.5m/sec, 9.0% Ni



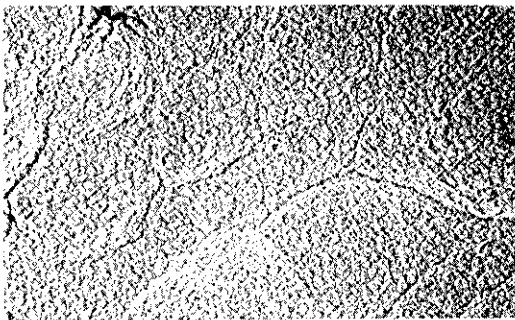
(d) 40°C, 10 A/dm<sup>2</sup>  
1.2m/sec, 10.3% Ni



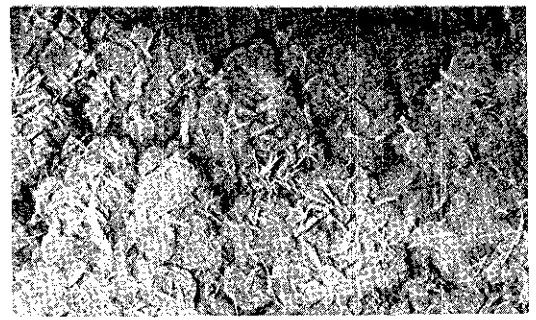
(b) 40°C, 40 A/dm<sup>2</sup>  
1.2m/sec, 7.5% Ni



(e) 50°C, 40 A/dm<sup>2</sup>  
0.5m/sec, 10.3% Ni

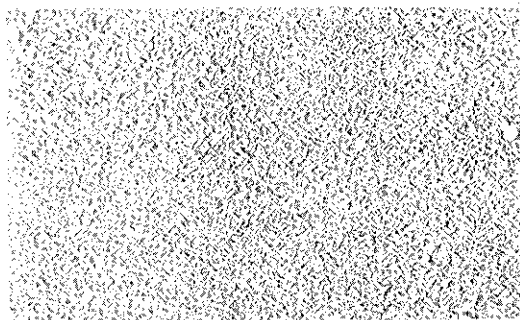


(c) 40°C, 50 A/dm<sup>2</sup>  
3.0m/sec, 5.9% Ni

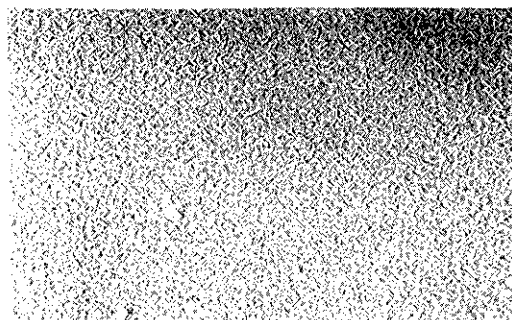


(f) 50°C, 100 A/dm<sup>2</sup>  
3.0m/sec, 10.9% Ni

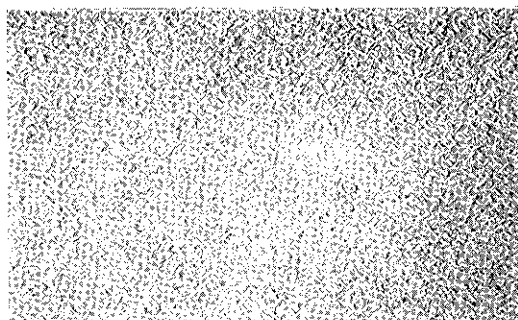
Fig. 4 SEM Micrographs of Zn-Ni Alloy Electrodeposit.  $\times 1,000$



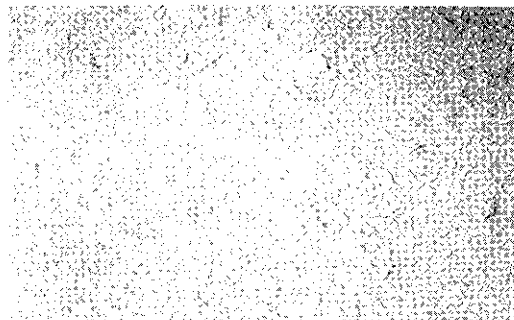
(a) 60°C, 20 A/dm<sup>2</sup>  
1.2m/sec, 13.5% Ni



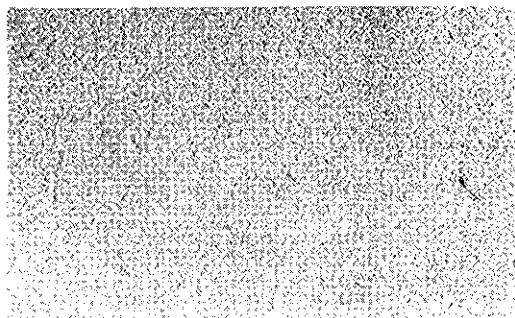
(d) 60°C, 30 A/dm<sup>2</sup>  
0.5m/sec, 16.2% Ni



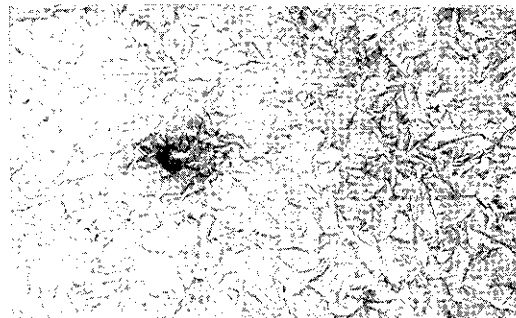
(b) 60°C, 50 A/dm<sup>2</sup>  
3.0m/sec, 14.0% Ni



(e) 60°C, 10 A/dm<sup>2</sup>  
3.0m/sec, 16.8% Ni

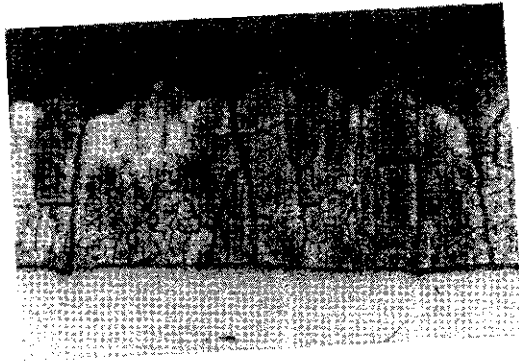


(c) 60°C, 70 A/dm<sup>2</sup>  
3.0m/sec, 12.4% Ni

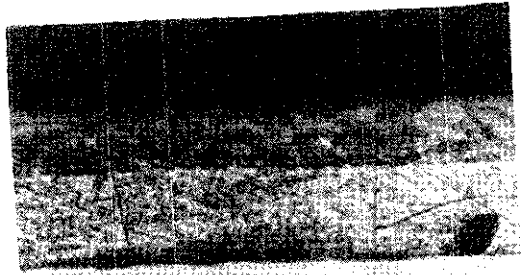


(f) 60°C, 10 A/dm<sup>2</sup>  
0.5m/sec, 26.5% Ni

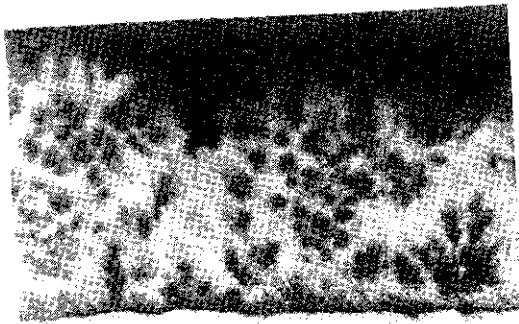
Fig. 5 SEM Micrographs of Zn-Ni Alloy Electrodeposit,  $\times 1,000$



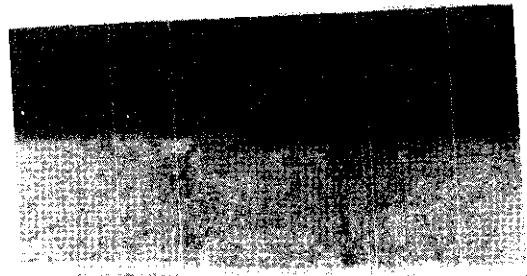
(a) 40°C, 50 A/dm<sup>2</sup>  
1.2m/sec, 7.4% Ni



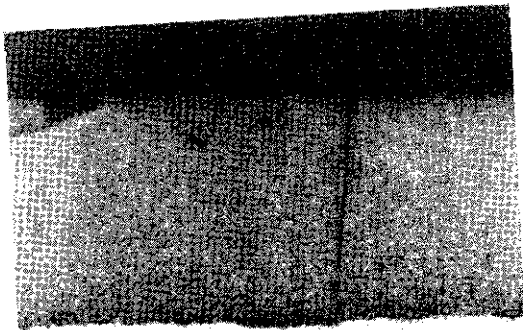
(d) 60°C, 10 A/dm<sup>2</sup>  
3m/sec, 16.8% Ni



(b) 50°C, 70 A/dm<sup>2</sup>  
3m/sec, 10.2% Ni



(e) 60°C, 20 A/dm<sup>2</sup>  
0.5m/sec, 21.2% Ni



(c) 60°C, 20 A/dm<sup>2</sup>  
1.2m/sec, 14.0% Ni



(f) 60°C, 10 A/dm<sup>2</sup>  
0.5m/sec, 26.2% Ni

Fig. 6 Microstructure of the cross-section of Electrodeposits.  $\times 400$



경우는 Fig. 6-a, b와 같이 켈러니경계가 형성됨을 알수 있으며 Ni 조성 12~21% 범위의  $\gamma$ 단상의 경우는 Fig. 6-c, d, e와 같이 매우 미세한 결정립의 단면조직을 나타내었다. 그러나 니켈함량이 26.2%로 매우높은  $\gamma$ 단상 전착층의 경우는 증상조직을 나타내었다.

#### 4. 결 론

1) 전해조건의 변화에 따라 합금층의 니켈 조성은 5.2-26.2% 범위로 변화되고 전해온도 (40°C ~ 60°C)의 저하 및 유속의 증가에 따라서 니켈함량은 감소하였다.

전류밀도의 증가에 따라서 니켈 함량은 고온 (60°C) 조건에서는 감소하였으나 40~50°C 조건에서는 저전류밀도 범위에서는 감소하다가 70~150 A/dm<sup>2</sup>의 고전류 밀도에서는 다시 완만한 증가를 나타내었다.

특히 고온 (60°C) - 고유속 (1.2-3.0m/sec)의 전해 조건에서 합금층의 조성은 평형전착의 경향을 나타냄을 알수 있었다.

2) 합금 전착층의 상은 니켈함량 5.6-9.0% 및 9.5-26.2%범위에서 각각  $\eta$ + $\gamma$ 혼합상 및  $\gamma$ 단상 조직을 형성하였다.

$\gamma$ 단상 조직은 대체로 (411,330) 우선배향을 형성하였으나 음극과전압이 240mV 이하로 매우 낮은 조건에서는 (422,600) 우선배향으로 변화되었다.  $\eta$  상은 (10·1) 우선배향이 현저히 형성되었다.

3)  $\eta$ + $\gamma$ 혼합상의 전착층은 다소 둥근 결정립으로 구성된 켈러니조직을 나타내었으며 고유속조건 (3.0m/sec)에서는 결정립이 미세화 되었다.  $\gamma$ 단상의 전착층은 니켈 함량이 낮은 경우 (10-11.9%) 미세한 결정립으로 구성된 평활한 표면조직을 형성하였으며, 켈러니의 크기가 미세화 되었다. 그러나 유속이 증가하면 표면이 거칠어진 결과를 나타내었다. 니켈 함량이 12~21% 범위로 높아진  $\gamma$ 단상 합금층은 미세하고 모난 결정립 형태를 가진 매우 평활한 표면 조직을 나타내었으며 켈러니가 형성되지

않았다. 또한 Ni함량이 26%로 매우 높은 경우는 조대한 결정립의 표면조직을 형성하였다.

#### 참고문헌

1. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloy II," Academic Press, New York, 1963, 194
2. H. Shibuya et al, Tetsu-to-Hagane, 66 (1980) 771
3. S. G. Fountoulakis, R. N. Steinbiker, T. W. Fisher, Proceedings of 4th cornt inuous strip plating Symp. of A. E. S. May 1-3 1984.
4. D. W. Siitari, M. Sagiya and T. Hara, "Corrosion of Ni-Zn Alloy Electro plating," Trans. ISIJ, 23 (1983) 959
5. M. R. Lambert and R. G. Hart "Corrosion Resistance of Ni-Zn alloy Electro plated Coatings," SAE Tech. paper Series No. 860266, 1986
6. D. E. Hall, "Electrodeposited Zn-Ni Alloy Coatings Review," Plating and Surf. Fin, 67 (11), 1983, 59
7. A. Weymeersch and L. Renard, "High Current Density Electroplating of Zn-Ni and Zn-Fe Alloy," Proc. of 4th Continuous strip plating Symp. A. E. S. 1984
8. A. Weymersch, R. Winard and L. R-enard, plating and surf, Fin, 68 (5), 1984, 118
9. A. Komoda, T. Yoshihara and H. Kimura, "Zn-Ni Alloy plating at High Current Density," Proc of 4th cont. Strip plating Symp. of AES, 1984
10. G. C. YE, Y. U. Kim and D. S. Ahn, J. of Metal Fin. Soc. of Korea, 18 (4) (1985), 164.
11. G. C. YE and D. N. Lee, Proceedings of a Symp. sponsored by TMS-AIME, Feb, 1981, 493-505
12. A. Shibuya, T. Kurimoto, Y. Foboh and N Usuki, Trans., ISIJ 23 (1983) 923