

아연-철 합금도금에 관한 속도론적 연구

백찬영, 안종관, 이응조

고려대학교 금속공학과

A Kinetic Study on the Electrodeposition
of Zn-Fe Alloys

C. Y. Baek, J. K. Ahn, and E. C. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701

Abstract

A kinetic study on the electrodeposition of zinc-iron alloys onto a steel in chloride solutions has been carried out using a rotating disc geometry. The results show that the deposition rate was increased with electropotential, disc rotation speed and temperature, and consequently the rate was partly controlled by electrochemical reaction and partly by mass transport. The iron content of deposit was more increased with cell voltage than with disc rotating speed and temperature. During electrodeposition process, the addition of metallic zinc powder retards oxidation rate of Fe^{2+} .

1. 서 론

아연 합금도금은 자동차 제조용 강판으로 기존에 사용되어 온 아연 도금의 기능성 향상이 필요함에 따라 개발되었다. 이 중에서 아연-철 합금도금은 5~15%의 철함량에서 성형성, 용접성, 도색성(paintability)이 우수하며^{1,2)} 특히 내식성에 있어서 동일한 두께의 아연 도금보다 월등히 우수한 성질을 보여 준다. 최근 아연-철 합금도금의 공정 개발에 관한 연구와 더불어 여러 부식 환경 조건에서의 내식성 실험도 활발히 진행되고 있다.^{3, 4)} 아연-철 합금도금층의 기계적 성질은 도금층내의 철함량에 따라 변화하며⁵⁾ 도금층의 성분은 도금 조건에 따라 변화한다.⁶⁾ 즉 전압, 온도, 유속, 도금액의 pH, 도금액의 조성에 따라 도

금층의 구조와 철의 함량, 그에 따른 도금층의 조직 등이 변화하며 이에 관한 연구는 활발히 진행되어 왔으며 이들 대부분의 아연-철 합금도금에 관한 연구에서는 연속도금에 필요한 반응기구에 대한 기초실험이 미비하다. 따라서 본 연구에서는 회전원판계를 사용하여 아연-철 합금도금의 반응속도 및 반응기구를 규명하여 도금속도 증대로 생산성 향상에 기여할 수 있는 기초자료를 얻고 동시에 양호한 도금조건 및 그 조건에서의 합금도금층의 특성에 대한 비교 검토를 이론적으로 수행하였다. 또한 전기도금시 문제가 되고 있는 전해액 중에 Fe^{3+} 이온의 축적으로 인해 $Fe(OH)_3$ 의 침전물이 증가하는 것을 감소시키고자 Fe^{2+} 이온의 산화 방지에 관한 연구도 동시에 수행하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 전기도금반응은 물질전달과 전기화학반응을 포함하는 비균질 반응으로서 음극에서는 다음과 같이 4단계의 반응으로 나눌 수 있다. 1) 금속이온이 전해액의 내부용액으로부터 음극 석출면으로 이동 2) 음극에서의 이온의 흡착 및 고체내에서의 확산 3) 환원 및 석출결정격자에서 원자들의 병합 4) 반응 생성물이 전해액 내부로 이동이며 전체반응의 속도는 위의 단계반응 중에서 가장 느린 반응에 의해 결정된다. 1)항에 해당되는 회전원판계에서의 대류확산방정식은 원통형의 좌표에서 다음과 같다.

$$\nu_r = \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\nu_r}{r} \frac{\partial C}{\partial \phi} + \nu_\theta \frac{\partial C}{\partial \theta} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right] \quad (1)$$

여기서 C =농도 (mol/cm^3), ν_r =반지름방향의 속도성분, ν_θ =접선방향의 속도성분, ν_ϕ =축방향의 속도성분, D =반응물의 확산계수 (cm^2/sec)이다. 확산 플럭스에서의 경계조건은

$$y=0, C=0 \quad (2)$$

$$y \rightarrow \infty, C=C_b \quad (3)$$

이다. C_b 는 전해액의 내부농도이다. 농도가 원판 표면으로부터의 거리만의 함수일 뿐 반지름 및 ϕ 의 함수가 아니라고 가정하면,

$$\nu_r = \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (4)$$

로 간단히 표현될 수 있다. 따라서 위의 경계조건 (2)와 (3)를 이용하여 식(4)의 해를 구하면 물질유속(mass flux)은 식(5)와 같은 Levich식⁷⁾으로 나타낼 수 있다.

$$J_L = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_b = k_L C_b \quad (5)$$

여기에서 J_L =이온의 물질플럭스 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{sec}$), ν =용액의 동점도 (cm^2/sec), ω =원판의 각속도 (rad/sec), 물질전달계수 $k_L = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$ 이다. 전기장이 존재하는 도금반응에서는 전기장에 의한 물질유속을 고려하여야 한다. 전기장에 의한 금속이온의 이동은 식(6)과 같다.

$$J_L = z_i \mu_i F C_i \nabla \phi \quad (6)$$

여기에서 z_i =이온의 전하, C_i =이온의 농도, μ_i =이동도(mobility), $\nabla \phi$ =potential gradient, F =Faraday 상수이다. 따라서 물질전달과정이 전체 반응속도를 지배할 경우의 이론적인 총물질전달의 속도상수는 대류확산성분과 전기장에 의한 성분의 합으로 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_L = k_L + k_e = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} + z_i \mu_i F \nabla \phi \quad (7)$$

또한 전기도금에서 석출이온의 실험적인 겉보기 물질유속은 표면에서의 전기화학반응이 빠른 경우 표면에서의 금속이온의 농도 $C_s = 0$ 이므로 식(8)과 같이 된다.

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_L C_b \quad (8)$$

여기서 k_L =겉보기 속도상수 (cm/sec), m =도금량 (mol), A =음극의 기하학적 면적 (cm^2)이다. 실험적으로 구한 겉보기 속도상수 k_L 과 이론적 속도상수인 k_L 를 비교하여 반응기구를 규명할 수 있다. 일반적으로 과전압이 상당히 클 때 표면에서의 전기 화학적 반응은 Butler-Volmer식⁸⁾인 식 (9)와 같이 간단히 표현되며,

$$i = i_0 \exp[(1-\beta)F\eta/RT] \quad (9)$$

재배열을 하면 식(10)과 같이 Tafel식으로 간단히 된다.

$$\eta = a + b \ln i \quad (10)$$

여기서 i_0 =교환전류밀도, β =대칭인자, η =과전압, a, b =상수이다.

3. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 기지용 강관은 포항제철(주)에서 제조한 자동차 차체용 강관으로 그 화학조성은 표 1과 같다. 냉간압연 후 연속 소둔공정을 거

표 1. 강관의 화학조성

C	Mn	P	Al	S	Ti	N	O	Fe
0.002%	0.12%	0.012%	0.074%	0.10%	0.039%	13ppm	36ppm	Bal.

친 강판을 선반으로 가공하여 지름이 30mm인 원판을 제작하였다. 회전원판은 electrode rotater (HR-103A, Hokuto)를 사용하여 회전속도를 200r.p.m.에서 1200r.p.m.까지 변화시켰으며 전압은 potentiostat(HA-301, Hokuto)로 조절하였다.

기준 전극은 포화 칼로멜전극을 사용하였으며 양극으로는 아연판(99.99%)을 사용하였다. 온도 조절은 항온조(Haake D1)로 실험온도를 조절하였으며 양극과 음극의 극간거리는 3cm를 유지하였다. 회전원판은 테프론을 선반으로 가공하였다. 모서리 효과를 제거하기 위하여 강판주위의 테프론원판의 모서리를 2.5mm로 masking하였다. 도금액은 $ZnCl_2 \cdot 4H_2O(140g/l)$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O(140g/l)$, $KCl(120g/l)$, citric acid(2g/l)를 용해하여 사용하였으며 광택제로는 U. S. Steel Co.에서 제조한 USS-P를 사용하였다. 도금액의 pH는 HCl로 조절하였으며 도금액의 초기 pH는 2로 고정했다. 도금 전처리를 실시한 후 각 실험조건에서 20분간 도금을 실시하였으며 도금액의 성분분석을 위하여 실험전과 실험후 각각 1ml의 도금액을 채취하였다. 도금 전후의 무게 변화량의 측정과 성분분석으로 도금속도를 계산하였다. 도금조건에 따른 도금층의 조성은 E. D. S.로 분석하였고, 도금층을 박리시켜 묽은 염산에 용해하여 원자흡광 분석기로 아연과 철의 성분을 분석하여 비교하였다. 도금액 중의 Fe^{2+} 의 산화정도를 측정하기 위하여 Spectronic 20(Bausch & Lomb)으로 파장 510nm를 사용하여 도금액 중의 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 를 정량분석하여 그비를 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 전압과 원판 회전속도

Fig. 1은 전압 4.0V, 온도 60°C에서 도금을 실시한 결과이다. 시간에 따라 도금량은 직선적으로 증가하며 회전속도가 증가할수록 도금량이 증가한다. 다른 전압에서의 실험도 이와 비슷한 경향을 보이고 있으나 높은 전압일수록 원판 회전속도의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. Fig. 2는

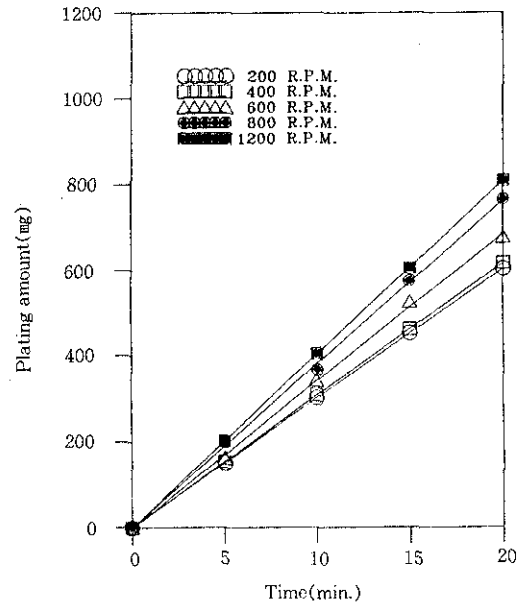


Fig. 1. The effect of rotating speed on the plating rate at 60°C, 4.0V.

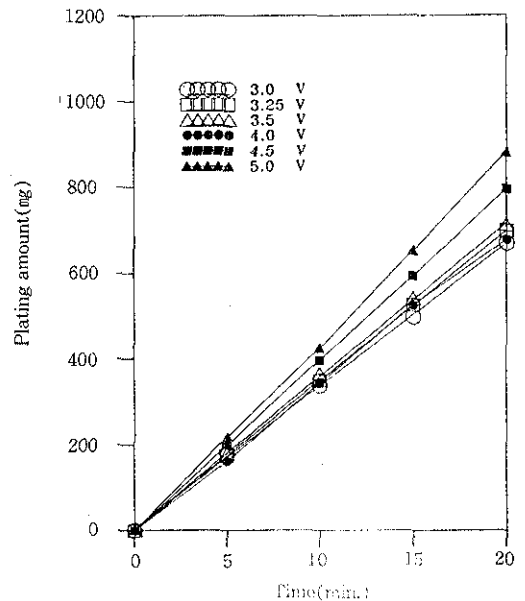


Fig. 2. The effect of potential on the plating rate at 60°C, 600 R. P. M.

원판의 회전속도가 600r.p.m.이고 온도가 60°C에서 전압의 변화가 도금량에 주는 영향을 볼 수 있는데 높은 전압에서의 도금속도가 낮은 전압에서

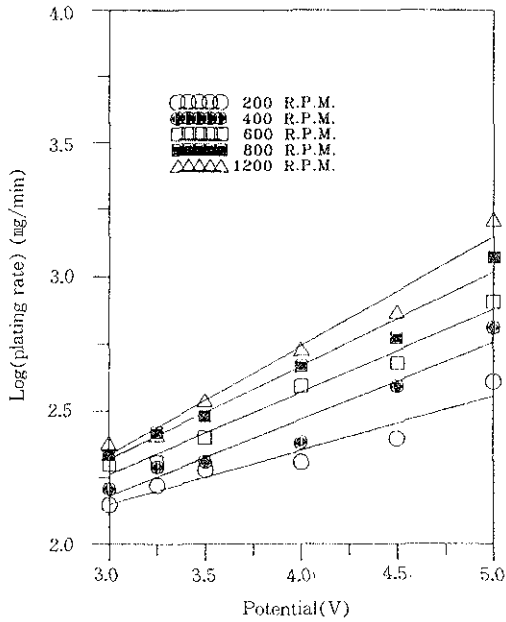


Fig. 3. The effects of potential and rotating speed on the plating rate at 60°C.

의 도금속도보다 더욱 커진다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 이들 결과로부터 구한 도금속도를 전압과 원판 회전속도에 대하여 도시한 그림이다. 전압이 증가할 때 도금속도는 지수함수적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 Tafel식에 어느 정도 부합되어 표면에서의 전기 화학적반응이 전반응 속도에 기여함을 나타내며 또한 원판의 회전속도가 증가할 때 도금속도는 역시 증가하므로 물질전달도 동시에 본 실험조건 범위에서 전체 반응속도에 기여하는 혼합물속임을 나타낸다. 높은 회전속도에서 전압의 영향은 더욱 커지는 것으로 보아 회전속도가 증가하여 물질전달이 양호하게 이루어져 표면에서의 전기화학적 반응이 전체 반응을 율속하는 기여도가 커짐을 알 수 있다.

4. 2. 온도

전압을 3.25V로 일정하게 유지하고 온도와 회전속도를 변화하였을 때 도금속도의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 도금속도가 원판의 회전속도의 제곱근에 비례한다는 것은 물질전달이 반응을 율속할 경우에 적용되는 Levich식 (식 5)에 부합되는

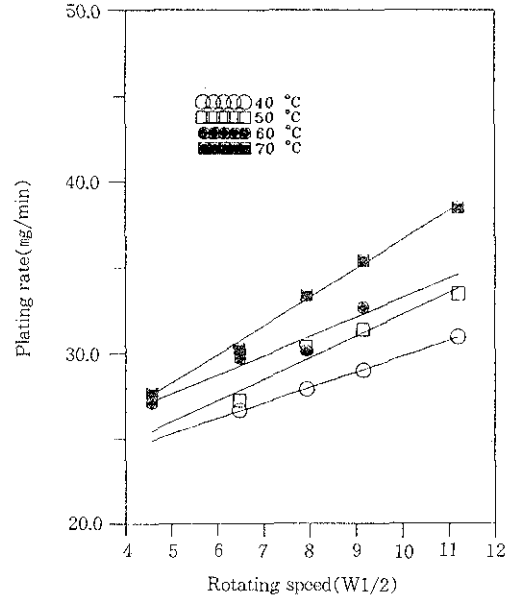


Fig. 4. The effects of rotating speed and temperature on the plating rate at 3.25V.

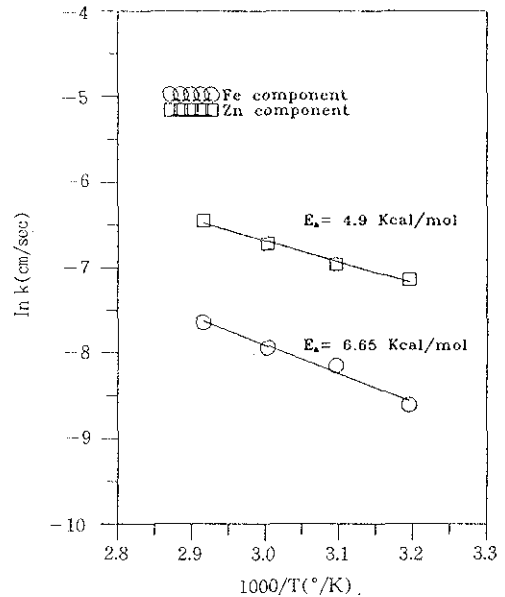


Fig. 5. Arrhenius plots for plating rate at 3.25V.

것이다. 또한 온도를 증가시킬 때에도 도금속도가 증가하였다. 높은 온도에서의 원판의 회전속도의 영향이 더욱 커지는 것으로 보아 고온에서는 물질전달이 도금속도에 미치는 영향이 상대적으로 크

다는 것을 알 수 있으며 원판의 회전속도가 높을 수록 도금속도에 미치는 온도의 영향이 커지고 있다. 여기에서 구한 겔보기 반응속도를 Arrhenius 도식한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 아연의 경우 4.9 Kcal/mol이고, 철의 경우에는 6.65Kcal/mol이었다. 회전원판계에서 Levich식으로부터 구한 물질전달 속도상수의 활성화에너지의 범위(3~4Kcal/mol)보다 약간 큰 값을 나타내고 아연에 대한 활성화에너지의 값이 철성분의 활성화에너지 값보다 작은 것은 물질전달이 율속하는 정도가 철이 아연보다 크다고 생각되어진다.

4. 3. 도금층내의 철함량 변화

Fig. 6은 전압과 회전속도의 변화가 도금층내의 철함량에 미치는 영향을 나타냈다. 전압의 증가시 철의 함량은 직선적으로 증가하며 일정한 전압에서 원판의 회전속도가 증가할 때 철함량은, 약간씩 증가하였다. Fig. 7은 도금층내의 철함량에 대한 온도의 영향을 나타낸 것으로 온도의 증가시 철의 함량이 약간 증가하는 것을 보여 주고 있다. 이 결과로부터 도금조건 중에서 도금층내의 철함량에 가장 영향을 많이 주는 것은 전압인 것으로 사료된다. 표준 실험조건인 60℃에서의 아연과 철의 표준 환원 전위는 각각 -0.788V와 -0.467V로써 아연이 철에 비해서 비(卑)한 금속이나 두 금속을 동시에 전착하는 합금도금의 경우에는 전기 화학적으로 비한 금속인 아연이 귀(貴)한 금속인 철보다 우선적으로 도금이 되는 비정상 공석(anomalous codeposition)⁹⁾의 현상을 보여 준다. 이런 현상은 수소의 발생으로 인해 음극 부근의 pH가 상승하여 금속 수산화물이 형성되는데 아연 수산화물이 철 수산화물보다 낮은 pH에서 형성되어 음극에 흡착하고 철의 전착을 억제하기 때문인 것으로 보고 되고있다.¹⁰⁾ 이 아연 수산화물의 생성을 억제하거나 이를 음극표면에서 제거하는 분위기에서 도금층내의 철함량을 증가시킬 수 있다. Fig. 8은 60℃, 800r.p.m., 3.5V에서 실험한 도금층의 성분을 JXA-8600SX(JEOL)로 분석한 그림이다. 도금층의 Fe함량은 약 4.0wt.%(4.65at.%)이었다. 또한 이 도금층의 단면을 EPMA로써

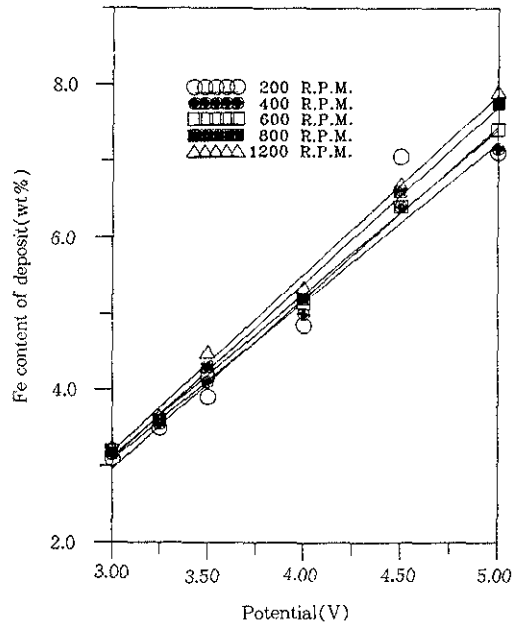


Fig. 6. The effects of potential and rotating speed on the Fe content of deposit at 60℃.

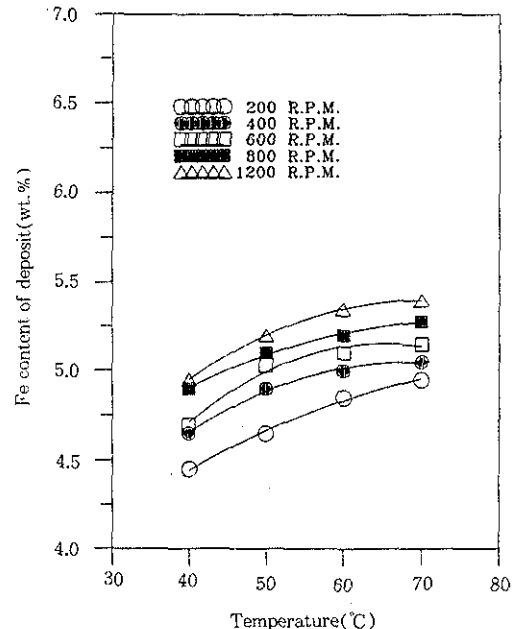


Fig. 7. The effects of temperature and rotating speed on the Fe content of deposit at 4.0V.

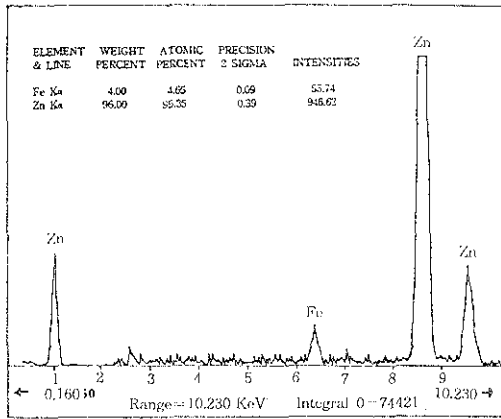


Fig. 8. Energy dispersive spectrum of a Zn-Fe alloy deposit.

정성분석을 한 Fig. 9에서 보여 주듯이 아연과 철의 성분비는 도금층의 전반에 걸쳐 거의 일정한 것을 알 수 있었다.

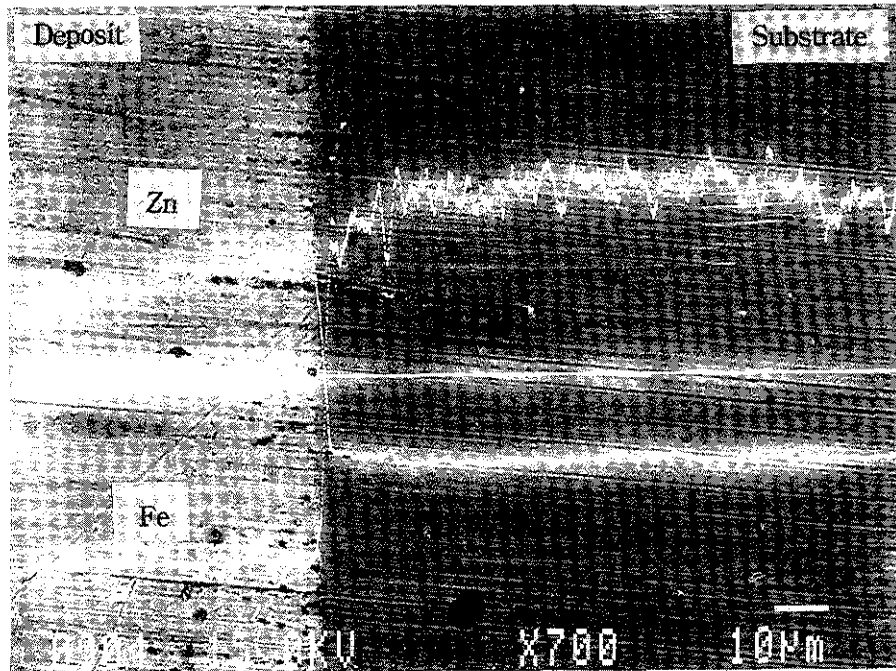


Fig. 9. Qualitative analysis of a Zn-Fe deposit by EPPMS ; Fe 4.0wt%, 60°C, 800R.P.M., 3.5V.

4. 4. 도금층의 표면성상

60°C, 800r.p.m.에서 제작한 시편의 도금층의 표면성상을 Fig. 10에 나타내었다. (a) 3.0V, (b) 4.0V, (c) 4.5V, (d) 5.0V에서 도금한 것이다. 3.0V~4.5V까지는 결정이 작아지고 있으나 4.5V 이상에서는 결정입도가 비슷하게 나타나고 있다.

4. 5. 이론적 속도와 실험적 속도의 비교

이론적 물질전달 계수를 구하기 위하여 전해액의 동점도(kinematic viscosity)는 $1.0 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 하였다. 각 이온의 확산계수는 무한희박 용액에서의 값과 Debye-Huckel-Onsagar¹⁰⁾식 ($\Lambda = \Lambda^\circ - \text{const. } C^{1/2}$)과 Nernst식을 이용하여 구하였으며 60°C의 경우 아연과 철의 확산계수는 공히 $1.39 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 계산되었다. 60°C에서의 겉보기 속도상수와 이론적 속도상수의 비교를 Fig. 11와 Fig. 12에 나타내었다. 각 그림에서 직선 A는 전기장이 존재하지 않은 경우 Levich식의 이

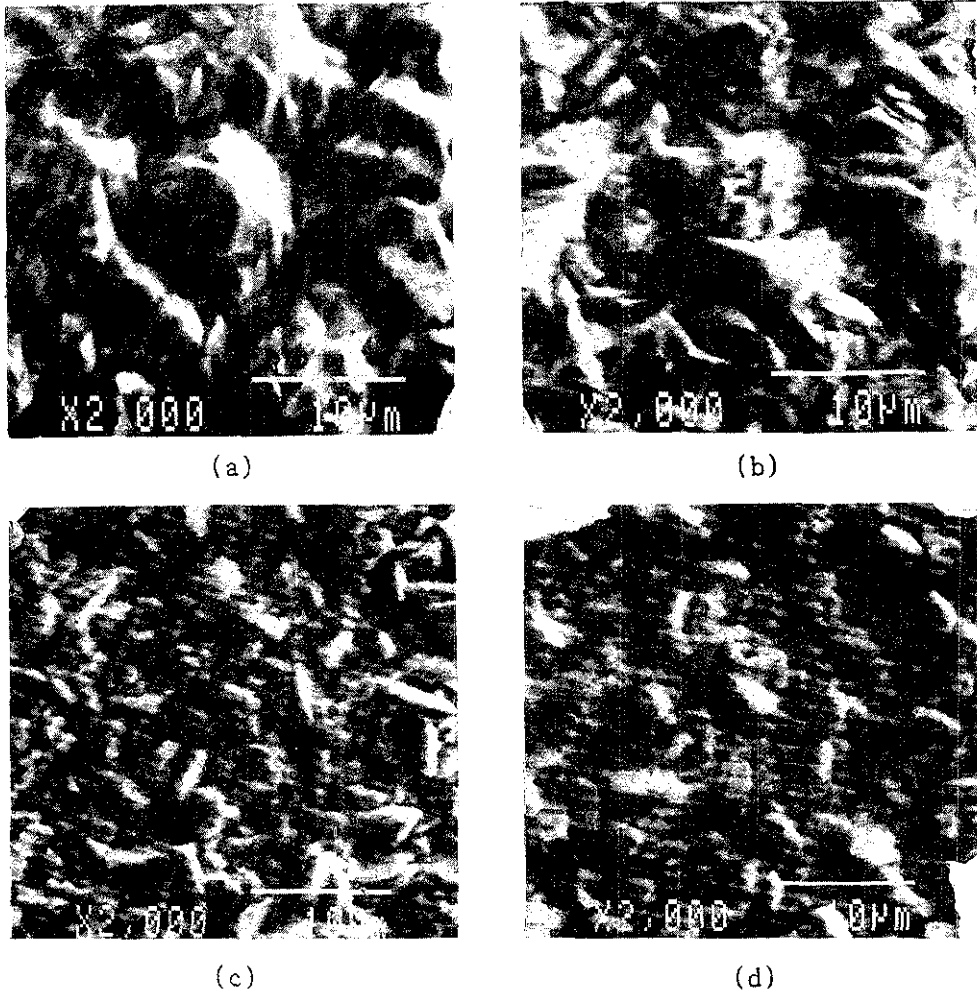


Fig. 10. Scanning Electron Microphotographs of Zn-Fe deposits at 60°C and 800 R.P.M.
 (a) 3.0V (b) 4.0V (c) 4.5V (d) 5.0V

론적 물질전달 속도상수이고 직선 B와 직선 C는 각각 3.0V와 5.0V의 전압을 가했을 때의 이론적 속도상수이다. Fig. 11은 아연성분의 석출에 관한 결과로써 실험에서 구한 겉보기 속도상수는 각 속도(ω)의 제곱근에 비례한다. 낮은 원판 회전속도에서는 겉보기 속도상수는 이론적 물질전달 속도상수에 근사한 값을 가지나 실험 범위의 대부분의 경우에는 이론적 물질전달 속도상수보다 적은 값을 가진다. 또한 전압이 증가함에 따라 이론적 물질전달 속도상수에 접근하고 있음을 알 수 있다. 또한 낮은 회전속도에서는 자연대류에 의한

영향이 커서 이론치보다 실제값이 더욱 커지는 것으로 사료된다. Fig. 12는 철성분의 석출에 관한 결과로써 겉보기 속도상수는 이론적 물질전달 속도상수 보다 월등히 낮은 값을 갖는다. 실험 조건에서의 반응은 물질전달과 화학반응의 혼합물속이며 낮은 전압일 때에는 전기화학 반응이 상대적으로 느려 전반응을 율속하며 전압이 증가할수록 이론적 물질전달 속도상수에 겉보기 속도상수가 접근하는 것은 전기화학 반응의 속도가 증대하기 때문으로 생각된다. Fig. 11과 Fig. 12를 비교해보면 철성분에 관한 이론적 속도상수와 겉보기 속

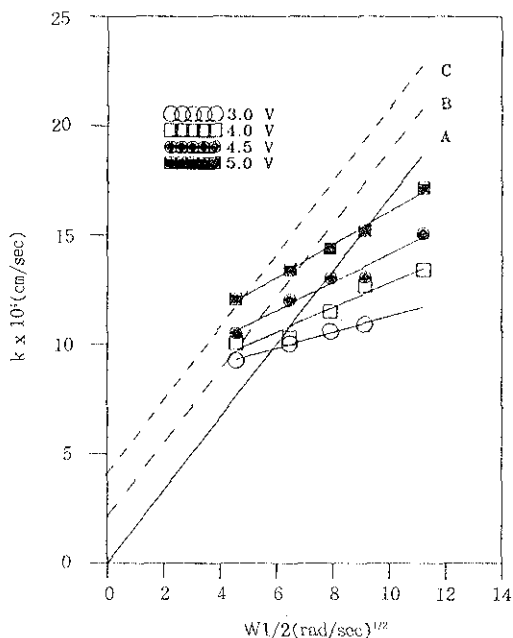


Fig. 11. Relationship between rate constant of zinc component and rotating speed at 60°C.
 A : mass transfer coefficient(0V)
 B : theoretical rate constant(3.0V)
 C : theoretical rate constant(5.0V)

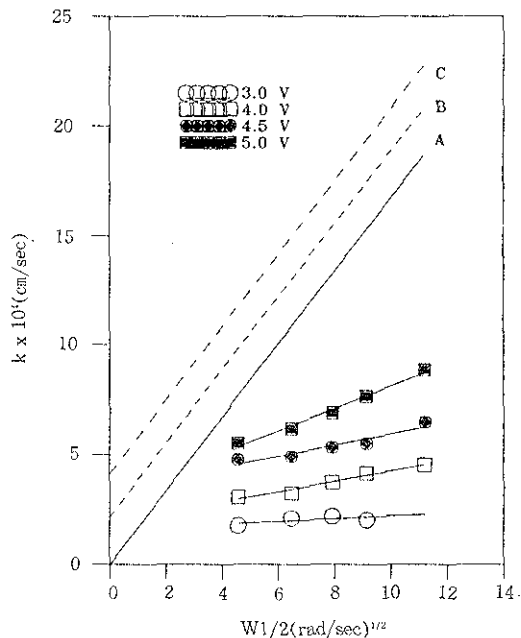


Fig. 12. Relationship between rate constant of iron component and rotation speed at 60°C.
 A : mass transfer coefficient(0V)
 B : theoretical rate constant(3.0V)
 C : theoretical rate constant(5.0V)

도상수의 차이가 아연성분의 차이보다 크다. 이것으로 보아 철성분의 경우에는 표면에서의 전기화학 반응이 물질전달 반응보다 전체반응을 율속하는 정도가 크다는 것을 알 수 있으며 전압을 증가시킬 때 겉보기 속도상수가 증가하는데 철의 경우가 그 증가하는 정도가 크다. 따라서 도금층내의 철성분을 증가시키기 위하여서는 전압을 증가시켜야 된다고 사료된다.

4. 6. Fe²⁺의 산화

도금반응이 진행됨에 따라 Fe²⁺이온이 Fe³⁺이온으로 산화되고 Fe(OH)₃ 등으로 침전되어 도금속도를 감소시키며 도금층의 상태에 악영향을 준다. Fig. 13에서 보면 전기도금을 하고 있는 도중에는 전기도금을 하지 않을 경우보다 Fe²⁺이온이 Fe³⁺이온으로 산화되는 속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 이는 양극산화의 영향을 받는 것으로 사료된다. 전기도금을 실시하지 않고 도금용액에 아

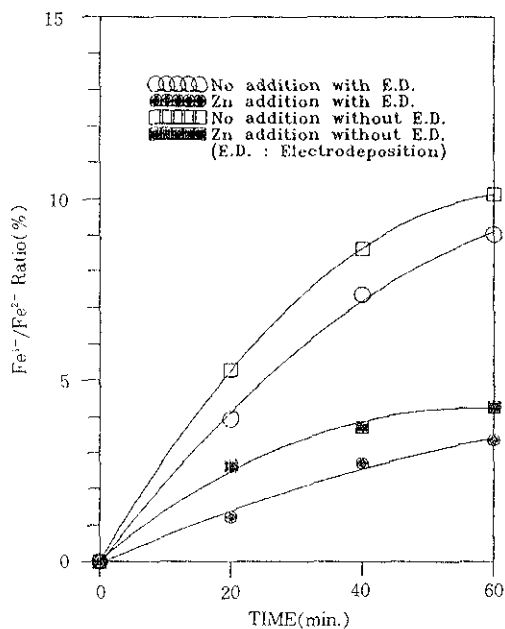


Fig. 13. The variation of Fe³⁺/Fe²⁺ ratios in the with time(Zn addition : 30mg/L).

연분말을 첨가한 경우와 전기도금을 실시하면서 아연분말을 첨가한 경우 모두 첨가된 아연분말이 환원제로 작용하여 Fe^{3+} 의 생성을 억제하므로 Zn-Fe 합금도금 공정중에 아연분말을 첨가하면 $Fe(OH)_3$ 등의 침전량을 줄여 줄 것으로 사료된다.

5. 결 론

아연-철 합금도금에서 전압 3~5V, 원판회전 속도 200r.p.m.~1200r.p.m., 온도 $40^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ 로 하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 아연-철 합금도금은 전압이 증가할 때 도금속도가 지수함수적으로 증가하고 온도와 원판의 회전속도가 증가할 때에도 도금속도가 증가하는 혼합율속 반응이다.

2) 도금층내의 철함량은 전압에 따라서는 크게 증가하나 원판의 회전속도 및 온도의 증가에 따라서는 약간 증가한다.

3) 도금중에 첨가한 아연분말은 전해액 중의 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 것을 억제하며 철수산화물 등의 침전량을 감소시켜 준다.

후 기

본 연구는 1992년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 연구가 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. G. W. Loar, K. R. Romer, and T. J. Aoe : *Plating and Surface Finishing*, March (1991) 74
2. T. Hara, T. Adaniya, H. Fukushima, and K. Higashi : *鐵と鋼*, 69 (1983) 959
3. T. Akiyama, F. Fukushima, and K. Higashi : *鐵と鋼*, 72 (1986) 918
4. T. Adaniya, T. Hara, M. Sagiya, T. Homa, and T. Watanabe : *Plating and Surface Finishing*, Aug. (1985) 52
5. A. Nishimoto, J. Inagaki, and K. Nakaoka : *鐵と鋼*, 72 (1986) 989
6. R. Sard : *Plating and Surface Finishing*, Feb. (1987) 30
7. V. G. Levich : *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, N. J. (1962) 35
8. J. O'M. Bockris and D. M. Drazic : *Electrochemical Science*, Taylor & Francis Ltd. London (1972) 96
9. A. Brenner : *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 2 Academic Press, New York (1963) 221
10. J. Newman : *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, NJ (1973) 136