

## 펄스 도금법을 이용한 STS 316L 스테인리스강 상의 저온 염욕 알루미늄 코팅에 관한 연구

정세진, 조계현

영남대학교 재료금속공학부

### Study of the Al-coating on the STS 316L Stainless Steel by Pulse Plating in the Molten Salts at Room Temperature

S. J. Jung, K. H. Cho

School of Metallurgy and Materials Engineering, Yeungnam University  
Kyongsan 712-749

#### Abstract

Electroplating methods by molten salts and non-aqueous melts were employed for aluminium coating on STS 316L stainless steel. After coated with Ni or non-coated surface on stainless steel, Al pulse plating was carried out in two different types of electrolytes at room temperature. The Al layer from  $\text{AlCl}_3$ -TMPAC melts could not obtain appreciable thickness for engineering application due to chemical reactions between deposits and moisture of air. However, The Al coating by pulse plating in the Ethylbenzene-Toluene- $\text{AlBr}_3$  systems was found to be solid coating layer with a few  $\mu\text{m}$  scale. The conductivity of Ethylbenzene-Toluene- $\text{AlBr}_3$  electrolyte was as functions of time and agitation. By seven days exposure after mixing of the electrolyte, Al-deposited layer shows uniform and near by pore-free with high current density (higher than  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ ). The roughness and imperfection of coating layer were decreased with a increasing agitation speed. It was found that the optimum condition for the Al pulse plating on the 316L stainless steel was a 400mA peak current, duty cycle,  $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 3\text{ms}/1\text{ms}$ , and a current density of  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ .

#### 1. 서 론

고온환경 및 염분위기 환경에서 스테인리스강의 심각한 부식문제로 인해 성능 저하 및 수명을 단축시키고 있다.<sup>1, 2)</sup> 따라서, 최근에는 내식성 향상을 위한 코팅기술 개발이 활발히 진행되어왔다. 비교적

높은 전도도를 가지고 있는 알루미늄 (Al) 은 Si와 함께 고온에서 산화되어 조밀한 산화층을 이루게 되어 우수한 내열/내식성 재료로 널리 사용되어지고 있고, 다양한 방법으로 박막 코팅이 실시되고 있다.<sup>3, 4)</sup> 그러나 전기도금을 제외한 용융 Al 도금이나 Thermal Spray 코팅방법들은 코팅의 준비에 높은 작업

온도가 요구되므로 가격이 비싸고 비실용적이며, 임의의 형태나 기하학적으로 복잡한 형태의 재료에는 적당하지 않고 두께의 조절이 어려우며, 에너지의 불필요한 소비가 있다는 단점이 있다. 전기도금에 의한 알루미늄 코팅은 기타 코팅법에 의한 알루미늄 코팅보다 우수한 내식성을 가지며 높은 순도와 낮은 기공도를 가지는 코팅층을 형성할 수 있다.<sup>3)</sup>

그러나 알루미늄은 열역학적으로 표준전위가 매우 낮기 때문에 사실상 수용액 내에서 알루미늄 코팅이 불가능한 금속이다. 이러한 이유로 용융염과 무수(無水)의 유기/무기 전해질을 사용한 알루미늄 전기도금이 개발되기 시작하였고, 고온뿐만 아니라 상온에서도 적당한 전해질을 사용하여 알루미늄을 도금할 수 있게 되었다. 여러 선행 연구자들에 의해 다양한 유기용매 용액으로부터 상온에서의 알루미늄 및 알루미늄 합금의 직류도금에 대한 연구결과가 많이 보고되어왔다.<sup>5-22)</sup>

특히, T. P. Moffat는 알루미늄의 우수한 내식성을 이용하여 재료의 pitting corrosion resistance를 향상시키기 위해 Mn을 첨가한 고온 용융염에서 Al-Mn 합금의 전기도금을 실시하여 얻어진 도금층의 pitting corrosion resistance를 평가 분석하였으며<sup>5, 6)</sup>, 이 외에도 여러 연구자들에 의해 실온의 chloroaluminate molten salt의 전해질에 관한 연구<sup>4, 7-11)</sup>와 여러 가지 합금원소를 첨가한 전해질에서 다양한 알루미늄 합금의 전기도금이 실시되어 전착된 알루미늄 합금도금층의 Alloy 함량에 따라 물리화학적 성질이 다양한 재료를 내식성과 electrochemical method 등의 측면에서 다양하게 평가되고 연구되어왔다.<sup>7, 8, 11-22)</sup> 그러나 이러한 대부분의 선행 연구는 일반적인 직류도금법에 의해 이루어졌으며, 펄스도금법을 이용한 알루미늄 도금에 관한 연구는 G. A. Capuano와 그의 공동 연구자들에 의해 처음 소개되었지만<sup>9, 13)</sup>, 최근까지도 그 연구내용은 미흡한 실정이다. 펄스도금으로부터 얻어지는 도금층은 결정립이 미세화, 밀착력 향상등 특별한 전처리 없이도 도금하고자 하는 금속을 전착시킬 수 있다는

장점이 있을 뿐만 아니라,<sup>23)</sup> 직류도금에서는 평균전류밀도만을 변화시켜 도금을 실시하지만 펄스도금은 실제 펄스전류가 흐르는 시간(pulse-on time)과 흐르지 않는 시간(pulse-off time) 및 펄스전류의 세기(peak current)를 각각 독립적으로 변화시켜 가면서 도금을 할 수 있어, 교반 없이도 동일한 효과를 낼 수 있는 장점 때문에 염욕에 적당한 방법이라고 할 수 있다.

고온 용융염 내에서 장기간(1000, 8000시간)에 걸친 침지 시험에서 금속간 화합물인 Al-Ni 도금층이 우수한 내식성을 나타내었다고 보고되었다.<sup>24, 25)</sup>

따라서, 본 연구는 Al의 용융염 도금은 Ni의 코팅상에 실온의 chloroaluminate molten salt로부터 stainless steel 위에 알루미늄 도금이 가능한 최적의 펄스도금조건을 제시하여 보다 균일하고 밀착력 있는 알루미늄 도금층을 제조하는 공정연구를 시행하였으며, 펄스도금공정에 따르는 duty cycle, peak current 등의 공정인자에 대해서도 연구하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 실온 알루미늄 펄스도금에 사용된 실험장치를 간략히 나타낸 것이다. 실험장치는 glove box내에 설치되어 있으며 크게 펄스전원장치, 전해

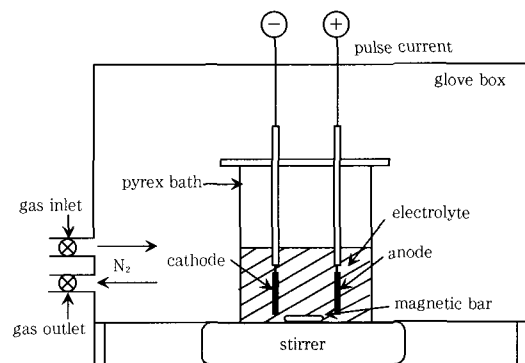


Fig. 1 Experimental set-up of pulse plating at room temperature

조, 교반장치로 나뉘어진다. 실험에 사용된 glove box는 두께 20mm의 아크릴 판을 사용하여  $50 \times 50 \times 70$ cm의 크기로 직접 제작하였으며 가스 출입구가 장착되어 실험 전에 질소가스로 충전할 수 있도록 되어있다. 펄스전원장치는 Ni 코팅에서 사용한 것과 동일한 장비를 사용하였으며<sup>26)</sup> 전해조는 800ml 용량의 pyrex 용기를 사용하였고, 아크릴 판으로 제작한 마개와 시편을 고정시킬 수 있는 유리관을 이용하여 도금시 전극의 극간 거리를 일정하게 유지하였다. 교반장치는 glove box 외부의 전해조 아래에 위치하며, 교반형태는 하부 교반 방식을 사용하였다.

실험에 사용된 음극은 스테인리스강 316L (Table 1)을 적당한 크기로 절단하여 아세톤 세척과 에탄올 세척의 전처리과정을 실시한 후에 실온 Ni 코팅의 A 전해질<sup>26)</sup>을 사용하여 약 1 $\mu$ m 미만의 두께로 Ni 코팅을 실시한 시편을 사용하였다. 양극으로는 순도 99.99%의 알루미늄 주괴를 330 $^{\circ}$ C 약 30분간 균질화 처리한 후 두께 1mm까지 압연하였고 이렇게 얻어진 알루미늄 판을 사포 #2000까지 연마하여 사용하였다.

Table 2는 선행 연구된 실온 알루미늄 전기도금

에 사용된 여러 가지 전해질 중 본 실험에 사용된 전해질의 조성 및 전해조건을 나타내었다. 알루미늄 펄스도금의 전해질로 사용되는  $AlCl_3$ 나  $AlBr_3$ 는 대기 중의 수분에 매우 민감하게 반응하기 때문에 glove box 내부를 질소가스로 충분히 purging하여 약 1ppm 미만의 수분을 포함하도록 하는 것이 바람직하다. 또한 이러한 유해가스의 발생을 방지하기 위해 전해질의 제조에서부터 알루미늄 펄스도금에 이르는 모든 공정을 glove box 내의 질소 분위기 하에서 실시하였다.

본 실험에 사용된 전해질은 실온 용융염과 유기용매를 사용한 전해질의 두 종류로써, 실온 용융염 전해질 가운데 그 제조가 비교적 간단한  $2AlCl_3$ -TMPAC melt는 실온에서 melt의 각 성분들이 고체 상태로 존재하지만 두 물질이 2 : 1의 몰 비로 서로 혼합되면 실온에서 자발적인 발열반응에 의해 액체 전해질로 변하며, 이와 대조적으로 유기용매를 사용한 ethylbenzene-toluene- $AlBr_3$  전해질은 58ml : 58ml : 100g의 비율로 혼합하여 제조하였으며, 전해질의 제조 후 처음에는 노란색을 가지지만 시간이 지남에 따라 평형상태에 도달하게 되고 이때 검은색

Table 1. Chemical composition of stainless steel STS 316L

	Weight % (Fe balance)							
	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo
STS 316L	16-18	10-14	0.03	2.0	1.0	0.045	0.03	2.0-3.0

Table 2. Bath composition and electrolysis conditions of Al pulse plating

Component	candidate A		candidate B	
		TMPAC (Trimethylphenylammonium chloride)	343g	Ethylbenzene
	$AlCl_3$	267g	Toluene	58ml
			$AlBr_3$	100g
Temp	room temp. ( $25 \pm 3^{\circ}$ C)			
Anode	99.99% Aluminium plate			
Cathode	stainless steel 316L with Ni-coating			
cathode area	2.5cm $\times$ 2.5cm			
Current density	30 ~ 80mA/cm <sup>2</sup>			

을 가지는 전해질이 만들어진다. 이러한 ethylbenzene-toluene-AlBr<sub>3</sub> 전해질의 전도도는 시간과 교반의 함수로 나타나고 있으며, 빛에도 영향(photo effect)을 받는다고 보고되었으므로,<sup>5)</sup> 알루미늄 펄스도금은 전해질 제조 후 약 48시간이 경과한 후에 실시하였으며, 4일 7일 등 시간의 함수로서만 펄스도금공정 개발 및 연구를 수행하였다. 특히 빛에 의한 영향 및 실험은 도금조건에서 배제하였으며 다만 실험실 밝기의 빛이 일정하게 노출된다고 가정하고 동일한 환경으로 해석을 하였다.

음극시편으로는 약 1 $\mu$ m 정도로 Ni 코팅 처리된 스테인리스강 316L을 사용하였고 펄스도금의 세 가지 변수를 적당히 조절하여 10~90mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 알루미늄 펄스도금을 실시하였다.

실험에서 얻어진 알루미늄 도금층은 주사전자현미경(SEM) 관찰을 통하여 도금층의 두께분포와 밀착상태 및 기공의 분포정도를 선행 연구된 실험 결과들과 비교 분석하였으며, 전해조건에 따른 도금층의 표면관찰도 함께 실시하였다. 또한 도금층의 성분분석이 필요한 경우에는 EDS peak search와 mapping을 실시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2은 도금시 시편 전처리의 일환으로 스테인리스강 316L 상에 Ni 코팅을 실시한 경우와 그렇지 않은 경우에 펄스 도금법을 이용하여 얻어진 알루미늄 도금층의 단면과 표면을 관찰한 사진이다. 하지도금을 실시한 펄스도금 조건은 peak current ip=300mA에서 매우 양호한 표면상태를 얻을 수 있었는데 이 경우 duty cycle이 다음의 실험공정 변수를 변화하면서 실시하였으며 공정조건 (t<sub>on</sub>=2 ms, t<sub>off</sub>=1ms, time=600s)이 동일한 peak current에서 (ip=300mA), duty cycle만의 증가 (t<sub>on</sub>=3ms, t<sub>off</sub>=1ms)는 코팅층 표면의 평활성을 증가시키는 것을 알 수 있다. 이러한 평활성 증가는 성장되는 결정이 약간 미세하게 성장하는 것으로 나타나고 있는데,

이러한 것은 후에 duty cycle 공정변화에서 다시 언급될 것이다. Ni 코팅 처리를 하지 않은 경우에는 도금층의 표면 조도가 매우 심하거나 알루미늄의 전착이 무질서하였으며, 또한 알루미늄 도금이 이루어지지 않은 계면이 불균일하게 존재하는 것을 표면형상이나 단면사진 등에서 잘 보여주고 있다. 보다 높은 전류밀도에서는 알루미늄이 전체적으로 균일하게 전착되기는 하였으나 도금층과 기지층 사이에 박리가 쉽게 일어나는 도금층 결함이 존재하여 밀착력이 떨어지는 것이 관찰되었다. 니켈 도금 처리를 하지 않은 시편의 경우 결정립 크기가 크게 되는 현상이 관찰되었으며, 이러한 이유는 일반적으로 스테인리스강 표면은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 얇고 투명한 피막으로 덮여있으므로 핵생성이 된 사이트에만 결정이 성장하기 때문에 사료되며, 따라서 전기 도금 시에는 이러한 부동태 피막을 제거하기 위한 특별한 전처리가 요구된다. 특히 높은 밀착력을 얻기 위해서는 대개 Ni 코팅을 실시하는 것으로 알려져 있다.<sup>32,33)</sup> 이에 비해 실온에서 Propionic acid를 첨가하여 펄스 도금법으로 Ni 코팅 처리를 실시한 경우에는 알루미늄 도금층이 기지층과 매우 우수하게 밀착되어 있었고 표면 조도도 양호해지는 것이 관찰되었다. 따라서 스테인리스강 316L 상에 알루미늄을 전착시키기 위해서는 Ni 코팅 처리를 하는 것이 필요하다고 할 수 있을 것이다. 위 데이터는 Al 도금시 표면 전처리 과정인 하지도금공정이 필요한지 여부를 위해 실험이 수행되었으며, 이 후의 모든 데이터는 하지도금을 Ni 코팅을 1 $\mu$ m한 후에 Al 코팅을 실시한 공정조건이다.

Fig. 3과 4는 전해질의 전도도에 따른 도금층의 표면형상 및 단면분석을 통하여 변화경향을 관찰한 실험 데이터이다. 전해질의 전도도가 일정하게 유지되기 전인 전해질 제조로부터 3일 후 얻어진 도금층의 표면은 알루미늄 입자가 cluster 형태를 보이고 있으며, 매우 많은 기공과 결함 등이 표면에 불규칙하게 존재하는 도금층 불량현상을 관찰할 수 있다. 또한 펄스전류밀도의 증가에 따라 알루미늄 입자는 미세화 되지만 도금층에는 여전히 pore가 존재하는

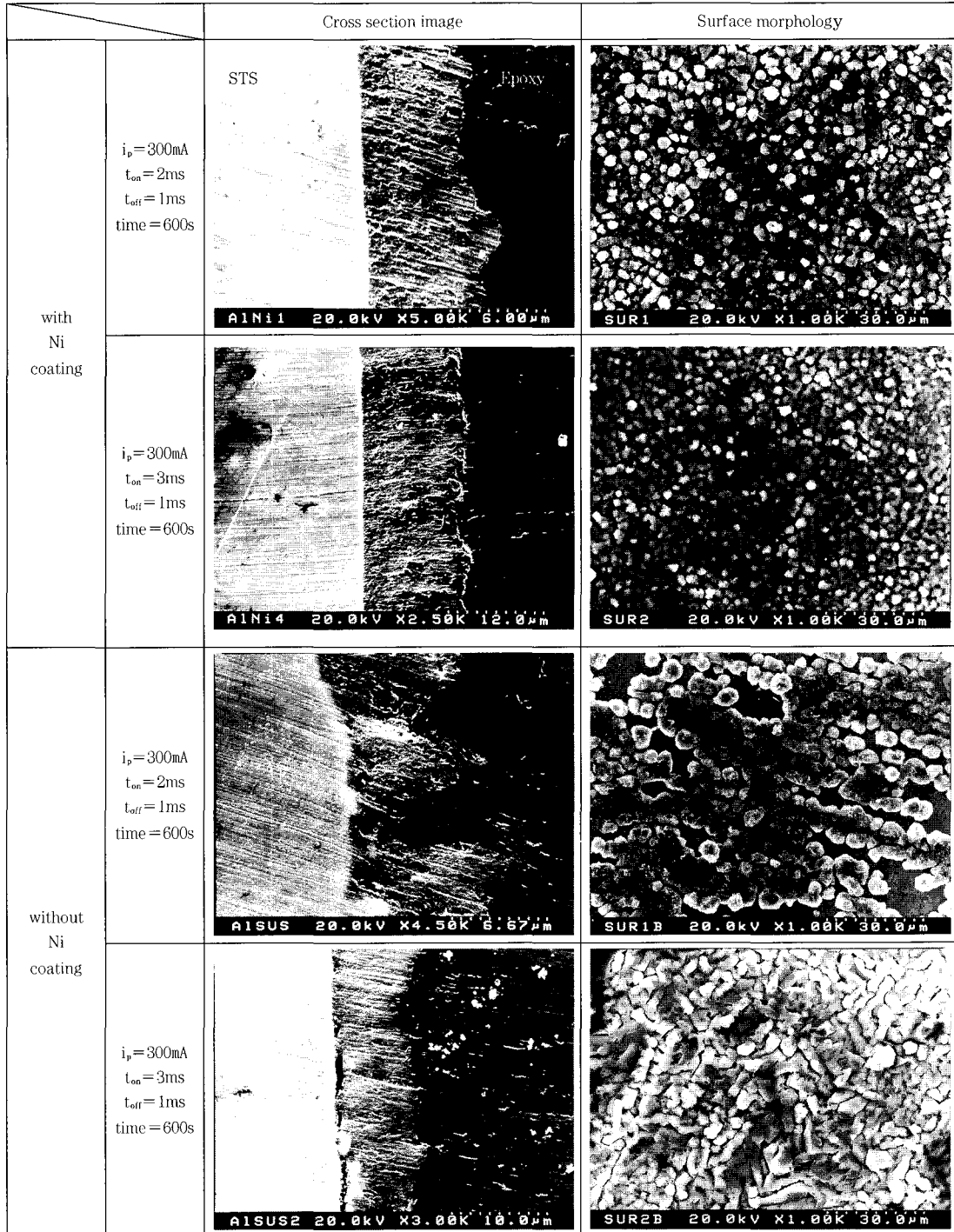


Fig. 2 Cross section image and surface morphology of pulse-plated Al-coating at room temperature in the Ethylbenzene-Toluene- $\text{AlBr}_3$  melt

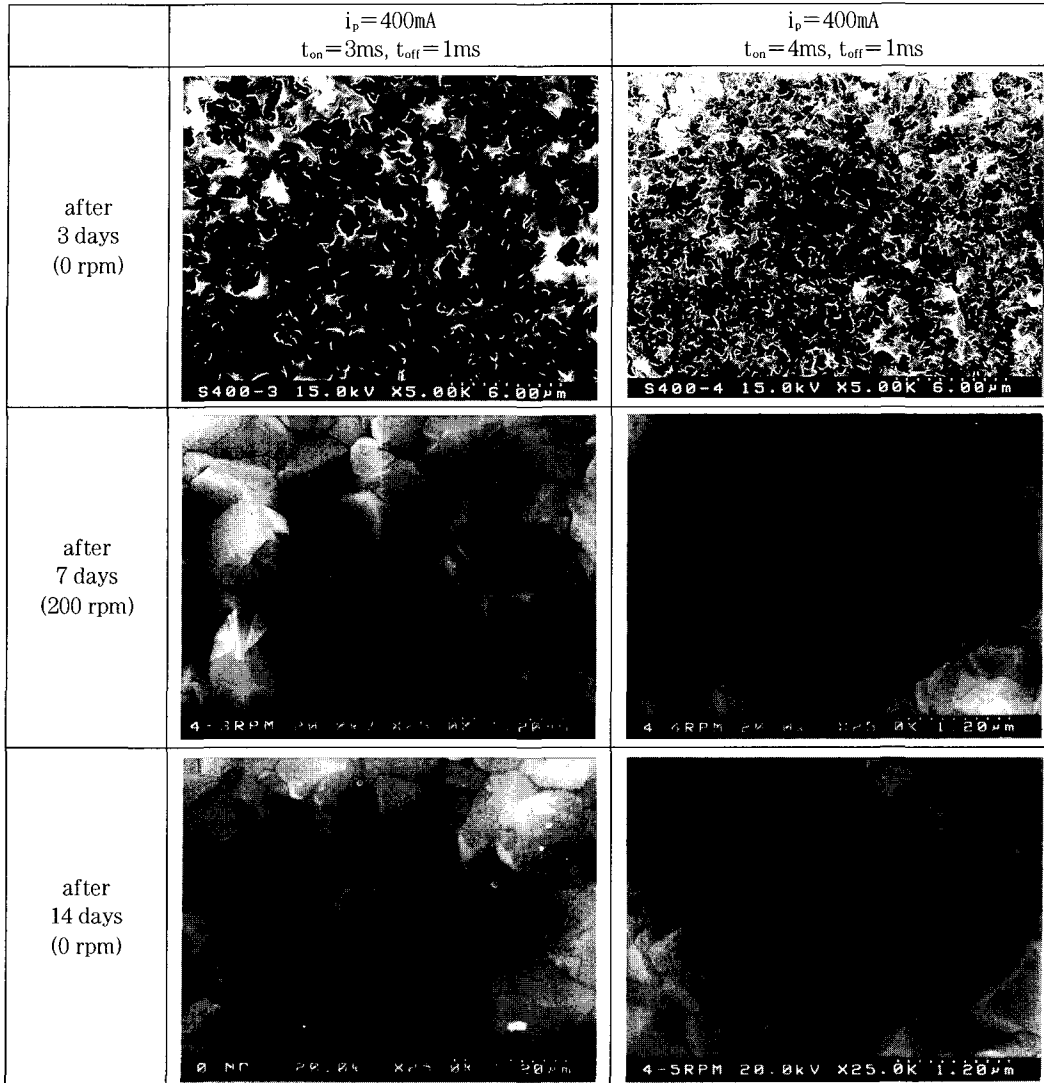


Fig. 3 Surface morphology of pulse-plated Al-coating for various experimental conditions in the Ethylbenzene-Toluene- $\text{AlBr}_3$  melt (plating time = 300s)

것이 관찰되었다. 그러나 어느 정도 전해질의 전도도가 일정해지는 7일이 지난 후 도금 시에는 완전히 성장한 알루미늄 결정이 관찰되었다. 반면에 전해질을 제조하여 48시간이 지난 후에 각각의 duty cycle에서 peak current에 변화를 주면서 펄스도금을 실시한 결과 200mA의 peak current에서는 어떠한 duty cycle (2/3, 3/4)이 적용된다고 하더라도 알루

미늄이 스테인리스강 표면에 균일하게 도금되지 않고 부분적으로 무질서하게 전착되는 것이 관찰되었다. 그러나 peak current가 300mA 이상인 경우에는 주어진 duty cycle에서 비교적 양호한 외관을 가지는 알루미늄 도금층을 얻을 수 있었다. 이러한 사실은 peak current가 도금층의 균일 결정형성에 매우 중요한 영향을 미치는 것으로 볼 수 있으며 이러한

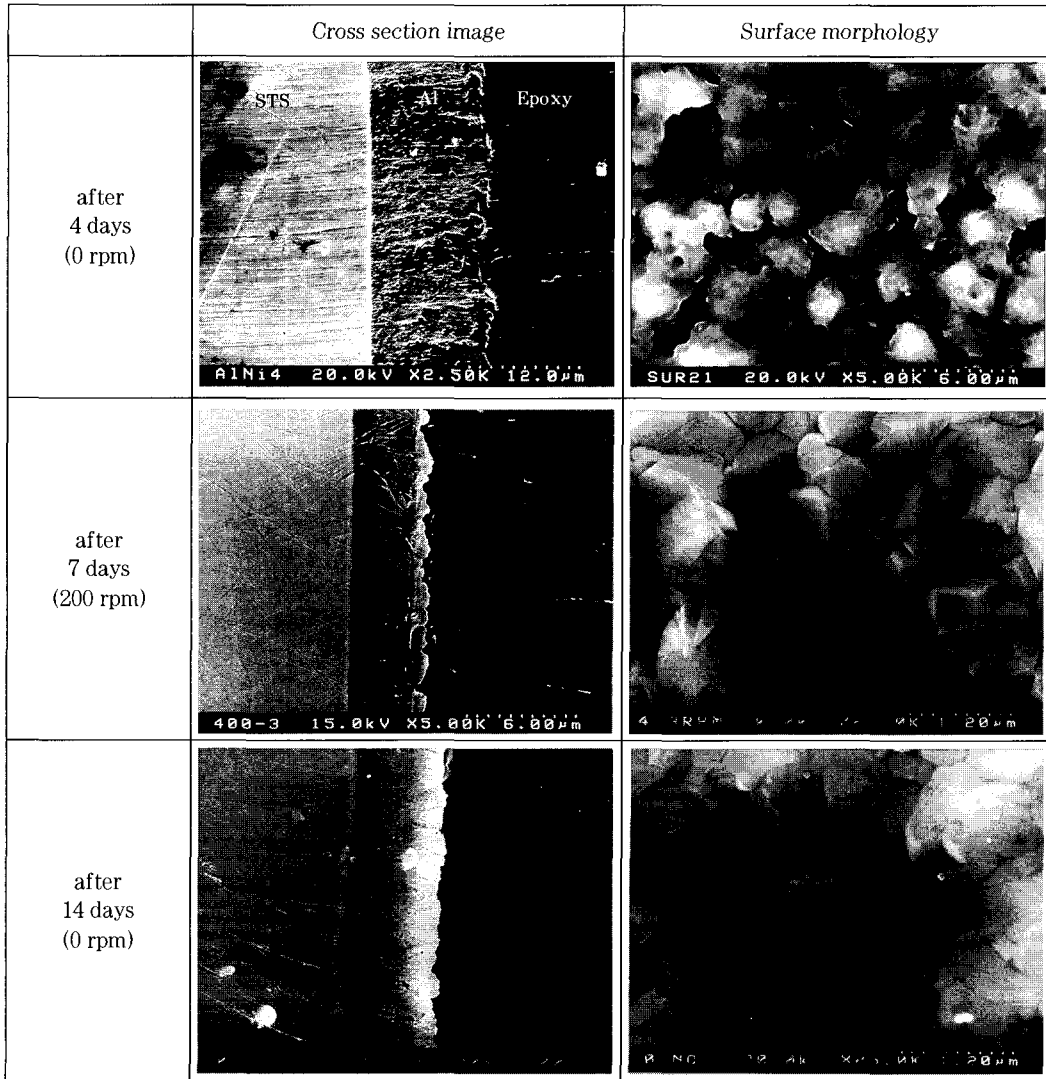


Fig. 4 Cross section image and surface morphology of Al-coating as a function of time passed after mixing electrolytes

현상은 차후에 더 언급이 될 것이다. 결정립의 크기는 펄스전류밀도가 증가함에 따라 미세화되었고 전해질의 전도도가 일정해지기 전에 얻어진 도금층에 비해 pore가 상당히 감소하였다. 또한 도금층의 단면사진으로부터 전해질의 전도도에 의해 표면 조도가 변화하는 것을 알 수 있으며, 이러한 표면 조도는 전해질의 전도도가 낮은 경우에 더욱 심하게 나타났으며 전도도가 증가하면 표면 조도가 상당히 향상되

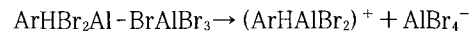
었다.

본 실험에 사용된 전해질의 전도도는 시간과 교반 및 빛에 강한 영향을 받고 있으며<sup>5)</sup>, 특히 표면 조도에 대한 영향은 앞에서 언급하였다. 이러한 시간에 따르는 전도도의 증가는 선행연구자들에 의해 연구가 진행되어 왔는데, 전도도는 전해질 내에 존재하는 두 개의 dimer 중 open dimer의 증가에 비례하며 이러한 open dimer의 second

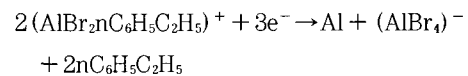
bridge 붕괴로부터 알루미늄 도금을 보장하는 알루미늄 양이온(monomeric  $\pi$  complex)이 형성된다고 주장하였는데,<sup>9)</sup> 즉 전해질의 전도도는 알루미늄 양이온의 증가에 비례한다고 하였다. 따라서 전도도의 증가에 따라 전체적인 양이온의 농도의 증가로 나타나고 이는 확산층 근처의 농도기울기를 작게 하여 균일한 조도를 형성하게 한다. 본 실험에서 제조된 전해질이 검은색의 평형상태로 도달하는 데는 약 3시간 정도가 소요된다. 그러나 전해질 제조 후 48시간 이전에는 어떠한 전해조건에서도 알루미늄 펄스도금이 이루어지지 않았다. 또한 펄스도금이 완료된 시편을 전해질에서 제거하여 세척하는 동안에 시편의 표면에 잔존하는 전해질이 일부 대기중의 수분과 반응하여 도금층이 조금씩 녹아 내리기도 하였고 시편의 edge 부분에 전착된 알루미늄은 시편의 세척과정에서 소실되기도 하였다. 이러한 이유에서 알루미늄 도금시 음극전류효율은 측정하지 않았다.

전도도 증가의 기구연구는 본 연구의 범위에 포함되지 않았으며, 본 연구에서는 단지 공학적 응용을 중심으로 연구를 진행하였는데, 수 마이크론 이상의 코팅두께를 목표로 하여 다양한 공정연구를 수행하였다. 따라서 전도도 증가에 따른 실험에 사용된 ethylbenzene-toluene-AlBr<sub>3</sub> system에 대한 Raman spectroscopy 연구에서 Shumann과 Perkampus는<sup>27, 28)</sup> 희석용액에서 alkylbenzene이 aluminum bromide와 반응할 때 open dimer가 형성되고, 보다 농축용액에서는 closed dimer가 형성된다고 보고되었으며 이러한 두 개의 dimer들은 항상 평형이라고 보고하였다. 또한 Choi와 공동 연구자들은<sup>29, 30)</sup> 이러한 전해질 system에 대한 UV spectrometer 연구를 통해 benzene과 toluene과 같은 unbranched나 lower branched 방향족 용매들은 대부분이 dimeric complex를 생산하고, xylene, mesitylene 및 alkylbenzene 등의 긴 lateral chains를 갖는 용매들은 monomeric complex를 만들어낸다고 주장하였는데, 그들은 연구를 통하여 mono-

meric  $\pi$  complex가 알루미늄 전착을 책임지기 때문에 보다 더 염기성의 용매들만이 알루미늄 도금 전해질을 만들며, 이러한 monomeric  $\pi$  complex가 Shuman과 Perkampus에<sup>27, 28)</sup> 의해 기초화된 open dimer로부터 유래된다고 정의하였다. 즉, open dimer는 그것이 염기성 alkylbenzene 용매와 반응할 때 Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>로부터 second bridge의 붕괴에 의해 (ArHAlBr<sub>3</sub>)<sup>+</sup>의 알루미늄 양이온을 생산할 것이라고 보고되었다.



Capuano와 Davenport는<sup>31)</sup> 선행 연구내용을 바탕으로 음극분극 연구로부터 이러한 전해질의 AlBr<sub>3</sub>가 그것의 monomeric complex 형태로 존재한다면 알루미늄이 도금될 수 있다는 것을 증명했고 다음의 도금 반응이 ethylbenzene 전해질에 대해 제의되었다.



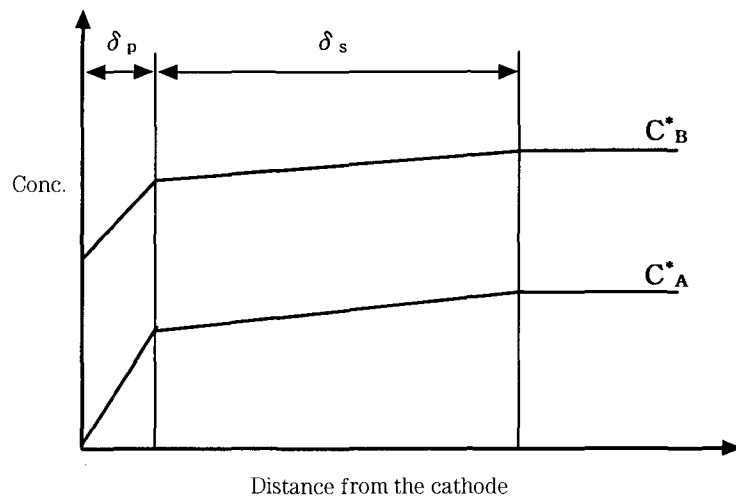
또한, 이러한 전해질의 전도도는 open dimer에 기인하며 Capuano의 실험에<sup>31)</sup> 의해 시간, 교반 및 빛의 함수로 나타났다. 전해질 제조 후 6일이 지나면 전도도가 전해질 제조 직후보다 약 109배 정도 증가하였고 30일이 될 때까지는 거의 4~6배 정도의 차이를 보이다가 30일이 경과하면 일정하게 유지되었다. 그리고 교반을 실시한 경우에도 6일 후 전도도를 측정할 결과 전해질 제조 직후보다 약 10<sup>9</sup> 배 정도 증가하였으나 30일 후에는 일정하게 유지되었다. 또한 빛은 전해질의 전도도를 제공하는 open dimer를 형성하는 촉매적 역할을 하기 때문에 전해질 제조 후 30분 동안은 강한 효과를 나타내면서 전도도를 증가시켰다고 보고되었으나,<sup>9)</sup> 본 연구에서는 실시되지 않았다. 특히 Capuano는<sup>4, 9)</sup> 이러한 melt가 상업적인 알루미늄 도금에 적당한 전해질이라고 보고하였지만 실제적인 산업에의 적용은 거의 이루어지지 않았으며, 본 연구에서 그러한 가능



성을 보여주고 있다.

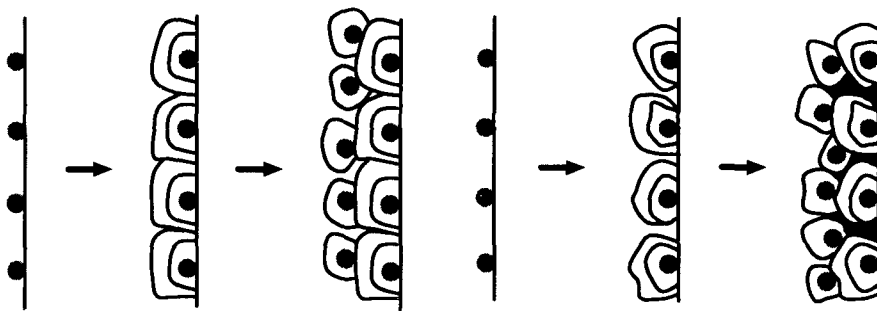
표면 조도와 기공도는 도금층 표면 형상과 관련지어 설명할 수 있다. Fig. 5는 알루미늄 펄스 도금시 전해질의 농도구배와 이로 인한 도금층의 성장과정을 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 전해질의 전도도에 따른 확산층 내에 농도 구배를 보여주고 있다. 펄스

도금 시에는 일반적인 직류도금과 달리 펄스전류의 영향으로 인해 pulsating diffusion layer와 stationary diffusion layer의 두 개의 확산층이 존재하고 pulsating diffusion layer에서 더 큰 농도구배가 발생한다.<sup>23)</sup> 선행연구자에 의해 증명이 되었던 내용대로 사용된 전해질의 전도도는 전해질 내의 알루미늄



$\delta_p$  : thickness of the pulsating diffusion layer  
 $\delta_s$  : thickness of the stationary diffusion layer  
 $C^*_A$  : concentration after 3 days  
 $C^*_B$  : concentration after 7 days

(a)



(b)

(c)

Fig. 5 Schematic drawings for relationships between concentration and growth of crystal

- a) concentration profiles of the two diffusion layer in pulse electrolysis
- b) grain growth at higher concentration
- c) grain growth at lower concentration

양이온에 비례하기 때문에<sup>27, 28) 31)</sup> 전해질 제조 후 7일이 지나 전도도가 어느 정도 일정하게 유지되는 경우에는 전해질 내의 알루미늄 양이온이 충분하다고 가정할 수 있으며, Fig. 5(b)에서와 같이 펄스 도금시 핵생성 후 알루미늄 결정성장이 완전히 이루어지고 다시 펄스전류가 흐르는 동안 이러한 성장과정이 반복된다. 그러나 전해질 제조 후 3일이 지난 경우에는 알루미늄의 농도가 더 낮기 때문에 펄스 도금시 핵생성 후 알루미늄 결정입자가 충분히 성장하지 못하고 다시 핵생성되어 성장하기 때문에 Fig. 5(c)에서와 같이 도금층에는 상당량의 pore가 존재하게 된다. 즉 전해질 내에 알루미늄 양이온의 농도가 높은 경우에는 도금층의 결정들이 계속적으로 성장을 하지만, 농도가 낮은 경우에는 결정들이 비연속적으로 성장을 한다. 따라서 ethylbenzene-toluene-AlBr<sub>3</sub> system을 사용한 알루미늄 도금에서는 전도도가 어느 정도 일정하게 유지된 후에 도금을 실시하여야 우수한 알루미늄 도금층을 얻을 수 있었다.

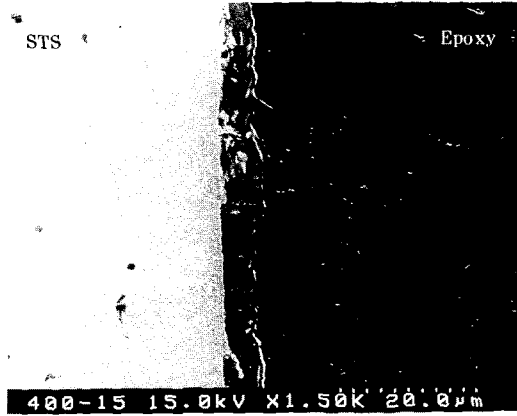
Fig. 6은 실온 펄스도금으로부터 얻어진 알루미늄 도금층의 단면사진들로 duty cycle의 변화만 주면서 도금액 제조후 7일 경과 후에 실험을 실시하였으며, peak current를 400mA로 도금을 하였다. 알루미늄 도금층의 밀착상태는 Ni 코팅으로 인해 상당히 양호하게 나타났다. 펄스도금시 주어진  $t_{on}$ 의 변화에도 알루미늄 도금층의 밀착상태는 양호하게 나타났고, 단지 도금층의 표면 조도에 다소 차이가 발생하였다. 400mA의 peak current에서  $t_{on}$ 이 4ms인 경우에는 표면 조도가 가장 심한 곳이 약 1.67 $\mu$ m 정도이지만  $t_{on}$ 이 3ms인 경우에는 표면 조도가 심한 곳이 약 0.65 $\mu$ m 미만으로 이러한 표면 조도는 다른 알루미늄 코팅법에 의해 얻어진 것에 비해 매우 양호하게 나타났다.

또한, 주어진 duty cycle ( $t_{on}/t_{off}=3ms/1ms$ ) 3/4에서 pulse frequency를 변화시키기 위해  $t_{on}/t_{off}$ 를 1.5ms/0.5ms, 6ms/2ms로 변화시켜가면서 동일한 시

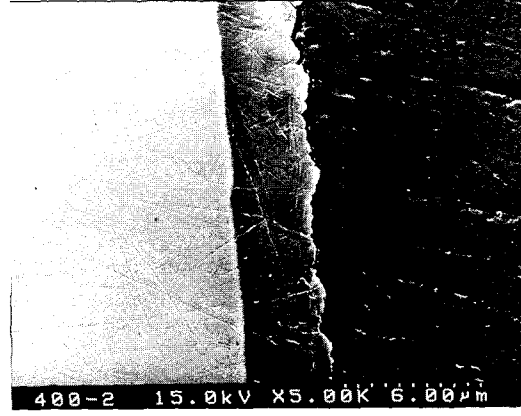
간 동안 펄스도금을 실시한 결과  $t_{on}/t_{off}$ 가 6ms/2ms인 경우에는 알루미늄 도금이 거의 되지 않았다. 그러나 Fig. 6(a)와 같이  $t_{on}/t_{off}$ 가 1.5ms/0.5ms인 경우에는 알루미늄 도금이 이루어지기는 하였으나 전착된 도금층이 매우 불균일하고 도금층 불량이 관찰되었다. 이는 pulse frequency의 변화에 따라 동일한 전류밀도라고 할지라도 음극 표면의 확산층 내에 음극 가까이 존재하고 있는 제1 확산층인 펄스확산층 (pulsating diffusion layer) 농도구배가 변하기 때문인 것으로 사료된다. 즉 동일한 전류밀도에서도 on time의 증가는 펄스 확산층 내에서의 금속이온의 고갈을 쉽게 가져오고 이는 도금층 핵생성에 장애가 될 것이며, 그와 반대로 on time의 감소는 결정성장의 장애를 가져와 도금불량의 원인으로 작용하는 것으로 사료된다. 그러므로 펄스 도금시에는 적절한  $t_{on}/t_{off}$ 의 설정이 매우 중요하다.

Fig. 7은 표면 조도가 가장 우수한 도금층을 얻을 수 있는  $t_{on}/t_{off}$ 가 3ms/1ms인 경우에 peak current의 변화에 따른 도금층의 단면사진으로 peak current가 400mA인 경우에 평균 0.38 $\mu$ m 미만의 표면 조도를 가지는 양호한 도금층을 얻을 수 있었다.

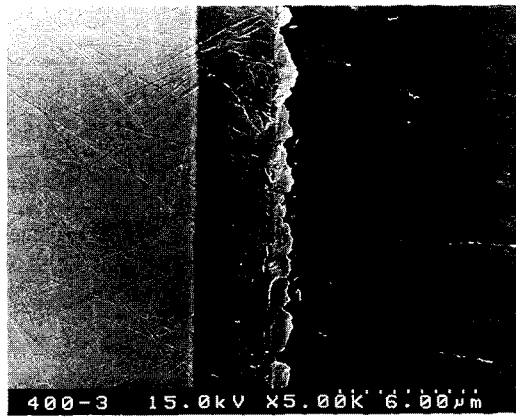
Table 3은 각 전해조건에서 얻어진 도금층의 두께와 표면 조도를 비교한 실험데이터이다. 도금층 분석을 통하여 표면의 조도와 도금층 두께를 다양한 펄스도금의 인자의 변화를 통하여 도표로서 나타내었다. 도금층의 표면조도는 표면조도기도 측정한 것이 아니라, 단면 사진을 보고 표면의 요철의 비교 분석하여 두께의 평균값으로 나타낸 것이다. 대체적으로 동일한 peak current에서  $t_{on}$  시간의 증가는 표면 조도를 작게 만드는 경향이 있으나 너무 길면 다시 증가하게 된다. 가장 적절한 조도는 peak current가 400 mA에서  $t_{on}$  시간이 약 3ms로 나타나 있다. 각 데이터에서 붉은 숫자는 주어진 duty cycle에서 최고 좋은 표면조도를 나타내고 있다. 그리고 300mA의 peak current에서는 주어진 duty cycle로 300초 동안 펄스도금을 실시하면 알루미늄 도금층이 무질서



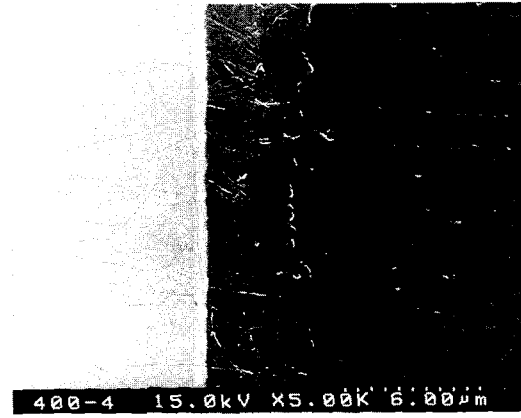
(a)  $t_{on}/t_{off} = 1.5ms/0.5ms$



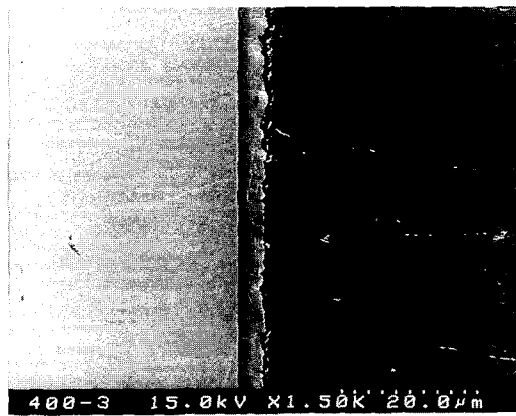
(b)  $t_{on}/t_{off} = 2ms/1ms$



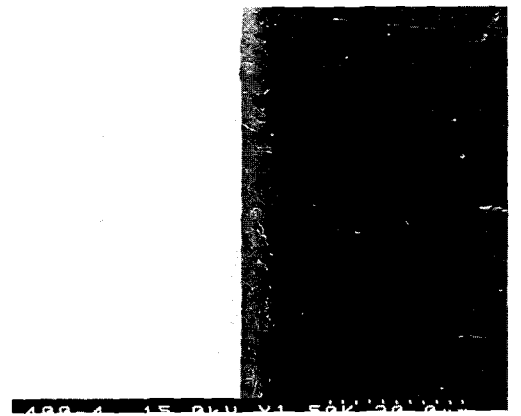
(c)  $t_{on}/t_{off} = 3ms/1ms$



(d)  $t_{on}/t_{off} = 4ms/1ms$



(e)  $t_{on}/t_{off} = 3ms/1ms$



(f)  $t_{on}/t_{off} = 4ms/1ms$

Fig. 6 Cross section image of pulse-plated Al-coating after making electrolyte 7 days passed (pulse plating condition: peak current = 400mA, 200 rpm)

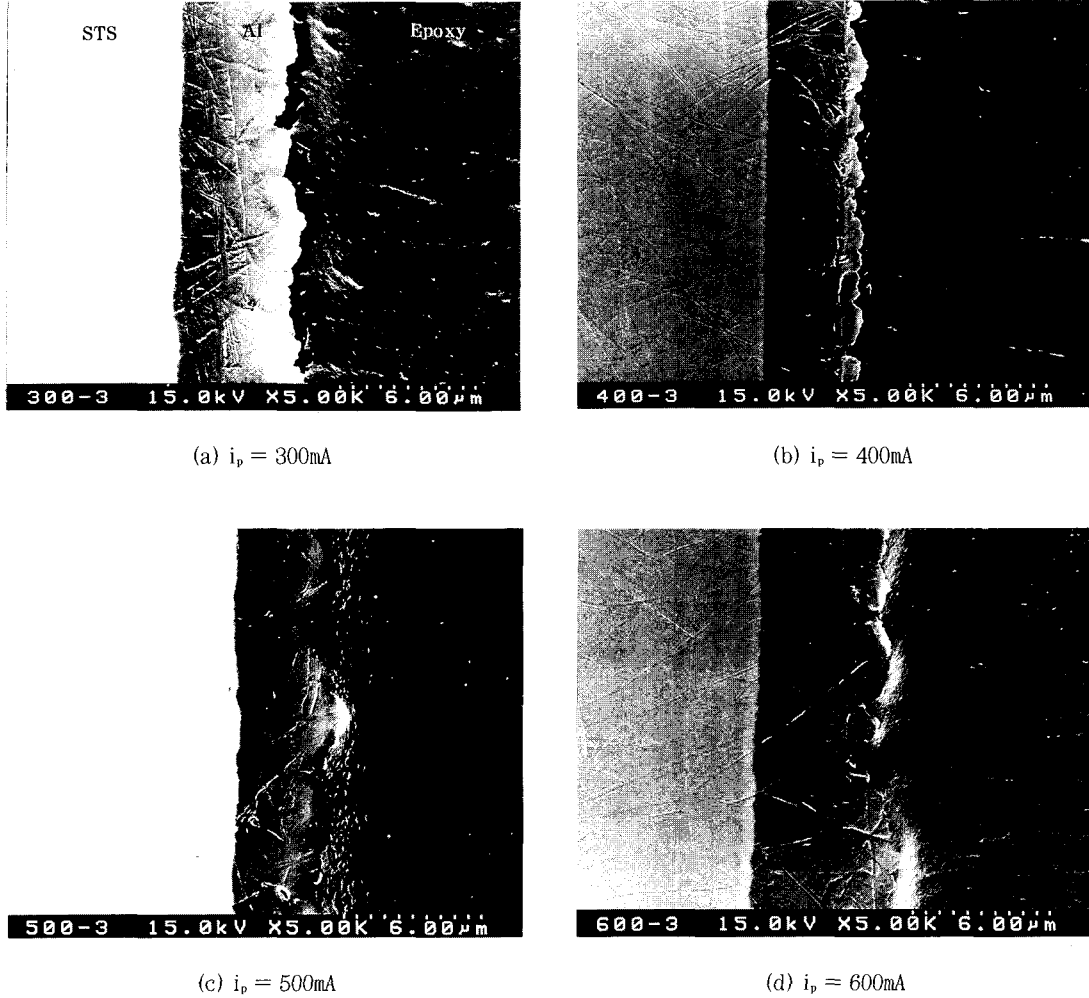


Fig. 7 Cross section image of pulse-plated Al-coating on 316L stainless steel after mixing solution for 7 days.  $t_{on}/t_{off} = 3ms/1ms$ , 200 rpm plating time: a.=450s, b, c, d.=300s

하고 불안정하였으나 450초 이상 펄스도금하면 비교적 양호한 도금층을 얻을 수 있었다. 400mA의 peak current에서는  $t_{on}/t_{off}$ 가 3ms/1ms인 경우가 도금층의 표면 조도나 도금된 두께측면에서 가장 양호하였으며,  $t_{on}/t_{off}$ 를 2ms/1ms로 설정하여 전류밀도를 감소시킨 경우에는 오히려 표면 조도가 훨씬 심하게 나타났다. 일반적으로 전류밀도가 감소하면 확산층 내의 농도구배는 감소한다. 따라서 이러한 조도의

증가로부터 실온 알루미늄 펄스도금의 결정 성장은 농도 과전압 뿐만 아니라 활성화 과전압에도 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

실험데이터에서는 peak current가 증가할수록 실제 도금층의 두께가 이론적인 두께보다 감소된 양을 나타내고 있는데, 이는 펄스 도금시 확산층에 발생하는 농도구배의 차이와 전극의 edge 부분에 전착되는 금속의 양에 차이가 발생하기 때문이다. 특히

Table 3. Comparison with thickness and surface roughness of plating layers

		current density (mA/cm <sup>2</sup> )	theoretical thickness ( $\mu$ m)	plated thickness ( $\mu$ m)	surface roughness ( $\mu$ m)	
					max.	mean
$t_{on}=3ms$ $t_{off}=1ms$	$i_p=400mA$	48.0	4.97	4.23	0.65	0.38
	$i_p=500mA$	60.0	6.21	3.67	1.40	0.95
	$i_p=600mA$	72.0	7.46	5.31	1.27	0.74
$t_{on}=2ms$ $t_{off}=1ms$	$i_p=400mA$	42.7	4.42	3.53	1.18	0.51
	$i_p=500mA$	53.3	5.52	4.02	1.28	0.65
	$i_p=600mA$	64.0	6.63	4.12	0.89	0.42
$i_p=400mA$	$t_{on}=1.5ms$ $t_{off}=0.5ms$	48.0	4.97	4.31	0.80	0.72
	$t_{on}=2ms$ $t_{off}=1ms$	42.7	4.42	3.53	1.18	0.51
	$t_{on}=3ms$ $t_{off}=1ms$	48.0	4.97	4.23	0.65	0.38
	$t_{on}=4ms$ $t_{off}=1ms$	51.2	5.30	4.39	1.67	0.63

높은 peak current에서는 시편의 edge 부분에 더 많은 금속이 전착되므로 이러한 도금층 두께의 감소로부터 전류효율이 낮다고는 말할 수 없다.

Fig. 8은 전해질을 제조하고 7일 후 전도도가 어느 정도 일정하게 유지되는 경우에 전해질을 200 rpm으로 교반하여 얻어진 알루미늄 도금층의 표면 형상이다. 도금층에는 매우 작은 결함층들이 미소하게 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있으며, 동일한 duty cycle에서 펄스전류밀도가 증가함에 따라 결정 입자의 크기는 미세화 되었으며, 표면의 조도가 작아지는 현상으로 나타나고 있다. 이는 선행 연구자의<sup>23)</sup> 실험 결과와 일치하며 전류밀도가 증가하면 음극 과전압이 증가하여 새로운 핵생성이 증가하기 때문인 것으로 판단된다 또한 Fig 8b-8d의 표면형상은 동일한 펄스 전류밀도에서 duty cycle의 변화를 주었는데 뚜렷한 표면형상의 변화가 없었으며 이는 공정상 주어진 전류밀도에서 duty cycle의 변화의 폭을 수용할 수 있음을 나타내고 있다.

AlCl<sub>3</sub>-TMPAC melt를 사용한 전해질 실험에서는 도금하는데 필요한 모든 인자를 투입하고 펄스 도금을 실시한 하였지만, Ni 코팅을 실시한 표면과 그렇지 않은 기지 표면에 존재하는 Al 용융염이 반응한 후 모두 검은색으로 변하여 스테인리스강 316L 위에 전착되어 있는 것이 관찰되기는 하였으나, 이러한 전착물은 전해질에서 시편을 제거하여 glove box 내에서 공기 중으로 꺼내어 시편을 세척하는 과정에서 모두 대기중의 수분과 반응하여 액화되었고 EDS 분석결과 아주 미량의 Al 성분이 표면에 코팅되어 존재하는 것이 관찰되었다. 이는 전착물이 도금시 순수한 알루미늄 상태로 전착된 것이 아니라, 펄스도금의 초기에는 알루미늄이 소량 전착되지만 어느 정도 시간이 경과하면 알루미늄 할로겐 화합물들이 표면에 흡착하게 되고 이러한 흡착물이 포함하고 있는 Cl 성분이 대기중의 수분과 반응하여 표면에서 HCl로 되면서 증발하고 흡착물이 녹아 내린 것으로 사료된다. 따라서 AlCl<sub>3</sub>-TMPAC melt를 사용한 실은 알

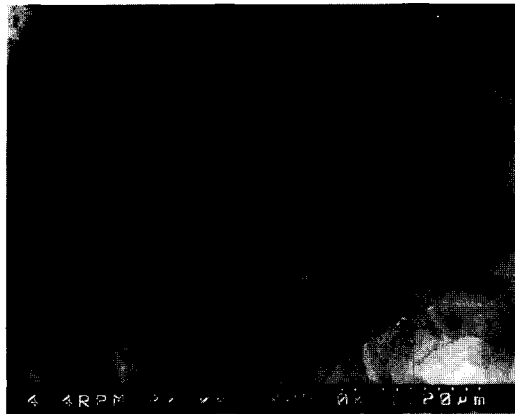
(a)  $i_p=300\text{mA}$ ,  $t_{on}/t_{off}=3\text{ms}/1\text{ms}$ (b)  $i_p=400\text{mA}$ ,  $t_{on}/t_{off}=3\text{ms}/1\text{ms}$ (c)  $i_p=400\text{mA}$ ,  $t_{on}/t_{off}=4\text{ms}/1\text{ms}$ (d)  $i_p=400\text{mA}$ ,  $t_{on}/t_{off}=5\text{ms}/1\text{ms}$ 

Fig. 8 Surface morphology of pulse-plated Al-coated on stainless steel after mixing solution for 7 days (stirring rate : 200 rpm)

루미늄 펄스도금에서는 실용적인 목적의 알루미늄 코팅층 형성이 불가능한 것으로 판명되었다. 한편  $\text{AlCl}_3$ -TMPAC melt를 사용한 알루미늄 도금의 선행 연구내용을 보면 전기화학적 실험을 통해 이러한 전해질의 사용으로 실온에서 알루미늄 전착이 가능하다는 것을 보여주고 있으며 (5), 이러한 melt를 사용하여 Al-Mn 합금도금을 실시하여 도금층의 pitting resistance를 향상시켰다고 보고된 바 있다.<sup>6)</sup>

#### 4. 결 론

고온환경에 적용을 위한 스테인리스강의 알루미늄 도금방법이 용융염에서 개발되었는데, 실온 알루미늄 펄스도금으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1)  $\text{AlCl}_3$ -TMPAC melt를 이용한 실온 알루미늄 도금은 전기 화학적으로는 가능하지만 공업용 알루미늄 도금층의 형성은 불가능하였다.

2) Ethylbenzene-Toluene-AlBr<sub>3</sub> melt를 이용한 실온 알루미늄 펄스 도금은 전해질이 평형상태에 도달한 후(48시간 경과)에 가능하였으며, 전해질 제조 후 7일이 경과하면 50mA/cm<sup>2</sup>의 고전류밀도에 서도 표면 조도가 양호한 알루미늄 도금층을 얻을 수 있었다.

3) 실온 알루미늄 펄스 도금층의 표면은 전해질의 전도도에 의해 변화되었으며, 교반을 할수록, 전해질을 만든 시간이 오래 경과할수록 도금층은 기공이 적고 표면의 조도가 양호하였다.

4) 펄스도금을 이용한 실온 Al-코팅 공정은 Ethylbenzene-Toluene-AlBr<sub>3</sub> melt에서 400mA peak current에서 t<sub>on</sub>/t<sub>off</sub>가 3ms/1ms인 조건에서 도금층의 표면 조도, 도금된 두께측면에서 가장 양호하고 밀착력이 우수한 Al코팅 도금층을 얻을 수 있었다.

### 참고문헌

1. A. J. Appleby, F. R. Foulkes ; "Fuel Cell Handbook" Van Nostrand Reinhold, New York. (1989)
2. Leo J. M. J. Blomen and Michael N. Mugerwa ; "Fuel Cell Systems" Plenum Press, New York and London. (1993)
3. 조남웅, 장세기, 전재호, 신정철, 한국표면공학 회지, 31, (1998) 3
4. Yuguang Zhao and T. J. Noot, Electrochemi Acta., 42, (1997) 3
5. T. P. Moffat, G. R. Stafford, and D. E. Hall, J. Electrochem. Soc., 140, (1993) 2779
6. T. P. Moffat, J. Electrochem. Soc., 141, (1994) L115
7. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, Inorg. Chem., 21, (1982) 1236
8. G. Pelleier and G. A. Capuano, J. Electrochem. Soc., 136, (1989) 1082
9. G. A. Capuano, J. Electrochem. Soc., 138, (1991) 484
10. S. U. Choi and H. C. Brown, J. Ameri. Chem. Soc., 140, (1993) 903
11. G. A. Capuano and W. G. Davenport, J. Electrochem. Soc., 118, (1971) 1688
12. G. A. Capuano and W. G. Davenport, Plating, March, (1973) 251
13. S. Bizabalimana and G. A. Capuano, Can. Metal. Q., 26, (1987) 13
14. G. A. Capuano, Can. Metal. Q., 27, (1988) 155
15. C. L. Hussey, X. Xu, J. Electrochem. Soc., 138, (1991) 1886
16. R. T. Carlin, W. Crawford, and M. Bersch, J. Electrochem. Soc, 139, (1992) 2720
17. L. Legrand, A. Tranchant, and R. Messia, J. Electrochem. Soc., 141, (1994) 378
18. P. W. R., Hussey C. L., Stafford G. R., J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 461
19. X. H. Xu and C. L. Hussey, University of Mississippi, MS 38677, 445
20. T. Takenaka, A. Hoshikawa, M. Kawakami, Toyohashi University of Technology, Toyohshi 441, Japan
21. United States Patent 4,222,827
22. United States Patent 4,849,060
23. Jean-Claude Puipe, Frank Leaman ; "Theory and Practice of Pulse Plating", American Electroplaters and Surface Finishers Society.
24. G. E. McManis, A. N. Fletcher, D. E. Bliss and M. H. Miles, J. Electroanal. Chem., 190, 171 (1985)
25. C. Koltia, Z. Loizos and N. Spyrellies, Surf. Coat. Technol., 45, (1991) 155

- 
26. Kyehyun Cho, to be published
27. K. Schumann and H. H. Perkampus, *J. Electrochem. Soc.*, 33A, (1977) 417
28. K. Schumann and H. H. Perkampus, *Spectrochim. Acta.*, 32A, (1978) 1651
29. S. U. Choi and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, (1966) 903
30. S. U. Choi, W. C. Frith and H. C. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, 113, (1966) 4128
31. G. A. Capuano, W. G. Davenport, *J. Electrochem. Soc.*, (1984) 131
32. 李熙雄, 금속표면처리, 13, (1980) 244
33. 廉熙澤, 李柱性; "鍍金·表面處理" 文運堂 (1994) 171