

염산욕에서 제조된 강판표면의 Zn-Mn 합금에 대한 연구

강수영

인하공업전문대학교 금속재료과 교수

Electrodeposition of Zn-Mn Alloys on Steel from acidic chloride bath

Soo Young Kang

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

요 약 강의 부식을 방지하기 위해서 희생양극의 원리를 이용한 아연도금이 사용된다. 순수아연도금은 몇가지 문제점을 가지고 있어 얇으면서 내식성을 증가시키기 위한 방안의 하나로 Zn-Mn 합금도금이 연구되어지고 있다. Zn-Mn 합금도금은 도금 단가가 높음에도 불구하고 고내식성을 요구하는 자동차 부품 등에 적용이 가능하다.

본 연구에서는 산성 염화용액에서 Zn-Mn 합금도금을 전착하였다. 이때 염화욕에서 합금도금의 조성에 미치는 전해조건의 영향을 조사하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 Zn함량이 감소하고 Mn함량은 증가하였다. 전해액의 온도가 증가함에 따라 Zn함량이 감소하고 Mn함량은 증가하였으며, 음극 분극곡선을 가지고 결과를 설명하였다.

주제어 : Zn-Mn, 합금도금, 아연도금, 내식성, 음극과전압, 전착인자

Abstract In the industry, Zn galvanizing on the steel using the principle of sacrificial anode is used. The steel have some problem, specially corrosion problem. To solve corrosion problem, Zn-Mn alloy plating has been studied as one of the measures to increase the corrosion resistance rather than pure zinc plating. It is possible to be applied to automotive parts requiring high corrosion resistance even though the plating cost is high.

In this study, Zn-Mn alloys were electrodeposited from an acidic chloride bath. The influence of the electrolytic conditions on the composition of the alloy plating in the chloride bath was investigated. As the current density of the cathode increases, Zn content of electrodeposit decrease and Mn content of electrodeposit increase. As the temperature of the electrolyte increases, Zn content of electrodeposit decrease and Mn content of electrodeposit increase. The results are explained by the cathode overvoltage curve of Mn and Zn.

Key Words : Zn-Mn, alloy plating, Zn plating, corrosion property, cathode overvoltage, deposition parameters

1. 서론

아연도금은 취약한 부식 환경에서는 효과적이지 못함에도 불구하고, 산업계에서는 희생양극의 원리를 이용한 강 표면의 아연도금이 많이 사용 되고 있다. 순수아연도금은 여러 가지 문제점을 가지고 있어서, 얇고 보다 내식성이 우수한 Zn-Mn 합금도금에 대한 연구가 활발하다. Zn-Mn 합금도금 도금 단가가 높음에도 불구하고 고

내식성을 요구하는 자동차 부품 등에 적용이 가능하다. 합금 조성, 음극 전류 효율, 물리적 및 전기 화학적 특성에 대한 전착 조성 및 전착 인자의 영향이 연구되어지고 있다. 도금 욕의 조성 및 전착 전위는 Zn-Mn 합금의 망간 함량, 표면형상 및 부식 특성에 영향을 미친다. 도금층의 표면 형상과 망간의 성분비와의 상관관계에 대해서도 연구되어지고 있다[1-19].

본 연구에서는 Zn-Mn 합금은 산성 염화용액에서 전

*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

Revised September 30, 2018

Accepted October 20, 2018

Published October 28, 2018

착하였다. 염화욕에서 합금도금의 조성에 미치는 전해조건의 영향을 조사하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 Zn 함량이 감소하고 Mn 함량은 증가한다. 전해액의 온도가 증가함에 따라 Zn 함량이 감소하고 Mn 함량은 증가한다. 그 결과는 음극 분극곡선에 의해 설명하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 강의 화학 조성을 Table 1에 나타내었다. 입수된 철판을 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℃ 2분 탈지 처리하였다. 산세는 경우를 질산(50g/L)를 사용하여 상온에서 2분 처리하였다. 다양한 전해액 온도, 농도 및 전류조건에서 전기도금을 실시하였다.

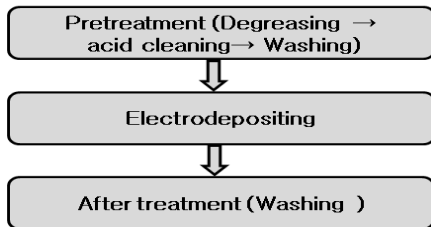


Fig. 1. Process flow chart

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

Table 2. Electrolytic composition

Chemical Composition	Contents
ZnCl ₂	0.1 M
Mn ₃ · 6H ₂ O	1.0 M
KCl, H ₃ BO ₃	2.5 M, 0.4M

Zn-Mn 합금 전착층의 각 성분은 Field Emission-Scanning Electron Microscope (HITACHI사, S-4300)의 EDS를 이용하여 분석하였다. 도금 후 Zn-Mn 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-Mn 합금 도금 과정에서 전류밀도의 영향을 조사하기 위해, Zn-Mn 합금 도금을 수행한 후 합금층의 Mn 함량을 측정하였다. Zn-Mn 합금 도금액 조성을 바탕으로 전착온도의 변화를 30℃, 40℃와 50℃에서 행하였고, 각각 온도의 전해액 Mn₃ · 6H₂O 농도는 1.0M에서 행하였다. 여기에서는 전류밀도의 효과를 보기위해 1A/dm², 3A/dm²와 6A/dm²에서 전기도금을 실시하였다. 먼저 전해액의 온도 30℃조건에서 행하였으며, 전류밀도가 증가하면 Mn의 농도는 증가하였다 (Fig. 2). 30℃와 1A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 4.48wt%이고, 30℃와 3A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 19.79wt%이고, 30℃와 6A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 33.07wt%이다.

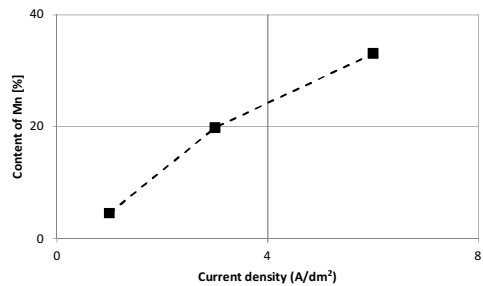


Fig. 2. Contents of Mn for the current density at 30°C

Fig. 3.을 보면, 전기도금은 전해액의 온도 40℃조건에서 행하였으며, 전류밀도가 증가하면 Mn의 농도는 증가하였다. 40℃와 1A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 7.5wt%이고, 40℃와 3A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 18.89wt%이고, 40℃와 6A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 34.18wt%이다.

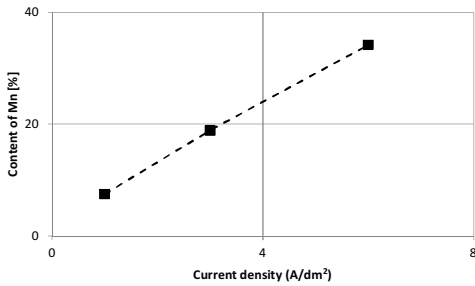


Fig. 3. Contents of Mn for the current density at 4 0°C

Fig. 4.을 보면, 전기도금은 전해액의 온도 50°C조건에서 행하였으며, 전류밀도가 증가하면 Mn의 농도는 증가하였다. 50°C와 1A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 8.2wt%이고, 50°C와 3A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 18.21wt%이고, 50°C와 6A/dm²의 조건에서 시편의 Mn 농도는 35.51wt%이다.

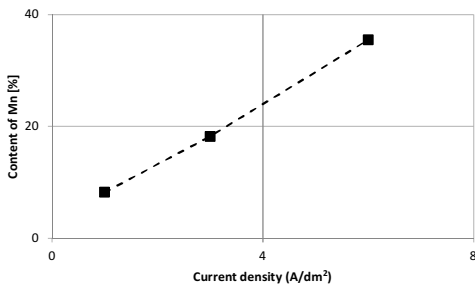


Fig. 4. Contents of Mn for the current density at 5 0°C

3.2 온도의 영향

Zn-Mn 합금 도금 과정에서 전류밀도의 영향을 조사하기 위해, Zn-Mn 합금 도금을 수행한 후 합금층의 Mn 함량을 측정하였다. Zn-Mn 합금 도금액 조성을 바탕으로 전류밀도의 변화를 1A/dm², 3A/dm²와 6A/dm²에서 행하였고, 각각 조건의 전해액 Mn₃·6H₂O 농도는 1.0M에서 행하였다. 여기에서는 온도의 효과를 보기위해 30°C, 40°C와 50°C에서 전기도금을 실시하였다.

Fig. 5.을 보면, 전기도금은 전류밀도 1A/dm²조건에서 행하였으며, 온도가 증가하면 Mn의 농도는 증가하였다. 1A/dm²와 30°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 4.48wt%이고, 1A/dm²와 40°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 7.5wt%이고, 1A/dm²와 50°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 8.2wt%이다.

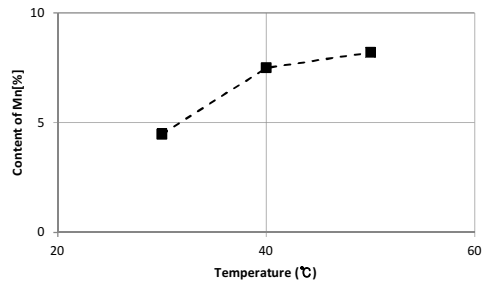


Fig. 5. Contents of Mn for the temperature change with 1A/dm²

Fig. 6.을 보면, 전기도금은 전류밀도 3A/dm²조건에서 행하였으며, 온도가 증가하면 Mn의 농도는 거의 일정하였다. 3/dm²와 30°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 19.79wt%이고, 3A/dm²와 40°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 18.89wt%이고, 3A/dm²와 50°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 18.21wt%이다.

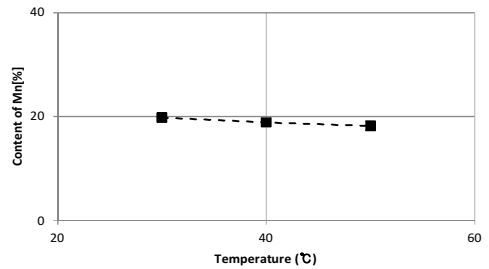


Fig. 6. Contents of Mn for the temperature change with 3A/dm²

Fig. 7.을 보면, 전기도금은 전류밀도 6A/dm²조건에서 행하였으며, 온도가 증가하면 Mn의 농도는 증가하였다. 6A/dm²와 30°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 33.07wt%이고, 6A/dm²와 40°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 34.18wt%이고, 6A/dm²와 50°C의 조건에서 시편의 Mn 농도는 35.51wt%이다.

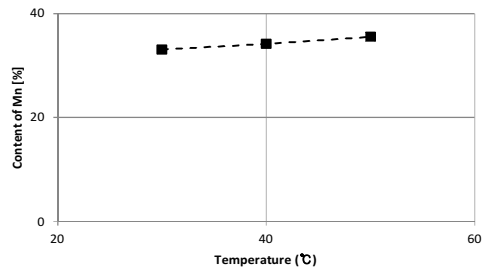


Fig. 7. Contents of Mn for the change of temperature at 6A/dm²

3.5 표면형상

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

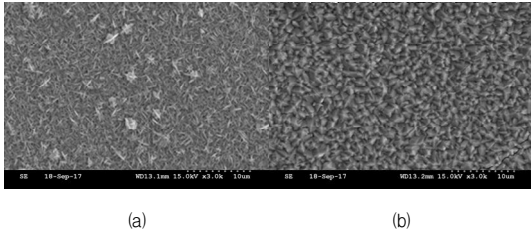


Fig. 8. Surface morphology of Zn-Mn electrodeposit at (a) 1A/dm² and (b) 6A/dm²

3.5 고찰

Fig. 9는 분극이 발생하는 경우의 과전압과 전류밀도 간의 상관관계를 나타내었다. 일반적으로 전류밀도가 증가하면 음극의 과전압도 증가한다. Fig. 9에서 Mn과 Zn 분극곡선의 기울기가 차이가 있는데, 그 차이는 활성화 분극과 농도분극에 기인한다. 즉 Zn의 분극곡선의 기울기가 망간의 기울기보다 크다. 또한 한계전류밀도에 영향을 주는 인자는 용액의 농도, 온도와 확산계수 등이 있다. Mn의 확산 계수보다 큰 Zn의 확산 계수는 크므로 Fig. 9에서와 같이 확산계수가 큰 Zn의 한계전류밀도가 크다.

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

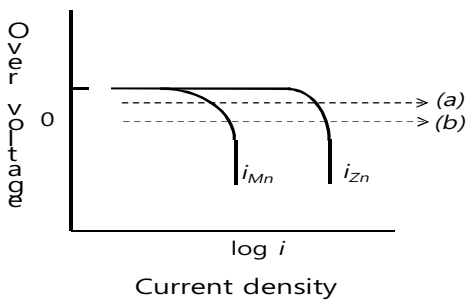


Fig. 9. Conceptual diagram of relationship between current density at (a) low current density and (b) high current density

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

Fig. 10에 활성화분극과 농도분극에 의해 발생하는 과전압과 전류밀도간의 상관관계를 나타내었다. 실선은 상대적인 저온이고 점선은 상대적인 고온에서의 분극곡선이다. 온도가 증가함에 따라 Mn과 Zn의 분극곡선은 오른쪽으로 이동하고, 온도가 올라가면 분극이 감소한다 (a→b). 한계전류밀도는 온도에 비례하는데 로그 스케일의 특성에 기인하여 Mn의 경우가 Zn보다 오른쪽으로 더 많이 이동하게 된다. 결과적으로 온도가 증가하면 Mn의 분극곡선의 기울기가 Zn의 분극곡선의 기울기보다 더 많이 감소하게 된다. 즉 온도가 올라가면 Mn의 분극 즉 저항이 Zn보다 작아진다. 즉 온도가 올라가면 저항이 적어진 Mn의 양이 많아진다. 즉 전해액 온도가 감소함에 따라 음극의 과전압은 증가한다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 음극과전압이 증가함(b→a)에 따라 Zn보다 Mn의 전류밀도가 더 크게 감소한다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 Mn 함량의 감소양이 Zn 함량의 감소양보다 크다.

결론적으로 전해액의 온도가 증가함(a→b)에 따라 음극의 과전압은 감소하고 이에 기인하여 Mn 함량의 증가량이 Zn 함량의 증가양보다 크다. 이것으로부터 Fig. 5,6과 7의 전해액 온도의 증가에 따라 Mn함량의 증가의 설명이 가능하다.

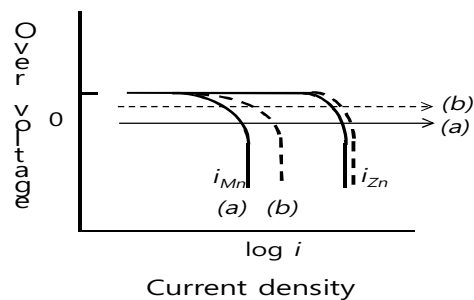


Fig. 10. Conceptual diagram of relationship between current density at (a) low temperature and (b) high temperature

4. 결론

Zn-Mn 합금을 산성 염화용액에서 전착하였고, 염화

욕에서 합금도금의 조성에 미치는 전해조건의 영향을 조사하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 Zn함량이 감소하고 Mn함량은 증가한다. 전해액의 온도가 증가함에 따라 Zn함량이 감소하고 Mn함량은 증가한다. 그 결과는 음극 분극곡선에 의해 설명하였다.

1. 전류밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 증가한다. 음극과전압이 증가함에 따라 Zn보다 Mn의 전류밀도가 더 크게 증가한다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 Mn함량이 증가한다.
2. 전해액의 온도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 감소하고 이에 기인하여 Mn 함량의 증가량이 Zn 함량의 증가량보다 크다. 전해액 온도의 증가에 따라 Mn함량이 증가한다.
3. 분극이 발생하는 경우의 분극곡선상의 과전압과 전류밀도간의 곡선을 보면 Mn과 Zn의 곡선이 차이가 있다. 이곡선의 차이를 이용하여 “전류밀도가 증가함에 따라 음극의 과전압은 증가한다. 즉 음극의 과전압이 증가함에 따라 Mn함량이 증가한다.” 것을 설명하였다.
4. 분극이 발생하는 경우의 분극곡선상의 과전압과 전류밀도간의 곡선을 보면 Mn과 Zn의 곡선이 차이가 있다. 또한 온도의 증감에 따라 분극곡선의 변동도 차이가 있다. 이러한 곡선의 차이들을 이용하여 “전해액 온도의 증가에 따라 Mn함량이 증가한다.” 것을 설명하였다.

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] S. Y. Kang. (2017). Effect of Electrolytic Condition on Composition of Zn-Co Alloy Plating, *J. of the korea convergence society*, 8, 287-292.
- [3] 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.
- [4] S. Y. Kang. (2016). Convergent Study of texture on the Mechanical Properties of Electrodeposits, *J. of the korea convergence society*, 7, 193-198.
- [5] S. Y. Kang. (2016). Convergent Study of Aluminum Anodizing Method on the Thermal Fatigue, *J. of the korea convergence society*, 7, 193-198.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] D.Sylla, J.Creus, C.Savall, O.Roggy, M.Gadouleau, Ph.Refait(2003). Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions, *Thin Solid Films*, 424, 171-178.
- [10] D.Sylla, C.Savall, M.Gadouleau, C.Rebere, J.Creus, Ph.Refait(2005). Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel using an alkaline pyrophosphate-based electrolytic bath, *Surface and Coatings Technology*, 200, 2137-2145.
- [11] C.Savall, C.Rebere, D.Sylla, M.Gadouleau, Ph.Refait, J.Creus(2006). Morphological and structural characterisation of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath, *Materials Science and Engineering*, 430, 165-171.
- [12] Z.I.Ortiz, P.Diaz-Arista, Y.Meas, R.Ortega-Borges, G.Trejo(2009). Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings, *Corrosion Science*, 51, 2703-2715.
- [13] N.Boshkov(2003). Galvanic Zn-Mn alloys-electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability, *Surface and Coatings Technology*, 172, 217-226.
- [14] B.Bozzinia, E.Griskonis, A.Fanigliulo, A.Sulcius(2002). Electrodeposition of Zn-Mn alloys in the presence of thiocarbamide, *Surface and Coatings Technology*, 154, 294-303.
- [15] P.Diaz-Arista, Z.I.Ortiz, H.Ruiz, R.Ortega, Y.Meas, G.Trejo(2009). Electrodeposition and characterization of Zn-Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive, *Surface and Coatings Technology*, 203, 1167-1175.
- [16] J. W. Yoon. etc.(2012). A Study on the Metal surface Design from Mokumegane technique, *Journal of Digital*

Convergence, 10, 431-437.

- [17] 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.
- [18] W. R. Yun. etc.(2017). Nail Art Convergence Design Using Mosaic Technique, *Journal of Convergence for Information Technology*, 7, 431-437.
- [19] 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@inhac.ac.kr