

Ni-Zn 合金電析과 그 皮膜의 腐蝕에 관한 研究

李在夏 · 金泳根 · 梁 鉉
 全北大學校 工科大學 金屬工學科

A Study on the Electrodeposition of Ni-Zn Alloys and Corrosion
 Process of Electroplated Alloys

J. H. Lee · Y. G. Kim · H. Yang

*Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering,
 Chonbuk National University 560-756*

The electrodeposition of Ni-Zn alloys from a solution of nickel and zinc sulphates was studied. The effects of plating variables on the appearance and crystal structure of the electrodeposited Ni-Zn alloys as well as on the cathode current efficiency in the electrodeposition were investigated. The corrosion behavior of electroplating of Ni-Zn alloys was investigated.

It was observed that the Zn content in the electrodeposited alloys and the cathode current efficiency were significantly dependent upon the current density and the ion concentration of the sulphate bath, whereas the Ni content in the deposit and the cathode current efficiency have negligible effect on the bath pH and the concentration of such additives as succinic acid, sodium acetate and boric acid.

In the case of comparing corrosion of electroplated Zn film with Ni-Zn alloys, the corrosion rate of electroplated Ni-Zn alloys was slower than that of Zn film. The corrosion rate of γ -phase was the slowest. In the case of electroplated film, when the corrosion was developed, the corrosion groove was formed. The corrosion product formed on the Ni-Zn alloy deposits immersed in 3% NaCl solution was identified as a $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ compound.

1. 緒 論

水溶液에서의 合金鍍金은 裝飾用鍍金은 물론 磁性合金薄膜, 耐蝕性合金 및 非晶質合金의 製造等 工業的 重要性을 증가시키고 있다.^{1,2)}

특히 電氣鍍金法은 熔融鍍金法과 비교하여 제조 공정중 高温에서 취급되지 않기 때문에 母材의 機

械의 特性이 安定하며 自動車車체와 같은 복잡한 成形에 견딜 수 있는 安정한 鍍金鋼板이 얻어진다. 또한 한쪽면만의 鍍金鋼板을 제조하기 쉽고 鍍金附着量이 적은 것의 제조에 적합한 점등의 特性이 있으며 浴組成 선택에 따라서 각종 合金鍍金이 가능하다.³⁾ 그러나 電氣亜鉛鍍金鋼板은 그 量이 적을때에 熔融亜鉛鍍金鋼板보다도 耐蝕性에서 뒤떨어진다.⁴⁾

따라서 얇은 鍍金層에서도 양호한 耐蝕성을 갖는 鋼板製造의 요구가 높아짐에 따라 鍍金層의 合金化에 의해 改質이 실시되어 여러가지 電氣亜鉛合金鍍金鋼板이 개발되었으며 이중 亜鉛-鉄族金屬 合金鍍金은 異常型共析(Anomalous Codeposition)을 한다고 알려져 있다.⁵⁾ 특히 니켈-亜鉛 合金鍍金皮膜은 外觀이 美麗하고 皮膜의 두께가 얇아도 高耐蝕성을 가지고 있기 때문에 自動車車체의 放蝕用 表面處理鋼板의 皮膜으로 기대가 모아지고 있다.

따라서 本 研究에서는 黃酸酸性溶液을 사용하여 니켈-亜鉛 合金의 電解共析學動을 알아보고 X-ray 廻板 및 走査電子顯微鏡에 의한 結晶構造와 組織의 觀察를 통하여 電板機構 및 腐蝕過程을 理解하고자 한다.

2. 實驗方法

2-1 定電流 電解實驗

實驗에 사용한 基本電解液組成 및 電解條件은 Table 1, 2와 같다.

電解電源은 D. C. Constant Current Power Supply(Metronix Model 592C)를 쓰고 電流計(FLUKE80: 50A)로 보정하였으며 所定의 電氣量을 알기 위하여 Coulometer(HF201)를 사용하였다. 電解槽는

Table 1. Bath composition for Ni-Zn alloys.

Formular	Conc. mol/l	Metal, g/l	Metal-% of Bath
Ni NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.5	29.35	47.31
Zn ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.5	32.69	52.69
Succinic acid(HOOC·(CH ₂) ₂ ·COOH)	0.25 mol/l		

Table 2. Plating condition for Ni-Zn alloys.

Plating condition	
Current Density	10A/dm ²
Temperature	40 °C
pH	4
Amount of Charge	2×10 ³ C/dm ²
Anode	Pt Plate(1×2 cm ²)
Cathode	Cu Plate(1×2 cm ²)
Quiescent Bath	

500ml 容量의 유리製이며 陰極室과 陽極室이 Glass Filter로 격리된 것을 썼다. 陰極의 前處理는 에머리紙 1500番까지 研磨→超音波 洗滌→酸洗→水洗후 脫脂→水洗후 酸洗→水洗후 乾燥하였다. 얻어진 析出物은 王水로 溶解하여 ICP-AES(Labtam Model 701)로 Ni, Zn을 定量하고 電析物의 含有率 및 陰極電流效率를 결정하였다.

2-2 定電位 電解實驗

Ni 또는 Zn을 제외시킨 各 單獨電解液과 合金電解液의 組成을 변화시키면서 여러 電位에서의 析出 狀況을 보기위하여 Potentiostat(HA301)로 陰極과 基準電極(VS. Ag/AgCl電極)사이의 電位를 規制하고 Coulometer로 通電量을 측정하였으며 定電氣量 電解(2×10³ c/dm²)를 하였다. 電解液組成은 여러가지로 變化시키고 기타는 定電流電解實驗에서의 것과 같다.

2-3 腐蝕試驗

定電流電解法으로 여러가지 組成의 電析合金皮膜을 얻어 自然腐蝕環境에 가까운 3% NaCl水溶液에 Immersion Test를 하였다. 時間 경과에 따르는 腐蝕進行을 알아보기 위하여 Immersion time을 20, 300, 800 시간의 3가지 경우로 하였고 腐蝕된 皮膜 中の 腐蝕生成物은 포화된 초산암모늄(CH₃COONH₄) 溶液에 침적시켜 제거하였다.⁶⁾

2-4 表面觀察 및 分析

腐蝕進行에 따른 試料表面의 變化는 SEM(HIT-ACHI X-650)과 여기에 부착된 WDX로 觀察하였으며, 結晶構造는 X-ray廻折裝置(RIGAKU社製)에 의한 廻折peak의 측정으로 하였다. 또한 腐蝕시키고난 후에 皮膜에 남아있는 量을 결정하는 데는 ICP-AES를 사용하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1 電解因子 變化에 따른 電析學動

여러 電解液 濃度에서 電流密度를 0.1A/dm²에서 20A/dm²까지 變化시켰을때 析出物中 亜鉛 含有率의 變化상태를 조사한 것이 Fig. 1이다.

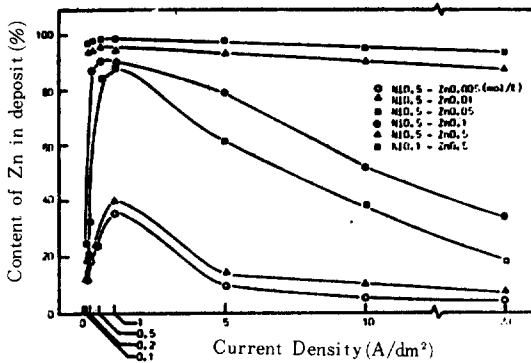


Fig. 1. Relation between Zinc in the deposit and current density.

亜鉛濃度 0.005~0.1mol/l 까지의 電解液濃度에서는 電流密度가 1A/dm²까지 析出物中 亜鉛 含有率이 급격히 상승하지만, 이후부터 20A/dm²에 이르기까지는 감소한다. Ni 0.5-Zn 0.5mol/l와 Ni0.1-Zn0.5mol/l의 濃度에서는 全電流密度 영역에 걸쳐 거의 비슷한 亜鉛 含有率을 나타내지만 20A/dm²에 가까운 電流密度 부근에서 약간 감소하는 경향을 보이는데 이와같이 電流密度가 상승함에 따라 電析物中 亜鉛量이 감소하는 현상은 電析時 陰極에 析出되는 속도가 이온의 擴散속도보다 커서 陰極面 부근의 亜鉛이온량이 Bulk보다 매우 낮아지는 반면 니켈의 析出이 亜鉛과의 比率에서는 증가되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 2는 Fig. 1과 같은 방법으로 電析하였을때 陰極電流效率의 변화상태를 조사한 것이다.

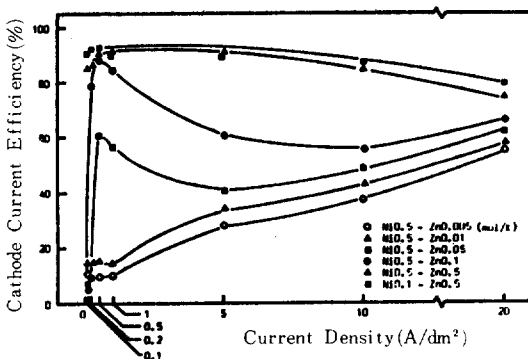


Fig. 2. Relation between cathode current efficiency and current density.

Ni 0.5-Zn 0.005mol/l와 Ni 0.5-Zn 0.01mol/l의 電解液濃度에서 보면 1A/dm²까지의 영역에서는 電流效率이 10%내외로 비슷한 경향을 나타 내지만 電流密度가 커질수록 서서히 증가하여 20A/dm²에서는 50% 이상의 效率을 나타낸다. Ni 0.5-Zn0.05mol/l와 Ni 0.5-Zn0.1 mol/l의 電解液濃度에서 0.5A/dm²까지 電流效率이 급격히 상승하여 높은 效率을 나타내지만 그 이상의 電流密度에서는 서서히 감소하다가 다시 상승하는 경향을 나타낸다. 그리고 Ni 0.5-Zn 0.5mol/l와 Ni 0.1-Zn 0.5mol/l의 電解液濃度에서는 80% 이상으로 거의 비슷한 電流效率을 나타내지만 10A/dm²이상에서는 서서히 감소하는 경향을 나타내어 전체적으로 20A/dm²에서는 거의 같은 값의 效率을 나타낸다.

Fig. 3은 電解液中 Ni이온量的 변화에 따른 電析物中 Ni 含有率을 나타내는 것이며 그림 가운데 点線은 電解液組成과 析出合金組成이 같은 경우를 나타내는 組成基準線^{7,8)} (Composition-Reference Line)이다.

析出物中の 니켈량이 전부 組成基準線의 훨씬 下部에 위치하고 있어 卑인 金屬인 亜鉛이 貴인 金屬 니켈보다 우선석출하는 전형적인 異常型共析형태임을 알수 있다. 그리고 析出物中 니켈含有量은 電解

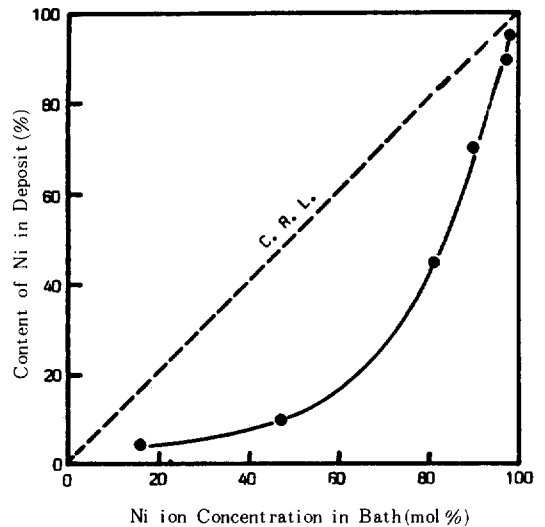


Fig. 3. Relation between the Ni concentration in the bath and the Ni content in the electrodeposited Ni-Zn alloys.

液中 니켈濃度 변화에 대하여 의존성이 적은것을 알 수 있다.

基本電解條件 가운데 pH만을 변화시키면서 析出物中の 니켈含有率과 電流效率의 變化상태를 Fig. 4에 나타냈다.

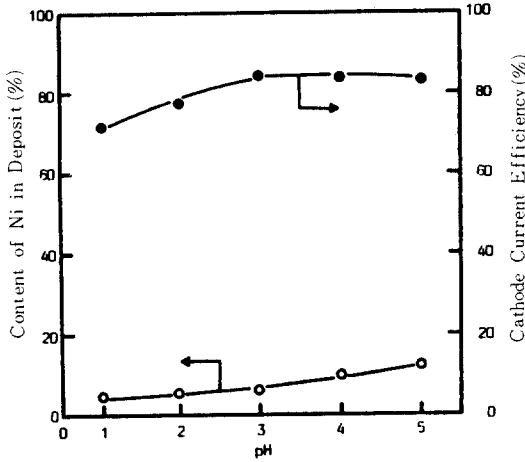


Fig. 4. Effect of pH in bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Ni-Zn alloy deposition.

pH3까지는 pH가 상승할 수록 電流效率이 높아지며 그 이상에서는 거의 비슷한 경향을 나타내고 析出物中の 니켈含有率은 pH가 상승할 수록 약간씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와같이 單純이온은 그 活量이 pH에 의하여 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig.5는 基本電解條件中 緩衝劑로서 Succinic acid, Sodium acetate, Boric acid를 각각 첨가했을때 電解液濃度 변화에 의한 電流效率 및 析出物中 니켈含有率의 變化상태를 조사한것이다.

電解液中 Succinic acid의 濃度를 변화시켰을때 濃度가 커질수록 0.3 mol/l까지는 電流效率이 약간 감소하나 그 이상의 濃度에서는 거의 일정하며 電析物中 니켈含有率은 10%내외로 비슷한 경향을 보이고 있다. 초산나트륨이나 붕산의 첨가시에 濃度 변화에 따라 電流效率 및 析出物中 니켈含有率도 비슷한 경향을 가지며, 전체적으로 3가지 緩衝劑 모두 유사한 경향을 나타낸다.

3-2 分極曲線에 의한 合金電析舉動의 검토

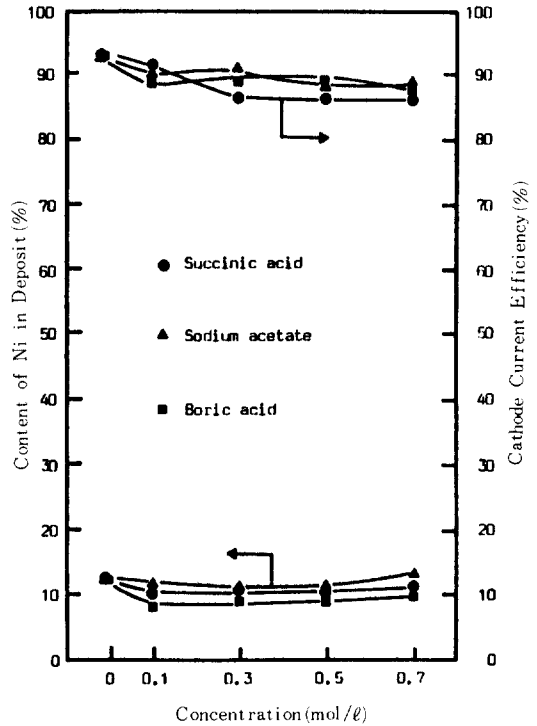


Fig. 5. Effect of succinic acid, sodium acetate and boric acid in bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Ni-Zn alloy deposition.

定電位電解法으로 결정된 여러가지 電解液濃度の 陰極電位와 電流密度사이의 關係를 Fig. 6에 나타냈다.

여기에서는 1.5A/dm² 이하의 비교적 電流密度가 낮은 영역과 그 이상의 영역으로 구분하여 설명할 수 있다. 먼저 1.5A/dm² 이하의 電流密度 영역에서 보면 純黃酸니켈浴으로부터의 析出電位는 純黃酸鉍鉛浴으로부터의 析出電位에 比하여 200~250 mV 貴하게 나타나며 黃酸니켈浴에 鉍鉛이온을 첨가하면 析出電位는 일반적으로 卑한 方向으로 이동한다. 즉 鉍鉛이온이 0.01mol/l정도 첨가된 浴으로부터의 析出電位는 純니켈浴보다도 200mV 정도 卑한 方向으로 이동하였다. 그리고 0.05mol/l정도 첨가된 浴에서 가장 卑한 값을 나타냈으며 여기에서는 10A/dm²에서 析出物中 鉍鉛量이 30.2%로서 非平衡組織인 $\alpha + \gamma$ 相이 가장 析出電位가 卑하다는 보고와 잘 일치된다. 더욱 鉍鉛이온 濃度가 높아지는 浴인 Ni0.5-Zn0.1 mol/l, Ni0.5-Zn0.5 mol/l의

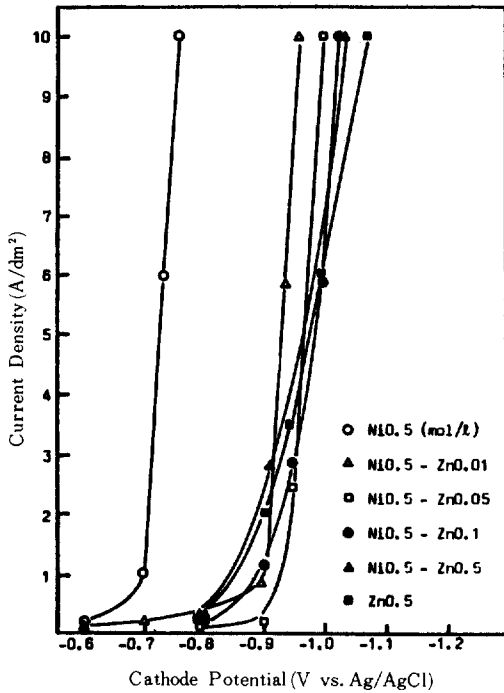


Fig. 6. Polarization curves in Ni-Zn alloy deposition.

電解液에서는 다시 貴한 方向으로 되돌아오는데 이는 亜鉛의 濃度가 커짐에 따라 陰極面에 吸着한 亜鉛水酸化物層의 面積이 더욱 커짐으로서 니켈의 析出이 더욱 억제되어 純亜鉛의 析出電位쪽으로 貴하여 지는 것이라고 생각된다. 따라서 최종적으로는 純亜鉛浴의 析出電位에 그친다. 이때 析出物中の 亜鉛量은 90% 이상을 나타내는데 이는 電解液中에 亜鉛이온濃度가 높아지면 陰極에 析出되는 亜鉛은 擴散律速에 의해서 보다는 相境界反應⁹⁾에 의해서 제어되기 때문이다. 이상과 같은 비교적 낮은 電流密度 영역과는 달리 1.5A/dm² 이상의 영역에서는 電流密度가 커짐에 따라 電解液中的 亜鉛이온 含有量이 많아질 수록 析出電位가 더 卑하여 짐을 알 수 있다.

3-3 電析物의 組成과 結晶構造의 관계

Fig. 7은 電解液濃度를 여러가지로 변화시키면서 定電流電解法으로 얻은 析出皮膜의 X-ray廻折 형태이다.

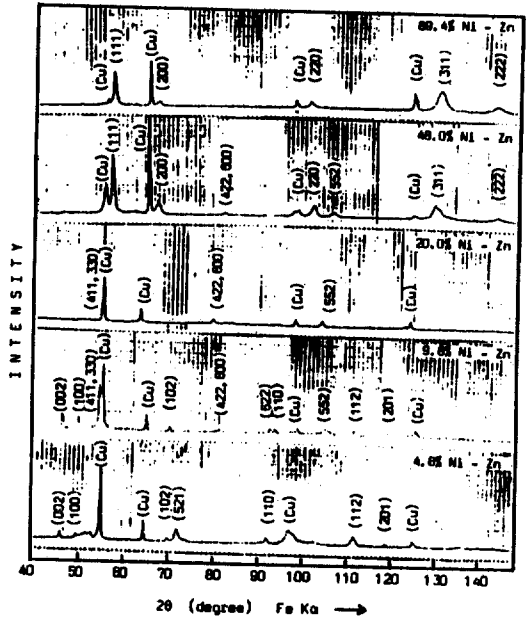


Fig. 7. Typical X-ray diffraction patterns of the deposits.

電析皮膜은 浴中の 니켈이온과 亜鉛이온의 濃度比에 따라서 組成이나 結晶構造가 다른 電析物이 얻어진다. 浴中の 亜鉛이온 濃度가 아주 낮은 Ni0.5-Zn0.01mol/l나 Ni0.5-Zn0.05mol/l인 浴에서는 니켈에 亜鉛이 고용된 面心立方格子를 갖는 α相에 相當하는 電析物이 얻어지고 亜鉛濃度가 그보다도 조금 높은 Ni0.5-Zn0.1mol/l의 浴에서는 α相과 γ相이 混在한 α+γ相의 析出物이 얻어진다. 또 Ni0.5-Zn0.25mol/l인 경우에는 Ni₃Zn₂₁의 金屬間化合物이 고용된 複合立方格子를 갖는 γ相의 析出物이 얻어진다. 그리고 Ni0.5-Zn0.5mol/l의 浴에서는 γ相과 η相이 混在한 相이 나타나며 Ni0.1-Zn0.5mol/l의 浴에서는 거의 η相에 가까운 結晶構造를 갖는다. 이러한 析出物中の Ni含有量 變化에 따르는 結晶構造를 종합해 보면 Table3과 같다.

이상의 合金電解液으로부터 얻어진 電析物의 結晶構造와 니켈-亜鉛의 平衡狀態圖를 비교하여 보면 거의 비슷한 結晶構造를 나타내지만 니켈含有量이 48.0%인 경우 合金狀態圖上的 β₁相은 나타나지 않고 α와 γ相이 混在한 電析物이 얻어지며 니켈

Table 3. Phases of the electroplated Ni-Zn alloy with various nickel content identified by X-ray diffraction.

Ni content (%)	89.4	48.0	20.0	9.8	4.6
Phase	α (111)	α (111)	γ (411, 330)	γ (411, 330)	γ (521)
	(200)	(200)			η (002)
	(220)	(220)	(422, 600)	(422, 600)	(100)
	(311)	(311)	(552)	(622)	(102)
	(222)	(222)		(552)	(110)
		γ (422, 600)		η (002)	(112)
		(552)		(100)	(201)
				(102)	
				(110)	
				(112)	

含有量이 9.8%나 4.8%인 경우에는 $\delta+\eta$ 相이 아닌 $\gamma+\eta$ 相의 電析物이 얻어져 δ 相이 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

3-4 時間 경과에 따른 腐蝕過程

Photo. 1은 亜鉛 및 니켈 單獨溶液으로부터 電析한 析出皮膜과 Ni-Zn 合金電解液의 濃度를 변화시켰을 때 얻어진 電析皮膜을 SEM에 의해 觀察한 組織이다.

亜鉛 單獨溶液으로부터 電析한 析出物의 경우 6角板狀의 析出형태를 하고 있으며 니켈 單獨溶液으로부터 電析한 析出物은 Ni의 過電圧이 크기 때문에 비교적 微細하고 緻密한 結晶을 가지며 光澤도 있다. 한편 析出物中 Ni가 4.6% 함유되었을 경우는 이 板狀의 構造가 깨어짐을 알 수 있으며 니켈의 含有量이 많아질 수록 結晶粒이 微細해져 單獨金屬의 電析 結晶粒子에 비하여 合金電析의 結晶粒이 아주 작다는 일반적인 견해와 잘 일치하고 있다. 이와같이 合金電析時에 結晶粒이 微細化하는 것은 이들 두 金屬이 서로 結晶成長을 柳制하기 때문이다.¹⁰⁾

Photo. 2는 3%NaCl 溶液에 20시간 腐蝕을 진행시

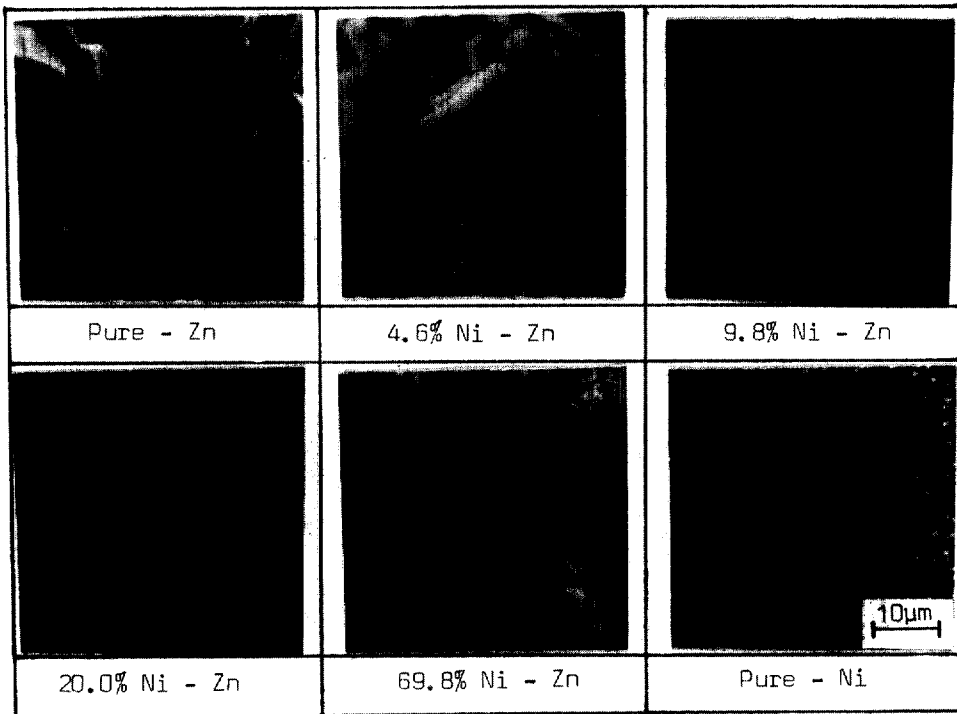


Photo. 1. SEM of the electrodeposited surface of Ni-Zn alloys.

킨 후 腐蝕生成物을 제거시킨 表面의 SEM組織이다.

이 사진으로부터 알 수 있는 바와같이 89.4% Ni의 皮膜에서는 groove(홈)가 형성되지 않았으나 48.0%Ni 이하의 皮膜에서는 groove가 형성된것을 관찰할 수 있다. 그러나 20.0% Ni의 γ 相 皮膜에서는 groove가 극히 소량인 것을 관찰할 수 있으며 9.8% Ni나 4.6% Ni의 皮膜에서는 크게 형성된 것을 볼 수 있다.

Photo. 3은 300시간 腐蝕시킨 후 그 表面의 組織을 관찰하기 위하여 SEM 및 WDX로 分析한 것이다.

전체적으로 니켈에 비하여 非鉛의 腐蝕이 더 잘 진행되며, 9.8%Ni($\gamma+\eta$ 相)의 皮膜에서는 groove가 형성된 곳에서 Ni가 다른 부분보다도 더 많이 腐蝕되었음을 알 수 있다.

Photo. 4는 800시간동안 腐蝕시킨 후 그 表面의 SEM組織이다.

89.4% Ni(α 相)의 경우에는 groove가 형성되지 않았고 69.8% Ni($\alpha+\gamma$ 相), 20.0% Ni(γ 相), 9.8% Ni($\gamma+\eta$ 相)모두 groove가 형성되었으나 그 중에서도 γ 相인 20.0%Ni의 皮膜이 가장 적게 형성된 것을 관찰할 수 있다.

이러한 組織觀察로부터 알 수 있는 것은 $\alpha+\gamma$ 相인 48.0%Ni 이하의 皮膜에서는 모두 groove가 발생하였으며 이 groove는 시간이 지남에 따라 더욱 깊어지는 것을 관찰할 수 있었다.

이상과 같이 時間이 경과함에 따른 腐蝕過程을 종합해 보면 Fig. 8과 같이 나타낼 수 있다. Fig. 8은 腐蝕生成物을 제거시킨 후 ICP-AES에 따라 결정된 잔여 皮膜의 量을 시간 경과에 따라 나타낸 것이다.

α 相인 89.4%Ni와 $\alpha+\gamma$ 相인 48.0%Ni의 皮膜은 시간이 흐름에 따라 거의 같은 경향을 보여주고 있으며 γ 相인 20.0%Ni皮膜이 가장 적은 腐蝕量을 보

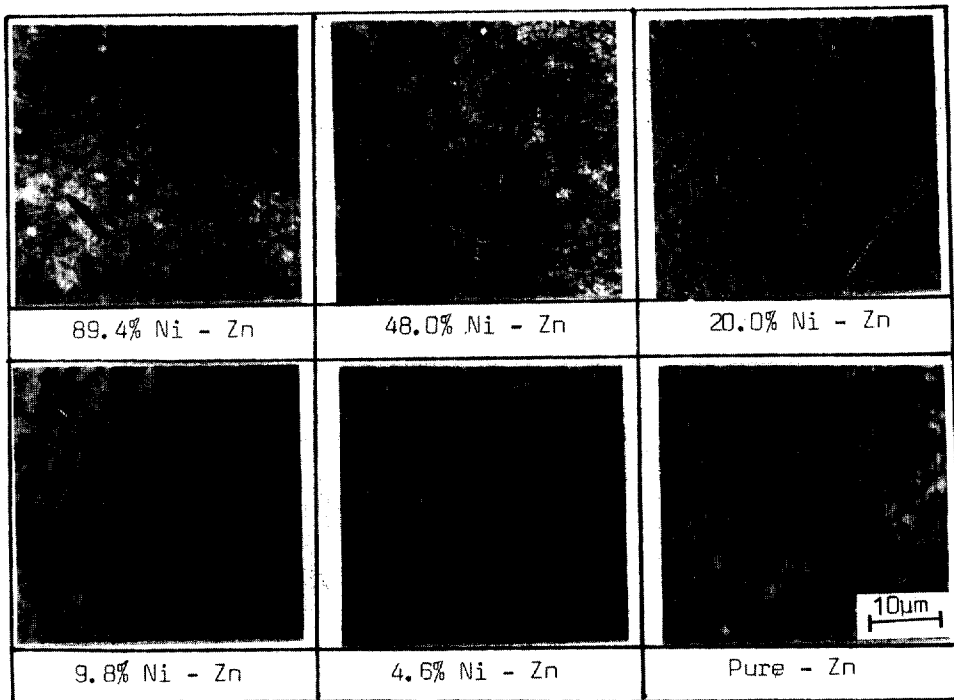


Photo. 2. SEM of the Ni-Zn alloys immersed in 3% NaCl solution for 20 hour.

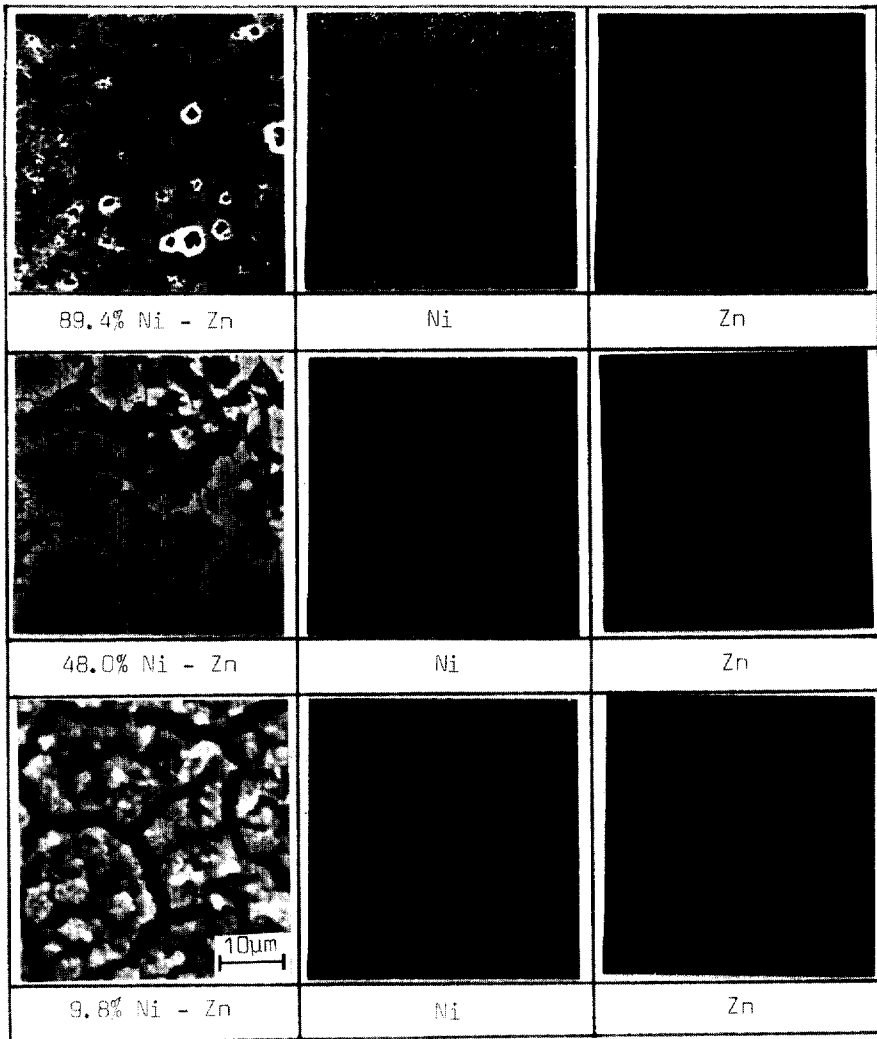


Photo. 3. SEM and X-ray images of the Ni-Zn alloys immersed in 3% NaCl solution for 300 hour.

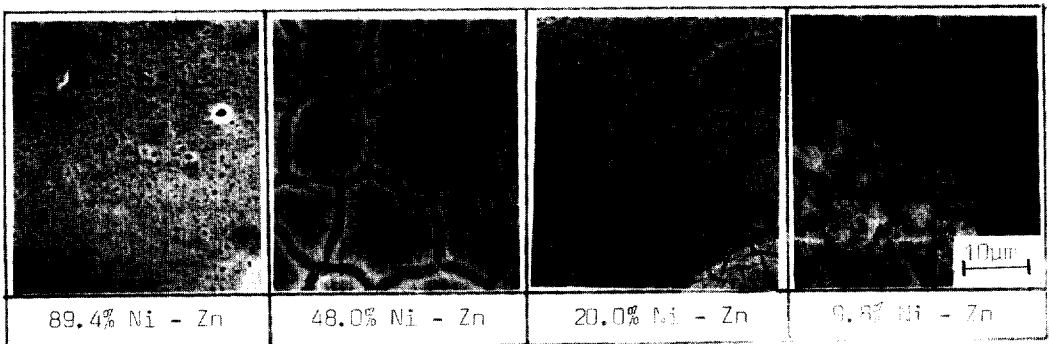


Photo. 4. SEM of the Ni-Zn alloys immersed in 3% NaCl solution for 800 hour.

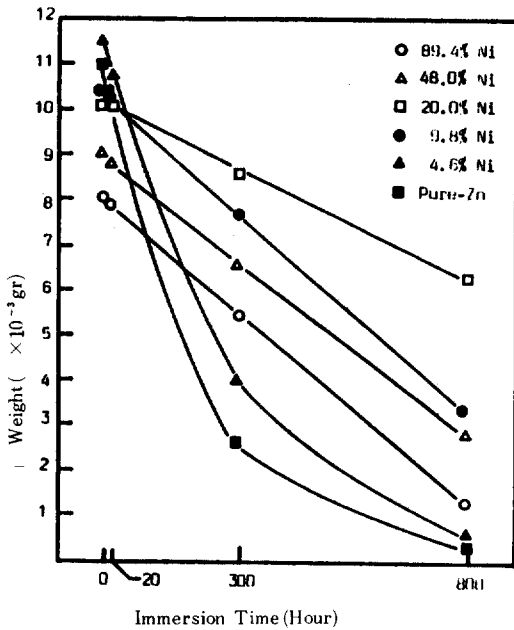


Fig. 8. The weight of the alloys corroded by 3% NaCl solution for 20, 300, 800hour.

여주고 있다. 그리고 4.6%Ni와 순수亜鉛皮膜은 시간이 지남에 따라 급격한 腐蝕을 보여주고 있으며 800시간이 경과한 후에는 거의 잔여량이 없었다.

그리고 腐蝕生成物은 9.8%Ni皮膜을 800시간 腐蝕시켜 X-ray廻折시킨 결과(003)面과 (202)面을 갖는 監基性監化亜鉛($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$)으로 확인되었다. 따라서 腐蝕過程에 있어서는 亜鉛이 우선적으로 溶出하여 腐蝕生成物이 되며 이것이 皮膜表面에 보호층의 형태로 역할을 하여 皮膜의 溶解를 억제하고 있다. 이러한 형태의 γ 相 单相인 合金電析皮膜은 다른 어느 皮膜보다도 가장 腐蝕速度가 느리고 또한 腐蝕이 진행됨에 따라 腐蝕生成物을 함유하는 金屬狀 니켈富化層이 表面에 형성되어 보다 우수한 耐蝕性을 갖는다고 생각된다.¹¹⁾

4. 結 論

黃酸니켈-黃酸亜鉛의 酸性混合浴으로부터 各濃度比 범위에 걸쳐 合金電析舉動을 조사하고 合金電析皮膜의 結晶構造에 따르는 腐蝕過程의 검토를 통하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1)陰極電流效率과 析出物中 亜鉛 含有量은 電流密度와 電解液 이온濃度比에 따라 많은 變化가 관찰되지만 電解液中의 pH濃度와 緩衝劑濃度の 變化에 의한 차이는 거의 없었다.

(2)純亜鉛電析皮膜과 合金電析皮膜을 비교 腐蝕시킨 結果, 結晶粒이 微細할 수록 腐蝕量이 적었으며 그 중에서도 γ 相이 가장 적었다.

(3)合金電析皮膜의 경우 腐蝕이 진행됨에 따라 groove가 형성되었다.

(4)腐蝕生成物은 監基性監化亜鉛($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$)이었다.

參考文獻

1. E. Raub, *Plating and Surface Finishing* 63,29, (1976)
2. T. Akiyama, H. Fukushima and K. Higashi, *ISIJ*, 8(1986)
3. H. Fukushima and K. Higashi, *J. Metal Finishing Society of Japan*, 27,162 (1976)
4. H. Hagi, K. Inokuchi, Y. Hayashi and K. Higashi, *ISIJ*, 14(1987)
5. Y. Miyoshi, J. Oka and S. Maeda, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, 23(1983)
6. H. Konno, Zufang ZHU and M. Nagayama, *J. Metal Finishing Society of Japan*, 37, 5, (1986)
7. D. E. Hall, *Plat. and Surf. Fini.*, 70(1983)
8. A. Tanaka, T. Nakamura, Y. Ueda and F. Noguchi, *J. Japan Institute of Metals*, 44,7 (1980)
9. Von. A. Knödler *Metalloberfläche*, 21(1967)
10. M. Kurachi and K. Fujiwara, *DENKIKAGAKU*, 38, 8 (1970)
11. A. Shibuya, T. Kurimota, K. Korekawa and K. Noji, *ISIJ*, 7(1980)