

## 아연-니켈의 합금도금 기구에 관한 연구

최영식\* · 두석광\*\* · 손헌준\*\* · 강탁\*  
 서울대학교 공과대학 금속공학과\*  
 서울대학교 공과대학 자원공학과\*\*

### Mechanism of Zn-Ni alloy plating

Yong Sik Choi, Seok Gwang Doo, Hun-Joon Sohn and Tak Kang

The anomalous codeposition of Ni-Zn alloy on nickel electrode was studied using linear sweep polarization and a-c impedance technique. During the deposition of Ni-Zn alloy, hydrogen was evolved at the cathode surface to raise the pH sufficiently to form metal hydroxides. The mechanism of Ni-Zn codeposition can be accounted for two successive charge transfer reactions in which adsorbed metal hydroxide acts as an intermediate. These results were confirmed with a-c impedance measurements.

#### 1. 서 론

아연의 평형전위는 철족금속의 평형전위보다 수백 mV 정도 낮으므로 흔히 강(鋼)의 부식을 방지하기 위하여 강의 표면에 아연도금을 하여 왔으나 방식효과를 더 높이기 위해 아연과 다른 금속과의 합금도금을 행한다. 특히 아연-니켈의 합금도금은 니켈의 함량이 약 11-18%일때 순수한 아연도금의 경우보다 약 7배이상의 내식성을 보이므로 최근 자동차의 구조재로서 많이 사용되고 있으며 또한 용접 및 성형성도 뛰어나 전자 부품이나 항공산업 분야에도 널리 이용되고 있다.

그러나 아연-니켈의 합금도금시 아연의 평형전위가 니켈보다 낮음에도 불구하고 도금 용액중의 아연-니켈의 농도 비보다 더 많은 양의 아연이 도금되는 소위 이상합금 석출(anomalous codeposition) 현상과 아울러 전위가 양극쪽으로 수백 mV 정도 이동하여 도금이 진행되는 underpotential

deposition 현상이 일어난다. 이때 underpotential deposition은 음극 표면에 도금된 아연-니켈 합금의 자유에너지의 감소로 인하여 전위가 이동하는 것으로 알려져 있으나<sup>1)</sup> 이상합금 석출현상에 대해서는 여러가지 견해가 있다.

이상합금 석출 현상에 대하여 Brenner<sup>2)</sup>는 고전류 밀도에서 니켈의 석출을 방해하는 어떤 물질이 전극 표면에 생긴다는 가정으로 설명하였으나 어떤 물질이 생성되는 지는 규명하지 못하였다. Dahms<sup>3)</sup>는 수은 전극을 이용하여 니켈-철의 합금도금시 이상합금 석출현상에 대하여 연구하였으며 산소를 포화시킨 용액에서는 이상합금 석출이 일어나지만 산소를 제거한 용액에서는 이상합금 석출이 일어나지 않는다고 보고하였고, 또한 Dahms와 Croll<sup>4)</sup>은 수소 발생 속도가 한계 전류 밀도를 초과할 때 니켈의 석출방해가 시작됨을 밝히고 이상합금 석출현상이 음극 표면에서의 금속 수산화물의 형성 즉 니켈의 석출이 방해받는 것은 철 수산화물의 우선

적인 흡착에 기인한다고 하였다. Higashi<sup>5)</sup>는 아연-코발트계의 이상합금 석출 현상은 도금중 전극 표면의 pH가 수산화물을 생성하기에 충분한 pH로 높아짐을 밝혀 Dahms의 주장을 뒷받침 하였다.

최근 Swathirajan<sup>6, 7)</sup>은 회전 원판 전극을 이용하여 니켈-아연의 이상합금 석출에 대하여 조사하였으며 니켈 전착의 방해는 아연 수산화물의 피막보다는 underpotential deposit된 금속 아연에 기인한다고 주장하였다. 본 연구에서는 아연-니켈 도금시 여러가지 인자들의 변화가 이상합금 석출에 미치는 영향을 살피고 또한 전기 화학적인 측정을 통하여 합금 반응 기구에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법 및 장치

### 2-1 전해액

본 실험에 사용한 전해액은 특급시약(NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, KCl 및 NH<sub>4</sub>Cl)을 증류수에 녹인 염화욕이며 전해액 중의 용존산소를 제거하기 위하여 실험 30분 전부터 질소를 용액중으로 불어 넣었다. 용액의 pH는 HCl과 NaOH로 조절하였으며 온도 조절과 초음파 발생장치는 Branson사의 제품을 사용하였다.

### 2-2 실험장치

전기화학적인 자료의 측정 시 흔히 사용되는 삼방전극계(three-way electrode system)를 택하여 작동전극(working electrode)과 보조전극(counter electrode)으로는 고순도 니켈을 그리고 기준전극으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 작동 전극은 측면 반응을 없애기 위하여 에폭시 수지에 전극을 마운팅하여 노출 면적이 0.5cm<sup>2</sup>인 원형이 되게 하였으며 보조전극은 용해 저항을 최소화 하기 위하여 면적을 40cm<sup>2</sup>로 하였다. 회전 원판계를 사용하는 경우 접촉 저항을 줄이기 위해 수운을 이용하여 전기적인 접촉이 되게 하였다. 전극표면은 800 메시 SiC 연마지로 연마하여 매

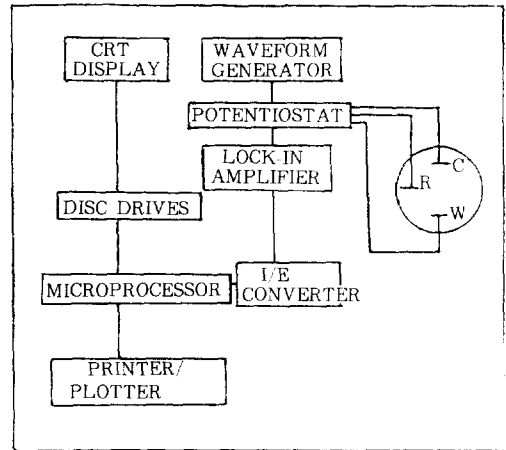


Fig. 1 Schematic diagram for the a-c impedance measurement system

(C : counter electrode—nickel

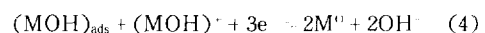
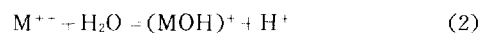
W : working electrode—nickel

R : reference electrode—SCE)

실험마다 항상 일정한 표면 상태를 유지하였다. 본 국선 측정 및 교류 임피던스 측정시에 사용한 장치는 EG & G PARC사 제품의 potentiostat(Model 273) 및 lock in amplifier(Model 5208)이고 이 기기들의 제어는 16bit IBM-PC로 하였으며 개략도가 그림 1에 나타나 있다. 교류 임피던스 측정시 교류신호의 폭은 ±5mV로 하였고 주파수 범위는 10kHz에서 5Hz였다. 또한 전위는 모두 SCE(0.244V vs.SHE)를 기준으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 아연이나 니켈의 전착 반응은 국부적으로 전극 표면에서의 수소의 발생으로 인하여 pH가 높아지며 다음과 같은 경로를 거쳐 전착 하는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup>



여기서 M은 금속을, MOH는 금속의 수산화물을

나타내며 하첨자 "ads"는 음극 표면에 흡착된 것을 의미한다.

3-1 분극곡선

염화 니켈 용액에서 니켈 전극의 전위를 낮추어 주어 환원 전류를 흐르게 할때 용액 중 아연의 농도 변화에 따른 전위와 전류밀도의 관계가 그림 2의 분극 곡선에 나타나 있으며 이때 용액의 교반은 초음파로 하였고 온도는 25 C이다.

아연이 첨가되지 않았을 때(곡선 A)는 전위가 -0.95V로 될 때까지 log i가 직선적으로 증가하는 소위 타펠 구간이 나타나다가 전위가 더 낮아지면 전류가 증가하지 않고 오히려 약간 감소하게 되는 전류의 정체구간이 나타난다. 전위를 더 낮추게 되면 다시 전류가 증가한다. 이러한 환원 분극의 특성은 니켈뿐만 아니라 코발트의 석출 실험에서도 관찰되는데<sup>1)</sup> 전류의 정체구간 전후에서 반응기구가 달라진다는 것은 확인되었으나<sup>2), 3)</sup> 이러한 정체구간이 나타나는 이유에 대해서는 아직 밝혀지지 않았다. 그런데 용액중에 아연이 첨가되면 (곡선 B와 C) 그 정체구간이 더 높은 전위에서 나타나며 아연 농도가 높을수록 더 빨리 나타난다. 또한 아연 이온이 있으면 정체구간이 짧아지고 다시 전류가 많이 흐르게 되는데 이것은 아연이 환원 석출되기 때문이라고 볼 수 있다. 음극의 전위를 -1.1V이하로 낮추

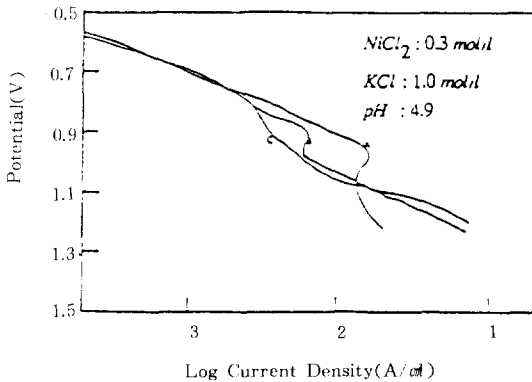


Fig. 2 Cathodic polarization curves for various zinc concentration (A : Zn 0.0mol/l, B : Zn 0.1mol/l, C : Zn 0.3mol/l)

면 아연의 석출 전류가 많이 흘러 아연 이온이 니켈의 환원에 미치는 영향을 분극 곡선 상에서 관찰하기 어렵게 된다. 따라서 이 연구에서는 음극의 전위가 -1.1V보다 높을 때의 현상을 조사하였다.

그림 3은 NiCl<sub>2</sub>와 ZnCl<sub>2</sub>가 0.3mol/l씩 같이 존재하는 용액에 NH<sub>4</sub>Cl이나 KCl을 1mol/l 첨가해서 음분극 시킬 때의 분극 곡선이다. 이미 언급한대로 전위가 -1.1V 이하이면 아연의 석출이 우세하여 별 차이가 없으나 전위가 높을 때는 전류의 차이가 많으며 NH<sub>4</sub>Cl이 있을때, 초음파 교반을 할때, 또 용액의 pH가 낮을때 전류가 많이 흐른다. 이처럼 높은 전위에서는 아연이 환원되지 않고 또 수소의 환원도 많지 않아 흐르는 전류는 대부분이 니켈의 환원 전류이다. 결국 아연 이온이 니켈의 석출을 방해하기는 하지만 pH가 낮아지거나 초음파 교반을 하게 되면 방해 효과가 감소되고 NH<sub>4</sub>Cl은 완충작용을 함으로서 음극표면의 pH가 국부적으로 상승하는 것을 방지하는 것으로 생각된다. 한편 니켈-아연 합금도금을 할때 용액의 온도가 높으면 그림 4에서 보듯이 니켈의 석출 억제 현상이 나타나지 않는다. 이것은 온도가 높아지면 이상합금 현상이 나타나지 않는다는 Brenner의 주장과 일치한다.<sup>4)</sup>

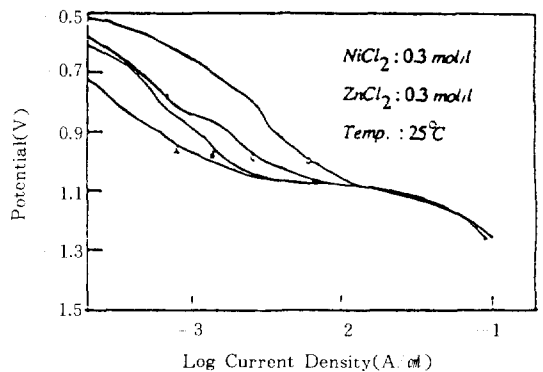


Fig. 3 Cathodic polarization curves for various electrolytes and pH

- (A : KCl 1mol/l, pH 4.9
- B : NH<sub>4</sub>Cl 1mol/l, pH 4.9
- C : KCl 1mol/l, pH 4.9, ultrasonic used
- D : KCl 1mol/l, pH 3.3, ultrasonic used)

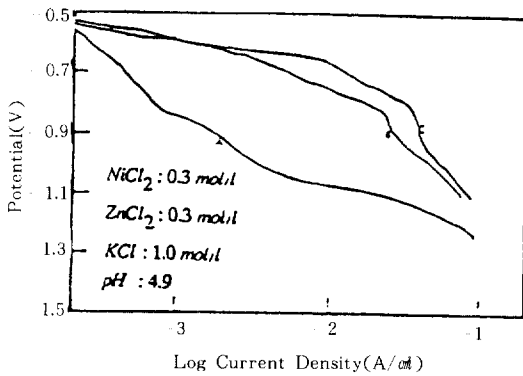


Fig. 4 Cathodic polarization curves for various temperatures

(A : 25°C, B : 61°C, C : 65°C)

이상의 결과를 보면 니켈-아연 합금 도금시에 니켈의 석출이 억제되는 것은 아연이 전극 표면에서 수산화물 형태의 막을 형성하기 때문이라는 설명이 타당성이 있는 것으로 생각된다. 즉 니켈의 석출을 방해하는 물질이 수산화물 막이기 때문에 온도가 높거나 전극계면의 pH가 낮으면 수산화물이 용해되고 또 초음파 교반을 하면 그 막이 깨짐으로써 니켈의 석출이 방해 받지 않는다고 볼 수 있다.

3-2 교류임피던스 측정결과

니켈-아연 합금 도금을 할때 아연의 수산화물 막이 존재 함을 간접적으로 확인하기 위해, 합금 도금 용액에서 교류 임피던스를 측정하여 그 측정 결과와 수산화물의 중간 생성물이 흡착되어 있다고 가정된 등가회로 모델의 교류 임피던스 계산 결과를 비교하여 보았다.

중간 생성물의 흡착이 있는 경우에 대해 Armstrong과 Henderson이 제안한 등가회로<sup>10)</sup>만을 택하면 측정결과와 잘 일치하지 않으나 Levie<sup>11)</sup> 및 Chander<sup>12)</sup>등이 제안한 전극 표면의 거칠기(surface roughness factor) B를 포함 시킨 등가회로를 택한 경우 측정 결과와 매우 잘 일치하였다. 이 등가회로는 그림 5와 같으며 이때의 임피던스는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

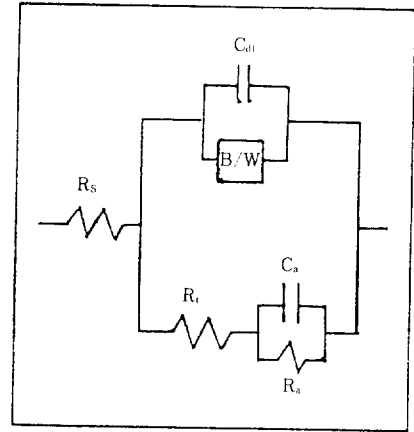


Fig. 5 Equivalent circuit model for a adsorbed intermediate with surface roughness factor

$$Z = R_s + \frac{AC+BD}{C^2+D^2} - j \frac{BC+AD}{C^2+D^2} \quad (5)$$

여기서

$$A = \frac{R_t B \omega^{-1}}{1 + C_{dl}^2 B^2} + \frac{R_a B \omega^{-1} - C_a C_{dl} B^2 R_a^2}{(1 + C_{dl}^2 B^2)(1 - \omega^2 C_a^2 R_a^2)} \quad (6)$$

$$B = \frac{R_t C_{dl} B^2 \omega^{-1}}{1 + C_{dl}^2 B^2} + \frac{B C_a R_t^2 + R_a C_{dl} B^2 \omega^{-1}}{(1 + C_{dl}^2 B^2)(1 + \omega^2 C_a^2 R_a^2)} \quad (7)$$

$$C = R_t + \frac{B \omega^{-1}}{1 + C_{dl}^2 B^2} - \frac{R_a}{1 + \omega^2 C_a^2 R_a^2} \quad (8)$$

$$D = \frac{C_{dl} B^2 \omega^{-1}}{1 + C_{dl}^2 B^2} + \frac{\omega C_a R_a^2}{(1 + \omega^2 C_a^2 R_a^2)} \quad (9)$$

여기서 R\_s는 용액의 저항, j는 허수, R\_t는 전하이동, B는 표면거칠기, ω는 주파수, R\_a는 흡착저항, C\_dl 및 C\_a는 각각 전기 이중층 및 흡착층의 캐패시턴스를 나타낸다.

이회로 중 표면의 거칠기 계수인 B의 물리적 의미는 모호한 점이 있으나 이 계수를 포함시킴으로써 실험 결과로부터 전극 반응에 관한 R\_t, C\_a, R\_a에 대한 정보를 얻을 수 있고, 실험결과와 잘 일치하는 등가회로를 이룰 수가 있었다.

3. 2. 1 과전압의 영향

용액으로부터 아연이 전착되기 시작하는 -1.05V와 -1.06V에서의 임피던스 거동을 용액의 교반 방법에 따라 회전 원판 전극을 사용한 경우와 초음파를 사용한 경우 각각 그림 6과 그림 7에 나타내었

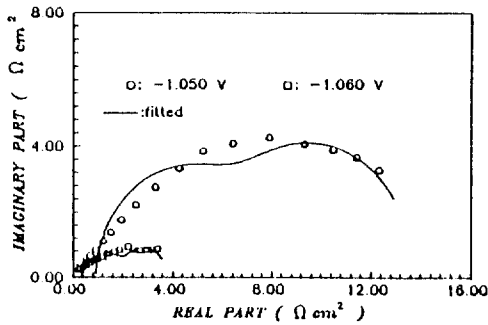


Fig. 6 Complex impedance diagram for a different levels of applied potential(rotating disk)

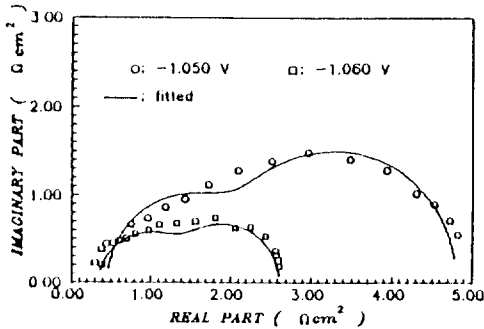


Fig. 7 Complex impedance diagram for a different levels of applied potential(ultrasonic used)

다. 용액의 조성은  $\text{NiCl}_2$ 와  $\text{ZnCl}_2$ 가 각각 0.3M/l, KCl은 1M/l, pH는 4.9이며 온도는 25°C이었다. 그림에서의 실선은 그림 5의 등가회로를 택하여 회귀 분석한 결과로서 실험 자료와 잘 일치하고 있으며 이로부터 얻은 등가회로 중 각 성분들의 값은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Equivalent circuit component values.

	applied potential(V)	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}$ )	B ( $k\Omega$ )	$R_t$ ( $\Omega$ )	$C_s$ ( $\mu\text{F}$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )
U*	-1.05	0.46	102	3212	1.99	943	2.36
R*	-1.05	0.91	132	151	7.01	1373	5.0
U	1.06	0.32	106	69	1.28	1440	1.01
R	-1.06	0.37	238	19	1.85	5609	1.55

\*U는 초음파를 가한 경우이며 R는 회전원판 전극을 사용한 경우임

위표에서 용액 저항( $R_s$ )은 상당히 낮고 회전 원판전극을 사용한 경우나 초음파를 사용한 경우 모두 과전압의 증가에 따라 전하 이동저항( $R_t$ ), 흡착저항( $R_s$ )은 감소하며 흡착 캐패시탄스는 증가하는 양상을 보이고 있다. 특히 회전 원판 전극에서 -1.05V이면  $R_t$  값이 매우 큰 값을 보이는데, 이때는 아연의 환원이 활발히 진행되지 못하는 전위이기 때문이다. 또한 같은 과전압에서 회전원판 전극을 사용한 경우의  $R_t$ 와  $R_s$ 는 모두 초음파를 사용한 경우보다 큰 값을 나타내는데 이는 초음파를 사용한 경우 아연의 수산화물의 흡착층을 파괴하여 니켈이온의 석출이 용이해지는 것으로 추정되며 이는 그림 3의 분극 곡선 자료와 양학희의<sup>13)</sup> 결과와도 잘 맞고 있다.

### 3. 2. 2 pH의 영향

그림 8과 9에는 -1.05V, 25°C에서 pH의 변화에 따른 임피던스 거동을 회전 원판 전극과 초음파 교반 전극에 대하여 각각 나타내었으며 회귀분석 결과와도 잘 일치하고 있다. 일반적으로 pH의 증가에 따라 아연의 수산화물 생성이 많아 흡착층의 두께가 증가할 것이 예상되며 이에 따라 전하 이동 저항 및 흡착 저항이 증가하고, 또한 흡착층의 캐패시탄스 값은 수산화물 두께에 반비례하므로 감소할 것이 예상된다. 회귀분석 결과 각 성분들의 값이 Table 2에 나타나 있으며 앞에서 언급한 것과 같이 pH의 증가에 따라  $R_t$  및  $R_s$ 는 증가하며  $C_s$ 는 감소하고 있다.

Table 2. Equivalent circuit component values.

	pH	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}$ )	B ( $k\Omega$ )	$R_t$ ( $\Omega$ )	$C_s$ ( $\mu\text{F}$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )
R	3.3	0.48	129	41	2.88	3236	5.66
R	4.0	0.63	163	25	3.09	2537	4.9
R	4.9	0.91	132	151	7.01	1373	5.0
U	3.3	0.18	92	46	1.27	2848	1.64
U	3.88	0.27	62	48	1.69	1570	1.68
U	4.0	0.24	72	47	1.69	1288	1.68
U	4.9	0.46	102	3212	1.99	943	2.36

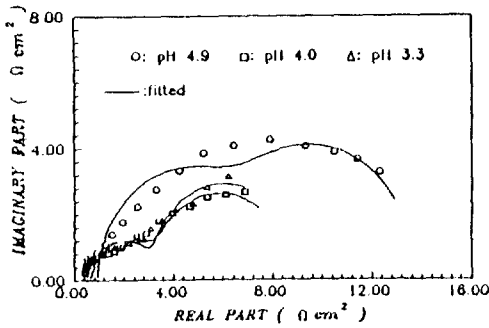


Fig. 8 Complex impedance diagram for a various pH(rotating disk)

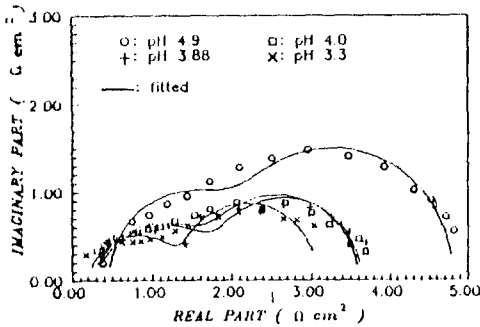


Fig. 9. Complex impedance diagram for a various pH(ultrasonic used)

4. 결 론

니켈 아연 합금 도금시 이상 석출 현상과 전착 기구에 대하여 전기화학적인 측정을 통한 연구를 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전극 반응시 전극 표면에서 수소가 발생하여 전극 표면의 pH가 수산화물을 형성하기에 충분히 높아지면 아연의 수산화물이 우선적으로 생성되어 니켈의 전착은 방해될 받는다.
2. 전극 반응시 초음파를 가한 경우에는 아연 수산화물의 흡착층을 파괴하여 니켈의 전착 속도가 증가하였다.
3. 합금 도금시의 분극 곡선과 교류 임피던스 자료로부터 반응의 중간 단계로 금속의 수산화물 생

성을 뒷받침할 수 있었으며 실험 자료와 본 연구에서 제안한 등가회로가 서로 잘 일치 하였다.

후 기

이 연구는 1989년도 서울대학교 대학 발전기금 삼미연구비의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

참 고 문 헌

1. M. J. Nicol and H. I. Philip, J. Electroanal. Chem., **70**, 233(1976)
2. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys," Vol. I & II, Academic Press(1963)
3. H. Dahms, J. Electroanal. Chem., **8**, 5(1964)
4. H. Dahms and J. Croll, J. Electrochem. Soc., **122**, 771(1965)
5. K. Higashi et al., J. Electrochem Soc., **128**, 2081 (1981)
6. S. Swathirajan, J. Electrochem. Soc., **133**, 671 (1986)
7. S. Swathirajan, J. Electroanal. Chem., **221**, 221 (1987)
8. I. Epelboin and R. Wiart, J. Electrochem. Soc. **118**, 1577(1971)
9. 백민선, 김기호, 강탁, 손현준, 금속표면처리, **22**, 3, 128(1989)
10. R.D. Armstrong and M. Henderson, J. Electroanal. Chem., **32**, 81(1972)
11. R. Levie, Electrochim. Acta., **10**, 113(1965)
12. S. Chander, J. Pang and A. Bricenco, in "Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II," P.E. Richardson and R. Woods Eds., Electrochemical Society, 247(1988)
13. 양학회, 금속표면처리, **20**, 1, 4(1987)
14. J.R. Macdonald, J. Electrochem. Soc., **131**, 77 (1982)