

Zn-Mn 합금전착거동에 미치는 첨가제의 영향

이 재 하, 김 영 근*, 이 이 근

전북대학교 공과대학 금속공학과, *산업과학기술연구소 표면처리연구부

The Effects of Additives on the Electrodeposition Behavior of Zn-Mn Alloys

J. H. Lee Y. G. Kim* L. G. Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Chonbuk National Univ.

*Surface Treatment Department, RIST, 544-090

Industrial application of Zn-Mn alloy electroplated film with inherently superior natures in brightness and corrosion resistance is limited due to its low current efficiency. It is reported, however, that additives such as selenious acid, sodium thiosulfate and thiourea enhance the current efficiency in Zn-Mn alloy electroplating.

The effects of those additives on electrodeposition behavior of Zn-Mn alloy were studied by analysing polarization curves of Zn-Mn, Zn and Mn deposition in sulfate baths containing sodium citrate, and electrodeposited surface were scanned by x-ray diffractometer and SEM.

Electrodeposition of Zn-Mn alloy in sulfate baths containing sodium citrate showed normal behavior of codeposition and low current efficiency. On the other hand, it was seen that partial polarization curves of Zn were smooth and current density of Mn at high cathodic potential increased in sulfate baths containing the additives described above. The additives were found to improve the current efficiency, and the effect of selenious acid and sodium selenite was especially remarkable. XRD and SEM analyses on Zn-Mn alloy electrodeposition showed that these additives played an important role in changing the alloy phase from epsilon to gamma, and decreasing the grain size of deposit.

1. 서 론

Zn, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co계의 단층 또는 다층합금도금은 자동차용강관의 처리법으로써 현재 공업화되는데 이르렀지만, 최근에는 Mn을 합금성분금속으로 하는 Zn-Mn합금도금이 뛰어난 피막 특성 때문에 주목받고 있다.¹⁾

Zn-Mn합금전착은 상당히 비한 금속끼리의 쌍으로 되어있기 때문에 실제 합금전착은 표준수소전극 기준에서 -1.2V이하의 아주 비한 전위에서 이루어진다. 그 결과로 전류효율은 매우 낮고 부반응인 수소발생에 상당한 전류가 소비된다.²⁾

표준전극전위가 Zn이 Mn보다 290mV귀하여 鋼에 대한 양극산화피막의 형성에 있어서는 Zn이

더 잘 알려져 있지만 W. A. Bell¹³⁾은 Mn도 비교적 철에 효과적이라는 것을 확인하였다.

Zn-Mn합금도금피막은 광택성이나 내식성 등에서 매우 뛰어난 성질을 갖고 있지만 전류효율이 낮기 때문에 공업화하는데 어려움이 있다. 그러나 아셀렌산, 티오황산나트륨, 티오요소와 같은 첨가제의 첨가는 전착시 이들이 수소발생을 억제하여 Zn-Mn합금전착의 전류효율을 상승시킨다는 보고가 있다.¹⁴⁾

본 연구에서는 Zn-Mn합금전착의 기초적인 거동을 분극곡선을 측정하여 검토하고, 위에 열거한 첨가제 외에도 셀렌산나트륨 및 염화칼륨과 같은 첨가제를 첨가하여 전류효율 개선효과 및 석출거동을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

전착실험에 사용한 Zn-Mn합금 전해욕은 착화제로써 구연산을 함유한 황산암모늄이다. 욕조정시에는 시판특급의 황산아인, 황산망간 및 구연산나트륨의 소정량을 순수한 물에 용해시켜 실시하였으며 pH는 황산과 암모니아수로 조절하였다.

기본욕 조성 및 전해조건은 Table 1과 같다.

Table. 1 Standard Electrolysis Condition

Bath Composition		Operating Condition	
Zinc Sulfate	0.2mol/l	Amount of Charge	50KC/㎡
Manganese Sulfate	0.3mol/l	Current Density	1KA/㎡
Sodium Citrate	0.6mol/l	Temperature	50°C
Selenious Acid, Sodium Selenite & Potassium Chloride : 2mmol/l		pH	5.6
Sodium Thiosulfate & Thiourea : 1mmol/l		Anode : Pt(2cm), Cathode : Cu(2cm)	
		Quiescent Bath	

전류효율을 개선할 목적으로 사용한 첨가제의 양은 기본욕에 첨가량을 변화시켜 실험한 결과를 근거로 가장 높은 효율을 나타낸 양을 첨가한 것이다. 정전류전해에는 D. C Constant Current Power Supply(Metronix, Model 592C)를 쓰고 전류계로 보정하였으며, 정전위 전해시는 Potentiostat(HOKU

TO DENKO HA 301)로 음극과 기준전극(Ag/AgCl 전극)사이의 전위를 규제하고 통전량은 Coulometer(HOKUTO DENKO HF 201)로 측정하였으며 소정의 통전량이 되었을때 전해를 끝냈다. 얻어진 전착피막은 왕수로 용해하여 ICP-AES (Labtam Model 701)에 의하여 각 금속을 정량하고 전착합금 조성, 전류효율, 부분분극곡선을 결정하였다. 또한 전착피막의 상구조⁴⁾ 해석 및 결정형태 관찰은 X ray Diffractometer와 SEM을 각각 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 전류효율 및 피막조성에 미치는 첨가제의 영향

첨가제의 최적량을 결정하기 위하여 Table 1에 나타난 전해액 조성 및 전해조건하에서 첨가제의 양을 변화시키면서 정전류 실험한 결과, 석출물중의 Mn량은 전해액중의 첨가제 농도에 크게 의존하지 않았으나 전해액중에 아셀렌산과 셀렌산 나트륨을 함유할때는 석출물중의 Mn이 약 70% 가깝게 석출되었다. 한편 합금전착의 전류효율이 가장 크게 나타난 첨가제농도는 아셀렌산, 셀렌산 나트륨, 염화칼륨은 2mmol/l, 티오황산 나트륨과 티오요소는 1mmol/l이었다.

Fig. 1은 욕중의 전금속이온농도를 0.5mol/l로 일정하게 유지하면서 조성비를 변화시킨 욕에서 욕조성에 따른 합금석출의 전류효율과 석출조성에 미치는 첨가제의 효과를 나타낸 것이다. 또한 비교를 위하여 첨가제를 함유하지 않은 욕의 합금 조성 및 전류효율도 함께 나타냈으며, CRL(Composition Reference Line)은 욕조성과 석출물의 조성이 같은 경우를 나타내는 組成參照線^{5~6)}이다.

그림에서 알 수 있듯이 아셀렌산외에는 욕중의 Mn량이 적은 경우에는 오히려 전류효율이 낮았으며 욕중의 Mn량이 60%이상인 고Mn욕에서는 대부분의 첨가제가 전류효율을 상승시킨다. 그러나 염화칼륨은 전류효율 상승효과를 거의 나타내지 않았

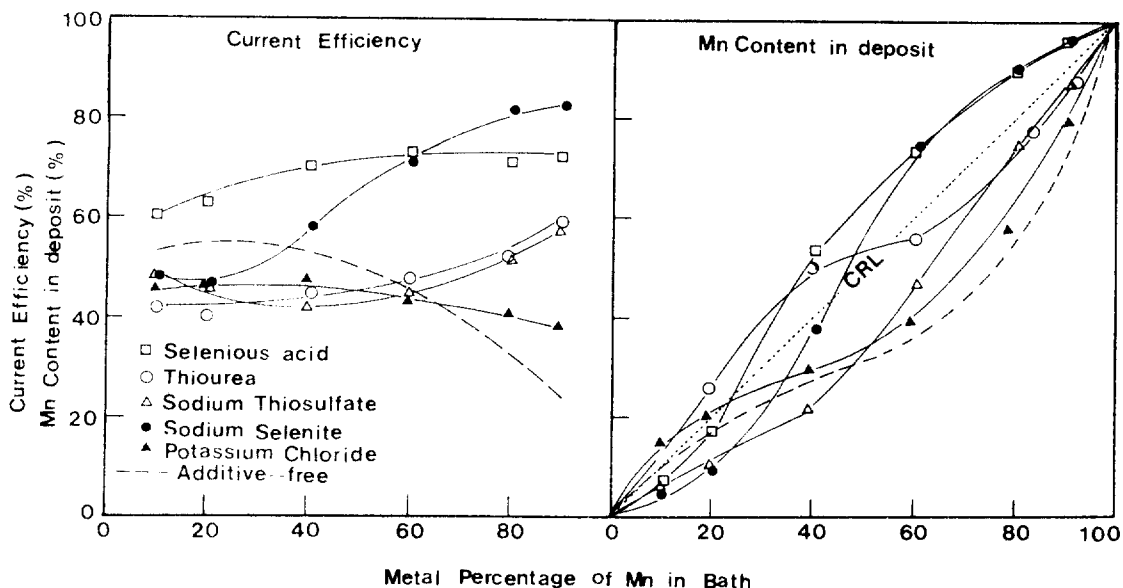


Fig. 1 Effect of additives on the current efficiency for alloy deposition and on the Mn content in deposits with metalpercentage of Mn in bath varied.

으며, 아셀레산은 전범위의 욕조성에서 안정된 전류효율 상승을 보였다. 한편 셀레산나트륨은 욕조의 Mn량이 증가함에 따라서 급격한 전류효율 상승을 나타냈으며, 욕조의 Mn량이 70% 이상일 때는 80% 이상의 높은 전류효율을 나타냈다.

석출물조성에 미치는 첨가제의 영향을 보면, 첨가제를 첨가할 때 석출물중의 Mn량이 증가하였으며, 특히 아셀레산과 셀레산나트륨 등의 첨가제는 Zn의 석출량을 감소시키지 않으면서 Mn의 석출량을 증가시켜 주므로써 전류효율의 상승에 기여하였다.

3. 2 분극곡선 측정에 의한 석출거동

3. 2. 1 분극에 미치는 구연산의 영향

Zn-Mn합금전착기동을 조사하기 위하여 구연산나트륨을 함유한 욕조로부터 전위를 제어하여 부분분극곡선과 부분분극곡선을 구하였다. 실험에 사용한 욕조성 및 전해조조건은 Table 1과 같으며, 구연산나트륨의 양은 욕조의 Zn과 Mn이온이 충분히 차이온 상태로 존재할 수 있도록 0.6mol/l 첨가하였다. Zn

및 Mn이 구연산과 착물(complex)형성 여부를 규명한 연구에는 적지만 Akiyama²⁾ 등은 구연산을 함유한 욕조와 함유하지 않은 욕조에 대하여 Zn, Mn 각각에 대한 부분분극곡선을 측정된 결과 이들에 대한 석출개시전위 및 한계전류가 다르다는 것을 알고 착물형성을 인정하였다.

Fig. 2는 Zn-Mn합금전착시 구연산나트륨을 함유한 욕조에 있어서 전분극곡선과 Zn, Mn 각각의 부분분극곡선을 나타낸 것이다. 전분극곡선의 음극전위가 -1.1V(vs. Ag/AgCl)까지는 거의 분극되지 않고 인가전위를 -1.1V이하로 낮춤에 따라 전착속도가 급격히 증가하지만 전위가 비하여짐에 따라 1.2V부근에서부터 일단 전착속도는 약간 둔화되었다가 다시 -1.4V부근에서부터 완만하게 증가한다. Zn의 부분분극곡선은 -1.15V까지는 환원속도가 증가하다가 -1.2~-1.4V에서는 심하게 분극되어 한계전류라 생각되는 Zn석출속도의 둔화현상이 나타나고 다시 -1.4V이상에서부터 큰 증가를 보였다가 완만하게 감소하였다. 한편, Mn석출의 부분분극곡선은 -1.4V부터 석출이 시작되면서 급

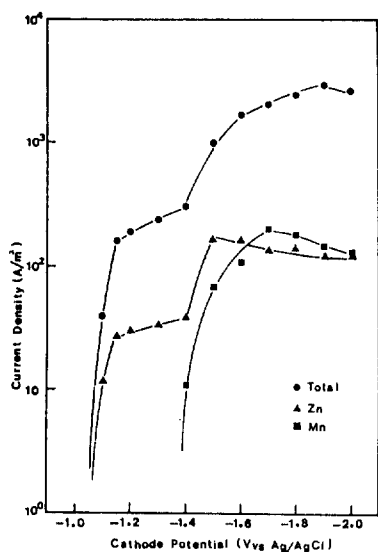


Fig. 2 Polarization curve and partial polarization curves for the electrodeposition of Zn-Mn alloys in Cit.-containing bath.

격히 전착속도가 증가하다가 $-1.7V$ 부근에서 최대값을 나타낸후 다시 감소하였다.

이상의 결과로부터 전분극곡선에서 나타난 $-1.1V$ 까지의 전류 급상승 및 분극현상은 Zn의 석출개시 및 농도분극에 의한 한계전류와 대응하며 $-1.4V$ 에서부터의 증가는 Mn의 석출에 따른 결과임을 알 수 있다. 특히 Zn의 전착속도가 정체후 다시 증가하는 현상은 $-1.4V$ 전위 부근에서 Mn의 석출이 시작되면서 수소발생 속도가 증가하여 생기는 교반효과에 기인한다고 생각된다. 한편 그후 Zn의 부분전류밀도가 감소하고 Mn의 부분전류밀도가 일정하게 증가하다가 감소하는 현상에 대하여는 수소발생에 의한 음극부근의 pH가 변화하기 때문에 Zn, Mn착이온의 안정도가 변화하여 일어난다고 말하는 보고도⁹⁾ 있지만 아직 정확한 원인은 밝혀져 있지 않은 상태이다.

3. 2. 2 석출거동에 미치는 첨가제의 효과

Zn-Mn합금석출거동에 미치는 첨가제의 효과를 살펴보기 위하여 첨가제의 양을 Table 1에 나타낸

바와 같이 아셀렌산, 셀렌산나트륨, 염화칼륨은 $2mmol/l$, 티오요소, 티오황산 나트륨은 $1mmol/l$ 로 하여 정전위실험한 결과의 전분극곡선과 부분분극곡선을 Fig. 3~7에 나타냈다. 여기에서는 Fig. 2에서 얻은 Zn, Mn 각각의 부분분극곡선도 함께 나타냈다. 여러가지 첨가제를 첨가하므로써 Fig. 2에 나타낸 Zn의 한계전류밀도는 물론 분극곡선의 복잡한 변화가 상당히 완화되었으며, Mn의 석출개시전위는 첨가제의 종류에 관계없이 좀더 귀한 영역으로 이동하였음을 알 수 있다. 비한 영역에서 Mn의 부분전류밀도는 염화칼륨을 제외하고 모두 증가하였다. 또한 첨가제가 함유됨에 따라 Zn의 한계전류밀도값이 측정할 전전위영역에서 약간 증가하였다는 것도 알 수 있다. 즉 Fig. 8에서 알 수 있듯이 분극곡선상의 첨가제 효과는 귀한 영역에서는 수소발생이 촉진되어 그때의 교반효과로 Zn의 한계전류밀도를 높여주어 부분분극곡선이 완화되며 비한 영역에서는 반대로 수소발생이 억제되어 Zn과 Mn의 부분전류밀도 상승으로 인한 전류효율 상승을

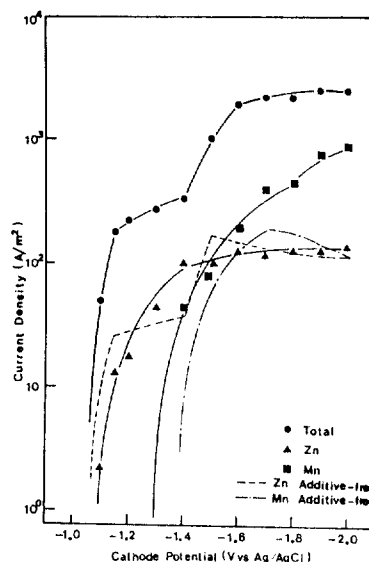


Fig. 3 Polarization curve and partial polarization curves for the electrodeposition of Zn-Mn alloys in Selenious acid-containing baths.

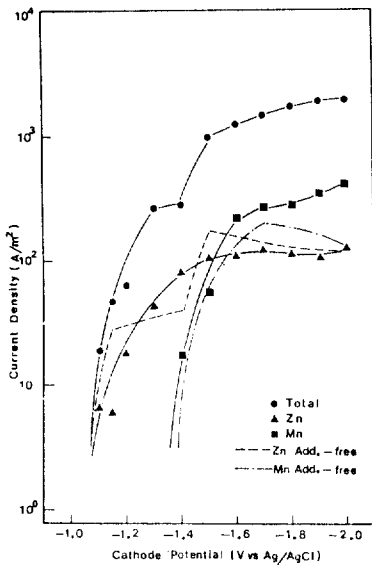


Fig. 4 Polarization curve and partial polarization curves for the electrodeposition of Zn-Mn alloys in Sodium Thiosulfate-containing baths.

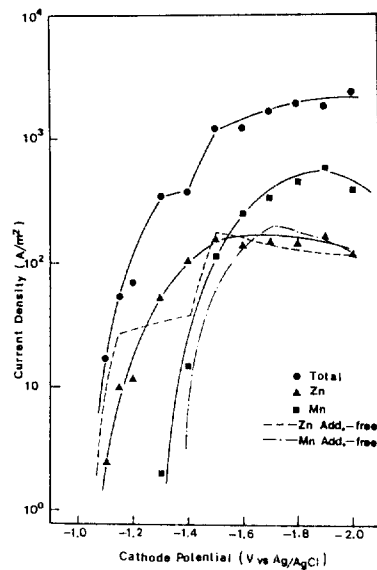


Fig. 6 Polarization curve and partial polarization curves for the electrodeposition of Zn-Mn alloys in Sodium Selenite-containing baths.

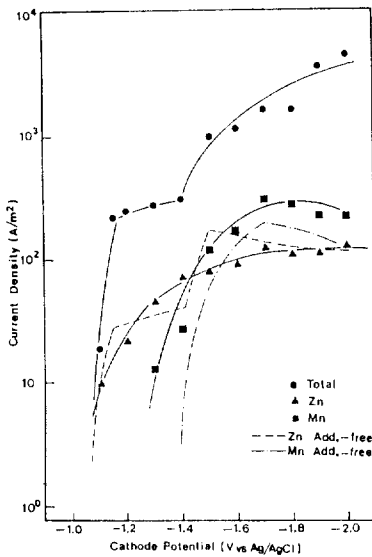


Fig. 5 Polarization curve and partial polarization curves for the electrodeposition of Zn-Mn alloys in Thiourea-containing baths.

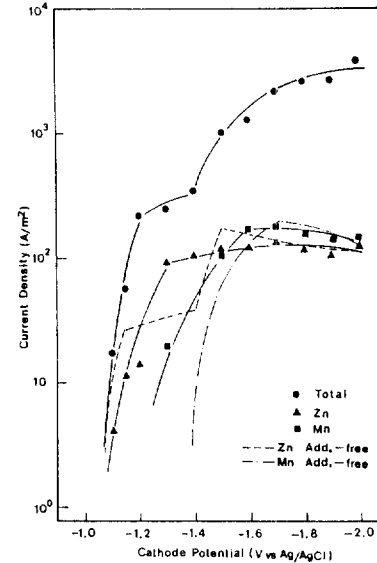


Fig. 7 Polarization curve and partial polarization curves for the electrodeposition of Zn-Mn alloys in Potassium Chloride-containing baths.

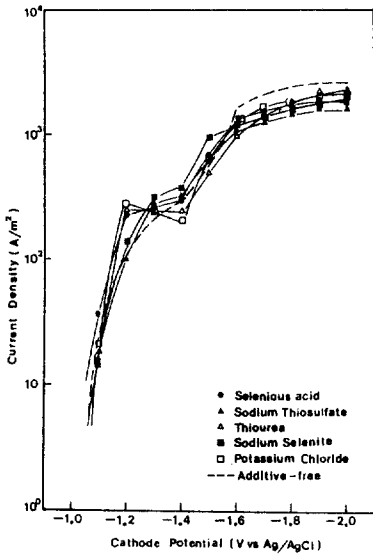


Fig. 8 Effect of additives on the partial polarization curves for the hydrogen evolution.

예측할 수 있다.

본국에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 pH 4.5, 5.6, 6.5에서 정전위 실험한 결과, Zn의 경우 pH4.5에서는 한계전류밀도를 나타내는 전위영역이 -1.4V에서 -1.3V로 약 100mV 귀한 영역으로 이동된후 부분전류밀도의 상승을 나타냈으며, pH 6.5에서는 -1.2V에서 부터 심한 분극현상이 나타나 Zn의 부분전류 밀도가 낮게 나타났다. 또한 Mn의 경우에는 귀한 전위 영역에서 그다지 큰 변화는 없었으나 좀더 비한 영역에서는 pH의 저하에 따라 부분전류밀도가 증가하였다.

3. 3 석출합금의 구조와 표면형태에 미치는 첨가제 영향

3. 3. 1 석출합금의 상구조에 미치는 첨가제 영향

이상의 실험으로부터, 본 연구에서 첨가한 첨가제는 Mn의 석출이 일어나는 전위영역에서 합금석출의 전류효율을 개선하고 Mn의 석출량을 증가시켰음을 알았다. 倉垣¹⁰⁾ 등은 Mn단독욕에 아셀렌산을

첨가하면 전류효율이 상승하고, 또한 그때의 상구조가 ε상에서 γ상으로 변화한다고 하였다. 그래서 전류효율이 상승하는 원인으로 이들 상들 사이에 수소과전압의 차에 의한 것으로 추정하고 있다. 본 실험에서는 Table 1에 나타난 첨가제의 양을 첨가하여 정전류법으로 얻은 옥층의 Mn농도가 20%, 60%일때의 두 경우에 대하여 X ray 회절기로 상구조를 분석하였다.

Zn-Mn합금전착층은 피막중의 Mn함유량이 적은 경우에는 ε상(HCP)이 나타나나 Mn함유량이 증가함에 따라 γ상(Tetragonal)으로 변화한다고 알려져 있다.^{11, 12)} Zn-Mn계의 열평형상태도¹³⁾에 의하면 이들 ε, γ상 모두 고온에서만 존재하는 상이고 γ상은 Zn을 약 40%까지 고용하는 Mn의 고용체이며, ε상은 Mn을 약 10~50% 함유하는 합금상이다. 그러나 전해석출에서는 이들 상을 상온에서 얻을 수 있다.

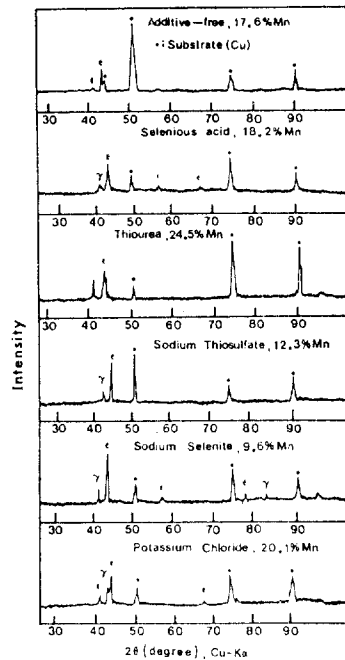


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Zn-Mn alloys electrodeposited from the additives and 20% Mn-containing baths.

Fig. 9는 전해액중의 Mn농도가 20%인 욕에서 첨가제를 함유한 때와 함유하지 않은 때 얻은 Zn-Mn 합금전착피막의 X-ray 회절분석 결과이다. 무첨가제의 경우 ϵ 상만 나타나던것이 첨가제가 함유됨에 따라 ϵ 상이 γ 상으로 변화하였음을 알 수 있다. 또한 전해액중의 Mn농도가 60%인 욕에서는 Mn의 석출량이 증가하면서 γ 상의 석출이 많아진다.

주사전자현미경(SEM)으로 관찰된 전착물의 표면 형태를 Photo. 1 및 2에 나타냈다. Photo. 1은 첨가제를 함유하지 않은 욕으로 부터 전해액중의 Mn량을 변화시켜 얻은 전착피막의 SEM 사진이다. 합금전착은 서로 다른 두 금속이 동일 음극상에 석출하면서 서로 결정성장을 억제하기 때문에 단독 금속의 결정립보다 일반적으로 미세하다. Photo. 1에서 보는 바와같이 순수 Mn이나 Zn보다 Zn-Mn합금

3. 3. 2 표면형태에 미치는 첨가제의 영향

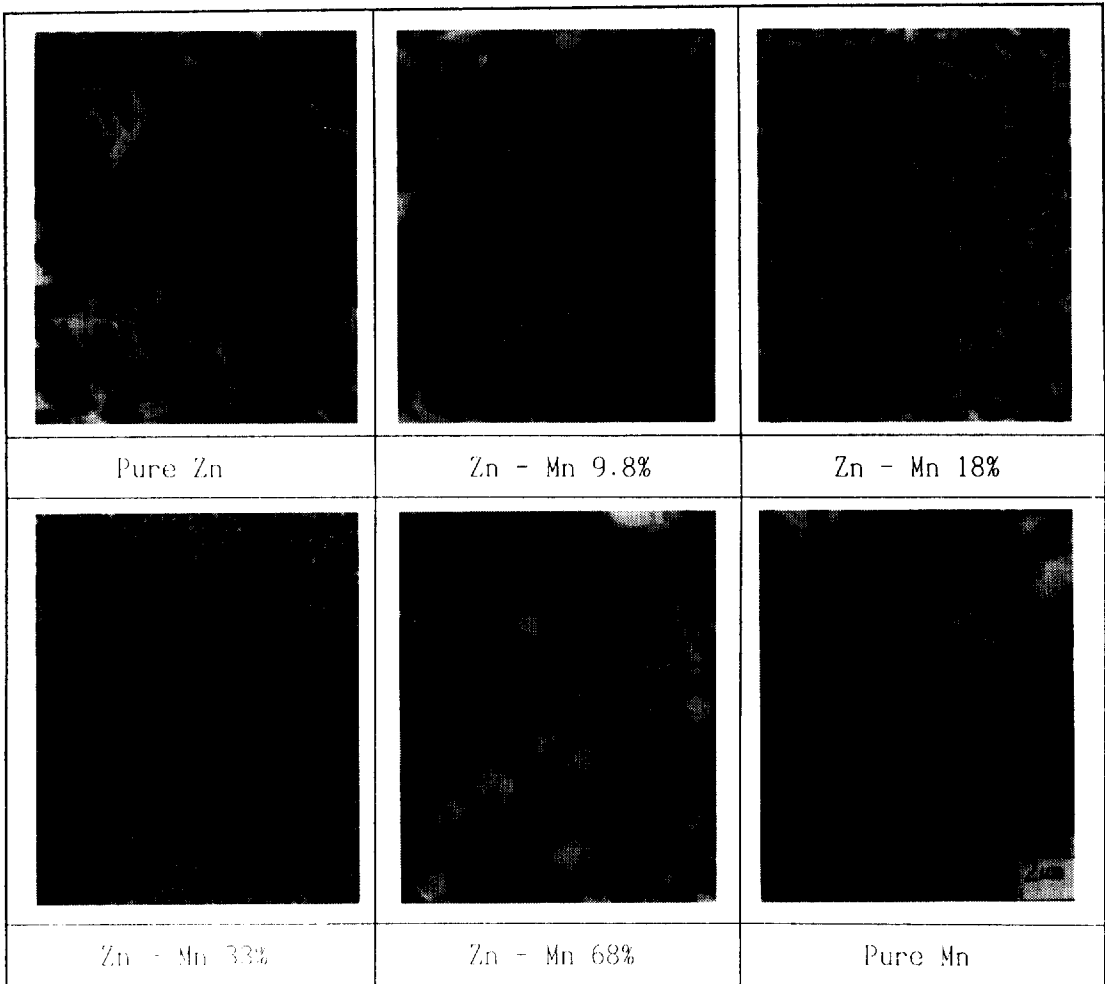


Photo. 1 SEM of Zn-Mn alloys electrodeposited from the additives free and various Mn% containing baths.

전착표면의 결정립이 미세하며 그중 Zn-Mn 33%가 가장 미세하다.

Photo. 2는 육중의 Mn농도가 60%일 경우 Table.1에 나타낸 조건으로 첨가제가 첨가되었을때의 SEM 사진으로서 상구조가 ϵ 상에서 γ 상으로 변화하지만 첨가제 종류에 따라 결정립 크기나 형태에 커다란 변화는 찾아 볼 수 없다.

4. 결 론

구연산나트륨과 여러가지 첨가제를 함유한 황산염욕으로 부터 Zn-Mn합금전착에 대한 분극곡선을 측정하고 전착피막의 상구조 해석 및 조직관찰을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전류효율에 미치는 첨가제의 영향은 상당히 크며, 전해액중의 Mn 함유량이 증가할 수록 전류효율

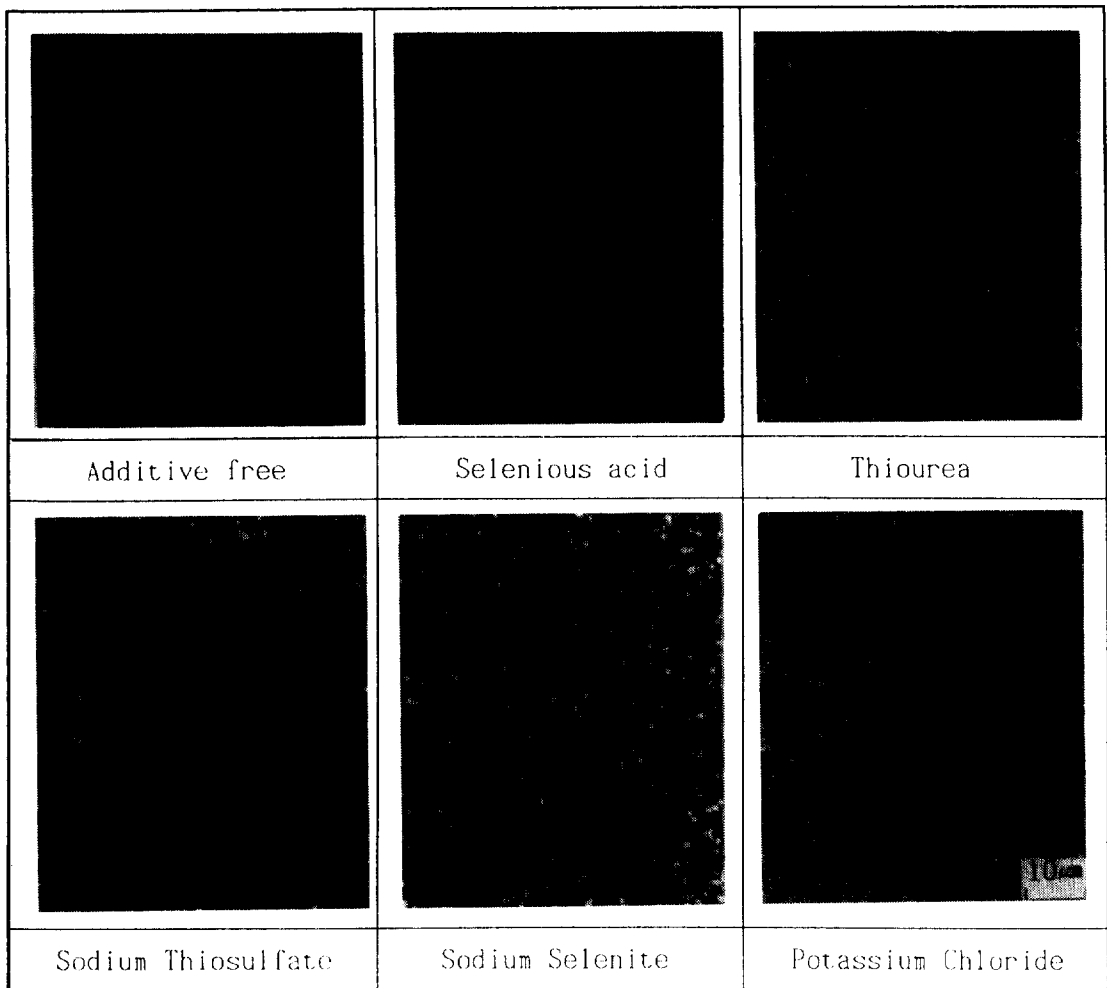


Photo. 2 SEM of Zn-Mn alloys electrodeposited from the various additives and 60%Mn containing baths.

은 더욱 증가한다. 특히 아셀렌산과 셀렌산나트륨이 전류효율 상승에 미치는 효과가 크게 나타난다.

2. 구연산나트륨을 함유한 황산염욕으로부터의 Zn-Mn합금전착거동은 귀한 전위영역에서는 Zn이 우선석출하는 정상형공석을 나타내지만 비한 전위영역에서는 Mn이 우선석출한다.
 3. 첨가제가 함유되면 Zn의 분극현상은 둔화되고, 전위가 비해질 수록 Mn의 전석속도가 증가한다.
 4. 첨가제는 Zn-Mn합금전착의 피막구조를 ϵ 상에서 γ 상으로 변화시키는 역할을 한다.
 5. 첨가제는 전착피막의 결정형태 변화에 큰 영향을 주지 않는다.
- 참 고 문 헌**
1. T. Akiyama, H. Fukushima, Y. Miyakawa, K. Higashi, T. Urakawa & M. Sagiya, J. Surf. Finish. Soc. of Japan, **40**(1989) 927
 2. T. Akiyama, H. Fukushima, Y. Miyakawa, K. Higashi, T. Urakawa & M. Sagiya, J. Surf. Finish. Soc. of Japan, **39**(1988) 730
 3. W. A. Bell, Trans. Inst. Metal Finishing, **27**(1954) 31
 4. B. D. Culty, Element of X-ray Diffraction, 2nd ed. (1977) 86, 512
 5. A. Brenner : Electrodeposition of Alloys, Vol. I, Academic Press, New York and London(1963) 84
 6. D. E. Hall : Plat. and Surf. Finish., **70**(1983) 59-65
 7. A. Tanaka, T. Nakamura, Y. Ueda & F. Noguchi, J. Japan Institute of Metals, **44**, 7(1980) 741-748
 8. T. Akiyama, H. Fukushima, H. Nakayama & K. Higashi, J. Mining and Metallurgical Institute of Japan, **102**, 1179(1986) 317-321
 9. M. Sakiyama, T. Urakawa, T. Adaniya, T. Hara, & Y. Fukuda, Plat. Surf. Finish., **74**(1987) 77
 10. 倉知三夫, 工藤起夫, 宮地一明, "電氣化學", 39 (1971) 319
 11. 岡戶昭佳, 土谷康夫, 福田安生, 寺坂正二, 鷲山勝, 浦川隆之, 鐵と鋼, S457(1986)
 12. 岡戶昭佳, 土谷康夫, 福田安生, 射坂正二, 鷲山勝, 浦川隆之, 鐵と鋼, S404 (1987)
 13. "Binary Alloy Phase Diagram", Vol. 2, ASTM (1986) 1605