염화물의 농도가 전기아연도금에 미치는 영향

김재민^a, 이정훈^a, 김용환^a, 김영하^b, 홍문희^b, 정원우^b, 정원섭^{a*}

^a부산대학교 재료공학과, ^b포스코 도금부

Effects of Chloride Concentration on Zinc Electroplating

Jae-Min Kim^a, Jung-Hoon Lee^a, Yong-Hwan Kim^a, Young-Ha Kim^b,
Moon-Hi Hong^b, Jeong-Hwon Woo^b, Won-Sub Chung^{a*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University,
Busan 609-735, Korea

^bSurface Treatment Department, POSCO, Kwangyang 545-711, Korea

(Received March 8, 2010 ; revised April 12, 2010 ; accepted April 29, 2010)

Abstract

The zinc electroplating with respect to the chloride concentration was investigated by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope (SEM), and cathodic polarization measurement. The cathodic overpotential during electroplating was first decreased and then increased with increase of chloride concentration in electrolyte. The decreased cathodic overpotential leads to preferred orientation of (002) plane, high current efficiency and satisfactory zinc deposits. The increased cathodic overpotential causes random orientation, low current efficiency and edge burning. The cathodic overpotential was affected by chloride concentration in electrolyte, not by the kind of chloride, such as NaCl and KCl. An optimized chloride concentration was 3 M for zinc electroplating. Also, it is considered that NaCl can be a alternation for KCl as a main salt of zinc electroplating bath.

Keywords: Zinc electroplating, Potassium chloride, Sodium chloride, Chloride bath

1. 서 론

전기아연도금은 미려한 외관을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 전착층 두께 조절이 용이하여 다양한 산업분야에서 적용되는 보편적인 절강 소재 표면처리 방법 중 하나이다. 이러한, 전기아연도금에 사용되는 도금욕으로는 황산욕과 염화욕이 대표적이다. 염화욕은 가용성 양극이 채용되는 경우 주로 사용되며, 황산욕에 비해 전기전도도면에서 3배가량 우수할 뿐만 아니라, 한계전류밀도도 약 2.2배나 높은 장점이 있다¹⁾. 한편, 염화아연도금욕에는 염화아연($ZnCl_2$)을 용해시키기 위한 지지염으로써, 염화칼륨(KCl) 또는 염화암모늄(NH_4Cl) 등과 같은 염화물이 사용되고 있다. 이와 관련하여 종래에는 NH_4Cl 을

단독으로 사용하거나 KCl, 염화나트륨(NaCl) 등과 혼합하여 사용하였지만 암모늄의 폐기물 처리 문제로 인하여 현재는 주로 KCl을 단독 지지염으로 사용하고 있다²⁾. 하지만 KCl의 가격은 변동 폭이 크며 최근 계속해서 상승하는 추세이다. 한편, NaCl은 상대적으로 가격이 저렴하며 변동 폭이 적다. 이러한 NaCl은 지지염으로써 NH_4Cl 과 혼합하여 사용은 이루어져 왔으나 이를 단독으로 사용한 본격적인 연구는 이루어지지 않고 있을 뿐만 아니라 지지염으로 사용되는 염화물이 최종 도금특성에 미치는 영향에 대한 고찰 또한 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 KCl과 NaCl을 지지염으로 하여 전기아연도금을 실시하였으며, 염화물의 농도가 도금특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 이와 함께 지지염을 달리한 도금욕에서 도금된 아연층의 형상 및 우선방위에 대해 비교 연구를 실시하였다.

*Corresponding author. E-mail : wschung1@pusan.ac.kr

그 결과로부터 NaCl의 KCl 대체 가능성에 대해서 확인해 보았다.

2. 실험 방법

모든 실험에서 전착극 모재로 냉간압연강판(KSD 3512)이 사용되었다. 모재의 전처리를 위해 $75 \pm 5^\circ\text{C}$, 0.5 M 수산화나트륨(NaOH) 용액에서 3분간 탈지 처리한 후 상온의 10 wt% 염산(HCl) 용액에서 10 초 간 산세 처리를 실시하였다.

도금욕은 염화아연욕을 기본으로 하여 지지염인 KCl 또는 NaCl을 농도별로 각각 추가하여 제조되었다. 사용된 ZnCl_2 는 상용 수준인 160 g/l이며 ZnCl_2 과 지지염인 KCl과 NaCl을 순수에 용해하여 목표로 하는 아연과 염화물이온의 농도를 조절하였고 봉산을 통해 pH를 조절하였다. 표 1에 도금욕의 조성 및 실험조건을 나타내었다.

먼저 KCl과 NaCl 지지염의 농도에 따른 음분극 시험은 기준전극으로 Ag/AgCl(0.197 V vs. SHE)를 사용하였다. 또한, 상대전극과 작업전극은 아연판(99%)과 냉간압연강판을 각각 사용하였다. 측정은 55°C 로 유지한 회전식 교반욕에서 작업전극을 0.3 cm^2 만 노출하여 실시하였다. 이때, 전류인가 및 전위 측정을 위해 전위차계(PAR, 273)를 사용하였다.

전기아연도금은 0.9 A/cm^2 의 전류밀도 조건으로 회전식 교반 셀에서 전기도금을 하였다. 도금욕의 온도는 55°C 로 도금 부착량은 20 g/m^2 으로 고정시켰다. 도금층의 표면 형상을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SEM)을 사용하였으며 도금층 조직과 결정면의 우선배향을 분석하기 위해 X선 회절기(XRD)를 이용하였다. 전착층의 집합조직을 분석하기 위해서 집합조직계수(Texture coefficient)를 구하였다. 집합조직계수는 다음 식 (1), (2)에 의해 계산하였다^{3,4)}.

$$\text{Texture coefficient} : \text{TC}_{(hk.l)} = R_{(hk.l)} / R_{\text{ps}(hk.l)} \quad (1)$$

여기서 $R_{(hk.l)}$ 는 (hk.l) 면들과 관련된 상대 백분율로

$$R_{(hk.l)} = (I_{(hk.l)} / \sum I_{(hi \text{ ki. li})}) \times 100 \quad (2)$$

과 같으며, $I_{(hk.l)}$ 는 해당 (hk.l)면의 회절 강도를 나타내고, $\sum I_{(hi \text{ ki. li})}$ 는 측정시 나타난 모든 결정면들의 회절 강도 합을 나타내는 것이다. 또한 $R_{\text{ps}(hk.l)}$ 는 ASTM 4-831에 규정된 random 방위의 분말시료에 대해 측정된 (hk.l)면의 상대 적분 강도를 나타낸다. 일반적으로 그 결정면에 대한 집합조직계수가 1 이상인 경우 그 결정면의 집합조직을 가지는 것으로 볼 수 있으며, 집합조직계수가 클수록 우선 결정면이 된다고 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

KCl을 지지염으로 한 전해액에서 KCl의 농도에 따른 음분극 곡선을 그림 1에 나타내었다. KCl의 농도가 100 g/l가 들어간 전해액이 가장 높은 석출 과전압을 보이고 KCl의 농도가 높아질수록 석출 과전압이 작아진다. 하지만 KCl의 농도가 230 g/l보다 증가하게 되면 오히려 석출 과전압이 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 2는 NaCl을 지지염으로 한 전해액에서 NaCl의 농도에 따른 음분극 곡선을 나타낸 것이다. NaCl의 농도가 170 g/l가 들어간 전해액이 가장 작은 석출 과전압을 보이고 염화물의 농도가 이보다 더 증가하거나 감소하면 석출 과전압이 커진다. NaCl과 KCl 모두 그 양은 다르지만, 농도가 증가함에 따라 과전압이 작아지다가 다시 증가하게 되는 동일한 경향이 나타나고 있다.

Fig. 1. Effect of KCl concentration on the potentiodynamic polarization behavior of zinc deposits in a chloride bath.

Table 1. Bath composition and plating conditions

Item	Chloride zinc electroplating	
Bath composition	ZnCl_2	160 g/l
	KCl or NaCl	100~300 g/l
	Boric acid	pH adjust
Current density	0.9 A/cm^2	
Bath temperature ($^\circ\text{C}$)	55°C	
pH	4.8~5.2	
Coating weight	20 g/m^2

Fig. 2. Effect of NaCl concentration on the potentiodynamic polarization behavior of zinc deposits in a chloride bath.

염화물의 농도가 증가할 때 석출 과전압이 작아지는 것은 단순한 염소 이온(Cl^-) 또는 아연과 착화합물을 형성하여 이온의 전도도를 높여 주기 때문으로 판단된다⁵⁾. 또한 용액 중에 염소 이온의 양이 매우 많아지면 전기 전도도는 상승하나 점성을 증가하며, 아연수산화물의 형성이 용이해 진다고 Mansfield등에 의해 보고된 바 있다⁶⁻⁸⁾. 따라서 이러한 원인에 의해 염화물 농도가 매우 증가하게 되면 오히려 석출 과전압이 증가하게 되는 것으로 판단된다.

전기아연도금시 표면에서 식 (3), (4)과 같은 아연의 환원반응과 수소발생 반응이 발생한다고 생각해 볼 수 있다.

염화물의 양에 따른 아연의 석출 과전압은 식 (3)와 같은 아연의 환원반응과 관련된 것으로 판단된다. 따라서 아연의 석출 과전압의 변화는 식 (4)와 같은 수소 발생 반응에 영향을 끼칠 수 있을 것으로 판단되며, 이를 확인해 보기 위하여 전기아연도금시 전류효율 측정을 실시하였다. 그림 3은 전기아연도금시 염화물의 농도가 음극 전류효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 KCl을 지지염으로 사용한 경우의 전류효율을 나타내었으며, 그림 3(b)는 NaCl을 지지염으로 사용한 경우의 전류효율을 나타내었다. KCl의 경우(그림 3(a)) 농도가 230 g/l로 증가할 때까지 전류효율이 증가하였지만

Fig. 3. Current efficiency changes in a chloride bath.

KCl의 농도가 300 g/l로 증가하면 전류효율이 감소한다. NaCl의 경우(그림 3(b))에는 농도가 170 g/l일 때 가장 높은 전류효율을 보이며 이보다 NaCl의 농도가 높거나 낮으면 전류 효율이 감소하는 경향을 보인다. 이는 염화물의 농도가 적정량인 경우 낮은 석출 과전압을 가지기 때문에 수소의 발생량이 적어 높은 전류효율을 보이지만 염화물의 농도가 부족하거나 적정량 이상인 경우에는 석출 과전압이 높아지기 때문에 수소의 발생량이 많아져서 전류효율이 감소하는 것으로 판단된다.

전해액에서 염화물의 양이 아연의 결정배향성에 미치는 영향을 알기위하여 (002), (101), (100)의 3개의 면에 대하여 (1)식으로부터 각각의 강도를 가지고 환산하였다. 집합조직 계수는 각 결정면의 상대적인 강도를 정성적으로 판단하는 참고 값이 될 수 있다.

KCl을 지지염으로 한 전해액에서 KCl의 농도에 따른 아연 도금층의 집합조직계수를 그림 4에 나타내었다. KCl이 100 g/l과 170 g/l가 들어간 전해액에서는 임의의 방향을 가진다. 하지만 KCl의 농도가 증가하여 230 g/l가 들어간 전해액에서는 기저면인 (002)면이 우선배향하게 되며 KCl의 농도가 더 증가시켜 300 g/l가 되면 (002)면이 우선배향을 하지 않게 되고 다시 임의의 방향으로 바뀐다. 그림 5는 NaCl을 지지염으로 한 도금액에서 NaCl의 농도에 따른 아연 도금층의 집합조직계수를 나타낸 것이다.

NaCl이 100 g/l가 들어간 전해액에서는 임의의 방향을 가지지만 NaCl의 농도가 증가하여 170 g/l가 되면 기저면인 (002)면이 우선배향을 하게 된다. 하지만 NaCl의 농도가 170 g/l 보다 증가하게 되면 (002)면의 양이 감소하고 다시 임의의 방향을 가진다.

Pangarov 등에 따르면 석출 과전압의 감소에 따라 측면 성장 모델에 의해 (002)면이 모재 금속면과 평행하게 우선성장하며, 석출 과전압의 증가는 (101)면의 우선성장을 조장하는 것으로 알려져 있다⁹⁻¹¹⁾. 이와 관련하여 KCl 230 g/l와 NaCl 170 g/l의 도금욕에서 도금된 아연층의 (002)면 우선성장은 이들 도금 용액에서 석출 과전압이 가장 낮기 때문으로 판단된다. 또한, KCl과 NaCl의 농도가 각각 230 g/l, 170 g/l 보다 적거나 많을 시 기저면인 (002)면이 감소하고 (101)면이 증가하는 것은 석출 과전압의 증가에 의한 것으로 보인다.

그림 6은 KCl을 지지염으로 사용한 전해액에서 도금된 아연 전착면을 나타내고 있다. KCl을 100 g/l

첨가한 경우(그림 6(a))에는 모서리 부분의 도금층이 회색 또는 검게 변한 edge burning이 발생한다. 그러나 KCl의 농도가 증가할수록 burning된 면적이 줄어서 KCl의 농도가 230 g/l인 경우에는 양호한 전착면을 보인다. 하지만 KCl의 농도가 300 g/l로 증가된 경우(그림 6(d))에서는 다시 edge burning이 발생한다. 그림 7은 NaCl을 지지염으로 사용한 전해액에서의 도금된 아연 전착면을 나타내고 있다. NaCl의 농도가 100 g/l인 경우(그림 7(a))에는 모서리 부분에 edge burning이 발생한다. 하지만 NaCl의 양이 170 g/l로 증가한 경우(그림 7(b))에서는 양호한 도금면을 보이며 NaCl의 농도가 170 g/l보다 증가하면 burning된 면적이 다시 증가한다. 이와 같이 edge burning은 전해액 내에 염화물의 농도가 부족하거나 적정량 이상 많아지면 석출 과전압을 증가시켜 음극 표면에 순간적인 아연 이온의 농도 고갈로 인해 발생하는 것으로 생각된다.

KCl과 NaCl의 농도를 달리한 도금욕에서 도금한 아연층의 미세조직을 SEM으로 관찰 하였으며, 이를 각각 그림 8과 그림 9에 나타내었다. KCl의 농도가 230 g/l인 경우(그림 8(c))와 NaCl의 농도가 170 g/l인 경우(그림 9(b))에는 기저면인 (002)면으로 보이는 육각형의 조대한 판상결정이 기판에 대하여 적은 각도로 비스듬하게 기울어져 적층되어 있는 형태를 나타내고 있다⁹⁾. 이는 XRD 결과인 (002)면이 우선성장한다는 것과 잘 일치한다. 하지만 KCl의 농도가 230 g/l 그리고 NaCl의 농도가 170 g/l 보

Fig. 4. Effect of KCl concentration on texture coefficient of zinc deposits in a chloride bath.

Fig. 5. Effect of NaCl concentration on texture coefficient of zinc deposits in a chloride bath.

Fig. 6. Images of zinc deposits with concentration of KCl in chloride bath (a) 100 g/l, (b) 170 g/l, (c) 230 g/l, (d) 300 g/l.

Fig. 7. Images of zinc deposits with concentration of NaCl in chloride bath (a) 100 g/l, (b) 170 g/l, (c) 230 g/l, (d) 300 g/l.

다 증가하거나 감소하면 판상으로 조대하게 성장한 기저면인 (002)면은 찾아볼 수 없고 아연 전착층의 입자가 미세해 졌다. 이와 같이 미세한 입자로 구성된 표면 형상은 높은 음극 과전압에 의해 피라미드 면(101)들이 표면과 평행한 주 결정면이 되어 성장하기 때문으로 판단된다¹¹⁾.

KCl의 농도가 230 g/l인 경우와 NaCl의 농도가 170 g/l인 경우, 석출 과전압이 낮았기 때문에 전류 효율이 높고 기저면인 (002)면이 우선 성장하며 원활한 표면 형상을 보였다. 이는 두 전해액 내에 첨가된 지지염의 농도가 3 M로 비슷한 때문으로 사료된다. 반면, 다른 염소 이온 농도의 전해액에서는 석출 과전압이 높아서 전류 효율이 떨어지며 edge burning이 발생하고 기저면이 성장하지 않았기 때문에 전기아연도금시 불합리 할 것으로 판단된다.

전기아연도금시 칼륨이나 나트륨등의 양이온의 영향보다는 염소 이온 농도의 영향이 더 큰 것으로 보인다. 또한, 전기아연도금시 석출 과전압의 변화는 전류효율과 집합조직, 표면 형상 등에 영향을 미치며 이러한 석출 과전압은 전해액내에 지지염으로 사용되는 염화물의 종류가 아닌 전해액내의 첨가된 지지염의 농도에 큰 영향을 받는 것으로 보인다. 즉 전해액에 첨가하는 지지염의 농도를 3 M로 유지하면 현재 주로 사용되고 있는 KCl이 아닌 NaCl을 지지염으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 8. SEM image of zinc deposits with concentration of KCl in chloride bath (a) 100 g/l, (b) 170 g/l, (c) 230 g/l, (d) 300 g/l.

Fig. 9. SEM image of zinc deposits with concentration of NaCl in chloride bath (a) 100 g/l, (b) 170 g/l, (c) 230 g/l, (d) 300 g/l.

4. 결 론

염화물욕에서 전기아연도금시 염화물이 미치는 영향에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해액내에 염화물의 농도가 KCl의 경우 230 g/l, NaCl의 경우에는 170 g/l로, 첨가한 지지염의 농도가 3 M인 경우 가장 낮은 석출 과전압을 가지며, 이를 기준으로 첨가한 지지염의 염소 이온 농도가 증가하거나 감소할 경우 석출 과전압은 증가한다.

2. 전기아연도금시 첨가한 염화물의 농도에 따른 석출 과전압은 전착층의 우선배향, 전류효율, 미세

조직에 영향을 미치며, 가장 적합한 염화물의 농도는 3 M이다.

3. 도금욕 내에 첨가된 지지염의 농도가 3 M인 경우 KCl을 NaCl로 대체 가능하다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부/한국과학재단 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-01001-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. M. Sakiyama, M. Kawabe, T. Watanabe, ISIJ, 76(8) (1990) 99.
2. H. Geduld, Metals Handbook 9th ed. vol. 5, H. Geduld, American Society for Metals, Ohio, (1982) 244-255.
3. P. R. Sere, J. D. Culcas, Surf. Coat. Tech., 122 (1999) 143.
4. Y. Morimoto, E. Mcdevitt, ISIJ International, 37 (1997) 906.
5. E. H. Lyons, J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 363.
6. Y.-G. Kim, M.-S. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 33(5) (2000) 339.
7. F. Mansfield, Corrosion Mechanism, Mercel Dekker Inc., Chemical Industries, 28 (1987) 255.
8. Y.-G. Cho, Y.-G. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 31(1) (1998) 24.
9. N. A. Pangarov, Electrochim. Acta., 7 (1962) 139.
10. R. Sato, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 206.
11. D. J. MacKinnon, J. M. Brannen, J. Appl. Electrochem., 9 (1979) 603.