

금속표면처리
Journal of the metal finishing society of Korea
Vol. 17, No. 2, Jun. 1984

〈연구논문〉

시아니아연욕을 사용한 아연 전착층의 조직특성

芮吉村* · 趙恩衡**

Microstructure of Zinc electrodeposit in Cyanide Solution

G. C. YE and E. H. CHO

ABSTRACT

Zinc was electrodeposited from cyanide solutions at temperature from 20°C to 40°C in the range of current density from 0.5 to 8A/dm².

The preferred orientation changed from (10.3)+(11.0) to (11.0) texture with increasing cathode overpotential in the additive free solution, while the (11.0) preferred orientation developed at lower overpotentials (800-1270 mV) and the (11.0)+(10.0) preferred orientation was formed at higher overpotential (1300-1400mV) in the solution with brightner.

Mossy type of morphology developed mostly in the additive free deposits and the microstructure of the cross section of the above deposits changed from columar structure to granular structure with increasing overpotential.

The surface appearance of the deposits with additive having (11.0) texture was the smooth deposit of very small crystallite, while that of the deposits having (11.0)+(10.0) texture was fine crystalline deposit.

The microstructure of the cross section of them was the fine field oriented type of structure.

1. 서 론

전해조건의 변화에 따른 아연전착층의 우선배향 및 표면형상등의 조직에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔으나¹⁻¹²⁾ 그 결과에 대한 해석이 미흡한 단계이다.

Lindberg^{1,2)} 등은 시아니아 아연전해의 경우 전착층의 단면조직이 전계배향 조직을 나타내고 (11.0) 우선배향을 형성함을 조사하였다. Thomas³⁾ 및 Ye⁴⁾ 등은 전류효율이 양호한 염화아연욕에서 음극과 전압이 증가함에 따라서 전착층 우선배향이 (103) (102) → (001)로 변화하였고 표면형상이 6방판상(hexagonal plate)조직 또는 수지상 조직 및 분말형상 등으로 변화됨을 조사한 바 있다.

* 영남대학교 금속과 부교수

** 포항종합제철

Vagramyan⁵ 등도 징케이트 및 황산아연 욕에서 음극과전압이 낮은 전해조건에서는 스폰지형상의 조직(sponge deposit)이 형성되며 과전압이 증가함에 따라서 엽상(葉狀), 등방결정립 그리고 미세한 결정립의 평활한 표면조직으로 변화됨을 조사하였고 이때 우선배향은 (10.1) 또는 (11.0) 집합조직이 현저히 형성되었다. 알칼리 전해액의 경우에도 음극과전압이 증가함에 따라서 표면조직은 이끼형상(mossy), 층상조직(layer) 또는 입상(granular), 수지상 조직의 순서로 변화됨을 발표한 바 있다^{6,7,8}.

Weymeersch^{9,10} 등에 의하면 황산아연욕의 경우 전류밀도가 증가함에 따라서 우선 배향이 (112) → (101) → (100)으로 변화하며 이에 대응하여 표면조직은 스폰지조직 및 수지상조직으로 변화됨을 조사하였다. 또한 유기물 첨가제로 인하여 음극과전압이 증가함으로써 전착층의 조직이 변화됨을 Mackinnon^{6,7} 등은 조사하였다.

전착층의 우선배향 형성이론을 최소 핵 형성에너지를 가지는 결정핵의 우선적인 형성에 의존한다는 Pangarov¹³의 이론과 결정면의 상이한 성장속도 및 전기흡착 특성에 기인한다는 Reddy¹⁴의 이론이 주류를 이루어 왔다. 최근에는 음극과전압의 변화와 격자표면 에너지의 상관관계에 의하여 결정이 성장함으로써 우선배향이 형성된다는 정성적 해석이 제기된 바 있다.¹⁵ 본 연구에서는 시안화아연욕을 사용하여 전해조건(전류밀도, 온도 및 첨가제)의 변화에 따른 전착층의 우선배향 및 조직의 변화를 조사하였고 음극과전압, 전류효율 및 격자표면 에너지와의 상관관계에 의해 그 결과를 정성적으로 해석하였다.

2. 실험방법

전착층시편은 시안화아연 전해액(Table 1)을 일 급시약과 2 중 증류수로서 준비하고 1000ml 용량의 전해조에서 80 μ m 두께로 전해하여 준비하였다. 전해액의 불순물(금속 및 유기물)은 1.1g/l의 아연분말 및 3g/l의 황산탄처리를 행하여 제거하였다. 음극은 저탄소강 박판을 사용하였고 트리클로르 에티렌을 사용 탈지한 후 5% HCl 수용액에 침지하여 산화피막을 제거한 후 아크릴 케이스를 사용하여 3 × 4 cm의 음극면적으로 고정하였다.

Table 1. The Chemical Composition of Electrolyte for Zinc deposition.

Composition of Electrolyte(g/l)	Zno	NaOH	NaCN	Brightening Additive	pH
Low Cyanide	9.5	67.5	11.3	Iso Bright No Additive	13.5
High Cyanide	42	75	90	Iso Bright No Additive	13.7

양극은 99.99%의 전해아연판을 사용하였으며 극간거리를 7 cm로 유지하였다.

전해조건은 음극전류 밀도를 0.5, 2, 5 및 8A/dm²으로 변화시키고 온도는 20 및 40°C의 조건으로 하였다. 온도는 수온자동온도 조절기로 사용하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 범위로 일정하게 유지하였다.

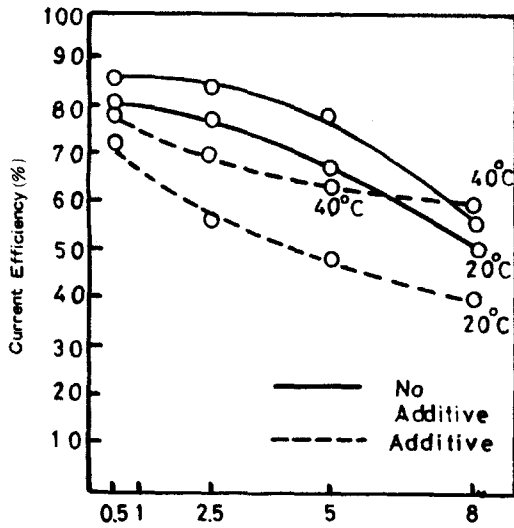
각각의 전해조건에 따른 음극전류 효율은 일정시간 전해한 후 전착층의 무게를 측정하여 결정하였다. 또한 음극과전압은 strip chart recorder 와 Digital multimeter를 사용하여 전해시의 동전위와 평형전위를 측정하여 그 차이값으로 결정하였다.

전착층의 우선배향은 X-ray diffractometer (Cu K α_1)를 사용하여 각 결정격자면의 Integrated intensity를 측정후 집합조직계수(Texture Coefficient)로 환산하여 결정하였다¹⁵. 전착층의 표면조직은 SEM (JSM-T20)을 사용하여 조사하였다. 또한 단면조직은 X-선회절 시험에 사용한 시편을 연마한 후 Palmerton reagent (CrO₃: 50g/l, Na₂SO₄: 40g/l)를 사용 부식한 후 금속현미경 사진을 촬영하였다.

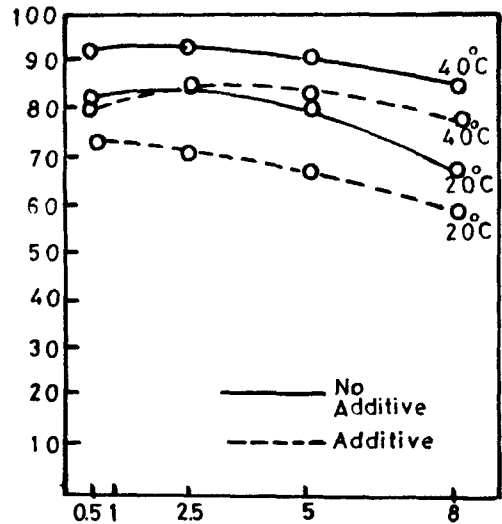
3. 실험결과 및 고찰

3.1 음극전류효율 및 음극과전압

시안화 아연전해액의 전류효율의 변화결과는 Fig 1과 같다. 전류밀도가 증가함에 따라서 전류효율은 감소하였으며 저시안화욕의 감소경향이 아연이온의 농도 감소로 인하여 고시안화욕의 경우보다 현저하였다. 이 결과는 일정온도에서 전류밀도의 증가에 따른 아연의 전해과전압의 증가가 수소과전압의 경우보다 크기 때문에^{16,17} 수소발생 및 흡착



(a) No Additive & Additive Low Cyanide baths



(b) No Additive & Additive High Cyanide baths

Figure 1. Current Efficiency-Current Density curve for the Various Zinc baths.

이 상대적으로 증가된데 기인한 것으로 해석된다. 또한 일정 전류밀도에서 온도가 20°C에서 40°C로 증가함에 따라서 전류효율이 증가하였다. 이 결과는 온도의 증가에 따른 아연의 전해과전압의 감소가 수소과전압의 경우보다 더 크게 된데 기인한 것으로 생각된다^{5, 17}.

H. Geduld^{18, 19} 등은 시안화아연욕에서 전류밀도가

증가하거나 온도의 감소에 따라서 음극전류 효율이 저하됨을 발표한 바 있다.

시안화아연욕에 첨가제가 첨가됨으로써 전류효율은 보다 저하되었다. 이것은 유기첨가 물질의 동시 흡착에 의해 전착층의 성장이 억제된 때문으로 해석된다^{9, 20, 21}).

Fig.2-3은 전해조건의 변화에 따른음극과전압의

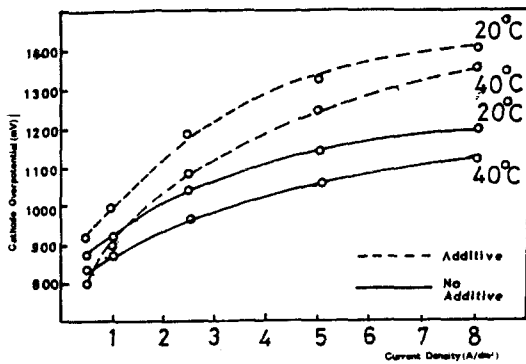


Fig 2. Cathode Overpotential-Current Curve for Deposition of Low Cyanide Electrolyte at 20c, 40c.

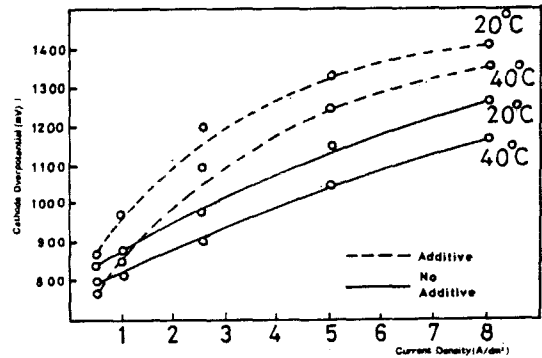


Fig 3. Cathode Overpotential-Current Density Curve for Deposition of High Cyanide Electrolyte at 20c, 40c.

변화를 나타내고 있다. 전류밀도가 증가하거나 온도의 감소에 따라서 과전압은 증가하였는데 이 결과는 활성화 분극 및 농도분극의 증가에 기인한 것으로 생각된다^{16, 22, 23}. 또한 첨가제의 첨가로 과전압이 현저히 증가하였으며 이 결과는 Sato^{6, 24} 등의 결과와 일치하였다.

3.2 전착층의 우선배향

(1) 첨가제가 첨가되지 않은 시안화물
 시안화아연의 전착층 우선배향은 Table2 및 Table3의 결과와 같이 전류밀도 및 온도의 변화 다시 말하면 음극과전압의 변화에 따라서 변화 하였으며 시안화아연의 농도에는 거의 무관하였다.

Table 2. Texture Coefficients of Reflection Planes of Various Zn Electrodeposits

(a) For additive free Low Cyanide Zinc Electrolyte.

T(°C)	CD (A/dm ²)	T. C. of reflection planes								
		002	101	101	102	103	110	112	201	
20	0.5	0.3	0.33	0.28	0.27	0	6.24	0.58	0	
	2.5	0.17	0.29	0.42	0.11	0	6.01	0.88	0.21	
	5	0	0.12	0.08	0	0	7.23	0.57	0	
	8	0.06	0.08	0.19	0.07	0	7.36	0.24	0.1	
40	0.5	0.42	0.21	0.83	0.02	2.48	2.27	1.48	0.29	
	2.5	0.1	0	0.26	0.07	3.01	2.38	0.16	1.08	
	5	0.05	1.43	0.41	0.05	3.14	1.82	0.48	0.62	
	8	0.18	0.19	0.19	0.18	0	7.05	0.19	0.12	

(b) For additive free high cyanide zinc electrolyte

T(°C)	CD (A/dm ²)	T. C. of reflection planes								
		002	100	101	102	103	110	112	201	
20	0.5	0.04	0.05	0.14	0	0	7.6	0	0	
	2.5	0	0.04	0.01	0	0	7.37	0.58	0	
	5	0	0	0	0	0	8	0	0	
	8	0.04	0.29	0.29	0.14	0	6.05	1.19	0	
40	0.5	0.92	0.7	0.6	0.05	2.39	1.66	0.98	0.67	
	2.5	0.16	0.18	0.12	0	3.0	4.15	0.39	0	
	5	0	1.7	0.26	0	3.27	2.07	0	0.9	
	8	0.03	0.18	0.14	0.09	0	6.09	1.48	0.09	

Table 3. Relation Between Preferred Orientation and Cathode Overpotential for additive free Cyanide Cyanide Electrolyte.

Electrolytes	T(°C)	Cathode Overpotential (mV)	
		(103) + (110)	(110)
Noadditive	20		840 - 1230
Low Cyanide	40	790 - 1050	1170
No additive	20		880 - 1200
High Cyanide	40	810 - 1060	1120

40°C의 온도의 경우 전류밀도가 0.5 - 5A/dm²인 범위의 전해조건에서는 790 - 1060mV 범위로 낮은 음극과 전압을 나타내었으며 이때 (10.3) + (11.0)의 혼합 우선배향이 형성되었다. 전류밀도가 8A/dm²으로 증가함에 따라서 음극과 전압은 1170mV로 증가하였고 우선배향은 격자표면에너지가 (10.3) 격자면보다 낮은 (11.0) 격자면의 우선배향으로 변화되었다.

20°C의 전해조건에서는 0.5 - 8A/dm²의 전류밀도의 범위에서 (11.0) 우선배향이 현저히 형성되었으며 이때 음극과전압은 840 - 1230mV 범위였다.

Lee^{4, 15}의 해석에 의하면 음극과전압이 낮은 조건에서는 음극에 금속이온의 공급이 충분하여 격자표면에너지가 가장 높은 격자면의 결정이 우선적으로 성장하여 (10.3) 우선배향이 형성된다. 음극과전압이 증가하여 금속이온의 공급이 부족하게 되면 (10.3) 격자면의 결정은 그의 빠른 성장속도에 의해 인근의 이온의 소모가 증가됨으로써 (10.3) 격자면의 성장은 억제되고 격자표면 에너지가 다음으로 큰 (11.0) 격자면의 결정이 성장하여 우선배향을 형성하게 된다. 과전압이 매우 큰 경우는 격자면의 에너지가 최소인¹⁵ (10.0) 격자면의 우선배향이 형성되거나 매우 높은 핵 형성속도로 인해 미세한 결정립의 무배향 전착층이 형성되는 것으로 해석하였다.

따라서 본 실험의 결과(Table3)와 같이 과전압이 790 - 1060mV의 범위로 낮은 경우는 (10.3) + (11.0)의 혼합 우선배향이 형성되었고 1100mV 이상으로 증가함에 따라서 최대 격자표면에너지를 갖는 (10.3) 격자면의 성장이 크게 억제됨으로써 격자표면에너지가 다음으로 큰 (11.0) 격자면의 우선배향이 형성된 것으로 해석된다.

Yc⁴ 에 의하면 전류효율이 양호한 연화아연옥의 경우 350-700mV의 낮은 과전압의 전해조건에서 최대 격자표면에너지를 갖는 (10.3) 격자면의 우선배향이 현저히 형성됨을 발표한 바 있다. 반면에 Lindberg¹ 및 Hasko² 등은 시안화 아연옥에서 (11.0) 우선배향이 현저히 형성됨을 발표하였다. 따라서 본 실험에서 과전압이 790-1060mV의 범위로서 전류효율이 다소 양호한 전해조건에서는 시안화옥에서도 (10.3) 우선배향이 (11.0) 격자면의 결정과 혼성될 수 있을 것으로 생각된다.

한편 전해온도가 20°C 인 경우에는 과전압이 840-1060mV의 낮은 범위에서도 (11.0) 우선배향이 현저히 형성되고 (10.3) 배향의 혼성은 억제되었다. 이 경우는 Fig. 1의 결과와 같이 전류효율이 80% 이하로 저하된 사실에서 알 수 있는 바 수소발생 및 흡착이 증대된 전해조건이었다. 따라서 최대 격자표면에너지의 (10.3) 격자표면의 결정표면에 상당량의 수소흡착이 우선적으로 이루어짐으로써 (10.3) 우선배향의 형성이 억제된 것으로 판단된다. 수소흡착이 전착층의 우선배향에 영향이 미침을 Sato⁶ 및 Reddy¹⁴ 등에 의해 발표된 바 있다.

2) 첨가제를 첨가한 시안화아연옥

Table 4 및 Table 5는 전해조건 및 음극과 전압의 변화에 따른 우선배향의 형성결과를 나타내고 있다.

첨가제를 첨가한 시안화옥의 경우 전해온도가 20 및 40°C 의 조건에서 각각 0.5-2.5A/dm² 및 0.5-5 A/dm² 의 낮은 전류밀도 범위에서는 음극과전압이 800-1270mV 범위로서 (11.0) 우선배향이 현저히 형성되었다.

반면에 본 실험에서 첨가제가 첨가되지 않은 시안화옥의 경우는 790-1060mV의 과전압 영역에서는 (10.3) + (11.0) 혼합 우선배향이 형성되었다. 이 결과는 유기 첨가물질이 격자표면에너지가 가장 큰 (10.3) 격자면에 우선적으로 흡착되어 그 결정의 성장이 억제됨으로써 과전압이 800-1270mV 범위로서 다소 낮은 전해조건에서도 격자표면에너지가 다음으로 큰 (11.0) 격자면의 우선배향이 형성된 것으로 해석된다. Lindberg¹ 는 첨가물질이 첨가된 시안화옥에서 현저한 (11.0) 우선배향이 형성됨을 보고한다.

전류밀도가 각각 5-8 A/dm² 및 8A/dm² 으로 증가함에 따라서 과전압은 1300-1410mV로 증가하였고 이

Table 4. Texture Coefficients of Reflection Planes of Various Zn Electrodeposits (continued)

(a) For Low Cyanide Zinc Electrolyte with additive.

T (°C)	C. D (A/dm ²)	T. C of reflection planes						
		002	100	101	102	110	112	201
20	0.5	0	0	0	0	7	0	0
	2.5	0	0	0.03	0	6.7	0.27	0
	5	0	3.59	0.16	0	2.77	0	0.48
	8	0	3.83	0.05	0	1.64	0.04	1.44
40	0.5	0.05	1.55	0.04	0	5.25	0	0.11
	2.5	0	0.06	0.03	0	6.53	0.38	0
	5	0	0.2	0.09	0	6.15	0.55	0
	8	0	1.26	0.22	0	52	0	0

(b) For high cyanide zinc electrolyte with additive

T (°C)	C. D (A/dm ²)	T. C of reflection planes						
		002	100	101	102	110	112	201
20	0.5	0	0	0	0	7	0	0
	2.5	0	0	0.15	0	6.6	0.25	0
	5	0	0.98	0.04	0	5.77	0	0.2
	8	0	0.92	0.03	0	4.35	0	1.7
40	0.5	0	0	0	0	7	0	0
	2.5	0	0	0	0	7	0	0
	5	0	0	0.20	0	6.8	0	0
	8	0	2.34	0	0	2.64	0	2.02

Table 5. Relation Between Preferred Orientation and Cathode Overpotential for Cyanide Electrolyte with additive.

Electrolytes	T (°C)	Cathode Overpotential (mV)	
		(110)	(110) + (100) + (201)
Additive	20	870 - 1200	1290 - 1410
Low Cyanide	40	770 - 1260	1370
Additive	20	920 - 1180	1320 - 1420
High Cyanide	40	800 - 1270	1380

때 우선배향은 (11.0)에 (10.0) 및 (20.1) 배향이 혼성되었다. 이 결과는 전류밀도가 증가함에 따라서 유기물질의 흡착량이 증가하거나¹⁵⁾ 전류효율이 감소됨으로써 (11.0) 우선배향의 형성이 다소 억제된 반면 격자표면에너지가 보다 낮은 (10.0) 또는 (20.1) 격자면의 결정성장이 용이하게 됨으로써 (11.0) - (10.0) - (20.1)의 혼합배향이 형성된 것으로 판단된다. Ye^{4-} 는 염화 아연의 경우 낮은 전류효율의 전해조건에서 수소흡착등에 의해 (00.1) 격자면의 우선배향이 조장됨을 발표하였다.

3.3 전착층의 표면형상 및 단면조직

(1) 첨가제를 첨가하지 않은 시안화물

시안화 아연의 전착층 조직은 음극과 전압 및 전류효율 등 전해조건에 따라서 변화하였다. (11.0) 우선배향을 나타내는 전착층의 표면형상은 Fig. 4-5 및 Fig. 6-d와 같이 mossy 형상의 colony 조직을 나타내었다. colony의 경계는 깊은 크레비스(Crevise)로써 결정 성장과정에서 입계에 불순물 및 수소의 국부적인 흡착에 의해 형성된 것으로 R. Weil²³⁾은 해석하였다. 또한 전류밀도가 증가함에 따라서 colony의 크기는 감소하였는데 이것은 Fig. 1과 같이 전류효율이 80%에서 50%까지 저하됨으로써 크레비스의 형성이 촉진된 데 기인하는 것으로 생각된다.

Naybour⁸⁾와 Bockris¹²⁾ 등은 알칼리 아연의 경우 낮은 과전압의 조건에서 mossy 형상의 표면조직이 형성됨을 발표하였다.

또한 Finch²⁴⁾ 등은 저전류밀도에서 수소흡착에 기인하여 미세한 결정립의 mossy 형상이 형성된 것으로 해석한 바 있다.

반면에 저시안화물에서 $20^{\circ}\text{C} - 0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 의 저전류밀도의 전해조건인 경우는 (11.0) 우선배향을 현저히 나타내고 있으나 표면형상은 mossy 형상이 아닌 조대한 블록(Block) 결정을 형성하였다.

이 결과는 높은 전류효율과 매우 낮은 음극과전압을 나타내는 전해조건으로 인하여 수평방향으로 결정성장 속도가 증가함으로써 블록형태의 표면 조직을 형성한 것으로 해석된다.

(11.0) 우선배향을 형성한 전착층의 단면조직은 Fig. 7-8의 결과와 같다. 전류밀도가 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 이

하의 조건에서는 주상조직을 나타내었고 $5-8\text{A}/\text{dm}^2$ 으로 증가함에 따라서 미세한 입상조직을 형성하였다. 저전류밀도의 경우 양호한 전류효율 및 낮은 과전압의 전해조건임으로 결정핵 형성속도가 낮게 된 반면에 결정성장속도가 증대됨으로써 주상조직을 형성한 것으로 생각된다.

Lindberg¹¹⁾는 시안화 아연의 전착층이 주상조직을 나타냄을 조사한 바 있다. 반면에 전류밀도가 증가한 경우는 과전압의 증가 및 전류효율의 감소 결과로 인하여 결정핵 생성속도가 증가하고 결정성장이 억제됨으로써 미세한 입상조직을 나타낸 것으로 판단된다.

한편 40°C 의 전해조건에서 형성된 (10.3) + (11.0) 혼합 우선배향의 전착층의 경우는 Fig. 6-a, b와 Fig. 9-a, b의 결과와 같이 대체로 불규칙한 판상결정의 표면조직을 형성하였다. 이 결과는 Fig. 1-3에서 알 수 있는 바와 같이 고온 및 저전류밀도의 전해조건인 경우 과전압이 낮고 전류효율이 증가함으로써 미세한 mossy 형상의 표면조직이 억제되고 판상결정이 형성된 것으로 생각된다.

Thomas³⁾ 및 Fratesi⁶⁾ 등은 전류효율이 양호한 산성 아연에서 전류밀도가 낮은 경우에 판상결정의 표면조직이 형성됨을 발표하였다. 반면에 전류밀도가 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 으로 증가함에 따라서 표면조직은 Fig. 6-c 및 Fig. 9-c의 결과와 같이 mossy 형상의 컬러니조직 또는 엽상조직을 나타내었다. 이 결과는 전해조건이 높은 음극과전압 및 저전류효율의 조건이므로 인하여 핵생성속도 및 수소흡착이 증가됨으로써 판상결정의 성장이 억제되고 mossy 형상의 조직을 형성한 것으로 생각된다.

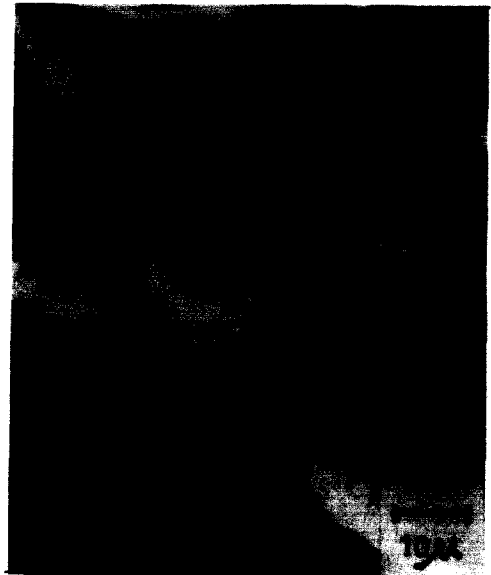
(10.3) + (11.0) 우선배향을 가진 전착층의 단면조직은 Fig. 10-11의 결과와 같이 입상조직을 나타내었으며 전류밀도가 증가함에 따라서 미세화되었다.

(2) 첨가제를 첨가한 시안화물

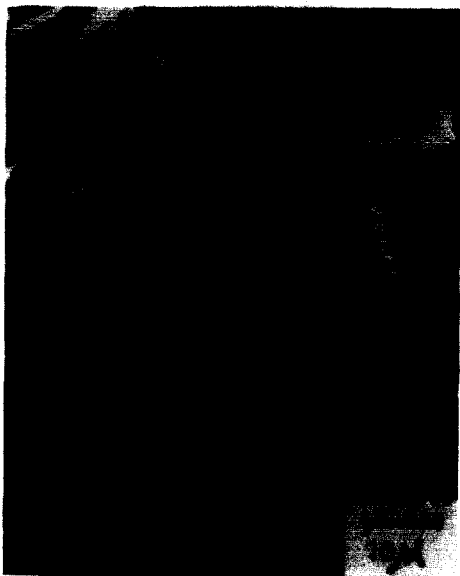
첨가제를 포함한 시안화물의 경우 (11.0) 우선배향의 전착층은 Fig. 12-a, b, Fig. 13-a, b, Fig. 14-a, b, Fig. 15-b, c의 결과와 같이 미세한 결정립의 평활한 표면조직을 나타내었다. 이 결과는 유기물질이 전착층 결정표면의 활성영역 또는 성장부위에 우선적으로 흡착됨으로써 그 결정의 성장이 억제되고 금속이온이 비활성 영역(凹凸등)에 전착됨



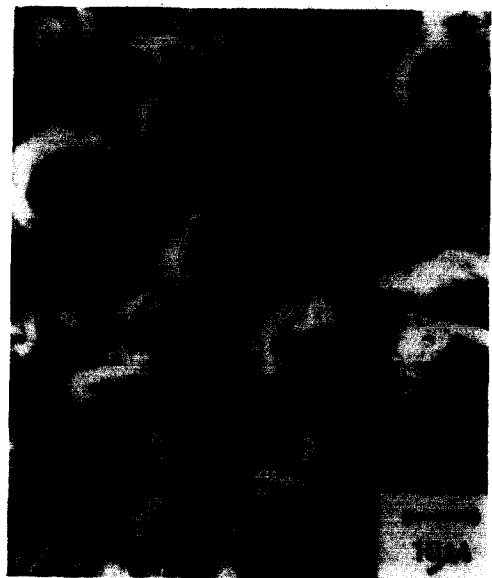
(a) 0.5 A/dm²



(b) 2.5 A/dm²



(c) 5 A/dm²

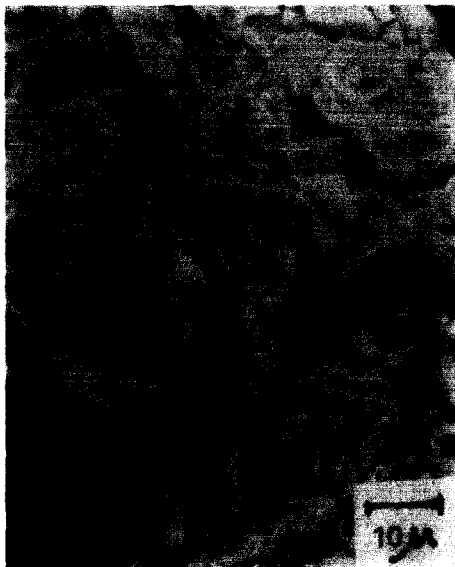


(d) 8 A/dm²

Fig 4. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from Additive free Low Cyanide Electrolyte at 20 °C.

(a) 0.5 A/dm^2 (b) 2.5 A/dm^2 (c) 5 A/dm^2 (d) 8 A/dm^2

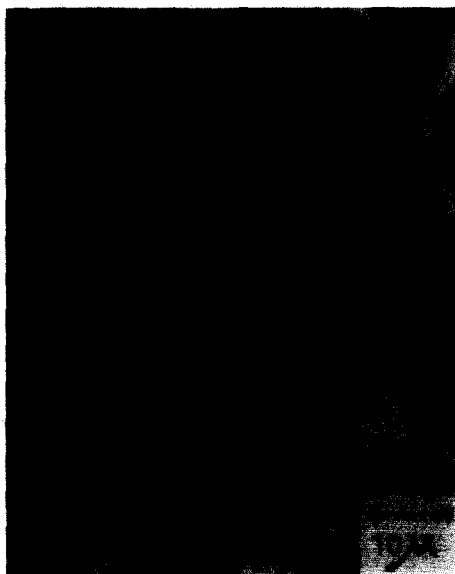
Figure 5. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from Additive free High Cyanide Electrolyte at 20°C



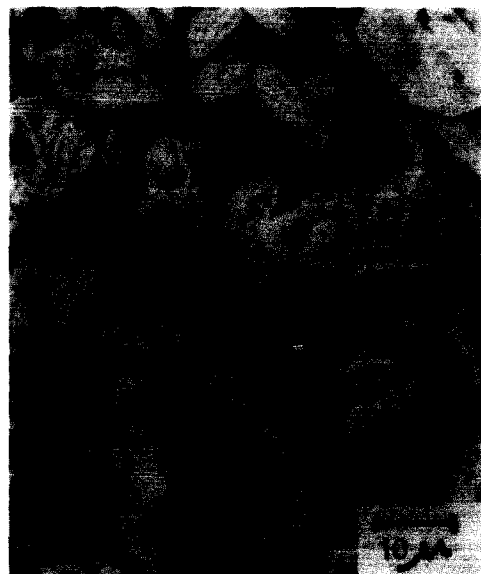
(a) 0.5 A/dm^2



(b) 2.5 A/dm^2



(c) 5 A/dm^2

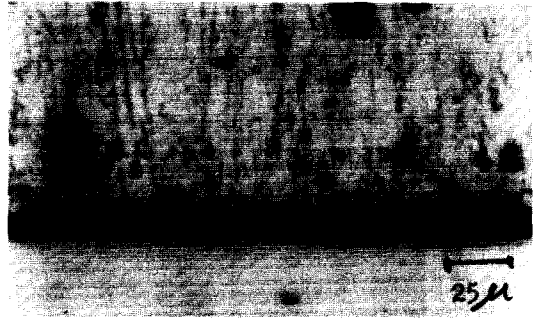


(d) 8 A/dm^2

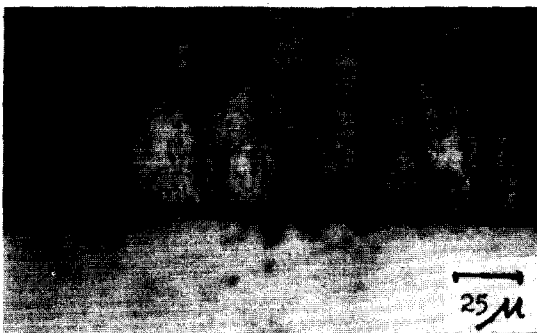
Figure 6. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from Additive free Low Cyanide Electrolyte at 40°C



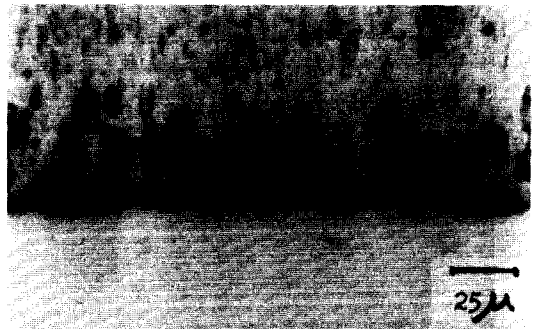
(a) 0.5 A/dm²



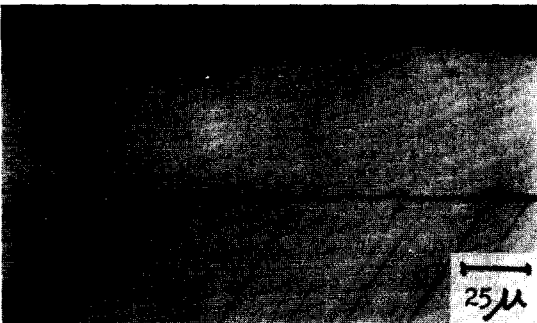
(a) 0.5 A/dm²



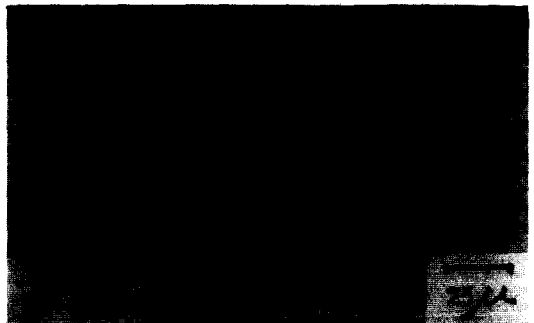
(b) 2.5 A/dm²



(b) 2.5 A/dm²



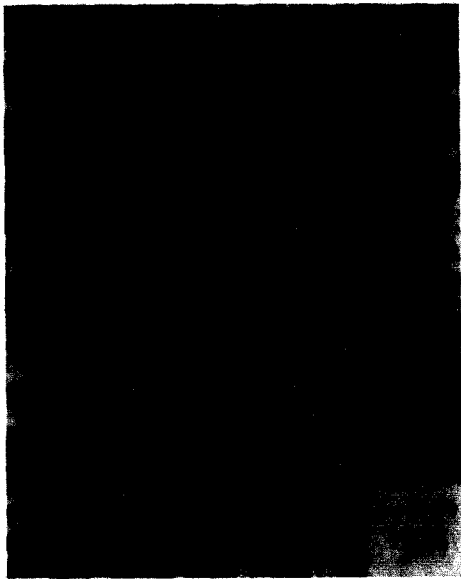
(c) 5 A/dm²



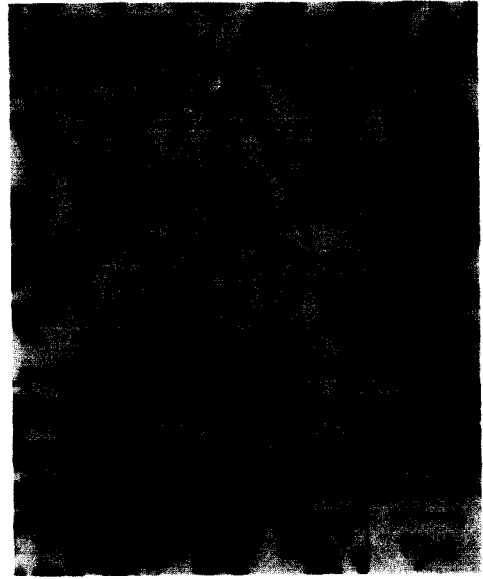
(c) 8 A/dm²

Figure 7. Optical Micrographs of Zn deposits Additive free Low Cyanide Electrolyte at 20 °C.

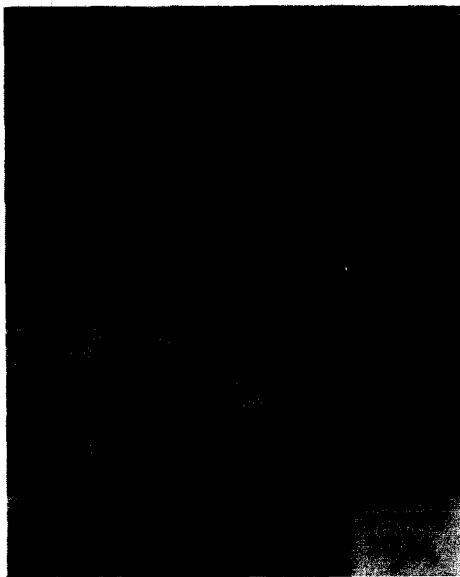
Figure 8. Optical Micrographs of Zn deposits from Additive free High Cyanide Electriylte at 20 °C



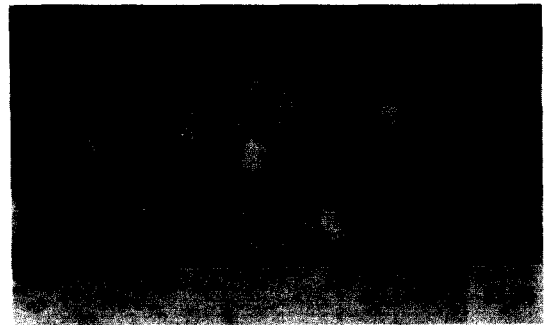
(a) 0.5 A/dm²



(b) 2.5 A/dm²



(c) 5 A/dm²



0.5 A/dm²

Figure 9. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from Additive free High Cyanide Electrolyte at 40 °C.

Figure 10. Optical Micrograph of Zn deposit from Additive free Low Cyanide Electrolyte at 40 °C.

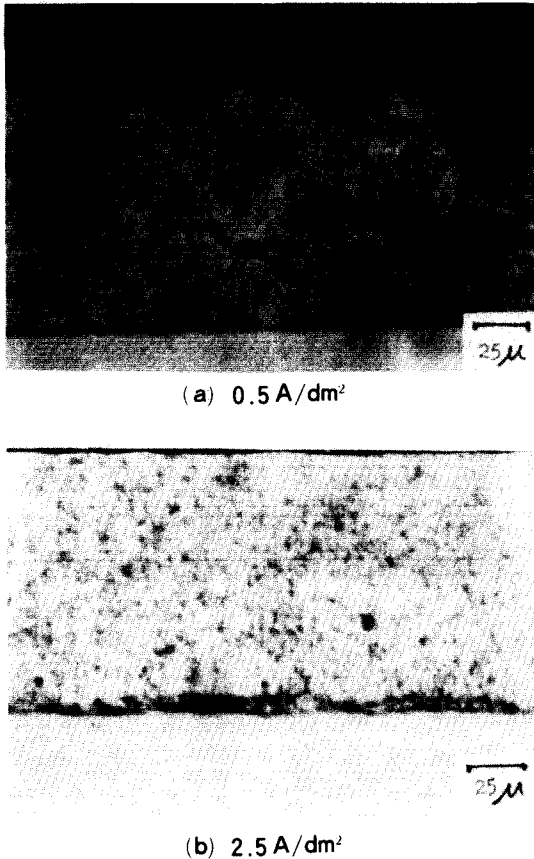


Figure 11. Optical Micrographs of Zn deposits from Additive free High Cyanide Electrolyte at 40 °C.

로써 평활한 조직이 형성된 것으로 판단된다^{2, 8, 25}. 그러나 40°C - 0.5A/dm²의 전해조건에서는 Fig. 15-a와 같이 양호한 전류효율 및 비교적 낮은 과전압에 의해 미세한 판상결정의 조직이 형성되었다. 또한 저시안화육의 경우 전류밀도가 2.5~5A/dm²으로 증가한 40°C의 조건에서 전류효율의 감소에 의해 크레비스가 형성되고 따라서 Fig. 15-b, c와 같이 켈러니 조직을 나타내었다.

(11.0)우선배향의 전착층 단면조직은 대체로 Fig. 16-a, b 및 Fig. 17-a, b와 같이 미세한 전계배향의 조직을 나타내었다. 이 결과는 유기물질의 흡착에

기인하여 결정의 수평방향으로의 성장이 억제된 때분인 것으로 생각된다^{2, 26}.

(11.0) + (10.0)우선배향의 전착층은 Fig. 12-c, Fig. 13-c, Fig. 14-c의 결과와 같이 대체로 미세한 결정의 표면조직을 나타내었으며 단면조직은 Fig. 16-c 및 Fig. 17-c와 같이 미세한 전계방향의 조직을 형성하였다.

반면에 전류효율이 크게 저하된 저시안화육의 고전류밀도 (8A/dm²)의 조건에서는 Fig. 12-d 및 Fig. 15-d와 같이 층상(layer) 및 둥근모양(boulder)의 크레비스가 형성되었으며 유기물 흡착 및 과전압의 증가에 의해 매우 미세한 평활한 조직이 형성되었다.

층상형태의 크레비스가 형성된 기구는 앞으로 규명되어야 할 과제라 생각된다.

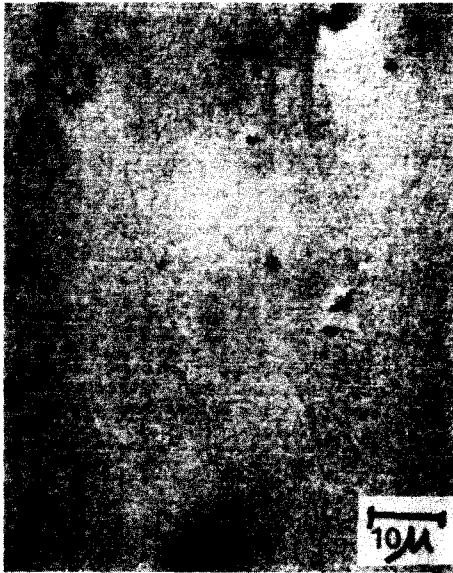
Vagramyan 등⁵은 첨가제가 첨가된 시안화육에서 과전압의 변화에 따라서 평활한 표면조직 또는 미세한 결정조직을 형성함을 발표하였다.

4. 결 론

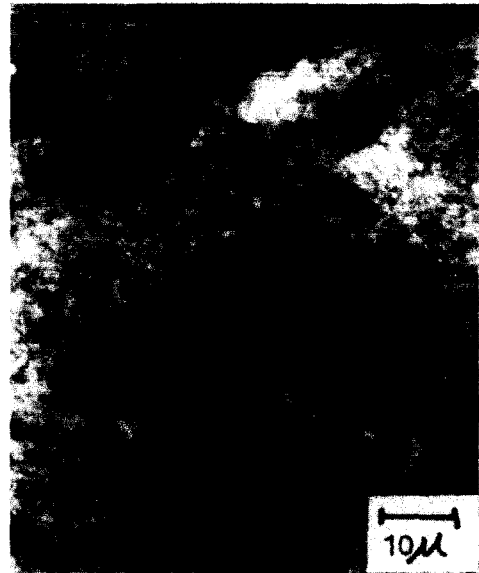
1) 시안화 아연의 전류효율은 전류밀도 및 온도의 증가에 따라서 증가하였으며 첨가제를 첨가한 경우에는 보다 저하되었다. 음극과전압은 온도의 감소 전류밀도의 증가 및 첨가제의 첨가로 인하여 현저히 증가하였다.

(2) 첨가제가 첨가되지 않은 시안화육의 경우 40°C의 전해조건에서 음극과전압이 790~1060mV의 범위에서는 (10.3) + (11.0)우선배향이 형성되었으며 1100mV 이상으로 증가함에 따라서 (11.0)우선배향을 나타내었다. 또한 20°C의 전해조건에서는 전전류밀도의 범위에서 (11.0)우선배향이 형성되었다. 첨가제를 첨가한 시안화육의 경우는 800~1270mV의 음극과전압 범위에서 (11.0)우선배향을 형성하였고 1300~1410mV의 과전압으로 증가함에 따라서 (11.0)배향에 (10.0) + (20.1)배향이 혼성되었다.

(3) 첨가제를 첨가하지 않은 시안화육의 표면조직은 (11.0)우선배향의 전착층의 경우 mossy형상의 켈러니조직을 형성하였고 전류밀도가 증가함에 따라서 켈러니의 크기는 감소하였다. 이때 전착층의 단면조직은 저전류 조건에서는 주상조직을 나타내



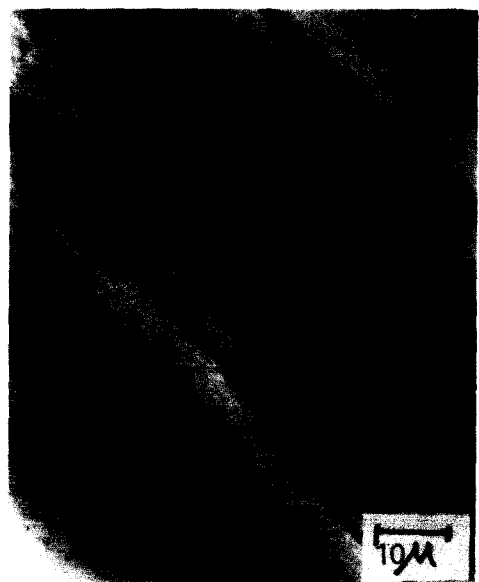
(a) 0.5 A/dm²



(b) 2.5 A/dm²



(c) 5 A/dm²



(d) 8 A/dm²

Figure 12. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from Low Cyanide Electrolyte with Additive at 20 °C.

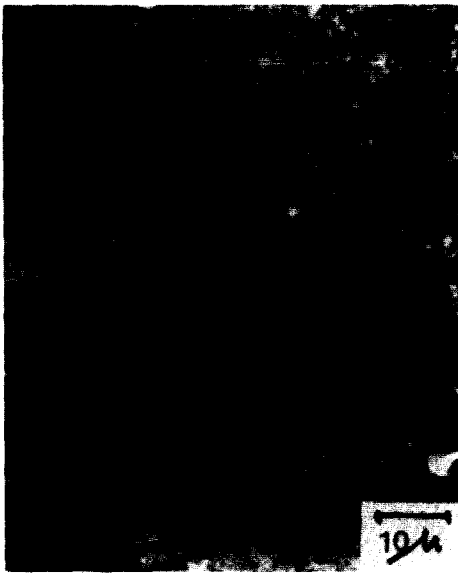
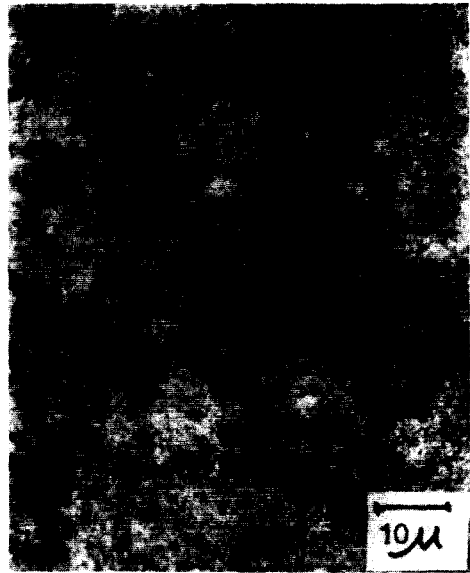
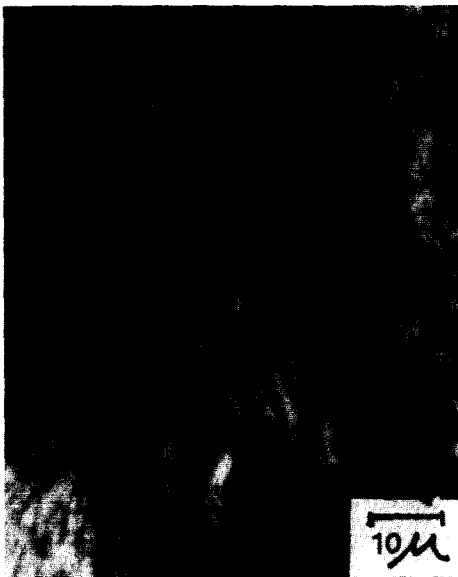
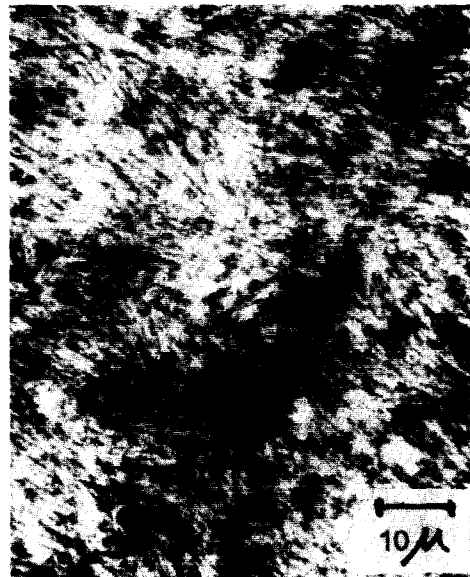
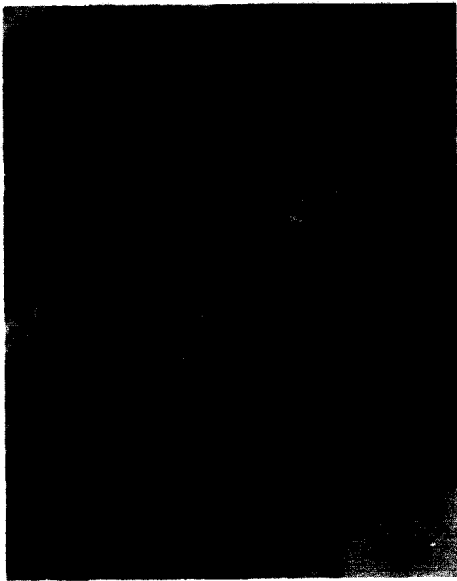
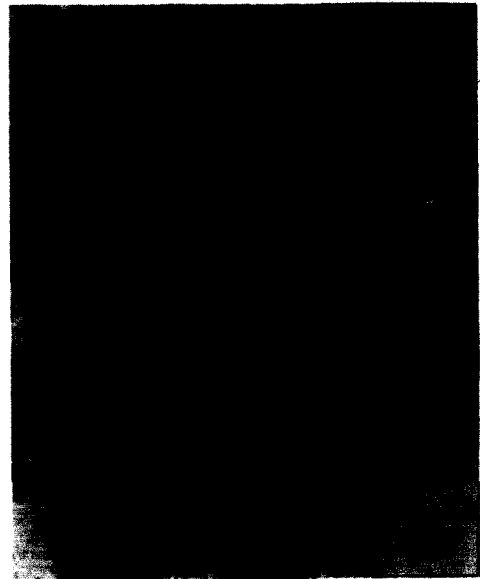
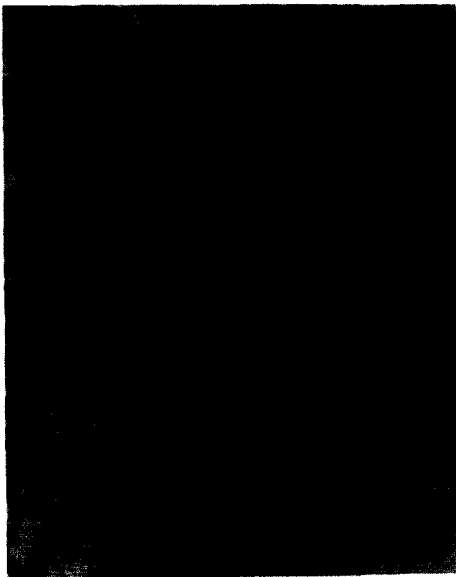
(a) 0.5 A/dm²(b) 2.5 A/dm²(c) 5 A/dm²(d) 8 A/dm²

Figure 13. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from High Cyanide Electrolyte with Additive at 20 °C.

(a) 2.5 A/dm²(b) 5 A/dm²(c) 8 A/dm²

었고 전류밀도가 증가함에 따라서 미세한 입상조직을 형성하였다. (10.3) + (11.0) 혼합 우선배향의 전착층은 저전류 밀도의 조건에서는 불규칙한 판상결정의 표면조직을 나타내었고 전류밀도가 증가함에 따라서 다시 mossy 형상의 조직을 형성하였다. 이 경우의 단면조직은 입상조직을 나타내었고 전류밀도가 증가함에 따라서 미세화 되었다.

(4) 첨가제를 첨가한 시안화욕의 경우 (11.0) 우선배향의 전착층은 평활한 표면조직을 나타내었으며 40°C의 조건에서 전류밀도가 2.5-5A/dm²인 경우는 전류효율의 감소에 따라서 평활한 컬러니조직이 형성되었다. 이때의 단면조직은 미세한 전계배향의 조직을 나타내었다. (11.0) + (10.0) 혼합 우선배향의 전착층은 미세한 결정립의 표면조직을 나타내었고 전류효율이 크게 저하된 저시안화욕의 경우 (8 A/dm²)는 층상 또는 보울더 형태의 크레비스가 형성되었다. 이때의 단면조직도 대체로 미세한 전계배향의 조직을 나타내었다.

Figure 14. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from High Cyanide Electrolyte with Additive at 40°C.

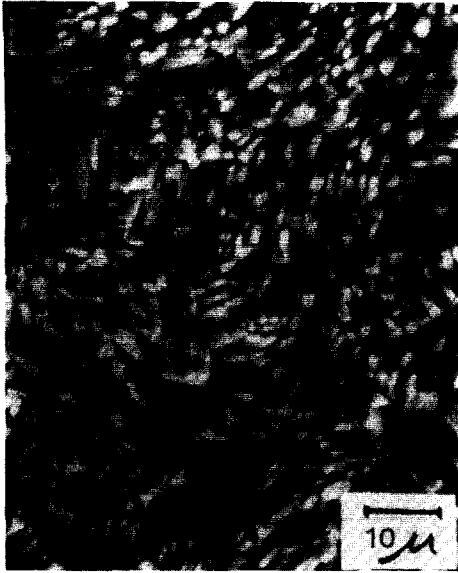
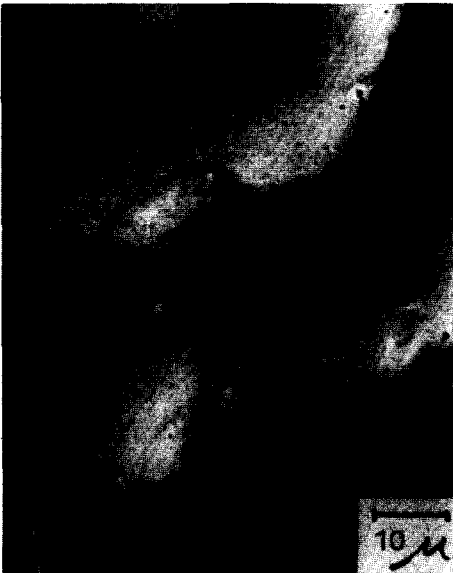
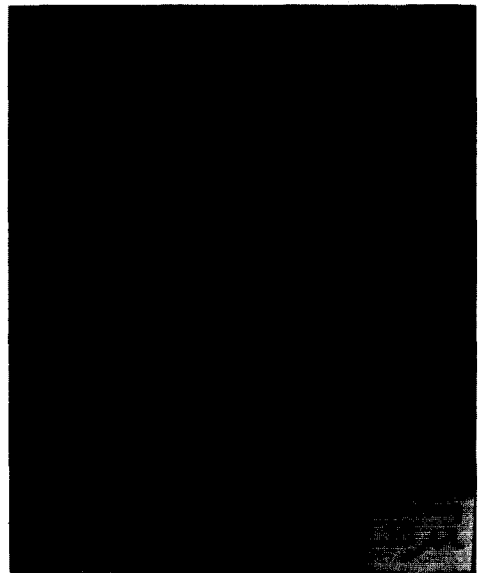
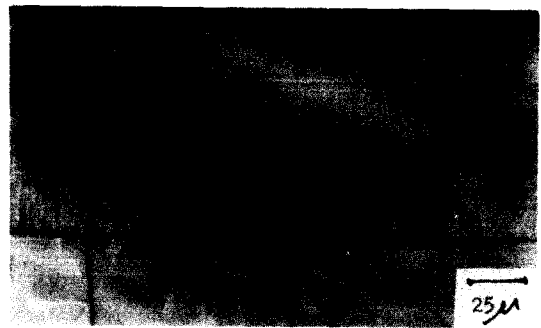
(a) 0.5 A/dm²(b) 2.5 A/dm²(c) 5 A/dm²(c) 8 A/dm²

Figure 15. Scanning Electron Micrographs of Zn deposits from Low Cyanide Electrolyte with Additive at 40 °C.



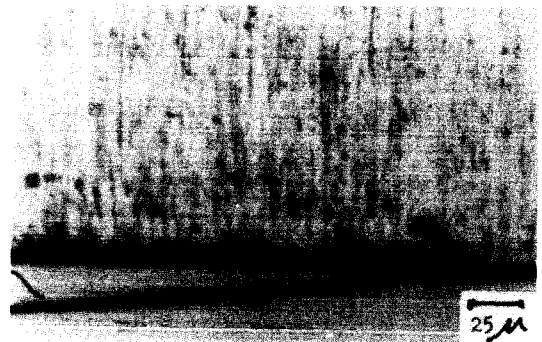
(a) 0.5 A/dm²



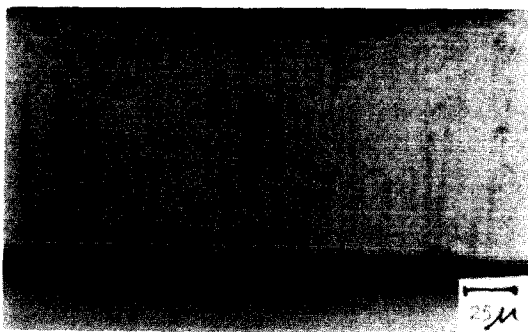
(a) 2.5 A/dm²



(b) 2.5 A/dm²



(b) 5 A/dm²



(c) 5 A/dm²



(c) 8 A/dm²

Figure 16. Optical Micrographs of Zn deposits from Low Cyanide Electrolyte with Additive at 20 °C.

Figure 17. Optical Micrographs of Zn deposits from High Cyanide Electrolyte with Additive at 20 °C.

Reference

1. U. Lindberg, S. Ramsin, L. Lind and L. Relay, *Plating*
2. F. Hasko, *Galvanotechnik*, **60**, 433 (1969)
3. B. K. Thomas and D. T. Fray, *J. applied electrochem*, **11**, 677 (1981)
4. G. C. Ye, G. S. Park and G. O. Son, *J. of Metal Fin. Soc. of Korea*, **16**(4) (1983)
5. T. Vagranyan, J. S. Li, Leach and J. R. Monon, *J. Materials Science*, **14**, 1170 (1979)
6. D. J. Mackimmon, J. M. Brannen and V. I. Lakshmann, *J. Appl. Electrochem.* **9**, 603 (1979)
7. J. W. Diggie and A. Damjanovic, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 65 (1970)
8. R. D. Naybour, *Electrochem. Acta*, **13**, 763 (1968)
9. A. Weymeersch, R. Winand and L. Renard, *Plating and Surf. Fin.*, **68**(5), 118 (1981)
10. Ryoitiro Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 206 (1959)
11. J. E. Oxley, N. A. S. A. CR-377 (1966), 5-3908 (1964)
12. J. O. M. Bockris, Z. Nagy and D. Drazic, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 30 (1973)
13. N. A. Pangarov, *Electrochem. Acta*, **7**, 139 (1962), **9**, 721 (1964)
14. A. K. N. Reddy, *Electroanal Chem.*, **6**, 141, 153 159 (1963)
15. D. N. Lee and Y. W. Chang, *J. Korean Inst. Metals*, **12**, 243 (1974)
16. E. Raub and Miller, *Fundamentals of Metal deposition*, Elsevier Pub. Co., N. Y., **80**, 115, 122 (1967)
17. R. Fratesi, G. Roventi, M. Maja and N. Penzzi, *J. Applied Electrochem*, **10**, 765 (1980)
18. H. H. Geduld, *Metal Hand book* (9th. Ed), vol 5, 244 (1971)
19. J. Hajdu and J. Zehnder, *Plating*, **58**(5), 458 (1971)
20. E. Epelboin, M. Froment and G. Maurin, *Plating*, **56**, 356 (1969)
21. E. Raub and O. Loebich, *Metal oberflache*, **16**, 1 (1962)
22. E. C. Potter, *Electrochem. Ueaver-Hulme Press London*, (1961)
23. R. Weil and H. C. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 295, (1962)
24. G. I. Finch and D. N. Layton, *J. Electrodep. Tech Soc.*, **27**, 215 (1951)
25. J. L. Dye and O. J. Klingenmaier, *J. Electrochem Soc.*, **104**, 275 (1952)
26. E. Raub, *Metal oberflache*, **5**, 1317 (1953)