

금속표면처리  
Journal of the Metal Finishing Society of Korea  
Vol. 18, No. 4, Dec. 1985

〈연구논문〉

## 亜鉛電着層의 현미경조직에 미치는 電解液 흐름의 影響

芮 吉材 · 金 勇雄 · 安德秀<sup>+</sup>  
영남대학교 공과대학 금속과  
<sup>+</sup>포항제철 연구소

## The effect of electrolyte flow on the microstructure of zinc electrodeposits

G. C. YE, Y. U. KIM, and D. S. Ahn<sup>+</sup>

Dept. of Metallurgical Engineering  
Young Nam University  
Kyongsan-gun, Kyongbuk, Korea  
Pohang Steelworks Researcher Laboratories

### Abstract

The microstructure of the zinc electrodeposits was investigated by changing the flow rate of electrolyte in zinc sulfate Bath. The cathode current efficiency increased with increasing flow rate of electrolyte. The preferred orientation of zinc electrodeposit changed from (11.2) texture to (10.3) or (10.1) + (10.2) texture with increasing current density in the range of flow rate, 0.2-1.2m/sec.

The morphology of the deposits changed from the sponge deposit to the blocks of hexagonal crystallites packed together through the structures of fine polycrystallite with increasing current density. The microstructure of the cross-section of the above deposits are granular structure and columnar structure respectively.

The surface roughness of zinc electrodeposits decreased with increasing current density and flow rate of electrolyte.

### 1. 서 론

전기아연도금은 방식효과가 우수하며 용융아연도금법등에 있어서 시효현상에 의한 피복재질의 변화 등의 단점을 극복할 수 있어 성형성등이 또한 우수한 장점이 있다.<sup>(1,2)</sup>

통상의 전류밀도에 있어서 아연전착층의 조직특성에 대하여 연구가 이루어져 왔으며<sup>(3-8)</sup> 전해액의

교반(flow)에 의한 고전류밀도 전해조건에 있어서 전해액 및 전착층의 특성에 대해서도 최근 많은 연구가<sup>(9-12)</sup> 수행된 바 있다.

Thomas 등은<sup>(3)</sup> 염화아연 전해액에서 전류밀도가 10~30A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 우선배향이 (10.3) · (00.2) → (00.2)로 변하고 표면조직은 육방판상결정 및 분말형태로 됨을 발표하였다. 또한 황산염 전해액의 경우<sup>(4-8)</sup> 아연전착층의 표면형상은

1~20A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 층상으로 쌓인 판상 결정상을 나타내고 (10.1) 우선배향을 나타낸다고 발표되고 있다.

Naybour<sup>(9)</sup>는 전해액의 유속 및 전류밀도의 변화에 따라서 아연전착층의 조직이 덴드라이트, 구근모양(bulbous) 및 평활한 표면조직으로 변화됨을 발표하였다. 또한 weymersch<sup>(10)</sup>는 산성아연 전해액에서 전해액의 유속 및 전류밀도의 변화에 따라서 전착층은 스폰지형, 치밀한 조직 및 덴드라이트 표면조직을 형성하고 우선배향은 전류밀도의 증가(0-350 A/dm<sup>2</sup>)에 따라서 (11.2) - (10.1) - (0.01) - (10.0)으로 변화됨을 연구하였다. 그러나 선행연구에서 전착층의 조직 및 우선배향의 결과에 대하여 그 해석이 부족한 단계이다. 따라서 본 연구에서는 황산아연전해액을 사용하여 전해액의 유속을 0.2-1.2m/sec 범위로 변화시키고 전류밀도 및 온도를 변화하여 아연전착층의 조직특성(현미경조직, 표면거칠기 및 우선배향등)을 조사함을 목적으로 하였다. 또한 동일한 황산아연전해액의 무교반 전해조건에 대한 연구결과와<sup>(13)</sup> 비교하여 전착층특성에 미치는 유속의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

아연전착층 전해를 위하여 사용한 전해액의 조성은 Table 1과 같으며 전해액은 이중증류수를 사용하고 활성탄(3g/l) 및 아연분말을 첨가한 후 여과하여 불순물을 제거하였다.

음극은 저탄소강 박판(40×50×0.2mm)을 탈지한 후 5% -HCl 수용액으로 활성화 처리를 행하였다.

Table 1. The chemical composition of electrolyte for deposition.

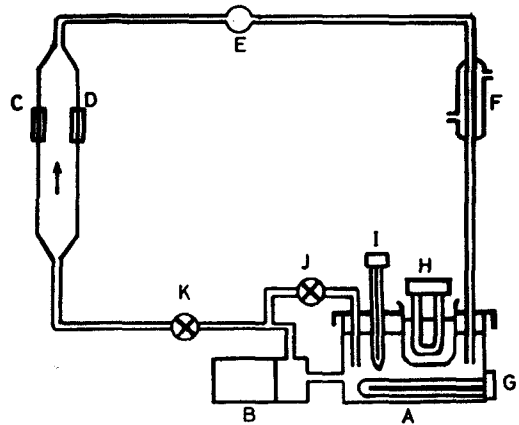
Composition	Grade	Conc. (g/l)
Zinc Sulfate ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	E. P	350
Ammonium Sulfate (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	E. P	30

양극은 순도 99.99% 전해아연판을 음극과 동일한 면적으로 하였다.

본 실험의 전해장치는 Fig. 1과 같으며 극간거리 2cm인 전해셀에 전해액을 순환시키기 위해 5ℓ용량의 예비조 및 magnetic pump를 사용하였다. 전해액의 온도는 수온자동온도조절기로서 ±1℃로 유지하였고 전해액의 유속은 펌프용량(124, 48 및 72ℓ/min) 및 valve로 조정하였고 유량계로 측정하였다.

전해조건은 음극전류밀도를 1-40A/dm<sup>2</sup> 범위로 하고 전해액온도는 40℃ 및 60℃로 변화시켰다.

전해액의 유속은 0.2, 0.4 및 1.2m/sec로 변화하여 전해하였다. 음극전류효율은 일정시간 전해한 전착층의 무게를 측정하여 결정하였고 음극과전압은 digital multimeter와 strip chart recorder를 사용하여 전해시의 동전위와 평형전위를 측정하여 그 차이값으로 결정하였다.



- A : Reservoir
- B : Magnetic pump
- C : Cathode
- D : Anode
- E : Flowmeter
- F : Cooler
- G : Heater
- H : Heater
- I : Thermoregulator
- J : Valve
- K : Valve

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for zinc electroplating.

대극은 카로멜전극을 사용하였다. 전착층의 우선 배향은 X-ray diffractometer ( $\text{Cu K}\alpha_1$ )를 사용하여 각 결정격자면의 적분강도를 구한후 집합조직계수로 환산하여 결정하였다.<sup>14</sup>

전착층의 표면조직과 단면조직은 SEM (ISI-SS130) 및 금속현미경으로 촬영하였다.

또한 전착층의 표면조도는 측정식 측정기 (surf-corder SE-3H)를 이용하여 칩의 상하 움직임을 확대(X 2000) 기록하고 평균조도(Ra) 및 최대조도(rmax)를 구하였다.

측정길이는 8 mm이고 종횡으로 측정하여 평균값으로 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### (1) 음극전류효율 및 과전압

아연전해에 있어서 전해액의 유속과 음극전류밀도 및 온도의 변화에 따른 음극전류효율의 변화는 Fig. 2와 같다. 전류밀도가  $1 \text{ A/dm}^2$ 에서  $40 \text{ A/dm}^2$ 로 증가함에 따라서 전류효율은 감소하였으며 온도

가  $40^\circ\text{C}$ 에서  $60^\circ\text{C}$ 로 상승함에 따라서 1~2% 정도로 그 효율은 향상되었다. 이 결과는 전류밀도의 증가와 온도의 저하에 따라서 아연전해과전압의 증가 정도가 수소과전압의 경우보다 크기 때문에 전해액의 수소발생이 상대적으로 증가되는데 기인하는 것으로 해석된다.<sup>15, 16</sup> Hajdu<sup>16</sup> 및 Ye<sup>17</sup> 등은 시안화 아연전해에서 온도가 저하되거나 전류밀도가 증가함에 따라서 음극전류효율이 저하됨을 발표한 바 있다.

또한 Martin<sup>21</sup> 및 Weymeersch<sup>10</sup> 등은 황산아연 전해액에서 온도의 상승에 따라서 그 효율은 증가되고 전류밀도가 증가함에 따라서 중전류밀도( $40 \text{ A/dm}^2$ )까지는 증가하다가 그 이상 증가됨에 따라서 다시 저하됨을 발표하였다.

또한 전해액의 유속이  $0.2 \text{ m/sec}$ 에서  $1.2 \text{ m/sec}$ 로 증가함에 따라서 전류효율은 현저히 증가되었으며 전해가능한 전류밀도도  $40 \text{ A/dm}^2$ 로 증가되었다.

다시 말하면  $60^\circ\text{C}$ 의 조건에서 유속이 각각  $0.2$  및  $1.2 \text{ m/sec}$ 인 경우 전류효율은 85~92% 및 91~95%의 전류효율을 나타내었다.

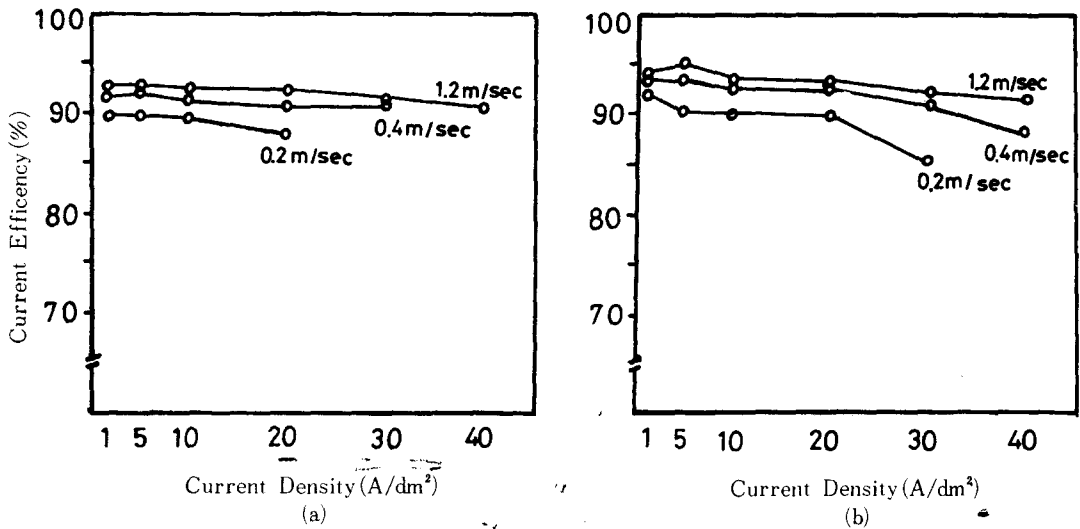


Fig. 2 Influence of flowrate on cathode efficiency with current density at (a)  $40^\circ\text{C}$ , (b)  $60^\circ\text{C}$

반면에 무교반의 경우는 1~10A/dm<sup>2</sup> 범위에서 82-88%의 낮은 값을 나타냄을 조사한 바 있다.<sup>13</sup> 통상의 황산아연전해액의 경우 사용가능한 전류밀도는 3-15A/dm<sup>2</sup> 범위로서 전류밀도가 증가함에 따라서 음극전류효율은 감소하고 동시에 음극에의 금속이온 이동(mass transfer)이 제한됨으로서 불량한 전해가 된다.<sup>10</sup>

금속이온의 이동현상은 금속이온의 농도, 전해액의 점성, 온도 및 확산층두께등의 제인자에 의존하며 따라서 확산층의 두께제어는 고전류밀도 전해에

서는 필수적 요건이 되고 있다.

따라서 전해액의 흐름에 의해 확산층의 두께를 현저히 감소시키고 금속이온의 이동을 촉진함으로써 고전류밀도 및 높은 음극전류효율의 전해가 이루어짐을 Weymeersch<sup>10</sup>는 발표한 바 있다. 전해조건의 변화에 따른 음극과전압의 변화는 Fig. 3과 같다. 전류밀도가 증가함에 따라서 과전압은 증가하였으며 온도 60℃로 상승한 경우는 40℃에 비하여 다소 감소하였다. 이 결과는 전류밀도의 증가 및 온도의 감소에 따라서 활성화분극 및 농도분극

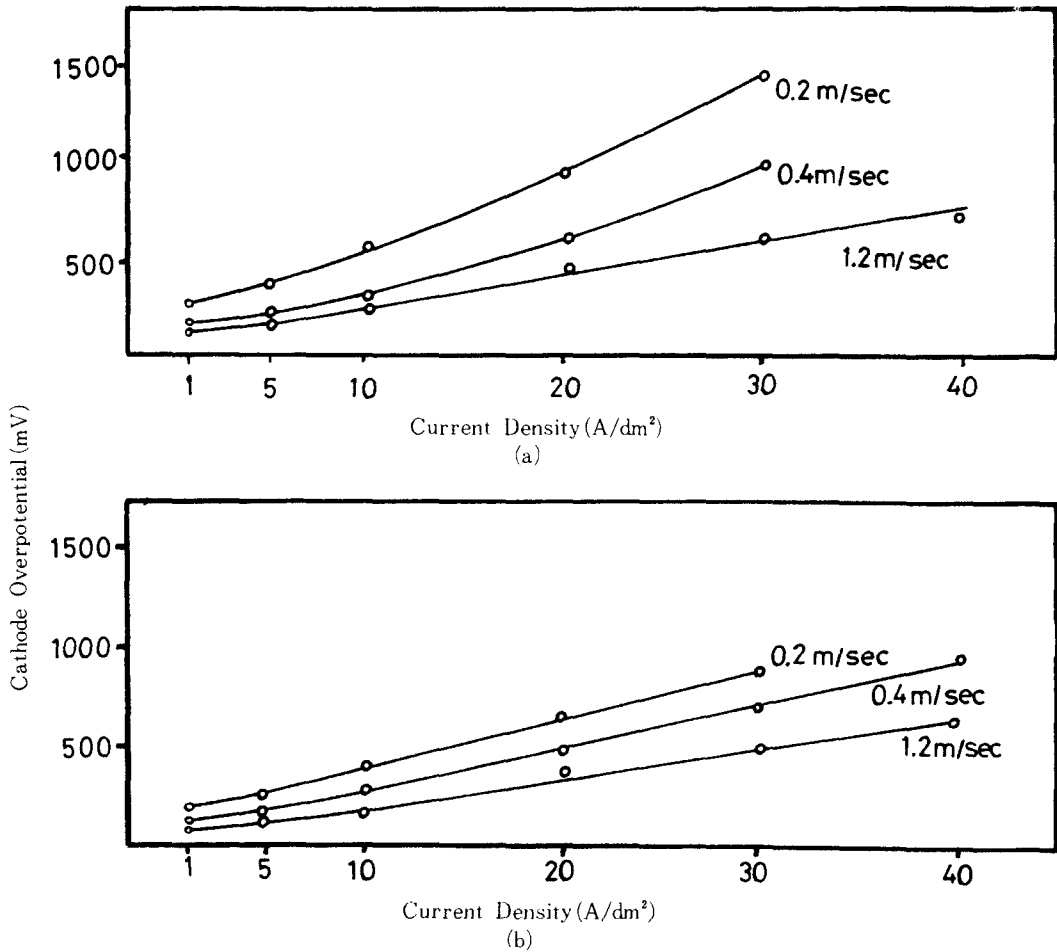


Fig. 3 Cathode overpotential curve as a function of current density and flowrate at (a) 40°C, (b) 60°C

이 증가된데 기인하는 것으로 해석된다.<sup>15)</sup>

또한 유속이 0.2m/sec에서 1.2m/sec로 증가됨에 따라서 과전압은 현저히 저하되었으며 특히 1.2 m/sec의 높은 유속에서는 전류밀도 증가에 따른 과전압의 증가는 완만하였다. 이 결과는 전해액의 흐름에 의해 확산이중층의 두께가 감소하여 농도과전압이 저하된 때문으로 해석된다.<sup>15)</sup>

### (2) 전착층의 우선배향

전해액의 유속등 전해조건의 변화에 따른 전착층의 우선배향의 변화는 Table 2의 결과와 같다. 전해액의 유속이 0.2~0.4m/sec 범위로 낮은 조건에서는 전류밀도가 5 A/dm<sup>2</sup> 이하인 경우 (11.2) 우선 배향을 주로한 (11.2 + 2) + (11.0) 혼합배향이 형성되었다. 전류밀도가 10~40 A/dm<sup>2</sup> 범위로 증가함

에 따라서 (10.3) 우선배향이 T.C 값 3.0 이상으로 현저히 형성되었다.

다시 말하면 음극과전압이 대체로 95~250mV 범위에서는 (11.2) 우선배향이 주로 형성되고 과전압이 290~1000mV 범위로 증가한 조건에서는 (10.3) 우선배향이 형성되었다. 전해액의 유속이 1.2m/sec로 증가한 조건에서는 우선배향은 다음과 같았다. 5 A/dm<sup>2</sup> 이하의 낮은 전류밀도의 경우는 (11.2) 우선 배향을 주로한 (11.2) + (11.0) 배향이 대체로 형성되었고 전류밀도가 10~40A/dm<sup>2</sup> 범위로 증가함에 따라서 (10.1) + (10.2) 혼합배향을 나타내었다. 이때 음극과전압은 각각 70-160 및 160~740 mV 범위를 나타내었다.

본 실험과 동일한 전해액을 사용한 무교반 전해 조건의 실험결과<sup>(13)</sup>는 본 실험결과와 상이하였다.

Table 2 (a) Texture coefficients of reflection plane of zinc deposits at 40°C

	C·D	00·2	10·0	10·1	10·2	10·3	11·0	11·2	20·1	Over potential
0.2 m/sec	1A/dm <sup>2</sup>	0	0	0.41	0.31	0.34	2.96	4.00	0	2 4 8
	5	0	0	0.31	0.13	0.08	2.53	4.97	0	4 0 0
	10	0	0.02	0.32	3.10	4.30	0.14	0.09	0	5 5 8
	20	0.20	0.03	0.33	1.50	3.52	0.50	0.90	0	9 10
0.4 m/sec	1	0	0.20	0.04	0.50	0.24	2.55	4.23	0.25	1 5 8
	5	0.26	0.50	0.80	0.90	0.80	1.54	2.54	0.63	2 0 4
	10	0.79	0.25	0.72	1.99	2.38	0.30	1.34	0.22	2 8 9
	20	0.54	0.04	0.05	1.90	4.66	0.34	0.47	0	5 9 1
	30	0.10	0.07	0.34	0.82	5.70	0.34	0.85	0	9 6 0
1.2 m/sec	1	0	0.10	0.26	0.37	0.34	2.63	4.26	0	1 2 5
	5	0.32	0.59	1.13	0.89	0.45	1.45	2.63	0.54	1 6 0
	10	0.17	0.91	2.86	1.36	2.86	0.67	0.87	0.43	2 4 7
	20	0.92	0.81	1.92	1.26	0.50	0.65	0.98	0.62	4 5 5
	30	0.80	0.97	1.74	1.00	0.97	0.90	0.75	0.87	6 1 6
40	0.72	0.90	1.84	1.10	0.97	0.71	0.97	0.79	7 3 3	

Table 2 (b) Texture coefficients of reflection plane of zinc deposits at 60°C

	C · D	00·2	10·0	10·1	10·2	10·3	11·0	11·2	20·1	Over potential
0.2 m/sec	1 A/dm <sup>2</sup>	0	0.11	0.30	0.38	0.18	1.28	3.30	0	160
	5 "	0.95	0.85	0.60	0.38	0.84	3.22	0.46	0.67	247
	10 "	0.34	0.05	0.50	1.90	3.90	0.42	0.68	0.14	405
	20 "	0.14	0	0	1.19	5.70	0.68	0.22	0	653
	30 "	0.61	0.05	0.36	1.05	4.93	0.31	0.64	0.06	897
0.4 m/sec	1 "	0	0.04	0.49	0.80	0.86	0.70	3.11	0	95
	5 "	0.59	0.51	0.82	0.57	0.80	1.70	2.74	0.20	195
	10 "	0.96	0.12	0.17	0.95	4.49	0.81	0.42	0.09	287
	20 "	0.45	0.13	0.28	1.25	4.01	0.86	0.76	0.25	480
	30 "	0.40	0	0.22	1.50	4.98	0	0.65	0	707
	40 "	0.16	0	0.29	1.90	4.66	0	0.94	0	967
1.2 m/sec	1 "	0	0.04	0.11	0.06	0.14	2.86	3.33	0	70
	5 "	0.98	0.86	2.40	1.35	0.95	0.53	0.66	0.54	113
	10 "	0.69	0.60	2.08	1.37	0.85	0.72	0.96	0.64	158
	20 "	0.87	0.71	2.19	0.96	0.96	0.83	0.94	0.60	412
	30 "	0.86	0.74	1.55	0.89	0.80	0.80	0.64	0.60	515
	40 "	0.24	0.77	2.20	1.42	0.76	0.73	0.96	0.76	648

즉 음극과전압의 증가에 따라서 아연전착층의 우선 배향은 (10.3) → (10.3) + (10.2) → (10.ℓ) + (00.1) (ℓ = 1, 2, 3)로 변화하여 Lee<sup>(14)</sup>의 이론으로 우선배향의 형성결과를 설명한바 있다. 그러나 교반된 전해조건에서 행해진 본 실험의 결과는 Lee<sup>(14)</sup> 또는 Pangarov<sup>(18)</sup> 등의 이론에는 부합되지 못하였다. 전해액의 흐름(flow)에 의하여 음극에 금속이온이 비교적 용이하게 공급되는 본 실험조건에서는 농도와전압의 영향이 감소되고 따라서 우선배향은 주로 결정의 성장속도에 의존될 것으로 판단된다. Sato<sup>(5)</sup>에 의하면 전착층의 우선배향은 결정격자면의 성장속도 또는 격자표면에너지의 대소에 의존하여 결정되는 것으로 설명하였다.

아연전착층 표면부위의 모든 결정립들은 3종류의 격자면 즉 최저성장속도면(또는 최소 표면에너지

의 격자면)인 (00.1) 면과 두번째로 낮은 성장속도의 면에 둘러쌓이게 된다. 만일 두번째 면이 두개의 일차프리즘면(10.0)이거나 피라미드 격자면(10.1)이라 가정하면 Fig. 4의 모형에서 (11.ℓ) (ℓ=1, 2, 3) 우선배향의 형성은 이해될 수 있다.

또한 수소발생이 증가된 전해조건에서는 수소흡착에 의하여 격자면의 표면에너지가 영향을 받게 된다. (00.1) 면을 제외한 저지수 격자면의 표면에너지 차이는 미소함으로서 수소흡착에 영향을 받게 된다.

따라서 수소흡착에 의해서 두번째 성장속도면이 이차프리즘면이 되는 경우 Fig. 4의 모형과 같은 방법으로 (10.ℓ) (ℓ=1, 2, 3) 우선배향이 가능하게 된다. Sato<sup>(5)</sup>는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Zn의 비율이 낮은 경우 (11.ℓ) 우선배향이 형성되고 그 비율이 높은 경우

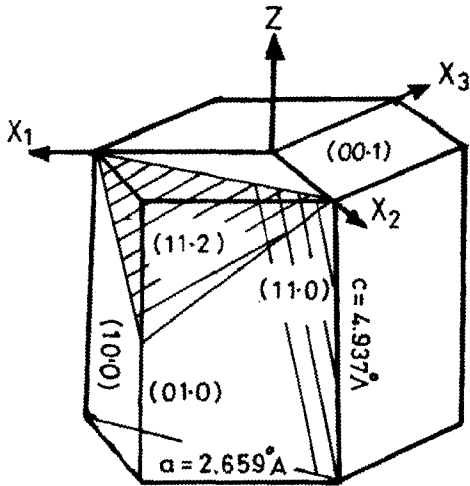


Fig. 4 Explanation of the occurrence of the (11.1) orientation.

는 증가된 수소발생에 의하여 (10.ℓ) 배향이 형성됨을 조사하였다. 따라서 본 실험의 결과는 Sato<sup>2)</sup>의 해석에 대체로 부합되는 것으로 생각된다. 전류효율이 비교적 양호한 전류밀도 (5 A/dm<sup>2</sup>)의 조건에서는 주로 (11.2) 우선 배향이 형성되었으며 전류효율이 다소 저하된 다시 말하면 수소발생이 증가된 전해조건 (10A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도 영역)에서는 (10.ℓ) (ℓ=1, 2, 3) 배향 즉 (10.3) 우선배향 또는 (10.1) + (10.2)의 혼합배향이 형성된 것으로 생각된다. 그러나 0.4m/sec 이하의 유속에서 전류밀도가 5 A/dm<sup>2</sup> 이하로 낮은 조건인 경우 음극전류효율은 90% 정도이며 이 값은 (10.ℓ) 우선배향을 형성한 전해조건 (1.2m/sec) 고유속 및 중전류밀도 이상의 전류효율과 유사함에도 불구하고 우선배향은 (11.2) 배향을 나타내었다.

이 결과는 저전류밀도의 전해조건에서 격자표면 에너지에 미치는 수소흡착의 영향이 감소된데 기인한 것으로 생각되나 자세한 해석은 앞으로의 연구 과제라 생각된다. Froment<sup>19)</sup> 등은 산성야연전해액을 사용한 경우 저전류밀도에서 (11.2) 우선배향이

형성되고 Robin<sup>20)</sup> 은 (10.ℓ) 우선배향을 형성함을 발표하였다.

또한 Weymeersch<sup>18)</sup> 는 2~4m/sec의 고유속에서 전류밀도가 낮은 조건에서는 (11.2) 우선배향이 형성되고 전류밀도가 증가함에 따라서 (10.1) + (00.1) 등으로 변화됨을 보고하였다.

### (3) 전착층의 현미경조직

전해액의 유속이 0.2~0.4m/sec의 경우 표면조직은 Fig. 5~7과 같다. 1 A/dm<sup>2</sup>의 저전류밀도에서는 Fig. 5~7 (a)와 같이 스폰지형태의 표면조직을 나타내었다. 5 A/dm<sup>2</sup>으로 증가하면 Fig. 5~7, (b)와 같이 스폰지형과 판상조직이 혼합된 조직을 나타내었고 10A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 Fig. 5~7 (c)와 같이 표면조직은 기지에 경사지게 층상으로 집적된 불규칙한 판상조직을 형성하였다.

또한 전류밀도가 20~30A/dm<sup>2</sup>으로 증가하는 경우는 Fig. 5~7 (d), (e)처럼 다결정조직 또는 블록형의 결정입으로 구성된 표면조직을 형성하였다.

그러나 0.4m/sec~60℃의 조건에서는 Fig. 7 (d)~(f)와 같이 판상조직이 형성됨을 알 수 있었다. 전해액의 유속이 1.2m/sec로 증가한 경우는 Fig. 8의 결과와 같다. 1~5 A/dm<sup>2</sup>의 낮은 전류밀도에서는 Fig. 8의 (a)·(b)와 같이 미세한 다결정입으로 표면조직이 형성되고 40℃~1 A/dm<sup>2</sup>의 조건에서는 역시 스폰지형태를 나타내었다. Fig. 6 (f) 전류밀도가 10~20A/dm<sup>2</sup> 범위로 증가한 경우는 층상으로 집적된 불규칙한 판상조직을 형성하였으며 전류밀도가 30~40 A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 판상조직으로 변화되었다.

다시 말하면 0.2m/sec~0.4m/sec의 저유속에서는 전류밀도가 증가함에 따라서 대체로 스폰지형조직 → 불규칙한 육방판상조직 → 다결정립의 조직 또는 블록결정으로 변화되었다.

반면에 유속이 1.2m/sec로 증가한 경우와 0.4m/sec~60℃의 조직에서는 스폰지형조직 또는 미세한 다결정조직에서 층상으로 집적된 육방판상조직으로 변화되었다.

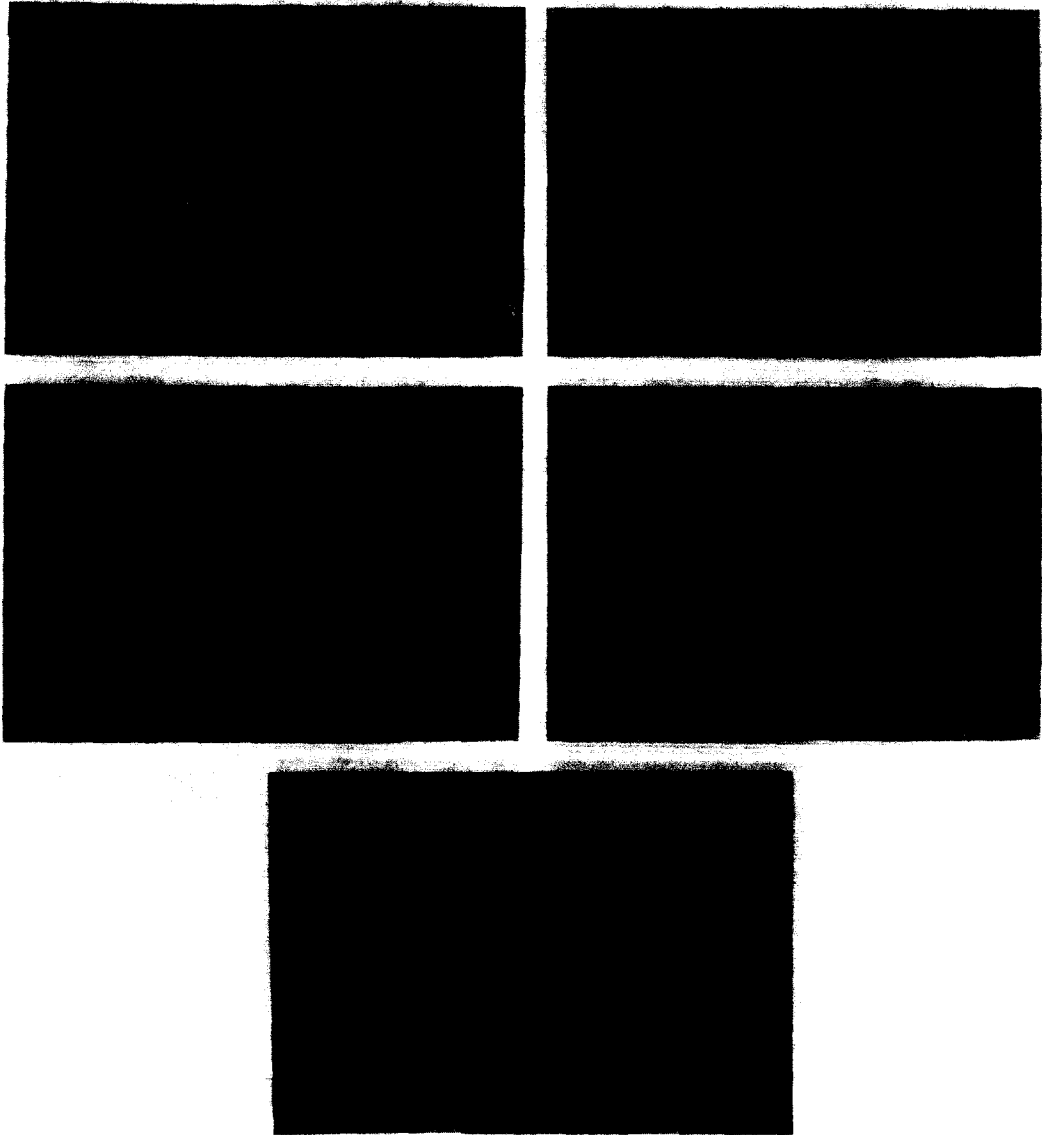


Fig. 5 Scanning electron micrographs of zinc deposits at flow rate of 0.2m/sec, 60 °C.

- (a) 1 A/dm<sup>2</sup>      (b) 5 A/dm<sup>2</sup>      (c) 10 A/dm<sup>2</sup>  
(d) 20 A/dm<sup>2</sup>      (e) 30 A/dm<sup>2</sup>



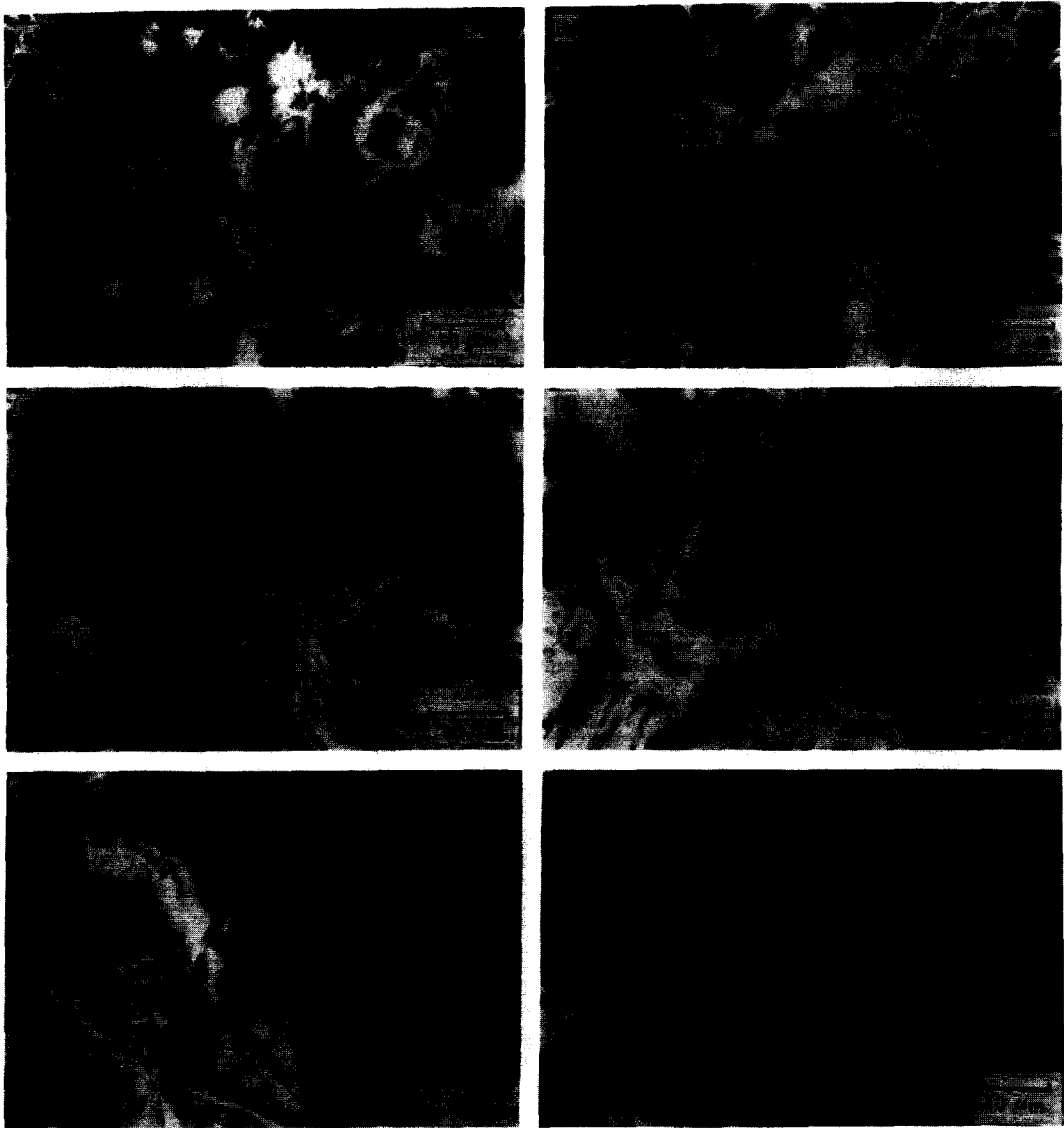


Fig. 6 Scanning electron micrographs of zinc deposits at flow rate of 0.4m/sec and 1.2m/sec, 40°C.

(a) 1 A/dm<sup>2</sup>

(b) 5 A/dm<sup>2</sup>

(c) 10 A/dm<sup>2</sup>

(d) 20 A/dm<sup>2</sup>

(e) 30 A/dm<sup>2</sup>

(f) 1.2m/sec, 1 A/dm<sup>2</sup>

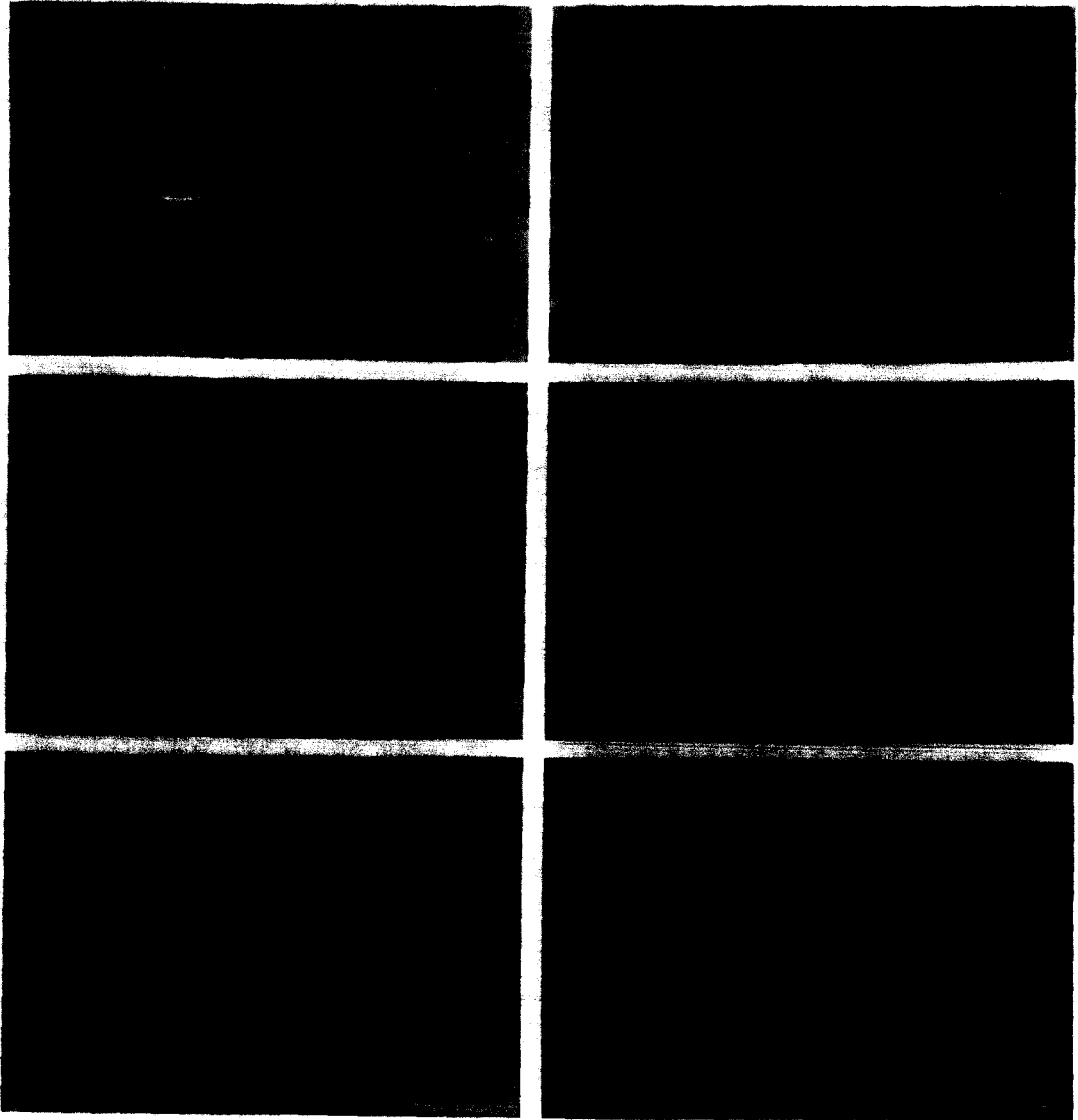


Fig. 7 Scanning electron micrographs of zinc deposits at flow rate of 0.4m/sec, 60°C.

(a) 1 A/dm<sup>2</sup>

(b) 5 A/dm<sup>2</sup>

(c) 10 A/dm<sup>2</sup>

(d) 20 A/dm<sup>2</sup>

(e) 30 A/dm<sup>2</sup>

(f) 40 A/dm<sup>2</sup>

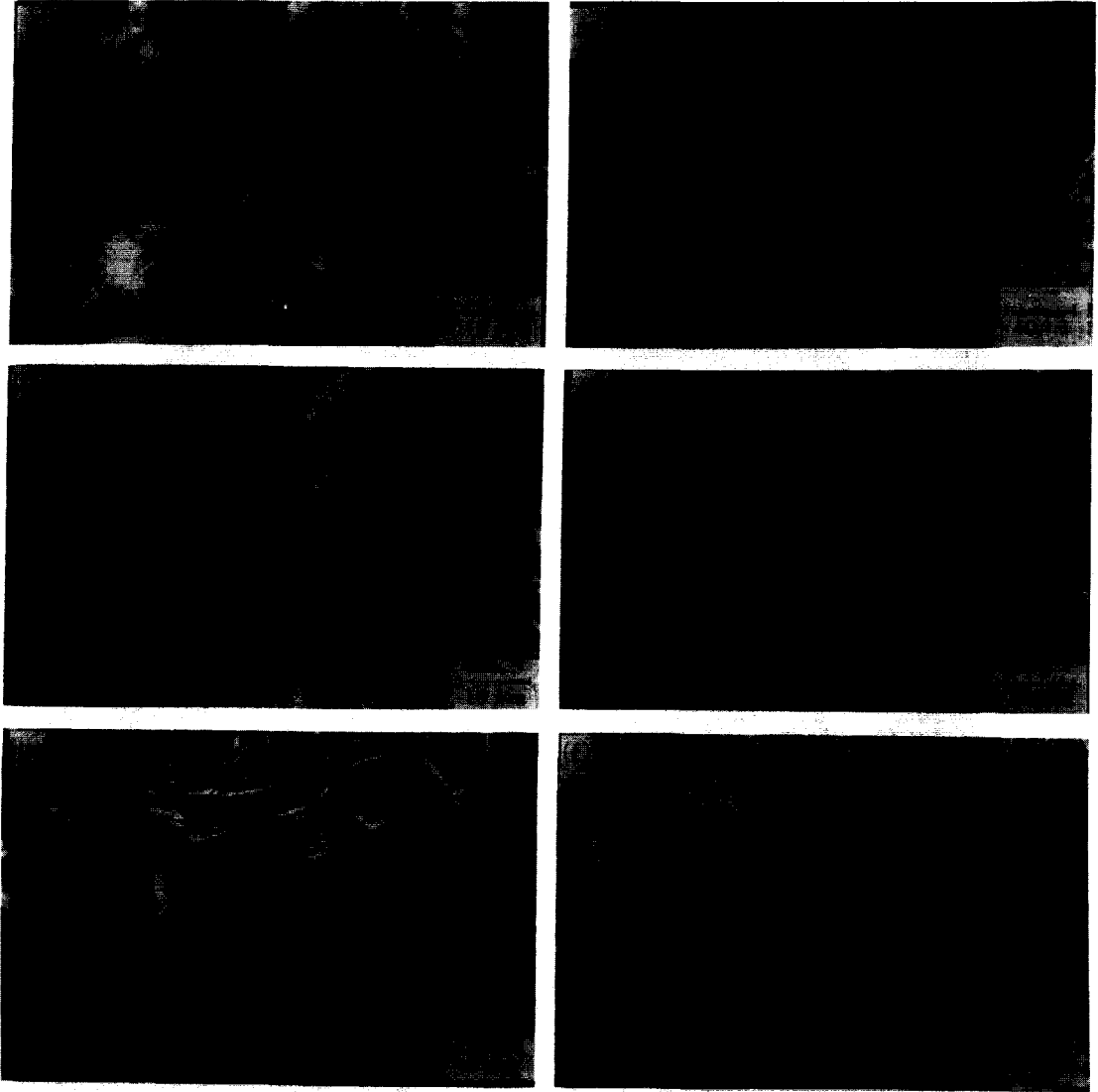


Fig. 8 Scanning electron micrographs of zinc deposits at flow rate of 1.2 m/sec, 60°C.

(a) 1 A/dm<sup>2</sup>

(b) 5 A/dm<sup>2</sup>

(c) 10 A/dm<sup>2</sup>

(d) 20 A/dm<sup>2</sup>

(e) 30 A/dm<sup>2</sup>

(f) 40 A/dm<sup>2</sup>

또한 저전류밀도에서 형성된 스폰지형태 또는 미세한 다결정조직의 전착층은 (11.2) + (11.0) 우선 배향을 나타내었고 기지에 경사지게 형성된 판상조직의 전착층은 (10.3) 또는 (10.ϑ)의 우선배향을 나타냄을 알 수 있었다.

Vagramyan<sup>21)</sup>은 낮은 음극과전압 또는 전류밀도의 조건에서는 아연전착층은 조밀격자면에서 조밀 방향으로 결정이 성장하여 스폰지형태 또는 미세한 덴드라이트결정의 표면조직을 형성하고 전류밀도가 증가함에 따라서 결정은 조밀격자면에 수직방향으로 뚜렷이 성장함으로써 평활한 결정면과 경계를 가진 육방판상결정으로 구성된 표면조직을 형성함을 발표하였다. 따라서 본 실험결과는 Vagramyan<sup>21)</sup> 등의 실험결과에 대체로 일치하였다. 유속이 높은 경우(1.2m/sec) 5 A/dm<sup>2</sup> 이하의 낮은 전류밀도에서 표면조직은 스폰지형태의 조직대신 다소 미세한 다결정립조직으로 형성되었는데 이 결과는 저유속의 경우 (0.2~0.4m/sec)에 비하여 전류효율이 증가되고 과전압이 보다 감소됨으로서 결정성장이 촉진된데 기인하는 것으로 판단된다.

또한 고유속의 조건에서 전류밀도가 10 A/dm<sup>2</sup> 이상으로 증가함에 따라서 전류효율의 증가와 음극과전압의 완만한 변화에 기인하여 조밀격자면 상에서 수평방향으로 결정성장(lateral growth)이 촉진됨으로서 증상으로 집적된 육방판상결정의 표면조직이 형성된 것으로 해석된다. Thomas<sup>2)</sup> 및 Ye<sup>13)</sup> 등은 산성아연전해액에서 (10.3) + (00.1) 우선배향을 갖는 전착층은 전착층기지에 경사지거나 나란하게 형성된 육방판상결정으로 구성된 표면조직을 나타냄을 발표하였는바 본 결과와 유사하였다. 반면에 저유속(0.2~0.4m/sec)의 조건에서 전류밀도가 20~30 A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 다결정립 또는 블록결정형태의 표면조직을 형성한바 이것은 고유속에 비교하여 음극과전압이 보다 증가하고 전류효율이 저하됨(85~95%)으로서 육방판상결정의 형성이 억제된데 기인한 것으로 판단된다.

Weymeersh<sup>14)</sup>는 황산아연전해액에서 전류밀도 및 유속의 변화에 따라서 전착층 표면조직은 스폰

지형태에서 육방판상결정으로 구성된 치밀한 조직으로 변화되며 고전류밀도-저유속에서는 덴드라이트 조직을 형성함을 발표하였다.

#### (4) 전착층의 단면조직 및 표면거칠기

전해액의 유속이 0.2~0.4m/sec의 범위에서 형성된 전착층 단면조직은 Fig. 9-11과 같다. 전류밀도가 1~5 A/dm<sup>2</sup>으로 낮은 범위에서는 전착층의 단면은 입상조직(granular structure)을 형성하고 전류밀도가 5 A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 결정립은 조대화되었다. (Fig. 9~11, (a)·(b)) 위의 단면조직을 가진 전착층의 표면조직은 대체로 스폰지형상 또는 스폰지-판상결정의 혼합조직을 나타내었으며 스폰지형상의 형성에 수반된 기공(pore)이 단면조직에 나타냄을 알 수 있었다. 전류밀도가 10 A/dm<sup>2</sup>으로 증가한 경우 단면조직은 Fig. 9~11, (c)와 같이 주상조직을 나타내었다.

이 경우는 완만한 음극과전압 또는 핵생성속도의 증가에 비하여 전류밀도의 증가에 따른 결정성장속도가 증대됨으로서 주상조직이 형성된것으로 생각된다. 이 단면조직에 상응한 전착층의 표면조직은 불규칙한 육방판상결정의 조직이었다. 전류밀도가 20~30 A/dm<sup>2</sup>으로 증가한 경우는 앞절의 결과와 같이 표면조직은 다결정입 또는 블록결정 및 판상결정의 혼성조직으로서 이에 상응한 단면조직도 Fig. 9-11, (d)(e)와 같이 입상조직으로 변화되었다.

이 조건에서는 음극과전압이 500~960mV 범위로 현저히 증가됨으로서 결정핵 생성속도가 증대된데 기인한 것으로 생각된다. 전해액의 유속이 1.2 m/sec로 증가한 조건의 단면조직은 Fig. 12와 같으며 온도변화에 따른 차이는 미소하였다.

전류밀도가 1~5 A/dm<sup>2</sup>으로 낮은 경우는 역시 미세한 입상조직의 단면을 형성하였으며 이때의 표면조직은 대체로 불규칙하며 미세한 다결정조직을 나타내었다. 전류밀도가 10~30 A/dm<sup>2</sup> 범위로 증가한 경우는 단면조직이 Fig. 12(c), (d), (e)와 같이 미세한 주상조직을 형성하였으며 0.2~0.4m/sec의 낮은 유속의 경우에 입상조직을 형성한 것과 상이

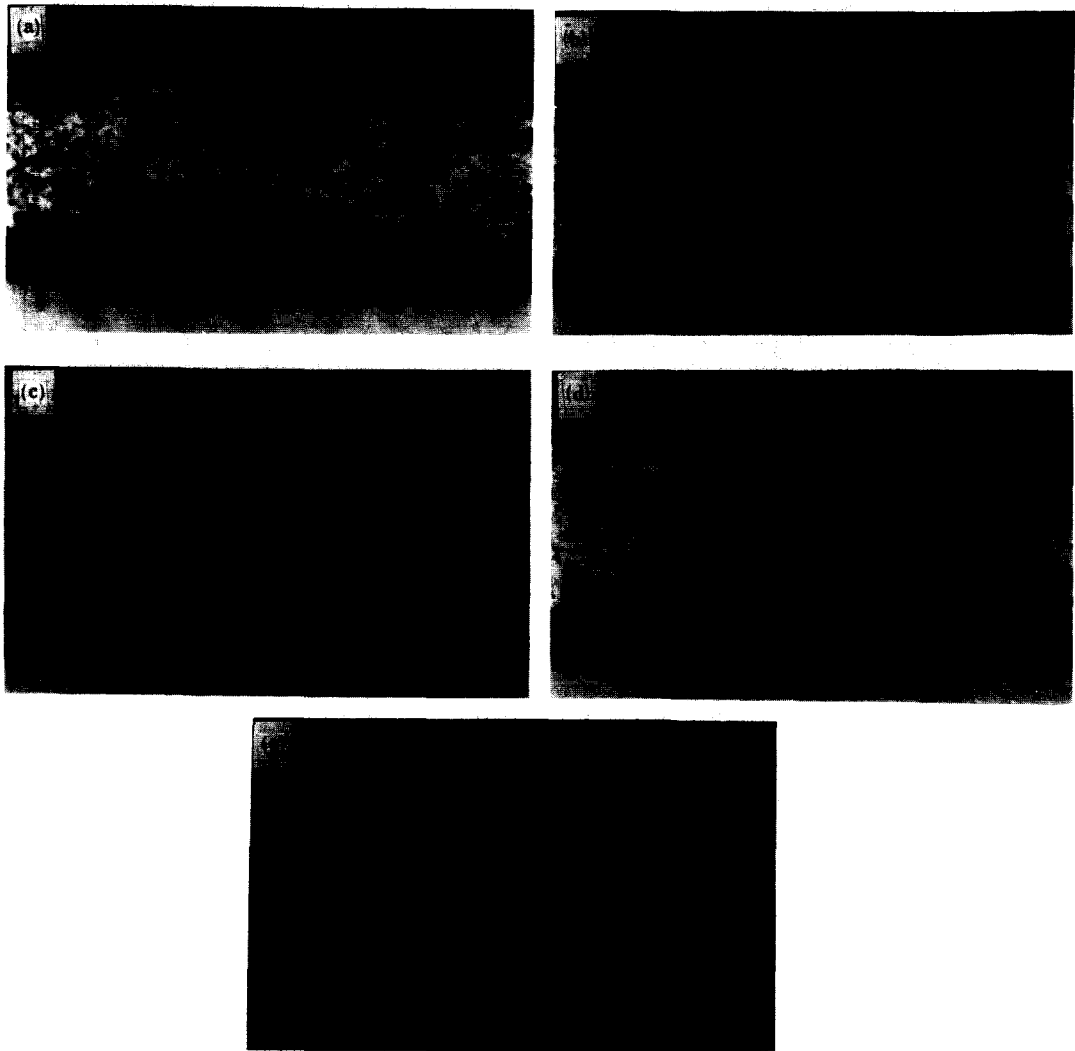


Fig. 9 Optical micrographs of zinc deposits at flow rate of 0.2m/sec, 60°C.

(a) 1 A/dm<sup>2</sup>

(b) 5 A/dm<sup>2</sup>

(c) 10 A/dm<sup>2</sup>

(d) 20 A/dm<sup>2</sup>

(e) 30 A/dm<sup>2</sup>

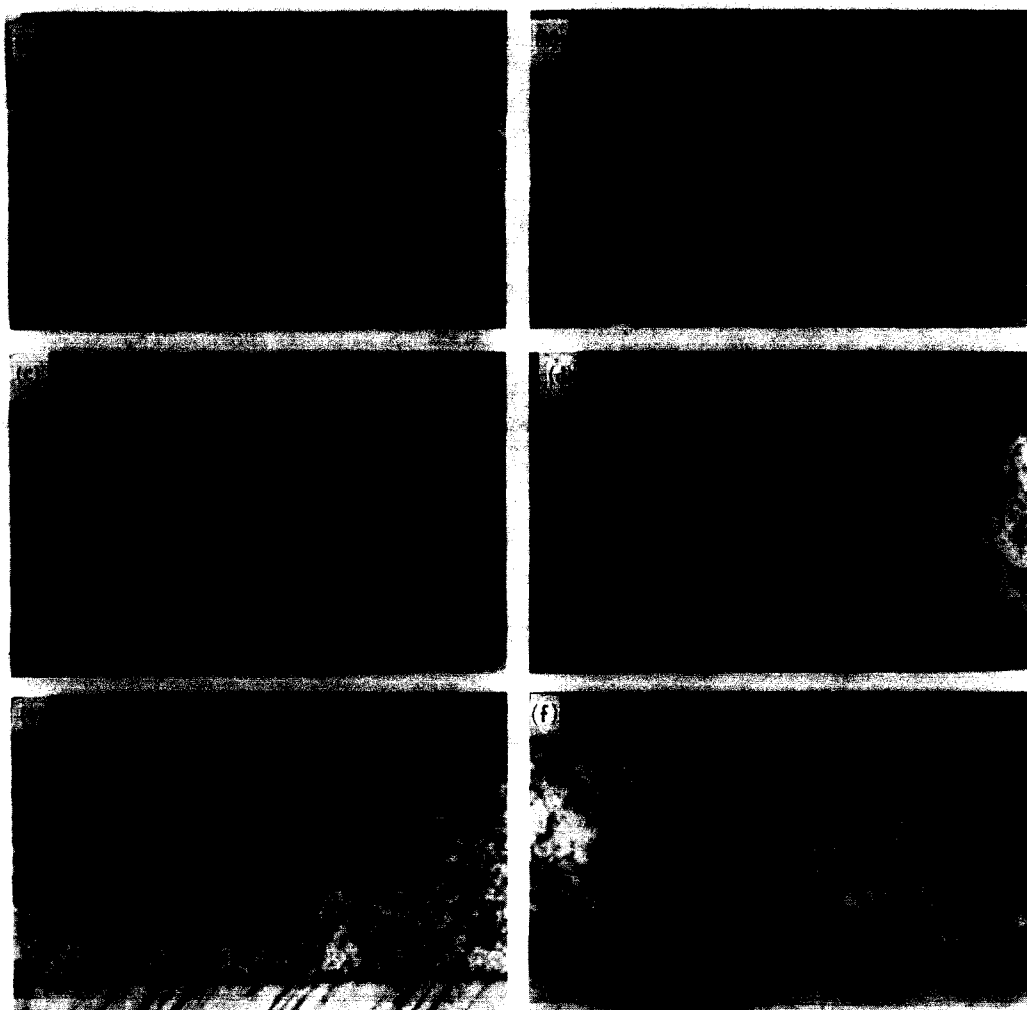


Fig. 10 Optical micrographs of zinc deposits at flow rate of 0.4m/sec, 40°C.

- |                          |                          |                                     |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| (a) 1 A/dm <sup>2</sup>  | (b) 5 A/dm <sup>2</sup>  | (c) 10 A/dm <sup>2</sup>            |
| (d) 20 A/dm <sup>2</sup> | (e) 30 A/dm <sup>2</sup> | (f) 40 A/dm <sup>2</sup> (1.2m/sec) |

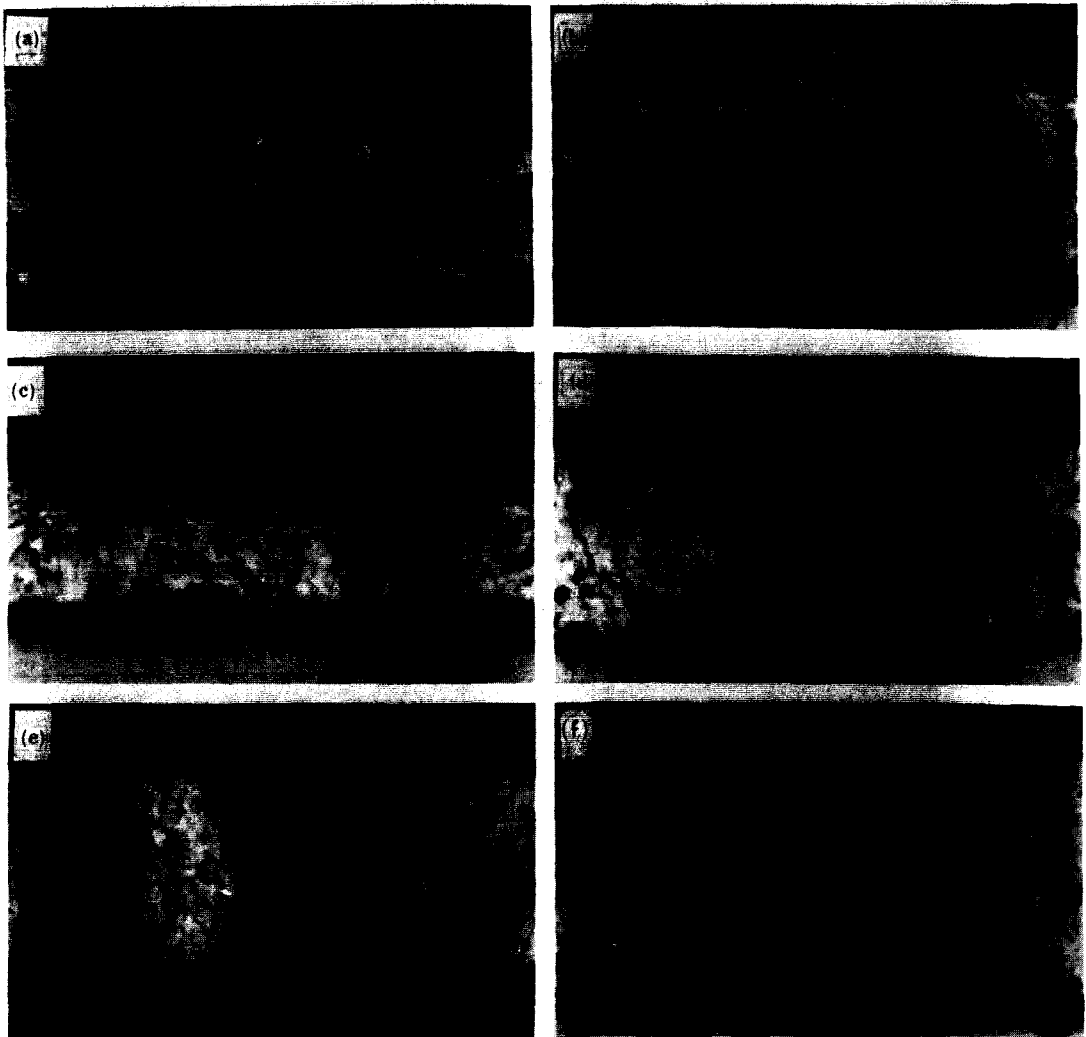


Fig. 11 Optical micrographs of zinc deposits at flow rate of 0.4 m/sec, 60°C.

- |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| (a) 1 A/dm <sup>2</sup>  | (b) 5 A/dm <sup>2</sup>  | (c) 10 A/dm <sup>2</sup> |
| (d) 20 A/dm <sup>2</sup> | (e) 30 A/dm <sup>2</sup> | (f) 40 A/dm <sup>2</sup> |

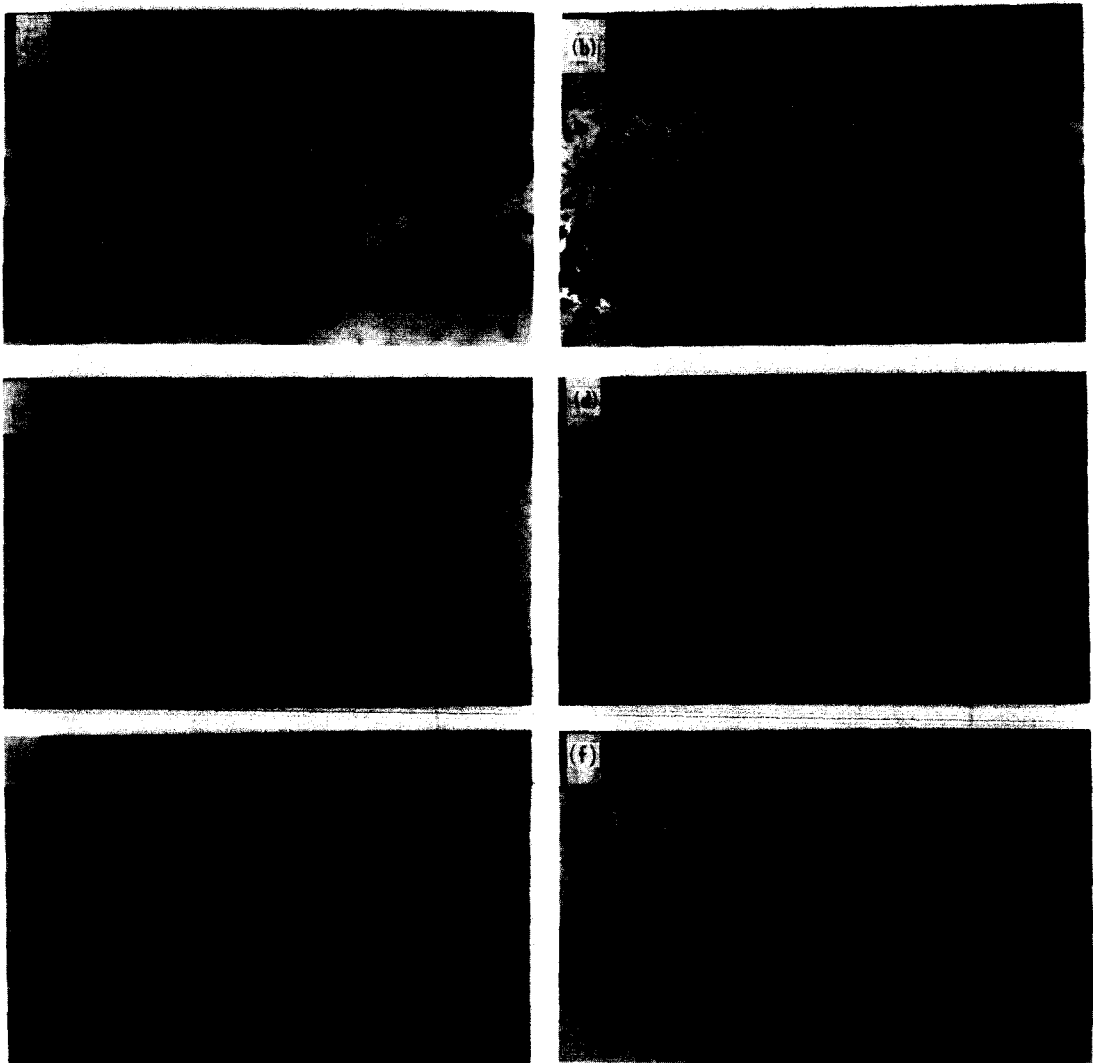


Fig. 12 Optical micrographs of zinc deposits at flow rate of 1.2m/sec, 60°C.

- |                          |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| (a) 1 A/dm <sup>2</sup>  | (b) 5 A/dm <sup>2</sup>  | (c) 10 A/dm <sup>2</sup> |
| (d) 20 A/dm <sup>2</sup> | (e) 30 A/dm <sup>2</sup> | (f) 40 A/dm <sup>2</sup> |



하였다. 이 결과는 고유속의 경우 과전압이 160~515mV로서 저유속의 경우에 비교하여 낮으며 동시에 전류효율이 92% 이상으로 증가됨으로서 결정성장이 보다 촉진된 결과라 생각된다. 전류밀도가 40 A/dm<sup>2</sup>인 경우는 Fig. 12(f)와 같이 다시 입상 단면 조직을 형성하였으며 이때 과전압은 730mV 정도로 크게 증가한 조건이었다. Ye<sup>17, 22)</sup> 등은 시안화 아연전해액의 경우 이끼현상(mossy type) 표면조직을 가진 아연전착층이 입상의 단면조직을 나타내었고 다결정표면조직을 나타낸 낮은 음극과전압의 조건에서는 주상조직을 형성함을 발표한 바 있다. Read<sup>(23)</sup>는 황산아연전해액을 사용한 전착층의 단면조직이 주상조직을 나타냄을 조사한 바 있다. 전해조건 변화에 따른 전착층의 표면조도는 Fig. 13~14의 결과와 같다. 전류밀도가 1~40A/dm<sup>2</sup>범위에서 증가함에 따라서 평균조도(Ra) 및 최대조

도(Rmax) 값은 각각 3.0~0.5 및 22.5~4μ의 범위로 감소되었다. 이 결과는 전류밀도의 증가에 따라서 전착층의 표면조직이 거친 스폰지형조직에서 불규칙 다결정조직 및 평활한 육방판상조직으로 변화하여 전착층의 표면조도가 감소된 것으로 해석될 수 있다. 또한 전해액의 유속이 0.2m/sec 조건에서 1.2m/sec범위로 증가함에 따라서 표면조도가 감소하였으며 특히 1.2m/sec의 고유속-고전류밀도(30~40A/dm<sup>2</sup>)의 조건에서는 평균거칠기(Ra) 및 최대거칠기(Rmax)가 각각 1.0 및 10μ 이하로 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 이 결과는 유속의 증가에 따라서 치밀한 육방판상결정의 형성이 촉진됨으로서 조도가 감소된 것으로 판단된다.

Weymeersch<sup>(10)</sup>는 황산아연전해액에서 전류밀도 및 유속의 증가에 따라서 전착층의 표면거칠기가 감소됨을 발표한 바 있다.

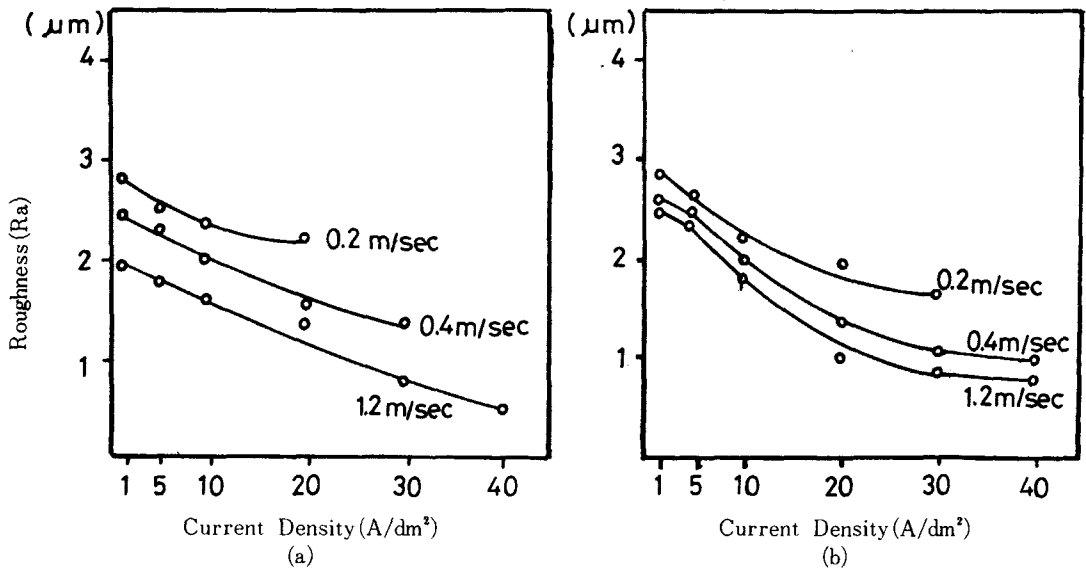


Fig. 13 Average roughness vs current density curve at (a) 40°C, (b) 60°C and different flowrate.

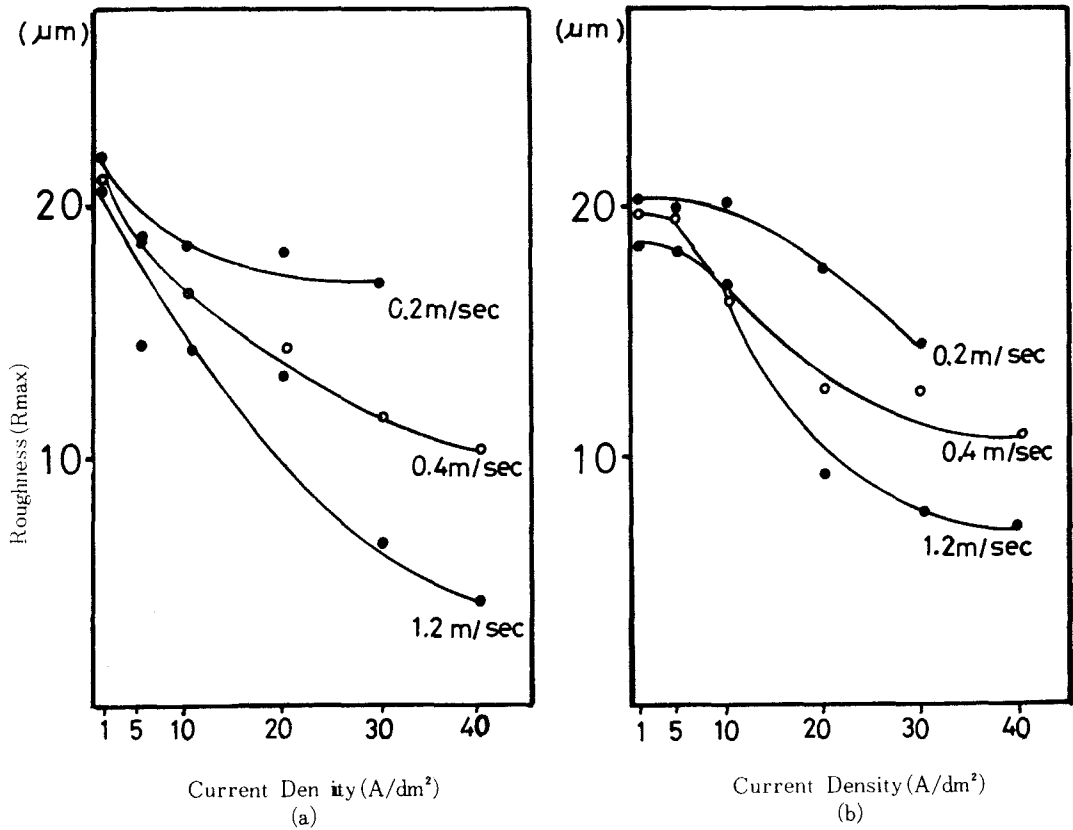


Fig. 14 Maximum Roughness vs current density curve at (a) 40°C, (b) 60°C and different flowrate.

#### 4. 결 론

(1) 아연 전해액에서 음극전류효율은 전류밀도가 1~40 A/dm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 감소하였고 온도가 60°C 인 경우는 40°C 의 경우보다 1~2% 정도 효율이 향상되었다. 전해액의 유속이 0.2m/sec에서 1.2m/sec로 증가함에 따라서 60°C 의 조건에서 효율이 85~92%에서 91~95% 범위로 현저히 향상되었다. 음극과전압은 전류밀도의 증가 및 온도의 감소에 따라서 증가하였다.

또한 전해액유속이 0.2m/sec에서 1.2m/sec 로

증가한 경우 과전압은 각각 900~1700 및 500~700mV 범위의 값으로서 현저히 감소하였다.

(2) 아연전착층의 우선배향은 전류밀도 또는 음극과전압의 증가에 따라서 다음과 같이 변화되었다. 전해액유속이 0.2~0.4m/sec 범위에서는 (11.2) + (11.0) 혼합배향에서 (10.3) 우선배향으로 변화되었으며 유속이 1.2m/sec로 증가한 경우는 (11.2) + (11.0)에서 (10.1) + (10.2) 혼합배향으로 변화되었다.

(3) 전착층의 표면조직은 0.2~0.4m/sec의 유속에서 전류밀도의 증가에 따라서 스폰지형조직 → 불

규칙한 육방판상조직 → 다결정립 또는 불복결정으로 구성된 조직을 나타내었다. 1.2m/sec의 고유속 조건에서는 스폰지형조직 또는 미세한 다결정조직에서 증상으로 집적된 육방판상결정의 조직으로 변화되었다. 전해액의 유속 및 온도의 증가는 평활한 육방판상조직의 형성을 촉진시킴을 알 수 있었다. 또한 스폰지형태의 조직은 (11.2) + (11.0) 우선배향을 나타내었으며 불복결정 또는 판상조직의 선착층은 (10.3) 또는 (10.ℓ) (ℓ = 1, 2) 우선배향을 형성함을 알 수 있다.

(4) 선착층의 단면조직은 전류밀도의 증가에 따라서 입상조직에서 주상조직으로 변하고 고전류밀도에서는 다시 입상조직을 형성하였으며 이에 대응한 선착층의 표면조직은 스폰지형태 및 육방판상결정의 조직이었다.

(5) 선착층의 표면조도는 전류밀도가 1~40A/dm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 감소하였고 특히 고유속 (1.2m/sec) - 고전류밀도에서는 평균조도 및 최대저철기가 1 및 10μ 이하로 현저히 감소하였다.

### — Reference —

1. C. L. Faust and T. A. Sellitto "Coating for Corrosion Prevention" ASM Materials/Metalworking tech Nology Series. (1974) p24.
2. S. Martin  
AES 4th Continuous Strip Plating Symposium May 1-3(1984) Az.
3. B. K. Thonvas and D. J. Fray. J. of Applied Electrochem 11(1981) 677.
4. R. Sato  
J. Electrochem. Soc. 106(1959) 206.
5. R. Frastesi, G. Roventi  
M. Maja and N. Penzzi J. Applied Electrochem. 10(1980) 765.
6. D. J. Chin, R. Sethi and J. Mc Breen J. Electrochem. Soc. 129(1982) 2677
7. D. J. Mackinson  
J. Appl. Electrochem. 7 (1977) 451.
8. J. M. Keen  
J. Electrochem. Soc. 109(1962) 8
9. R. D. Naybour  
J. Electrochem. Soc. 116(1969) 520
10. A. Weymeersch, R. Winand and L. Remard.  
Plating and Surf. Fin. 56(1981) 118.
11. W. H. Safranek.  
Plating and Ssurf. Fin. 57(1982) 48.
12. A. Komoda, A. Matsuda and H. Kimura AES 4th Continuous Strip Plating Symposium(1984) C 1.
13. G. C. Ye, D. S. Ahn and Y. U. Kim J. of Metal Finishing Soc. of Korea. 18(2) (1985) 53.
14. D. N. Lee and Y. W. Chang  
J. Korean Inst. of Metals 12(1974) 243.
15. E. Raub and H. Müller "Fundamentals of Metal Deposition" Elsevier Pub. Co. N. Y (1969) 41, 115, 122
16. J. Hajdu and J. Zehnder  
Plating 58(1971) 458.
17. G. C. Ye and E. H. Cho  
J. Metal Fin. of Korea. 17(1984) 41.
18. N. A. Pangarov  
Electrochem. Acta 7 (1962) 139
19. M. Froment, and G. Maurin.  
Electrodep. Surf. Treat 3(1975) 245.
20. D. J. Robinson and T. J. O'Keefe J. Appl, Electrochem, 6 (1976) 1.
21. T. Vagramyan, F. S. Lieach and J. R. Moon.  
J. of Material, Science 14(1979) 1170.

22. G. C. Ye, G. S. Park and G. O. Son.  
J. Metal Fin. Soc. of Korea 16(1983)  
173.
23. H. J. Read, W. H. Smith and W. B.  
Joseph.  
Proceedings Am. Electroplaters Soc. 51  
(1964) 61.