



아연도금층의 조직 및 물성에 미치는 미량금속원소(Al-Fe-X)의 복합첨가의 영향(I)

예길촌^{a*}, 김대영^a, 서경훈^a, 안덕수^b

^a영남대학교 재료금속공학부, ^b동부제강 기술연구소

Effect of Trace Metallic Additives of Al-Fe-X on Microstructure and Properties of Zn Electrodeposits

Gil-Chon Ye^{a*}, Dea-Young Kim^a, Kyoung-Hoon Seo^a, Duk-Soo Ahn^b

^aCollege of Metallurgical Engineering and Material Science,
Yeungnam Unvi. 214-1 Deadong, Kyoungsan, Gyeongbuk, 712-160, Korea

^bDongbu Steel Technical Research Lab

(Received 14 November 2003 ; accepted 3 December 2003)

Abstract

The effect of trace metallic additives of Al-Fe-X on microstructure, glossiness and hardness of Zn electrodeposits was investigated by using sulfate bath. The preferred orientation of Zn deposits with Al-Fe additives was $(10\bar{l})$ (\bar{l} :3,4,2), while that of Zn deposits with Al-Fe-X(Ni,Co) additives was either (002) or (002)+(103)+(104) mixed orientation. The preferred orientation of Zn deposits with Al-Fe-Cr additives changed from (002)+(10 \bar{l}) to (10 \bar{l}) orientation with increasing amount of Al additive. The surface morphology of the Zn deposits was closely related to the preferred orientation of the deposits. The glossiness of Zn deposits with Al-Fe additives increased in comparison with that of pure Zn deposit. That of the Zn deposits with Al-Fe-X additives was related to the morphology of the deposits and changed according to type of additives. The hardness of Zn deposits with Al-Fe-X(Ni,Co,Cr) additives was noticeably higher than that of Zn deposits with Al-Fe additives.

Keywords : Zn electrodeposits, Metallic additives, Surface morphology, Preferred orientation, Glossiness

1. 서 론

Zn 도금층의 물성(광택도, 경도 및 화성처리성)을 개선하기 위하여 첨가제 및 도금조건에 따른 도금층의 조직 특성에 대한 연구가 이루어져 왔다. D. J. Mackinnon^{1,2)} 및 H. Nakano³⁾ 등은 각각 저 전류밀도 및 고속도금조건에서 Zn도금층의 조직 및 우선방위에 미치는 단일 미량금속 및 유기 첨가제의 영향을 조사하였다. 또한 S. Higuchi⁴⁻⁶⁾ 및 Y. G. Kim 등⁷⁻⁹⁾은 미량의 금속이온의 공석에 의해 도금층의 결정입도, 외관 및 경도에 미치는 영향을 발표하였으며 G. C. Ye¹⁰⁾ 등은 황산아연욕에 Fe-X

(Ni,Co,Cr) 금속이온의 복합첨가에 의한 Zn 도금층의 조직 및 광택도등의 변화를 조사한 바 도금층의 물성이 조직특성과 밀접한 연관성이 있음을 발표하였다. 그러나 고속도금된 Zn도금층의 조직 및 광택도와 경도 등 물성에 미치는 귀금속 및 비한금속이온의 복합첨가에 의한 영향에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 황산아연욕에 Fe-Al-X(Ni,Co,Cr)의 미량금속을 복합첨가하여 도금층의 조직특성과 광택 및 경도에 미치는 영향을 조사하고 이들의 연관성을 검토함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

미량의 금속이온을 3종 첨가한 황산아연욕의 조

*Corresponding author. E-mail : gcye@yu.ac.kr

Table 1. Bath composition and electrolysis conditions

Bath composition		Electrolysis condition	
Component	Composition (g/l)		
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280	pH	1.2 ± 0.05
		Temp	$60 \pm 2^\circ\text{C}$
		Cathode	Low carbon steel
		Aode	Zn plate
Na_2SO_4	50	Electrode area	$7.5 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$
		Electrode distance	2 cm
		Current density	$20 \sim 125 \text{ A/dm}^2$
		Flow speed	1.5 m/s
Type and amount of metallic additives (g/l)	Fe	Al	Ni, Co, Cr
	1.0	1-5	0.1, 0.5, 1.0

성 및 도금조건은 표 1과 같다. 도금장치는 6 l 용량의 Flow cell 시스템¹¹⁾을 사용하여 도금층의 두께 3 μm 으로 도금하였다. 음극전류효율은 일정시간 도금한 후 도금층의 무게를 측정하여 계산하였고 석출전위는 기록계와 디지털 전압계를 이용하여 정전류법으로 측정하고 이때 포화 칼로멜전극(SCE)을 참조전극으로 사용하였다. 도금층의 표면조직은 SEM을 사용하여 6000배로 관찰하였고 우선방위는 X-선 회절장치(Rikaku, Rint2000, Cu α_1)를 사용하여 각 결정격자면의 적분강도를 측정한 후 집합조직계수로 환산하였다. 도금층의 광택도는 디지털 변

각 광측계(Suga test Instrument, UGV-SD)를 사용하여 입사각 60° 로써 측정하고 경도(Hv)는 미소경도계를 사용 1 g하중으로 시편당 5회 측정하여 그 평균값으로 결정하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 음극전류효율 및 석출전위

$\text{Zn-Fe}(1 \text{ g/l})$ 에 Al 및 Al-X(X:Ni,Co,Cr)을 미량 첨가한 Zn도금층의 음극전류효율은 표 2와 같다. Zn-Fe 에 Al을 1.0 및 5.0 g/l 첨가한 Zn도금의 전류효율은 $20 \sim 125 \text{ A/dm}^2$ 범위에서 전류밀도가 증가함에 따라서 98-87% 범위에서 감소하는 경향을 나타낸 바 Zn-Fe 의 경우(98.4-88%)¹⁰⁾와 유사한 값을 나타내었으며 또한 이 범위의 Al첨가량의 변화에 따른 효율의 변화는 거의 없었다. 또한 Zn-Fe-Al 에 Ni 및 Co를 0.5-1.0 g/l 첨가한 Zn도금의 전류효율은 전류밀도 $20 \sim 125 \text{ A/dm}^2$ 범위에서 증가함에 따라서 98-85% 범위에서 감소하였으며 Al, Ni 및 Co첨가량 변화에 따른 변화는 미소하였다. 한편 Zn-Fe-Al 에 Cr을 0.5 및 1.0 g/l 첨가한 Zn도금의 전류효율은 97-82% 범위로써 Zn-Fe-Al 의 경우에 비하여 미소하나마 감소한 경향을 나타낸 바 Cr첨가에 의해 석출전위가 다소 증가함으로써 Zn전착이 다소 억제된 결과임을 알 수 있었다. 그림 1은 Zn-Fe 에 Al-X 금속이온이 첨가된 Zn도금의 석출전위를 나타낸 바 Zn-Fe 에 Al첨가량이 1.0 g/l에

Table 2. Cathode current efficiencies vs. additives and current density

Additives C.D (A/dm ²)	Al(g/l)		Content (g/l)	Al (g/l)	Ni	Co	Cr
	1	5					
20	98	97.5	0.5	1	98	97.5	97
				5	97.5	96.5	97
			1.0	1	97.5	97.4	97
				5	97	96	97
			0.5	1	96.6	96.1	95.2
				5	95	95	95
75	97.1	97.3	1.0	1	95.1	95	94.6
				5	95	95	93
			0.5	1	95	95	92
				5	95	94	92
			1.0	1	94	94.5	91
				5	94	93	90
100	94.3	94.4	0.5	1	84	87	82
				5	85	90	83
			1.0	1	86	85	85
				5	85	85	84.5
			0.5	1	86	85	85
				5	85	85	84.5
125	89	86.8	1.0	1	86	85	85
				5	85	85	84.5

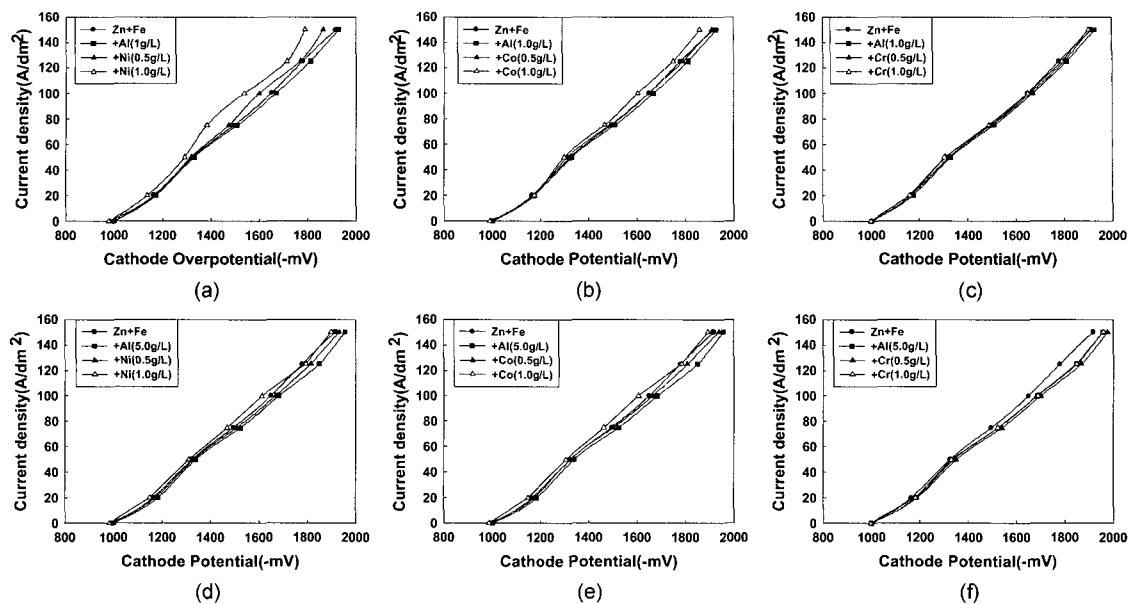


Fig. 1. Deposition potential vs. metallic additives and current density. (a)~(c) Al(1 g/l)-Fe-X (d)~(f) Al(5 g/l)-Fe-X.

서 5.0 g/l로 증가함에 따라서 20-125 A/dm²의 전류 밀도 범위에서 석출전위는 1000-1812 mv에서 1002-1850 mv 범위로 미소하나마 증가한 바 Zn-Fe욕의 경우(1000-1780 mv)에 비하여 증가한 결과를 나타내었다.

Zn-Fe욕에 Al을 1.0 g/l 및 5.0 g/l 첨가한 경우 Ni 첨가량이 0.5 g/l에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 석 출전위는 각각 983-1770 mv에서 978-1715 mv 범위 및 988-1815에서 983-1794 mv 범위로 귀한 방향으로 다소 감소한 바 Zn-Fe-Al욕에 비하여 20-100 mv 정도 비교적 뚜렷이 감소한 경향이었다. Zn-Fe-Al 욕에 Co를 첨가한 경우도 그 첨가량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 석출전위는 5-40 mv 정도 감소하여 Zn-Fe-Al욕의 경우에 비하여 다소 감소한 결과를 나타내었다.

한편 Zn-Fe-Al욕에 Cr첨가량이 0.5 g/l에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 석출전위는 Al첨가량이 1.0 g/l로 낮은 경우 그 변화가 거의 없었으며 Al첨가량이 5.0 g/l로 증가한 경우 Zn-Fe-Al욕의 경우에 비하여 5-20 mV 정도로 미소하게 증가한 결과를 나타내었다.

3.2 Zn-Fe-Al-X 도금층의 우선방위

Zn-Fe(1.0 g/l)욕에 Al을 1.0 및 5.0 g/l 첨가한 Zn 도금층의 우선방위는 표 3과 같이 (103)면 및 (002)면의 T.C 값이 각각 2.9-4.7 및 1.3-2.6 범위로써 Zn 및 Zn-Fe도금층의 경우에 비하여 각각 증가하거나 감소함으로써 대체로 (103)을 주로한 (10 l)(l:3,4,2) 피라밀면의 우선방위를 형상한 결과를 나타내었다. 그러나 Al첨가량이 1.0 g/l인 경우 저 전류밀도조건

(20-75 A/dm²)에서는 (002)면의 T.C값이 2.4-3.0 범위로 Zn-Fe도금층의 경우(3.2-4.3)에 비하여 약간 감소한 경향이었다. Zn-Fe욕에 Al을 첨가함으로써 (10 l)우선방위의 형성이 촉진된 결과는 음극계면에 Al 수산화물이 Zn수산화물층에 우선적으로 형성되어 혼재함으로써 Zn수산화물층의 조밀성이 감소되고 따라서 음극면으로 아연이온의 확산공급을 보다 용이하게 함으로써 격자표면에너지가 높은 (103)등 피라밀면의 결정성장을 촉진한 때문이라 추정된다. 한편 Zn-Fe-Al욕에 Ni을 0.5 및 1.0 g/l 첨가한 Zn 도금층은 (002)면의 T.C값이 3.1-5.5 범위로 증가하고 반면에 (103)면의 T.C값은 0.9-1.9 범위로 감소하여 (002)우선방위 또는 (002)+(103)(104)혼합방위를 형성하였으며 특히 100-125 A/dm²의 고 전류밀도조건에서는 Al첨가량이 1.0 g/l에서 5.0 g/l로 증가함에 따라서 (002)면의 T.C값이 보다 증가한 바 (10 l)우선방위를 형성한 Zn-Fe-Al 도금층의 경우와 상이한 결과를 나타내었다.

Zn-Fe-Al욕에 Co를 첨가한 Zn 도금층은 표 4와 같이 Al첨가량이 1.0 g/l로 낮은 조건에서는 (002)+(103)+(104)혼합방위를 형성하여 (10 l)우선방위를 나타낸 Zn-Fe-Al 및 Zn-Fe-Co¹⁰⁾ 도금층의 경우에 비하여 (002)면의 조직형성이 보다 촉진된 결과였다. 반면에 Al첨가량이 5.0 g/l로 증가한 조건에서는 (002)면의 T.C값이 0.6-2.2 범위로 감소한 바 Zn-Fe-Al 도금층의 경우와 유사하게 (10 l)(l:3,4)우선방위를 나타내어 Co첨가의 영향은 미소하였다. 이상과 같이 Zn-Fe-Al욕에 Ni 및 Co를 첨가함으로써 Zn-Fe-Al도금층에 비하여 대체로 (002)면의 T.C값이 증

Table 3. Texture coefficients of lattice plane of Zn deposit with Al-Fe and Al-Fe-Ni additives

Additives (g/l)	Plane A/dm ²	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)	(110)	(201)	(104)	(203)	(105)	
Fe (1.0)	20	3.10	0.05	0.26	0.66	2.36	0.08	-	2.18	0.08	1.10	
	50	3.00	0.05	0.16	0.90	2.73	-	-	2.11	0.20	0.79	
	75	3.20	0.04	0.20	0.95	2.16	-	0.14	2.33	0.29	0.78	
	100	4.30	0.07	0.25	0.59	1.19	-	-	1.52	0.28	0.75	
	125	3.63	0.05	0.35	0.83	2.08	-	-	1.92	0.24	0.96	
Al	1.0	20	2.39	0.1	0.57	1.27	2.89	0.06	-	2.11	-	0.63
		50	2.63	0.04	0.40	1.19	3.06	-	-	1.85	0.18	0.21
		75	3.00	-	0.48	1.26	3.27	-	-	1.24	-	0.93
		100	2.01	-	0.22	0.99	3.40	0.15	-	2.48	-	0.71
		125	1.46	-	0.53	1.48	3.23	0.11	-	2.42	-	0.81
	5.0	20	1.49	-	0.27	1.32	3.77	-	-	2.20	0.24	0.94
		50	1.26	-	0.31	1.47	3.81	0.1	-	2.22	0.24	0.64
		75	1.32	-	0.52	1.56	3.42	-	-	2.28	0.32	0.57
		100	1.37	-	0.55	1.60	3.39	-	-	2.26	-	0.85
		125	1.80	-	0.57	1.79	4.76	0.23	-	-	-	0.80
Al 1.0	Ni 0.5	20	4.20	-	0.22	0.55	1.51	-	-	1.49	-	
		75	5.20	-	0.17	0.39	1.32	-	-	0.91	-	
		100	3.70	-	0.33	0.76	1.88	-	-	1.31	-	
		125	3.64	-	0.36	0.89	1.79	-	-	1.32	-	
	Ni 1.0	20	4.45	-	0.61	0.85	1.32	-	-	0.78	-	
		75	4.67	0.07	0.30	0.62	1.49	-	-	0.82	-	
		100	3.50	0.06	0.43	0.93	1.85	-	-	1.24	-	
		125	3.10	0.16	0.69	1.05	1.90	-	-	1.10	-	
Al 5.0	Ni 0.5	20	3.57	0.09	0.47	0.74	1.89	-	-	1.26	-	
		75	5.25	-	0.11	0.39	1.33	-	-	0.92	-	
		100	5.82	-	0.09	0.22	0.86	-	-	1.02	-	
		125	5.43	-	0.17	0.30	1.04	-	-	0.95	-	
	Ni 1.0	20	5.66	0.09	0.33	0.21	0.72	-	-	0.99	-	
		75	4.15	-	0.24	0.55	1.58	-	-	1.47	-	
		100	4.55	-	0.14	0.43	1.25	-	-	1.61	-	
		125	5.54	-	0.12	0.32	1.06	-	-	0.97	-	

가한 결과는 Zn도금층에 우선적으로 환원된 Ni 및 Co원자가 격자 표면에너지가 높은 (103)등 피라밀면 활성점에 공석됨으로써 이들 격자면의 성장을 억제한 때문이라 판단된다. Zn-Fe-Al욕에 Cr을 첨가한 Zn도금층은 Al첨가량이 1.0 g/l인 경우 Cr첨가량이 0.5 g/l에서 1.0 g/l로 증가함에 (002)면의 T.C 값이 3.6-5.1에서 3.0-3.5범위로 감소하여 (103)·(104)면의 조직이 다소 혼성된 (002)우선방위에서 (002)+(103)·(104)혼합방위로 변화되었다. 한편 Al 첨가량이 5.0 g/l로 증가한 경우도 대체로 (002)우선방위에 (103)·(104)면의 조직이 다소 혼성된 조직을 나타내었으나 20 A/dm²의 저 전류밀도에서는

(002)면의 T.C값이 2.3-3.5로 다소 감소하여 (103)·(104)+(002)혼합방위를 나타내었다. 따라서 Zn-Fe-Al욕에 Cr을 첨가한 경우 도금층의 우선방위는 (101)우선방위를 형성한 Zn-Fe-Al도금층의 경우와 비교하여 (002)면의 T.C값이 뚜렷이 증가한 반면에 Zn-Fe-Cr도금층의 경우¹⁰⁾ (002)의 T.C값이 3.9-6.4인 결과에 비하여 그 값이 다소 감소한 결과를 나타내었다. 따라서 이 결과는 음극계면에 조밀성이 떨어진 Zn수산화물층에 Cr수산화물이 형성하여 혼입됨으로써 Zn이온의 확산공급이 다소 방해받음으로써 격자표면에너지가 가장 낮은 (002)면의 조직형성이 촉진된 때문이라 판단된다. 이상의 Zn-Fe-Al-X도금층

Table 4. Texture coefficients of lattice plane of Zn deposit with Al-Fe-X(X:Co,Cr) additives

Additive(g/l)	C.D(A/dm ²)	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)	(110)	(201)	(104)	
Al 1.0	Co 0.5	20	2.98	-	0.17	0.61	2.14	-	-	2.09
		75	4.01	-	0.12	0.45	1.95	-	-	1.42
		100	3.78	0.06	0.26	0.72	1.84	-	-	1.34
		125	2.90	0.08	0.51	0.88	2.03	0.08	-	1.54
	Co 1.0	20	4.15	-	0.15	0.46	1.76	-	-	1.47
		75	4.10	-	0.12	0.49	1.88	-	-	1.41
		100	3.70	-	0.27	0.64	1.98	-	-	1.31
		125	3.37	-	0.31	0.74	1.94	-	-	1.73
Al 5.0	Co 0.5	20	1.39	-	0.21	0.93	4.32	-	-	2.16
		75	1.92	-	0.08	0.58	3.38	-	-	2.03
		100	1.94	-	0.06	0.59	3.03	-	-	2.39
		125	1.42	-	0.14	0.91	3.51	-	-	2.04
	Co 1.0	20	0.55	0.03	0.18	1.25	4.00	-	-	2.00
		75	2.19	-	0.08	0.50	3.19	-	-	2.04
		100	1.70	-	0.07	0.71	3.39	-	-	2.10
		125	1.16	0.07	0.17	0.79	3.67	-	-	2.14
Al 1.0	Cr 0.5	20	3.57	-	0.19	0.83	2.72	-	-	0.62
		75	5.09	-	0.06	0.12	1.65	-	-	1.06
		100	4.73	0.08	0.15	0.35	1.00	-	-	1.68
		125	4.20	0.11	0.40	0.47	1.33	-	-	1.49
	Cr 1.0	20	3.20	-	0.21	0.71	2.0	-	-	1.90
		75	3.50	-	0.25	0.54	1.85	-	-	1.85
		100	3.20	-	0.25	0.78	2.10	-	-	1.69
		125	2.70	-	0.31	0.91	1.61	-	-	1.90
Al 5.0	Cr 0.5	20	2.30	-	0.16	0.60	2.55	-	-	2.41
		75	4.50	0.07	0.21	0.43	1.24	-	-	1.60
		100	4.02	0.06	0.17	0.23	1.60	-	0.23	1.83
		125	3.40	0.53	0.89	0.81	0.91	-	0.39	1.26
	Cr 1.0	20	3.50	0.06	0.19	0.46	1.78	0.09	-	1.85
		75	5.40	0	0.06	0.13	1.26	-	-	0.94
		100	4.50	0	0.19	0.29	1.43	-	-	1.60
		125	4.11	0	0.26	0.54	1.57	-	0.25	1.46

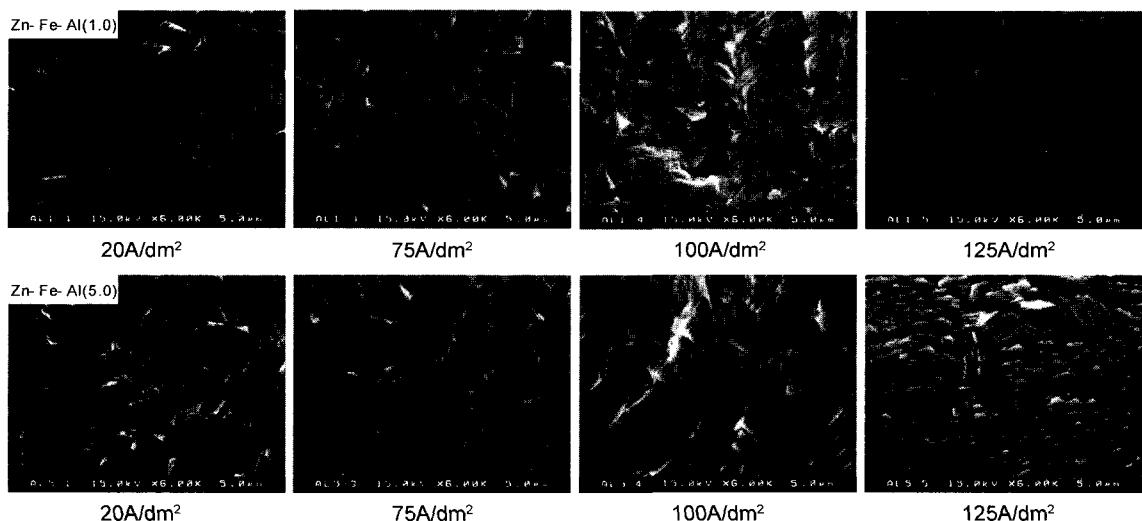


Fig. 2. SEM micrographs of Zn deposits with Al-Fe additives.

의 우선방위형성 결과는 우선방위가 금속이온의 음극계면으로의 공급용이도와 격자면 에너지 크기의 상관관계에 의해 특정결정격자면의 우선적 성장의 위하여 결정된다는 Lee의 이론¹²⁾에 대체로 부합됨을 알 수 있었다.

3.3 표면조직

Zn-Fe욕에 Al을 1 g/l 및 5 g/l 첨가한 Zn도금층은 그림 2와 같이 기지에 경사진 판상결정의 조밀한 적층조직에 피라밀형 입상결정이 다소 혼성된 표면조직을 형성하였고 Zn-Fe도금층의 경우¹⁰⁾에 비하여 적층조직이 조밀화되고 결정립은 미세화된 결과를 나타내었다. 또한 전류밀도의 증가에 따라서 적층조직이 보다 조밀화 되고 결정립은 감소되었고 또한 Al첨가량이 1.0에서 5 g/l로 증가함에 따라서 결정립이 다소 감소한 경향을 나타내었다. 이상의 Zn도금층은 대체로 (10*l*)우선방위에 (002)면의 조직(T.C값:1.3-3.0)이 다소 혼성된 조직을 형성한 결과

에 상응하였으며 또한 전류밀도 및 Al첨가량의 증가에 따라서 결정립이 감소된 결과는 석출전위(그림 1)가 증가한데 기인한 것으로 판단된다.

그림 3은 Zn-Fe-Al욕에 Ni을 0.5 및 1.0 g/l첨가한 Zn도금층의 표면조직으로써 Al첨가량에 따라서 다소 상이한 결과를 나타내었다. Al을 1.0 g/l첨가한 경우 Zn도금층은 경사진 판상결정의 조밀한 적층조직과 입상결정의 혼성조직으로써 전류밀도가 100-125 A/dm²으로 증가함에 따라서 적층조직의 형성이 보다 현저하였으며 Ni첨가량의 영향은 미소하였다. 이때 도금층은 (002)+(103)·(104)의 혼성방위를 형성한 결과에 상응하였으며 또한 결정립도는 Zn-Fe-Ni10) 및 Zn-Fe-Al도금층의 경우에 비하여 보다 감소하고 평활한 표면조직을 형성함을 알 수 있었다. 한편 Al첨가량이 5 g/l로 증가한 경우 Ni을 0.5 g/l첨가한 Zn도금층은 비교적 조대한 판상결정이 기지에 나란히 적층된 조직으로써 결정입계에 깊은 틈새가 형성된 거친 표면조직을 나타내었다. 그러

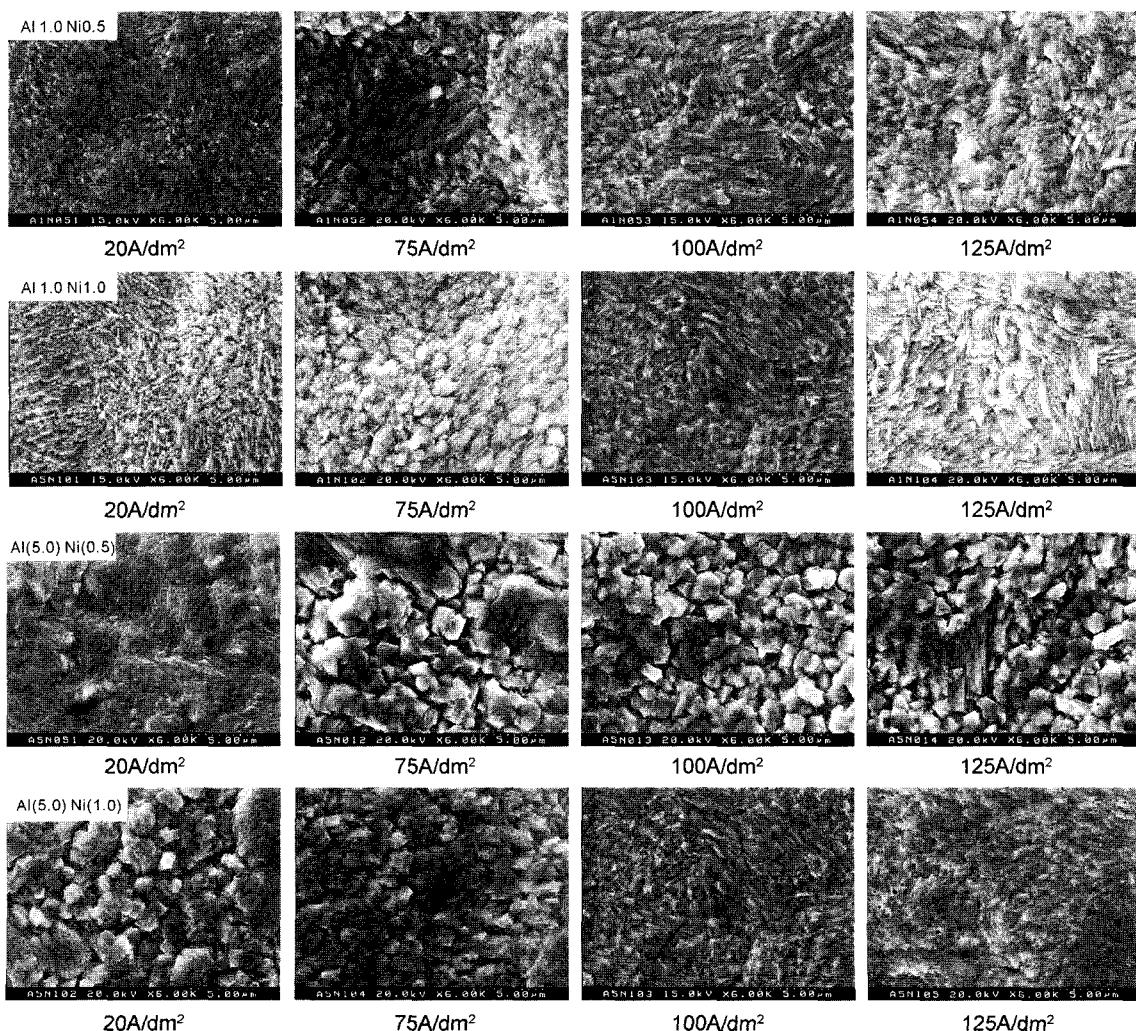


Fig. 3. SEM micrographs of Zn deposits with Al-Fe-Ni additives.

나 Ni첨가량이 1.0 g/l로 증가함에 따라서 도금층은 0.5 g/l의 Ni첨가경우에 비하여 틈새 형성이 감소하고 결정입도가 감소한 보다 평활한 조직을 나타내었으며 또한 전류밀도의 증가에 따라서 결정립도는 감소하고 평활도가 향상되었다. 이상과 같이 Zn-Fe-Al욕에 Ni을 첨가한 Zn도금층은 Al첨가량의 증가에 따라 결정입도가 대체로 증가하고 거친표면을 형성하였으며 이때 도금층의 표면조직은 (002)우선방위에 (103)(104)면의 조직이 약간 혼재한 조직을 형성한 결과에 상응하였다. 또한 Al첨가량의 증가에 따른 도금층에 결정입계의 틈새형성이 증가한 결과는 음극계면에 Al 및 Zn수산화물 형성시 발생한 수소가스가 수산화물층을 통한 방출이 억제됨으로써 결정성장시 결정입계에 수소원자 또는 가스의 흡착이 이루어진 때문이라 생각된다. D.S.Ahn¹³⁾은 Zn도금시 음극계면에 Zn수산화물의 형성시 생성된 수소는 계면에 흡착되거나 가스상태로 부착됨을 발표한 바 있다¹³⁾.

그림 4는 Zn-Fe-Al욕에 Co를 0.5 및 1.0 g/l첨가한 Zn도금층의 조직으로써 Al첨가량에 따라서 상이한 조직을 나타낸 반면 Co첨가량의 영향은 미소하였다. Al첨가량이 1 g/l인 조건 경우 Co첨가에 의해 Zn도금층은 입상결정조직에 경사진 판상결정의 미세적층조직이 혼성된 조직을 나타낸 바 이때 도금층은 (002)+(103)+(104)의 혼합방위를 형성한 결과에 상응하였다. 또한 전류밀도의 증가에 따라서 결정입도는 미세화되어 비교적 평활한 표면조직을 형성하였다. 한편 Al첨가량이 5.0 g/l로 증가한 경우 도금층은 경사진 판상결정의 치밀한 적층조직에 입상결정이 약간 혼성된 비교적 평활한 조직을 형성하였으며 125 A/dm²의 고 전류밀도에서는 표면거칠기가 증가한 경향이었다. 이때 도금층조직은 (103)-(104)우선방위에 (002)조직이 약간 혼성된 결과에 상응하였다. 이상과 같이 Zn-Fe-Al(5 g/l)욕에 Co를 첨가한 Zn도금층은 Zn-Fe-Al(5 g/l)과 Zn-Fe-Al(5 g/l)욕에 Ni을 첨가한 도금층의 경우에 비하여 결정

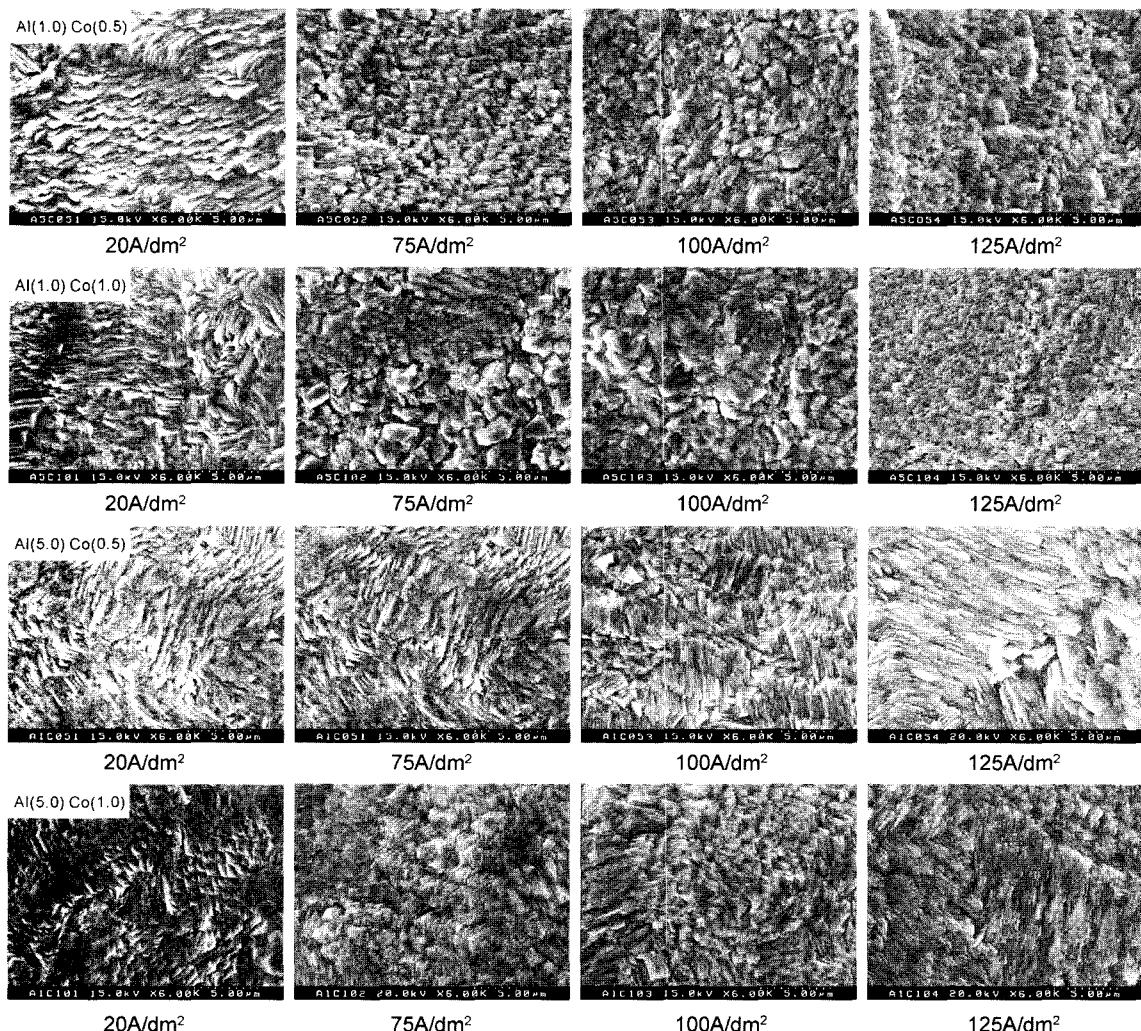


Fig. 4. SEM micrographs of Zn deposits with Al-Fe-Co additives.

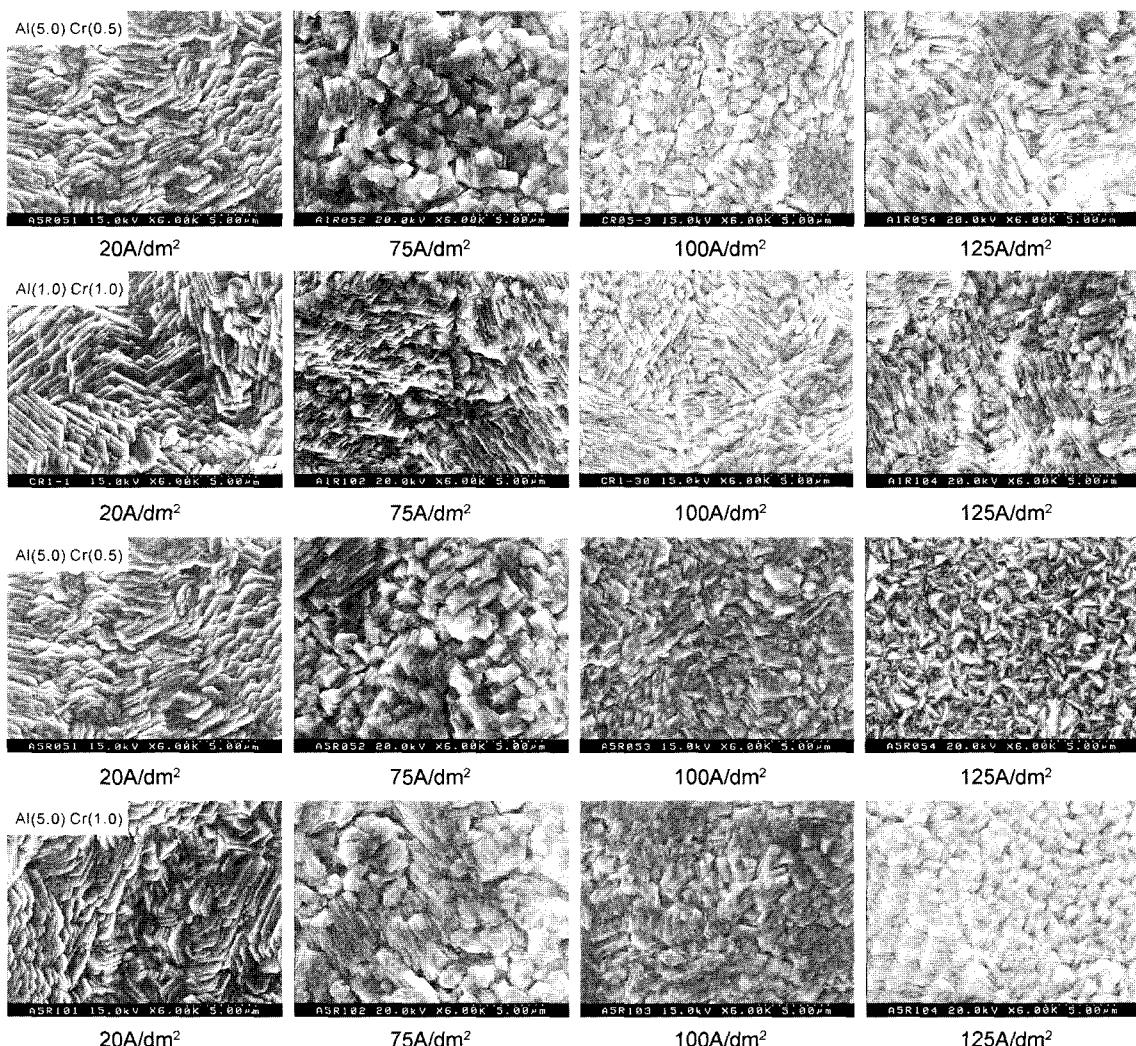


Fig. 5. SEM micrographs of Zn deposits with Al-Fe-Cr additives.

립은 보다 미세화되고 평활한 표면조직을 형성한 결과임을 알 수 있었다.

그림 5는 Zn-Fe-Al욕에 Cr을 첨가한 Zn도금층의 표면조직으로써 도금층의 우선방위와 밀접한 연관성을 나타내었다. Al첨가량이 1 g/l인 경우 Zn도금층은 Cr첨가량이 0.5 g/l인 조건에서는 기지에 나란한 판상결정의 적층조직에 경사진 판상결정의 조직이 다소 혼성되었으며 특히 75 A/dm²이상의 전류밀도에서는 입계에 틈새가 뚜렷이 형성된 조대한 표면조직을 나타낸 바 이때 도금층은 (002)우선방위에 (103)·(104)면의 조직이 다소 혼성된 결과에 상응하였다. 반면에 Cr첨가량이 1.0 g/l로 증가함에 따라서 Zn도금층은 기지에 경사진 적층조직과 나란한 입상결정이 혼성된 조직을 나타내었으며 낮은 Cr첨가량조건에 비하여 결정립이 보다 미세화되고 틈새형성은 억제된 결과였다. 이때 도금층은 (002)+(103)·(104)혼합방위를 형성한 결과에 상응하였다. 한편 AI첨가량이 5 g/l로 증가한 경우는 75 A/dm²이

상의 전류밀도조건에서 기지에 나란한 입상조직에 경사진 판상결정의 적층조직이 약간 혼성되고 결정입계에 틈새가 형성된 비교적 조대한 조직을 나타내었으며 이때 도금층은 (002)우선방위에 (103)·(104)면의 조직이 다소 혼성된 결과에 상응하였다. 또한 Zn-Fe-Al-Cr욕의 도금층은 20 A/dm²의 저 전류밀도조건에서는 경사진 판상결정의 적층조직의 형성이 고 전류밀도의 경우에 비하여 보다 현저한 경향을 나타내었으며 또한 전류밀도의 증가에 따라서 결정입도는 미세화된 경향을 나타내었다. 이상과 같이 Zn-Fe-Al욕에 Cr을 첨가한 도금층의 표면조직은 Zn-Fe-Cr도금층의 경우¹⁰⁾에 비하여 결정입도가 현저히 감소되고 보다 평활한 표면을 나타냄을 알 수 있었으며 이 결과는 전자의 경우가 후자에 비하여 석출전위가 다소 증가하여 핵생성속도가 증가하고 또한 (002)우선방위를 형성한 Zn-Fe-Cr도금층과 비교하여 (002)+(104)혼합방위를 형성함으로써 방위가 다른 결정립들의 경쟁적 성장에 의해

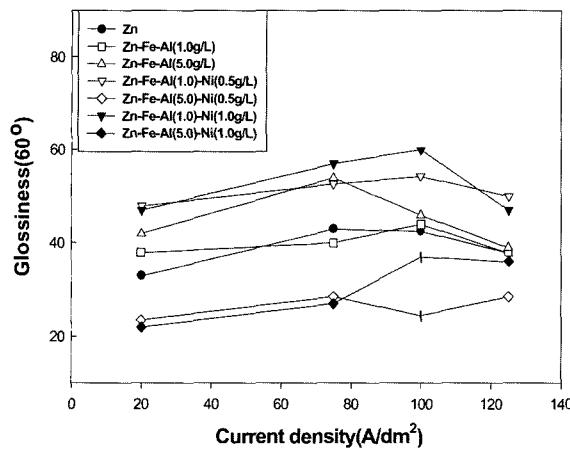


Fig. 6. Glossiness of Zn deposits with Al-Fe-Ni additives.

결정성장이 억제된 때문이라 생각된다.

3.4 광택도 및 경도

Zn-Fe욕에 Al을 첨가한 Zn도금층의 광택도는 그림 6과 같이 Al첨가량이 1.0에서 5.0 g/l로 증가함에 따라서 38-44에서 42-54범위로 다소 증가한 바 순수 Zn도금층의 경우(33-43)보다 증가하였으며 Zn-Fe도금층의 경우(20-31)10)에 비하여 현저히 증가하였다. 이 결과는 Zn-Fe-Al도금층의 조직(그림 2)이 Al첨가량의 증가에 따라서 결정립이 미세화되어 표면평활도가 향상되었고 또한 Zn 및 Zn-Fe 도금층에 비하여 결정립이 보다 미세하고 치밀한 표면조직을 형성한 때문이라 판단된다. M. Kawabe¹⁴⁾은 고속도금된 Zn도금의 경우 Al첨가량이 0.2 mol/l이하에서 증가함에 따라서 광택도가 증가함을 발표한 바 있다. 한편 전류밀도의 증가에 따른 광택도의 변화는 Zn도금층의 경우와 유사한 변화경향을 나타낸 바 전류밀도가 20 A/dm²에서 75 A/dm²으로 증가함에 따라서 광택도는 증가하였으며 100-125 A/dm²의 고 전류밀도 영역에서는 다시 감소한 결과를 나타내었다. 이 결과는 75 A/dm²의 조건에서 도금층은 20 A/dm²의 경우에 비하여 결정립이 보다 미세하고 평활화된 반면에 고 전류밀도 조건에서는 경사진 적층조직이 보다 현저히 형성되어 적층계면적이 증가함으로써 빛의 산란률이 증가한 때문이라 판단된다.

Zn-Fe-Al(1 g/l)욕에 Ni을 0.5 및 1.0 g/l첨가한 Zn도금층의 광택도는 그림 7과 같이 각각 48-54.3 및 47-60범위로써 75-100 A/dm² 전류밀도 영역에서는 Ni첨가량이 증가함에 따라서 광택도는 증가한 결과인 바 Zn-Fe-Al(1 g/l)도금층의 경우(38-44)에 비하여 광택도는 뚜렷이 증가한 결과를 나타내었다. 이 결과는 Ni첨가에 의하여 도금층의 표면조직(그림

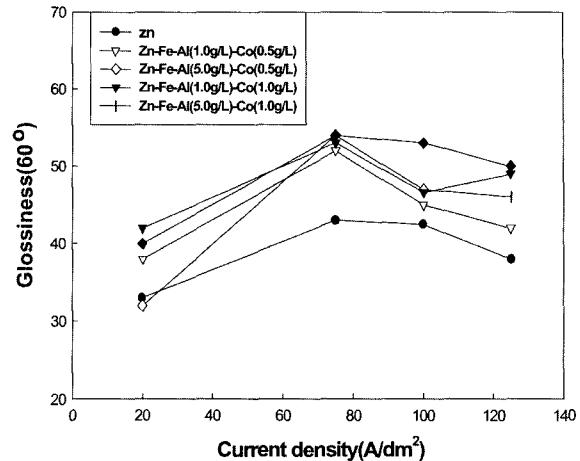


Fig. 7. Glossiness of Zn deposits with Al-Fe-Co additives.

3)은 비교적 조대한 적층조직을 갖는 Zn-Fe-Al 도금층의 경우에 비하여 결정립이 보다 미세화되고 평활한 조직을 형성한 때문으로 생각된다. 또한 전류밀도가 20-100 A/dm²범위에서 증가함에 따라서 광택도는 증가하다가 125 A/dm²의 고 전류밀도에서는 다시 감소한 바 이 결과는 전류밀도의 증가에 따라서 결정립이 미세화되고 평활한 조직을 형성한 반면에 고 전류밀도 125 A/dm² 조건에서는 도금층이 과형의 조대한 적층조직을 형성한 때문이라 판단된다. 한편 Al첨가량이 5 g/l로 증가한 Zn-Fe-Al욕에 Ni을 첨가한 Zn도금층은 Ni첨가량이 0.5 g/l에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 100-125 A/dm²의 전류밀도 영역에서 광택도는 뚜렷이 증가하였으나 광택도는 22-37범위로써 Zn-Fe-Al욕의 도금층경우(39-54)에 비하여 현저히 감소한 바 낮은 Al첨가욕의 경우와 상이한 결과를 나타내었다. 고 전류밀도 조건에서 Ni첨가량이 증가함에 따라서 광택도가 증가한 결과는 결정립이 보다 미세하고 틈새형성이 억제된 표면조직을 나타낸 때문으로 생각된다. 또한 Zn-Fe-Al(5 g/l)욕에 Ni을 첨가한 도금층은 틈새가 현저히 형성된 조대한 판상적층조직을 형성함으로써 비교적 미세한 결정립의 평활한 표면조직을 형성한 낮은 Al첨가욕의 도금층에 비하여 광택도가 현저히 감소된 것으로 판단된다.

Zn-Fe-Al욕에 Co를 첨가한 Zn도금층의 광택도는 그림 7과 같이 Al첨가량의 변화에 따른 광택도의 변화는 미소한 반면에 Co첨가량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 광택도는 32-52에서 40-54범위로 증가하는 경향을 나타낸 바 이 결과는 그림 4와 같이 Co첨가량의 증가에 따라서 결정립이 다소 미세화되고 평활하게 된 때문이라 생각된다. 또한 전류밀도의 증가에 따른 광택도의 변화는 Zn-Fe-Al 도금층의 경우와 유사하였으며 20 A/dm²의 저 전류

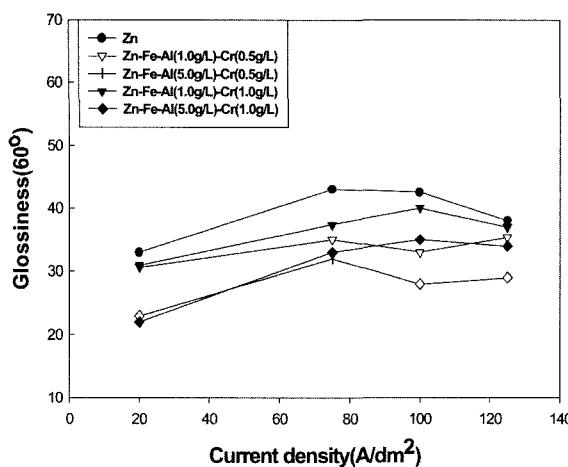
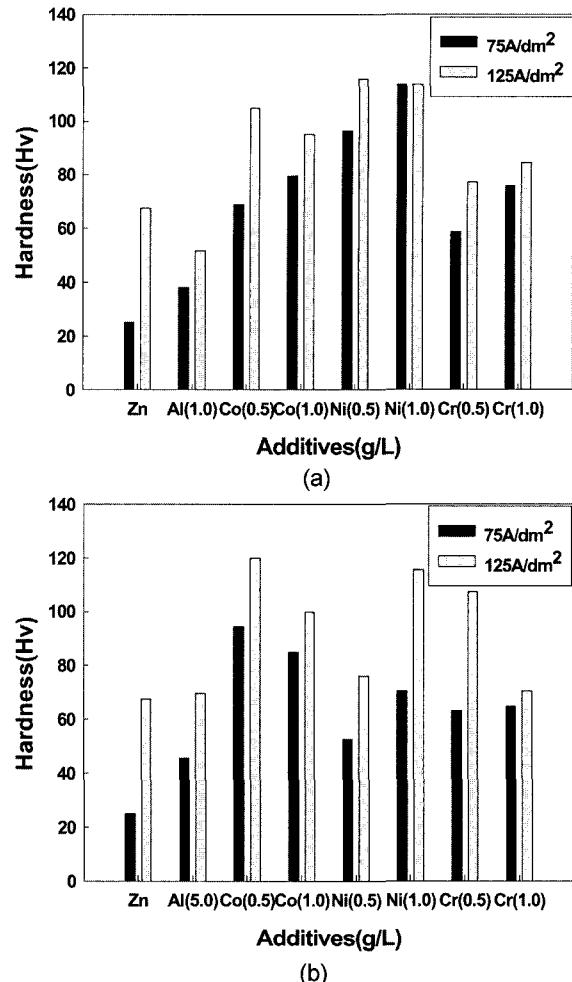


Fig. 8. Glossiness of Zn deposits with Al-Fe-Cr additives.

밀도의 조건에서는 고 전류밀도 조건($75-125 \text{ A}/\text{dm}^2$)에 비하여 광택도는 뚜렷이 감소한 바 도금층은 경사진 적층조직의 형성이 보다 현저하여 표면거칠기가 증가한 때문이라 생각된다. 이상과 같이 Zn-Fe-Al욕에 Co를 첨가한 Zn도금층의 광택도는 대체로 Zn-Fe-Al도금층의 경우에 비하여 유사한 결과를 나타내었으나 순수 Zn도금층의 경우(33-43)에 비하여 광택도는 뚜렷이 증가함을 알 수 있었다.

Zn-Fe-Al욕에 Cr을 첨가한 Zn도금층의 광택도는 그림 8과 같이 Cr함량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가하거나 Al첨가량이 5 g/l에서 1 g/l로 감소함에 따라서 다소 증가한 결과를 나타낸 바 이 결과는 Cr첨가량이 증가하거나 Al첨가량이 감소함에 따라서 도금층은 대체로 입계에 틈새가 형성된 조대한 결정립의 거친 표면조직에서 틈새형성이 감소되고 보다 미세한 결정립의 표면조직으로 변화된 때문이라 판단된다. 그러나 Zn-Fe-Al-Cr욕의 도금층은 순수 Zn 및 Zn-Fe-Al도금층의 경우에 비하여 광택도는 뚜렷이 감소함을 알 수 있었다. 한편 20 A/dm²의 저 전류밀도조건에서는 그 이상의 전류밀도영역의 경우에 비하여 경사진 적층조직의 형성이 현저한 거친 표면조직을 나타냄으로써 광택도는 뚜렷이 감소한 것으로 생각된다.

그림 9는 Zn-Fe-Al-X도금층의 경도 변화를 나타내었다. Zn-Fe-Al도금층의 경우 Al첨가량이 1.0에서 5.0 g/l로 증가함에 따라서 전류밀도 75 및 125 A/dm²의 조건에서 경도(Hv)는 38-52에서 46-70 범위로 현저히 증가한 바 75 A/dm²의 전류밀도에서는 순수 Zn 도금층의 경우(25-67)에 비하여 증가한 결과를 나타내었다. AI첨가량 및 전류밀도의 증가에 따라서 경도가 증가한 결과는 결정립이 보다 미세화되고 적층조직이 조밀하게 된 때문이라 판단된다. Zn-Fe-Al욕에 Ni을 첨가한 Zn도금층은 AI첨가

Fig. 9. Hardness of Zn deposits with Al-Fe-X additives.
(a) Al(1 g/l)-Fe-X (b) Al(5 g/l)-Fe-X.

량이 1.0에서 5.0 g/l로 증가함에 따라서 96.5-116에서 52.7-95범위로 뚜렷이 감소하였으나 Zn-Fe-Al도금층의 경우에 비하여 경도는 현저히 증가한 결과를 나타내었다. 이 결과는 AI첨가량의 증가에 따라서 도금층은 그림 3과 같이 결정립이 미세하고 치밀한 표면조직에서 입계에 틈새가 형성된 조대한 결정립의 조직으로 변화됨으로써 경도가 현저히 감소한 것으로 판단된다. 또한 Ni첨가량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가하거나 전류밀도가 증가함에 따라서 경도는 증가한 바 이 결과도 도금층의 결정립이 보다 미세화되고 불규칙한 조직으로 변화된 때문이라 생각된다.

Zn-Fe-Al욕에 Co를 첨가한 Zn도금층은 Co첨가량(0.5 및 1.0 g/l)의 영향은 미소한 반면에 AI첨가량이 1.0에서 5.0 g/l로 증가함에 따라서 경도(Hv)는 69-95에서 85-105범위로 증가한 바 따라서 Zn-Fe-Al도금층의 경우에 비하여 경도가 현저히 증가한 결과를 나타내었다. AI첨가량이 증가함에 따라서 경

도가 증가한 결과는 도금층의 결정입도의 변화는 적은 반면에 도금층의 우선방위가 (002)+(10*l*)혼합조직에서 (10*l*)우선방위의 경사진 조밀 적층조직으로 변화됨으로써 적층계면적이 현저히 증가한데 기인한 것으로 판단된다. 또한 Zn-Fe-Al욕에 Co를 첨가한 도금층은 Co를 첨가하지 않은 도금층에 비하여 결정립이 보다 미세화되고 치밀한 적층조직을 형성함으로써 경도는 현저히 증가한 것으로 생각된다. Y. G. Kim⁷⁾ 및 Ye¹⁰⁾등은 Ni등 불순물이 공석된 Zn도금층의 경우 도금층의 우선방위가 (002)에서 (10*l*)로 변함에 따라서 경도가 증가함을 발표한 바 있다.

한편 Zn-Fe-Al욕에 Cr을 첨가한 Zn도금층의 경도는 Al첨가량이 낮은 조건(1g/l)에서는 Cr첨가량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 59-77에서 76-84번위로 다소 증가한 바 이 결과는 Cr첨가량의 증가에 따라서 결정입도가 보다 미세화 된 때문이라 생각된다. 그러나 Al 첨가량이 5 g/l로 증가한 경우는 경도가 63-90번위로 Co 첨가량의 영향이 뚜렷하지 않았다. 또한 전류밀도가 75에서 125 A/dm²으로 증가함에 따라서 경도는 증가하였으며 이 결과도 결정립 미세화에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 Zn-Fe-Al욕에 Cr을 첨가한 도금층의 경도는 Zn 도금층(25-67) 및 Zn-Fe-Al욕의 Zn 도금층의 경우(38-54)에 비하여 현저히 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

Al-Fe-X(Ni,Co,Cr)의 미량금속을 복합첨가한 황산아연욕의 Zn도금층의 표면조직, 우선방위 및 광택도등에 미치는 첨가제 및 전해조건(전류밀도)의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Zn-Fe 욕에 Al을 1.0 및 5.0 g/l첨가한 Zn도금층은 (10*l*)(*l*:3,4,2)피라밀면의 우선방위를 나타내었다. 한편 Zn-Fe-Al욕에 Ni 및 Cr을 첨가한 Zn도금층은 (002) 또는 (002)+(103)·(104)혼합방위를 형성한 반면에 Co를 첨가한 Zn도금층은 Al첨가량의 증가에 따라서 (002)+(103)·(104)혼합조직에서 (10*l*)우선방위로 변화되었는 바 Zn-Fe-Al욕에 Ni, Cr 및 Co를 첨가함으로써 도금층은 대체로 (002)격자면의 조직형성이 촉진된 결과를 나타내었다.

2. Zn-Fe-Al 및 Zn-Fe-Al-X욕의 Zn도금층의 표면조직은 우선방위의 결과와 밀접한 연관성이 있었으며 우선방위의 변화에 상응하여 기지에 경사진 판상결정의 적층조직, 기지에 나란한 입상조직 또는 그 혼성조직을 나타내었다.

3. Zn-Fe-Al욕의 Zn도금층의 광택도는 Al첨가량(1.0 및 5.0 g/l)의 증가에 따라서 38-44에서 42-54번위로 증가한 바 Zn-Fe욕의 도금층 경우(20-31)에 비하여 현저히 증가하였다. Zn-Fe-Al욕에 Ni을 0.5 및 1.0 g/l첨가한 Zn도금층의 광택도는 그 첨가량의 증가에 따라서 증가하였으나 Al첨가량이 1.0에서 5 g/l로 증가함에 따라서 광택도는 현저히 감소한 바 Zn-Fe-Al욕의 도금층에 비하여 광택도는 각각 증가하거나 감소하였다. 한편 Zn-Fe-Al욕에 Co를 첨가한 도금층의 광택도는 Zn-Fe-Al욕의 경우와 유사한 반면 Cr을 첨가한 경우는 현저히 감소하였다. 이상의 Zn도금층의 광택도는 표면조직특성과 밀접한 관련성이 있었다.

4. Zn-Fe-Al욕의 Zn도금층 경도는 순수 Zn도금층의 경우와 비교하여 75 및 125 A/dm²의 전류밀도 조건에서 각각 증가하거나 유사한 값을 나타내었다. Zn-Fe-Al욕에 Ni, Co 및 Cr을 첨가한 도금층의 경도는 Zn-Fe-Al욕의 도금층 경우(38-70)에 비하여 뚜렷이 증가한 결과를 나타내었다.

참고문헌

- D. J. Mackinnon, J.M.Brannen, J.Appl.Electrochem., 7 (1974) 451.
- H. Fukubayashi, Ph.D thesis, Univ. of Missouri, Rolla (1972) 63.
- H. Nakano, J. Kawabe, Tetsu-to-Hagane, 83 (12) (1997) 785.
- S. Higuchi, S. Takahashi, Y. Miyake, Denki kagaku, 39 (6) (1971) 522.
- K. Matsudo, T. Adaniya *et al.*, Tetsu-to-Hagane, 66 (1980) 814.
- A. R. Ault, E. J. Frazer, J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 583.
- K. G. Kim, M. S. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 33 (5) (2000) 339.
- M. S. Kim, Y. G. Kim, ibid, 33 (5) (2000) 356.
- Nippon steel corp.(YAWA), Jp 61127891-A (1986).
- G. C. Ye, D. Y. Kim, D. S. Ahn, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 36 (6) (2003) (to be published)
- G. C. Ye, D. Y. Kim, D. S. Ahn, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 36 (3) (2003) 256.
- D. N. Lee, G. C. Ye, Proceed. Symp. TMS-AIME, (1981) 493.
- D. S. Ahn, Electrodeposition Mechanism and Characteristics of Zn and Zn-Cr Alloy, Ph.D thesis, Yeungnam Univ., Feb (2003) 29-30.
- M. Kawabe, K. Fukuyama, CAMP-ISIJ, 3 (1990) 1533.