



아연도금층의 조직 및 물성에 미치는 미량금속원소(Mg-Fe-X)의 복합첨가의 영향(II)

예길촌^{a*}, 김대영^a, 안덕수^b

^a영남대학교 재료금속공학부, ^b동부제강 기술연구소

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

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

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

^bDongbu Steel Technical Research Lab

(Received 24 February 2004 ; accepted 1 April 2004)

Abstract

The effect of trace metallic additives on microstructure, glossiness and hardness of Zinc electrodeposits was investigated by using sulfate bath and flow cell system. The preferred orientation of Zn deposits with Mg-Fe additives was $(10\bar{1})+(002)$ mixed texture, while that of Zn deposits with Mg-Fe-Cr additives was $(10\bar{1})$. The preferred orientation of Zn deposits with Mg-Fe-X(X:Ni,Co) additives changed from $(10\bar{1})+(002)$ to $(10\bar{1})$ with increasing Mg additive from 5 to 10 g/l. The surface morphology of the Zinc deposits was closely related to the preferred orientation of the deposits. The glossiness of Zn deposits with Mg-Fe additives was similar to that of pure Zn deposit. The glossiness of Zn deposits with Mg-Fe-X(X:Ni,Cr) additives was lower than that of Zn deposits with Mg-Fe additives, while that of Zn deposits with Mg-Fe-Co additives was higher than that of Zn-Mg-Fe deposits. The hardness of Zn deposits with Mg-Fe-X(Ni,Co,Cr) increased with current density and amount of Mg additive. Hardness of Zn deposits was decreased and increased in comparison with Zn-Mg-Fe deposits for Mg-Fe-Co and Mg-Fe-Cr additives, respectively.

Keywords : Zn electrodeposit, Metallic additives, Microstructure, Glossiness

1. 서 론

전기 아연도금 강판은 최근 수요의 고기능화에 부응하여 미량금속 및 유기첨가물의 첨가에 의하여 도금층의 결정미세화등 조직특성을 개선하기 위한 연구가 이루어지고 있다. D. J. Mackinnon^{1,2)} 등은 Zn 도금층의 표면조직 및 우선방위에 미치는 미량 금속의 첨가 영향을 조사하였으며 S. Higuchi^{3,5)} 및 Y. G. Kim 등^{6,8)}은 황산 및 염화물 아연욕에 각종 금속이온을 미량 첨가함으로써 도금층의 결정입도,

외관 및 경도에 영향이 미침을 발표하였다. 또한 G. C. Ye 등^{9,10)}은 황산아연욕에 Fe-X(Ni,Co,Cr) 및 Al-Fe-X의 금속원소를 복합첨가하여 고속도금된 도금 층의 표면현상, 외관 및 경도에 미치는 영향을 조사하고 조직과 물성의 연관성을 연구한 바 있다. 그러나 황산아연도금욕에 귀금속과 비한금속성분(Al,Mg,Ca 등)을 복합적으로 첨가한 아연도금층의 조직특성에 관한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본연구에서는 황산아연욕에 Mg-Fe-X의 금속성분을 복합첨가한 Zn도금층의 조직특성과 광택 및 경도 변화를 조사하고 도금층의 조직과 물성의 연관성을 검토함을 목적으로 하였다.

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

2. 실험방법

미량의 금속이온을 3종 첨가한 황산아연욕의 조성 및 도금조건은 표 1과 같다. 도금장치는 6 l 용량의 Flow cell 시스템⁹⁾을 사용하여 도금층의 두께 3 μm으로 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, Cuα₁)를 사용하여 각 결정격자면의 적분강도를 측정한 후 집합조직계수로 환산하였다. 도금층의 광택도는 디지털 변각 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.

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±2°C
		Cathode	Low carbon steel
		Aode	Zn plate
Na_2SO_4	50	Electrode area	7.5 cm×15 cm
		Electrode distance	2 cm
		Current density	20~125 A/dm ²
		Flow speed	1.5 m/s
Type and amount of metallic additives(g/l)	Fe	Mg	Ni, Co, Cr
	1.0	5-10	0.1, 0.5, 1.0

3. 실험결과 및 검토

3.1 음극전류효율 및 석출전위

Zn-Fe 욕에 Mg 및 Mg-X(X:Ni,Co,Cr)을 첨가한 Zn도금의 음극전류효율은 표 2의 결과와 같다. Zn-Fe욕에 Mg을 5.0-10 g/l 첨가한 Zn도금의 전류효율은 전류밀도가 20-125 A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 97.5-88% 범위에서 감소하는 경향을 나타낸 바 Zn-Fe욕의 경우(98-88%)와 유사하였으며 Mg첨가량의 영향은 거의 없음을 알 수 있었다. 한편 Zn-Fe-Mg 욕에 Ni, Co, Cr을 첨가한 Zn도금의 전류효율

Table 2. Cathode current efficiency vs. metallic additives and current density

Additives C.D (A/dm ²)	Mg(g/l)		Content (g/l)	Mg (g/l)	Ni	Co	Cr
	5	10					
20	97	97	0.5	5	96.7	98	97.5
				10	97.5	97	97
			1.0	5	98	97.7	96
				10	98	98	95
75	96.8	96.6	0.5	5	96.4	96.2	96
				10	96	95	97
			1.0	5	96.4	95.3	97
				10	96.8	95	96
100	93.4	94	0.5	5	93.7	93.4	91
				10	93.5	93	94
			1.0	5	92.7	93.8	93.3
				10	93.8	92.6	95
125	88.5	88	0.5	5	85	89.2	87
				10	86	89	89
			1.0	5	86	88	87
				10	85	86.6	88

은 전류밀도의 증가에 따라서 98-85% 범위에서 감소하였으며 Mg첨가량(5-10 g/l) 및 금속이온의 첨가량(0.5 및 1.0 g/l)의 변화에 따른 전류효율의 변화는 거의 없는 결과를 나타낸 바 Mg대신에 Al을 첨가한 Zn-Fe-Al-X¹⁰⁾의 도금 경우와 유사한 효율임을 알 수 있었다.

그림 1은 Zn-Fe욕에 Mg 및 Mg-X(X:Ni,Co,Cr)의 복합첨가에 의한 Zn도금의 석출전위의 변화를 나타내었다. Zn-Fe욕에 Mg을 5 및 10 g/l 첨가한 경우 그림 1(a)와 같이 석출전위 20-125 A/dm²의 전류밀도 범위에서 각각 1175-1848 mv 및 1178-1912 mv 범위로써 Mg첨가량이 증가함에 따라서 50 A/dm² 이상의 전류밀도 영역에서는 35-80 mv 정도 증가한 바 Zn-Fe욕의 경우(1166-1780 mv)에 비하여 석출전위는 증가된 결과를 나타내었다. 한편 Zn-Fe-Mg욕에 Ni 및 Co를 첨가한 Zn도금의 석출전위는 그림 1(a) 및 1(b)와 같이 Zn-Fe-Mg 욕의 도금경우에 비하여 귀한 방향으로 미소하게 감소한 경향을 나타내었으나 반면에 Cr을 첨가한 경우는 그림 1(c)와 같이 거의 변화가 없는 결과를 나타내었다.

3.2 우선방위 및 표면조직

Zn-Fe욕에 Mg을 1.0-10 g/l 첨가한 Zn도금층의 우선방위는 표 3과 같이 대체로 (103)·(104)+(002)혼합방위를 형성한 바 Zn-Fe욕의 Zn 도금층의 경우⁹⁾

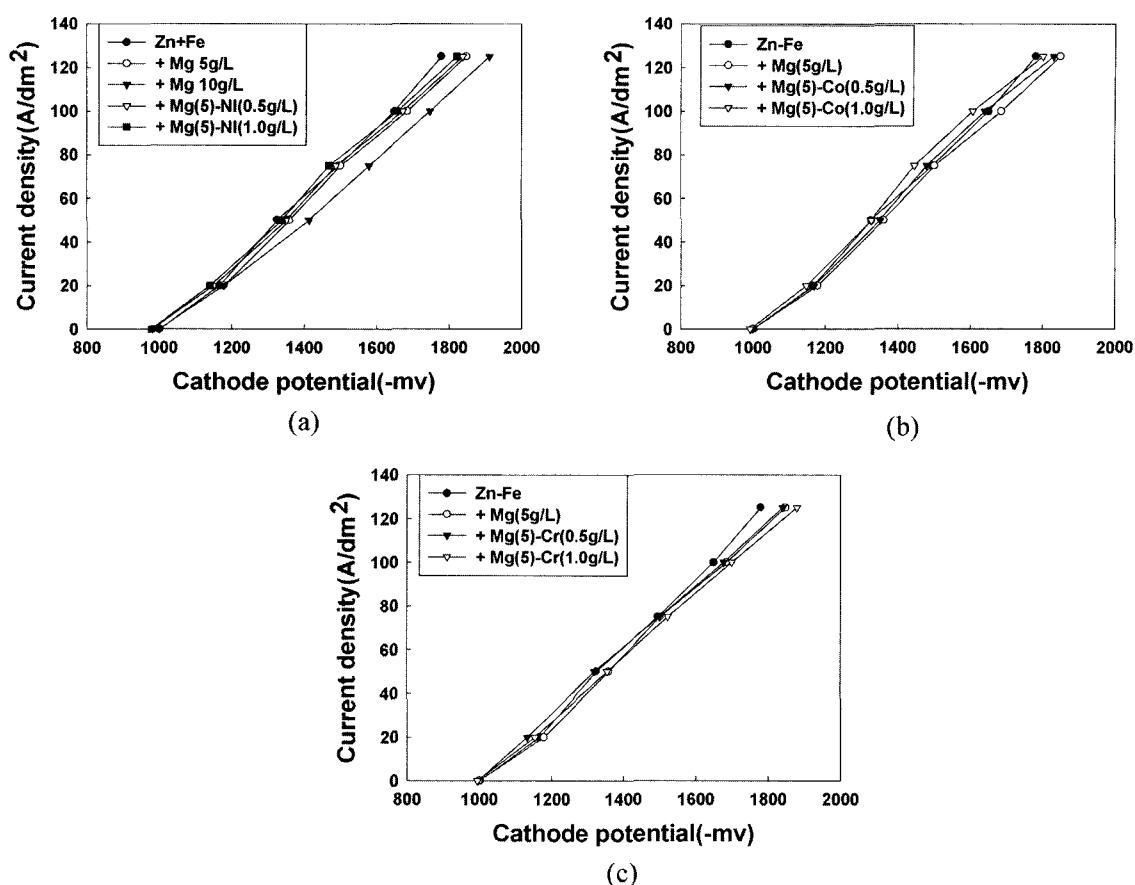


Fig. 1. Deposition potential vs. metallic additives and current density (a)~(c): Mg(5g/L)-Fe-X.

Table 3. Texture coefficients of lattice planes of Zn electrodeposits with bath Mg-Fe and Mg-Fe-Ni additives

Mg Additive (g/l)	Plane A/dm ²	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)	(110)	(201)	(104)	(203)	(105)
Zn + Fe	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	0.08		2.11	0.20	0.79
	75	3.20	0.04	0.20	0.95	2.16	-	-	2.33	0.29	0.78
	100	4.30	0.07	0.25	0.59	1.19	-	0.14	1.52	0.28	0.75
	125	3.63	0.05	0.35	0.83	2.08	-	-	1.92	0.24	0.96
1.0	20	3.31	-	0.16	0.75	2.32	-	-	2.33	0.23	0.88
	50	3.05	-	0.16	0.81	2.84	-	-	2.14	0.21	0.81
	75	3.50	-	0.22	1.00	2.59	-	-	1.85	0.24	0.61
	100	3.38	0.05	0.29	1.09	2.86	0.09	-	1.79	0.23	0.30
	125	2.59	0.07	0.62	1.47	3.40	-	-	1.82	-	-
5.0	20	3.13	-	0.42	1.43	2.40	0.11	-	1.85	-	0.55
	50	3.78	-	0.12	0.78	2.32	-	-	2.00	-	1.00
	75	4.11	-	0.15	0.78	2.70	-	-	1.46	-	0.72
	100	3.78	-	0.22	0.79	2.48	-	-	2.01	-	0.66
	125	3.44	-	0.40	1.29	3.00	-	-	1.00	-	0.91
10.0	20	2.92	-	0.18	1.01	2.63	-	-	2.14	-	1.06
	50	3.63	-	0.08	0.69	2.15	-	-	2.56	-	0.96
	75	4.11	-	0.13	0.63	2.26	-	-	2.17	-	0.72
	100	3.78	-	0.24	1.08	2.80	0.10	-	1.34	-	0.66
	125	3.15	-	0.22	1.13	3.27	-	-	1.67	-	0.55

Table 3. Continued

Mg Additive (g/l)	Plane A/dm ²	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)	(110)	(201)	(104)	(203)	(105)
5.0	Ni 0.5	20	1.20	0.07	0.72	1.63	2.58	0.10	-	1.69	
		75	3.57	-	0.18	0.81	2.11	-	-	1.26	
		100	4.02	-	0.17	0.53	1.79	0.11	-	1.43	
		125	3.35	-	0.26	0.99	1.70	-	-	1.66	
	Ni 1.0	20	1.51	-	0.85	1.89	2.63	-	-	1.14	
		75	3.71	-	0.18	0.63	2.04	0.10	-	1.31	
		100	3.09	-	0.31	0.82	2.16	-	-	1.64	
		125	2.87	0.10	0.46	1.10	2.03	0.19	-	1.32	
10	Ni 0.5	20	1.40	0.11	1.12	1.48	2.74	-	-	1.12	
		75	1.30	-	0.41	1.13	2.54	-	-	1.62	
		100	1.45	-	0.51	1.40	2.86	-	-	1.79	
		125	0.93	0.18	0.96	1.55	2.73	-	-	1.65	
	Ni 1.0	20	1.44	0.06	0.67	1.31	2.90	0.11	-	1.53	
		75	1.70	0.07	0.44	1.07	2.23	-	-	1.43	
		100	1.25	0.13	0.88	1.44	2.81	-	-	1.46	
		125	0.96	0.14	0.91	1.49	2.47	0.47	-	1.52	

와 유사한 결과를 나타내어 Mg첨가의 영향은 미소하였다. 이 결과는 낮은 pH 조건에서 음극계면에 Mg이온의 수산화물 형성이 억제됨으로써 Zn 수산화물층의 특성에 영향을 미치지 않은 때문이라 판단된다. Zn-Fe-Mg욕에 Ni을 0.5 및 1.0 g/l 첨가한 Zn도금층은 Mg을 10 g/l 첨가한 조건에서는 (103)을 중심으로 한 (10I)(l:3,4,2)우선방위에 (002)면의 조직이 약간 혼성된 조직을 형성한 바 Zn-Fe 욕에 Ni을 첨가한 Zn도금층의 경우⁹와 유사한 결과를 나타내었으며 또한 전류밀도 및 Ni첨가량의 변화에 따른 우선방위의 변화는 없었다. 한편 Mg첨가량이 5 g/l로 감소한 경우 75 A/dm²이상의 전류밀도 조건에서 대체로 (10I)+(002)혼합방위를 형성한 바 Zn-Fe-Mg도금층의 경우와 유사한 결과를 나타내었으나 20 A/dm²의 저 전류밀도에서는 (10I)우선방위를 형성하였다. 따라서 Zn-Fe-Mg-Ni욕의 도금층은 Mg첨가량이 증가함에 따라서 (10I)우선방위의 형성이 촉진됨을 알 수 있다.

Zn-Fe-Mg욕에 Co를 첨가한 Zn도금층은 표 4와 같이 Mg을 10 g/l 첨가한 조건에서는 (103)(102)를 중심으로 한 (10I)(l:3,2,4)우선방위를 형성하여 (10I)+(002)혼합방위를 형성한 Zn-Fe-Mg욕의 도금층과는 상이한 결과인 반면에 Zn-Fe-Co도금층⁹의 경우와 유사한 결과를 나타내었다. 한편 Mg첨가량이 5 g/l로 감소한 조건에서는 (103)+(104)+(002)혼합방위를 형성한 바 Zn-Fe-Mg도금층의 경우와 유사

하여 Co첨가의 영향은 적었다. 따라서 Zn-Fe-Mg-Co욕의 도금층도 Mg첨가량의 증가에 따라서 (10I)우선방위의 형성이 촉진된 결과를 나타내었다. Zn-Fe-Mg 욕에 Cr을 첨가한 Zn도금층은 (002)면의 T.C (Texture Coefficient)값이 0.8-1.9범위로 Zn-Fe-Mg 도금층에 비하여 감소하여 (10I)(l:3,4,2)우선방위에 (002)면의 조직이 다소 혼성된 결과를 나타낸 바 (002) 또는 (002)+(103)혼합방위를 형성한 Zn-Fe-Cr 도금층⁹과 상이한 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 이상과 같이 Mg첨가량이 10 g/l로 증가한 Zn-Fe-Mg 욕에 Ni, Co 및 Cr을 첨가함으로써 도금층은 (002)면의 T.C값이 감소하여 (10I)우선방위를 형성한 결과는 음극계면의 Mg이온과 귀한 금속이온의 수산화물이 Zn 수산화물층의 특성에 영향을 미침으로써 Zn이온의 확산공급이 보다 용이하게 되고 따라서 격자표면에너지가 높은 (10I)격자면의 결정성장이 촉진된 때문¹¹이라 생각된다. 그러나 Zn이온의 공급이 촉진된 Zn 수산화물층의 특성에 관해서는 앞으로 규명할 과제라 생각된다.

그림 2는 Zn-Fe욕에 Mg을 5.0 및 10 g/l 첨가한 Zn도금층의 표면조직으로써 기지에 나란한 입상조직에 경사진 미세 결정의 적층조직이 혼성된 조직으로 입계에 틈새가 형성된 비교적 조대한 표면조직을 나타내었다. 이때 도금층은 (002)+(103)+(104)혼합방위를 형성한 결과에 상응하였다. 또한 전류밀도가 20-125 A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 결

Table 4. Texture coefficients of lattice planes of Zn electrodeposits with Mg-Fe-X(X:Co,Cr) additives

Additive (g/l)	C.D (A/dm ²)	(002)	(100)	(101)	(102)	(103)	(110)	(201)	(104)	
Mg 5.0	Co 0.5	20	2.96	-	0.14	0.61	2.19	-	-	2.08
		75	3.99	-	0.19	0.61	1.78	-	-	1.42
		100	3.74	0.06	0.26	0.63	1.80	-	-	1.32
		125	2.96	0.08	0.41	1.00	1.82	0.10	-	1.57
	Co 1.0	20	2.87	0.05	0.24	0.70	2.12	0.15	-	2.02
		75	3.36	0.05	0.23	0.57	1.92	-	-	1.78
		100	3.74	-	0.06	0.21	0.97	0.09	-	1.01
		125	2.66	0.04	0.28	0.80	1.86	-	-	1.87
Mg 10	Co 0.5	20	0.51	0.39	1.91	2.94	2.20	-	-	-
		75	0.66	-	0.53	2.10	2.99	-	-	1.74
		100	1.30	-	0.05	1.25	2.90	-	-	1.52
		125	0.74	-	0.86	2.73	3.64	-	-	-
	Co 1.0	20	0.90	-	0.20	1.86	2.72	-	-	2.33
		75	1.72	-	0.09	1.60	2.70	-	-	1.91
		100	0.49	0.10	0.96	2.92	2.58	-	-	0.96
		125	1.06	-	0.32	3.15	2.57	0.13	-	0.79
Mg 5	Cr 0.5	20	0.85	-	0.29	1.08	3.28	-	-	2.46
		75	1.64	0.03	0.25	0.77	3.23	0.04	-	2.03
		100	1.89	-	0.31	0.93	2.88	-	-	2.00
		125	0.95	-	0.95	1.18	2.73	-	-	2.22
	Cr 1.0	20	1.29	-	0.20	0.93	3.33	-	-	2.23
		75	1.51	-	0.26	0.94	3.17	-	-	2.14
		100	1.66	0.10	0.31	0.59	3.01	0.10	0.12	2.12
		125	0.98	0.04	0.39	0.96	3.36	0.04	-	2.24
Mg 10	Cr 0.5	20	1.50	0.03	1.00	0.51	2.91	0.08	-	2.11
		75	1.42	-	0.27	0.91	3.08	-	-	2.31
		100	1.37	-	0.35	1.11	3.10	-	-	2.07
		125	1.20	0.06	0.48	1.33	3.10	-	-	1.81
	Cr 1.0	20	0.89	0.03	0.30	1.15	3.48	0.12	-	2.03
		75	1.77	-	0.28	1.00	2.69	0.05	-	2.18
		100	1.54	0.04	0.30	1.02	3.15	0.09	-	1.89
		125	1.86	0.35	1.06	0.92	2.60	-	0.18	1.02

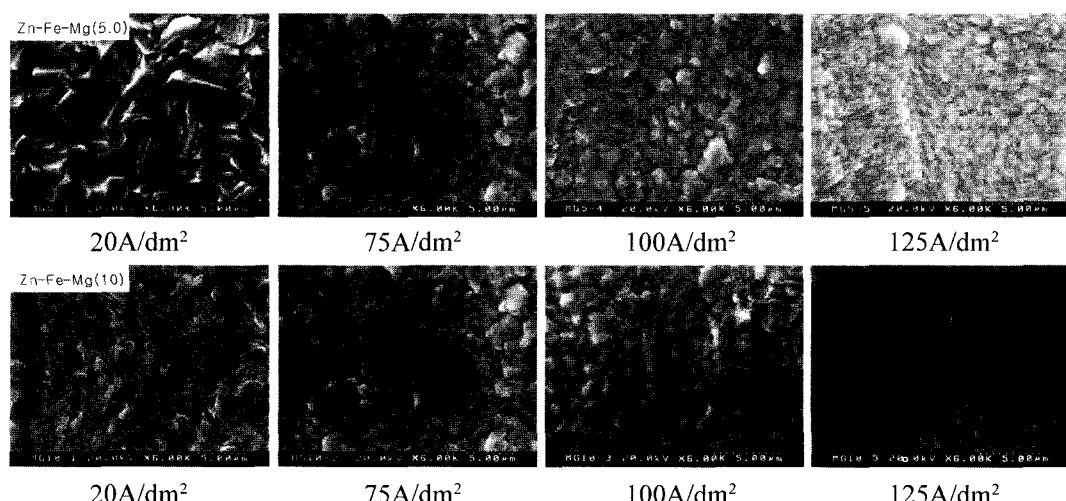


Fig. 2. SEM micrographs of Zn deposits with Mg-Fe additives.

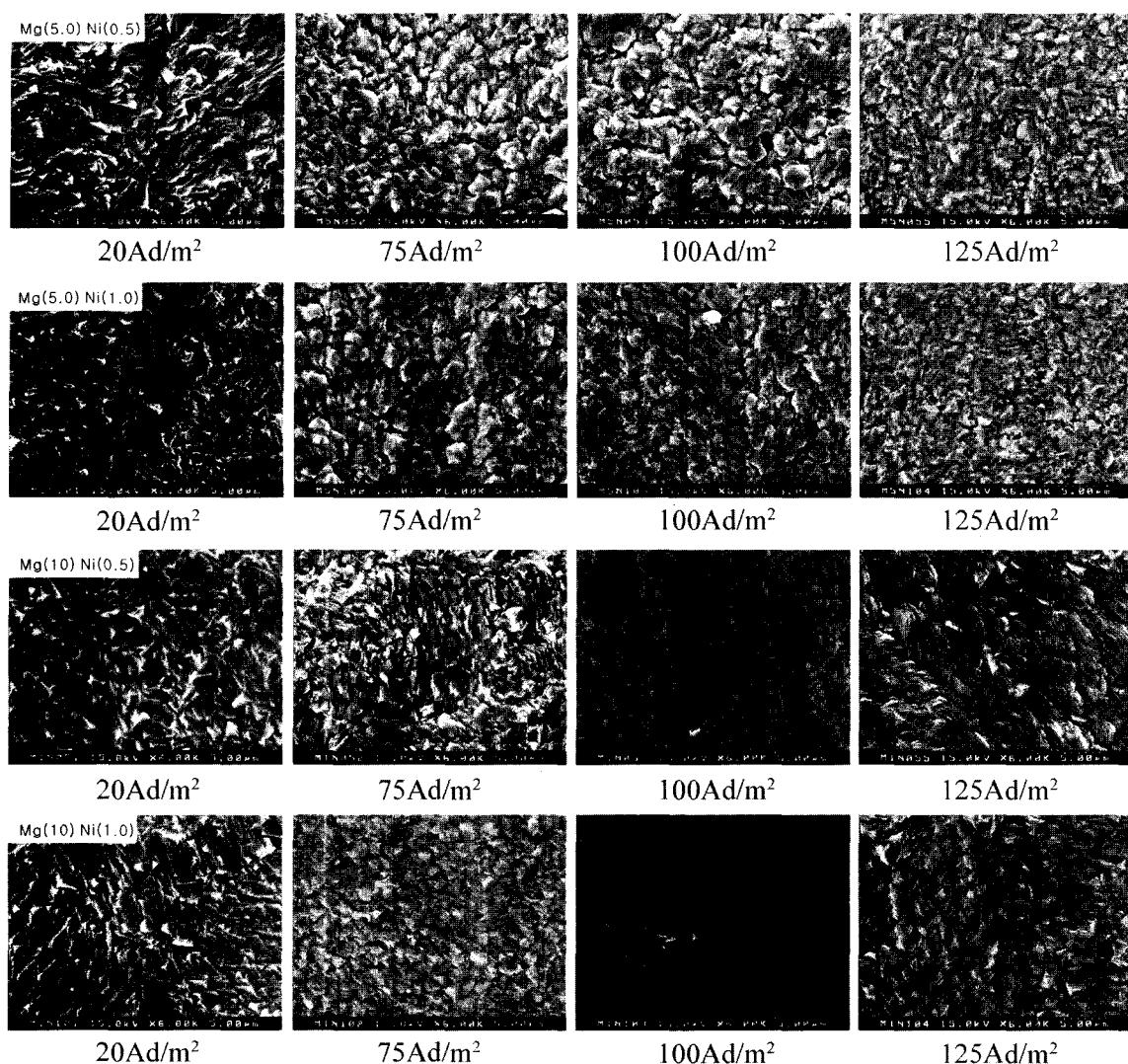


Fig. 3. SEM micrographs of Zn deposits with Mg-Fe-Ni additives.

정입도는 뚜렷이 감소하는 결과를 나타낸 반면에 Mg첨가량의 영향은 미소하였다. 한편 Zn-Fe-Mg 용액에 Ni을 0.5 및 1.0 g/l 첨가한 Zn도금층은 그림 3과 같이 Mg첨가량에 따라서 상이한 표면조직을 나타내었다. Mg첨가량이 5.0 g/l인 경우 도금층은 대체로 기지에 나란한 입상결정조직에 경사진 미세적층결정조직이 혼성된 조직으로써 입계에 틈새가 형성되었다. 또한 전류밀도의 증가에 따라서 결정입도는 대체로 미세화되어 보다 평활한 조직을 나타낸 바 이때 도금층은 (002)+(103) · (104)의 혼합방위를 나타내었다. 그러나 20 A/dm²의 저 전류밀도의 경우는 경사진 판상결정의 불균일한 적층조직의 형성이 보다 현저한 경향인 바 도금층이 (10 l) 우선방위를 형성한 결과에 상응하였다. 또한 Ni첨가량의 변화에 따른 조직변화는 적었으나 Ni을 첨가하지 않은 Zn-Fe-Mg도금층에 비하여 결정입도는 보다 미세화된 결과를 나타내었다. 이 결과는 도금

층에 Ni원자가 결정면의 활성점에 우선 공석됨으로써 결정립이 미세화된 것으로 생각된다. M. S. Kim⁷ 및 S. Oyama 등¹²은 황산아연욕의 Zn 도금층은 미량의 Ni공석에 의해 결정립이 미세화됨을 발표한 바 있다. 반면에 Mg첨가량이 10 g/l로 증가한 조건의 도금층은 기지에 경사진 판상결정의 적층조직을 나타낸 바 이때 도금층이 (10 l)우선방위를 형성한 결과에 상응하였다. 전류밀도가 20-100 A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 결정입도는 감소하였으며 낮은 Mg첨가량의 경우보다 결정립은 미세화되고 입계의 틈새형성도 억제되었다. 이 결과는 전류밀도 및 Mg첨가량의 증가에 따라서 석출전위(그림 1)가 증가함으로써 핵 형성속도가 증가한 때문이라 판단된다. 그러나 125 A/dm²의 고 전류밀도 조건에서는 미세 적층조직이 보다 불균일하여 거친표면을 나타내었다.

그림 4는 Zn-Fe-Mg 용액에 Co를 0.5-1.0 g/l 첨가한

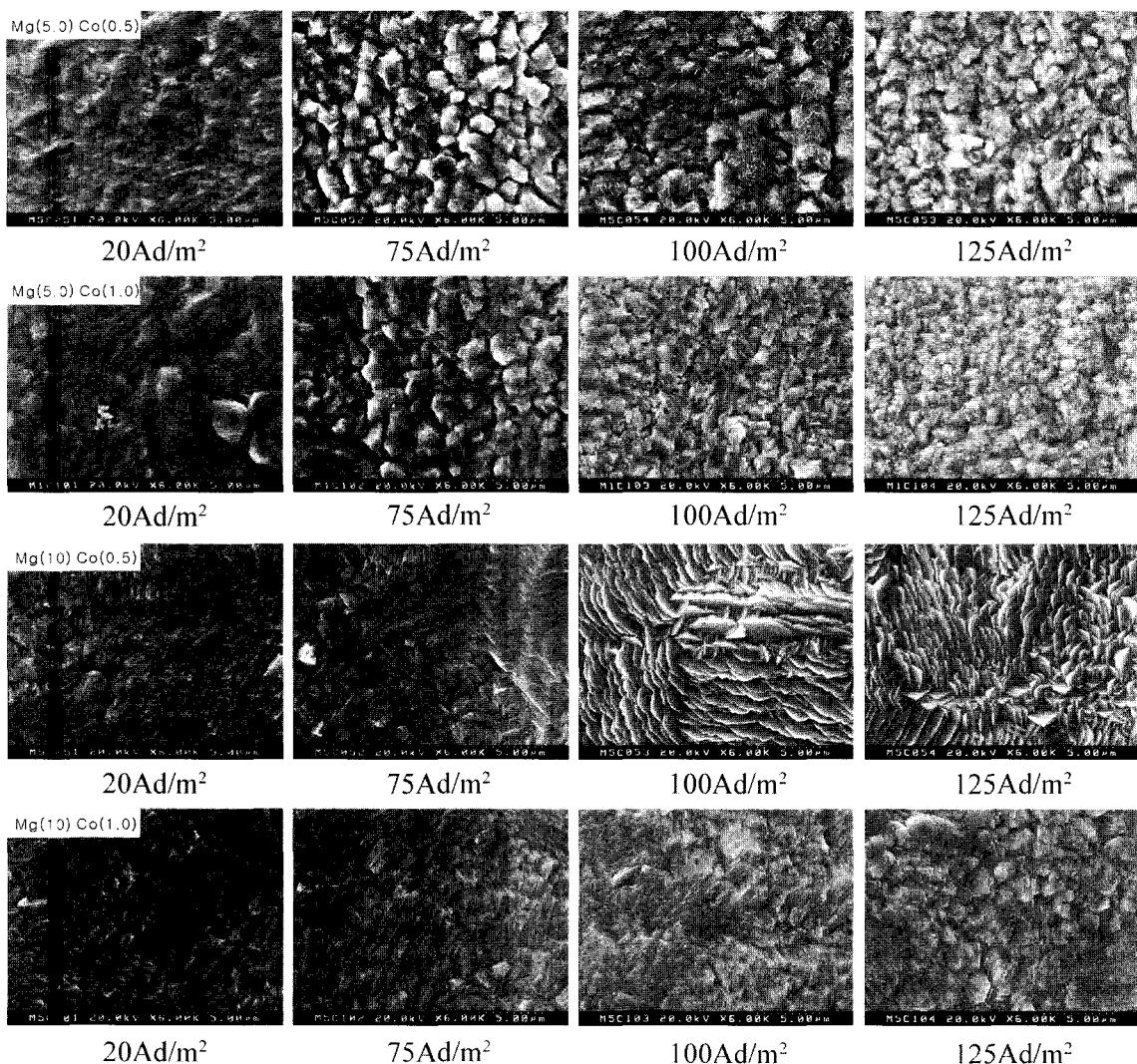


Fig. 4. SEM micrographs of Zn deposits with Mg-Fe-Co additives.

Zn도금층의 조직으로써 Ni첨가의 경우와 유사하게 Mg첨가량에 따라서 상이하였다. Mg을 5.0 g/l 첨가한 경우 75-125 A/dm²의 전류밀도 범위에서 판상결정이 기지에 나란하거나 경사지게 적층된 혼성조직으로써 조대한 결정립의 계면에 틈새가 뚜렷이 형성된 바 이때 도금층은 (103)·(104)+(002)혼합 방위를 나타내었다. 그러나 20 A/dm²의 저 전류밀도의 도금층은 (101)우선방위를 나타낸 바 틈새 형성이 억제되고 경사진 판상결정의 평활한 적층조직을 나타내었다. 또한 전류밀도가 증가하거나 Co첨가량이 증가함에 따라서 틈새 형성이 감소되고 결정립은 미세화되어 보다 평활한 표면조직을 나타낸 바 이 결과는 각각 석출전위(그림 1)가 증가하거나 Co 공석에 의해 결정립의 성장이 억제된 때문이라 생각된다. 한편 Mg첨가량이 10 g/l로 증가한 경우 Zn도금층은 (101)우선방위를 형성한 결과에 상응하여 기지에 경사진 판상결정의 적층조직으로써 틈새형

성이 억제된 평활한 표면을 나타내었다. 또한 Co첨가량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 적층조직은 보다 조밀하게되고 결정립도도 감소하여 평활도가 향상된 양호한 표면을 나타내었다. 이상과 같이 Mg첨가량이 5.0 g/l인 Zn-Fe-Mg욕에 Ni 및 Co를 첨가함으로써 틈새가 형성된 결과는 음극계면에 아연 수산화물 형성시 방출된 수소가스가 조밀성이 높은 수산화물층에 농축되고 결정성장시 결정 계면에 흡착된 때문이라 생각된다.

그림 5는 Zn-Fe-Mg욕에 Cr을 첨가한 Zn도금층의 조직으로써 기지에 경사진 판상결정의 적층조직을 형성한 바 이때 도금층은 (103)·(104)를 중심으로 한 (101)우선방위를 주로 나타낸 결과에 상응하였다. 또한 Mg첨가량이 5.0에서 10 g/l로 증가하거나 전류밀도의 증가에 따라서 적층조직은 보다 조밀하게 되고 결정립도 미세화되어 평활한 표면조직을 나타낸 바 이 결과도 Mg 첨가량 및 전류밀도의 증

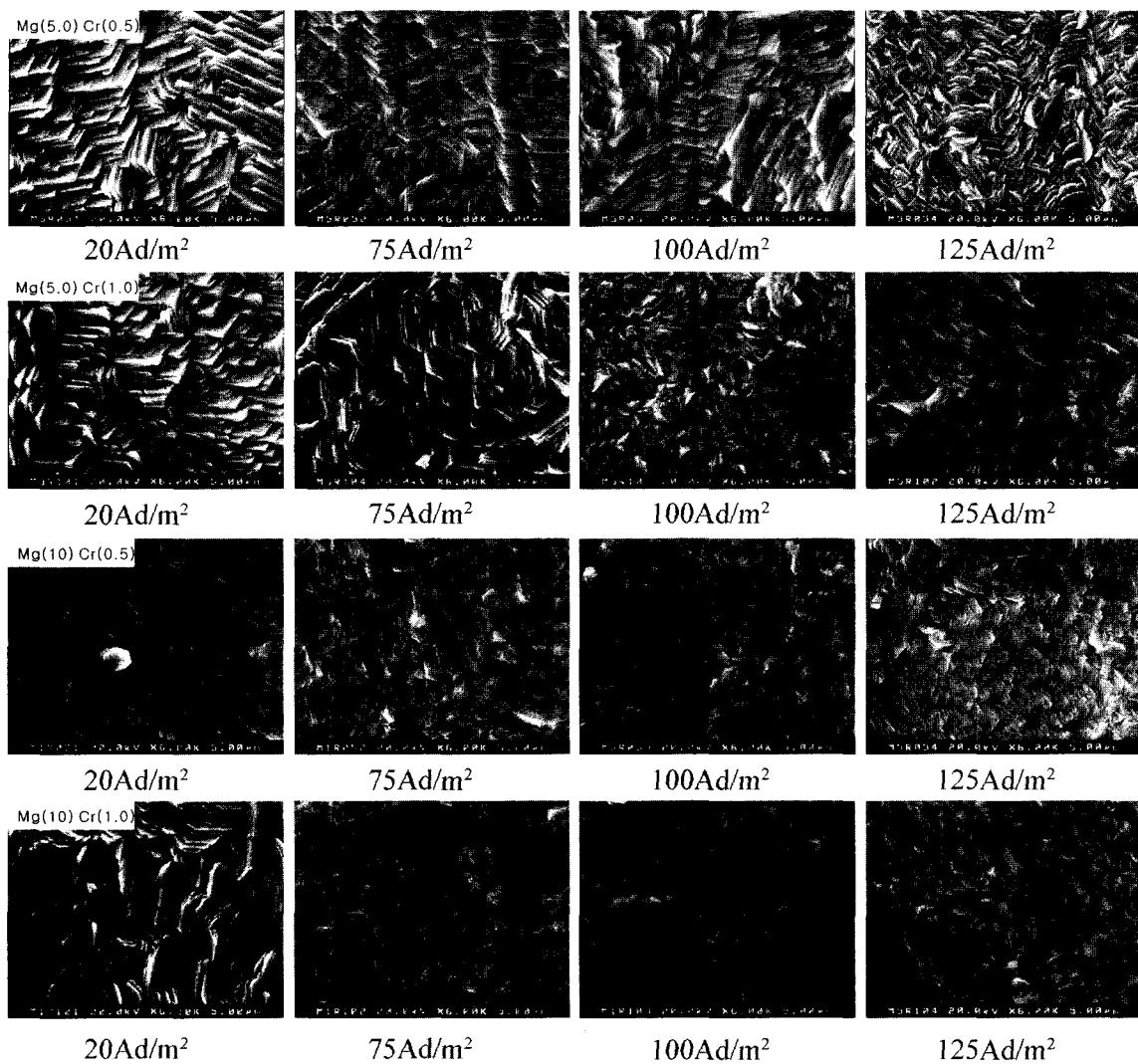


Fig. 5. SEM micrographs of Zn deposits with Mg-Fe-Cr additives.

가에 따라서 석출전위가 증가한 때문이라 판단된다. 한편 결정입도에 미치는 Cr첨가량의 영향은 미소하였다.

3.3 광택도 및 경도

Zn-Fe-Mg 용액 및 Zn-Fe-Mg 용액에 Ni을 첨가한 Zn도 금층의 광택도는 그림 6의 결과와 같다. Zn-Fe 용액에 Mg을 첨가한 경우 전류밀도 20-75 A/dm²에서 100-125 A/dm²으로 증가함에 따라서 도금층의 광택도는 다소 증가한 결과인 바 이 결과는 전류밀도의 증가에 따라서 결정립이 미세화되고 보다 평활한 조직으로 변화된 때문이라 생각된다. 또한 100-125 A/dm²의 고 전류밀도 범위에서는 Mg첨가량이 5.0에서 10 g/l로 증가함에 따라서 광택도는 48-50에서 38-42 범위로 감소한 바 이 결과는 도금층의 표면조직이 기지에 나란하거나 경사진 결정의 평활한 조직에서 경사진 적층조직으로 변화됨으로써 빛의 산

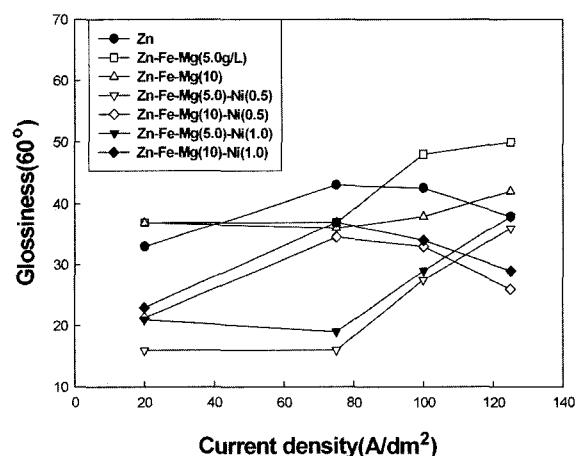


Fig. 6. Glossiness of Zn electrodeposits with Mg-Fe-Ni additives.

란율이 증가한 때문이라 생각된다. 따라서 Zn-Fe-Mg 용액의 Zn도금층은 순수 Zn도금층 및 Zn-Fe-Al 용

의 도금층¹⁰⁾의 경우와 대체로 유사한 광택도를 나타내었다.

Zn-Fe-Mg 용에 Ni을 첨가한 Zn도금층의 경우는 Ni첨가량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가함에 따라서 광택도는 미소하게 증가한 경향을 나타낸 반면에 Mg첨가량이 5.0에서 10 g/l로 증가함에 따라서 20-100 A/dm²의 전류밀도 영역에서 광택도는 16-29에서 21-37 범위로 뚜렷이 증가하였다. Mg첨가량의 증가에 따라서 광택도가 증가한 결과는 도금층의 결정립이 보다 미세하고 표면 거칠기가 감소한 평활한 조직으로 변화된 때문이라 판단된다. 그러나 125 A/dm²의 조건에서는 Mg첨가량이 증가함에 따라서 광택도는 감소한 바 이 결과는 미세하고 평활한 조직에서 경사진 적층결정의 거친 표면조직으로 변화한 때문으로 판단된다. 따라서 Zn-Fe-Mg 용에 Ni을 첨가한 도금층은 Zn-Fe-Mg 도금층의 경우에 비하여 광택도는 뚜렷이 감소한 결과를 나타내었으며 이 결과는 Ni첨가에 의하여 도금층은 그림 3과 같이 틈새 형성이 현저히 형성된 결정조직을 형성하거나 기지에 경사진 적층조직을 형성함으로써 보다 거친 표면을 나타낸 때문이라 생각된다.

그림 7은 Zn-Fe-Mg 용에 Co를 0.5-1.0 g/l 첨가한 Zn 도금층의 광택도를 나타낸 바 Mg 첨가량에 따라서 뚜렷한 변화를 나타내었다. Mg첨가량이 10 g/l인 경우 Co첨가량이 증가함에 따라서 40-50에서 46-52 범위로 미소하게 증가하였으나 Co를 첨가하지 않는 Zn-Fe-Mg 용의 도금층 및 Zn도금층의 경우 (33-43)에 비하여 광택도는 뚜렷이 증가한 결과를 나타낸 바 Zn-Fe-Mg 용에 Ni을 첨가한 도금층과 상이한 결과임을 알 수 있었다. 이 결과는 Co를 첨가한 도금층은 그림 4와 같이 Zn-Fe-Mg 용의 도금층에 비하여 보다 조밀하고 미세한 적층조직을 형

성하여 평활한 표면을 나타낸 때문이라 판단된다. 한편 Mg첨가량이 5 g/l로 감소한 경우는 Co첨가량이 증가함에 따라서 100-125 A/dm²의 고 전류밀도 영역에서는 17-20에서 29-30 범위로 광택도가 뚜렷이 증가하였다. Co첨가량의 증가에 따라서 고 전류밀도 영역에서 광택도가 증가한 결과는 그림 4와 같이 결정립이 보다 미세화되고 틈새형성이 억제된 보다 평활한 조직을 형성한 때문으로 생각된다. 한편 전류밀도가 20 A/dm²에서 75-100 A/dm² 범위로 증가함에 따라서 광택도가 감소한 결과는 도금층의 표면조직이 평활한 적층조직에서 틈새형성이 현저하고 조대한 결정조직으로 변화된 데 기인한 것으로 생각된다. 따라서 Mg첨가량이 5 g/l인 Zn-Fe-Mg 용에 Co를 첨가한 경우 광택도는 75-125 A/dm²의 전류밀도 영역에서는 Zn-Fe-Mg 용의 도금층 경우 (37-50)에 비하여 현저히 감소된 결과를 나타낸 바 이 결과는 Co첨가에 의하여 도금층은 Zn-Fe-Mg 도금층에 비하여 틈새 형성이 현저한 조대하고 거친 표면을 나타낸 때문이라 생각된다. 이상의 결과와 같이 Zn-Fe-Mg-Co 도금층의 광택도는 Mg첨가량이 5 g/l에서 10 g/l로 증가함에 따라서 광택도는 75-125 A/dm²의 전류밀도 영역에서 17-30에서 40-50 범위로 현저히 증가한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

그림 8은 Zn-Fe-Mg 용에 Cr을 첨가한 Zn도금층의 광택도로써 75-125 A/dm²의 전류밀도 영역에서 Mg 첨가량이 5.0에서 10 g/l로 증가함에 따라서 광택도는 25-37에서 38-42 범위로 증가한 반면에 Cr첨가량에 따른 변화는 일정한 경향을 나타내지 않았다. Mg첨가량의 증가에 따른 광택도의 증가는 그림 5와 같이 첨가량의 증가에 따라서 도금층은 보다 미세한 결정립의 평활한 적층 조직을 형성한 때문이라 판단된다. 한편 20A/dm²의 저 전류밀도 조건의

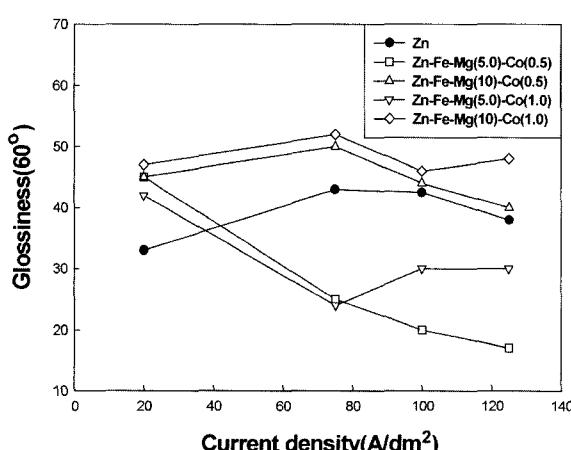


Fig. 7. Glossiness of Zn electrodeposits with Mg-Fe-Co additives.

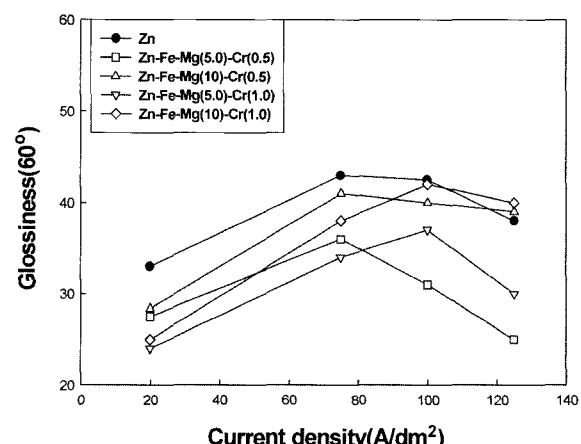


Fig. 8. Glossiness of Zn electrodeposits with Mg-Fe-Cr additives.

도금층은 광택도가 24-28.4 범위로 고 전류밀도 조건의 경우에 비하여 뚜렷이 감소한 결과인 바 저 전류밀도의 경우 도금층은 조대한 적층조직의 거친 표면을 나타낸 때문이라 생각된다. 이상과 같이 Zn-Fe-Mg 용액에 Cr을 첨가한 Zn도금층은 Mg첨가량이 5.0 g/l인 경우 순수 Zn도금층 및 Zn-Fe-Mg 용액의 도금층의 경우(37-50)에 비하여 뚜렷이 감소한 반면에 Mg첨가량이 10 g/l로 증가한 조건에서는 대체로 유사한 광택도를 나타냄을 알 수 있었다.

그림 9는 Zn-Fe-Mg-X 용액의 Zn도금층의 경도 변화를 나타내었다. Zn-Fe 용액에 Mg을 5.0 및 10 g/l 첨가한 도금층의 경도는 전류밀도가 75 A/dm²에서 125 A/dm²으로 증가함에 따라서 41-45에서 64-68 범위로 증가하였으며 Mg첨가량의 영향은 미소한 바 이 결과는 도금층의 결정립도가 전류밀도 증가에 따라서 현저히 감소한 반면에 Mg첨가량에 따른 조직의 변화가 거의 유사한 결과에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 Zn-Fe-Mg 용액의 도금층의 경도는

75 A/dm²의 전류밀도 조건에서는 순수 Zn도금층에 비하여 크게 증가함을 알 수 있었다. Zn-Fe-Mg 용액에 Ni를 첨가한 Zn도금층의 경도는 Mg첨가량이 5.0에서 10 g/l로 증가함에 따라서 75 및 125 A/dm²의 전류밀도 조건에서 46-66에서 87-61 범위로 증가한 바 이 결과는 그림 3과 같이 Mg첨가량이 증가함에 따라서 도금층은 틈새가 형성된 조대한 결정립의 조직에서 결정립이 보다 미세하고 치밀한 적층조직으로 변화된 때문이라 생각된다. 한편 Ni첨가량 변화의 영향은 미소한 반면에 전류밀도가 75에서 125 A/dm²으로 증가함에 따라서 경도는 Mg첨가량이 5.0 및 10 g/l 조건에서 각각 증가하거나 감소한 바 이 결과는 그림 3과 같이 전류밀도의 증가에 따라서 결정립도가 각각 감소하거나 증가한 때문이라 판단된다. 따라서 Zn-Fe-Mg 용액에 Ni를 첨가한 도금층의 경도는 대체로 Zn-Fe-Mg 용액의 경도와 유사하였으나 Mg첨가량이 10 g/l로 증가한 75 A/dm²의 전류밀도 조건에서는 결정립이 보다 미세화됨으로써 경도가 82-87 범위로 현저히 증가한 결과임을 알 수 있었다. Zn-Fe-Mg 용액에 Co를 첨가한 도금층의 경도는 Co첨가량이 0.5에서 1.0 g/l로 증가하거나 전류밀도의 증가에 따라서 미소하나마 증가한 경향을 나타낸 반면에 Mg첨가량이 5.0에서 10 g/l로 증가함에 따라서 경도는 38-46에서 49-60 범위로 뚜렷이 증가한 결과를 나타내었다. Mg첨가량 증가에 따라서 경도가 뚜렷이 증가된 결과는 표면조직(그림 4)이 틈새가 형성된 조대한 결정립의 조직에서 틈새형성이 억제되고 미세한 적층조직으로 변화된 때문이라 생각된다. 따라서 Zn-Fe-Mg 용액에 Co를 첨가한 도금층의 경도는 Zn-Fe-Mg 용액의 도금층에 비하여 대체로 감소한 경향을 나타내었다. Zn-Fe-Mg 용액에 Cr을 첨가한 Zn도금층은 Mg첨가량이 5.0에서 10 g/l로 증가함에 따라서 경도는 67-75에서 80-83 범위로 뚜렷이 증가한 결과인 바 표면조직이 비교적 조대한 적층조직에서 결정립이 보다 미세하고 조밀한 적층조직으로 변화한 때문이라 판단된다. 반면에 Cr첨가량 및 전류밀도의 증가에 따른 경도의 변화는 미소한 결과를 나타낸 바 결정조직이 유사한데 기인한 것으로 생각된다. 따라서 Zn-Fe-Mg 용액에 Cr을 첨가한 도금층의 경도는 조대하고 거친 표면조직을 형성한 Zn-Fe-Mg 용액의 도금층(41-68) 및 Zn-Fe-Cr 용액의 도금층⁹⁾의 경도(42-62)에 비하여 현저히 증가한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

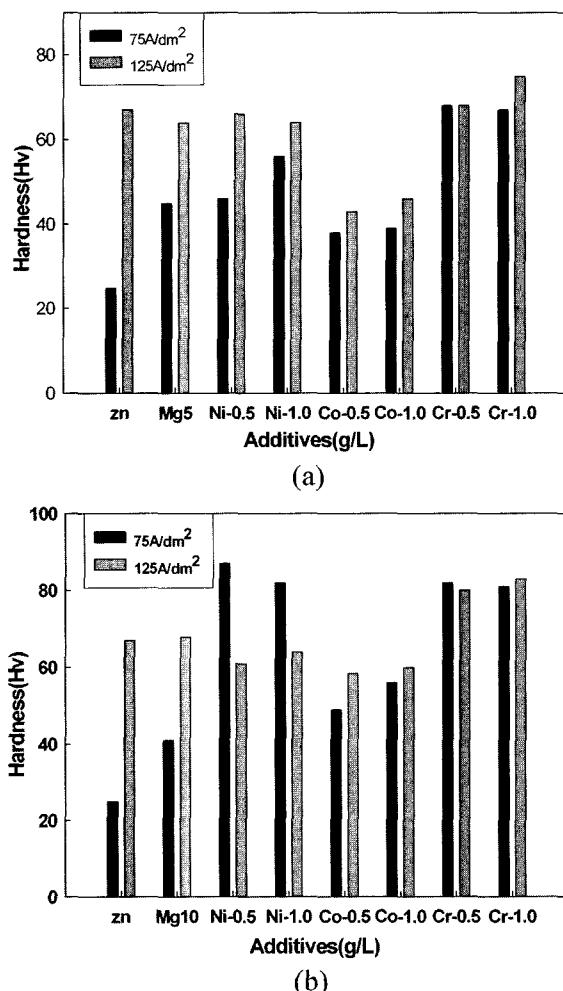


Fig. 9. Hardness of Zn electrodeposits with Mg-Fe-X additives (a) Mg(5.0 g/l)-Fe-X (b) Mg(10 g/l)-Fe-X.

4. 결 론

Mg-Fe-X(X:Ni,Co,Cr)의 미량금속을 복합첨가한

황산아연욕을 사용하여 도금한 Zn도금층의 조직과 광택도 및 경도에 미치는 첨가제 및 전류밀도의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Zn-Fe(1.0 g/l)욕에 Mg을 1.0-10 g/l 범위로 첨가한 Zn도금층은 대체로 (103)·(104)+(002)의 혼합방위를 형성한 바 Zn-Fe욕의 도금층 경우와 유사하여 Mg첨가의 영향은 미소하였다. Zn-Fe-Mg욕에 Ni 및 Co를 각각 0.5-1.0 g/l 범위로 첨가한 Zn도금층은 Mg 첨가량이 5에서 10 g/l로 증가함에 따라서 (10 l)+(002)혼합방위에서 (10 l)(l:3,4,2)의 피라밀 결정면의 우선방위로 변화되었으며 전류밀도와 Ni 및 Co첨가량의 영향은 미소하였다. 한편 Zn-Fe-Mg욕에 Cr을 첨가한 Zn 도금층은 (10 l)우선방위에 (002)면의 조직이 다소 혼성된 바 (002) 또는 (002)+(10 l)혼합조직을 형성한 Zn-Fe-Cr욕의 도금층과는 상이하였다. 이상의 결과는 결정성장에 기초한 Lee 등의 우선방위형성 이론에 대체로 부합되었다.
2. Zn-Fe욕에 Mg 및 Mg-X이온을 미량 첨가한 Zn도금층의 표면조직은 도금층의 우선방위 형성결과에 밀접히 연관되어 기지에 경사진 판상결정의 적층조직 또는 경사진 판상결정의 적층조직과 기지에 나란한 입상결정이 혼성된 표면조직을 나타내었다.
3. Zn-Fe-Mg 및 Zn-Fe-Mg-X욕을 사용한 Zn도금층의 광택도 및 경도는 도금층의 조직에 연관되었다. Zn-Fe-Mg욕에 Ni 및 Co를 첨가한 도금층의 광택도는 Zn-Fe-Mg욕의 경우에 비하여 각각 감소하거나 증가한 결과를 나타내었다. 한편 Zn-Fe-Mg욕에 Cr을 첨가한 도금층의 광택도는 Mg첨가량이 10 g/l에서 5 g/l로 감소함에 따라서 감소하여 Zn-Fe-Mg욕의 도금층에 비하여 뚜렷이 감소한 반면 Cr첨가량의 영향은 미소하였다.
4. Zn-Fe-Mg 및 Zn-Fe-Mg-X욕의 Zn도금층 경도

는 전류밀도가 75에서 125 A/dm²으로 증가하거나 Mg첨가량의 증가에 따라서 대체로 증가하였다. Zn-Fe-Mg욕의 도금층의 경도는 순수 Zn욕의 도금층의 경우에 비하여 75 A/dm²의 전류밀도 조건에서는 증가한 반면에 125 A/dm²의 조건에서는 유사한 값을 나타내었다. Zn-Fe-Mg욕에 Co를 첨가한 도금층의 경도는 Zn-Fe-Mg욕의 경우에 비하여 감소한 반면에 Cr을 첨가한 도금층의 경도는 현저히 증가한 결과를 나타내었다.

참고문헌

1. D. J. Mackinnon, J. M. Brannen, J. Appl. Electrochem., 7 (1974) 451.
2. H. Fukubayashi, Ph.D thesis, Univ. of Missouri, Rolla, (1972) 63.
3. S. Higuchi, S. Takahashi, Y. Miyake, Denki kagaku, 39 (6) (1971) 522.
4. K. Matsudo, T. Adaniya *et al.*, Tetsu-to-Hagane, 66 (1980) 814.
5. A. R. Ault, E. J. Frazer, J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 583.
6. Y. G. Kim, M. S. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 33 (5) (2000) 339.
7. M. S. Kim, Y. G. Kim, ibid, 33 (5) (2000) 356.
8. Nippon Steel Corp.(YAWA), Jp 61127891-A, (1986).
9. G. C. Ye, D. Y. Kim, D. S. Ahn, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 37 (1) (2004).
10. G. C. Ye, D. Y. Kim, D. S. Ahn, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 36 (6) (2003) 444.
11. D. N. Lee, G. C. Ye. Proceed. Symp. TMS-AIME, (1981) 493.
12. S. Oyama, K. Taniuchi, J. M. & Metal. Inst. of Jpn., 90 (1974) 1042.