

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 18, No. 2, June, 1985

〈연구논문〉

黃酸亞鉛 電解液을 使用한 亞鉛電着層의 顯微鏡 組織

芮 吉村 · 安 德秀* · 金 勇雄

영남대학교 금속공학과

*포항제철연구소

Microstructure of zinc electrodeposits in acid sulfate solution

G. C. Ye, Y. U. Kim* and D. S. Ahn

Dept. of Metallurgical Engineering
Yeungnam University

* Pohang Iron & Steel Co., Ltd.

ABSTRACT

The microstructure of zinc electrodeposits was investigated by using zinc sulfate solution in still bath.

The cathode current efficiency decreased with increasing current density, and decreasing temperature.

The preferred orientation of the zinc electrodeposits changed from (10.3) texture to $(10.\ell) - (00.1)$ ($\ell = 1, 2, 3$) texture through $(10.2) - (10.3)$ preferred orientation with increasing cathode over potential.

The surface morphology of zinc electrodeposits changed from the dendritic growth with granular crystallites to the blocks of hexagonal crystallites packed together with increasing current density.

The microstructure of cross section of the above deposits are the rough granular structure and columnar structure respectively.

1. 서 론

전기 아연도금은 철강재료의 방식용으로 자동차 차체, 전기기기 및 건축재료등의 재료로서 널리 사용되고 있다.

고전류밀도 아연전해에 대하여 Naybour¹⁾ 등은 전해액의 유속 및 전류밀도의 변화에 따른 전착층의 조직을 조사한 바 있으며 Weymeersch²⁾ 는 산성아연전해액에서 전류밀도 및 유속변화에 따라서 전착층의 표면조직은 스폰지형 조직, 치밀한 조직 및 덴드라이트 조직으로 변화됨을 조사하였다.

또한 전착층의 우선배향은 $(1.12) \rightarrow (1.01) \rightarrow$

$(0.01) \cdot (1.00)$ 으로 변화되었다.

Thomas^{3, 4)} 등은 염화아연 전해액에서 전류밀도의 변화에 따라서 전착층의 조직특성을 연구하였다.

전류밀도가 $10A/dm^2 \rightarrow 30A/dm^2$ 으로 변함에 따라서 우선배향이 $(1.03) \cdot (0.02) \rightarrow (0.02)$ 로 변하고 표면조직은 육방판상결정 및 분말형태로 변화되었다.

Ye⁵⁾ 등은 전류밀도가 $2 - 20A/dm^2$ 의 범위에서 증가함에 따라서 $(1.03) \cdot (1.02) \rightarrow (1.0\ell)$ ($\ell = 1, 2, 3$) $\rightarrow (0.01) \cdot (1.03)$ 의 혼합배향으로 변화되고 표면조직은 불규칙한 피라미드 형태에서 truncated pyramid 형태로 변화되며 전착층의 단면조직은 대

체로 입상 조직을 나타내었다.

순수 황산염 전해액의 아연전착층 표면형상^{5,6,7}은 1-20A/dm²의 전류밀도에서 층상으로 나란히 쌓인 판상결정을 나타내고 우선배향은 대체로 (101) 배향이었다.

본 연구에서 고전류밀도 전해에 사용되는 황산염 전해액을 사용하여 무교반 상태에서 전해조건의 변화(전류밀도, 온도)에 따른 조직특성을 조사함으로써 추후 전해액의 유속의 변화에 따른 영향을 검토하기 위한 표준실험을 행함을 목적으로 하였다.

II. 실험방법

본 실험에서 사용한 전해액의 조성은 Table 1 과 같다.

Table 1. The chemical composition of electrolyte for zinc deposition

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

전해액은 삼중증류수를 사용하였고 Zinc powder 와 활성탄을 사용하여 불순물을 제거하였다.

음극은 저탄소강 (40×50×0.2mm)을 사용하였고 Trichloroethylene에서 예비세정을 하고 Acetone용액에서 탈지한 후 5% -HCl 수용액에서 활성화처리를 하였다.

양극은 순도 99.99%의 Zinc plate를 사용하였고 극간거리는 2cm로 하였으며 전해조건은 온도를 40℃와 60℃, 전류밀도를 1, 5, 10A/dm²로 변화시켰다.

음극전류효율은 전착층의 무게를 측정하여 결정하였고 음극 과전압은 Luggins 모세관을 이용하여 Calomel대극 및 strip chart, Digital multimeter를 사용하여 측정하였다.

전착층의 우선배향은 X-ray Diffractometer (Cu K α)를 사용하여 각 격자면의 적분강도를 구한 후 Texture Coefficient (T.C)값을 결정하였다.⁸

전착층의 단면조직과 표면조직은 각각 금속현미경과 주사전자 현미경으로 관찰 촬영하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 음극전류효율 및 음극과 전압

황산아연전해액의 무교반 상태에서 전해조건의 변화(전류밀도, 온도)에 따른 음극전류효율은 Fig.1 과 같다.

음극전류효율은 전류밀도가 10A/dm²에서 1A/dm²으로 감소함에 따라서 80%에서 88%범위로 증가하였고 온도가 60℃인 경우는 40℃의 조건에 비하여 1~3%정도 향상되었다.

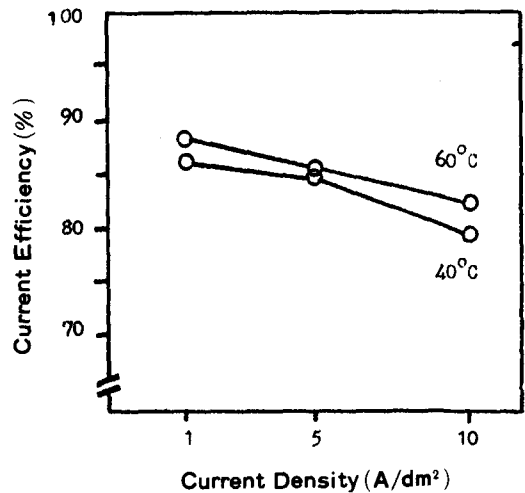


Fig. 1 Cathode current efficiencies as a function of the current density

이 결과는 전류밀도의 증가 및 온도의 감소에 따라서 아연의 전해 과전압의 증가정도가 수소과전압의 경우보다 크기 때문에 수소개스발생이 상대적으로 증가되는데 기인한 것으로 해석된다.^{9,10}

Geduld¹¹ 및 Ye^{4, 12} 등은 염화아연 및 시안화아연 전해액에서 본 실험의 결과와 유사한 실험결과를 발표하였다.

또한 전해액을 1.2m/sec로 교반한 경우 전류효율이 동일전해 조건에서 92-95%를 나타낸 결과¹³와 비교하면 무교반의 경우 효율은 현저히 저하된 결과였다.

전해조건의 변화에 따른 음극 과전압의 변화는 Fig. 2와 같다.

전류밀도가 1-10A/dm²의 범위에서 증가함에 따라서 각각 280-610mV(40℃) 및 240-490mV(60℃) 범위로 변화되었으며 온도가 60℃로 증가함에 따라 과전압은 다소 저하되었다.

이 결과는 전류밀도의 증가 및 온도의 감소에 따라서 활성화 분극과 농도분극이 증가된데 기인하는 것으로 해석된다.

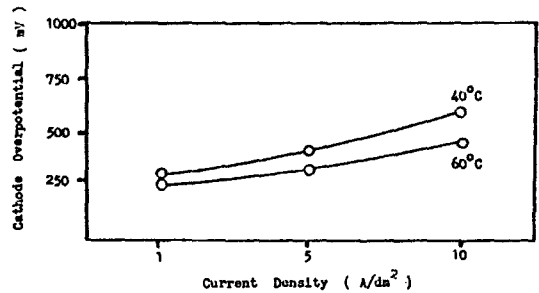


Fig. 2 Cathode overpotential curve as a function of current density

2. 전착층의 우선배향

전해조건 변화 및 음극 과전압의 변화에 따른 전착층의 우선배향은 Table 2과 같다.

Table 2. Texture Coefficients of reflection plane of zinc deposits

T (°C)	C. D A/dm ²	T. C. of reflection planes								Over - potential
		0.02	0.01	1.01	1.02	1.03	1.10	1.12	2.01	
40	1	0.87	0.19	0.43	2.90	2.24	0.50	0.54	0.27	283 mV
	5	0.51	0.51	1.00	1.83	1.67	0.67	0.86	0.54	430
	10	1.07	0.06	1.46	1.47	1.10	0.61	0.92	0.61	610
60	1	0.23	0	0.12	1.21	5.68	0.53	0.22	0	240
	5	0.91	0.44	0.96	1.40	2.43	0.74	0.98	0.14	350
	10	1.59	0.79	1.85	1.47	1.10	0.75	0.73	0.46	490

전류밀도가 1→5→10A/dm²으로 증가함에 따라 우선배향은 (1.03)→(1.02)·(1.03)→(1.0ℓ)·(0.01) (ℓ=1,2,3)의 혼합형으로 변화되었다.

온도가 60℃로 증가한 경우는 40℃의 경우에 비하여 저전류밀도의 범위(1-5A/dm²)에서 (1.03)우선배향이 2.5-5.7값으로 현저히 형성된 반면에 40℃의 경우는 (1.02)배향이 우선된 (1.02)·(1.03)혼합배향이 형성되었다.

다시 말하면 음극 과전압이 240mV로 낮은조건(60℃-1A/dm²)에서는 (1.03) 우선배향이 T. C 값 5.7로서 현저히 형성되고 과전압이 350-430mV 범위로 증가한 조건(40℃-1.5A/dm², 60℃-5A/dm²)에서는 (1.02)·(1.03)혼합배향이 형성되어 (1.03) 우선배향이 다소 억제된 결과를 나타내었다.

또한 과전압이 490-610mV로 증가한 조건(40℃, 60℃-10A/dm²)에서는 피라미드면(1.0ℓ)과(0.01)

면의 혼합배향을 나타내었다.

Lee⁴⁾에 의하면 전착층의 우선배향은 결정의 격자표면에너지와 음극 과전압 상관관계에 의해 결정됨을 제안하였다.

음극 과전압이 낮은 조건에서는 hcp 금속의 경우 격자표면에너지가 가장 큰 (1.03) 격자면의 우선배향이 형성되며 과전압이 증가함에 따라서 격자표면에너지가 감소하는 방향⁵⁾인 (1.12) or (1.0 $\bar{1}$) \rightarrow (1.00) \rightarrow (0.01) 격자면의 우선배향으로 변화게 된다.

따라서 본 실험에서 과전압이 240mV로서 낮은 전해조건에서는 (1.03) 우선배향이 현저히 형성되며 과전압이 350-430mV범위로 다소 증가함에 따라서 (1.03) 격자면의 결정성장이 다소 억제되고 격자표면에너지가 (1.03) 격자면보다 다음으로 높은 (10.2) 격자면의 결정이 형성됨으로서 (1.02)·(1.03) 혼합배향이 형성된 것으로 해석된다.

음극과 전압이 490-610mV범위로 크게 증가한 조건에서는 피라미면 (1.0 $\bar{1}$) 과 격자표면에너지가 가장 낮은 (0.01)면의 결정으로 구성된 혼합배향을 나타낸 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다.

아연결정의 낮은 지수의 격자면의 표면에너지는 (0.01)면을 제외하고는 그 차이가 미소하며 따라서 수소발생 및 흡착이 촉진되는 전해조건에 의해서 이들 격자면의 표면에너지 또는 성장속도의 순서가 쉽게 영향을 받게됨을 Sato⁷⁾는 제시한 바 있다.

본 실험의 결과 (Fig. 1) 높은 과전압의 전해조건 (10A/dm²)에서는 음극전류효율이 80%정도로 저하되어 수소발생이 현저함을 알 수 있다.

따라서 수소흡착량의 증가에 의해서 격자표면에너지가 큰 (1.03), (1.12) 격자면의 성장이 다소 억제된 반면에 (1.01), (1.02) 격자면의 성장이 조장됨으로서 피라미면들의 결정이 혼성된 동시에 과전압의 증가에 따라서 격자표면에너지가 최소인 (0.01) 격자면의 결정도 형성된 것으로 판단된다.

Ye⁴⁾ 등은 염화아연 전해액의 전착층에서 과전압이 증가함에 따라서 우선배향은 (1.03), (1.02) 배향에서 (0.01), (1.03) 또는 무질서배향으로 변화됨을 발표한 바 본 실험결과와 유사한 경향을 나타내었다.

또한 Thomas⁸⁾ 등은 염화아연 전해액에서 전류밀도가 10A/dm² 이하인 전해조건에서 (10.1)·(10.3) 혼합배향이 형성되고 전류밀도가 그 이상으로 증가하면 (00.1) 우선배향이 형성됨을 발표하였다.

3. 전착층의 현미경 조직

무교반 전해조건에 있어서 전착층 표면조직은 40°C 및 60°C 온도에서 각각 Fig. 3과 Fig. 4과 같다.

1A/dm²의 저전류밀도에서는 미세한 입상결정립이 겹쳐서 성장한 덴드라이트 조직의 표면형태를 나타내었으며 (Fig. 3, 4-a) 전류밀도가 5A/dm² 이상으로 증가함에 따라서 표면조직은 전착층기지에 경사지게 층상으로 쌓여 성장한 육방판상 결정으로서 (Fig. 3-b) 입상결정에서 판상결정으로 천이되는 양상을 나타내었다.

반면에 전류밀도가 10A/dm²으로 증가한 경우에는 뚜렷한 경계면을 가진 조대한 육방판상결정 (Fig. 3, 4-c)을 형성하였다.

온도가 60°C로 증가한 경우는 40°C의 경우에 비하여 판상결정의 형성이 보다 촉진된 양상이었다.

Vagramyan¹⁵⁾은 Zincate 전해액에서 낮은 음극과전압 또는 낮은 전류밀도의 조건인 경우 아연결정은 조밀격자면에서 조밀방향으로 성장하여 미세한 결정립의 덴드라이트조직 또는 스폰지형의 표면형상을 나타내며 과전압이 증가함에 따라서 결정이 조밀면에 수직방향으로 현저히 성장함으로서 뚜렷한 결정면을 가진다. 결정의 표면조직을 나타냄을 발표한 바 있다.

또한 Thomas⁸⁾ 등은 염화아연 전해액에서 (00.1) (10.3) 우선배향의 조직을 형성하고 기지에 나란한 육방판상결정의 표면조직을 나타냄을 조사하였고 Frastesi¹⁶⁾도 황산아연 전해액에서 전류밀도가 1-20A/dm²의 범위에서 전착층은 (10.1) 우선배향을 형성하고 불규칙하게 배향된 판상결정이 층상으로 성장한 표면조직을 나타냄을 발표하였다.

본 실험에서 10A/dm²의 전류밀도에서는 (10.1)



(a) 1 A/dm²



(a) 1 A/dm²



(b) 5 A/dm²



(b) 5 A/dm²



(c) 10A/dm²



(c) 10A/dm²

Fig. 3 Scanning electron micrographs of zinc deposits without stirring at 40 °C

Fig. 4 Scanning electron micrographs of zinc deposits without stirring at 60 °C

(00.1) 혼합우선배향을 형성함으로써 조밀면 (00.1) 이 기지에 경사지거나 또는 나란한 육방관상결정 표면조직을 나타낸 것으로 생각된다.

이상의 전해조건에 상응하는 전착층의 단면조직은 Fig. 5, 6과 같다.

1 A/dm²의 저전류밀도에서는 거친표면을 가진 입상조직 (granular structure) (Fig. 5, 6-a)을 나타내었다.

전류밀도가 증가함에 따라서 입상조직은 다소 조대화 되었고 (Fig. 5-b, c, Fig. 6-c) 60°C - 10A/dm²의 전해조건에서는 주상조직 (columnar structure)을 형성하였다.

1 A/dm²의 저전류밀도에서는 표면조직이 미세한 입상결정의 덴드라이트 성장을 나타내고 따라서 거친표면의 입상결정이 형성됨을 알 수 있다.

전류밀도가 증가함에 따라서 음극과전압의 증가 (또는 핵생성속도)가 Fig. 2의 결과와 같이 완만한 반면에 전류밀도의 증가에 따른 결정성장속도가 증대됨으로서 단면조직이 조대한 입상결정 또는 주상조직을 나타낸 것으로 판단된다.

Ye¹¹ 등은 염화아연 전해액에서 전착층 단면이 입상조직을 형성함을 발표하였고 Read¹² 는 황산아연 전해액에서 주상조직을 나타냄을 조사한 바 있다.



(a) 1 A/dm², x 300



(b) 5 A/dm², x 300



(c) 10 A/dm², x 300

Fig. 5 Optical micrographs of zinc deposits without stirring at 40 °C



(a) 1 A/dm², x 300



(b) 5 A/dm², x 300



(c) 10A/dm², x 300

Fig. 6 Optical micrographs of zinc deposits without stirring at 60 °C

IV. 결 론

1. 음극전류효율은 전류밀도가 1 A/dm²에서 10 A/dm²으로 증가함에 따라서 86%에서 79-82% 범위로 저하되었으며 온도가 60°C인 경우는 40°C에 비하여 2-3%정도 효율이 증가되었다.

또한 음극 과전압은 전류밀도의 증가에 따라서 증가하고 온도가 60°C로 증가함에 따라서 40°C의 경우보다 상당히 감소하였다.

2. 무교반전해조건에서 아연전착층의 우선배향은 전류밀도의 증가 또는 음극 과전압의 증가에 따라서 (1.03) → (1.02) (1.03) → (1.00) (0.01)의

혼합배향으로 변화되었다.

3. 전착층의 표면조직은 1A/dm²의 낮은 전류밀도에서는 입상결정이 중첩된 덴드라이트 조직을 나타내며 이 경우의 전착층 단면조직은 미세한 입상결정의 거친 표면조직을 나타내었다. 입상결정이 전류밀도가 5-10A/dm²으로 증가함에 따라서 전착층기지에 경사지게 층상으로 성장한 육방판상결정의 조직을 형성하였고 10A/dm²의 고전류밀도에서는 판상결정의 경계면이 뚜렷하게 형성되었다.

이 경우에 대응한 전착층의 단면조직은 다소 조대한 입상조직을 나타내었으며 60°C-10A/dm²의 조건에서는 주상조직을 형성하였다.

5. 참고 문헌

1. R. D. Nayour : J. Electrochem. Soc. 116 (1969) p 520
2. A. Weymeersch : Plating & Surf. Fin. 56 (1981) p 118
3. B. K. Thomas : J. of Applied Electrochem. Soc. 129 (1982) p 2677
4. G. C. Ye and G. O. Son : J. of Metal Fin. Soc. of Korea 16 (1983) p 173
5. D. J. Mackinson : J. Appl. Eelectrochem. 7 (1977) p 451
6. J. M. Keen : J. Electrochem. Soc. 109 (1962) p 8
7. R. Sato : J. Electrochem. Soc. 106 (1959) p 206
8. C. S. Barrett : "Structure of Metal" MacGraw Hill Co. New York (1966) p 204
9. R. Feastesi : J. Applied Electrochem. 10 (1980) p 765
10. E. Raub and H. Muller : "Fundamentals of Metal deposition" Elsevier Pub. Co. N. Y (1969) 41, 115.
11. H. H. Geduld : "Plating and Electropolishing" Metal Handbook p 252
12. G. C. Ye and E. H. Cho : J. Metal Fin. Soc. of Korea 17 (1984) p 41
13. G. C. Ye and Y. U. Kim. "Microstructure of Zinc Electro deposits in Acid Sulfate Solution" M. S Thesis, Yeung Nam Univ (1985)
14. D. N. Lee and G. C. Ye : Proceedings of a Symposium by TMS-AIME Physical Chemistry Committee Feb 22-25 (1981) p 493-505
15. T. Vagramyan : J. of Materials Science 14 (1979) p 1170 - 1174
16. H. J. Read : Proceedings Am. Electro Platers Soc. 51 (1964) p 61