

고속도금된 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X3원합금의 전류효율 및 조성  
Composition and current efficiency of Zn-Cr and Zn-Cr-X ternary alloys

예길촌 · 김대영\*(영남대학교) 안덕수(동부제강)

### 1.서론

Zn-Cr 합금도금은 기존의 Zn 및 Zn합금계 도금에 비해 내식성이 매우 우수한 것으로 조사되었으나 화성처리성 등이 양호하지 못한 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 Zn-Cr-X 3원합금 및 다층도금 등에 대한 연구가 국내외에서 진행되고 있다.<sup>(1-3)</sup> 또한 고속 도금된 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X 3원합금의 조성 및 조직 등에 미치는 착화제 및 전해조건의 영향에 대한 연구가 부족한 실정이다. 본 연구에서는 EDTA착화제를 첨가한 염화물욕 및 Flow cell을 사용한 Zn-Cr-X 3원합금도금의 Co 및 Mn이온의 첨가량 및 전류밀도가 합금도금의 조성 및 전류효율에 미치는 영향을 연구함을 목적으로 하였다.

### 2.공정 및 본론

염화물욕을 사용한 합금도금욕은 Zn 및 Cr의 농도를 45g/l 및 20g/l로 고정하고 Co 및 Mn 이온의 농도를 각각 2.5-15g/l 및 2-16g/l 범위로 첨가한후 Flow cell을 이용한 고속도금을 전류밀도 10-125A/dm<sup>2</sup> 범위에서 시행하였다. 착화제는 EDTA-2Na(0.48M/l)를 사용하고, 60℃ 및 1.5m/s의 유속으로 3μm두께로 전착하였다.

음극전류효율은 Zn-Cr합금의 경우 전류밀도가 증가함에 따라서 87.5-66% 범위에서 감소하였으며 고전류밀도 범위(75-100A/dm<sup>2</sup>)에서는 거의 일정한 경향을 나타내었다. Zn-Cr-Co 3원합금의 경우는 Co첨가량이 2.5-10g/l 범위에서는 전류밀도의 증가에 따라서 감소하였으며 고전류밀도 영역(50-100A/dm<sup>2</sup>)에서는 거의 일정하였다. 반면에 Co첨가량이 12.5-15g/l로 증가한 조건에서는 전류밀도가 10-20A/dm<sup>2</sup>에서 50A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 52-53%에서 72-74%로 뚜렷이 증가하다가 고전류밀도 영역에서는 일정한 경향이였다. 또한 Co첨가량이 2.5-7.5g/l에서 12.55-15g/l로 증가함에 따라서 35A/dm<sup>2</sup> 이하의 전류밀도에서는 현저히 감소한 반면에 50A/dm<sup>2</sup> 이상에 영역에서는 다소 증가하는 결과를 나타내었다. Zn-Cr-Mn 합금의 경우는 전류밀도의 증가에 따라서 전류효율이 감소하다가 75A/dm<sup>2</sup> 이상의 범위에서는 증가하는 결과를 나타내었고 또한 Mn첨가량의 증가에 따라서 효율은 향상된 결과였다. Zn-Cr 합금의 Cr 함량은 전류밀도가 10-50A/dm<sup>2</sup>에서 75-100A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 1.4-2.7%에서 28.3-27.4%범위로 현저히 증가하였다.

Zn-Cr-Co합금의 경우 Cr 함량은 전류밀도 증가에 따라서 0.1-0.8%에서 11-16.5%범위로 증가하였으며 Co함량은 다소 증가한 경향이였으나 고전류밀도 영역에서는 일정한 결과를 나타내었다. 또한 욕종의 Co함량이 증가함에 따라서 합금의 Cr함량은 50A/dm<sup>2</sup> 이하의 저전류밀도에서는 증가하였으나 고전류밀도 영역에서는 감소하는 결과를 나타내었으며 Co 함량은 증가하였다.

한편 Zn-Cr-Co합금의 상구조는 합금의 Cr 및 Co 함량이 각각 8% 및 9% 이하에서는 η-Zn상을 형성하였으며 Cr함량이 20%이상에서는 Zn-Cr합금의 경우와 같이 γ'Zn-Cr상을 나타

내었다. Zn-Cr-Mn합금의 경우는 합금의 Cr함량은  $75A/dm^2$  이하의 범위에서는 전류밀도의 증가에 따라서 현저히 증가하였으나 고전류밀도 영역에서는 반대로 감소하는 결과를 나타내었다. 한편 Mn함량은  $50A/dm^2$  이하의 영역에서는 공석이 이루어지지 않았으나 그 이상의 전류밀도에서는 증가하는 결과를 나타내었으며 Mn첨가량 증가에 따라서 그 함량은 증가하였다. Zn-Cr-Mn합금의 상구조는 Zn-Cr 합금의 경우와 유사하였으나 Mn함량이 11% 이상에서는  $\eta'$ -ZnCr상 및  $\delta$ -ZnMn의 혼합조직을 나타내었다. 이상과 같이 Zn-Cr-X 3원합금의 조성변화는 석출전위와 도금층 표면의 조성 및 결함조직에 연관됨을 알 수 있었다.

### 3.결과요약

EDTA-2Na 착화제가 첨가된 염화물욕을 사용하여 고속도금된 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X합금의 조성 및 전류효율의 조사결과는 다음과 같다.

1. Zn-Cr 합금의 전류효율은 전류밀도의 증가에 따라서 감소하였으며 고전류밀도 영역에서는 일정한 경향이었다. Zn-Cr-Co합금의 경우는 욕중의 Co함량이 변화함에 따라서 저전류밀도 및 고전류밀도 범위에서 각각 상이한 전류효율의 변화 경향을 나타내었다. Zn-Cr-Mn합금의 경우는 전류밀도 증가에 따라서 효율은 감소하다가 다시 증가하는 결과를 나타내었다.

2. Zn-Cr합금의 Cr함량은 저전류영역( $10-50A/dm^2$ )에서 고전류영역으로 증가함에 따라서 현저히 증가하였다. Zn-Cr-Co합금의 경우 Cr 및 Co함량은 전류밀도 및 Co첨가량에 따라서 상이한 변화경향을 나타내었다. 합금상은  $\eta$ -Zn상에서  $\gamma'$ -ZnCr상으로 변화되었다.

3. Zn-Cr-Mn 합금의 Cr 및 Mn함량은 Zn-Cr합금의 경우와 유사하게 저전류밀도에서 고전류밀도 영역으로 증가함에 따라서 현저히 증가하였으나, 고전류밀도 영역에서는 Mn첨가량이 증가함에 따라서 Cr함량은 감소되고 Mn함량은 증가하였다. 합금의 상구조는 Zn-Cr의 경우와 유사하였으나 Mn함량이 11% 이상 증가한 합금은  $\gamma'$ -ZnCr상 및  $\delta$ -ZnCr의 혼합조직을 나타내었다.

### 참고문헌

1. Tasuya Kanamaru 外, Galvatech 92, september 8-10, 1992, pp331-335
2. A. Fukada 外, Camp-ISIJ, vol. 4, 1991, p1601
3. D.S.Ahn, D.Y.Kim and G.C.Ye, 한국표면공학회지, 35(4)(2002)