

전해조건에 따른 아연-크롬합금 도금층의 조성 및 조직특성

안덕수** · 김대영* · 예길춘*

** 포항종합제철 기술연구소, * 영남대학교 재료금속공학부

Composition and Microstructure of Electroplated Zinc-Chromium Alloy according to Electrolysis Conditions

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

** POSCO Technical Research Labs. Kwangyang

* School of materials science and metallurgical Eng. Yeungnam University, Gyungbuk, KOREA

Abstract

The composition and the microstructure of the Zn-Cr alloys electroplated in chloride bath with EDTA were studied according to electrolysis conditions. The cathode current efficiency decreased with increasing both Cr/(Cr+Zn) ratio and current density. The Cr content of the alloy deposits increased with Cr/(Cr+Zn) ratio and current density. The phase structure of Zn-Cr alloy deposits changed from η -Zn through η -Zn + γ' -ZnCr to γ' -ZnCr with increasing Cr content of alloys. The surface morphology of Zn-Cr alloy deposits changed from fine needle shaped crystallites through the mixed structure of needle-shaped and granular one to the colony structure with fine granular crystallites according to the change of phase structure

Keywords : Zn-Cr alloy, electroplating

1. 서 론

Zn-Cr합금도금 강판은 도금층의 Cr함량이 5 wt % 이상인 경우 GA (Galvannealed) 및 EG (Electroalvanized) 도금강판에 비하여 내식성 및 도장후 내식성이 매우 우수한 것으로 발표된 바 있다.^{1,2)} 이상형 공석 (Anomalous codeposition) 합금계에 속하는 Zn-Cr합금도금은 수용액 전착의 경우 첨가제 없이 Cr의 공석이 어려우며 따라서

Cr 이온이 고분자화되는 반응 (olation)을 억제할 수 있는 착화제의 첨가에 의하여 도금액의 경시 안정성을 확보해야 한다.^{3,4)} 유기 첨가제의 기능에 대해서는 두 가지 이론이 제기되고 있는바 첨가제가 음극표면에 흡착되어 Cr공석 효과를 나타내거나⁴⁻⁶⁾ 또는 3가 Cr이온과 착체를 형성하여 공석되는 이론으로써 후자의 경우는 A.Watson 등^{2,7,8)}이 착화제로써 urea, carboxylic 또는 amino acid complex를 사용하여 Zn-Cr전착특성에 대한 연구

를 수행한 바 있다. 한편 Urakawa 등⁹⁾은 황산염 욕을 사용한 Zn-Cr합금의 고속도금의 경우 미량의 첨가제 및 ammonium sulfate 등의 욕조성과 전류밀도 등 전해조건에 따른 합금의 조성변화 등을 조사한 바 있다. 또한 D.S.Ahn 등¹⁰⁾은 염화물 욕을 사용하여 고속도금된 Zn-Cr합금의 조성 및 표면상태에 미치는 착화제(EDTA) 및 전해조건의 영향을 조사한 바 있다. 그러나 EDTA 착화제를 사용한 Zn-Cr도금욕의 경우 저속교반된 전해조건에서 도금된 합금의 조직특성에 대한 연구는 거의 이루어지지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 착화제로써 EDTA를 첨가한 염화물욕을 사용하여 욕중의 Cr함량비 및 전해조건(전류밀도)의 변화에 따른 Zn-Cr합금도금층의 조성 및 표면조직의 특성을 조사함을 목적으로 하였다.

립미세화제로써 USS-P (alky lene glycol계)를 첨가하였다. 도금은 800ml용량의 아크릴조를 사용하여 Table 1과 같은 일정 전해조건(온도 및 pH)에서 교반봉을 사용하여 욕 교반(400rpm)을 행하였고 도금층두께(이론)가 3 μ m이 되도록 전해하였다. 합금의 조성(wt%)은 EDS(Fisons, Kevex Sigma)를 사용하여 3회 분석하여 평균치로 결정하였다. 음극과전압은 기록계와 디지털 전압계를 사용한 정전류법을 이용하였으며 이때 참조전극은 포화 칼로멜전극(SCE)을 사용하였다. 음극전류효율은 일정시간 도금한 합금도금층의 무게와 조성 분석치를 사용하여 계산하였다. 또한 합금의 상구조는 X-선 회절장치(Rikagu, Rint 2000,ka1)를 사용하여 측정하였고 표면조직은 주사 전자현미경(Hitachi S-4100)을 사용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

Zn-Cr 합금도금은 염화물욕(Table 1)을 사용하여 욕중의 Cr함량비(Cr/Cr+Zn비) 및 전류밀도를 각각 0.266-0.364 및 10-40A/dm²범위에서 변화하여 시행하였다. 이때 욕중의 Cr함량비는 크롬이온 함량을 20g/l로 고정하고 아연이온의 함량을 35-55g/l 범위에서 변화하였다. 욕의 경시 안정성을 위하여 착화제(EDTA-2Na)를 일정량 첨가하고 24시간 유지하여 Cr이온을 착화하였다. 또한 결정

3. 실험결과 및 고찰

3.1 음극 전류효율 및 석출전위

Zn-Cr합금 도금시 음극석출전위는 Fig. 1과 같이 전류밀도가 10A/dm²에서 40A/dm²로 증가함에 따라 1220-1244mV에서 1510-1640mV범위로 증가하였다. 또한 Zn 및 Cr등 단독금속의 분극곡선을 보면 Cr의 평형전위는 Zn의 경우보다 낮은 값을 나타낸 반면에 전류밀도가 증가함에 따라서 Cr의 석출전위가 Zn에 비하여 비(base)한 방향으

Table. 1 Bath composition and electrolysis conditions

Bath composition		Electrolysis condition	
component	Composition (M/l)		
EDTA-2Na	0.480	pH	1.3±0.2
CrCl ₃ · 6H ₂ O	0.385	Temp.	60±2℃
		Cathode	Low carbon steel
ZnCl ₂	0.535~0.842 (Zn ²⁺ + 35~55g/l)	Anode	Zn plate
		Electrode area	4×4cm ²
KCl	3.67	Electrode distance	6.5cm
USS-P	3cc/l	Current density	10~40A/dm ²
		Agitation speed	400rpm

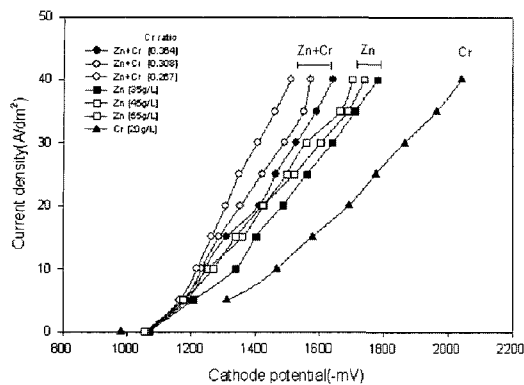


Fig. 1 Partial current density of single metals and alloy deposition vs. cathode potential in the baths with single metal and Cr/(Cr+Zn) ratio of 0.266~0.364

로 현저히 증가하였고 반면 합금의 석출전위는 단독 성분금속의 석출전위보다 귀(noble)한 방향으로 감소한 결과를 나타내었다. T. Akiyama 등⁹⁾은 소량의 PEG를 첨가한 황산염욕을 사용한 Zn-Cr 합금 도금시 합금의 분극곡선이 성분금속의 석출전위보다 귀한 방향으로 이동한 결과를 발표한 바 본 실험결과도 이와 동일한 경향임을 알 수 있었다. 한편 욕중의 Zn함량이 35g/l에서 55g/l로 증가하여 Cr함량비가 0.364에서 0.266으로 감소함에 따라서 석출전위는 귀한 방향으로 뚜렷이 감소하였다. 이 결과는 성분금속의 분극곡선(Fig. 1)에서 알 수 있는 바와 같이 석출전위가 Cr성분보다 귀한 Zn성분의 욕중 함량이 보다 증가한 때문이라 판단된다.

전해조건(욕조성 및 전류밀도)에 따른 음극전류효율은 Fig. 2의 결과와 같다. 전류밀도가 10A/dm²에서 40A/dm²으로 증가함에 따라서 전류효율은 85.4~74.7%에서 65.7~45.4%의 범위로 현저히 감소하였다. 이 결과는 전류밀도의 증가에 따라서 음극과전압이 뚜렷이 증가함으로써 금속이온의 전착이 보다 억제된 데 비하여 낮은 pH 조건에서 수소가스의 발생이 촉진된 때문으로 판단된다. 또한 욕중의 Zn함량이 35~55g/l 범위에서 증가함에 따라서 전류효율은 현저히 증가하였다. 이 결과는

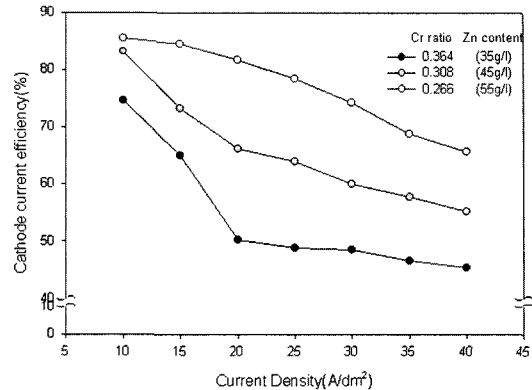


Fig. 2 Cathode current efficiency vs. current density and Cr/(Cr+Zn) ratio in solution

석출전위가 Cr 경우 보다 귀한 Zn의 함량이 증가하여 합금의 석출전위가 귀한 방향으로 보다 감소함으로써 금속이온의 전착이 보다 용이하게 된 때문이라 판단된다. Ahn 등¹⁰⁾은 Zn-Cr합금의 고전류밀도 도금조건에서 욕중의 Cr함량비가 감소함에 따라서 전류효율이 증가함을 조사한 바 저속교반욕을 사용한 본 실험조건의 경우도 이와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

3. 2 합금의 조성 및 상구조

전해욕중의 Cr이온과 착화제(EDTA) 간의 착화반응(ligand exchange reaction)시간에 따른 합금도금층의 Cr함량 변화는 Fig. 3의 결과와 같다. 착화시간이 3시간에서 24시간으로 증가함에 따라서 합금의 Cr함량은 30~40A/dm²범위의 전류밀도조건의 경우 1.9~12wt%에서 11.1~29wt %범위로 뚜렷이 증가하였다. 따라서 본 실험에서 합금의 Cr공석을 위한 착화시간은 24시간을 적정조건으로 정하였다. 착화제가 첨가되지 않은 전해욕의 경우 Cr이온은 중합반응에 의해 고분자화 내지 졸(sol)화하여 Cr도금이 이루어지지 않는 반면에 유기 착화제의 첨가에 의해 전기화학적 활성을 갖는 Cr착염을 형성함으로써 Zn-Cr합금 또는 Cr도금시 Cr전착이 가능하게 되고 동시에 Cr이온의 수산화물(Cr(OH)₃·H₂O) 형성을 억제하게 됨을 발표한

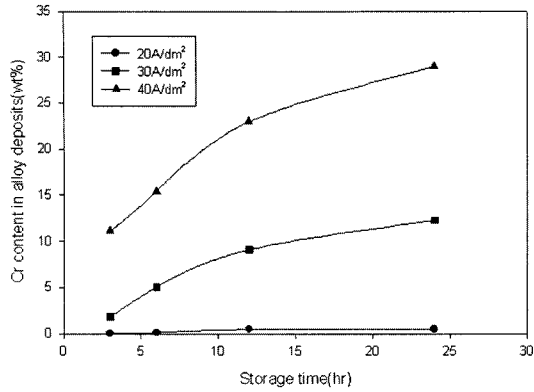


Fig. 3 The storage time of the bath vs. Cr content in alloy deposit

바 있다.^{2,11)}

전해조건에 따른 Zn-Cr합금 도금층의 Cr함량 변화는 Fig. 4와 같다. 욕중의 Zn함량이 55g/l로 증가한조건(Cr함량비 : 0.266)에서는 10-35A/dm² 범위의 전류밀도에서 합금의 Cr함량은 2.4wt%이하로써 Cr공석이 매우 미미한 반면에 40A/dm²의 높은 전류밀도에서 합금의 Cr함량은 20wt%로써 Cr공석량이 뚜렷이 증가한 결과를 나타내었다. 한편 욕중의 Zn함량이 35-45g/l로 감소한 조건(Cr함량비 : 0.364- 0.308)의 경우 10-20A/dm² 범위의 전류밀도에서 Cr공석량이 미미한 반면 전류밀도가 25-40A/dm²범위에서 증가함에 따라서 Cr함량이 7.8-36.3%범위에서 현저히 증가한

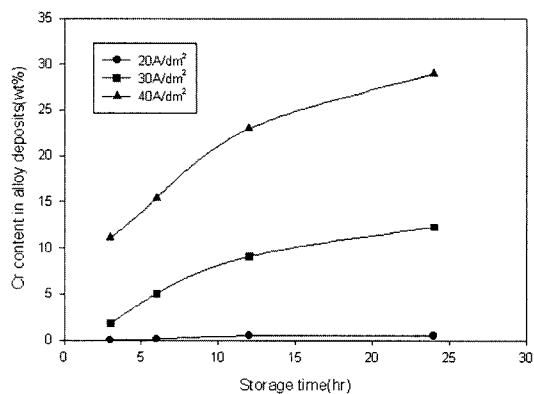


Fig. 4 Cr content of Zn-Cr alloys vs. current density and Cr/(Cr+Zn) ratio in the bath

결과를 나타내었다. 또한 욕중의 Cr함량비가 0.266에서 0.364로 증가함에 따라서 합금의 Cr함량은 뚜렷이 증가하였다. 이상의 합금조성의 변화결과를 Fig. 1의 음극석출전위의 변화와 비교하면 합금층의 Cr함량이 2.4wt%이하로 미미한 도금조건에서는 석출전위가 대체로 1400mV이하의 값을 나타내었다. 반면에 욕중의 Cr함량비 및 전류밀도의 증가에 따라서 석출전위가 1400-1600mV범위로 증가한 전해조건에서는 합금의 Cr함량이 7.8-36.3% 범위에서 증가한 결과를 나타내었다. 따라서 본 Zn-Cr합금도금시 Cr성분의 공석은 석출전위가 대체로 1400mV이상인 조건에서 이루어짐을 알 수 있었다.

T.Akiyama 등⁵⁾은 황산염욕을 사용한 Zn-Cr합금도금시 Zn성분의 활성화 과전압이 매우 낮으므로 Zn전착의 한계전류밀도 이상의 고전류밀도 조건에서 Cr성분은 환원석출전위에 이르게 되어 Cr공석이 가능해짐을 해석한 바 있으며 Y.Lin 등⁴⁾은 PEG를 소량 첨가한 황산염욕의 Zn-Cr전착시에 일정 석출전위 이상에서 Cr공석이 이루어짐을 조사한 바 있다. 또한 Zn-Cr합금의 경우 Cr이온의 평형전위는 Zn의 경우보다 귀한 상태이며 동시에 본 합금층의 Cr함량은 욕중의 함량보다 대체로 현저히 감소된 결과를 나타내었으므로 이상형공석

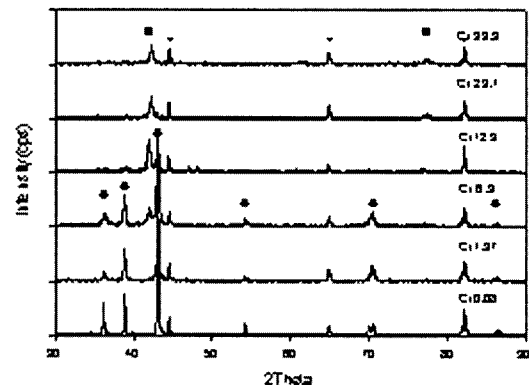


Fig. 5 XRD patterns of the Zn-Cr alloy deposits according to Cr contents (wt%)

● : η-Zn, ■ : γ'-ZnCr, ▼ : α-Fe

(anomalous codeposition)의 특징을 나타낼 수 있었다. 한편 Zn-Cr합금도금층의 상조직(phase structure)은 Fig. 5와 같이 합금의 Cr함량에 따라서 변화되었다. 합금의 Cr함량이 6.3wt% 이하인 도금층은 열역학적 비평형상인 η -Zn상을 나타내었으며 Cr함량이 12.6wt%인 합금도금층의 경우에는 η -Zn상과 γ' -ZnCr상의 혼합조직을 형성하였다. 또한 합금의 Cr함량이 20-33.3wt%범위로 증가한 경우는 γ' -ZnCr상을 나타내었다. Hashimoto 등¹³⁾은 Zn-Cr합금도금층의 상구조는 Cr함량이 8%이하 및 15%이상인 경우 각각 η -Zn상 및 γ' -ZnCr상을 나타내었으며 8-15wt% Cr함량 범위에서는 η -Zn 및 γ' -ZnCr상의 혼합조직을 형성하고 이때 열역학적 비평형상인 γ' -ZnCr상은 Cu_2Zn_8 형의 구조에 유사함을 조사한 바 있으며 본 실험결과도 이에 일치됨을 알 수 있었다.

3.3 합금의 표면조직

Zn-Cr합금 도금층의 표면조직은 Fig. 6-Fig. 8와 같이 전해조건에 따른 합금의 Cr함량 또는 상구조에 상응하여 변화되었다. 합금층의 Cr함량이 7.5wt%이하로써 η -Zn상을 형성한 도금층의 조직은 Fig. 6(a,b), Fig. 7(a,b) 및 Fig. 8(a-e)과 같이 매우 미세한 침상결정의 조직을 나타내었다. 특히 Cr함량이 2.4-7.5 wt%범위로 증가한 조건에서는 Fig. 7(c) 및 Fig. 8(e)와 같이 침상결정으로 이루어진 구형조직(colony structure)을 나타낸 바 이 경우는 욱중의 Zn함량 및 전류밀도가 증가한 도금조건으로서 전류효율이 비교적 저하된 결과에 상응하였다. 이 때 구형조직의 형성은 전류효율의 감소에 따라서 그 경계부위(crevice)에 국부적인 수소흡착이 증가하거나 Cr공석량의 편차에 기인한 것으로 판단된다. Ahn 등¹⁰⁾은 Zn-Cr합금도금층의 Cr함량이 9wt% 이상인 경우 구형조직이 뚜렷이 형성되고 이때 구형조직의 내부와 경계부위의 Cr함량이 상이함을 조사한 바 있다. 한편 합금의 Cr함량이 12.3%인 도금층은 Fig. 7(d)와

같이 미세 침상결정의 조직과 입상조직(granular structure)이 혼성된 표면조직을 나타내었으며 이때 합금은 η -Zn상 및 γ' -ZnCr의 혼합조직을 형성한 결과에 상응하였다. 또한 합금의 Cr함량이 20.2-36.4%범위로 증가하여 γ' -ZnCr상 조직을 가진 도금층은 미세한 입상결정으로 이루어진 비교적 작은 구형조직을 나타내었다. 특히 고전류밀도의 조건(35-40A/dm²)에서 높은 Cr함량(29-36.3%)을 가지는 합금도금층은 Fig. 6(e,f) 및 Fig. 7(f)등과 같이 줄무늬흔적을 나타내었으며 백색의 다소 조대한 구형조직이 일부 혼재하였다. 줄무늬흔적은 수소기포의 흡착자극으로써 이 전착조건에서 낮은 음극전류효율을 나타낸 결과에 상응함을 알 수 있었다. 또한 일부 혼성된 백색 구형조직은 금속수산화물로 추측된다. Ahn 등¹⁰⁾은 산성전해액을 사용한 아연계 합금도금에서 수소의 환원시 일부의 금속이온과의 반응을 통하여 금속수산화물이 형성됨을 제안한 바 있다. 한편 욱중의 Zn함량이 55g/l에서 35g/l로 감소하여 Cr함량비가 증가함에 따라서 침상결정은 보다 미세화된 경향을 나타내었다. 이 결과는 욱중의 Cr함량비가 증가함에 따라서 합금의 석출전위는 Fig. 2와 같이 보다 비한 방향으로 증가함으로써 결정핵 생성속도가 증가한데 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

EDTA착화제가 첨가된 염화물욕을 사용하여 Zn-Cr 합금도금층의 조성 및 표면조직에 미치는 도금조건에 영향을 조사한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Zn-Cr합금도금욕 중의 Cr함량비가 증가함에 따라서 음극석출전위는 비한 방향으로 증가하였다. 반면에 전류효율은 Cr함량비 및 전류밀도의 증가에 따라서 현저히 감소하였다.

2) Zn-Cr합금의 Cr공석은 일정한 석출전위

(1400mV) 이상에서 이루어졌으며, 합금의 Cr함량은 욱중의 Cr함량비 및 전류밀도가 증가함에 따라서 증가하였다.

3) Zn-Cr합금의 상구조는 Cr함량이 0.03~33.3wt%범위에서 증가함에 따라서 η -Zn상에서 η -Zn 및 γ' -ZnCr상의 혼합조직을 경유하여 γ' -ZnCr상으로 변화되었다.

4) 합금의 표면조직은 상조직이 위와 같이 변화함에 따라서 미세한 침상결정조직→침상결정과 입상조직의 혼합조직→미세입상 결정으로 이루어진 구형조직으로 변화되었다.

참고문헌

1. T.Kanamaru, S.Suzuki and K.Arai : GALV ATECH'92, Sep. 8-10 (1992) 331
2. A.Watson, Y.J. Su and C.U. Chisholm : Trans. Inst. Metal Finish., 7 (11) (1993) 15
3. A.Brenner : Electrodeposition of alloys. 1, 2, Academic press (1963)
4. Y. Lin, T. Ohgail : 表面技術, 47 (10) (1996) 868
5. T.Akiyama, S.Kobayashi, and H.Fukushima : J. Appl. Electrochem., 30 (2000) 817
6. Nakazawa, et al : U.S.Patent, 5,616,232, Apr, (1997)
7. A.Watson, M.R. el Sharif, and C.U.Chisholm : Trans. Inst. Met. Finishing, 64 (1986) 149
8. M.R. el Sharif and C.U.Chisholm : ibid, 66 (1988) 34
9. T.Urakawa et al. : U.S.Patent 5,458,764, Oct. 17 (1995)
10. POSCO : KR Patent 99-226912 (1999)
11. D.J.Levy and W.R.Momyer : J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1563
12. N.V.Mandich : Plating Surf. Finish., 84 (1997) 108
13. S.Hashimoto, S.Ando, T.Urakawa and M. Sagiya : J. Japan Inst. Met., 62 (1) (1998) 9

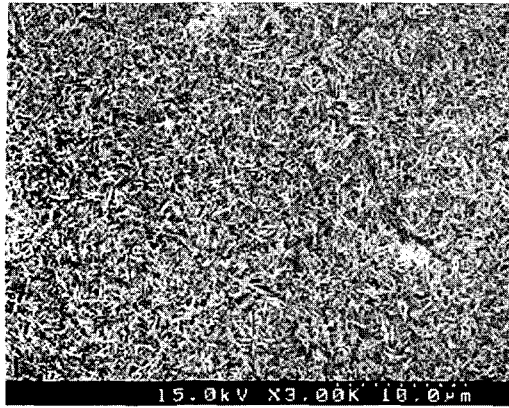
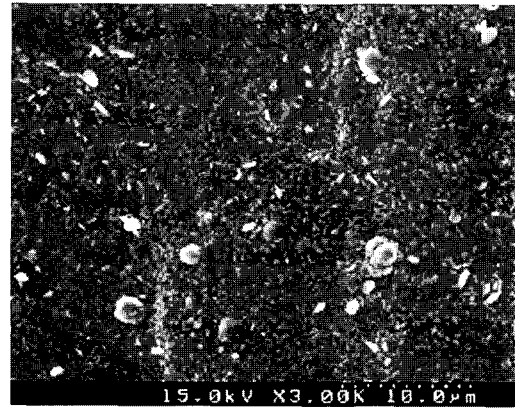
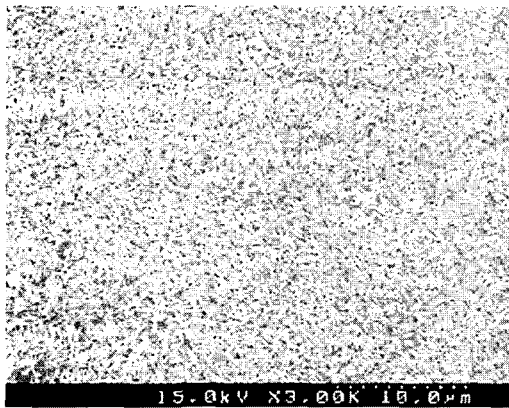
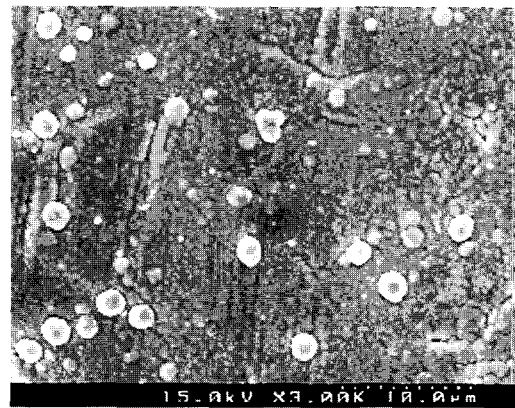
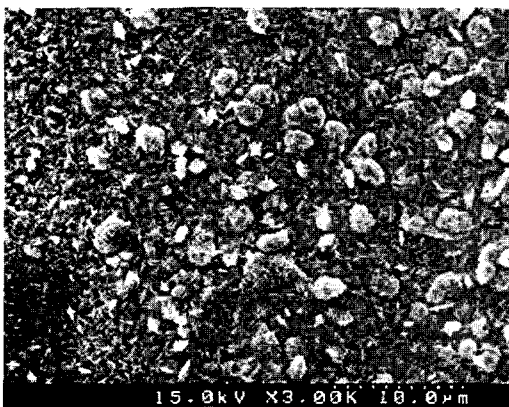
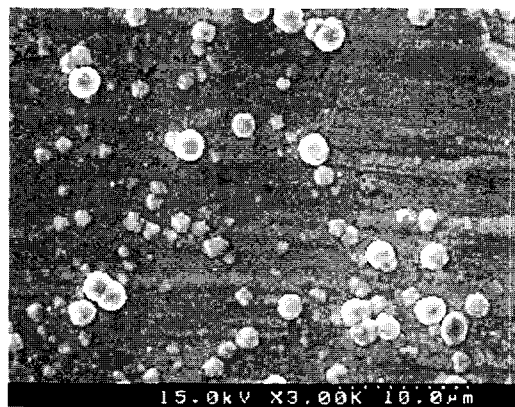
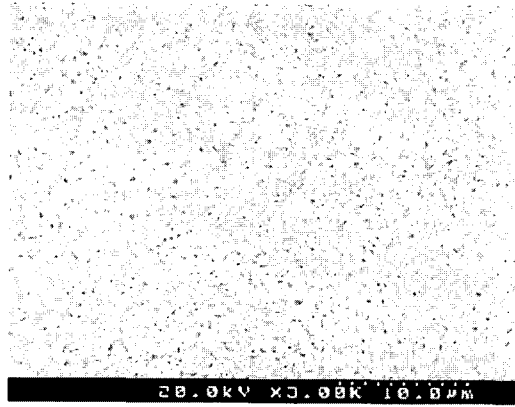
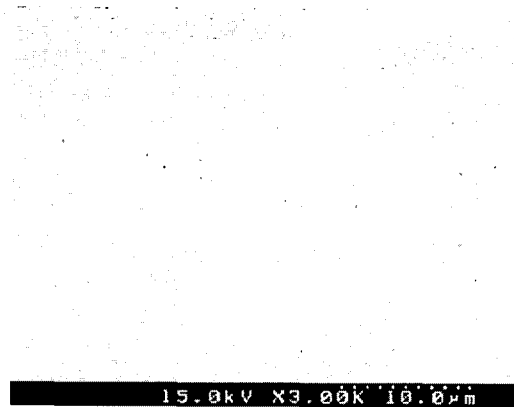
(a) 15A/dm² Cr content (0.44wt%)(d) 30A/dm² (25.8wt%)(b) 20A/dm² (1.37wt%)(e) 35A/dm² (33.3wt%)(c) 25A/dm² (7.8wt%)(f) 40A/dm² (36.3wt%)

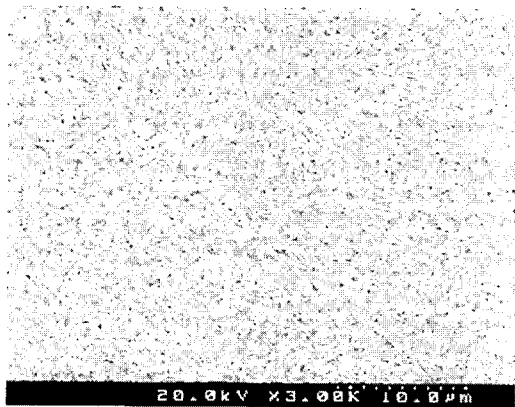
Fig. 6 Scanning Electron Micrographs of Zn-Cr alloy deposits plated from the bath with Cr ratio of 0.364



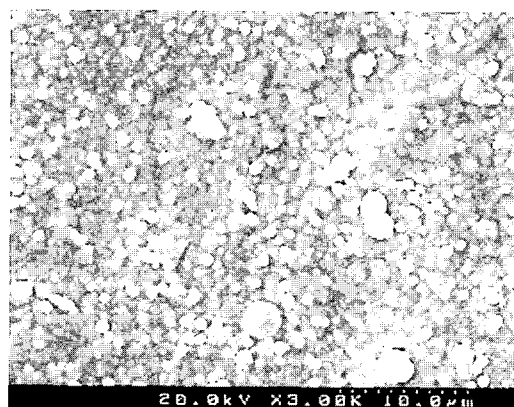
(a) 15A/dm² Cr content (0.21wt%)



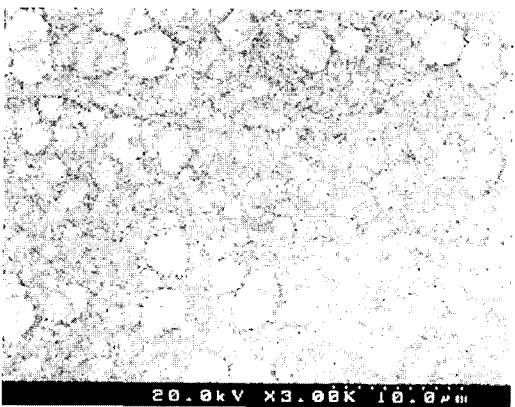
(d) 30A/dm² (12.3wt%)



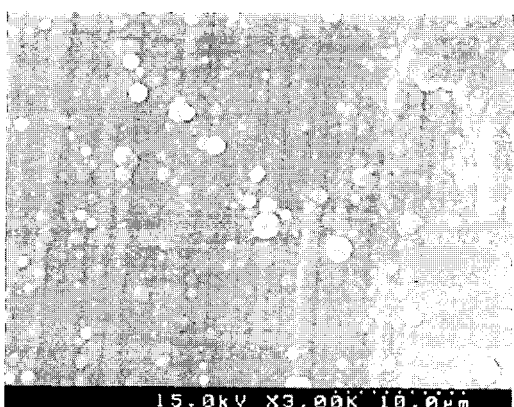
(b) 20A/dm² (0.45wt%)



(e) 35A/dm² (33.3wt%)



(c) 25A/dm² (6.3wt%)



(f) 40A/dm² (36.3wt%)

Fig. 7 Scanning Electron Micrographs of Zn-Cr alloy deposits plated from the bath with Cr ratio of 0.308

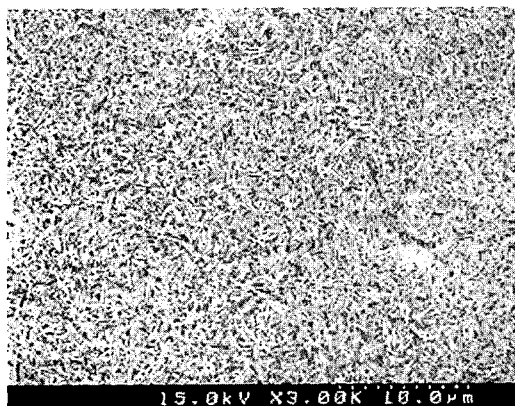
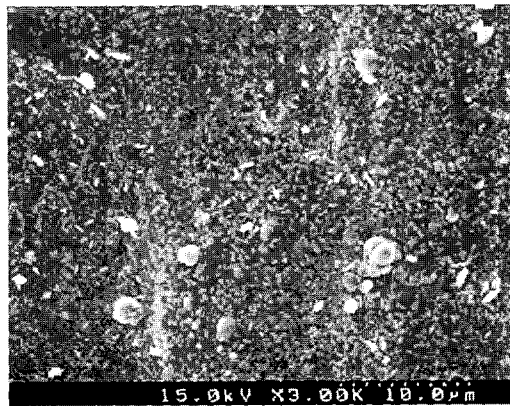
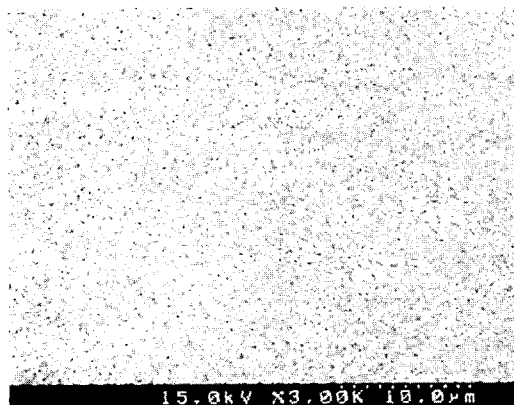
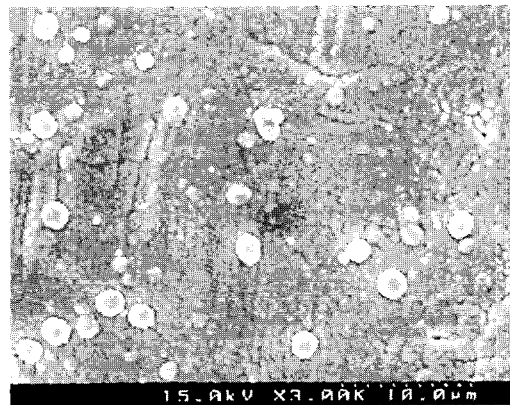
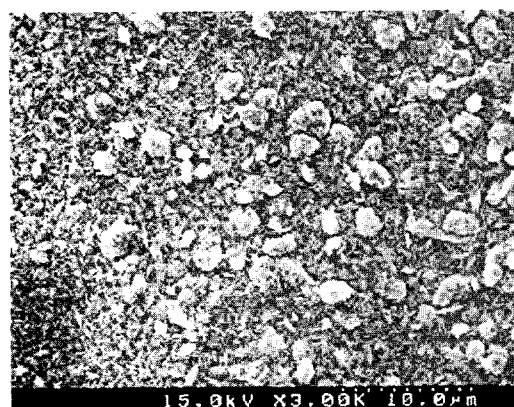
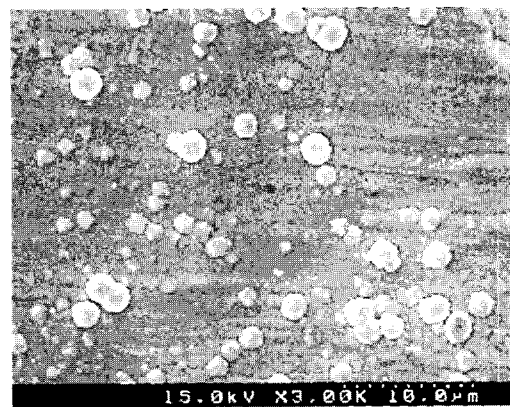
(a) 15A/dm² Cr content (0.10wt%)(d) 30A/dm² (0.50wt%)(b) 20A/dm² (0.22wt%)(e) 35A/dm² (2.25wt%)(c) 25A/dm² (0.31wt%)(f) 40A/dm² (20.2wt%)

Fig. 8 Scanning Electron Micrographs of Zn-Cr alloy deposits plated from the bath with Cr ratio of 0.266