

전기아연도금강판의 표면품질에 미치는 미량 유기 아민의 영향

김 종 범 · 이 성 근*

UNION STEEL 기술연구소, 동아대학교 금속공학과 및 항공재료연구센터 겸직*

Effect of Trace Organic-Amine on the Surface Appearance of Electrogalvanized Steel Sheets (EGI)

Jong Beom Kim, and *Sung Keun Lee

R&D Center, UNION STEEL. Co. LTD., 608-750

*Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University, 604-714,

Jointly Appointed of the Center for the Advanced Aerospace Materials

V-mark deteriorating surface appearance of electrogalvanized steel sheet is not easy to be detected by naked eye's examination and to be removed in the processing line because of a kind of defect originated in the raw materials. The occurrence of V-mark may be due to the difference of the crystalline sizes, and the preferred orientation between normal region and defect site on plated surface, which was resulted from micro-defect of cold rolled raw materials, because of the morphology of the defect to be depended on the angle of observation in the macroscopic examination. Therefore effects of trace organic-amine addition on the occurrence of V-mark in the electrogalvanized steel sheet were investigated in pickling and electrolytic solutions. The morphology and the preferred orientation of plated surface layer were observed by using SEM and XRD.

The formation of V-mark could be restrained by controlling the morphology, the crystalline size, and the preferred orientation of the Zn plated layer with addition of organic-amine in pickling and electrolytic solutions.

Keywords : Electrogalvanized steel sheet (EGI), V-Mark, Pickling solutions, Electrolytes, Surface appearance, Electrochemical corrosion, Organic-amine

1. 서 론

전기아연도금강판은 전해조에서 전기아연도금을 하고 후처리로써 인산염, 크로메이트, 유기피복수지, 그리고 도장처리를 하여 가전제품 및 사무기기의 내·외장재로써 많이 사용되고 있다. 일반적으로 이들 제품은 미도장 상태로 사용하는 경우가 많고¹⁻³⁾ 후처리를 하여도 전기아연도금층의 외관이 그대로

제품에 반영되기 때문에, 전기아연도금층의 외관을 제어하는 것이 중요하다. 특히, 근래에는 외관이 구매자의 구매의욕에 직접적인 영향을 미치고, 수요자들의 고급화, 차별화 전략에 의하여 요구 품질수준도 매우 까다로워졌으며, 소재가 가진 기계적 성질이나 가공성 등의 기능적 품질보다는 표면 외관품질(광택도, 백색도, 표면오염성)을 더욱 중시하게 되었다.

일반적으로 전기아연도금층의 외관은 아연 결정의 배향성에 의존한다는 것이 보고되어 있고,⁴⁻⁷⁾ 한편으로는 배향성과 외관과의 관계는 통계적 수치 관계가 불규칙해서 단순한 아연의 배향성만으로는 결정하기 곤란하다는 보고도 있지만,⁸⁾ 아연 결정의 형태가 외관에 미치는 영향이 크다는 것은 잘 알려진 사실이다.

표면 외관 불량 발생원인은 라인 결함과 원자재 결함으로 대별할 수 있다. 라인 결함은 연속 전기아연도금 공정에서 설비제어, 부자재 및 작업조건 등의 여러 가지 인자들이 한가지 또는 복합적인 영향으로 인하여 발생하는 결함으로써 작업 중에 해결이 가능하지만, 원자재 결함인 V-Mark는 일명 산형, 산수형, S(Smudge) Mark라고 불리기도 하며 외관성을 중시하는 동남아 지역에서 주요결함중의 하나로 대두되어 왔다. 발생 원인은 원자재인 핫코일을 제조하는 공정중의 하나인 재가열로에서 발생한 고온 산화 스케일이 산세과정에서 미량이 잔존하여 압연 중에 강판의 표면에 영향을 주어서 발생한다는 것과, 또는 강 중의 Ni 원소가 강판의 표면에 불규칙적이고 국부적인 농화가 되어 발생된다고 추정되고 있다. 특히, 냉간압연 과정을 거친 뒤에도 육안으로 관찰이 곤란하여 선별된 특정 원자재의 투입 외에는 전기아연도금 공정에서 대안이 없는 것으로 알려져 있고, 이에 따라 결함이 발생되면 생산과 공정일정 등에 상당한 곤란을 일으키게 된다.

본 연구는 V-Mark 불량이 육안으로 보는 방향(빛의 반사각도)에 따라 관찰 가능 여부가 결정된다는 것에 착안을 하여, 그 원인이 냉간압연한 소재 표면의 미세한 결함으로 야기되는 도금 결정의 성장형태와 배향성 등이 빛의 굴절각도에 따른 난반사와 정반사에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 추정하였다. 이에 따라 형상학적 측면에서 미세한 결함 부위와 정상부위의 도금결정을 균질하게 제어하기 위하여 산세액과 전해액 내에 각각 미량의 유기물을 첨가시켜 실험실적으로 전기아연도금을 실시한 후에, 그에 따른 V-Mark 발생여부와 외관품질을 정량적으로 측정하여 이들의 발생방지 기술에 대한 기초적인 지식을 얻고자 하였다.

이에 따라 산세 및 전해액 내에 미량 유기물의

첨가 유·무에 따른 도금후의 표면형상을 SEM으로 관찰하였고, XRD를 이용하여 도금층의 배향성 변화를 측정하여 광택계와 색차계로 외관품질에 미치는 영향에 대한 상관관계를 조사하였다. 또한 표면관찰 외에도 소지와 도금층의 밀착성을 측정하기 위하여 굽힘(Bending)시험을 실시하였고 내식성 평가는 Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 전기화학적 방법으로 부식거동을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 전기아연도금

실험에 사용된 음극시편은 전기아연도금 작업 중에 V-Mark가 발생될 때에, 라인 입측에서 냉연강판을 샘플링하여 두께가 0.8mm, 크기는 60×150mm로 제작하여 실험을 하였다. 이때 냉연강판에서는 육안으로 V-Mark를 식별하기가 곤란하므로, 코일의 폭 방향에서 양 Side부와 Center부 3개의 시편을 채취하여 실험실적으로 전기아연도금을 실시해서 V-Mark가 발생되는지의 재현성을 확인한 후에 발생이 되면 나머지 시편으로 유기 아민의 첨가에 따른 평가실험을 하였다.

전처리는 70°C에서 교반되는 알카리액(상품명 Percy-664)에 음극시편을 10분간 침적시켜 탈지를 실시한 후에, 상온의 10% 염산으로 10초간 침적시켜 산세를 하였고 이때, 미량의 유기 아민을 산세용액 내에 첨가시켜서 산세→수세→도금을 실시하여 산세액내 유기 아민의 첨가 유무에 따른 도금 후 V-Mark의 발생 정도와 도금층의 변화를 SEM으로 관찰하였다. 도금결정의 배향은 XRD로 분석하였고, 또한 광택도(BYK Gardner 60°)와 백색도(Minolta CR-300)를 측정하여 표면 외관 품질을 정량화 하고자 하였다. 전기아연도금은 Table 1에 나타난 조건으로 목표 도금부착량이 20g/m²이 되도록 정류기(Rectifier)를 조정하여 Fig. 1에 나타난 개략도와 같이 한쪽 면에만 전기아연도금을 실시하였고, 통전 전류와 시간의 산출근거는 Table 2와 같다. 전해조 내에 침적되어 전기아연도금이 되는 음극시편의 면적은 60×100mm로 하였고, 산세액과 마찬가지로 전해액에서도 유기 아민의 첨가 유무에 따른 도금층 변화를 관찰하였다. 사용된 양극으로는

Table 1. Conditions of electrogalvanizing test

Item	Conditions		
Anode	99.8% Zn		
Cathode	Cold rolled steel : (60×150)mm×0.8mm t		
Distance bt'w electrodes	35 mm		
Current (A)	17.22		
Time (sec)	20.55		
Electrolyte composition (g/l)	H ₂ SO ₄	10~15	1.5 l 65°C
	(NH ₄) ₂ SO ₄	20~30	
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	100~120	pH : 2.5~3.5

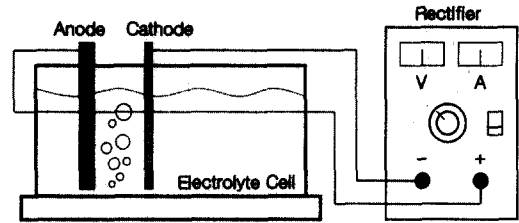


Fig. 1. Schematic diagram of electrogalvanizing test

세액과 전해액에 첨가했을 시, pH 차에 의한 쇼킹 (Shocking) 현상을 방지하기 위하여 염산으로써 pH 를 2.5~3.0(상온)으로 조정하여 제조하였다. 이때

Table 2. Calculative basis of current and time to electrogalvanizing test

Item	Basis	Value
Zn coating weight (Target : 20 g/m ²)	Area of coating : (60×100) mm	∴ 20 g/m ² × (60×100) mm = 0.12 g
Current	Rectifier capa : 6200 A Anode size : 216 m ² ∴ 6200A / 216m ² = 2870 A/m ²	∴ I = 287 mA/cm ² × (6×10) cm = 17220 mA = 17.22 A
Time	Faraday' law* : m = M · (I · t) / (Z · F) ∴ 0.12 = 65.38 × (17.22 × t) / (2 × 96500)	0.12 = 65.38 × (17.22 × t) / (2 × 96500) ∴ t = 20.57 sec

* m : Weight of metal precipitated to cathode or solved to anode, M : Atomic weight, Z : Valence, F : Faraday, I : Current(A), t : Time(sec)

99.8%의 Zn판을 음극시편과 동일한 크기로 제작하여 사용하였고, 음극시편과의 극간거리는 35mm이었으며, 기포를 이용하여 전해액의 교반을 실시하였다.

유기 아민의 첨가에 따른 도금층 변화로 인하여 소지철과의 밀착성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 180° 굽힘시험과 아울러 부식영향 평가시험은 EG&G PARC사의 Model 273A potentiostat, Plat cell, 백금망(Pt-net)으로 된 상대전극(Counter electrode), Ag/AgCl의 기준전극(Reference electrode)을 이용하여 상온의 탈기된 3.5% NaCl 용액에서 스캔속도(Scan rate)는 1.0 mV/sec로 실시했다. 분석법은 동전위분극법(Potentiodynamic polarization)을 이용하여 부식거동을 살펴보았다.

2.2 유기 아민의 첨가

유기 아민은 폴리 아민으로써 제 1아민계이며 산

산세액에 첨가하는 유기 아민의 양은 2.0 g/l로 하였고, 산세액내 유기 아민은 소지 철과 일정량이 반응 후에 수세를 통해 제거가 되지만 전해액은 산 세액과 다르게 미량의 첨가제라도 도금에 직접적인 영향을 미치기 때문에⁹⁻¹²⁾ 첨가하는 양을 0.2, 1.0, 2.0 g/l으로 구분하여 실험을 실시하였다. Table 3에 이 실험에 사용된 유기 아민의 화학적 성분을 나타내었다.

Table 3. Chemical composition ratio of organic-amine

Element	Al	Si	S	Cl	Fe
composition (wt. %)	1.19	1.01	8.86	88.35	0.58

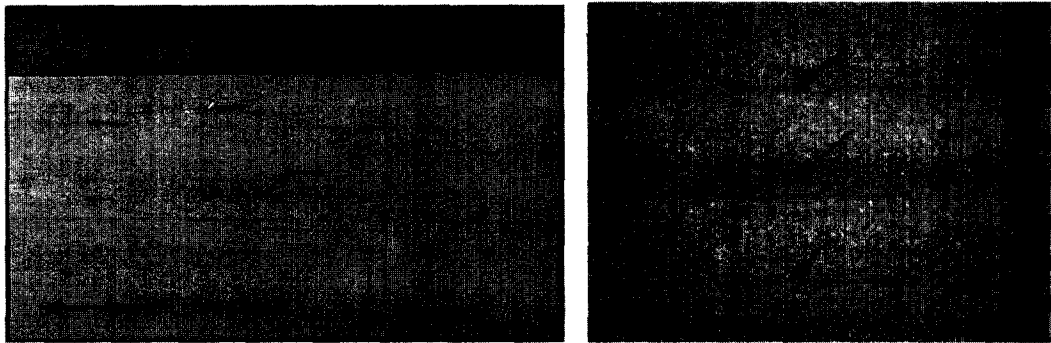


Fig. 2. Surface appearance of V-Mark generated on EGI surface among the manufacture

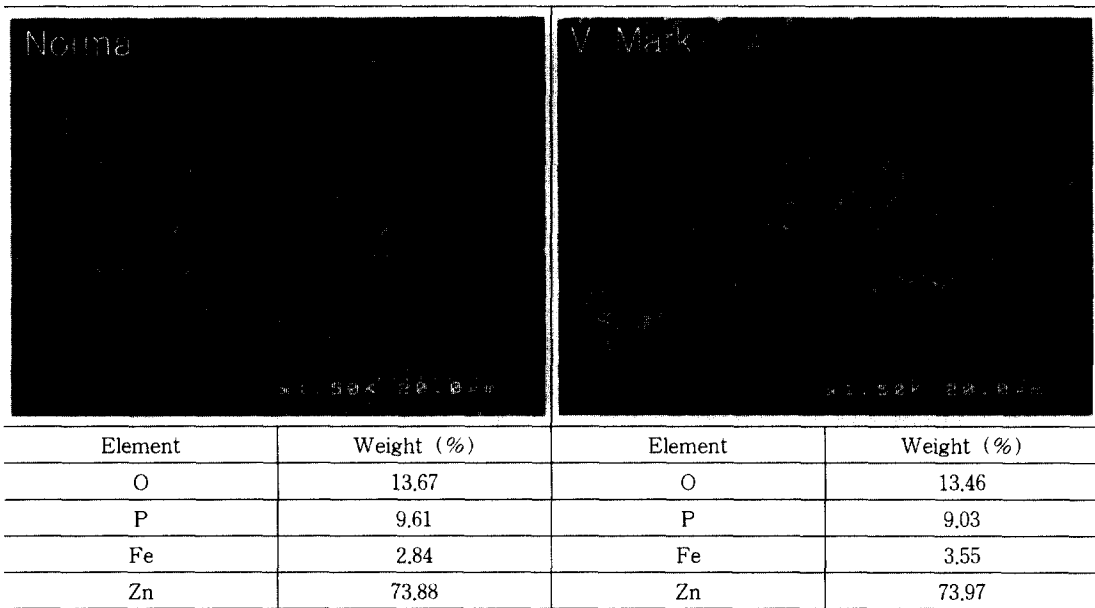


Fig. 3. SEM micrographs and EDX Analysis of normal and V-mark section on EGI surface

3. 실험결과 및 고찰

3.1 V-Mark 발생 형태의 고찰

Fig. 2는 라인 작업 중에 V-Mark가 발생한 인산염처리 제품을 약 45°로 빛을 조사시켜 촬영한 사진이다. V-Mark는 사진상의 화살표로 표시한 선형 또는 V-자 형태의 무늬에 대한 불량명으로써 압연방향과 동일한 방향으로 길이를 가지며 그 크기는 불규칙하게 발생되고 있다. 또한, V-Mark는 빛의 반사각도에 따라서 육안관찰의 가능 여부가

결정되는데 표면층의 미세조직을 확인하기 위하여 Fig. 3과 같이 SEM으로 관찰한 결과, 육안으로 보이는 것처럼 색차에 의한 경계면이 뚜렷하게 나타나지는 않았고, 형태에 있어서도 인산염조직이 정상부에 비해 다소 미세한 형태를 가지고 있으나 전반적으로는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. EDX 정량 분석의 결과에서는, 정상부위에서 인산염성분인 P의 양이 많고 Fe는 적은 것으로 나타났지만 일반적인 제품에 있어서의 범위이므로 큰 차이는 없었다. 그리고 동일 시편을 제막용액(암모니

아 계)으로 인산염조직을 제거한 후에 SEM으로 관찰한 결과도 유사하였는데, V-Mark 발생 시편의 Zn 도금결정이 정상부위에 비해 다소 조밀한 부분이 많기는 하지만 큰 차이를 확인할 수가 없었다.

이에 따라, V-Mark 발생 유무에 따른 결정배향성을 확인하기 위하여 XRD로 측정된 결과를 Fig. 4와 같이 나타내었다. 두 시편 모두 동일성분의 피크를 나타내며 전형적인 저전류밀도 범위에서 전착된 Basal과 Pyramid면의 조직¹³⁾을 나타내고 있지만, 정상시편의 결정배향은 Pyramid 면인 (103), (104)면보다 Zn의 Basal 면인 (002)면의 피크강도가 높게 나타났고, V-Mark가 발생된 부분은 (002)면을 주 피크로 하여 상대비교를 하면 정상적인 부분에 비해서 Zn의 Pyramid 면인 (102), (103), (104)면의 피크강도가 다소 높은 것을 확인할 수가 있었다. 이는 V-Mark가 발생되면 정상부에 비하여

결정배향의 분포경향이 다르다는 것을 예상할 수가 있다.

P는 대부분이 $Zn_3(PO_4)_2$ 인 Hopeite 조직으로써 결정이 크기 때문에 저(Low) 각도에서 많이 나타나고 있었다.

Fig. 5는 정상 및 V-Mark 발생부위의 단면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. V-Mark가 발생된 부위의 표면에서는 정상부에 비하여 마이크로적인 조도기로서도 측정이 되지 않는 미세한 조도가 나타나고 있는 것을 관찰할 수가 있었다. 이런 결과들이 Zn 도금시 성장점으로써 Zn이 적층(Epitaxial)되며 발달하게 되는데, 성장점이 극부적으로 밀집(결함부분)을 하게되면 성장 중에 인접한 또 다른 성장 결정에 간섭을 당하여 정상부와는 다른 결정 형태를 가지는 것으로 추정된다.

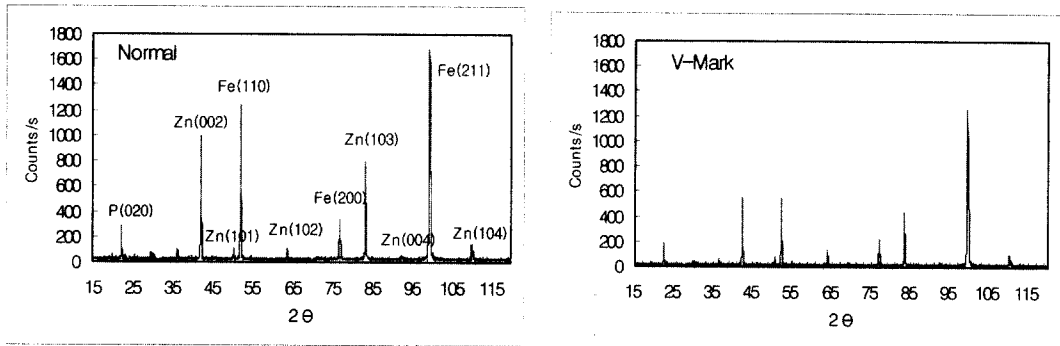


Fig. 4. X-ray diffractometry of normal and V-mark section on EGI surface

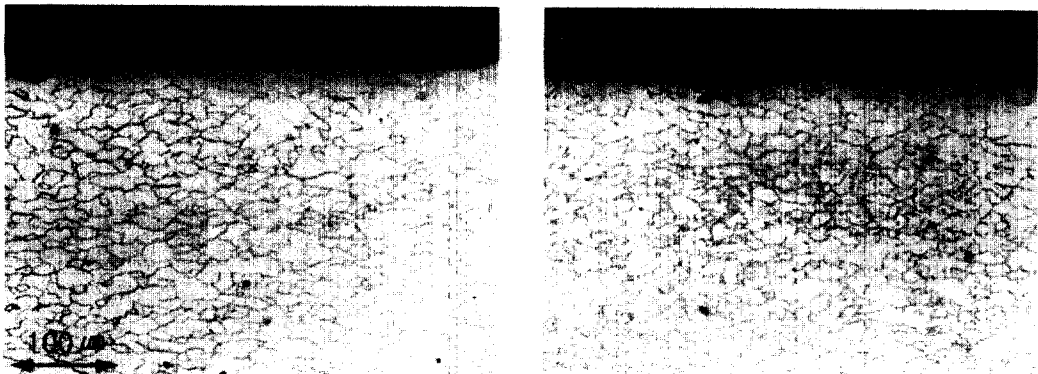


Fig. 5. Optical micrographs of normal and V-mark section on EGI cross-section

3.2 산세액내 미량 유기 아민의 첨가 결과

3.2.1 Zn 도금결정의 형태에 미치는 영향

산세액내에 유기 아민(2g/l)을 첨가한 것과 첨가하지 않은 것으로 산세를 실시하고 전기아연도금을 실시한 결과, 첨가시켰던 시편에서 V-Mark가 현저히 감소하여 육안으로는 관찰할 수가 없었다. 이에 따라 Zn 도금결정을 SEM으로 관찰하고 EDX로 성분을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. SEM으로 표면을 관찰한 결과, 유기 아민을 첨가한 것이 첨가하지 않은 것보다 Zn 도금결정이 훨씬 조대하게 성장한 것을 확인할 수가 있었다. 이는 산세시에 소지철 표면이 극부적으로 용해되어 거칠어지거나 피트의 발생 또는 수소의 발생량을 줄여 주는 억제제의 효과와 양이온으로써 아민이 소지철과 반응하여 표면에 흡착되면 Anode 이온이 Cathode에 전착되어 성장할 활성점을 줄이는 계면활성제의 효과 때문에 오히려 Zn 결정이 성장하는데 간섭을 받지 않고 조대화 된 것으로 추정된다.

여기서 억제제 효과는 흡착설로 나타낼 수가 있는데, 소지 표면에 억제제가 흡착되어 피막을 형성한다는 것으로써 Mann¹⁴⁾의 음극흡착설 또는 물리흡착설과 Hackerman¹⁵⁾의 전면흡착설 또는 화학흡

착설이 대표적이지만 최근에는 전면흡착설도 대두되고 있다. 음극흡착설은 극부전지의 음극부에 흡착해서 억제력을 나타낸다는 것이며, 아민의 경우는 $RNH_2 + H^+ \rightarrow RNH_3^+$ 로 되어 아민이 산(H^+)과 결합해서 Cation의 암모늄이온을 형성하고, 소지철의 음극부로 이동하여 물리적으로 흡착하여 단분자막을 만들어 수소과전압을 높여서 $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2$ 의 반응을 일으키기 어렵게 된다는 것이다.

전면흡착설은 소지철의 전면에 억제제가 흡착한다는 것으로써 억제제 분자가 소지철과의 사이에 전자를 공유하게 되면, $RNH_2 + Fe \rightleftharpoons RNH_2 : Fe$ 로 되어 화학흡착은 비가역적이라는 것이다. 즉, 양극에서 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ 로 생긴 전자가 금속의 음극부로 이동하지 않고 흡착되어 있는 Cation이나 아민으로 이동하기 때문에 그 이상 소지철의 용해가 일어나지 않고, 게다가 음극에서는 전자가 오지 않기 때문에 수소의 방전이 되지 못하여 수소가스가 발생되지 않는다고 설명되고 있다.

Zn 도금결정의 배향성을 확인하기 위하여 XRD로 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 두 시편 모두 동일성분을 가지며, 산세액내에 유기 아민을 첨가한 후에 산세를 하고 도금을 한 시편이 피크강도의 비로 보았을 때 Basal 면인 (002)보다 Pyramid

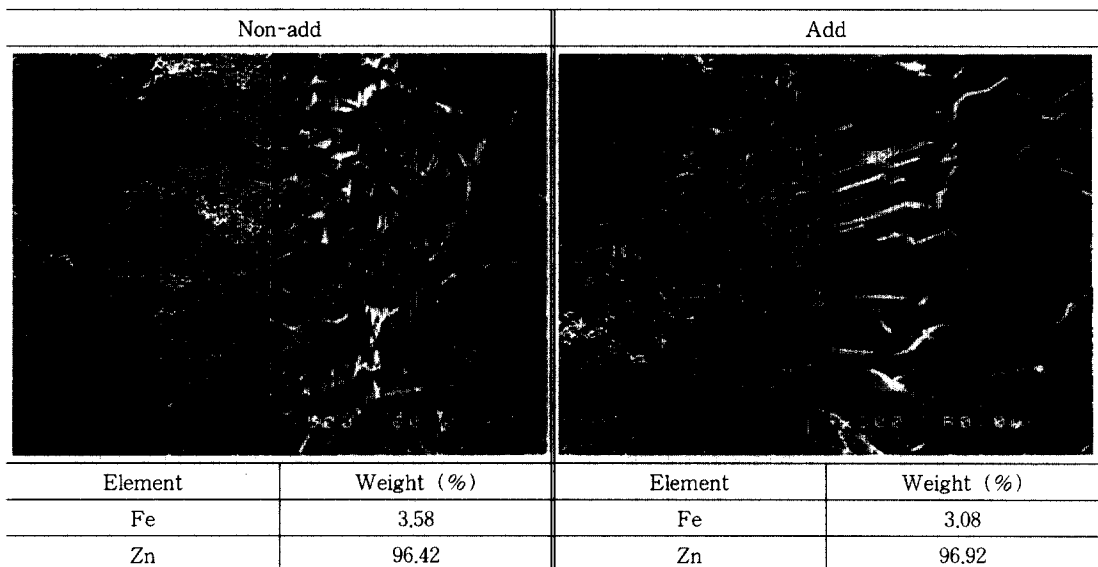


Fig. 6. SEM micrographs and EDX Analysis on add and non-add of organic-amine in pickling solution

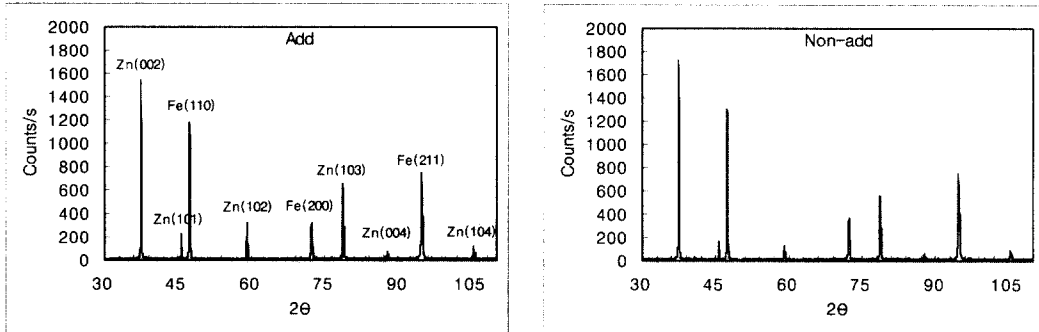


Fig. 7. X-ray diffractometry on add and non-add of organic-amine in pickling solution

면인 (102), (103), (104)면이 다소 발달되어 있는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 V-Mark가 발생된 인산염처리 제품에서의 XRD 피크강도에 따른 분석 결과와 유사하였는데 소지철 표면의 유기 아민 피막의 영향으로 Zn 도금결정의 성장에 따른 간섭이 줄어들어서 Pyramid 면의 성장이 많아진 것으로 추정된다.

3.2.2 도금층의 표면외관 및 물성

도금층의 표면외관을 정량적으로 평가하기 위하여 광택도와 백색도를 측정하여 Table 4에 나타내었다. 유기 아민을 첨가한 시편이 첨가하지 않은 시편에 비하여 광택도와 백색도가 높게 나왔고, 육안으로 관찰시에도 동일한 결과를 나타내고 있었다. 이는 전술한 바와 같이 Zn 도금결정의 조대화과 Pyramid 결정의 발달 때문인 것으로 추정되며, 이에 따른 가공성(도금 밀착성) 변화를 확인하기 위하여 굽힘시험을 실시하였으나 도금박리 현상은 관찰되지 않았다.

3.2.3 전기화학 부식거동

Zn 도금층의 변화에 따른 내식성 평가를 위하여

Table 4. The gloss and lightness on add and non-add of organic-amine in pickling solution

Item	Organic-amine additives	
	Add	Non-add
Gloss (60°)	17.4	15.6
Lightness	89.28	88.90

전기화학적으로 부식거동을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 부식전위는 약 -600 mV로써 거의 유사한 값을 가지고 있지만, 부식전류는 유기 아민을 첨가한 것이 약 10^{-5} A/cm²의 값을 가지고 있으며 첨가하지 않은 것은 8.5×10^{-4} A/cm²의 값으로써 다소 높게 나타나고 있다. 또한 첨가한 시편에서 부동태전위가 빨리 나타나고 범위가 넓은 결과를 나타내므로 첨가한 시편의 내식성이 더 좋을 것으로 추정된다.

3.3 전해액내 미량 유기 아민의 첨가 결과

3.3.1 Zn 도금결정의 형태에 미치는 영향

전해액내에 유기 아민을 0.2, 1.0, 2.0 g/l 으로 첨가한 것과 첨가하지 않고 전기아연도금을 실시하여 시편을 제조한 결과, 산세액내 유기 아민의 첨가

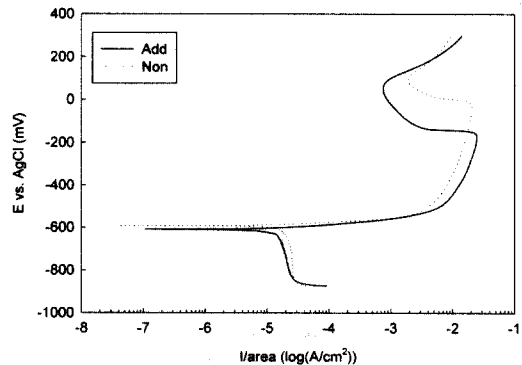


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves on add and non-add of organic-amine in pickling solution

결과와 마찬가지로 V-Mark는 육안으로 관찰할 수가 없었다. Zn 도금결정을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었는데, 산세액내 유기 아민을 첨가한 경우에는 다른 형태를 보이고 있다. 0.2 g/l를 첨가한 도금결정 형태는 전형적인 적층구조

(Epitaxial)에서 과립(Granular) 형태로 변하고 있으며, 첨가량이 많을수록 조직이 미세해 지는 경향을 보이고 있다. 이는 미량의 유기 아민이라도 도금액내에 존재하게 되면 Zn 이온의 전착을 방해하고 이에 따라 전해액내에서 도금 결정의 성장도 적층

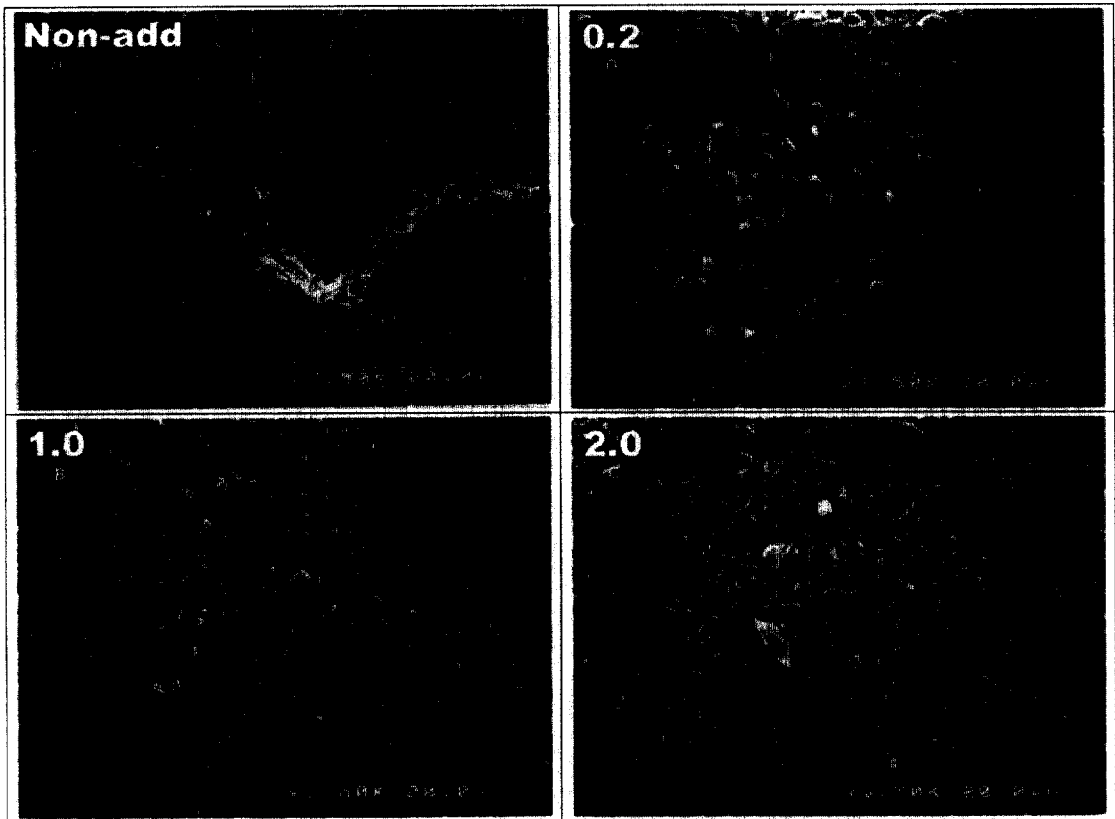


Fig. 9. SEM micrographs on 0.2, 1.0, 2.0 g/l add and non-add of organic-amine in electrolyte bath

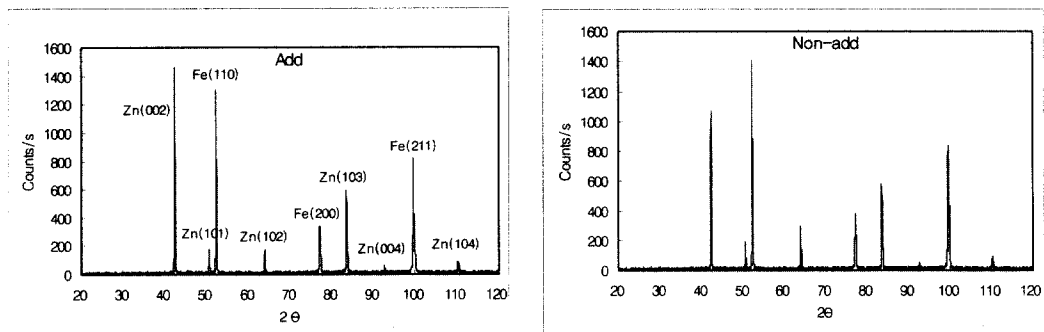


Fig. 10. X-ray diffractometry on add and non-add of organic-amine in electrolyte bath

구조보다 안정화된 과립의 형태로 되는 것이며, 이러한 Zn 도금결정의 변화로 인하여 소지철에 결합이 존재하여도 빛의 반사에 따른 정반사 및 난반사의 분포도가 전체적으로 일정해져서 V-Mark가 보이지 않는 것으로 추정된다.

Zn 도금결정의 배향성을 확인하기 위하여 XRD로 분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 산세액내 유기 아민의 첨가결과와 비교를 하기 위하여 2 g/l를 첨가한 시편만으로 평가를 하였는데, 두 시편 모두 동일성분의 피크를 가지며, 산세액내에 유기 아민을 첨가한 결과와는 상반된 결과를 보이고 있다. 즉, 유기 아민을 추가한 시편에서 Basal 면인 (002)의 피크강도가 Pyramid 면인 (102), (103), (104)면보다 다소 발달되어 있는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 Zn 도금결정의 성장이 억제되어 과립형태로 변화했기 때문인 것으로 추정된다.

3.3.2 도금층의 표면외관 및 물성

도금층의 표면외관을 정량적으로 평가하기 위하여 광택도와 백색도를 측정하여 Table 5에 나타내었다. 전해액내에 유기 아민을 첨가하고 농도를 높일수록 산세액내 유기 아민을 첨가한 시편의 결과와는 반대로 광택도와 백색도가 오히려 낮게 나왔고, 또한 첨가하지 않은 시편을 표준으로 삼고 색차를 측정된 결과, 유기 아민을 첨가할수록 색차가 심하게 나타나고 있다. 이는 Zn 도금결정의 과립화와 미세화 때문인 것으로 추정된다. 이에 따른 가공성(도금 밀착성) 변화를 확인하기 위하여 굽힘시험을 실시하였으나 도금박리 현상은 관찰되지 않았다.

3.3.3 전기화학 부식거동

Zn 도금층의 변화에 따른 내식성 평가를 위하여 전기화학적으로 부식거동을 조사한 결과를 Fig. 11

Table 5. Gloss, lightness and ΔE on add and non-add of organic amine in electrolyte bath

Item	Weight of organic amine additives (g/l)			
	Non	0.2	1.0	2.0
Gloss (60°)	18.7	8.5	4.3	3.4
Lightness	88.42	85.53	81.26	78.43
ΔE	Standard	2.36	6.87	9.72

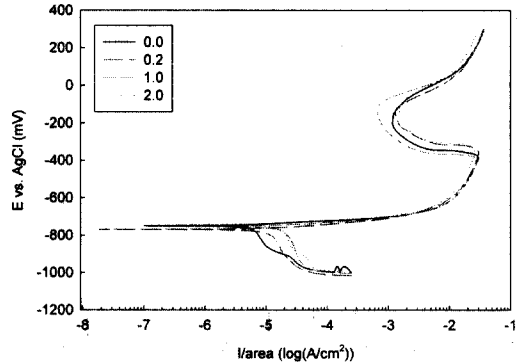


Fig. 11. Potentiodynamic polarization curves on add and non-add of organic-amine in electrolyte bath

에 나타내었다. 그림에서 보듯이 부식전위는 약 -760 mV로써 거의 유사한 값을 가지고 있고, 전체적인 동전위 분극거동은 유사한 경향을 나타내고 있으나, 부식전류가 유기 아민을 첨가하지 않은 것보다 첨가할수록 높아지고 있는 것으로 보아서 첨가하지 않은 시편의 내식성이 더 좋을 것으로 추정된다.

4. 결 론

원자재 결합으로 발생되는 표면 외관불량인 V-Mark를 전기아연도금 제조공정에서 제어하기 위하여 산세액과 전해액내에 유기 아민을 첨가하여 실험실적으로 전기아연도금을 실시한 결과, 두 가지 모두에서 V-Mark 발생억제 효과를 보았으나 산세액내에 첨가하는 것이 표면외관과 물성에 유리한 것으로 판단되며 그 결과는 다음과 같다.

1) 유기 아민을 산세액과 전해액내에 투입하여 처리한 시편을 전기아연 도금한 결과, V-Mark의 억제효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 산세액내에 유기 아민을 첨가하면 소지철 표면의 유기 아민 피막이 도금 초기에 억제제 및 계면활성제의 역할을 하여 Zn 도금결정의 조대화를 유발하고, 전해액내에 유기 아민을 첨가하면 도금 중에 지속적인 억제 효과를 주어서 과립화되고 농도를 높일수록 미세화되면서 소지철 결합부와 정상부의 결정형태를 유사한 수준으로 제어하기 때문인 것으로 추정된다.

2) 유기 아민을 산세액내에 넣은 후, 도금한 Zn의 결정형태는 조대화되고 Pyramid 면인 (102),

(103), (104)면이 Basal 면인 (002)보다 상대적으로 발달되었기 때문에 광택도와 백색도가 다소 높아지는 경향을 나타내고 있으나, 전해액내에 첨가시키면 과립화, 미세화되고 Basal 면인 (002) 면이 발달되어 상반된 결과를 나타내고 있다.

3) 첨가제의 첨가 유·무에 관계없이 도금밀착력은 모든 시편에서 동일한 결과가 나왔고, 전기화학적 부식거동은 유기 아민을 산세액내 첨가시에 Zn 도금결정이 조대화되고 수소과전압이 높아져서 부식전류가 다소 낮아진 것으로 추정되고, 전해액내에 첨가시에는 상반된 결과가 나왔다.

References

1. H.Sakai, K.Miki, T.Nakamoto, M.Nakamura, and K.Miyamoto, *Kobe Steel Eng. Rep.*, **40**, 93 (1990).
2. T.Nakamoto, K.Miki, and H.Sakai, *CAMP-ISIJ*, **3**, 685 (1990).
3. M.Takasugi, A.Watanabe, and J.Oka, *Tetsu-to-Hagane*, **71**, S462 (1985).
4. M.Kawabe, M.Sagiyama, M.Noro, K.Sato, *CAMP-ISIJ*, **3**, 1533 (1990).
5. S.Kurusu, T.Urakawa, M.Sagiyama, M.Noro, and K.Sato, *CAMP-ISIJ*, **5**, 679 (1992).
6. S.IKeda, Y.Kawanishi, and N.Suzuki, *CAMP-ISIJ*, **4**, 602 (1991).
7. K.Ishii, M.Kimoto, and A.Yakawa, GALVATECH '98, Chiba, ISIJ, 547 (1998).
8. H.Nakano, S.Oue, M.Iwai, T.Akiyama, and H.Fukushima, *Tetsu-to-Hagane*, **86**, 584 (2000).
9. K.Nakai, H.Ohtsubo, and Y.Ohmori : *Materia Jpn.*, **33**, 1467 (1994).
10. H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku, *Tetsu-to-Hagane*, **83**, 635 (1997).
11. H.Nakano, K.Araga, M.Iwai, and J.Kawafuku, *Tetsu-to-Hagane*, **83**, 785 (1997).
12. H.Nakano, K.Araga, M.Iwai, and J.Kawafuku, *Tetsu-to-Hagane*, **84**, 339 (1998).
13. H.Park, and J.A.Szpunar, *Corrosion Science*, **40**, 527 (1998).
14. C.A.Mann, *Trans. Electrochem. Soc.*, **69**, 115 (1936).
15. N.Kackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **93**, 191 (1948).