

아연전기도금의 전착성에 미치는 폴리에틸렌글리콜의 영향

김현태, 정원섭, 조남웅*

부산대학교 공과대학 금속공학과, 포항산업과학연구원 소재연구팀*

The Effect of the Polyethylenglycol on Electrocrystallization of Zinc Coat

H. T. Kim, W. S. Chung, and N. W. Cho*

*Dept. of Metallurgical Engineering Pusan National University

*RIST, Materials Research Team, P. O. Box 135, Pohang Korea

Abstract

The effect of the polyethylenglycol(PEG) on the surface morphology and crystal orientation of electrodeposited zinc from a chloride bath (1.5M Zinc+7.0M Chloride) have been studied by means of electrochemical methodes, scanning electron microscopy, surface appearance measurement and X-ray diffraction patterns.

The resistance of electrodeposit increased, whereas the evolution of hydrogen decreased with increasing of molecular weight of the PEG. Large grains of electrodeposit were obtained from bath in the absence of organic additive. When the PEG was added, fine grained crystals were observed and the surface roughness was relatively small, but surface appearance deteriorated. The preferred orientation with a (101) plane parallel to the surface was obtained from the PEG added bath.

1. 서 론

전기도금에서 첨가제는 주로 유기화합물에 속하며 계면활성제로 기능상으로는 wetting agent, leveller, structure modifier 및 광택제로 분류된다. wetting agent는 전극표면에 수소기체를 쉽게 방출함으로서 전착층 핀홀(pin hole)을 방지하고 전류 밀도를 높일 수 있다. leveller는 전착될 소재의 전위(dislocation)나 모서리(sharp corner)에 흡착

되어 과도금을 방지함으로써 전착 균일성을 향상시키며, structure modifier 및 광택제는 결정형태를 바꾸거나 미세화시켜 도금층의 성질이나 표면외관을 개선시키는 효과가 있다.¹⁾

첨가제 1개 분자는 수천개의 금속이온에 영향을 주어 소량으로 큰효과를 나타내며, 금속 표면에 흡착되거나 도금층에 포함됨으로서 기능을 발휘한다. 그러나 아직 첨가제의 작용 및 기능에 대한 기구(mechanism)는 명확히 밝혀지지 않았으며, 많은

기초 연구에도 불구하고 특정 공정에 대한 효과적인 첨가제 개발은 경험에 의존하고 있다.²⁾ 대부분 첨가제는 음극에서 반응 과전압을 상승시키지만 그렇지 않는 경우도 있으며, 금속표면에서 핵생성을 촉진하고, 기 생성된 결정의 성장을 억제함으로써 미세한 결정 구조의 도금층을 생성하는 것으로 알려져 있다.³⁾

아연 전기도금용 염화물계 산성욕에 사용되는 첨가제들은 대부분 도금층에 영향을 미치는 첨가제로서, 사용되는 첨가제는 효과와 기능상 선택된 것으로 benzaldehyde, hydroxybenzaldehyde, ortho-chlorobenzaldehyde, benzyline acetone 등 aromatic carbonyl 화합물을 단독으로 혹은 wetting agent나 유화제와 혼입하여 사용하는 것과, ethoxylated octylphenols, ethoxylated nonyl phenols 등은 계면을 활성화시키는 용도로 사용된다.

본 연구에서는 염화물계 전기아연도금용 첨가제로 알려진 폴리에틸렌글리콜(이하 PEG)의 분자량에 따른 전기화학작용 및 아연도금층의 형상, 표면외관, 조도와 우선방위에 미치는 영향을 조사하여 첨가제 역할을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

도금액은 시약급인 염화아연과 염화칼륨으로 아연이온 1.5몰, 염화이온 7.0몰이 되도록 첨가후 일정량의 증류수에 녹였다. 이 용해반응은 흡열반응으로 열을 가하고, 휘저으면서 염화칼륨이 완전히 녹고 일정 온도에 도달되면, 염산으로 pH를 조정하였다. 폴리에틸렌글리콜(PEG) 분자량에 따른 분극실험 및 임피던스 실험은 저전류밀도에서, 정전류법에 의한 도금성 영향은 고전류밀도에서 평가하였다. (이하 모든 실험에서 PEG의 농도는 0.5ml/l)

2.1 동전위 분극 측정

강판의 시편을 도금용액에 30초 침적시켜 안정화한 후 자연전위를 측정하고, 측정된 전위로 부터 -2.0V까지 전위주사속도 1mV/sec로 음극 동전

위 분극시험을 행하여 전착전류 및 전위변화를 측정하였다.

실험장치는 Fig. 1과 같이 3전극기법을 사용했으며, 양극으로는 아연(99.99%)을, 기준전극은 포화감홍전극(SCE: saturated calomel electrode)을 사용하였다. 포화감홍전극은 상온의 도금액 별도조에 액간 접촉을 이루며, 이 액은 다시 60°C 도금액과 루긴프루브(luggin probe)로 연결하여 프루브 끝이 작용전극(working electrode: 저탄소강) 중앙에 일정 기하학적 위치로 고정하였다. 그러나 미소한 차이로 인한 IR drop은 무시되었다. 전해조는 매회 800ml 용액에서, 물 이중탕을 이용하여 온도를 60±1°C 유지하고 질소 버블링(bubbling) 상태에서 실험을 수행하였다. 분극곡선은 정전위/정전류계(EG&G 273)를 사용하여 얻었다.

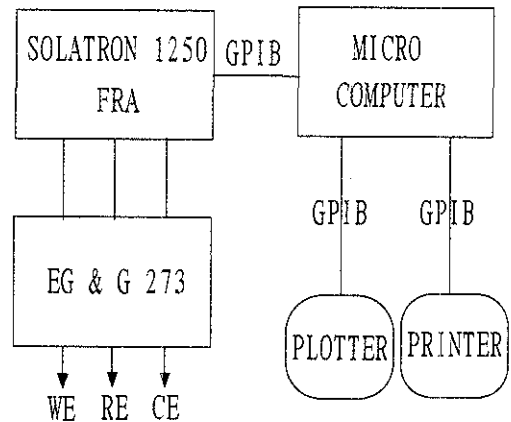


Fig. 1 The Schematic of Electrochemical & A. C. Impedance Measuring Apparatus for the Electroplating Cell

2.2 음극 정전류 분극하에서 임피던스 측정

폴리에틸렌글리콜(PEG) 분자량 변화에 따른 아연 전기도금의 영향을 측정하기 위해 정전위/정전류계(EG&G 273)와, 주파수응답장치(frequency response analyzer solatron 1250)로 구성된

임피던스 측정장치를 통하여 임피던스를 측정하였다. 실험전 시편을 약 30초간 도금액에 침전시켜 안정화 후 직류로 0.05A/cm²로 도금시키면서 교류 신호(\pm 직류전류의 1/10, rms)를 중첩하여 신호의 주파수를 63000Hz로 부터 0.01Hz까지 1decade당 5번 내림차순으로 임피던스를 측정 하였다. 측정시 매 주파수당 최소 소요 측정 시간을 주었으며(3개의 주기 또는 1초 중 장시간) 총 소요시간은 16분정도였다. 첨가제의 분자량에 따라 얻어진 시편은 SEM으로 미세조직을 조사하였다.

2.3 고전류 밀도에서 아연 도금강판 제조 및 평가

고 전류밀도 및 높은 유속에서 자동차용 강판위에 아연도금을 행할 때 첨가제 효과를 조사하기 위하여, 40리터의 도금액에 크기가 100×200mm인 양극(Zn: 99.99%)과 음극(저 탄소강)의 열려진 틈 사이로 유속 1.5m/sec로 도금액이 회전하는 장치에서 도금을 행하였다. 시편은 저탄소강(C: 0.015% 및 Si, Mn, P, S등)으로 알카리탈지 및 산세를 거쳐 pH4.5에서 전류밀도 100A/dm²에서 분자량 200, 600, 1000의 폴리에틸렌글리콜을 농도 0.5ml/l로 첨가하여 도금된 시편의 표

면 미세형상, 표면외관, 조도, 우선방위등을 SEM, color difference meter, glossy meter, 3차원 조도계와 XRD 등으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEG의 전기화학적 거동

아연 전기도금에서 PEG의 분자량에 따른 전기화학적 거동은 장치 및 기법의 제약에 의하여 저전류밀도에서 실험을 행하였다. Fig. 2는 첨가제 종류에 따른 동전위 음분극 곡선을 나타낸 것이다. 강판의 자연전위가 -0.65V(SCE)로서 음 분극시 산소환원 반응이 시작하고 -1.05V이하에서는 아연전착이 수반되어 급격히 전류가 증가되는 Tafel 영역이 나타나다가 곧 이탈된 형상으로 한계전류밀도 영역이 나타난다. 동일 전위에서 무첨가 대비 PEG분자량이 증가 될수록 전류 밀도 값은 감소되었으며, 무첨가에서는 -1.5V이하에서 한계 전류밀도(약 200mA/cm²)에 이르며, 그 이하에서는 수소 발생 증가에 의하여 전류 증가 현상이 나타난다(화살표 표시부분). PEG가 포함된 욕에서는 무첨가 욕에서보다 본격적인 수소 발생에 의한 전류 증

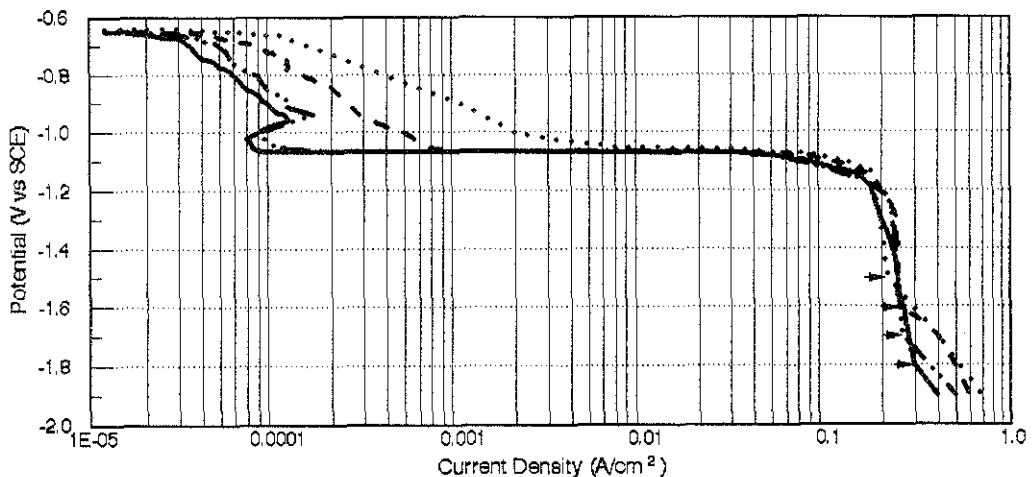


Fig. 2 Cathodic Potentiodynamic Polarization Curves of Zn Electrodeposit with Molecular Weight of Polyethyleneglycol(No Add:....., PEG200: —, PEG600: ----, PEG1000: - · - ·)

가가 낮은 전위에서 일어나며, 또한 PEG의 분자량이 증가 될수록 보다 더 낮은 전위에서 수소 발생이 일어난다. 이 결과로 PEG분자량이 클수록 수소 발생이 억제되는 것으로 생각된다. 그러나 IR보정의 미비로 정량화하기는 곤란하였다.

따라서 전극표면이 용액속에서 화학적 결합들이나, 정전기에 의하여 용매분자들이 점유되거나, 용매화(solvate) 되어 있을 때, 첨가제를 첨가하면 전극 표면에 첨가제 분자가 흡착되어 용매분자를 밀어내고 새로운 자리를 차지하는 전기흡착(Electrosorption)이 일어난다고 가정하면, PEG는 분자량이 증가 될수록 전해반응에서 전극표면흡착이 쉽게 일어나고, 물분해반응을 억제시켜 수소 발생을 감소시키는 효과가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 PEG에 따른 아연 전착 반응시 측정된 교류임피던스 궤적의 측정결과를 나타낸 것이며, photo 1은 실험후의 도금층의 조직을 나타낸 것이다. 첨가제가 없는 도금욕의 임피던스는 고 주파수영역과 저주파수영역에서 각각 반원의 궤적이 관찰되며, PEG가 투입되면 중주파수 영역에서 리액턴스 성분에 의한 임피던스 허수부가 양의 값(positive)을 나타내는 궤적이 관찰된다. 고주파수영역의 반원 궤적은 전극과 도금용액계면에 존재하는 전기이중층용량(Cdl : double layer capacitance) 성분과 도금용액내 아연이온의 전착을 위한 분극저항(Rct : charge transfer resistance) 성분이 병렬로 존재하는 등가회로 모형으로 설명될 수 있다.⁴⁾ 저주파수 영역의 반원 궤적은 침지시간 경과에 따른 결정립이 성장한 도금층 계면과 용액계면에서 생성되는 전기이중층 용량 (C'ca) 과 분극저항 성분 (R'ca)에 기인한 것으로 판단된다. 무첨가 욕에서 도금층 조직은 조대하고 일거리진 형태가 관찰되며, PEG의 분자량이 증가될수록 미세하고, 해면형태 조직으로 변경된다. 따라서 PEG가 사용된 도금액에 나타나는 중주파수 리액턴스 거

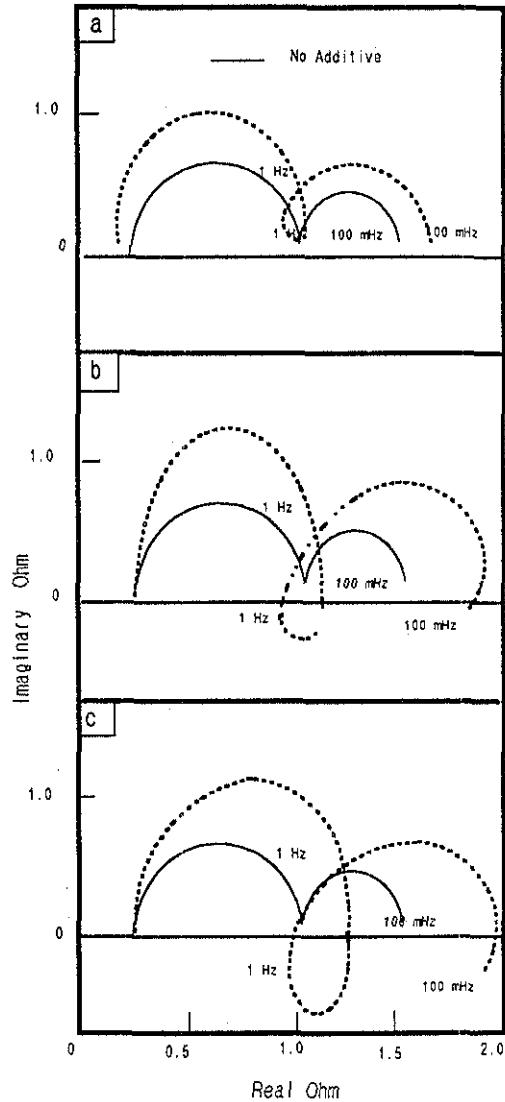


Fig. 3 Nyquist Plots with Variation of Additives (a : PEG200, b : PEG600, c : PEG1000)

동은 전착 반응중 금속 계면에 흡착된 PEG가 전기도금용액 내에서 아연이온이 전착 핵 생성을 균일하게하며, 결정립 성장을 억제하는 역할에 기인된 것으로 판단된다. PEG분자량이 증가 될수록 리액턴스 성분 값은 임피던스 궤적에서 뚜렷하게 관찰된다. 또한 PEG의 분자량이 클수록 투입된

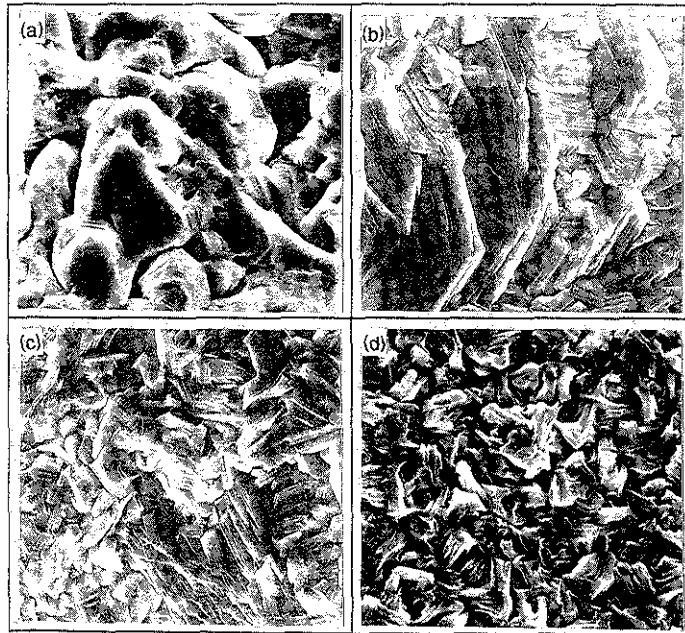


Photo 1. Morphology of Zn electrodeposits at the 0.05A/m² Current Density with Additives(a : No Additive, B : PEG200, c : PEG600, d : PEG1000). Magnification : 2000X

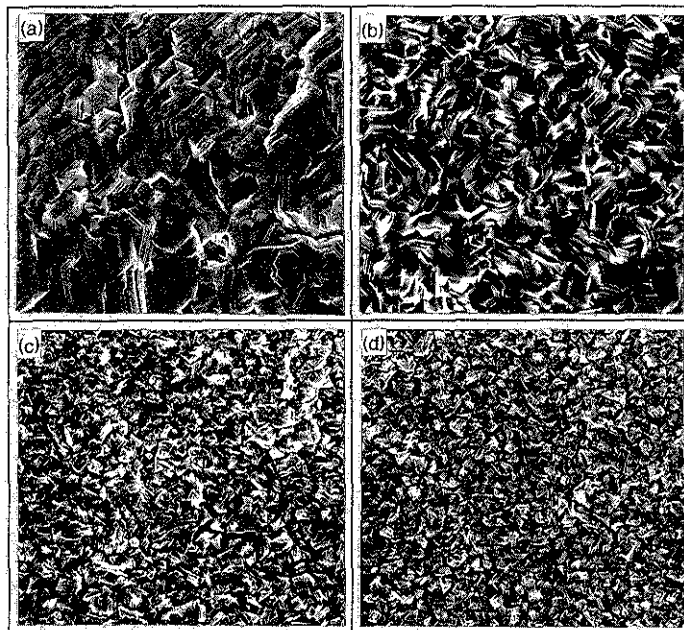


Photo 2. Morphology of Zn Electrodeposits at the 1.0A/m² Current Density with Additives(a : No Additive, B : PEG200, c : PEG600, d : PEG1000). Magnification : 2000X

용액의 저주파수 영역에서 하나의 반원궤적과 리액턴스 성분값이 나타나는데, 이것은 결정립 성장과 연관된 PEG 거동에 기인된 것으로 판단된다. 그러나 본 연구에 나타난 교루임피던스 결과는 PEG에 따라 도금시 관찰되는 반응에 대한 몇몇 특징을 관찰한 것으로 평형 전착회로에 사용되는 모델이나(model system) 전착의 특수 상황에 사용될 수 있는 모델 확립을 위해서는 보다 많은 연구가 필요하다.

3. 2 고전류 도금성에 미치는 PEG 영향

photo 2.는 전류밀도 100A/dm²에서 도금량이 20 g/m²이 되게 도금하였을때 PEG에 따른 도금조직을 나타낸 것이다. 첨가제가 사용되지 않은 경우 거칠고 입자가 각진 형태를 나타내며, PEG의 분자량이 200인 경우 입자의 형태는 유사하나 크기가 약간 작아짐을 나타내고 있다. 그러나 분자량이 600인 경우 입자 크기가 매우 작아지며 형태도 해면 형태로 변경되고, 분자량이 1000에서는 입자가 균일화, 미세화, 치밀해진 형태를 나타낸다. 따라서 고전류밀도에서 PEG는 아연도금 조직을 미세화시키며, 분자량이 증가함에 따라 정도가 심화되는 것으로 저전류밀도에서보다 명확한 효과를 나타내고 있다.

Fig. 4는 표면조도를 평형(Ra) 및 최대(Rmax) 표면조도의 도금재 조도와 도금원판의 조도와의 차를 나타낸 것이다. 강판에 도금이 행해질 경우 무첨가 도금액에서 도금층 조도가 도금원판의 조도에 비해 약간 증가된다. PEG 분자량이 200인 경우 무첨가와 거의 동일한 현상을 나타내지만 분자량이 600에서는 도금원판과 유사한 조도를 나타내고, 1000의 경우는 약간 개선된 조도를 나타내고 있어 PEG는 분자량이 클 경우 도금층을 매끈하게(smoothing)하고 표면을 평탄(levelling)하게 하는 효과를 나타낸다. 이러한 현상은 도금조직이 미세하고, 치밀할수록 조도가 개선되는 것으로 조도와 도금층 조직은 연관성이 있는 것으로 판단된다.

그림 5는 도금층의 표면외관을 백색도와 광택도

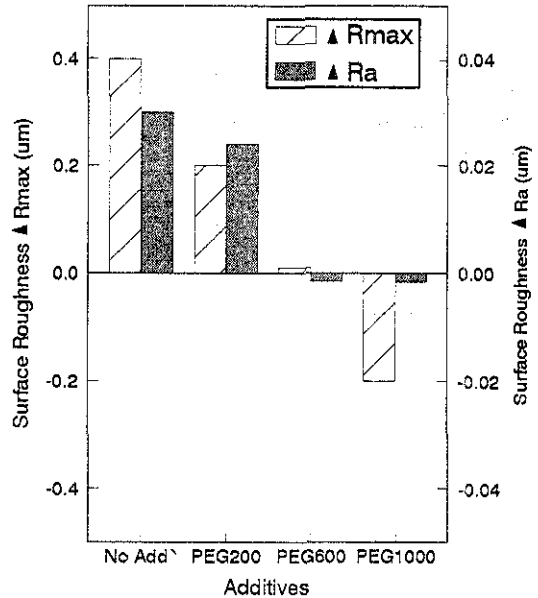


Fig. 4 Influence of Additives on Surface Roughness of Deposits

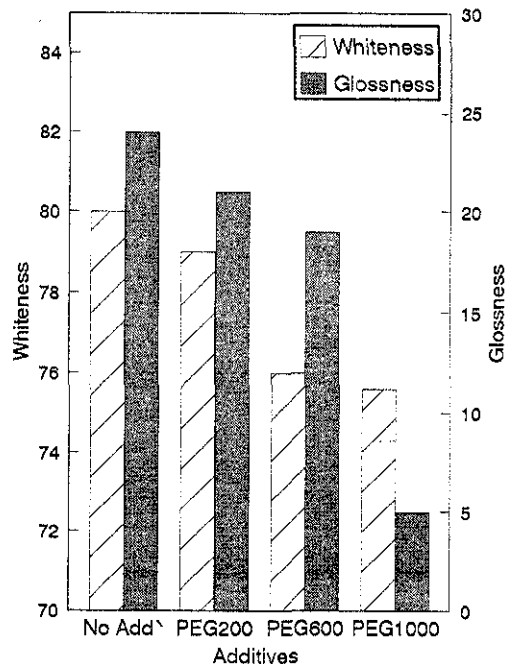


Fig. 5 Influence of Additives on Surface Appearance of Deposits

로 나타낸 것이다. 백색도는 물체의 색 감각에 관련된 지표로서 표면색상의 명암을 측정한 값이며⁹⁾, 광택도는 표면의 반짝이는 정도를 나타낸 것으로 JIS K-5400에 따른 입사각 60°로 표준광원을 조사하여 반사각 $60 \pm 2.2^\circ$ 로 수광된 빛의 강도로부터 구하였다.⁹⁾ 도금층의 백색도는 무첨가에서 가장 양호하며, PEG의 첨가에 의하여 감소된다. PEG분자량 200의 경우 약간 감소되지만 600, 1000으로 증가 될수록 감소폭이 커진다. 또한 광택도도 백색도와 거의 유사한 경향을 보이나, 백색도에 비하여 감소폭이 크며, PEG 600, 1000이 사용될 때 광택이 10이하로서 거의 무광택에 가까운 도금층이 얻어진다. 따라서 도금층의 표면외관은 도금조직이 미세화 될수록 백색도와 광택도가 증가된다고는 판단하기 어려우며, PEG는 염화물계 아연도금에서 도금층 조직을 미세화시켜 표면을 평탄하게하나, 백색도나 광택도를 감소시키며 분자

량이 증가 될수록 그 효과는 커지는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 첨가제에 따른 도금층으로 부터 얻어진 엑스선회절(X-ray diffraction)을 나타낸 것이다. 유기첨가제가 없는 도금액에서 얻어진 도금층은 가장 강력한 회절 피크로 (002)를 나타내고, (100)과 (101)상대적으로 약한 피크를 나타내고 있다 (Fig. 5(a)). 이것은 표면 조직이 (002)면에 평행한 면이 우선적으로 형성 되었음을 나타낸다. 그러나 PEG200이 첨가되면 (002) 피크가 약해지고 (101)피크가 약간 강해진다(Fig. 5(b)). PEG 분자량이 600, 1000으로 증가되면 (101)피크가 더욱 강해지고 (002)피크는 아주 약해지며 무첨가층에 나타나지않던 (100)피크도 강하게 나타난다. 따라서 첨가제의 사용에 의하여 (002), (110) 피크는 감소되고 (101), (100) 피크는 강해져 우선 방향의 면지수를 나타낸다(Fig. 5(c,d)).

일반적으로 도금층 표면외관은 조직의 미세화 및

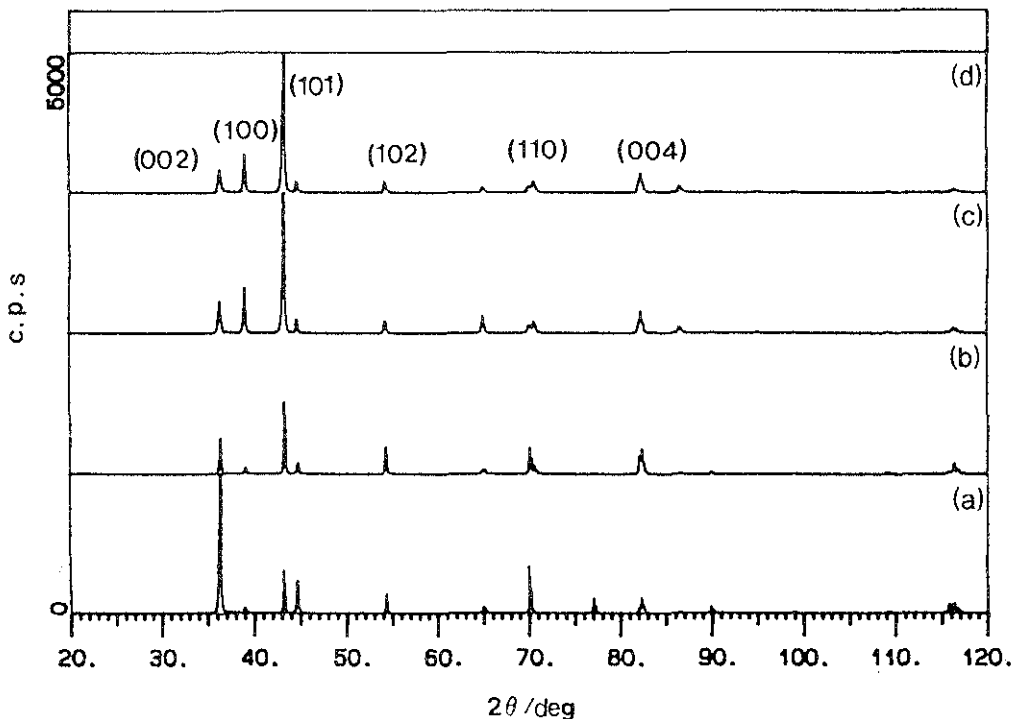


Fig. 6 X-ray Diffraction Pattern of Zinc Electrodeposits with Additives
(a : No Add, b : PEG200, c : PEG600, d : PEG100)

래벨링(levelling)등과 연관지우거나 생성면의 우선 배향과 연관지우는 경우가 있다. 이러한 것은 도금종류 및 속도에 따라 각각 다르게 나타나는데, 상기에 나타난 결과로 염화욕에서 제조된 아연도금층 표면외관은 조직 미세화에 의한 것보다, 도금층의 우선배향에 영향을 지배적으로 받는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 염화물계 아연도금에서 첨가제로 사용되는 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 분자량에 따른 전기화학적 거동과, 도금품질에 미치는 영향을 조사한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 염화욕 아연전기도금시 PEG는 전착반응 저항을 증가시키며, 수소발생을 억제시키는 효과를 나타냈다.

2) 교류임피던스 측정시 PEG 투입에 의하여 중주파수 영역에서 리액턴스 성분에 의한 임피던스 허수부가 양의 값을 가진 궤적 및 저주파수영역에서 하나의 반원 궤적과 리액턴스 궤적이 나타나며, 첨가제의 분자량이 증가 될수록 현상이 뚜렷하여진다. 이러한 것은 첨가제의 음극 흡착으로 전착 핵생성을 균일하게하며(중주파수 궤적) 생성된 결정핵의 성장을 억제(저주파수 궤적)하는 것으로 생각되며 PEG 분자량이 증가 될수록 효과가 뚜렷하다.

3) 고전류밀도에서 PEG는 분자량이 증가 될수록 조직을 미세화, 치밀화시키며 입자형상을 해면형태로 변화시키고 조도를 감소시켜 표면을 평탄하게 만든다. 이러한 것은 저전류밀도에서와 유사한 효과로서 고전류밀도에서 PEG의 전기화학적 거동도 저 전류밀도와 동일한 것으로 판단된다.

4) PEG의 분자량이 증가 될수록 아연전착층은 표면외관이 어둡고, 무광택으로 변화되며, 도금층 표면의 우선배향은 (002)에서 (101), (100)으로 변화된다. 따라서 PEG는 아연도금층 입자의 형상 및 크기를 미세화시켜 표면을 평탄하게 개선시키지만, 도금층의 우선배향을 변경시키며 표면색상을 저하시키는 특징을 가지고 있다.

참 고 문 헌

1. J. Kruger and R. P. Frankenthal : Editors, "Passivity in Metals" The Electrochemical Society Monograph Series, Princeton, NJ (1978)
2. K. J. Vetter and F. Gron : Electrochem. Acta, 18(1973) 321
3. F. J. Deward : J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 1
4. F. Mansfeld : Corrosion Science, Dec. (1988) 856
5. ASTM E430-78
6. H. Tabata and S. Tanaka : 塗裝工學, 26 (1991) 10, 473