Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 9, No. 6 (1999) 590-596

아연 전기도금의 전착성에 미치는 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol)의 영향

김현태, 김태엽, 이재룡, 장삼규
포항제철(주) 기술연구소 표면처리연구팀, 포항, 790-785
(1999년 6월 9일 접수)

The effect of polyethyleneglycol on the electrocrystallization of Zn electrodeposition

H.T Kim, T.Y Kim, J.R Lee and S.K Chang
Technical Research Labs., POSCO, Pohang 790-785, Korea
(Received June 9, 1999)

Abstract The effects of additives on the Zn electrodeposition in chloride-based electrolyte were investigated using circulation cell with three electrodes system. The cathodic polarization increased with the addition of polyethyleneglycol (hereafter PEG) in Zn electrolyte. This was attributed to the adsorption of the additives on the electrode and the inhibition of migration of metal ion. The PEG, however, did not have any noticeable effect on the properties of plating solutions at the concentration used. The effect of PEG on the electrocrystallization was related to its molecular weight. With the increase of molecular weight, the cathodic polarization increased, while the surface roughness was improved with the decrease of brightness. Especially, the PEG mixed with different molecular weights was the most effective. The orientation and the type of the deposited grains were changed and refined by PEG, which resulted in the modification of deposited surface roughness and brightness.

요 약 염화물욕 아연도금에서 순환셀 도금장치에 3전극계를 부착하여 첨가제 효과를 조사하였다. 도금액에 폴리에틸렌글리콜(이하 PEG)의 첨가는 도금 과전압을 증가시키고 수소발생을 억제하는데 이것은 첨가제에 의하여 아연 이온의 이동을 억제하거나 음극에 첨가제 흡착에 의한 것으로 생각된다. 그러나 PEG는 사용되는 도금액의 물성(전도도, 점도, 비중)에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 도금층에 미치는 영향은 표면 조도가 개선되고, 광택도가 감소된다. 이러한 영향은 PEG 분자수가 클수록 증가되나 분자수가 다른 PEG의 혼합첨가제에서는 광택도 감소가 줄어든다. 이러한 것은 도금층 결정면의 방향성, 입자의 크기 및 형태가 PEG 분자 수에 따라 다르게 나타나는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

1 서 론

아연도금은 값싸게 내식성을 확보할 수 있다는 이유로 널리 사용되는 도금재로서 그들의 품질 특성이 중요시되고 있으며, 아연 도금된 강판에 대해서는 보다 양호한 품질을 위해 적정 첨가제 개발에 관심이 집중되고 있다.

아연도금 품질 향상을 위한 첨가제로는 산성욕에서 epihalohydrin과 glycerol hydrin 혹은 그 화합물을 첨가함으로서 도금층의 광택도와 도금 전류범위를 확대한 것[1], 염화물욕에서 polyoxyalklated naphtol, aromatic carbonylic acid, anionic aromatic sulfonic acid 등을 첨가하여 도금층의 광택성, 연성 및 전류범위 등을 향상시킨 것 등이 있다[2]. 또한 도금 밀착성 및 연성을 향상시키기 위하여 polyhydroxy[3]를 첨가하는 도금욕, aromatic aldehydes, keton등의 첨가에 의하여 광택을 향상시킨 도금욕 등이 개발되었다[4]. 그러나 이들은 대부분 도금품질에 미치는 효과에 관한 것으로 특허로 등록되어 있으며, 도금시 첨가제 거동에 대한 연구는 거의 알려지지 않고 있다.

산업사회가 발달함으로 인하여 도금제품의 품질향상과 더불어 저 비용, 고 생산성으로 경제적인 제품생산이 강조되어 아연 도금공정도 고 전류밀도, 고속 생산이 일반화되고 있다. 그러나 고 전류밀도에서 염화물욕 아연도금 표면외관과 거칠기를 동시에 개선시키는 첨가제로 알려진 것은 거의 없으며 특히 첨가제 거동에 대한 연구는 찾아 보기 어렵다. 이러한 것은 고 전류밀도에서 도금첨가제와 전착 거동에 의한 품질영향을 조사할 적절한 장치의 부족과 순간

적으로 도금반응이 일어남에 의해 첨가제 거동을 관찰할 시간적 여유가 없기 때문인 것으로 추정된다.

본 연구는 아연도금의 표면외관과 거칠기(levelling)를 향상시키는 첨가제 개발에 관한 것으로 이를 위하여 고 전류밀도에서도 첨가제 효과를 조사할 수 있는 순환셀(circulation cell)장치에 전기 화학적 거동을 측정할 수 있게 3전극 시스템을 설치하였다. 이 장치를 이용하여 PEG가 도금품질에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

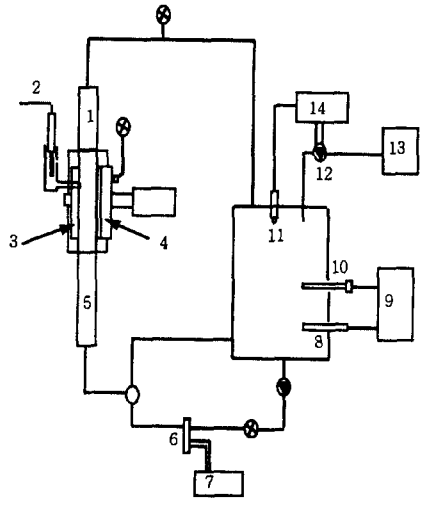
2.1. 도금액 제조 및 도금장치

도금액은 시약급인 염화아연과 염화칼륨으로 아연이온 1.5몰, 염화이온 7.0몰이 되도록 첨가 후 일정량을 증류수에 녹였다. 이 용해반응은 흡열반응으로 열을 가하고 휘저으면서 염화칼륨이 완전히 녹고 일정 온도에 도달되면 염산으로 pH를 조정하였다. 제조된 도금액은 각 조건(Table 1)에서 전도도 및 점도를 측정하였다. PEG 분자 수에 따른 각각의 첨가제 농도는 물에 녹여 20 wt%가 되도록 하고 이 첨가제를 실험 시 1.5 ml/L 첨가하였다.

첨가제의 전착 거동을 조사하기 위하여 저탄소 강판(C : 0.015 % 및 Si, Mn, P, S 등)의 시편을 일정 크기로 자르고 탈지, 수세, 산세, 수세를 행한 후 실험장치에 장착하였다. 실험장치는 Fig. 1에 나타낸 순환셀 (circulation cell) 도금장치로서 10 mm의 내부간격을 통하여 순환하며 온도, pH, 전류밀도, 유속 등은 자동으로 제어된다. 3전극 [counter electrode : 아연(99.99 %), working electrode: 저탄소 강판, reference electrode : 포화감홍전극(SCE : saturated calomel electrode)] 계로 구성된 셀을 이용하여 전기 화학적 거동을 평가하였다.

2.2. 전기화학 실험

자연전위는 도금용액에 30초 침적하여 안정화 후 측정하고, 측정된 전위로부터 -1.8 V까지 음극 동 전위 분극 및 싸이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 시험을 행하여 전착 전류와 전위변화를 측정하였다. 전위 주사속도는 5 mV/sec를 기본으로 사용하였으며 전해조 도금액 량은 10 L로서 조건에 따라 일정 온도 및 pH를 유지하였다. 시험은 유동 및 정지욕에서 첨가제 첨가에 따른 전착 거동을 조사하였다.



1)Upper transition tube. 2)S.C.E 3)Anode. 4)Cathode. 5)Lower transition tube. 6)Flow sensor. 7)Flow indicator. 8-10)Temperature control system. 11-14)pH control syster

Fig. 1. Schematic layout of electrocoating apparatus equipped with 3-electrode sys.

2.3. 도금시편 제작 및 분석

고 전류밀도 및 고 유속에서 강판 위에 아연도금을 행할 때 첨가제 효과를 조사하기 위하여 정 전류법으로 도금액 조성은 아연 : 1.5몰/리터, 염소 : 7.0몰로 한정하였다. 여기에 첨가제로서 PEG200, PEG600, PEG1000 및 이들의 혼합을 각각 1.5 ml/L씩 첨가하여 온도 60°C, pH 4.5, 및 유속을 정지욕에서 0.5, 1.5, 2.5 m/sec로 변경하면서 도금량 20 g/m^{2}이되게 도금을 행하였다. 도금된 시편 표면 미세 형상은 SEM(Japan Jeol사, Model JSM-840A)으로, 도금 부착량은 Φ30 mm로 펀치하여 용해한 후 무게 차이로 정량화 하였다. 도금층의 표면외관은 물체의 색 감각에 관련된 지표로 표면 반짝임의 정도를 나타낸 광택도(JIS

Table 1
Variation of physical properties of Zn electrolyte with molecular weight of PEG

Item	No add.	PEG200	PEG600	PEG1000	Mixed add.
Conductivity (ms/cm)	284	284	283	285	284
Viscosity (CPS)	4.08	4.09	4.08	4.08	4.09
Specific gravity	1.286	1.287	1.286	1.288	1.287

K-5400에 따른 입사각 60° 표준광원 조사에 의한 60±2° 수광된 강도)[5] 로서 광택도기(glossmeter)로 측정하였다. 조도는 3차원 조도계(UBM사, Model micro focus system)로, 도금층의 구조는 엑스레이 디프렉토메타(x-ray diffractometer : 일본 rigaku사 model Rint 1400)의 wide angle goniometer를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리에틸렌글리콜 [H(OCH$_2$CH$_2$)nOH]은 고분자이며 하나의 단량체 길이는 4.5 Å으로서 아연 이온크기(0.83 Å)의 약 5.4배의 크기이다. 또한 분자수가 200에서 1000으로 증가됨으로서 크기는 아연 이온의 수십에서 약 100배 정도 크다. PEG 첨가에 의한 아연 이온 전착거동을 조사하기에 앞서 무 통전 시 아연 이온의 물리적 거동을 측정하였다. Table 1은 PEG의 첨가에 의한 도금액의 물성 변화를 나타낸 것이다. 첨가제에 따른 전도도, 점도 및 비중은 첨가제가 존재하지 않는 도금액에서와 거의 유사하게 측정기기 오차범위 이내 값을 나타내었다. 이러한 것은 일반적으로 도금이온이 첨가제에 비하여 100~10^{5}배 농도가 클 때 나타나는 현상으로 알려져 있으며 따라서 도금액에 미량의 PEG 첨가는 도금액 성분(Zn^{2+}, Cl^-, H^+, OH^- 등)의 거동에 대한 물리적인 영향은 없는 것으로 판단된다.

3.1. 첨가제 PEG 분자 수에 따른 동 전위 분극특성

아연 전착의 특성을 파악하기 위하여 도금조건에 따른 동 전위 분극 곡선을 측정하였다. Fig. 2는 설정된 도금액 농도에서 첨가제(이하 : PEG) 분자 수에 따른 아연 전착 거동을 나타낸 것이다. 정지욕에서 초기 분극전압에 의한 전류는 -1.02 V까지는 거의 증가됨이 없이 일정한 값을 가진다. 이 구간은 소지시편(강판) 위에 아연도금이 되기 위해 요구되는 활성화 포텐셜(activation overpotential) 구간이며 이곳에서는 용존 수소이온의 환원 발생 반응이 일어나는 영역이다[6]. 아연의 전착은 Zn^{2+} ---> Zn으로의 환원은 높은 에너지 장벽(energy barrier) 때문에 일반적으로 2단계 반응으로 일어나는 것으로 알려져 있다.

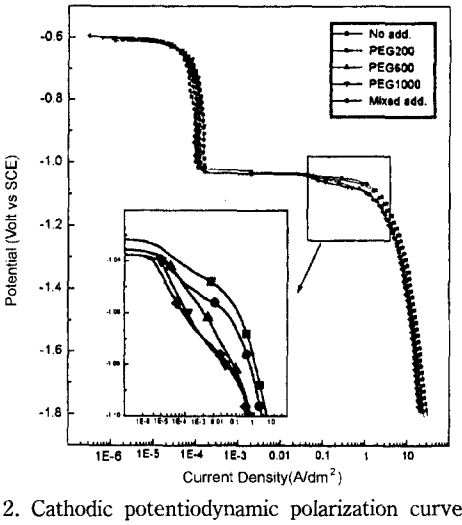


Fig. 2. Cathodic potentiodynamic polarization curves of Zn coating with molecular weight of PEG.

$$Zn^{2+} + e^- \text{---> } Zn^+_{ads}$$
$$Zn^+_{ads} + e^- \text{---> } Zn$$

그러나 염화이온(Cl)이 존재하면 아연 이온은 염화이온과 복합체(complex)를 형성하는 것으로 알려져 있으나[7] 중간반응을 생략하면 계속적인 전압 강하에 의하여 전류가 급격히 증가되는 -1.02 V 이하에서 흡착된 Zn^+_{ads}가 전착 성장 영역으로 확산과 전극에 합쳐지는 전착이 발생되기 시작한다.

PEG 첨가에 의하여 초기분극에 전류가 무 첨가에 비해 감소되어 나타나므로 PEG에 의해 용존 수소이온의 환원반응이 억제됨을 나타낸다. 그러나 분극이 진행되어 도금전압에 도달하면 PEG200에서는 무 첨가 전착 반응과 거의 유사한 거동을 나타내나 분극에 의한 전류가 약간 감소된 형태를 나타내며, PEG600 및 PEG1000에서는 전류밀도가 0.03 A/dm^2, 혼합 첨가제에서는 0.01 A/dm^{2}에서부터 무 첨가와 다른 분극전위/전류의 거동을 나타낸다. 분극에 따른 전류밀도 감소는 PEG 분자수가 증가될수록 커지며 이들이 혼합된 경우 가장 감소량이 커진다. 이러한 것은 PEG의 분자수가 증가될수록 아연 이온의 전착 거동 방해가 커지며 혼합첨가제 경우 그 효과가 가장 커지는 것을 나타낸다. 이러한 전착 거동 방해는 주로 첨가제가 음극표면 흡착에 의하거나, 금속 이온이 전극계면으로 이동을 억제함에 의한 것으로 추정된다.

유속의 변화에 따른 아연도금에서 PEG 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 전위 -1.6 V에서 유속과 첨가제에 따른 전류밀도변화를 나타낸 것으로 유속 증가에 의하여 전류밀도가 증가되므로 전압 -1.6V에서는 아연 도금반응은 확산 율속 지배 반응을 나타낸다. PEG 첨가에 따라서 동일 유속 변화에 따른 전류밀도 증가량이 다르게 나타나며 PEG가 존재하는 도금욕은 무 첨가욕에 비하여 반응의 유속 의존이 보다 크게 나타난다. 이러한 것은 PEG가 용액 내에서 금속이온 이동 방해 현상이 강제로 부여된 유속에 의해 크게 감소되거나, 도금반응이 계속됨으로서 전극계면에 PEG가 소모되고, 이들의 이동이 확산 율속에 의하여 지배되는 결과로서 첨가제 존재 욕에서의 전극반응이 무 첨가욕보다

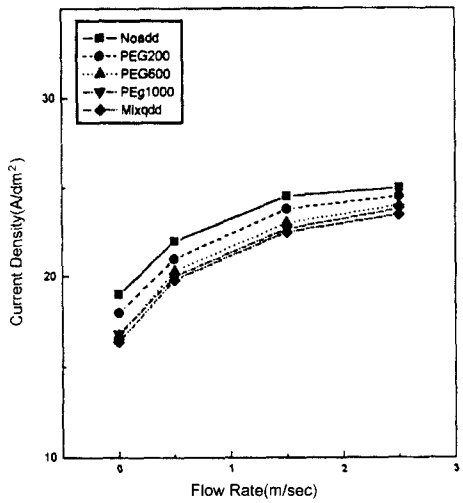


Fig. 3. Variation of current density with flow rate at -1.6 V (Temp: 60°C, pH: 4.5).

유속 의존이 커지는 것으로 추측할 수 있다.

3.2. 과전압 인가 방향에 따른 아연 전착 특성

Fig. 4는 아연의 도금시 PEG1000이 첨가된 욕과 첨가제가 없는 욕에서의 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry)에 의한 분극곡선을 나타낸 것이다. 과전압이 증가되면서 아연도금층이(-0.65 V ---> -1.8 V) 형성되는 과전압 및 이때의 전류와 과 전압이 감소되면서 아연도금층이(-1.8 V ---> -0.65 V) 형성되는 과전압 및 전류 사이에서 형성되는 곡선의 면적에 의해서 나타나는 면적은 첨가제가 없는 욕에서 커진다. 전착 전류가 흐르는 전위영역(cathodic potential)에서 전압 강하방향과 상승방향에서의 전위에 따른 전류거동 차이는 전착 과정 중 전압 강하 때 보다 전압 상승 시 반응이 동일전압에서 활성화됨을 나타낸다. 이러한 것은 전극계면으로 금속이온 확산과 전착 반응의 저항차이에 의한 것으로 판단된다. 그러나 PEG가 첨가되면 과 전압 인가 방향에 따른 전류밀도차이가 거의 사라지는데 이러한 것은 전극계면 흡착에 의하여 금속이온의 확산과 전착 반응에 의한 저항 효과를 감소시키기 때문이다. 이러한 결과를 도금 과 전압이 증가될 시 핵 생성 속도가 성장속도보다 상대적으로 빠르다는 春山志郎[8]의 결과와 연관시키면 PEG가 첨가되면 전착 결정의 핵 생성이 성장에 비해 상대적으로 우선적일 것임을 추측할 수 있다.

3.3. 아연 전착의 정 전류 분극 특성에 미치는 PEG의 영향

상기에 나타낸 조건으로 도금하였을 때 각 조건별 정 전류법에 의한 전착 특성을 조사하였다. Fig. 5는 전류밀도 2, 20, 60, 100 A/dm^{2}에서 이론 전착량과 실제 얻어진 석출량의 비교에 의하여 PEG의 분자 수에 따른 수소발생반응을 나타낸 것이다. 수소발생은 전류밀도 증가에 의하여 계속적으로 증가되는 현상을 나타내고 있으며 이러한 경향은 PEG를 첨가한 경우도 동일하다. 그러나 PEG 첨가되면 수소발생 반응이 억제되며, 그 정도는 전류밀도 및 PEG 분자수가 증가함으로서 커지는 경향은 있으나 분자수 600 이상에서는 유사한 거동을 나타내었다.

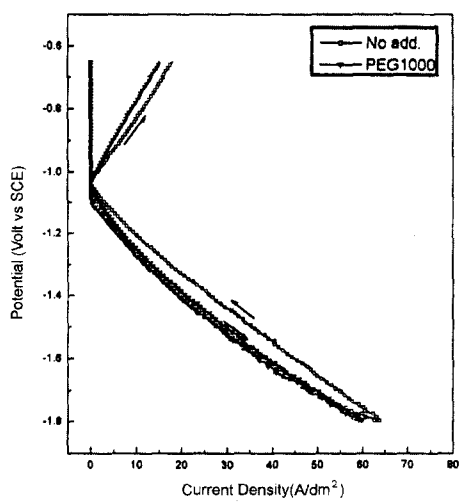


Fig. 4. Cyclic voltammetry of Zn coating with molecular weight of PEG.

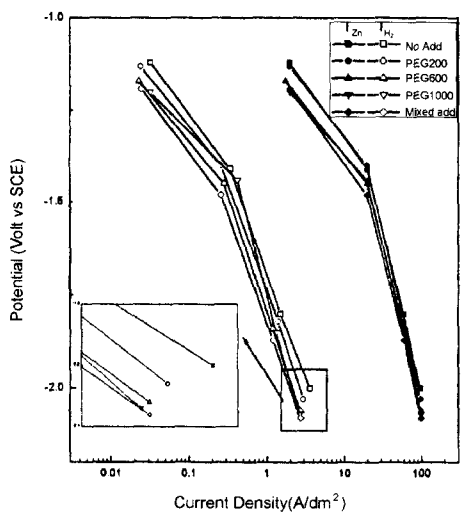


Fig. 5. Steady-state partial polarization curves of zinc and hydrogen with PEG.

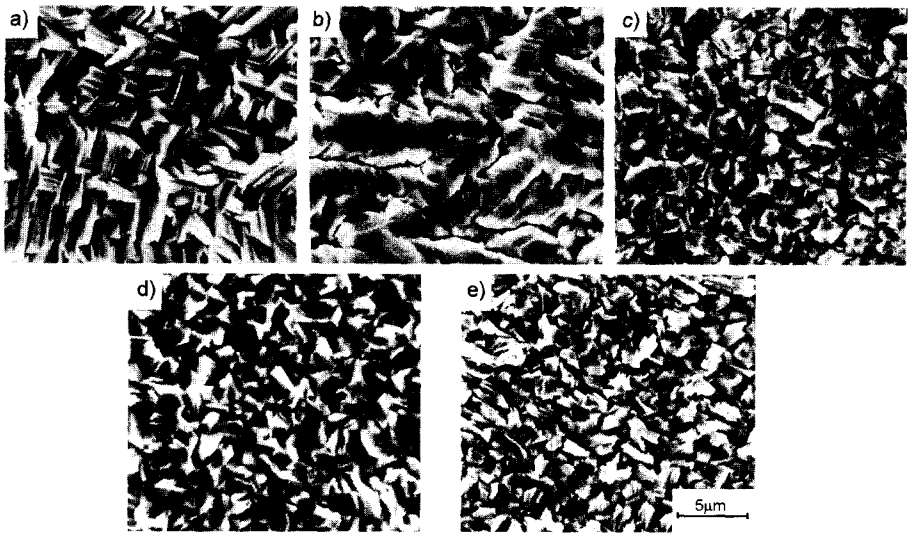


Fig. 6. SEM morphology Zn electrodeposit with additives (a: No add., b: PEG200, c: PEG600, d: PEG1000, e: Mixed add.).

3.4. 아연 결정 형태 및 구조에 미치는 PEG의 영향

Fig. 6은 고 전류밀도(100A/dm2)에서 PEG 분자 수에 따른 아연 도금층 조직을 나타낸 것이다. PEG가 첨가되면 공통적으로 성장방향이 랜덤(random)하고 입자의 크기가 미세해진다. 이러한 것은 무 첨가욕에서 도금 과 전압이 증가되는 현상과 유사하나 효과가 훨씬 크다. PEG200에서 부분적으로 판상 조직 및 유선의 해면조직이 나타나며 표면이 매끈(smooth)해진다. PEG분자수가 증가되면 조직의 매끈함(smooth) 및 치밀성이 더욱 강해지고 입자의 크기는 감소된다. PEG분자수가 다른 첨가제가 혼합된 경우 조직이 가장 치밀하고 매끈한 표면을 나타낸다.

Fig. 7은 첨가제에 따른 아연 도금층의 우선 배향성을 나타낸 것이다. PEG200에서는 무 첨가욕에서와 유사하게 (002), (103)면이 강하게 나타나나 무 첨가욕에서와 다른 (101)면의 지수도 강하게 나타난다. PEG의 분자수가 증가되며 무 첨가욕에서 강하게 나타난 (002), (103) 면지수는 감소되고 (101), (100)면의 지수가 강해진다. 따라서 PEG의 첨가는 도금층의 성장형태를 바꾸는 것으로 판단된다. 아연의 성장은 (002) 기저면의 연면 성장이 Kossel에 의해 보고되고 있으며 아연 이온이 도금표면에 adion으로 흡착 시 이것이 도금표면에 확산되어 단원자층의 두께 스텝(step)의 킹크(kink)에 합쳐져 성장된다[9]. 그러나 과 전압이 증가되면 핵 생성속도가 성장속도보다 상대적으로 빨라지므로[10] 새로운 도금성장의 기점이 되는 2차 핵 생성속도가 adion이 킹크(kink)에 합쳐지는 속도보다 빨라져 랜덤(random) 성장이 일어나고 이로 인하여 도금층의 우선 배향면이 변화되는 것으로 판단된다.

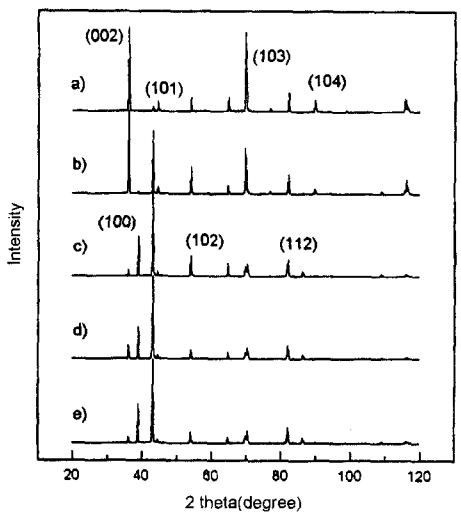


Fig. 7. SEM morphology Zn electrodeposit with additives (a: No add., b: PEG200, c: PEG600, d: PEG1000, e: Mixed add.).

3.5. 아연 도금층 특성에 미치는 PEG의 영향

Fig. 8은 PEG의 분자 수에 따른 도금층 표면 광택도를 나타낸 것이다. 도금층의 광택은 무 첨가욕에 비하여 광택도가 감소된다. 이러한 감소 현상은 분자수가 커짐에 따라 증가되나 혼합첨가제에서는 감소 정도가 약간 줄어든다. 도금시편의 광택도 변화는 도금층 미세입자 및 우선 배향성에 기인되는 것으로 알려져 있으며, 따라서 PEG 분자 수에 따른 광택도 변화는 입자의 크기 및 우선 배향성이 변

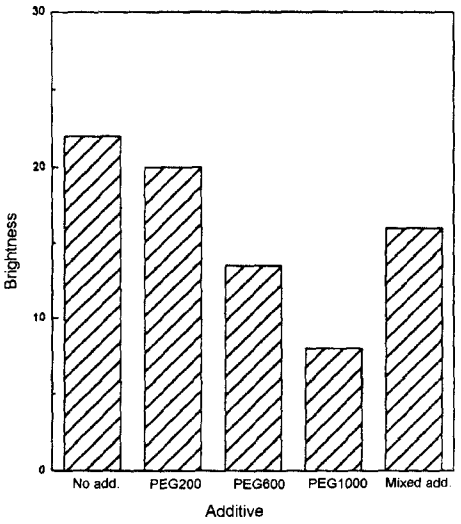


Fig. 8. variation of brightness of Zn coating layer with additive.

화됨에 기인된다. 즉 PEG200에서는 도금층의 입자 크기 및 형태가 무 첨가욕에 비하여 약간 작아지고 부분적으로 해면형태가 나타나지만 우선 배향(002)면이 그대로 유지되어 광택도 감소가 그다지 크지 않다. 그러나 PEG600, 1000으로 분자수가 증가되면 입자가 해면형태로 변화되며 크기도 작아진다. 또한 기저면(basal plane)인 (002)면이 감소되는 반면 빛의 난반사가 주로 나타나는 피라미드면(pyramid plane)이나 프리즘면(prism plane)이 증가되어 광택도가 감소되는 것으로 판단된다. 그러나 이들을 혼합한 경우 도금층의 우선 배향은 크게 변하지 않지만 입자가 미세하고 치밀해짐에 의하여 광택이 약간 증가되는 것으로 판단된다.

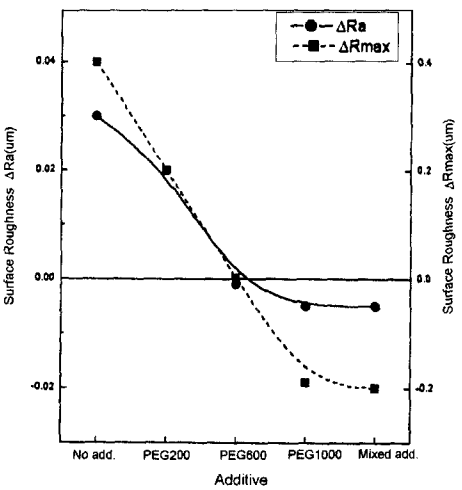


Fig. 9. Influence of additives on surface roughness of coating.

Fig. 9는 표면 거칠기를 나타낸 것이다. 표면조도를 평균 (Ra) 및 최대(Rmax) 표면조도의 도금재 조도와 도금원판의 조도와의 차를 나타낸 것이다. 시편에 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 매끈(smooth)하게하고 표면을 평탄(levelling)하게 하는 효과를 나타낸다. 특히 이러한 현상은 PEG 분자수가 조합된 첨가제의 첨가욕에서 가장 뚜렷하게 나타나고 있다. 이러한 결과는 도금조직이 미세하고 치밀할수록 조도가 개선되는 것으로 조도와 도금층 조직이 상호 연관성이 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) PEG 첨가에 의하여 도금욕의 점도, 전도도, 비중 등의 물성은 변화되지 않으며 전착 과정에서 수소 발생이 억제된다. 이러한 것은 PEG가 소량이어서 무 통전 시 도금욕의 물리적인 성질에 영향은 미치지 않는 것으로 판단된다. 그러나 전착 과정에서는 PEG가 전극에 수소흡착을 방해하여 수소발생을 억제한다.

2) 아연 도금 시 PEG의 첨가는 전착 과전압을 증가시킨다. 이러한 현상은 PEG가 아연 이온의 이동을 억제하고 전극계면 흡착에 의하여 이온의 charge transfer resistance를 증가시켜 전착 반응을 방해하는 것에 기인된 것으로 생각된다.

3) 도금층은 PEG가 첨가되면 미세하고 랜덤(random)한 조직으로 변경되어 표면이 치밀하고 평탄하여진다. 도금층의 우선 방향성은 기저면(002)에서 프리즘면(100)이나 피라미드면 (101)으로 변화되고 PEG의 분자수가 600 이상에서 이러한 현상이 뚜렷하게 나타난다. 이러한 것은 PEG에 의해 과 전압이 증가되고 전극계면의 흡착에 의하여 기저면의 옆면성장을 억제하고 랜덤(random)방위의 핵 형성을 조장하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

4) 도금층의 표면 광택도는 PEG첨가에 의한 우선 배향면의 변화(basal plane 감소)에 의하여 감소된다. 그러나 결정 입자의 성장을 억제함으로서 미세하고 치밀한 결정입자 형성으로 표면이 평탄해져 표면 거칠기는 양호하여진다.

참 고 문 헌

[1] W.J. Willis, USA Patent 4,146,441.

[2] W.E. Eckles, USA patent 4,075,066.
[3] A.M. Strom and W.R. Wilbur, USA patent 4,515,663.
[4] W.E. Rosenberg, USA Patent 3,988,219.
[5] H. Tabata and S. Tanaka, 塗裝工學, 26 (1991) 473.
[6] S.S. ABD EL Rehim, S.M. ABD El Wahaab, E.E. Fouad adn H.H. Hassan, J. Applied Electrochem. 24 (1994) 350.
[7] E.L. Shot and D.F.C. Morris, J. Inorg. Nucl. Chem. 18 (1961) 192.
[8] 春山志郎, 薄幕材料の基礎と應用, 日本金屬學會, 仙台 (1987) 37.
[9] K. Kondo, 鐵と鋼 Vol. 77 (1991) 886.
[10] K.J. Vetter and F. Gorn, Electrochim. Acta 18 (1973) 321.