

## 전기주석도금 반응에 미치는 PSA계 도금용액 노화의 영향

배대철<sup>†</sup> · 김태엽 · 조준형 · 이재룡 · 장삼규 · 조정목\*

포항제철(주) 기술연구소 표면처리연구그룹, 부산대학교 금속공학과\*

(2000년 4월 17일 접수 : 2000년 6월 2일 채택)

## Influence of Electrolyte Aging on Electrotinning in Phenolsulfonic Acid Bath.

Dae Chul Bae<sup>†</sup>, Tae Yeob Kim, Joon Hyung Cho, Jae Ryung Lee, Sam Kyu Chang and Kyung-mox Cho\*

Coating Technology Research Group, Technical Research Laboratories, POSCO, Pohang 790-785, Korea

\*Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received April 17, 2000 : Accepted June 2, 2000)

### 초 록

전기주석도금용 PSA(Phenolsulfonic Acid Bath)계 전기주석 도금액은 장기간 사용하면 노화되어 도금 전류밀도 범위 축소 및 표면특성 열화현상이 일어나게 된다. 본 연구에서는 도금액 노화 현상의 원인을 축적된 phenolsulfonate 농도 증가의 관점에서 조사하였다. 동전위와 정전위 분극실험 결과에서는, phenolsulfonate 축적농도 증가에 따른 도금액의 노화 정도가 증가함에 따라 음극분극 초기에 나타나는 한계전류밀도가 점차 낮아지는 현상이 나타났다. Sodium phenolsulfonate를 첨가하여 phenolsulfonate의 농도만을 조절한 도금액에서도 노화된 도금액과 거의 비슷한 분극 특성이 나타남으로써 도금액 노화의 원인이 축적된 phenolsulfonate임을 간접적으로 확인할 수 있었다. 또한 도금액의 온도가 증가할수록 한계전류밀도가 뚜렷하게 나타나지 않고 도금액 노화에 따른 영향이 적어져서 도금액의 노화는 물질이동과 같은 thermally-activated process의 제약에 의한 것이며, phenolsulfonate가 축적되면서 주석 이온의 mobility를 감소시키고, 따라서 정상적인 도금 반응이 억제되는 것으로 판단된다.

**Abstract :** The influence of phenolsulfonate concentrations on electroplating characteristics and electrochemical behaviors was investigated with a viewpoint of electrolyte aging using the circulation cell and potentiostat. And comparison of tinplate coating appearance such as glossiness and image clarity has been also studied with varying of phenolsulfonic acid (PSA) solutions. As the aging of electrolyte proceeded, the limiting current density was moved to a lower current density region by the limitation of mass transfer, and higher phenolsulfonate concentrations resulted in the narrower optimum current density range and deterioration of coating surface of tinplates. The difference of the limiting current density was not remarkable with increasing electrolyte temperature. Thus the electrolyte aging was attributed to the limitation of thermally-activated process such as mass transfer of reducible ions. It has also been considered that the accumulation of phenolsulfonate suppressed normal electrotinning reaction by reducing the mobility of stannous ions, taking into account of the smaller effect of electrolyte aging. Experiments showed similar polarization behavior between the electrolyte of high phenolsulfonate solution and the aged one, which comes to conclude that the accumulation of phenolsulfonate is one of the major causes of electrolyte aging.

**Key words :** Electrotinning, Phenolsulfonic acid (PSA), Phenolsulfonate, Electrolyte Aging, Polarization behavior, Limiting current density

### 1. 서 론

전기주석도금강판(electrolytic tinplate : 이하 TP)은 열처리된 냉연강판 소재를 연속전기도금설비에서 전기주석도금 처리한 강판으로서 식품, 음료 및 각종 내용물의 보존, 저장, 상품화를 위한 포장용 재료로서 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 연속 전기주석도금 설비에서는 phenolsulfonic acid (이하 PSA)계나 halogen계의 산성 도금액을 사용하고, PSA계 도금액이 전체의 70%를 점유

하고 있다.<sup>2)</sup> PSA계 도금액은 Sn<sup>2+</sup> 이온의 산화를 방지하고 도금액의 전도도를 높이기 위하여 전도 보조제로 PSA를, 도금 결정립의 미세화 및 밀착성 강화를 위한 첨가제로 ethoxylated  $\alpha$ -naphthol sulfonic acid (이하 ENSA)를 사용한 산성용 도금액이다. 전기도금된 주석도금층은 기공이 많고 광택도가 떨어지기 때문에 주석 용융점 이상으로 가열 후 다시 냉각시키는 용융광택처리(reflow treatment)공정을 거쳐 주석도금층의 치밀도를 높임으로써 내식성을 개선하고 외관도 미려하게 변화시킨다.

일반적으로 도금액을 연속적으로 장기간 사용하면 노화가 진행되어 도금 전류밀도 범위를 축소시키고 표면 결함을 발생시키

<sup>†</sup>E-mail: pc542068@posco.co.kr

는 등의 문제가 발생하게 된다. 주석 도금액의 노화는 도금액 성분과 첨가제가 혼합된 유,무기계 sludge 형성과 Sn<sup>2+</sup> 이온의 산화에 의한 Sn<sup>4+</sup> 이온의 축적등이 원인으로 보고되고 있지만<sup>3,10)</sup> 아직까지는 정확한 노화원인이 규명되지 못한 상태이다. 본 연구자들은 예비실험을 통해 PSA로부터 해리된 phenolsulfonate 성분이 도금액에 축적되며, 도금액의 노화가 진행됨에 따라 그의 축적량이 증가하는 현상을 발견하였다. 즉, PSA는 도금용액에서 phenolsulfonate와 수소이온으로 해리되고 도금과정에서 수소이온은 지속적으로 소모되지만 phenolsulfonate는 소모되지 않기 때문에 축적되는 것으로 판단할 수 있다. 또한 sludge 발생에 의해 TP 표면에 이물흡착과 같은 결함이 발생하는 현상이나<sup>11)</sup> 도금액 중의 sludge의 제거방안<sup>12)</sup>에 대하여 검토한 적이 있으나, phenolsulfonate 축적에 의한 용액의 노화로 인하여 전기도금 거동과 전기화학 특성변화에 대한 관한 규명은 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 상기 phenolsulfonate의 농도를 변화시키면서 전기도금 특성과 전기화학적 거동을 조사함으로써 도금용액의 노화 정도와 phenolsulfonate 농도간의 관련성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 도금용액의 노화정도를 변화시키기 위하여 다음의 두가지 방법을 사용하였다. 첫번째는 장기간 사용한 도금액과 신규 제조한 도금액을 적정 비율로 혼합하는 것으로서 도금액 중의 불순물의 농도와 축적된 phenolsulfonate의 농도를 동시에 변화시킨 것이다. 두번째 방법은 신규 제조한 도금액에 sodium phenolsulfonate를 첨가함으로써 불순물은 거의 없는 상태에서 phenolsulfonate의 농도만을 변화시킨 것이다. Table 1은 각 도금용액의 조성을 나타낸 것으로 A용액은 실험실에서 신규 제조한 것이고 D용액은 현장에서 장기 사용하여 노화된 용액이며, B, C용액은 각각A, D용액을 2:1과 1:2의 비율로 혼합한 것이다. E용액은 A용액에 sodium phenolsulfonate를 첨가하여 phenolsulfonate의 농도를 조정 한 것이다. Table 1에서 phenolsulfonate는 free acid로 작용하는 PSA와 축적된

phenolsulfonate의 농도를 합하여 분석한 값이다. 용액의 유리산도 (free acid)는 14~16 g/L이었으며 ENSA 농도는 별도로 조정하지 않고 5.1~6.6 g/L의 범위로 하였다.

각 도금액에서 먼저 예비적으로 Hull cell 실험을 통해 적정 도금전류밀도 범위를 조사하였다. 전해조건은 3A×30sec로 하였으며, 용액의 온도는 40°C로 하고 교반은 실시하지 않았다.

본 실험은 연속 전기도금 설비의 조건을 모사하기 위하여 Fig. 1에 나타낸 circulation cell을 이용하였다. 먼저 원판인 냉연강판 (평균 표면조도 = 0.35 μm)을 탈지 및 산세처리후 cell에 장입하고 도금용액을 순환시키면서 부착량이 편면당 5.6 g/m<sup>2</sup>와 11.2 g/m<sup>2</sup>이 되도록 전기도금을 실시하였다. 도금용액 온도는 30, 40, 50°C로 변화시켰으며, 유속은 3 m/sec로 고정하였다. 도금된 시편은 표면이 뿌연 회색을 띄므로 통상 matte재라고 불리운다. Matte재는 자체 제작한 conduction heating 방식의 reflow simulator를 이용하여 최대 가열온도가 260°C가 되도록 광택처리를 실시하였으며, 그 상태의 시편을 reflow재라고 부른다. Reflow재의 표면상태는 광택계(Erichen Glossmeter)를 사용하여 입사각 및 반사각이 60°인 조건에서 광택도를 측정하였으며, 선형성 측정기 (Suga사 Image Clarity Meter)로 선형성을 측정하였다.

한편 본 실험에 사용된 circulation cell의 특징은 3-electrode system에 의한 전기화학 실험이 가능하도록 reference electrode

Table 1. Chemical composition of electrolytes

No	Make-up Process	Concentration(g/L)			
		Sn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Phenolsulfonate <sup>1)</sup>	ENSA
A	Fresh	29.0	tr.	87.0	5.1
B	A:D = 2:1	28.7	2.8	137.4	5.7
C	A:D = 1:2	26.9	5.3	177.3	5.8
D	Aged	28.1	8.2	235.3	6.6
E-1		28.7	tr.	165.2	5.3
E-2	#A+SPS <sup>2)</sup>	29.3	tr.	233.5	5.2
E-3		30.4	tr.	259.4	5.4

1) free acid : 14~16 g/L

2) SPS : sodium phenolsulfonate

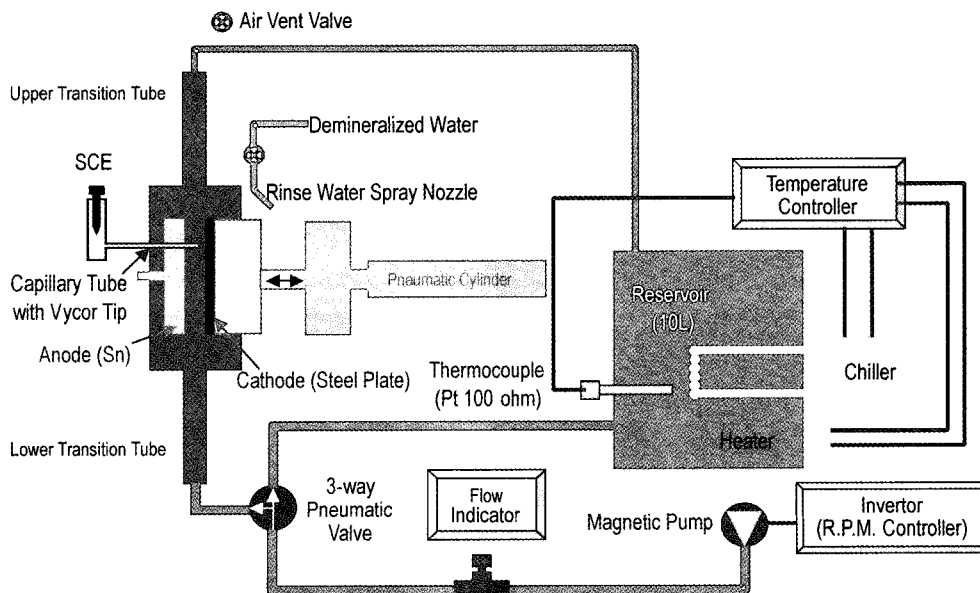


Fig. 1 Schematic drawing of circulation cell equipped with 3-electrode system.

probe를 설치한 것으로써, 양극의 중앙 상부를 통해 probe를 삽입하여 정전위 분극실험이 가능하도록 한 것이다. 전기화학 실험은 北斗電工社 potentiostat (30V-50A)를 이용하였으며 먼저 포화 카로멜 전극(saturated calomel electrode, 이하 SCE)에 대해 -0.4V에서 -2.5V까지 10 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극실험 (potentiodynamic polarization)을 실시하여 전반적인 분극 특성을 파악한 후, -0.6V에서 -2.7V까지 0.3V 간격으로 정전위 분극실험 (potentiostatic polarization) 을 실시하여 steady-state에서의 전착층을 형성시켰다.

### 3. 결 과

#### 3.1. Phenolsulfonate 농도에 따른 전기도금 및 TP 표면특성

Fig. 2는 Table 1의 각 용액에서 얻은 Hull cell pattern을 나타낸 것이다. 양극과 음극간의 기하학적 거리차이에 의해 음극의 폭방향으로 전류분포의 차이가 발생하므로 한장의 시편에서 도금층의 외관을 육안으로 구분하면 적정 전류밀도 범위를 파악할 수 있게 된다. 전류밀도가 아주 낮은 영역에서는 매우 porous한 도금층이 형성되며, 전류밀도가 증가함에 따라 광택 영역 (bright), 무광택 영역 (gray-bright), 탄 도금 영역 (burnt)의 순으로 도금층이 형성되고, 그 중에서 광택영역의 전류밀도 범위를 적정 전류밀도 범위로 규정한다. 전반적으로 도금액 중의 phenolsulfonate 농도가 증가함에 따라 적정 전류밀도 범위가 축소되면서 저전류밀도 쪽으로 이동되는 현상을 관찰할 수 있으며, 특히 phenolsulfonate의 농도가 260 g/L인 경우에는 장기간 사용에 의해 노화된 도금액과 유사한 수준의 전류밀도 범위를 나타낸다.

Fig. 3은 circulation cell에서 부착량이 5.6 g/m<sup>2</sup>가 되도록 전기도금된 matte재의 광택도를 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가

함에 따라 광택도는 점차 감소하는 경향을 나타내는데, 전류밀도 30 A/dm<sup>2</sup>까지는 광택도가 12~20 사이에서 큰 변화가 없으나 전류밀도 40 A/dm<sup>2</sup> 이상에서는 도금액 중의 phenolsulfonate 농도가 높을 수록 광택도가 급격히 낮아진다. 적정 광택도의 하한을 12.5로 하여 최대 전류밀도를 비교해 보면 용액 중의 phenolsulfonate의 농도가 증가할수록 최대 전류밀도가 낮아지는 경향을 관찰할 수 있으며, 신규 제조한 용액의 경우는 전류밀도 60 A/dm<sup>2</sup>까지 높은 광택도를 유지함을 볼 수 있다.

Fig. 4는 도금부착량이 11.2 g/m<sup>2</sup>인 matte재의 광택도를 나타낸 것으로서, Fig. 3에 비해 더욱 낮은 전류밀도부터 광택도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 전류밀도가 20 A/dm<sup>2</sup>를 넘어서 부터 광택도가 감소하기 시작하며, 특히 phenolsulfonate 농도가 높거나 노화된 도금액에서 광택도의 감소 정도가 크게 나타난다. 도금부착량 증가에 따라 matte재 광택도가 전반적으로

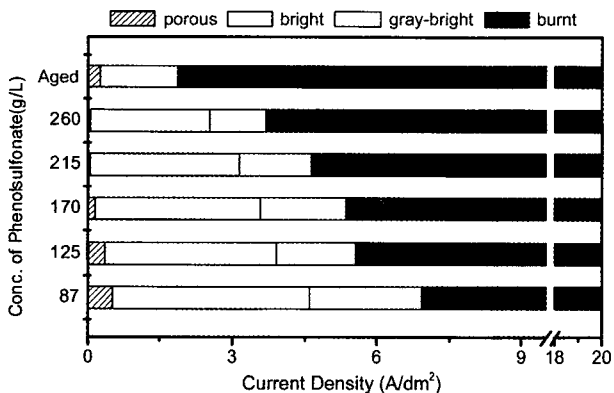


Fig. 2. Comparison of coating appearance with variation of phenolsulfonate concentration in Hull cell test

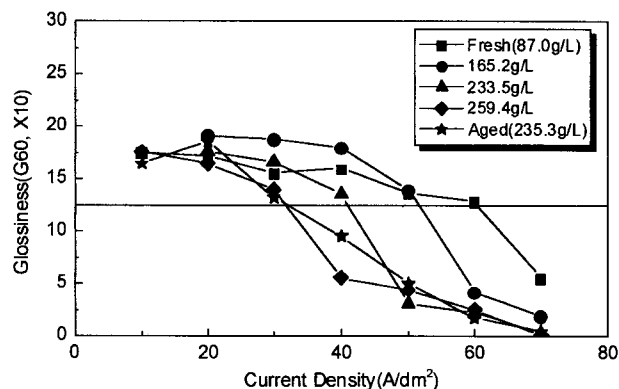


Fig. 3. Effect of phenolsulfonate concentration on glossiness of matte coating layer (5.6 g/m<sup>2</sup>)

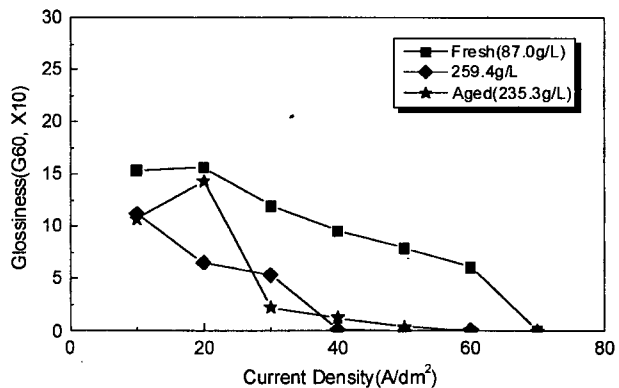


Fig. 4. Effect of phenolsulfonate concentration on glossiness of matte coating layer (11.2 g/m<sup>2</sup>)

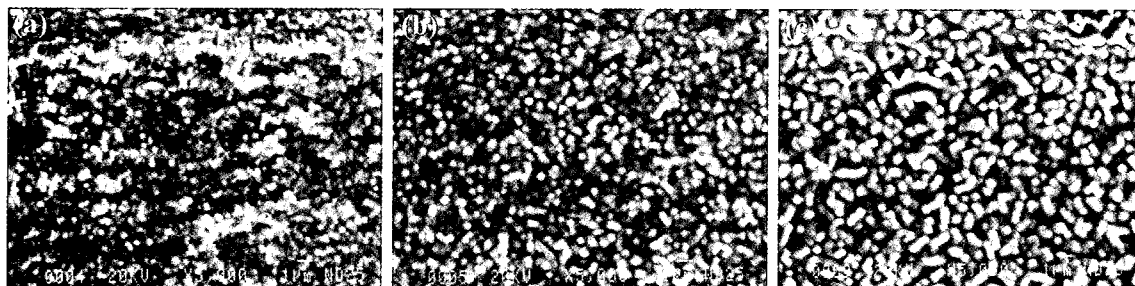


Photo 1. Surface micrographs of matte electrodeposit with variation of coating weight (20A/dm<sup>2</sup>) (a) 2.8 g/m<sup>2</sup> (b) 5.6 g/m<sup>2</sup> (c) 11.2 g/m<sup>2</sup>

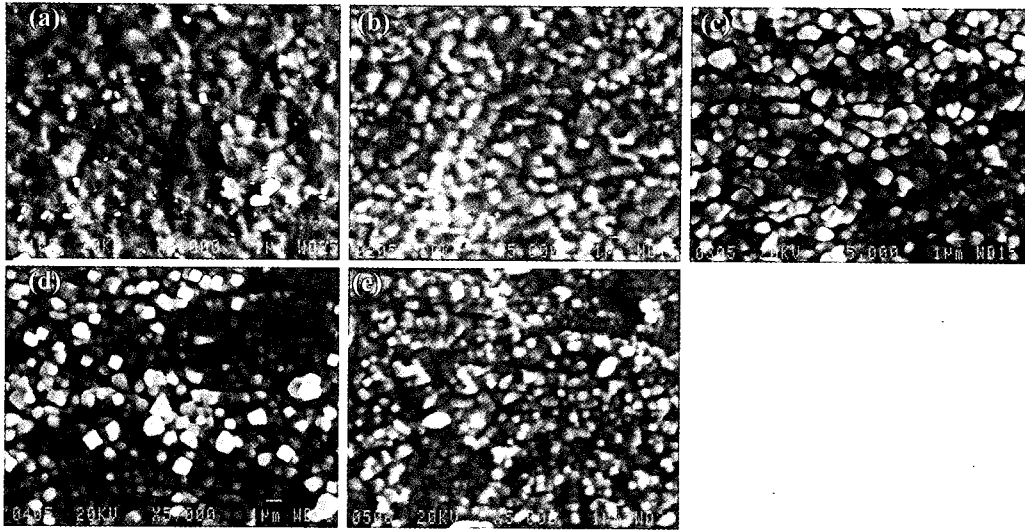


Photo 2. Effect of phenolsulfonate concentration on morphology of matte electrodeposit(50 A/dm<sup>2</sup>, 5.6g/m<sup>2</sup>) (a) Fresh(87.0 g/L) (b) 165.2 g/L (c) 233.5 g/L (d) 259.4 g/L (e) Aged(235.3 g/L)

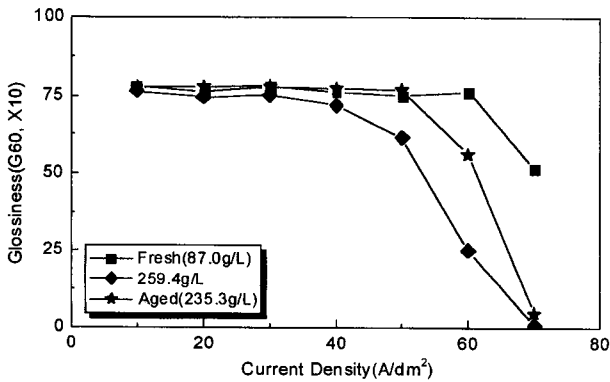


Fig. 5. Effect of phenolsulfonate concentration on glossiness of reflowed coating layer(11.2 g/m<sup>2</sup>)

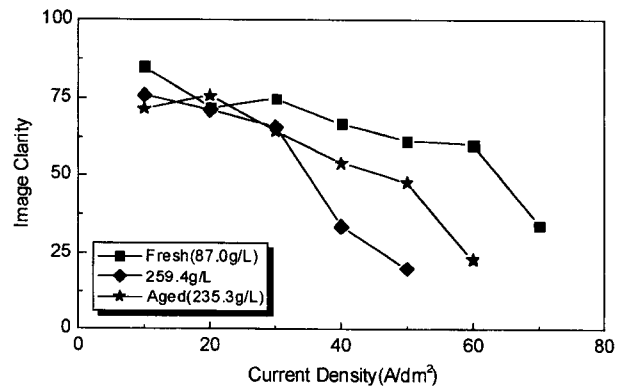


Fig. 6. Effect of phenolsulfonate concentration on image clarity of reflowed coating layer(11.2 g/m<sup>2</sup>)

낮아지는 것은 Photo 1에서 보는 바와 같이 도금층의 조대 성장에 따라 난반사가 증가하기 때문으로 볼 수 있다.

Photo 2는 phenolsulfonate 농도를 변화시키면서 전류밀도 50 A/dm<sup>2</sup>에서 5.6 g/m<sup>2</sup> 도금한 matte재의 도금층 조직을 SEM으로 관찰한 것이다. Phenolsulfonate 농도가 낮은 fresh 용액 [Photo.2(a)]에서는 sponge 형태인 통상의 정상적인 전기주석 도금층의 조직을 보이고 있지만, 그 농도가 증가함에 따라 granule 형태가 뚜렷해지고 입자간의 간격이 커지면서 점차 기공도가 증가하는 형태가 관찰된다. Phenolsulfonate 농도가 233.5 g/L [Photo.2(c)]와 259.4 g/L [Photo.2(d)]에서는 dendrite 결정이 뚜렷이 나타나고 있음을 볼 수 있는데 이는 phenolsulfate 농도증가로 인하여 도금층에 바람직하지 않는 dendrite 결정과 탄 도금의 결정형태를 형성시킬 수 있음을 의미한다. 한편 노화용액 [Photo.2(e)]의 경우 실험실 제조도금액의 경우보다는 전체적으로 결정이 작게 형성되지만 dendrite 결정을 관찰할 수 있어 phenolsulfonate 농도 165.2 g/L와 233.5 g/L의 중간농도 정도의 특성을 나타낸다고 판단할 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 도금부착량이 11.2 g/m<sup>2</sup>인 경우의 전류밀도와 phenolsulfonate 농도변화에 따른 reflow재의 광택도와 선명성을 나타낸 것이다. Reflow 처리로 인하여 광택도는 matte 재 결과와 비교하여 월등히 높아진 것을 볼 수 있으며, 40 A/

dm<sup>2</sup>까지는 phenolsulfonate 농도에 관계없이 표면광택도가 60~80 사이에서 유지되고 있지만, phenolsulfonate 농도가 증가함에 따라 낮은 전류밀도부터 광택도가 감소하기 시작한다. 이러한 경향은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 선명성의 경우에도 거의 비슷하게 나타나고 있다.

이상의 전기도금 실험결과로부터 주석도금 용액내 phenolsulfonate 농도가 증가할수록 TP의 중요한 표면특성인 광택도와 선명성이 열화되며, 적정 도금전류밀도가 감소해짐을 확인할 수 있었다.

### 3.2. Phenolsulfonate 농도에 따른 분극 특성

Phenolsulfonate 농도에 따라 전기도금특성이 열화되는 원인을 규명하기 위하여 동전위 분극실험과 정전위 분극실험을 통해 전기화학적 특성을 조사하였다. Fig. 7은 30°C에서 용액의 노화정도에 따른 동전위 분극거동을 나타낸 것이다. 신규 제조한 fresh 용액에서의 거동을 보면, 약 -0.5V 부근에서 음극반응이 개시되며, 초기에 약간의 활성화 분극영역을 나타낸 후 -0.7 V~-1.0V의 영역에서 물질이동과 관련된 것으로 추정되는 한계전류밀도를 나타내고 있다. 그 영역에서는 전위증가에 따라 전류의 진동이 심하게 나타나고 있으며, 이는 음극 계면에 물질이동을 방해하는 피막의 형성과 관련이 있을 것으로 추정된다.

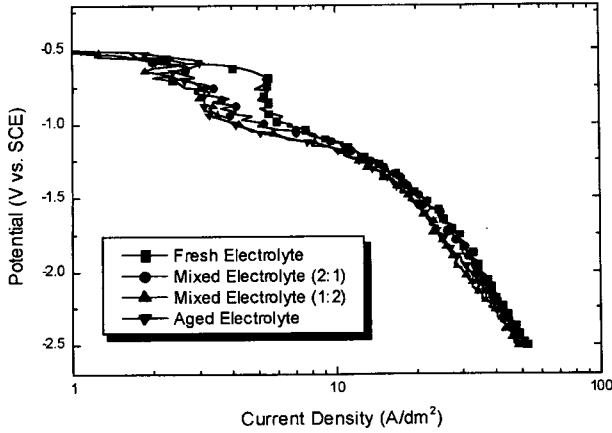


Fig. 7. Effect of electrolyte aging on potentiodynamic polarization behaviors of tin electrodeposition at 30°C.

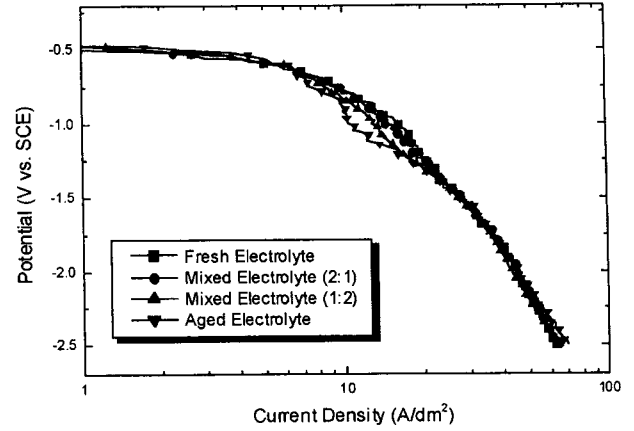


Fig. 9. Effect of electrolyte aging on potentiodynamic polarization behaviors of tin electrodeposition at 50°C .

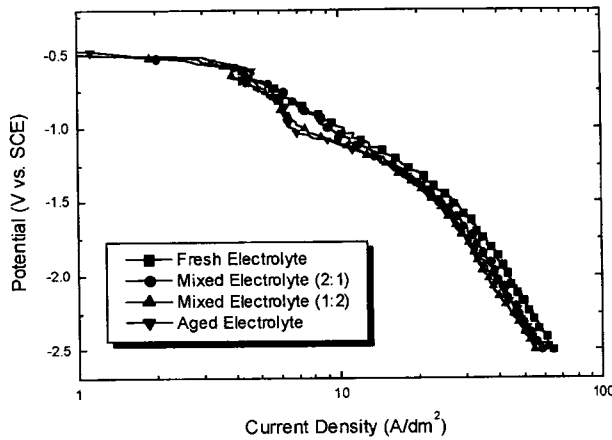


Fig. 8. Effect of electrolyte aging on potentiodynamic polarization behaviors of tin electrodeposition at 40°C .

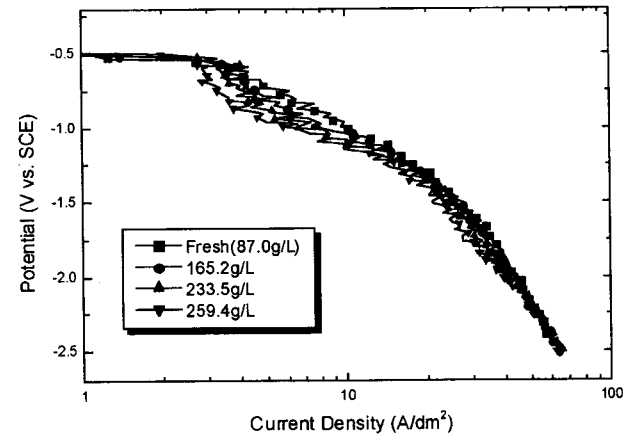


Fig. 10. Effect of phenolsulfonate concentration on potentiodynamic polarization behaviors of tin electrodeposition at 40°C .

그 이하의 전위영역에서는 다시 활성화 분극이 나타난 후 -1.2 V 부터는 혼합분극 영역으로 전환되는 것을 볼 수 있다. 용액의 노화정도가 증가함에 따라 음극 반응 개시 직후에 나타나는 활성화 분극의 영역이 축소되면서 -0.7V ~ -1.0V 부근에서 뚜렷하지는 않지만 fresh 용액에서와 비슷한 한계전류밀도가 나타나고 있으며, 특히 노화 정도가 증가할 수록 한계전류밀도가 낮아지는 현상을 관찰할 수 있다. 이는 도금액의 노화가 진행될 수록 물질이동을 방해하는 요인이 쉽게 형성됨을 간접적으로 의미한다고 할 수 있다. -1.1V 이하의 전위 영역에서는 노화 정도에 관계 없이 거의 비슷한 분극 거동을 보이고 있다.

Fig. 8은 도금액의 온도를 40°C로 증가시켜서 노화 정도에 따른 분극 거동을 비교한 것이다. 30°C의 경우와 비교해보면, fresh 용액에서는 -0.7V ~ -1.0V 사이의 한계전류밀도가 나타나지 않으며, 상당히 넓은 전위 영역에 걸쳐 활성화 분극이 지속되고 있다. 노화 정도가 약간 증가한 2:1 혼합용액의 경우는 fresh 용액에 비해 활성화 분극이 약간 증가하였지만, 그 영역은 거의 비슷하게 유지하고 있다. 노화 정도가 더욱 증가한 1:2 혼합용액이나 aged 용액에서는 -0.8V ~ -1.0V영역에서 한계전류밀도를 나타내고 있지만, 30°C에 비해 그 전류값이 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 도금액의 온도를 50°C로 증가시킨 Fig. 9를 보면 동일 조건에서 40°C에 비해 활성화 분극이 크게 감소하였으며, 노화 정도에 따른 분극 거동의 차이가 거의 없을 정도이다. 반응 초기에 나타나는 한계전류밀도도 노화가 가장 심

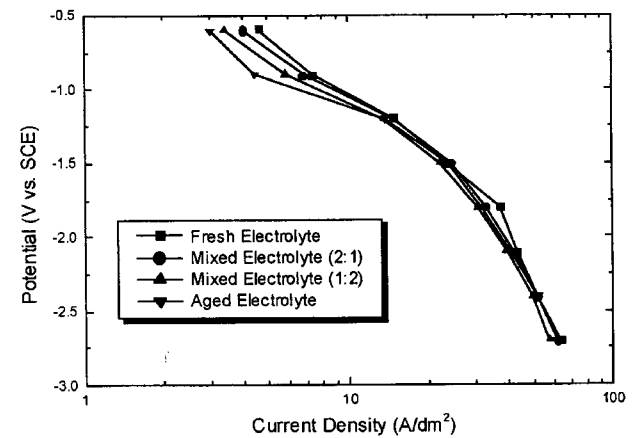


Fig. 11. Effect of electrolyte aging on potentiostatic polarization behaviors of tin electrodeposition at 40°C .

한 조건에서만 나타나고 있으며, 그 전류값과 전위영역도 상당히 고전류밀도 영역으로 이동되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 10은 fresh 용액에 sodium phenolsulfonate를 첨가하여 phenolsulfonate의 농도에 따른 분극 거동을 조사한 것이다. Phenolsulfonate 농도가 증가함에 따라 -0.7V ~ -1.0V 영역에서 나타나는 한계전류밀도가 낮은 전류밀도 쪽으로 이동하고 있

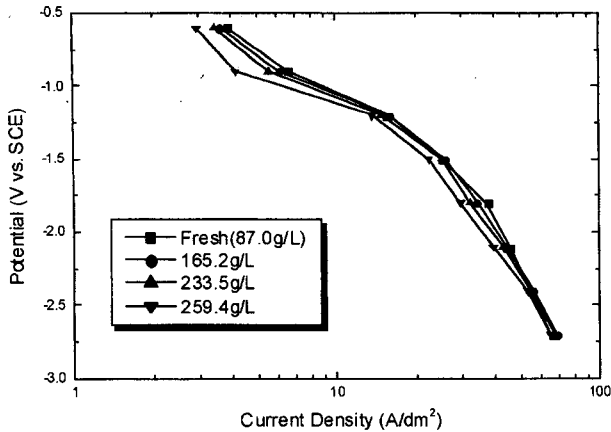


Fig. 12. Effect of phenolsulfonate concentration on potentiostatic polarization behaviors of tin electrodeposition at 40°C .

며, 또한 전류값의 진동도 더욱 심하게 나타나고 있다.

Fig. 11과 Fig. 12는 각각 Fig. 8과 Fig. 10의 도금액과 동일한 조건에서 정전위 분극실험을 통한 정상상태의 분극곡선을 나타낸 것이다. 가해진 전위의 간격이 0.3V 였으므로 동전위 분극곡선과 같은 형태의 연속적인 곡선을 얻지는 못하였지만, 동전위 분극실험의 결과를 정상 상태와 비교해보기 위하여 실시한 것이다. Fig. 11에서 보면, 동전위 분극곡선에서와 같은 뚜렷한 형태의 한계전류밀도는 나타나지 않지만 도금액의 노화정도가 증가함에 따라 -0.6V~-0.9V 영역에서 반응이 억제되는 현상을 관찰할 수 있다. 이 영역에서는 전류값의 진동이 심하여 각 전위에서의 평균치를 취하였고 전위 간격이 컸기 때문에 명확한 한계전류밀도를 나타내지 못한 것으로 판단되지만, Fig. 8에서와 같이 도금액의 노화정도가 증가함에 따라 음극 반응이 억제되는 현상은 잘 나타나고 있다. Fig. 12도 Fig 10과 거의 동일한 특성을 보여주고 있으며, phenolsulfonate 농도가 증가함에 따라 도금액의 노화정도가 증가하는 것과 유사한 경향을 나타낸다.

#### 4. 고 찰

동전위 분극 및 정전위 분극 실험에서 나타나는 분극 거동은 크게 두가지로 요약할 수 있다. 첫번째는 Fig. 7~Fig. 9의 결과로부터 도금액의 노화정도가 증가함에 따라 반응 초기의 한계전류밀도가 낮은 전류밀도 영역에서 나타나며, 도금액의 온도를 증가시키면 한계전류밀도가 나타나지 않거나 보다 높은 전류밀도 영역으로 이동하는 현상이다. 두번째는 도금액 중의 phenolsulfonate 농도를 증가시키기에 따라 도금액의 노화 정도를 증가시키는 것과 동일한 경향의 분극 특성이 나타나는 것이다. 따라서 전기도금시 도금액의 노화가 진행됨에 따라 적정 전류밀도 범위가 축소되고, 도금 결정의 형태를 불균일하면서 porous하게 되는 현상과 위의 2가지 분극 특성을 연관시켜 분석해 볼 필요가 있다.

분극특성을 세부적으로 분석하면 다음의 세가지 특징을 찾을 수 있다. 먼저 분극 곡선에서 용액의 노화 정도나 phenolsulfonate 농도에 따른 차이는 단지 분극 초기의 -0.7V~-1.0V 영역에서만 나타날 뿐, 그 이하의 전위 영역에서는 별 다른 차이가 나타나지 않는다. 이는 용액의 노화에 의한 영향을 미치는 요인을 한계전류밀도가 나타나는 영역에서 찾을 수 있다는 점을 시사하는 것이다. 다음은 도금액의 온도가 증가할수록 용액의 노화나 phenolsulfonate 농도의 영향이 적어진다는 점이다. 이는

용액의 노화를 일으키는 요인이 온도의 영향을 받는 인자, 즉 thermally-activated process에 의한 것임을 의미하는 것이다. 다시 말해서 용액의 온도가 낮을 때는 전반적인 thermal activation이 적기 때문에 용액의 노화에 의한 영향이 크게 나타나지만, 온도가 증가하여 외부에서 충분한 thermal activation을 부여 받은 상태에서는 용액의 노화가 그리 큰 영향을 미치지 않는다는 것이다. 세번째는 용액의 노화정도에 따른 영향과 도금액에 인위적으로 첨가한 phenolsulfonate 농도의 영향이 거의 비슷하다는 점이다. 이는 도금액의 노화가 phenolsulfonate의 축적에 의한 것임을 간접적으로 시사하는 것이다. 노화정도가 심한 용액에서는 phenolsulfonate의 농도뿐만 아니라 무기계 불순물의 농도도 높을 것으로 예상되지만, 그런 불순물의 영향보다는 phenolsulfonate 농도의 영향이 보다 지배적임을 나타내는 것이다.

이상의 세가지 특징을 종합하면, 도금액의 노화는 축적된 phenolsulfonate에 의한 것이며, 그로 인하여 물질이동과 같은 thermally-activated process가 억제되면서 도금특성을 저하시키는 것으로 추측할 수 있다. 이때, 분극 초기에 한계전류밀도가 나타나는 것은 용액 중의 Sn<sup>2+</sup> 이온이 ligand인 phenolsulfonate에 의해 둘러싸여 있으므로 상당히 거대한 이온의 형태를 가질 것이며, 용액 중에 축적된 phenolsulfonate의 농도가 증가할수록 전기 이중층의 outer Helmholtz plane 근방에서 ligand들을 해리시키기 어려워지거나 또는 ligand 역할을 하는 phenolsulfonate의 개수가 많아지므로 물질이동이 상당히 제한받기 때문으로 해석할 수 있다.

이상은 도금액의 노화를 phenolsulfonate의 축적에 초점을 맞추어 해석한 결과이며, 향후 용액 중에서 phenolsulfonate의 존재 형태 또는 Sn<sup>2+</sup> 이온과의 결합 형태 등을 분석하여 축적된 phenolsulfonate가 어떤 과정을 통해 Sn<sup>2+</sup> 이온의 물질이동을 제한하는 가에 대한 뒷받침이 필요하다.

#### 5. 결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 주석도금 용액내 phenolsulfonate 농도가 증가할수록 적정 도금전류 밀도범위가 좁아지며 TP 도금층 표면특성이 열화되었다.
2. 분극실험결과 음극분극 초기에 한계전류밀도가 나타나며, 도금액 노화정도가 증가함에 따라 한계전류밀도가 보다 낮은 전류밀도로 이동하였다.
3. PSA 농도가 높은 도금액과 노화된 도금액의 전기주석 도금거동은 거의 유사하며 용액내 phenolsulfonate 축적은 전해액의 노화와 직접적인 관련이 있으므로 가능한 한 낮게 관리되어야 한다.
4. 도금액의 온도가 증가할수록 한계전류밀도가 뚜렷하지 않고 도금액 노화의 영향이 적어짐에 따라 도금액의 노화는 물질이동과 같은 thermally-activated process의 제약에 의한 것이며, 축적된 phenolsulfonate가 주석이온의 mobility를 감소시킴으로써 정상적인 도금반응을 억제시키는 것으로 사료된다. .

#### 참고문헌

1. E. Morgan, "Tinplate and Modern Canmaking", Pergamon Press LTD., (1995)
2. USX Engineers and Consultants Inc., "Manual for the USS Electrolytic Tinning Process", (1991)
3. G. A. Federman, Fifth International Tinplate Conference, Paper No.9

- (1992)
4. P. M. Adams et al., Sixth International Tinplate Conference, 54, (1996)
  5. S. Glodowski and Z. Kublik, *Anal.Chim.Acta*, **130**, 133 (1981)
  6. J. A. McCarthy, *Plating*, 805 (1960)
  7. S. Meibuhr and P. R. Carter, *Electrochem Technol*, **2**, 267 (1964)
  8. G. P. Haight, Jr., and A. Katz, *Acta Chem. Scand*, **16**, 2076 (1962)
  9. F. R. Duke and N. C. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2076 (1959)
  10. S. W. Rabideau and B. J. Masters, *J. Phy. Chem*, **65**, 1256 (1961)
  11. K. Saijo et al, *J. Met. Finish Soc. of Japan*, 34, **12**, 23 (1983)
  12. H. Date et al, *CAMP-ISIJ*, **9**, 464 (1996)