

폴리아닐린과 첨가제에 따른 아연전기도금층의 표면 외관 특성

이상백[†] · 박형호* · 배인성* · 윤재식* · 김병일**

자동차부품 및 소재연구개발센터

*희유금속 소재 연구소

**순천대학교 재료·금속공학과

Characteristics of Surface Appearance of Zn Electrodeposits with Polyaniline and Additives

Sang Baek Lee[†], Hyung Ho Park*, In Sung Bae*, Jae Sik Yoon* and Byung Il Kim**

Research and Development Center for Automobile Parts and Materials

*Korea Research Institute of Rare Metals

**Material Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University

(2002년 1월 22일 받음, 2002년 2월 19일 최종수정본 받음)

Abstract Effect of polyaniline and additives on surface appearance of Zn electrodeposition was investigated by SEM and XRD analyzing. We carried out the experiment from sulfate Zinc bath containing sulfonated polyaniline, gelatin and thiourea by EG(Electrodeposition) simulator. Addition of polyaniline and gelatin in bath, crystal size and shape of hexagonal plane of Zn crystal reduced. Mixing of thiourea, however, brittle deposits were observed because of the difference between vertical growth and parallel growth. (10 $\bar{1}1$) peak appeared with polyaniline and gelatin in XRD analysis. In case of mixing of polyaniline, gelatin and thiourea, (10 $\bar{1}1$) peak appeared and intensity of Zn basal plane decreased. These results suggested that overpotential increased with addition of polyaniline and additives in bath.

Key words: Zinc, electrodeposition, polyaniline, gelatin, thiourea

1. 서 론

전기도금법은 Volta가 전지를 개발한 200여년 전부터 쓰여져 이때까지 많은 개량이 이루어졌지만 기본 원리만은 변하지 않고 음극(cathode), 양극(anode), 전해질(electrolyte)을 이용하여 원하는 금속을 음극에 석출시키는 기술이다.¹⁾ 이러한 전기도금법을 이용하면 일부 알칼리 계열 금속을 제외하고는 모든 금속 및 금속 합금을 모재에 도금할 수가 있다.

특히 전기도금분야에서 기능 도금(functional plating)은 종래의 장식도금 또는 방식도금과는 달리 도금층의 기능적인 요소에 중점을 두고 새로운 용도를 개척하고 있다. 최근 들어서는 전기적, 자기적, 광학적 목적과 같이 기능성 박막 제조나 미세 구조물 제작 등 초미세 센서 등에 쓰이면서 중요성이 대두되고 있다. 특히 ULSI(Ultra Large-Scale Integration)에서 구리 배선에 대한 IBM의 발표²⁾ 이후 기능 도금에 관련된 많은 연구가 진행되고 있다.

기능도금의 한 방법으로서 분산도금(分散鍍金; dispersion plating)은 교반되는 도금액에 10 μ m 이하의 Al₂O₃, Cr₂O₃, 다이아몬드, SiC, TiN, 테프론, 흑연, 콜로이드 실

리카(colloidal silica : SiO₂), TiO₂, BaCrO₄, 유기 고분자 등의 미립자를 분산시켜 전착 이온과 같이 공석(codeposition)시키는 공정을 말한다. 이 도금층에는 금속 기지에 미립자가 분산된 복합피막을 이루게 되므로 복합도금(composite plating)이라고도 한다.³⁾ 이 제조 기술은 1960년대에 개발되기 시작하여 도금피막의 내마모성, 내열성, 내식성, 윤활성, 비점착성 등을 향상시켜 새로운 공업 재료의 용도로 주목받고 있다. 지금까지 분산 도금은 Zn+polystyrene⁴⁾, Ni-OMC(oil-microcapsule)⁵⁾, Zn-Ni(powder)⁶⁾, Cu-Al₂O₃⁷⁾, Ni-Al₂O₃⁸⁾ RDE(rotating disc electrode) 위의 Ni/SiC⁹⁾, Ni-P-Al₂O₃¹⁰⁾ 등 많은 연구 결과가 발표되었다. 최근에는 SiO₂ 또는 Al₂O₃를 분산시킨 Zn 복합도금강판의 경우, 우수한 내식성과 페인트성을 갖는 것으로 알려지고 있으며¹¹⁾, 실란 커플링제(silane coupling agent)를 첨가한 Zn-SiO₂¹²⁾, Zn-TiO₂-SiO₂¹³⁾ 등의 연구 결과가 발표되었다.

그러나 지금까지의 분산도금은 콜로이드 형태를 제외하고 분말이나 세라믹 등의 입자가 비교적 큰 분산체가 적용되었고, 주로 소형 장치에서 연구가 진행되어 재현성이 떨어지는 단점을 가지고 있었다. 따라서 본 연구에서는 대용

[†] E-mail: snake123@dreamwiz.com

Table 1. Chemical composition of sulfate Zinc bath

Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
3.57	0.81	0.11	6.01	0.82	210	0.96	4.07	1947	5.74	0.3	bal.

Table 2. Bath condition and operating condition of electrolysis

Bath Conditions	Operating Conditions
Sulfate Zinc Bath : (Table 1) pH : 1.66 polyaniline : 0~0.5 vol. % Additives : 0~100 ppm ea.	Amount of Charge : 2.4kC/dm ² Cathode Current Density : 50A/dm ² Bath Temperature : 60℃ Flow speed : 1.5m/s

량(출력전류 : 100A, 도금액 : 20 ℓ)의 전기도금 시뮬레이터(simulator)를 이용하여 최근 주목받고 있는 전도성 폴리아닐린(conducting polyaniline)을 도금액에 분산시켜 전착 피막의 표면 외관 및 결정 배향 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 음극 소재는 저탄소 냉연 강판(300mm×150mm×0.8mm)을 사용하여 다음과 같은 조건으로 전처리를 하였다.

- 수세 후 NaOH 3g/ℓ, Na₃PO₄ · 12H₂O 31.3g/ℓ, Na₂CO₃ · 10H₂O 35.6g/ℓ의 알칼리 탈지액에서 1분간 탈지
- 수세 후 아세톤 탈지 및 브러싱(brushing)
- 수세 후 H₂SO₄ 10% 용액에서 수초간 산세 및 브러싱
- 수세 및 건조

준비된 음극용 시편은 한쪽 면의 전해 석출면(70mm×50mm)을 제외하고는 절연테이프(3M, 2-0300, USA)로 절연처리 하였다. 본 실험에 사용된 도금액 조성을 Table 1에, 전해 조건을 Table 2에 나타냈다.

도금액은 황산아연(Zinc Sulfate)을 적용하였다. 분산제로서 사용된 폴리아닐린(polyaniline : aquaPass-01x, 5%, mitubishi rayon)은 대략 20nm의 입자크기를 갖는 폴리아닐린이 술폰산 용액(sulfonated solution)에 안정한 상태로 분산된 형태이며 도금액에 0.5vol.%까지 분산시켰다. 분산제와 같이 첨가된 티오요소(thiourea : H₂NCSNH₂) 및 젤라틴(gelatin)은 각각 0~100ppm까지 첨가시켰다. 도금에 앞서 도금액에 분산제 및 첨가제를 혼합시키고 약 10분 정도 도금액을 순환시켰다. 도금조건은 예비실험을 통해 가장자리 과도금(edge burning)이 생성되지 않는 전류 밀도 조건(50A/dm²)을 선택하였고, 아연 부착량은 20g/m²로 하였다.

Fig. 1에 본 실험에 사용된 전기도금용 시뮬레이터를 개략적으로 나타냈다.

이 도금장치는 외부출력 100A, 도금액 20ℓ 용량의 순환식 범람형(overflow type)이며 온도 편차는 ±2℃였다. 양극은 불용성 Pb-Sn(270mm×170mm)을 사용하여 음극과의 극간 거리를 20mm로 고정시켰다. 실험이 종료된 시편은 수세 후 열풍건조기로 건조시킨 후, 도금층 표면 양상을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SEM, Hitachi,

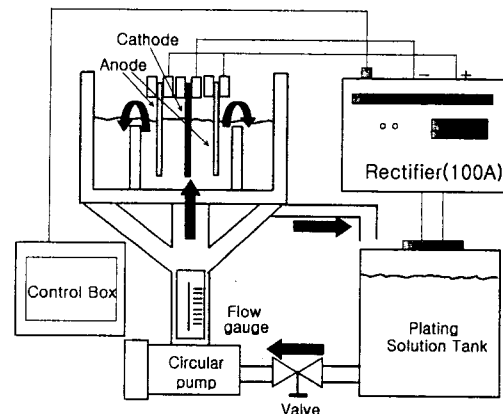


Fig. 1. Schematic diagram of electroplating apparatus used in this study

S3500N)을 사용하였다. 결정의 방향성 관찰을 위해서는 X선 회절장치(X-Ray Diffractometer, RIGAKU/USA, Model D/max-111A, soft. v.2.8)을 적용하였다. X선 회절분석은 구리 타겟을 이용하여 40kV, 30mA, 분당 4°조건이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도금층의 표면 외관

Fig. 2는 황산아연 도금액에 폴리아닐린을 0~0.5 vol.%, 젤라틴과 티오요소를 각각 100ppm까지 첨가한 아연 도금층 표면 외관을 비교한 것이다. 이 후부터는 다음과 같이 각 실험 조건을 약식 표기하겠다.

(P1 = Polyaniline 0.05vol. %, P2 = Polyaniline 0.5vol. %, G1 = Gelatin 10ppm, G2 = Gelatin 100ppm, T1 = Thiourea 10ppm, T2 = Thiourea 100ppm)

Fig. 2(a)와 같이 무첨가의 황산 아연도금에서는 도금 결정이 전형적인 육각 판상의 형태를 나타냈다. 도금 조건 및 지지염, 첨가제의 종류에 따라서 도금 결정 형태에 차이가 있지만, 아연수화물과 단순 지지염에 의해서만 전착된 아연의 결정형태는 육각 판상결정의 적층으로 이루어지고, 강판의 결정립마다 적층 방향이 변화하며 일정한 방향성을 가지고 있다.¹³⁾

Fig. 2(b)와 같이 기본 아연도금액에 폴리아닐린을 0.5vol.%까지 첨가함에 따라 아연 결정의 미세화 양상이 뚜렷하고 판상 결정의 양상이 감소하였다. Fig. 2(c)와

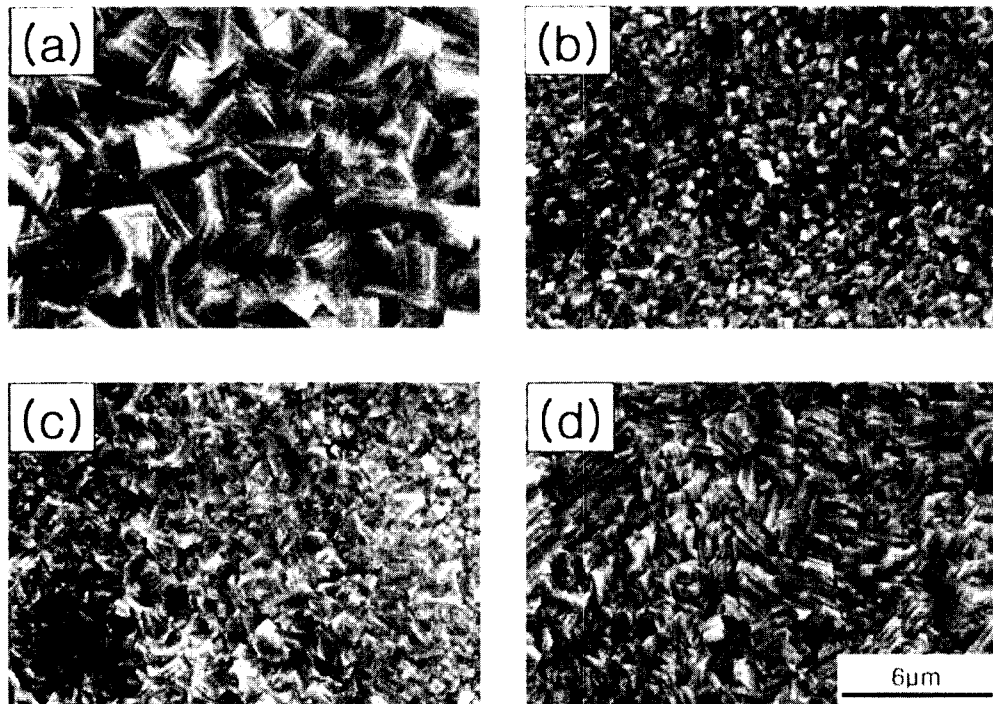


Fig. 2. SEM micrographs of Zn deposited from Zn sulfate bath with single addition of polyaniline, gelatin and thiourea (a) addition free (b) P2 (c) G2 (d) T2

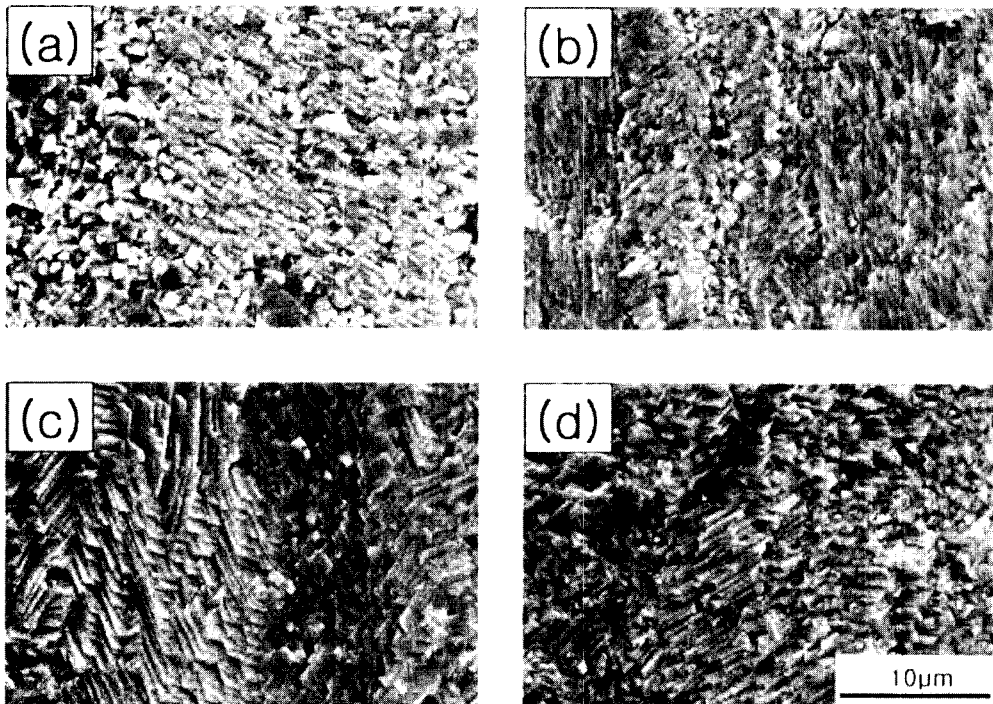


Fig. 3. SEM micrographs of Zn deposited from Zn sulfate bath with binary addition of polyaniline, gelatin and thiourea (a) P1 + T2 (b) P2 + T2 (c) G1 + T1 (d) G2 + T1

(d)의 젤라틴, 티오요소를 각각 100ppm까지 첨가한 경우는 결정이 판상결정이 미세화되었으며, 젤라틴보다는 티오요소를 첨가한 경우가 결정의 각형 양상이 뚜렷하였다.

이러한 결정 미세화 양상은 Zn^{2+} 이온이 전착되기 전 음극 소재의 표면에 분산제 또는 첨가제 등이 성장점 (kink)에

우선 흡착하여 Zn^{+2} 이온의 결정 성장속도를 방해하기 때문이다.¹³⁾

Fig. 3은 황산아연 도금욕에 폴리아닐린, 젤라틴, 티오요소를 2원제로 조합하여 첨가했을 때 도금층 표면 외관을 비교한 것이다.

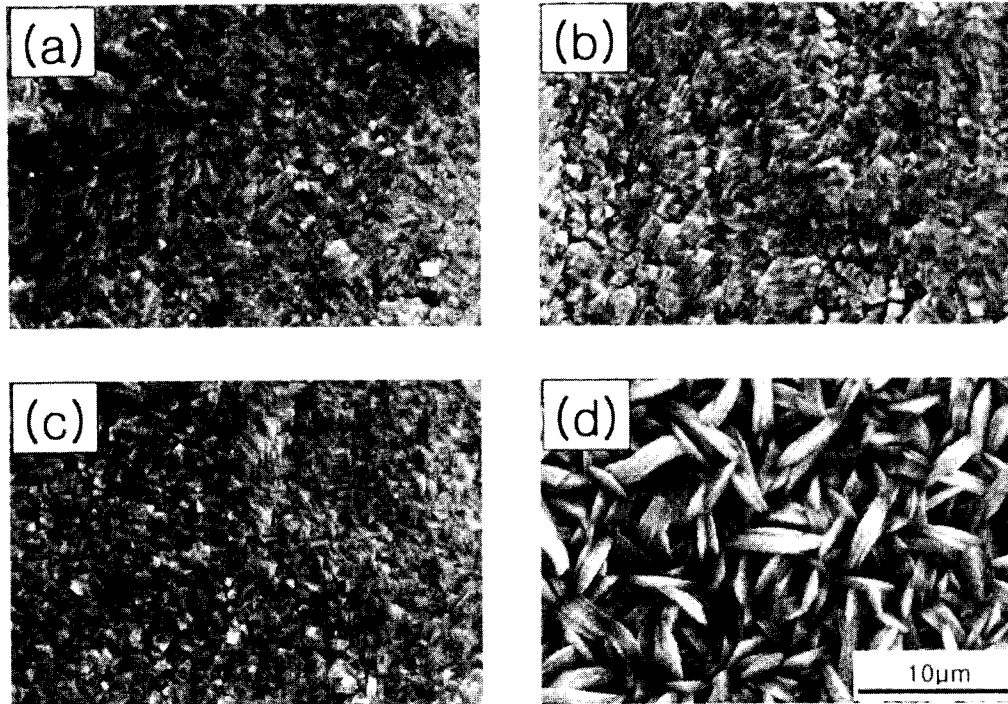


Fig. 4. SEM micrographs of Zn deposited from Zn sulfate bath with ternary addition of polyaniline, gelatin and thiourea (a) P2+G2+T1 (b) P2+G1+T1 (c) P1+G2+T2 (d) P2+G2+T2

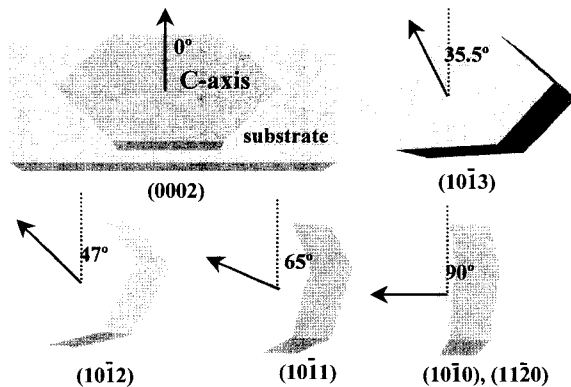


Fig. 5. Classification of Zn crystal plane¹³⁾

그림에서와 같이 폴리아닐린, 젤라틴 첨가량이 증가함에 따라 아연결정이 미세화 되었다. 반면, 티오요소 첨가량이 증가함에 따라서 Fig. 3(a), (b)와 같이 거친 도금이 형성되었다. Fig. 3(c), (d)의 경우는 전체적으로 아연 결정들이 모재 표면에 대해서 비스듬히 성장하고 성장방향이 일정하지 않았다. 또한 서로 비슷한 방향으로 성장한 육각 판상의 결정들이 다른 방향으로 성장한 결정들과 경계를 나타냈다.

아연 도금피막의 표면 외관 변화는 도금 전해조건, 욕조성, 첨가제 등에 따른 도금 과전압의 변화에 기인하며^{12,13)}, 폴리아닐린, 티오요소, 젤라틴의 첨가에 의해 결정이 미세화되고 다른 도금 표면형상이 관찰되었다.

Fig. 4는 황산아연 도금욕에 폴리아닐린, 젤라틴, 티오요소를 3원계로 조합하여 첨가한 아연도금층의 표면형상 변화를 나타낸 것이다.

3원계 역시 아연 결정이 미세하고 결정성장 방향이 불규칙하였다. 일반적으로 아연도금에서 전해 조건, 석출량 등의 변화에 따라서 광택이 감소하기 때문에 티오요소는 황산아연도금에서 광택제 (brightener)로서 사용된다. 본 실험과 같이 분산제와 다른 첨가제 (광택제, 평활제 등)와 혼합해서 사용하는 경우는 아연 결정핵의 생성수와 전착면에 수직으로 성장하는 결정 성장속도, 그리고 원판 표면에 평행으로 성장하는 속도가 불균형해지는 것으로 생각된다. 따라서 폴리아닐린, 젤라틴, 티오요소를 2원계 또는 3원계로 첨가하면 성장 방향, 성장 각도 등이 일정하지 않다. 특히 Fig. 4(d) 경우는 같이 분산제, 첨가제 등이 혼합, 첨가됨에 따라 아연 결정이 긴 난알 모양의 형상으로서 원판표면에 아연기저면 (basal plane)이 수직 성장한 것으로 볼 수 있다.

이것을 Fig. 5의 원판표면과 아연기저면 각도에 따른 결정 면방위를 분류한 모델¹³⁾을 참고할 때, (10 $\bar{1}1$), (10 $\bar{1}0$) 및 (11 $\bar{2}0$) 등의 결정 방위 성향이 강하게 나타남에 따라 Fig. 4(d)와 같은 결정이 생성되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 각각의 조건들을 고배율로 관찰한 것으로서, 아연결정 표면에 미세 입자들이 노듈 (nodule) 타입으로 부착되었다.

Fig. 6(a), (b)의 경우는 육각 판상결정 양상이 뚜렷하고 미세 입자들이 판상결정 표면의 외곽선을 따라 단계적으로 부착되었다. Fig. 6(c), (d)의 경우는 아연의 판상 결정 양상이 감소하고 모재 표면과 수직으로 성장하였으며, 미세 입자들이 결정 표면 위에 불규칙하게 부착되었다. 이러한 양상은 Kazuo Kondo¹⁴⁾ 등의 연구결과와 유사하며 전류

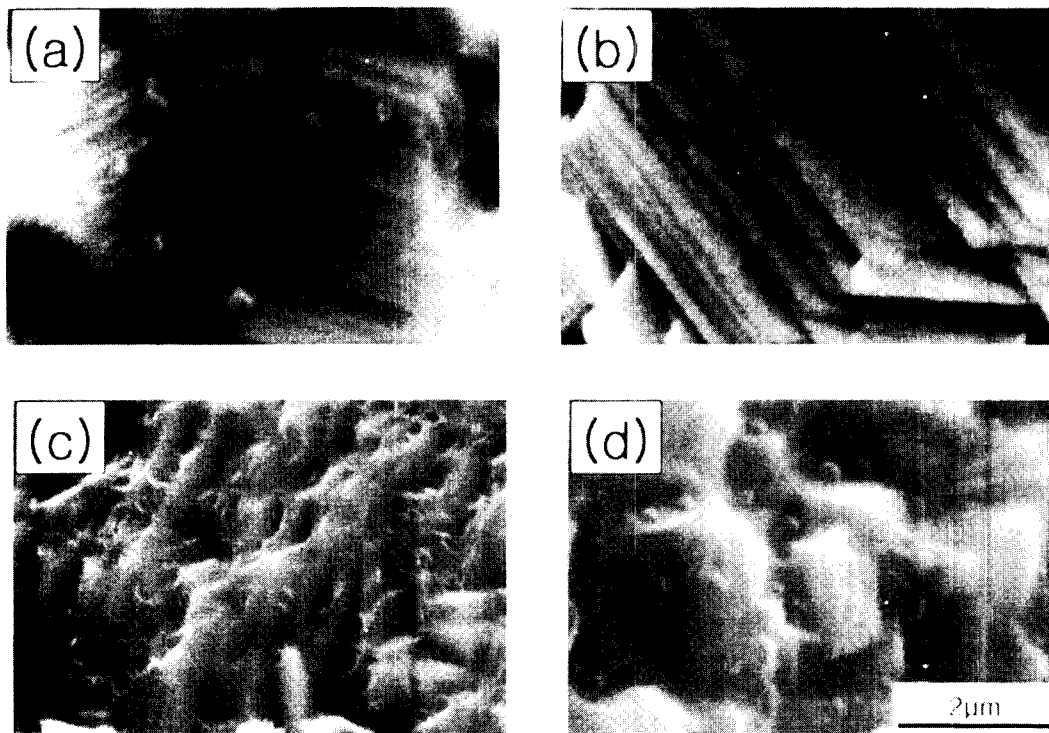


Fig. 6. SEM micrographs of Zn deposited from Zn sulfate bath with addition of polyaniline, gelatin and thiourea (a) P2 (b) P2+G2 (c) P2+T2 (d) P2+G2+T2

집중 등에 의해 아연 결정의 외곽 부분에 분산 입자의 부착율이 높은 경향이 있다. 분산 도금은 분산입자들의 함침과 표면부착이 동시에 이루어지며, 특히 분말을 사용한 분산도금의 경우는 표면에 부착된 분산제가 이탈되거나 응집되기 때문에 표면 부착보다는 내부 공석량이 중요하다.¹⁵⁾ 반면 콜로이드 형태나 유기 고분자 형태의 분산제는 전착 결정이 입자 표면에 부착되어 입자 복합체를 형성한 후 음극 또는 결정 표면에 부착하여 결정 성장에 영향을 미치기 때문에 표면 부착 거동이 중요하다.¹⁶⁾ 따라서 결정 성장을 원판 표면과 수직으로 성장시켜 평탄 면을 감소시키거나, 요철을 갖는 난알형으로 결정 입자를 변화시키면 부착 성향이 증대될 것으로 예상된다.

3.2 도금층의 결정 배향성

Fig. 7은 무첨가 조건인 아연도금 및 폴리아닐린, 젤라틴, 티오요소를 단일 첨가한 조건의 X선 회절분석 결과이다.

황산계의 전기아연도금 피막은 도금과전압을 하강시키는 조건(저전류밀도, 고유속, 저 Na_2SO_4 농도)에서는 (0002) 면에서 강한 배향성이 나타난다. 반대로 과전압을 상승시키는 조건에서는 (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) 면에서 배향이 쉽게 일어난다.¹³⁾ 그러나 도금 종류는 물론 사용한 금속염 및 첨가제의 종류에 따라서 다른 경향이 발생한다. 특히 유기물을 첨가하면, 유기물이 도금결정면의 성장점에 흡착하여 결정 성장을 방해하고 2차 핵생성을 촉진함으로써 결정이 미세화된다. 또한 유기물의 첨가량을 증가시키면 따라서 도금과전압이 상승되어 전기아연도금의 경우(10 $\bar{1}$ 0) 면의 배향 지수가 상승한다.¹⁸⁾ Fig. 7의 무첨가 및 단일 첨가의 조건에서

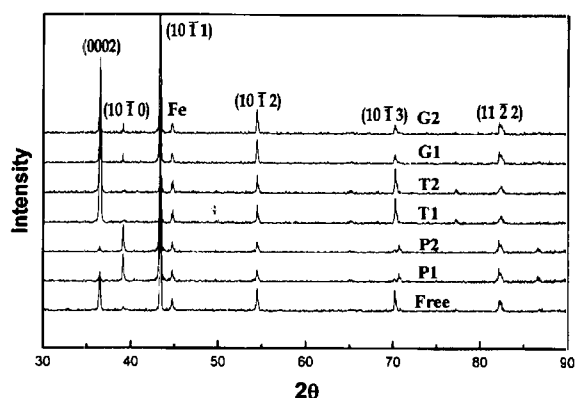


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Zn deposited from Zn sulfate bath with single addition of polyaniline, gelatin and thiourea

는 우선 방위가 (10 $\bar{1}$ 1), (0002) 순이며 각각 젤라틴, 폴리아닐린을 첨가함에 따라서 (100)의 방위 피크가 나타났다.

또한 폴리아닐린 첨가량이 증가함에 따라 아연 기저면인 (0002)의 회절 강도가 감소하였다. 이러한 이유는 폴리아닐린 분산제 및 젤라틴, 티오요소와 같은 첨가제에 의해서 도금과전압이 변화되어 결정성장 방향이 변화되었기 때문이다. 젤라틴, 티오요소 보다도 폴리아닐린에 의해서 이러한 양상이 강하기 때문에 (10 $\bar{1}$ 0)의 방위 피크는 물론 (0002)의 회절 강도가 감소하였다.

Fig. 8은 폴리아닐린, 젤라틴, 티오요소를 2원계로 첨가한 조건의 X선 회절분석 결과이다.

Fig. 7의 무첨가 및 단일 첨가조건과 같이(10 $\bar{1}$ 1)의 우

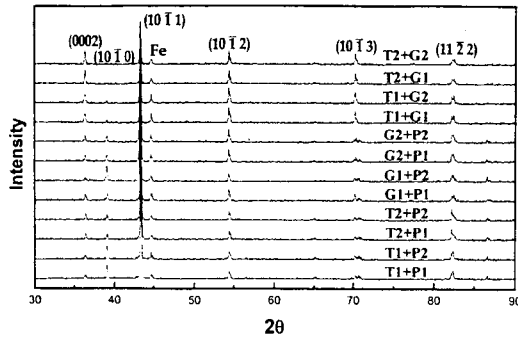


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Zn deposited from Zn sulfate bath with binary addition of polyaniline, gelatin and thiourea

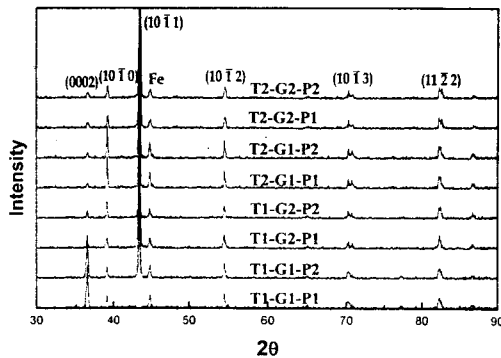


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Zn deposited from Zn sulfate bath with ternary addition of polyaniline, gelatin and thiourea

선방위가 관찰되었으며 젤라틴, 폴리아닐린 계열에서 $(10\bar{1}0)$ 의 방위 피크도 관찰되었다. 또한 Fig. 7의 T1, T2, Fig. 8의 T2-G2, T2-G1 조건처럼 티오요소 단독 또는 티오요소-젤라틴 계열에서는 $(10\bar{1}0)$ 의 회절 피크가 관찰되지 않거나 피크 강도가 미약하였다. 반면, 폴리아닐린-티오요소 계열에서 $(10\bar{1}0)$ 의 회절 피크가 관찰된 것으로 유추해 볼때, $(10\bar{1}0)$ 의 결정방위는 폴리아닐린에 의한 도금과전압 변화에 크게 의존하는 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 9는 폴리아닐린, 젤라틴, 티오요소의 3원계 첨가 조건의 X선 회절분석 결과이다.

Fig. 4(d)와 같이 아연 결정의 기저면이 원판표면에 수직으로 성장함에 따라서 $(10\bar{1}1)$ 의 우선방위 양상 및 $(10\bar{1}0)$ 의 회절피크가 강하게 관찰되었다. 또한 앞서 설명한 것과 같이 티오요소를 단일 첨가한 경우는 아연 기저면인 (0002) 와 $(10\bar{1}1)$ 의 회절 강도가 강하게 나타났으나, 폴리아닐린 및 젤라틴과 혼합, 첨가함에 따라서 원판 표면에 수직으로 성장하는 경향이 강하게 나타났다.

이상의 X선 회절분석 결과, 폴리아닐린과 젤라틴이 도금과전압을 변화시켜 아연 결정의 수직 성장에 강한 영향을 주는 것으로 판단된다. 또한 티오요소를 단일 첨가한 경우는 아연 기저면이 원판 표면에 평행 또는 비스듬하게 성장하나 폴리아닐린과 혼합 첨가한 경우는 원판 표면에 수직하게 성장하는 경향을 나타냈다.

이것은 티오요소가 폴리아닐린에 강한 영향을 받거나, 혼

합 첨가시 아연 결정핵의 생성수와 전착면에 수직으로 성장하는 결정 성장속도, 그리고 원판 표면에 평행으로 성장하는 속도가 불균형해지기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

1) 폴리아닐린 분산과 젤라틴 첨가에 의해 아연 도금결정이 미세화 되었으며, 육각판상결정의 양상이 감소하였다. 폴리아닐린과 젤라틴, 티오요소의 혼합 첨가에 의해서는 아연 결정들이 모재 표면에 대해서 비스듬히 성장하고 성장방향이 일정하지 않으며, 서로 비슷한 방향으로 성장한 육각판상의 결정들이 다른 방향으로 성장한 결정들과 경계를 나타내는 성장거동이 관찰되었다. 또한 티오요소 첨가량이 증가하는 혼합 첨가의 경우는 아연 결정핵의 생성수와 전착면에 수직으로 성장하는 결정 성장속도, 그리고 원판 표면에 평행으로 성장하는 속도가 불균형해졌다.

2) 결정 방위면에서는 폴리아닐린, 젤라틴의 첨가에 의해서 $(10\bar{1}1)$ 의 방위가 관찰되었으며 폴리아닐린 및 첨가제들을 혼합한 경우 $(10\bar{1}1)$ 의 회절 피크가 조사되었다. 또한 젤라틴, 티오요소를 단독으로 첨가했을 경우는 (0002) 아연기저면의 회절강도가 증가하였으나, 혼합 첨가했을 경우는 (0002) 의 회절강도가 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Tuck, "Modern Battery Technology", 23, Ellis Horwood (1991).
2. L. Zucherman, The New York Times, Sept. 22, (1997).
3. Hee-Taek Yum, Ju-Sung Lee, Electroplating & Surface treatment, (1991).
4. A. Hovestad, L.J. Janssen, 50th ISE Meeting, Abstract No. 56, Pavia, Italy, 5-10 Sept. (1999).
5. S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaer, J.P. Celis, Surf. Coat. Technol. 71, 267 (1995).
6. R.A. Tacken, P. Jiskoot, L.J. Janssen, J. Appl. Electrochem. 26, 129 (1996).
7. X.M. Ding, N. Merk, B. Ilchner, Mechanical behaviour of metal-matrix composite deposits Journal of Materials science, 33, 803-809 (1998).
8. V.P. Greco and W. Baldauf, Plating 55, 250 (1968).
9. G.E. Dieter, "Mechanical metallurgy" McGraw-Hill, London, (1988).
10. G.W. Marshall, D.B. Lewis, D.C. layton, K. Blake, B. Dodds, Surf. and Coatings Tech. 96, 353-358 (1997).
11. M. Hiramatsu, H. Kawaski, Hyoumen-gijitu, 40, 406 (1989).
12. M. Hiramatsu, H. Kawaski, T. Omi, Y. Nakayama, Hyoumen-gijitu, 38, 12 (1987).
13. D. Aslanidis, J. Fransaer, J.P. Celis, J. Electrochem. Soc., 144, 2352 (1997).
14. Kazuo Kondo, Atsufumi Ohgishi, Zennosuke Tanaka, J. Electrochem. Sci, 147 (7), 261-263 (2000).

15. Celis, J.P. Roos, J.R. & Buelens, C., A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402-1408 (1987).
16. V. Terzieva, J. Fransaer and J.P. Celis, Codeposition of hydrophilic and hydrophobic silica with copper from acid copper sulfate baths, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(1), 198-202 (2000).
17. 鷺山勝, 川正樹, 渡 勉 : 鐵と鋼, **76**, 1301 (1990).
18. 高杉政司, 渡 秋男, 岡 襄二 : 鐵と鋼, **71**, 462 (1985).