

염화물욕 아연 전기도금 계면반응 및 결정립 미세화

박 정 렬 · 김 현 태*

포항종합제철주식회사 기술연구소

Electrogalvanizing Reactions and Grain Refinement in a Chloride Solution

J. R. Park and H. T. Kim*

Technical Research Laboratories, POSCO 699 Kumho-dong, Kwangyang 545-090, S. Korea

*P.O.Box 36, Pohang 790-785, S. Korea

Electrode reactions and electrodeposited morphologies of an electrogalvanizing interface in a concentrated zinc chloride solution at 60°C have been studied by galvanodynamic polarization and AC impedance measurements and SEM observations as a function of the current density and a grain refining additive. The electrogalvanizing without the additive has been under the mixed control of charge transfer and diffusion of zinc ion over all the current range up to the limited galvanizing current, leading to coarse, irregular and blocky type of electrodeposits. Addition of a small amount of the additive makes the electrode reactions under the adsorption of the additive and the formation of kink site besides the charge transfer at low current density, resulting in nucleation-controlled electrodeposits. With increasing current density, the adsorption of the additive diminishes rapidly, the kink site formation decreases gradually and the electrogalvanizing is influenced gradually under the diffusion of zinc ion, resulting in growth-controlled large crystalline electrodeposits but still smaller than those formed without the additive. The addition of the additive increases the charge transfer resistance, so inhibits the electrogalvanizing. The AC impedance technique has been shown to be a powerful method in revealing detailed electrode reactions and in their interpretation.

Keywords : electrogalvanizing, chloride solution, galvanodynamic polarization, impedance, SEM observation, mixed control, charge transfer, diffusion.

1. 서 론

자동차 및 가전 제품의 외관용 강판으로 내식성과 미려한 외관성과 도금층의 균일성을 확보하기 위해 강판 상의 아연 및 그 합금계 전기도금층이 각광받게됨에 따라, 본 도금계에 대한

전기화학적 및 야금학적 연구가 활발히 진행되고 산업화되어 왔다. 전기도금을 포함한 전극반응의 전기화학적 연구는 대부분 정상상태의 분극이나 순간적 또는 일시적인 분극 기법 또는 교류 임피던스 기법에 의하여 수행되어 왔다. 이 중 후자는 전극반응에 영향을 미치지 않을

정도로 전극에 미소한 교류 신호를 고주파수에서 저주파수의 넓은 범위(예를 들면 10kHz에서 0.1mHz)에 걸쳐 인가하여 전극면과 주위의 임피던스를 측정 및 해석하는 방법으로서 타 기법보다 전극반응 속도 및 기구를 규명하는데 우수하다. 1970년대 이후 광범위한 주파수대에서 전기화학적 임피던스를 측정할 수 있는 장치가 실용화된 이후 전기화학 반응연구에 활용되어 아연,¹⁻⁷⁾ 니켈,^{6,8,9)} 은,^{10,11)} 및 코발트¹²⁾의 전기도금 세부 반응을 가상 및 설명하여 도금층의 성장속도와 기구가 규명되어 왔다. 이런 연구는 주로 프랑스의 Wiart^{1-9,11)}와 그 동료들에 의해 수행되어 왔다. 아연 전기도금 반응은 Wiart¹⁻⁷⁾의 다단계 세부적인 방전반응과 자체촉진(autocatalytic) 방전반응 등 세부적인 반응에 의해 진행됨을 잘 설명할 수 있었다. 특히 반응 중간 생성물로 가정된 수소 흡착원자(H_{ads}), 아연 1가 흡착이온(Zn^+_{ads}), 도금면 결정 kink 자리(Zn^*), 효과적으로 도면 면에 흡착한 도금 첨가제(Y_{ads})의 도금면에 흡착 및 방전흡착과 도금 반응물과 첨가제의 도금면으로의 확산이 포함된 다단계 세부 반응에 의한 아연 전기도금 전체 반응속도 및 반응 임피던스는 실험적 및 이론적으로 잘 일치되고 설명될 수 있었으며 동시에 가정된 중간 생성물의 존재가 이론적으로 확인되어 왔다. 주로 황산욕, Leclanche욕 및 알칼리 용액에서 아연 전기도금에 관해 많이 연구되어졌다.

그러나 염화물과 같은 고용해성의 단순염욕에서 강판 상의 아연 및 그 합금 연속 전기도금의 산업화가 활발히 이루어져 왔지만 이런 고농도 및 고온의 염화물 수용액에서의 아연 전기도금에 관한 세부반응 기초연구는 아직 발표된 바 없다. 또한 본 도금욕에서의 도금조건의 변화와 첨가제에 따른 핵생성 주도형 및 성장 주도형의 도금층 미소조직과 본 조직 형성시의 측정된 전기화학적 임피던스의 해석 및 관련성의 연구는 부족한 상황이다. 특히 도금층 조직 변화를 유효하게 일으키는 첨가제 개발에 임피던스 해석기

법은 유용하게 적용될 것으로 기대된다. 본 연구는 이런 점들에 착안하여 염화물욕에서의 아연 전기도금의 분극현상과 도금조건 및 결정립 미세화에 따른 도금계면의 전기화학적 임피던스와 도금층 조직변화를 조사 분석하고자 한다.

2. 실험방법

도금용액은 산성의 진한 염화아연 용액으로서 고순도 시약급의 약품과 물로 제조되었으며(1.5m $ZnCl_2$, 4.7m KCl, pH 2 및 pH4), 필요시 상용의 polyethyleneoxide-base 첨가제를 0.25, 0.50 및 1.00ml/l로 참가하였다. 도금실험시 용액은 정지상태를 유지하였으며 온도는 60℃를 유지하였고, 대 실험시 800ml의 용액을 사용하였다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이 본 실험의 모든 전기화학적 측정 및 조절에는 3극방법을 적용하였다. 상대전극(counter electrode : CE)은 도금양극으로서 99.9%의 아연판을 사용하였으며, 작용전극(working electrode : WE)은 아연 전기도금되는 판으로서 저탄소 강판을 사용하였다. 강판에 잔류하는 압연유를 제거하기 위하여 알칼리 탈지, 초음파 아세톤 및 알콜 세정을 실시하였다. 도금면적은 1.0cm²가 되게끔 테플론(PTFE)으로 만들어진 시편 홀대를 사용하여 정지 도금욕에 노출시켰다. 아연 도금반응의 전류 및 전

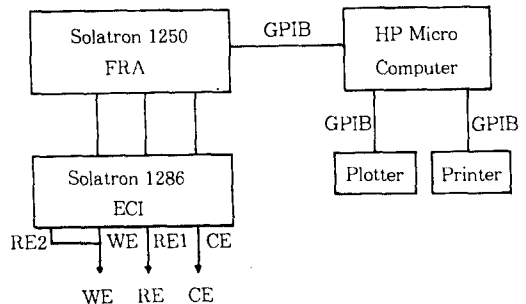


Fig. 1. A schematic of an electrochemical and impedance measuring apparatus for an electrogalvanizing cell.

위 측정 및 조절을 위하여 기준전극(reference electrode : RE)으로 포화감홍전극(SCE)을 사용하였다. 이 때 SCE는 도금조와는 별도의 실온(25℃)의 도금용액 용기에 담겨졌으며 도금조와 별도의 용기 사이에는 Luggin capillary probe를 사용하여 액체연결되었으며, probe 끝은 WE 중앙에 최대한 가깝도록 그러나 접촉되지 않도록 위치시켰다.

전기화학적 조절 및 측정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Electrochemical Interface(Solartron model 1286)를 사용하였으며 도금면의 전기화학적 임피던스 측정시는 본 Interface 외에 주파수 반응 분석기(Solartron model 1250)를 부가하여 측정하였으며, 모든 조작 및 기록을 위해 personal computer를 사용하였다. 도금반응 즉 음극반응의 분극현상을 개괄적으로 관찰하기 위해 WE에 대해 음극 동전류 분석곡선을 개회로 상태에서 한계전류밀도(급격한 수소발생하는 전류밀도) 이상까지 측정하였다. 이 때 WE는 먼저 개회로 상태에서 10분간 안정화를 위해 유지된 후 1.0mA/sec의 주사속도로 분극화시켰다. WE의 임피던스 측정은 각각 5, 10, 50, 100 및 180mA/cm²의 정전류 상태에서 각 WE마다 도금을 계속시키면서 5분 경과 후에 해당 정전류값의 1/10에 해당하는 크기의 교류 전류 신호를 부가하여 실시하였다. 이 때 신호의 주파수는 고주파수 10kHz에서 저주파수 10mHz로 단계적으로 0.63배가 되게끔 하향 sweeping 되었다(5번 측정/decade). 각 신호의 인가시간은 최소시간(Solartron 1250 규정)을 적용하여 상기 주파수 범위의 임피던스 측정시간은 16분 걸렸다. 10mHz 보다도 더 낮은 주파수에서도 임피던스 측정은 가능하지만 측정시간이 길어짐에 따라서 도금이 두껍게(특히 고 전류밀도 경우) 입혀져 도금용액의 아연이온 농도의 변화와 비현실적인 도금이 실시되므로 최저 주파수를 10mHz로 제한하였다. 분극 또는 임피던스 측정시 매번 새로운 WE와 도금용액을 사용하였고, CE와 RE는

시험할 용액으로 매번 충분히 세척하였다.

임피던스 측정을 끝마친 즉 총 22분간 일정 전류치에서 도금된 시편의 표면조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

본 제한된 주파수 범위의 임피던스 측정자료를 복소평면에 표시한 후 본 범위보다 더 높은 주파수대와 더 낮은 주파수대로 임피던스 궤적을 본 측정치와 최대한 유사하게 연장하여(복소평면에 점선으로 표시하여) 얻어진 복합된 임피던스 궤적을 도금계면반응 해석에 이용하고자 하였다. 따라서 이런 연장시의 오차가 도금계면의 임피던스값의 오차를 일으키게되는 제한점을 가지고 있다. 이런 상황에서 추정해석된 도금계면반응을 분극곡선과 도금층 미세조직으로부터 추론되는 계면반응과 비교하고 동시에 유사도금계에서 조사 발표된 문헌의 자료와 비교하므로써 우선 현단계에서 고찰하고자 한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 3은 각각 pH 2와 pH 4의 고농도 염화아연 60℃ 용액에서의 강판의 아연 전기도금시 본 첨가제 농도에 따른 동전류 분극곡선을 측정한 결과이다. 모든 분극 곡선은 음전류 증가에 따라 음전압이 처음엔 서서히 증가하다가 한계 전류밀도에 도달하자 급격히 증가한다. 즉 저전류 밀도에서는 전하 이동에 의한 율속과 고전류 밀도에서는 확산율속의 전류를 보여 준다. 전류-전압 관계에서 계면반응은 전류증가에 따라 전위도 단순 증가하며, 감소하는 즉 음의 분극현상²⁻⁶⁾은 관찰되지 않았다. 한계 전류밀도는 첨가제가 첨가되지 않았을 경우 pH 2 용액에서는 200mA/cm²이고 pH 4 용액에서는 220mA/cm²이며 첨가제가 첨가되면 약간 증가했다. 즉 수소이온이 많을 경우 물의 분해를 약간 촉진시켜 200mA/cm²에서 급격한 수소발생을 일으킨다. 그러나 첨가제는 이와 반대로 물의 분해를 약간 억제한다. 특히 Fig. 2에서는 첨가제 양이 증가

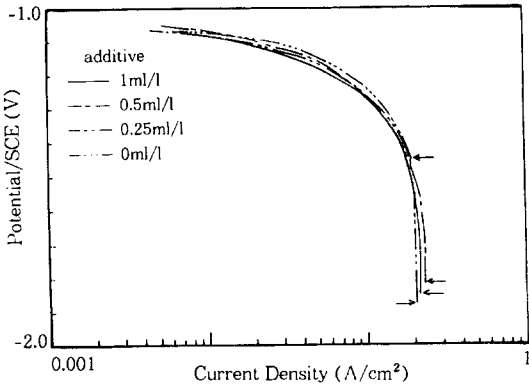


Fig. 2. Cathodic galvanodynamic polarization curves of an electrogalvanizing interface in the quiescent pH 2 chloride solution at 60°C as a function of the additive concentration.

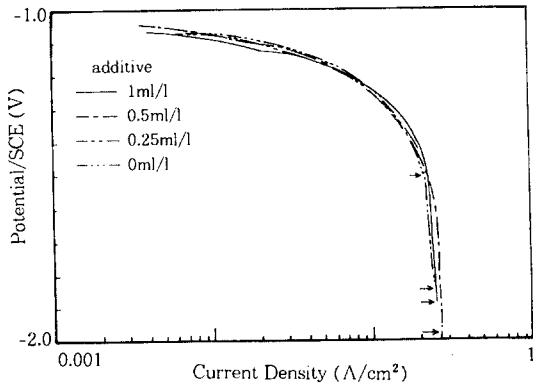


Fig. 3. Cathodic galvanodynamic polarization curves of an electrogalvanizing interface in the quiescent pH 4 chloride solution at 60°C as a function of the additive concentration.

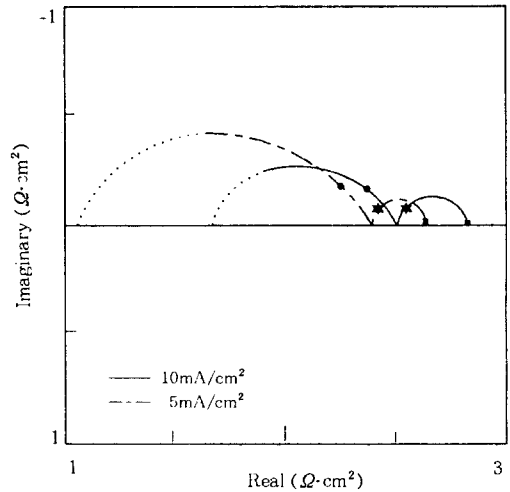
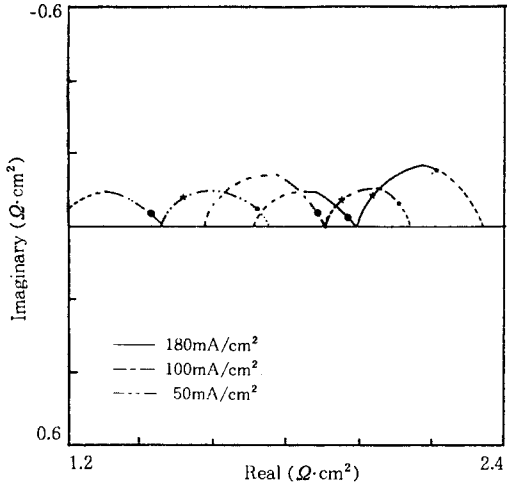


Fig. 4. Impedance diagrams of an electrogalvanizing interface in the pH 2 chloride solution without an additive as a function of the current density. ● 100Hz, ★ 1Hz and ■ 0.01Hz.

할수록 분극전압이 증가하는 경향을 보이는데 이는 첨가제가 약간의 도금반응 억제제로 작용하고 있다.

Fig. 4는 첨가제가 첨가되지 않은 pH 2인 Fig. 2의 분극실험에 사용된 도금용액에서의 아연 전기도금시 전류밀도 증가에 따른 도금체면의 전기화학적 임피던스 측정결과를 복소평면에 나타낸 것이며, Fig. 5는 이런 조건에서 전류밀도에 따른 22분간 도금된 표면의 SEM 조직사

진으로서 결정립이 불규칙하고 조대하게 덩어리 형태로 되어 있음을 보여준다.

Fig. 4의 측정된 임피던스의 주파수 분포 곡선에는 두 개의 용량성 곡선의 일부만 나타나고 유도성분이나 음의 분극저항은 나타나지 않는다. 본 용량성 곡선을 주파수 제적을 따라 최대한 유사하게 고주파수대와 저주파수대로 연장하여 전체 임피던스 곡선을 추정하였다. 이렇게

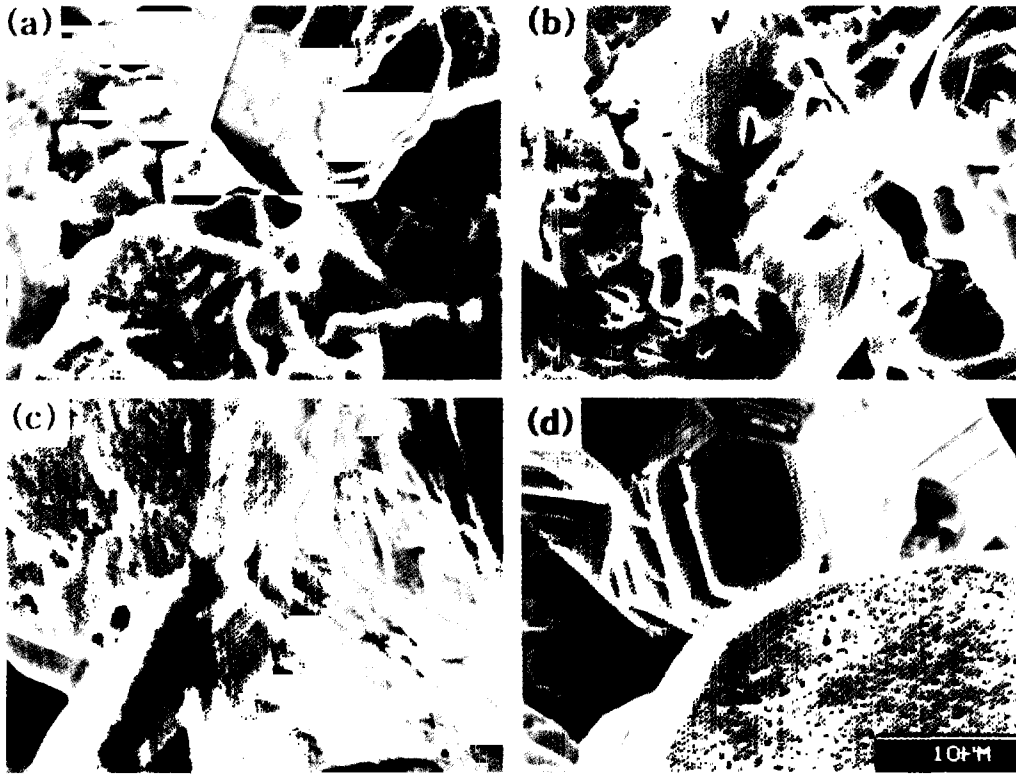


Fig. 5. SEM micrographs of electrogalvanized surface in the pH 2 chloride solution without an additive at the current density (a) 5.0, (b) 50, (c) 100, and (d) 180mA/cm², respectively, for 22 minutes.

나타난 용량 곡선도 반원 모양에서 실수축(저항축)으로 늘어진 형태의 분포를 나타낸다. 고주파수 용량곡선은 다른 모든 도금반응¹⁻¹²⁾에서와 같이 간단히 도금 전하이동 저항(R_t)과 도금반응면의 이중층 용량(C_{dl})의 병렬회로 임피던스로 판단된다. R_t 의 값은 우선 고주파 곡선부의 실수축 길이로 근사치로 잡으면 전류밀도가 5.0에서 50mA/cm²으로 증가함에 따라 1.30에서 0.33 Ω cm²으로 감소하다가 더 이상의 전류밀도 증가에 따른 감소는 거의 없었다. 한편 R_t 와 C_{dl} 의 병렬회로에서 C_{dl} 값은 다음과 같이 얻어질 수 있다.¹³⁾

$$C_{dl} = 1/(2\pi f_m R_t)$$

여기서 f_m 은 리액턴스 즉 본 경우 용량성 임피

던스의 주파수 분포곡선에서 최대치를 나타내는 특성 주파수이다. Fig 4의 자료와 본 수식으로부터 C_{dl} 값을 추출하여 Table 1에 나타내었다. 5mA/cm²에서 19.4 μ F/cm² 및 50mA/cm²에서 48.2 μ F/cm²이다. 이런 값들은 다른 도금계¹⁻¹¹⁾에서의 값보다 약간 작거나 유사한 범위에 있다. 실제 단위 면적당의 이중층 용량값이 전류밀도에 따라 크게 변하지 않는다고 가정하면 본 실험결과와 같은 전류밀도 증가에 따른 이중층 용량 증가는 겉보기 면적은 1.0cm²로 일정하더라도 도금표면이 거칠어져 실제 도금면적이 넓어졌기 때문으로 유추된다. Fig. 5의 도금층 표면 조직에서 도금전류밀도가 증가함에 따라 도금표면은 더욱 거칠어지고 미세 결정면이 많아져 실제 표면적은 증가하고 있는 것으로 보이는 것

Table 1. Extracted Values of Charge Transfer Resistance and Double Layer Capacitance of Electrogalvanizing Interface without an Additive from Fig. 4

C.D.(mA/cm ²)	R _t (Ω·cm ²)	f _m (Hz)	C _{dl} (μF/cm ²)
5.0	1.30	6,300	19.4
50.0	0.33	10,000	48.2

은 이를 뒷받침해 주고 있다. 또한 다공성 표면의 R_t 및 C_{dl}의 병렬회로에 의한 임피던스 곡선은 반원형태로부터 늘어진 형태의 분포곡선¹³⁻¹⁵⁾을 나타낸다는 사실을 고려하면 Fig. 5와 같은 거칠은 표면에서의 이런 병렬회로에 의한 임피던스 분포곡선은 Fig. 4에서와 같이 반원 형태로부터 늘어진 형태를 충분히 나타낼 수 있다.

한편 Fig. 4의 저주파수 용량성분 임피던스 곡선의 특성 주파수는 1.0Hz와 0.01Hz의 중간으로 거의 0.1Hz에 해당된다. Nernst 확산층 두께(δ)는 0.01cm 정도이므로 다음 관계를 가상하면

$$\delta^2/t_m = \delta^2 \cdot 2\pi f_m = 6.28 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec} = D$$

여기서 t_m은 f_m에 해당하는 시정수(time constant)이며, 본 확산계수 D는 수용액에서의 아연 이온의 확산계수⁶⁾와 유사한 크기를 나타내므로 본 저주파수 용량성분 곡선은 도금전류 밀도 증가에 따른 도금용액내 아연 이온의 도금계면으로의 확산 임피던스¹⁶⁾ 곡선으로 판단된다. 일반적으로 반무한 확산의 경우 본 임피던스는 실수축과 45도의 기울기를 가지는 직선 형태를 나타내나, 실제적으로 다공성 표면으로 유한 확산의 경우는 45도의 직선 기울기보다는 이에 유사한 곡선형태의 임피던스를 나타낼 수 있다.¹⁶⁾ Fig. 4에 나타난 바와같이 5~180mA/cm²의 광범위한 전류밀도 범위에 걸쳐 본 정지용액에서의 아연 전기도금은 전하이동과 확산에 의한 임피던스를 둘 다 모두 나타내고 있으므로 혼합을 받고 있다. 전류 밀도 증가에 따라 확산 임피던스가 전하이동 임피던스보다 상대적으로

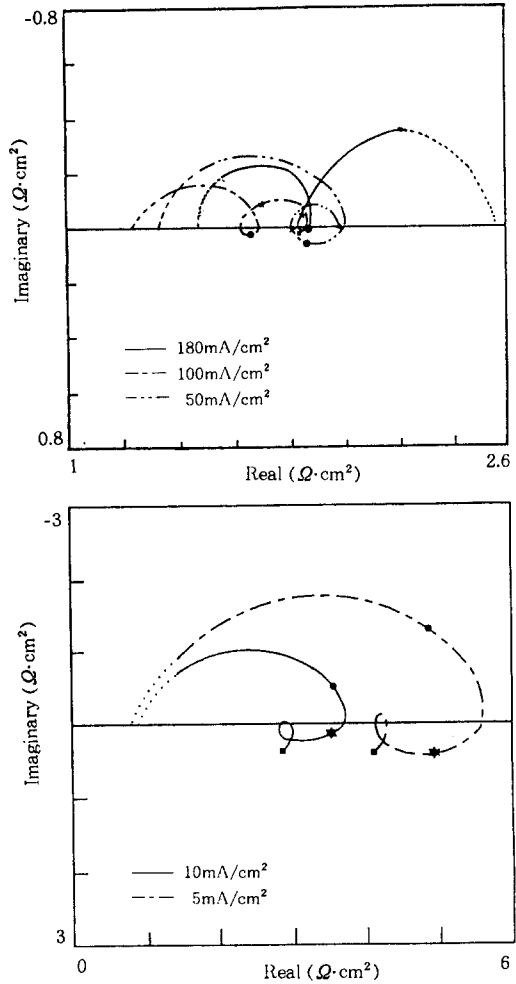


Fig. 6. Impedance diagrams of an electrogalvanizing interface in the pH 2 chloride solution containing 0.25ml/l of the additive as a function of the current density. ● 100Hz, ★ 1Hz and ■ 0.01Hz.

커지므로 확산 율속이 강해짐을 Fig. 2의 분극곡선에서 보다도 더욱 가시적으로 나타낸다.

Fig. 6은 상기 도금에 있어 도금욕에 첨가제를 소량(0.25ml/l) 첨가하여 도금할 경우 전류밀도 변화에 따른 도금계면의 측정 임피던스를 나타내고, Fig. 7은 Fig. 6의 측정을 끝낸 즉 22분 동안 도금된 시편 표면 미세조직을 나타낸다. 첨가제가 첨가되지 않았을 때의 조직인 Fig. 5 대

비 본 첨가제는 결정립 미세화 기능을 한다. 또한 Fig. 7에서와 같이 본 첨가제가 사용될 경우에 있어서도 저전류 밀도에서는 결정립이 핵생성 주도의 대단히 미세하나 전류밀도 증가에 따라 결정 성장 주도의 도금층 성장 특히 결정 구조면을 따른 체계적인 성장을 나타낸다. 본 첨가제에 의해 도금층 조직의 성장이 이와같이 되는 것으로 보아 본 첨가제는 약간의 도금 억제제로 작용함을 유추할 수 있다. Fig. 2의 분극곡선의 해석에서 첨가제가 분극화를 심화시키는 도금억제현상은 바로 본 도금층 조직의 미세화와 결정면을 따른 절제된 성장 때문에 발생한다고 관련지어질 수 있다. Fig. 6의 이런 도금면의 임피던스는 음의 분극저항은 나타내지 않지만 무첨가제 도금 대비 크게 변하고 있다. 즉 두 첨가제 도금 대비 크게 변하고 있다. 즉 두 개의 용량성분 임피던스 곡선에서 저전류 밀도의 경우 고주파 영역의 용량성 곡선, 중주파수 영역의 유도성 곡선 및 저주파수 영역의 또 다른 유도성 곡선으로 변하지만 전류밀도 증가에 따라 고주파 영역의 용량성 곡선의 감소, 중주파 영역의 유도성 곡선의 감소 및 소멸, 저주파 유도성 곡선의 소멸 및 용량성 곡선으로의 대체 및 증가현상이 나타난다.

본 Fig. 6 경우에도 고주파수 용량성 임피던스 곡선은 전하 이동저항(R_t)과 이중층 용량(C_{dl})의 병렬 임피던스에 의해 나타난 것으로 보인다. R_t 와 C_{dl} 의 값들은 Fig. 4에서와 같은 방법으로 저 전류밀도 및 고 전류밀도에서 구하여 Table 2에 나타내었다. R_t 값은 전하이동속도의 경우에서와 같이 전류밀도 증가에 따라 감소하지만, 첨가제가 첨가되지 않은 경우(Fig. 4) 대비 전체적으로 커서 결국 첨가제가 전하이동을 억제하는 역할을 더욱 분명히 나타낸다. 한편, 저전류 밀도에서 첨가제가 가미된 용액에서의 도금시 C_{dl} 값이 무첨가 용액에서 보다도 크게 나타나는 점은 무첨가시 도금조직 Fig. 5(a) 대비 첨가시 도금조직 Fig. 7(a)와 같이 결정립 미세화에 따른 미소조직적 표면증가에 기인한다

Table 2. Extracted Values of Charge Transfer Resistance and Double Layer Capacitance of Electroplating Interface with the Additive from Fig. 6

C.D.(mA/cm ²)	$R_t(\Omega\text{cm}^2)$	$f_m(\text{Hz})$	$C_{dl}(\mu\text{F}/\text{cm}^2)$
5.0	4.89	630	51.5
100.0	0.464	6,300	54.4

고 생각된다.

Fig. 6의 중주파수 영역대의 유도성 임피던스 곡선은 도금반응 중간생성물로 흡착(H_{ads} , Zn^{+}_{ads} , Zn^* , Y_{ads})된 도금면의 주파수 이완(relaxation)¹⁻⁶⁾에 의해 나타난 임피던스로 생각된다. 본 임피던스는 첨가제에 의한 결정립 미세화와 밀접한 관계가 있다. 즉, 일반적으로 본 첨가제와 같은 고분자 물질의 흡착 반응 시정수는 확산 시정수(Fig. 4의 경우 특정주파수 약 0.1Hz에 해당)보다 커서 0.1Hz보다 훨씬 작은 주파수대에서 주파수 이완현상이 나타나는 데 반해 본 경우는 확산관련 주파수보다 높은 주파수대(약 1.0Hz)에서 주파수 이완이 나타난다. 이런 현상은 무첨가제 용액중의 도금에서는 발생하지 않는 것으로서, 활성 kink site(Zn^*)를 생성시킬 때의 임피던스^{2,6)}로 나타난다고 판단된다. 전류밀도의 증가에 따라 본 임피던스도 감소하여 100 또는 180mA/cm²에서는 거의 무시할 정도로 되어 kink site의 발생은 도금층 생성 반응에 영향을 미치지 않게 된다. 본 첨가제와 같은 고분자 첨가제의 흡착반응의 주파수 이완 시정수는 일반적으로 크므로 10mHz 또는 그 이하에서 나타난다고 알려져 있으므로^{2,6)} Fig. 6에서 특성 주파수가 10mHz 이하인 저주파수 유도성 임피던스 곡선은 첨가제의 효과적인 흡착에 의해 일어난다고 생각된다. 흡착의 경우에도 비효과적인 흡착은 도금층의 단순한 불순물로 도금 품질을 저하시키지만 효과적으로 흡착된 첨가제(Y_{ads})는 도금 결정성장에 필요한 활성 kink site를 막아서 결정성장을 비활성화시킨다.²⁾ 본 경우 저 전류밀도(5 또는 10mA/cm²)에서는 활성 kink

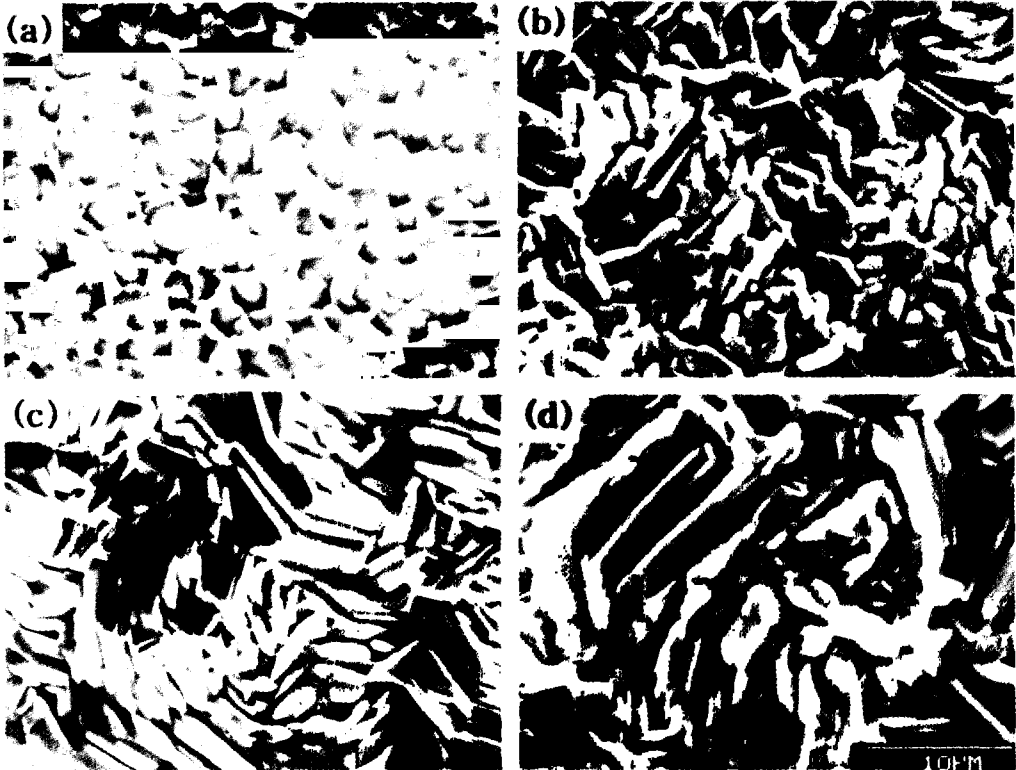


Fig. 7. SEM micrographs of electrogalvanized surface in the pH 2 chloride solution containing 0.25ml/l of the additive at the current density (a) 5.0, (b) 50, (c) 100, and (d) 180mA/cm², respectively, for 22 minutes.

site도 많이 생기지만 동시에 흡착도 많이 일어나서 결과적으로 도금 결정성장이 지연되어 미세한 결정립 생성 위주로 도금층이 형성된다. 그러나 전류밀도가 증가함에 따라 본 유도성 임피던스 곡선은 사라지게 되어 즉 흡착반응이 급격히 약화되어 활성 kink site를 충분히 막지 못하게 된다. 그래서 고 전류밀도(100 또는 180mA/cm²)에서는 Fig. 7(c) 및 (d)에서와 같이 결정립 조대화 현상이 발생한다.

Fig. 6의 전류밀도 증가에 따른 저주파수 영역대의 용량성 임피던스 성분의 출현 및 증가는 Fig. 4 및 5에서와 같이 전류밀도 증가에 따른 아연 이온의 도금욕에서 도금면으로의 확산에 의한 임피던스 성분때문에 주로 발생한 것으로 유추된다. Fig. 7(c) 및 7(d)에서와 같이 고전류

밀도에 형성된 도금조직은 결정면을 따라 잘 발달된 조대한 조직이지만 무첨가제 용액에서의 도금조직(Fig. 5(c) 및 5(d)) 대비, 여전히 결정크기가 작다. 이는 Fig. 6의 중주파수대의 유도성 임피던스 성분(고전류 밀도에서 비록 작아지지만)에 의해 나타난 바와 같이 kink site 발생 및 kink를 따른 결정립 성장반응이 아연 이온의 확산반응과 함께 도금층 성장을 가속시킨 결과때문으로 해석된다.

4. 결 론

고농도 염화물 산성용액의 60°C 정지욕에서 강판상의 아연 도금반응을 동전류 분극곡선, 교류 임피던스 및 도금층 조직검사를 실시하여 아

연의 도금반응을 조사 및 추정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 저전류 밀도에서 한계 전류밀도까지 전체 도금전류 밀도에 걸쳐 도금반응은 주로 아연이온의 전하이동과 확산에 의해 혼합 율속되며 전류밀도 증가에 따라 확산 율속이 지배적이 되며, 조대하고 다공성의 불규칙적으로 자라나는 도금층 조직을 형성한다.

2) 도금층 결정립 미세화용 고분자 첨가제는 저전류밀도에서는 도금면에 효과적으로 흡착하여 결정성장 kink site를 비활성화시켜 결정립 성장을 억제하여 핵생성 주도형 도금층 조직을 형성하며, 고전류 밀도에서는 아연 이온의 확산 율속하에 첨가제의 흡착이 급격히 감소하여 결정면의 kink site를 따라 성장 주도형 도금층 조직을 형성한다. 본 첨가제는 도금반응을 약간 분극시키며 억제하고 있다.

3) 도금반응의 임피던스를 관찰 및 조사함으로써 율속을 지배하는 계면반응과 도금층 조직을 결정짓는 과정등 도금반응 기구를 잘 해석할 수 있다. 특히 교류 임피던스 기법은 첨가제의 도금반응 참여과정을 조사하는데 유용한 실험기법이다.

References

1. C. Cachet, B. Saidani and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 678 (1991).
 2. J. Bressan and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*,

107, 233 (1980).
 3. J. Bressan and R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.* **9**, 43 (1979).
 4. I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **12**, 115 (1978).
 5. I. Epelboin, M. Ksouri and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **122**, No. 9, 1206 (1975).
 6. J. Bressan and R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.* **9**, 615 (1979).
 7. C. Cachet and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **141**, No. 1, 131 (1994).
 8. I. Epelboin, M. Jousellin and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 281 (1979).
 9. I. Epelboin and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1577 (1971).
 10. O. A. Ashiru and J.P.G. Farr, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **142**, No. 11, 3729 (1995).
 11. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddani and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 745 (1979).
 12. 백민선·강탁, *본지*, Vol. **19**, No. 2, 61 (1990).
 13. D. D.Macdonald and M. C. H. Mckubre, "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science", *ASTM STP 727*, 110 (1981).
 14. C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis", p. 50, Solartron Instrumentation Group, UK, (1984).
 15. R. deLevie, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" (P. Delahay ed), Vol. **6**, 329 (1969).
 16. J. L. Dawson and D. G. John, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. **110**, 37 (1980).