

황산아연욕에서 전착피막에 미치는 폴리아닐린의 영향

이 상 백·윤 정 모*·유 진 하*·김 영 근**

순천대학교 자동차부품 및 소재연구개발센터,

*전북대학교 공과대학 금속공학과, **포항종합제철(주) 기술연구소

Effect of Polyaniline on Electrodeposited film from Zinc Sulfate bath

Lee Sang-baek, *Yoon Jeong-mo, *Yu Jin-ha, Kim Young-kun

Research and Development Center for Automobile Parts and Materials, Suncheon National University

*Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

** Technical Research Lab., POSCO, Kwangyang 545-090, Korea

We investigated the crystal orientation, surface morphology and change of corrosion potential of the electrodeposited Zn film from polymer-Polyaniline and metal-Zn blending electrolytic bath with electrolytic condition. As addition of Polyaniline, a crystal type of hexagonal shape decreased and according to increase of current density and Polyaniline vol.%, fine crystal aspect with rod and formless crystal appeared. In particular, throwing power of electrodeposited Zn film in the low current density, $5A/dm^2$ from Polyaniline dispersed bath more increased than that of from pure Zn sulphate bath.

Crystal orientation of the electrodeposited Zn film certainly changed with Polyaniline addition and electrolyte condition. Preferred orientation of Zn(002), (100), (101) plane appeared in the low current density, $5A/dm^2$ and (002) peak decreased and preferred orientation of (101), (110) increased. In case of Polyaniline 0.08~0.8vol.%, (002) peak was present but it wasn't in 0.8vol.% Also, corrosion potential of electrodeposited Zn film was noble with Polyaniline addition. On assumption that Polyaniline particles was dispersed, adsorbed on/in substrate surface and Zn film, electrolyte condition and Polyaniline vol.% in bath would effect on corrosion potentials.

Keywords : Electrodeposited Zn film, Polyaniline, corrosion potential

1. 서 론

전기도금분야에서 기능도금(Functional plating 또는 Engineering plating)은 종래의 장식도금 또는 방식도금과는 달리 도금층의 기능적인 요소에 중점을 두고 그의 특성에 따라서 새로운 용도를 개척하고 있다. 분산도금은 전해욕에 $10\mu m$ 이하의 금

속, 비금속 및 고분자 재료 등을 분산시켜 액을 교반 시키면서 복합피막을 이루게 되므로 복합도금이라고도 한다. 분산도금의 공석기구는 분산입자의 상호힘과 흡착성 이온에 의해서 결정되며, 분산입자의 안정적인 조업을 입자 분산량, 입자의 입도, pH, 교반 정도 및 전류밀도에 의해서 크게 영향을 받는 것으로 알려지고 있다.¹⁾

최근 자동차 강판 및 가전제품용으로 사용되는 전기아연도금강판의 경우 대부분 아연 도금 후 크로메이트처리 및 인산염처리 등을 시행하는데 환경 오염 방지 측면에서 전 세계적으로 무 크롬형의 무공해형 표면처리법에 대한 관심이 커지고 있으며, 새로운 방청코팅의 방법으로, ICPs(Intrinsically Conducting Polymers) 또는 OMs(Organic Metals)로 불리는 전도성 폴리아닐린(Polyaniline: 이후 PAni로 표기)을 활용한 방식 연구가 활발히 이루어지고 있다. PAni는 투명한 녹색을 띠는 레독스 활성금속(Redox-active metal)으로서 환원 조건에서는 노란색, 산화조건에서는 청색을 나타내며 어떤 용매에도 용해하지 않으므로 분산(dispersion) 또는 혼합(blending)한 상태로 낮은 농도에서 매우 얇은 박막 코팅이 가능한 것으로 알려지고 있다.²⁻⁴⁾

국내에서도 이에 대한 관심이 집중되고 있으며, 이웃 일본을 중심으로 한 철강업계 역시 다양한 수요자의 요구에 부응하고 수질오염으로 인한 환경적 요인을 제거하는 등의 비용절감을 위한 도장 공정의 합리화 등의 측면에서 무 크로메이트의 무공해형 표면처리법의 개발과 콜로이드 실리카(Colloidal silica), 폴리머 등을 사용한 분산도금 방법의 표면처리기술을 중점적으로 개발하고 있다.⁵⁻⁷⁾

PAni을 이용하여 도금 후 혹은 소지철에 코팅함으로써 내식성을 향상시키고자 하는 연구는 많이 행해지고 있으나 PAni을 도금용액에 첨가하여 전착 특성을 연구한 사례는 없는 실정이다.

따라서 본 실험에서는 폴리머인 PAni(수분산 된 형태)과 금속(Zn)이 혼합된 전해욕에서 분산도금의 방법을 이용하여 전해조건(전류밀도, 교반속도, PAni 첨가량)에 따른 도금층의 결정 배향, 표면 형상 및 부식 전위를 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 음극 소재는 일반 저탄소 강판(10mm×20mm)을 사용, 경면 연마까지 한 후, 아세톤 탈지, 건조, 황산 15% 용액에서 수초간 산세 등의 순으로 전처리를 하였다. 준비된 음극용 시편은 전해 석출면을 제외하고는 에폭시계 수지로 절연처리 하였다. 전해조는 음극실과 양극실이 glass

filter로 분리된 500ml 용량의 pyrex재질이었고 전해액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 전해조 외부에 항온조를 설치하였다.

양극은 백금판(Pt: 10mm×20mm)을 사용하여 음극과의 극간 거리를 30mm로 고정하였다. 전해액의 교반은 자력 교반기를 이용하였다.

전착 실험에 사용한 전해액의 기본 조성 및 전해 조건은 Table 1과 같으며, 전해욕에 분산된 PAni

Table 1. Zinc-Polyaniline bath compositions and operating conditions

| Bath Compositions | |
|--|-----------|
| ZnSO ₄ · 7H ₂ O | : 250g/ l |
| Na ₂ SO ₄ | : 100g/ l |
| Polyaniline(Dispersed Solution) : 0.08~0.8vol% in bath | |
| Operating Conditions | |
| Cathode Current Density : 5~50A/dm ² | |
| Bath Temperature : 60°C | |
| Agitation speed : 0~500rpm | |
| pH : 1.2 | |

Fig 1. Experimental apparatus of potentiostat/galvanostat for the testing of corion potential and polarization behaviour

1. Potentiostat/Galvanostat
2. Recorder
3. Capillary
4. Counter electrode
5. Working electrode
6. Reference electrode(Ag/AgCl)
7. Electrolysis Cell
8. Hotting Bath

(AquaPass-01x, 5%, MITSUBISHI RAYON Co., LTD)은 수분산 된 형태의 것으로 전해육에 0.08 ~ 0.8vol.% 범위의 농도 변화를 주었다.

소정의 실험이 종료된 시편은 전착층 표면의 조직 관찰 및 결정학적 방향성 관찰을 위해서 SEM 및 XRD분석을 수행하였다. XRD분석은 Cu target 을 이용한 40kV, 30mA에서 step size 4°/min 조건이었다.

부식전위 및 분극거동은 Potentiostat/Galvanostat 를 이용하여 동전위분극법(Potentiodynamic method)으로 비교, 평가하였다.(Fig. 1) 분극시험에 사용된 시험액은 3% NaCl 수용액이었으며, 25°C에서 자연 부식전위가 평형을 이룰 때 실험을 개시하였다. 이때 기준전극으로는 Ag/AgCl전극을 사용하여 주사 속도를 1mV/sec의 조건으로 -2000mV ~ 500mV의 범위에서 분극거동을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전착 피막의 결정형태 및 표면 형상

Fig. 2는 황산아연욕에서 전류밀도 변화에 따라 석출된 아연의 결정 형태 및 표면 형상 변화를 나타낸 것이다.

전착 조건 및 지지염, 첨가제의 종류에 따라 다소 결정 형태에 차이가 있지만, 아연수화물과 단순 지지염에 의해서만 전착 된 아연의 결정형태는 육각 판상결정의 적층으로 이루어지고, 강판의 결정립마다 적층 방향이 변화하며 일반적으로 아연의 결정립은 강판의 결정립마다 일정한 방향성을 가지고 있다는 보고^{8,9)}가 있으며 본 실험에서도 유사한 경향을 나타냈다. Fig. 2의 5, 10A/dm²에서 미도금 부분이 확연히 관찰됐고 전류밀도가 증가할수록 이러한 경향이 감소되었다. 전기아연도금강판 생산 업체마다 차이는 있지만 일반적으로 황산욕 라인의 업체에서는 40A/dm² 이상의 전류밀도 조건을 채택

Fig. 2 Effect of varied current densities on SEM morphology of Zn coating layer from PANi-free Zn sulphate bath.
(a) 5A/dm² (b) 10A/dm² (c) 25A/dm² (d) 50A/dm²

Fig. 3 Effect of varied current densities on SEM morphology of Zn coating layer from Zn sulphate bath dispersed PAni 0.4vol. %

(a) $5A/dm^2$ (b) $10A/dm^2$ (c) $25A/dm^2$ (d) $50A/dm^2$

하고 있으며 첨가제, 유속, 생산 작업조건 등에 따라서 $100A/dm^2$ 이상의 고전류밀도에서 작업을 하는 경우도 있다.

Fig. 3은 PAni이 0.4vol.% 분산된 아연전해욕에서 전류밀도 변화에 따른 석출물 표면 조직변화를 나타낸 것으로 Fig. 2와 비교할 때 $25A/dm^2$ 이하의 저전류밀도에서도 미도금 부분이 크게 감소하였고 결정립도 극히 미세한 양상을 나타냈다.

아연은 물론 Zn-Ni, Zn-Mn 등의 전해 석출에서는 결정립 외형, 크기, 합금화 금속의 석출% 및 기타 여러 물성 조건을 변화시키기 위해서 첨가제를 사용하고 있는데 본 실험에서 분산시킨 PAni도 입자 크기가 약 20nm로 매우 작기 때문에 분산제로서의 역할은 물론 전해욕내에서 첨가제로서의 작용도 가능하리라 생각된다. 따라서 교반되는 전해욕내에서 Zn^{2+} 가 전착 되기 전, 음극 모재의 표면에 PAni가 먼저 흡착되어 Zn^{2+} 의 흡착을 방해 또는

지연시키기 때문에 결정형태 및 크기가 변화할 수도 있으며, PAni이 전도성을 띄기 때문에 일반 첨가제와는 달리 음극표면을 보다 활성화한 상태로 변화시키거나 핵생성 자리를 증가시킬 가능성도 있다.

Fig. 4는 전해욕에 분산시킨 PAni 첨가량에 따른 도금 표면의 SEM조직을 나타낸 것이다.

Fig. 4(a)는 PAni 0.08vol.% 함유된 전해욕으로부터 얻은 아연의 도금 표면으로서 육각관상의 결정립이 무질서하게 적층된 양상을 나타냈으며 아연 고유의 도금층 표면과 거의 유사한 양상이었다. PAni vol.%가 증가함에 따라(Fig. 4(b)~(d)) 육각관상 적층 모양이 감소하고 여러 가지 형태의 관상결정이 혼합된 형태를 나타냈다. 특히 PAni 0.8vol.%의 경우(Fig. 4(d))에는 결정립크기가 매우 감소하였다.

아연 및 일반 도금 결정의 성장 기구는 Terrace-

Fig. 4 Effect of varied PANi vol.% on SEM morphology of Zn coating layer from sulphate bath. (C.D 30A/dm², agitation speed: 300rpm)

(a) 0.08 vol.% (b) 0.2 vol.% (c) 0.4 vol.% (d) 0.8 vol.%

Fig. 5. Growth model for electrodeposit

Step-Kink 모델 이외에도 Fig. 5 와 같이 피막결정이 Nucleation 단계에서부터 Islands 조직, Network 조직을 거쳐 판상 조직으로 성장하여 기판과 에피택셜(epitaxial) 성장이 이루어진다는 이론^{10, 13)}이 있

는데 이 성장 모델을 적용할 경우, 아연의 nucleation 및 islands 조직 형성 단계에서 PANi가 우선 흡착되거나 아연 수산화이온과 동시에 흡착되어 위의 성장 천이과정을 지연시킬 가능성도 있다.

Fig. 6. Schematic illustration of absorbed polymer on substrate

또한 고분자의 흡착능은 Fig. 6에 나타난 것과 같이 계면에 직접 부착되는 부분(train층)과 수용액 중으로 퍼져나간 부분(loop층 및 tail층)으로 구성되어 있으며 PAni도 통상의 고분자 흡착거동과 크게 다른 거동을 보이지는 않는다. 아직까지 금속-폴리머의 공석 흡착기구는 불분명하지만 분산 고분자용

매로서 어떤 물질(성질, 분자량 등)을 사용하느냐에 따라서 금속-폴리머(아연-폴리아닐린)의 공석 기구와 이에 따른 석출 과정보도 변화할 것으로 생각되며 특히 train층의 계면 부착정도는 물론 loop층, tail층과 금속 이온과의 결합정도가 금속-폴리머의 공석량 등에 큰 영향을 줄 것으로 생각된다.¹⁴⁾

3.2 전착 피막의 결정 배향성

일반적으로 전기아연도금피막에서는 도금과전압을 작게 하는 조건(낮은 전류밀도, 높은 유속, 높은 Na_2SO_4 농도)에서는 기저면인 (002)면이 강한 배향성을 나타나고 반대로 과전압을 상승시키는 조건에서는 (211), (110)면의 배향이 크게 나타난다는 보고^{15,16)}가 있으나, 사용한 금속염의 종류에 따라서 경향이 다르게 나타날 수 있으며 석출 금속의 배향

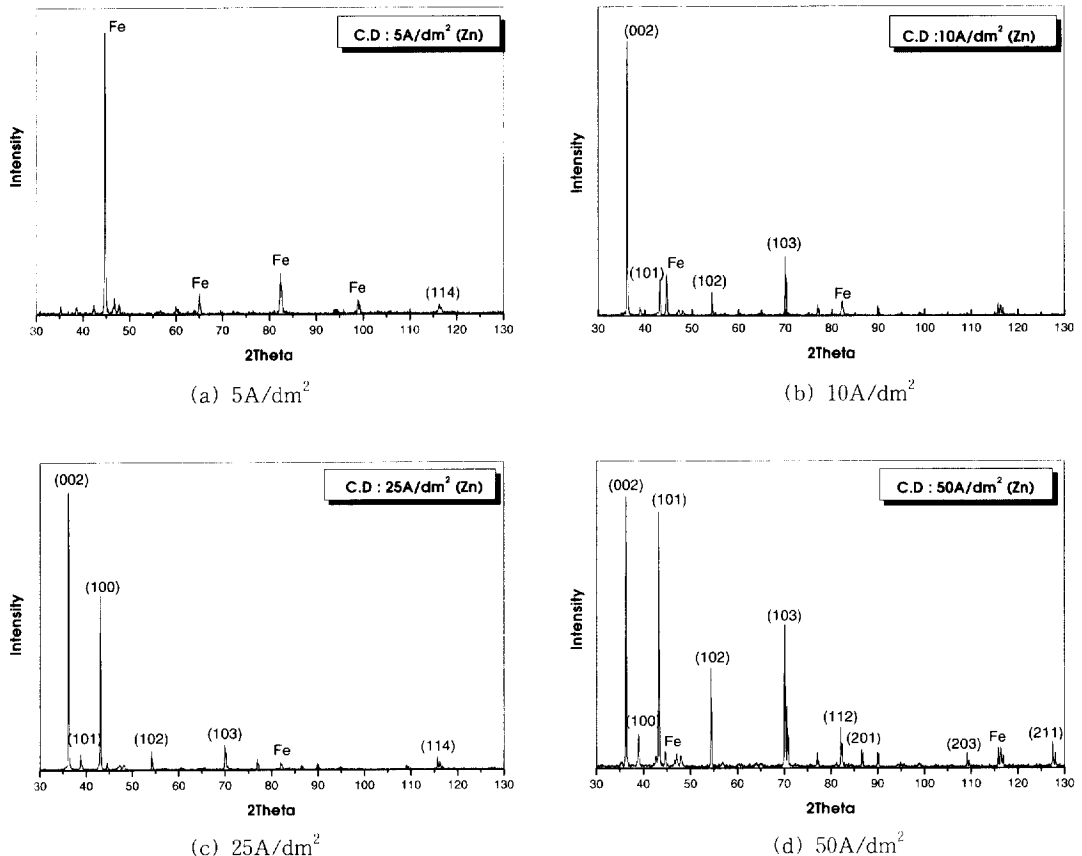


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Zn deposits with variation of current density

이 어떤 요인에 의해 제어되는가에 대해서는 충분한 해명이 힘든 것으로 알려지고 있다.

Fig. 7은 XRD분석을 이용하여 전류밀도 변화에 따른 전기아연도금피막의 결정배향성을 나타낸 것이다.

5A/dm²의 저전류에서는 미도금부분이 상대적으로 다량 존재하기 때문에 모재(α -Fe)의 peak가 대부분을 차지하며 약한 강도로 (114)면의 결정 배향이 나타났다. 전류밀도가 증가할수록 이러한 경향은 사라지고 (002) 결정 배향 강도가 주를 이루며 50A/dm²의 조건(Fig. 7(d))에서는 (112), (201), (203) 등의 우선 배향이 나타났다.

Fig. 8는 PAni이 0.4vol.% 분산된 전해욕에서 전류밀도 변화에 따른 도금 피막의 결정 배향을 나타낸 것이다.

Fig. 7과 비교하여 특이한 사항은 5A/dm²의 저전류밀도에서도 (002), (100), (101)면의 우선 배향이 이루어지며 상대적으로 모재의 peak가 감소된 것을 알 수 있다.

이것은 Fig. 3(a)~(c)의 표면조직 변화에 나타난 것과 같이 PAni 첨가에 의해 5A/dm²의 저전류밀도에서도 미도금부분이 감소한 비교적 안정된 전해 석출을 이루는 증거로 볼 수 있다. 전류밀도가 증가하면 Fig. 7과는 달리 (002)배향이 감소하고 (101), (110)면의 우선 배향이 증가하였다.

앞서 설명한 바와 같이 전기아연도금층의 결정형태는 과전압이 작은 경우 육각관상의 결정이 형성되며 도금과전압에 따라서 육각관상결정의 크기, 외형, 배향이 변화한다. 즉, 육각관상결정이 모재와 평행하게 성장한 경우와 모재와 경사지게 성장한 것

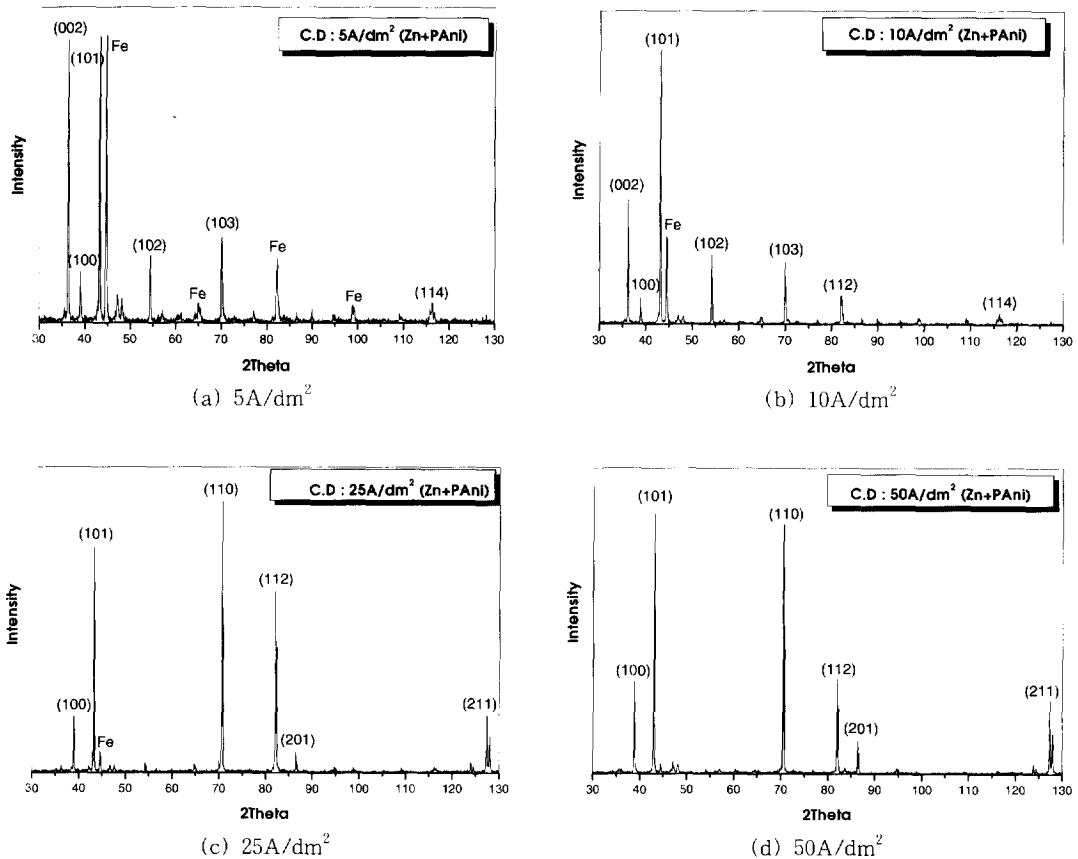


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Zn-PANI with variation of current density

으로 나눌 수 있으며 특히 후자는 성장한 방향이 항상 일정하지 않다. 방향이 일정치 않은 육각판상 결정들간의 경계가 일종의 facet와 같은 형태이다.¹⁷⁾

본 실험에서의 순수 아연결정형태도 일종의 경사지게 성장한 육각판상 결정을 나타냈으며, PANi를 첨가한 경우에는 육각판상 결정의 외형변화는 물론 결정 크기도 큰 폭으로 미세해지며 이에 따라 결정 배향도: (002) \Rightarrow (101), (110)으로 변화했다.

Fig. 9은 전류밀도 30A/dm²의 조건에서 PANi 첨가량 변화에 따른 석출 결정 배향성을 나타낸 것이다.

PANi 첨가에 의해 (101) 우선 배향이 확인되었으며, Fig. 9(a)~(c)까지는 (002) 결정배향이 나타났지만 0.8vol.%에서는 관찰되지 않았다.

결정형태 및 표면 조직과 비교해 볼 때, Fig. 9(

a)~(c)까지는 육각판상결정, rod형 및 여러가지의 판상결정이 혼재된 양상을 나타냈으며, 0.8vol.% (Fig. 9(d))에서는 석출 결정이 미세화 되고 (101)과 (110)의 우선 결정 배향이 주를 이루었다.

3.3 전착피막의 부식 전위

Fig. 10은 동전위분극법에 의해 순수 아연도금재의 3% NaCl용액에서의 부식 전위를 나타낸 분극곡선이다.

5A/dm²의 아연 도금시편이 표준 전위가 약 -920mV로 10~50A/dm²의 아연도금시편보다 noble한 전위값을 나타냈는데 이는 5A/dm²의 pure 아연도금시편의 경우는 미도금부분이 도금면적의 상당량을 차지하기 때문에 시험액에 대한 모재(Fe)의 부식 전위 및 분극 거동이 나타난 것으로 생각된다. 10~50A/dm²의 아연도금시편들의 경우는 약 -1290~

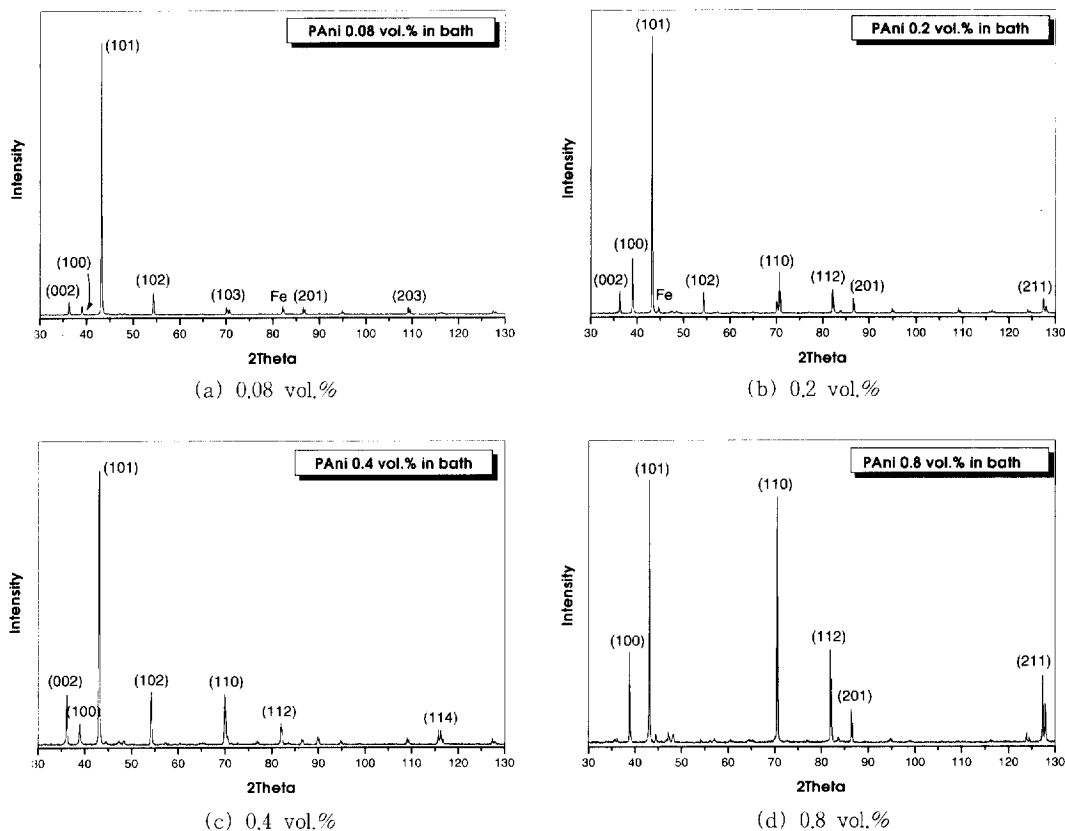


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Zn-PANI with variation of PANi vol.% (C.D: 30A/dm²)

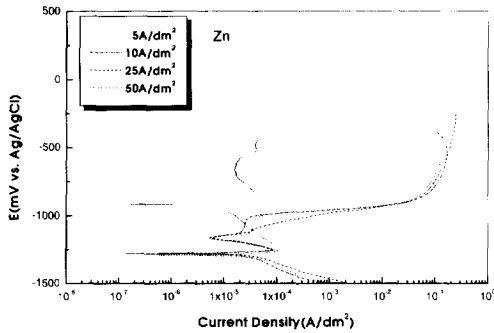


Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves of Zn depositions with variation of current density in NaCl 3% solution

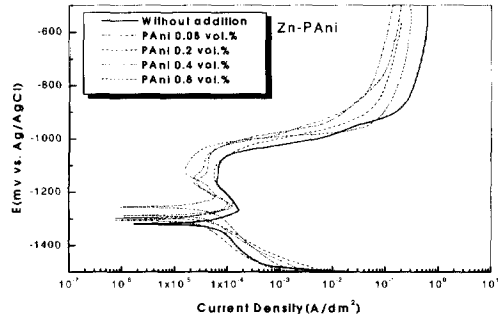


Fig. 12. Potentiodynamic polarization curves of electrodeposited Zn-PANI with variation of PANi vol% in NaCl 3% solution

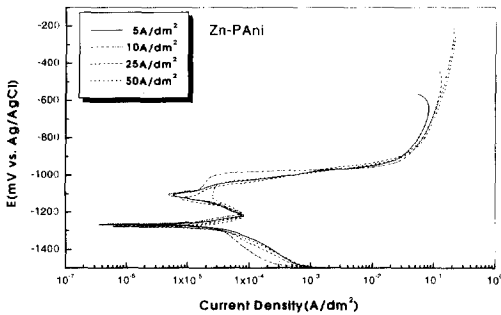


Fig. 11. Potentiodynamic polarization curves of electrodeposited Zn-PANI with variation of current density in NaCl 3% solution

-1275mV의 평형 전위값이 나타났으며 전류밀도에 따른 부식 전위 및 분극 거동의 양상에는 큰 변화가 없었다.

Fig. 11는 0.4vol.%의 PANi를 분산시킨 전해액에서 전류밀도에 변화에 의해 제조된 도금 피막의 3% NaCl용액에서의 부식전위를 관찰한 것이다.

Zn-PANI 도금재는 -1260mV정도의 평형전위값을 나타냈으며 음분극이 개시된 후 평형전위까지의 거동은 비슷하지만 양분극 영역의 부식이 지연되는 양상을 나타냈다. 이러한 이유는 저전류밀도 도금재에서는 소량의 미도금부분의 영향을 받아 모재(Fe)의 분극양상이 혼재된 것으로 생각되며, 미도금부분이 발생하지 않은 도금피막의 경우에는 PANi이 모재 및 아연도금막에 소량 흡착되어 복합 도금막을 형성했기 때문으로도 추측할 수 있다. 이러한 사항에 대해서는 PANi은 물론 metal-PANI의 흡착에

대한 추가 연구와 분석이 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 12는 전해욕내에 분산되어진 PANi 첨가량에 따라 형성된 도금 피막의 3% NaCl 용액에서의 부식전위 및 분극거동을 나타낸 것이다.

PANI를 첨가하지 하지 않은 것은(순수 아연) 평형전위가 약 -1320mV였고, PANi vol.%가 증가함에 따라 평형전위가 높아지는 경향이 관찰됐으며 PANi 0.8vol.%에서는 -1250mV정도였다. 이러한 결과로 볼 때, 단순히 PANi이 아연도금 피막의 결정형태 및 표면 조직변화에 의해 NaCl수용액에서의 부식전위를 상승시킨다는 해석은 다소 무리가 있으며, 앞서 설명한 것과 같이 PANi이 모재, 아연도금막의 경계 및 아연도금막에 흡착, 분산되어 PANi의 우수한 내식 성질에 의해서 부식전위가 상승됐을 것으로 생각된다.

4. 결 론

전도성 PANi을 분산시킨 황산아연도금욕에서 전해인자 변화 따른(전류밀도, PANi vol.%, 전해욕 교반속도) 석출 도금피막 특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PANi을 첨가하면 아연의 전형적인 육각관상결정이 감소하고 전류밀도 및 PANi vol.%를 증가시키면 따라서 여러가지의 관상결정이 혼재된 미세한 결정립 양상을 나타냈다. 특히 PANi을 첨가한 경우 5A/dm²의 저전류밀도에서 미도금부분이 상당히 감소하였고 전체적으로 균일한 도금피막이 형성되었다.

2. $5A/dm^2$ 의 저전류밀도에서도 아연 (002), (100), (101)면의 우선 배향이 관찰되었으며 전류밀도를 증가시키면 (002) 결정 배향이 감소하고 (101), (110)의 우선 배향이 증가하였다. 또한 PAni 0.08~0.4vol.%의 경우에는 (002) 결정 배향이 관찰됐지만 0.8vol.%에서는 관찰되지 않았다.

3. PAni첨가에 의해 부식전위가 대략 80-100mV 높아졌으며 이는 PAni이 모재, 아연도금막의 경계 및 아연도금막에 흡착, 분산되어 부식전위가 상승했을 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 전북대학교 공업기술연구소의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. H. T. Yeom, *Plating · Surface Treatment*, 249-250(1988)
2. D. W De Berry; *J. Electrochem. Soc.*, 1022, 132 (1985)
3. Z. Deng, W. H. Smyrl and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.*, 2152, 136 (1989)
4. G. Troch-Nagels, *J. Applied Electrochem.*, 22, 756(1992)
5. S. Ren and D. Barkey, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1021(1992)
6. P. J. Kinlen, D. C. Silverman and C. R. Jefferys, Monsanto company, *Corrosion '96, The NACE International conference report*, March 27, 45(1996)
7. P. J. Kilen and D. C. Silverman, "Corrosion protection using conducting polymer coating" 48(1999)
8. H. Ohtsubo, T. Matsumoto, K. Nakai and Y. Ohmori : *ISIJ int.* **34**, 1002(1994)
9. K. Oriyama, "Jairyo-no-Sosi-ki-to-Tokusei", Nihon-Tetsugo-Kyokai, Tokyo 30(1997)
10. Y.Ohmori, K.Kondo, K.Kamei and S.Hinotani, *Proc. of Mat.Res.Soc.Symp.*, MRS, 122, 553 (1988)
11. K.Kamei and Y.Ohmori, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 821(1987)
12. T.Furuhara, N.Sugita and T.Maki, *ISIJ, International*, **36**, 584(1996)
13. T. Watanabe, *Hyomengishutsu*, **37**, 440(1986)
14. A. Takahashi and M. Kawaguchi, *J. society of Rubber Industry, Japan*, **60**, 231 (1987)
15. K. Oriyama, S. Kawabe, and M. Watanabe, *Tetsu-to-Hagane*, **76**, 1301 (1990)
16. K. Kaneko, M. Hara, K. Ito and H. Nezu : *BRUNSEKI KAGAKU*, **40**, 655(1991)
17. T. Y. Kim, Ph. D. Thesis, Pohang Institute of Technology, 85(1998)