

황산아연욕에서 아연전착피막에 미치는 폴리아닐린 및 첨가제의 영향

이 상 백[†] · 박 형 호* · 배 인 성* · 윤 재 식* · 김 병 일**

자동차부품 및 소재연구개발센터, *회유금속 소재 연구소,

**순천대학교 재료·금속공학과, [†]E-mail: snake123@dreamwiz.com

Effect of Polyaniline and Additives on Zn Electrodeposit from Sulfate Zinc bath

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, Suncheon National University

Surface morphology and crystal orientation were studied on Zn electrodeposit from sulfate Zn bath with sulfonated polyaniline, gelatin and thiourea by EG(Electrogalvanizing) simulator. As dispersion of polyaniline and addition of gelatin in bath, the crystal size and tendency of hexagonal plane of Zn crystal reduced. But brittle deposits was observed with mixing of thiourea because vertical or parallel growth rate was different. (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 (0002), Zn basal plane decreased. Corrosion-potential increased up to maximum 64mV with polyaniline, gelatin and thiourea. The primary passive potential was observed at -1250mV with exception of P2+T2+G2 condition in the anodic polarization region and passive region was up to -1150mV.

Keywords : Zn, Dispersion plating, Polyaniline, gelatin, thiourea, Corrosion-potential

1. 서 론

자동차강판 및 가전제품용으로 사용되는 전기아연도금강판(Electrogalvanized Steel Sheet)은 아연도금 후 크로메이트(Chromate)처리 또는 인산염(Phosphate)처리 등의 화성처리(Conversion Coating)를 하고 있다. 그러나 전 세계적으로 환경오염 방지 측면에서 Cr을 사용하지 않는 무공해형 표면

처리법에 대한 관심이 커지고 있다. 최근 새로운 방청코팅의 방법으로, ICPs(Intrinsically Conducting Polymers) 또는 OMs(Organic Metals)로 불리는 전도성 폴리아닐린(Polyaniline)을 활용한 방식 연구가 주목받고 있다. 폴리아닐린은 투명한 녹색을 띠는 레독스 활성(Redox-active) 물질로서 환원 조건에서는 노란색, 산화조건에서는 청색을 나타낸다. 또한 어떤 용매에도 용해하지 않으므로 분산

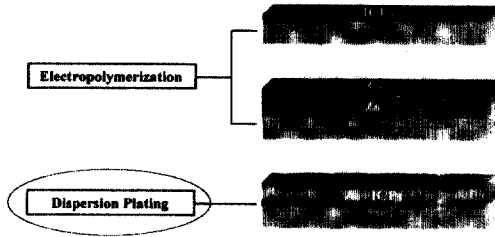


Fig. 1. Two Techniques used ICPs(Intrinsically Conducting Polymers) in electroplating

(Dispersion) 또는 혼합(Blending)한 상태로 낮은 농도에서 매우 얇은 박막 코팅이 가능한 것으로 알려져 있다. 현재 독일의 오메콘(ORMECON Chemie.)과 그 기술을 도입한 몬산토(MOSANTO)를 중심으로 폴리아닐린의 전기중합은 물론 제조된 폴리아닐린을 이용한 코팅에 대해 연구가 진행 중이다.^{1~3)}

Fig. 1과 같이 전도성 폴리머를 전기도금분야에 응용할 수 있는 방법을 크게 2가지로 나눌 수 있다.

첫 번째 방법은 전기중합법을 이용하여 모재 위에 직접 도핑(Doping)시키는 방법과 전기아연도금 층위에 코팅시키는 방법으로 나눌 수 있다. 모재 위에 직접 도핑시키는 방법은 아닐린(Aniline) 수용액 내에서 전기중합법을 이용하거나, 전기중합된 폴리아닐린(Acid doped)에 모재를 침지시켜 화학적 반응으로 모재 위에 코팅시키는 방법 등이 있다. 이 방법은 많은 연구 결과가 도출되었으며 특히 화공 분야에서 전기중합법을 이용한 폴리아닐린 합성이 주를 이루고 있다. 그러나 크로메이트 처리를 대체할 목적으로 전기아연도금층 위에 폴리아닐린을 코팅시키는 방법은 아직까지 주목할만한 연구결과가 발표되지 않고 있다. 두 번째 방법은 분산도금법으로서 도금욕에 분말 또는 수분산 형태의 전도성 폴리머를 분산시켜 복합도금층을 얻는 방법이다. 그러나 현재까지 폴리아닐린의 분산 및 첨가제들에 따른 전착 특성에 대해 연구한 사례는 거의 없는 실정이다. 최근 분말형태의 폴리아닐린을 이용하여 분산도금을 시도해 본적이 있으나 분말형태의 폴리아닐린은 공기 중에서 바로 산화되며 입자가 크고, 응집된 형태로 부착되어 있는 등 분산도금에 적용하기 불가능하였다.

따라서 본 실험에서는 황산아연 도금욕에 폴리아닐린(Sulfonated Polyaniline)을 분산시키고, 동시에 젤라틴, 티오요소를 첨가시켜 아연 도금층의 표면양상, 결정방위, 부식 전위를 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 음극 소재는 일반 저탄소 냉연 강판(300mm×150 mm, 0.8t)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 탈지⁴⁾
- 수세 후 아세톤 탈지(Acetone Degreasing) 및 브러싱(brushing)
- 수세 후 H₂SO₄ 10% 용액에서 수초간 산세 및 브러싱
- 수세 및 건조

의 순으로 전처리를 하였다.

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.

Table 1. Chemical composition of sulfate Zinc bath

(unit : ppm)

Al	Ca	Cd	Cr	Cr	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 5.1) pH : 1.66	Amount of Charge : 2.4kC/dm ²
*polyaniline : 0~0.5 vol.% •	Cathode Current Density : 50A/dm ²
**Additives : 0~100 ppm ea.	Bath Temperature : 60°C Flow speed : 1.5m/s

*PAni : AquaPASS-01×(5%), MITSUBISHI RAYON Co., LTD.

**Thiourea(H₂NCSNH₂), Gelatin

도금액은 황산아연(Zinc Sulfate)을 적용하였다. 분산제로서 사용할 폴리아닐린(Polyaniline: Aqua-Pass-01x*, 5%, Mitubishi, Rayon, Co., LTD)은 술포산 용액(Sulfonate Solution)에 안정한 상태로 분산된 형태이며, 도금액에 0.5vol.%까지 분산시켰다.

*편의상 상품명으로 표기하였으나, 이 논문이 상품의 성능을 보증하기 위한 것은 아닙니다.

또한 분산제와 같이 첨가된 티오요소(Thiourea: H_2NCSNH_2) 및 젤라틴(Gelatin)은 각각 0~100ppm 까지 첨가시켰다. 도금에 앞서 도금액에 분산제 및 첨가제를 혼합시키고 약 10분 정도 도금액을 순환시켰다. 도금조건은 예비실험을 통해 가장자리 과도금(Edge Burning)이 생성되지 않는 전류밀도 조건($50A/dm^2$)을 선택하였고, 아연 부착량은 $20g/m^2$ 로 하였다.

도금장치는 외부출력 100A, 도금액 20 l 용량의 순환식의 범람형(Overflow Type)이며 온도 편차는 $\pm 2^\circ C$ 였다. 양극은 불용성 Pb-Sn(270 mm \times 170 mm)을 사용하여 음극과의 극간 거리를 20 mm로 고정시켰다.

소정의 실험이 종료된 시편은 수세 후 열풍건조

기로 건조시킨 후, 도금층 표면 양상을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S3500N)을 사용하였다. 결정의 방향성 관찰을 위해서 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. 아연 도금층의 부식전위 측정을 위해서 자동분극장치(Potentiostat/Galvanostat, PerkinElmer Inst., Model 273A)를 이용하였다. 예비 분극실험을 통해 측정 전위 범위(-1.5~-1.2V)를 정하고 전위 주사속도를 초당 1mV로 하였다. 기준전극(Reference Electrode)은 Ag/AgCl을 사용하고 전해액(3%, NaCl 용액)온도는 상온으로 유지하였다. 분극실험에 앞서 용액 속의 용존 산소를 제거하기 위해서 자력교반기로 용액을 교반하면서 N_2 가스를 1시간 동안 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도금층의 표면 외관

Fig. 2는 황산아연 도금액에 폴리아닐린을 0~0.5

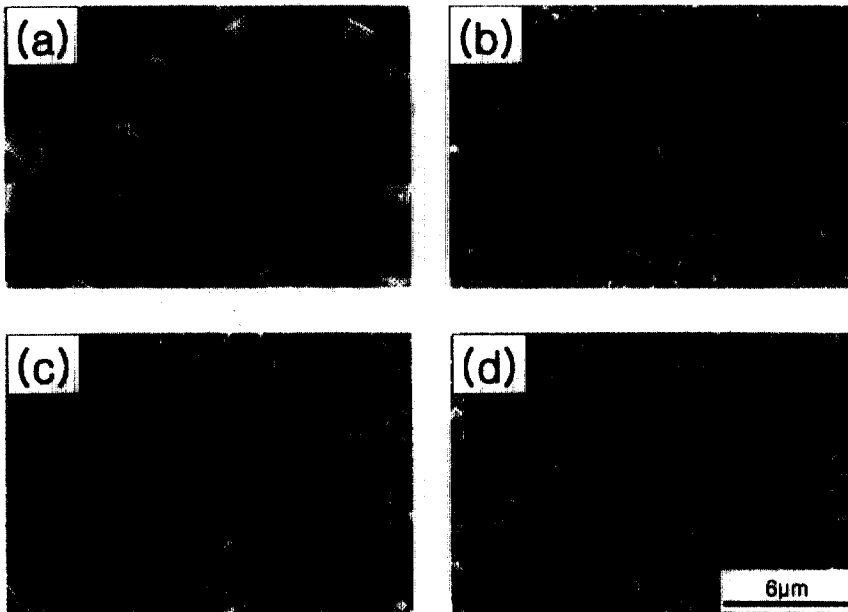


Fig. 2. SEM micrographs of Zn deposit from Zn sulfate bath with single addition of polyaniline, gelatin and thiourea (a) addition free (b) P2 (c) G2 (d) T2

vol.%, 젤라틴과 티오요소를 각각 100pp까지 첨가한 아연 도금층 표면 외관을 비교한 것이다. 이 후부터는 다음과 같이 각 실험 조건을 약식 표기하겠다. (P1=Polyaniline 0.05vol.%, P2=Polyaniline 0.5 vol.%, 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

Fig. 2(b)와 같이 기본 아연도금욕에 폴리아닐린을 0.5vol.%까지 첨가함에 따라 아연 결정의 미세화 양상이 뚜렷하고 판상 결정의 양상이 감소하였다. Fig. 2(c)와 (d)의 젤라틴, 티오요소를 각각 100ppm까지 첨가한 경우는 결정이 판상결정이 미세화되었으며, 젤라틴보다는 티오요소를 첨가한 경

우가 결정의 각형 양상이 뚜렷하였다.

이러한 결정 미세화 양상은 Zn^{2+} 이온이 전착되기 전 음극 모재의 표면에 분산제또는 첨가제 등이 성장점(kink)에 우선 흡착하여 Zn^{+2} 이온의 결정 성장속도를 방해하기 때문이다.⁵⁾

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

그림에서와 같이 폴리아닐린, 젤라틴 첨가량이 증가함에 따라 아연결정이 미세화 되었다. 반면, 티오요소의 첨가량이 증가함에 따라서 Fig. 3(a), (b)와 같이 거친 도금이 형성되었다. Fig. 5.3(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 전해조 조건, 육조성, 첨가제 등에 따른 도금 과전압의 변화에 기인하며,⁵⁾ 폴리아닐린, 티오요소, 젤라틴의 첨

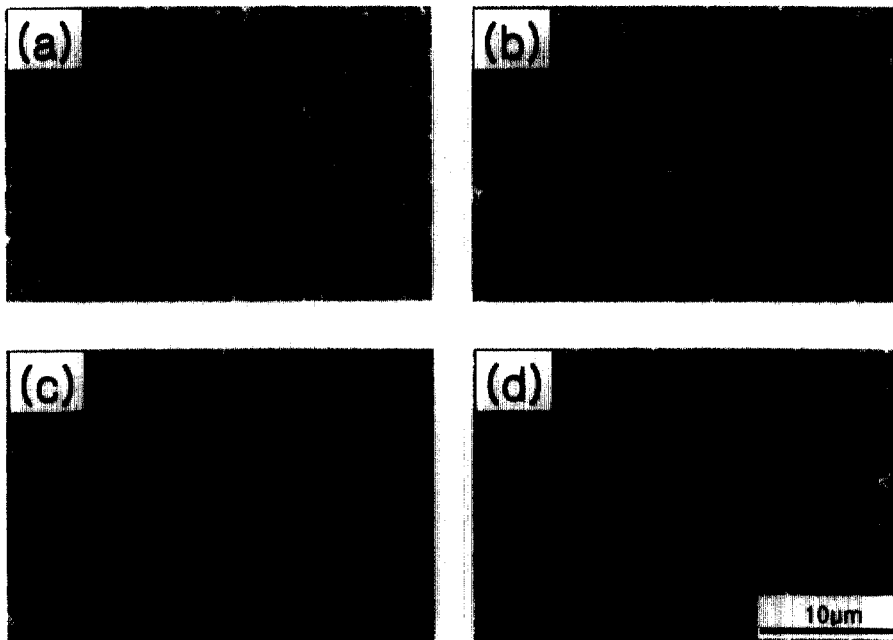


Fig. 3. SEM micrographs of Zn deposit from Zn sulfate bath with binary addition of polyaniline, gelatin and thiourea varied. (a) P1+T2 (b) P2+T2 (c) G1+T1 (d) G2+T1

가에 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) 조건의 경우는 같이 분산제, 첨가제 등이 혼합, 첨가됨에 따라 아연 결정이 긴 낱알 모양의 형상으로서 원판표면에 아연 기저면(basal plane)이 수직 성장한 것으로 볼 수

있다.

이것을 Fig. 5의 원판표면과 아연기저면 각도에 따른 결정 면방위를 분류한 모델5)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.

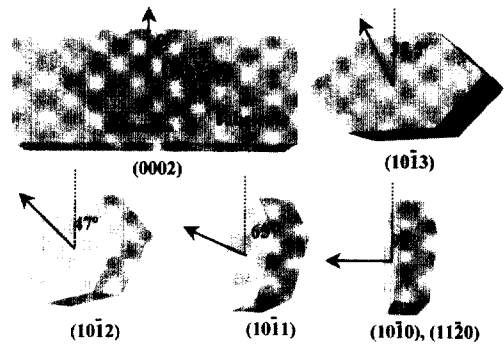


Fig. 5. Classification of Zn crystal plane

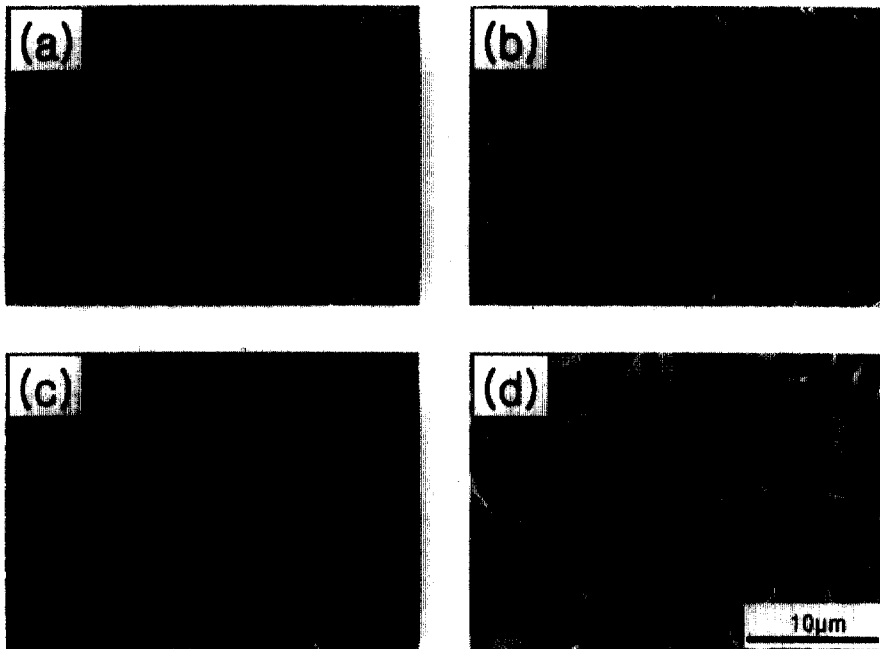


Fig. 4. SEM micrographs of Zn deposit from Zn sulfate bath with ternary addition of polyaniline, gelatin and thiourea varied. (a) P2+G2+T1 (b) P2+G1+T1 (c) P1+G2+T2 (d) P2+G2+T2

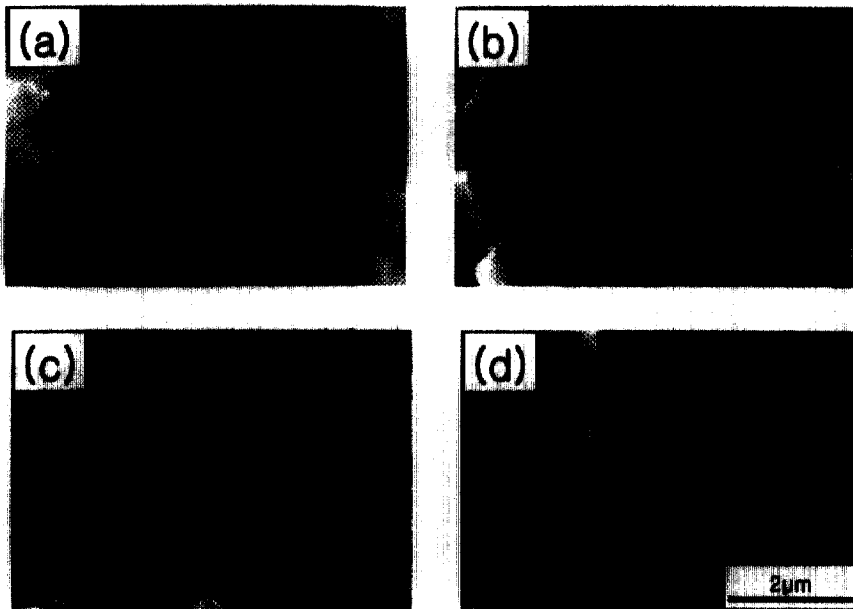


Fig. 6. SEM micrographs of Zn deposit from Zn sulfate bath with addition of polyaniline, gelatin and thiourea varied. (a) P2 (b) P2+G2 (c) P2+T2 (d) P2+G2+T2

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 Kondo 등⁶⁾의 연구결과와 유사하며 전류 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. 이것은 분말 분산제를 사용한 분산도금제는 대부분 기계적이고 물리적인 성질을 요구하기 때문이다.⁷⁾

반면 콜로이드 형태나 유기 고분자 형태의 분산제는 전착 결정이 입자 표면에 부착되어 입자 복합체를 형성한 후 음극 또는 결정정 표면에 부착하여 결정 성장에 영향을 미치기 때문에 표면 부착 거동이 중요하다.⁸⁾ 따라서 결정 성장을 원판 표면과 수직으로 성장시켜 평탄 면을 감소시키거나, 요철을

갖는 날알형으로 결정 입자를 변화시키면 부착 성향이 증대될 것으로 예상된다.

3.2 도금층의 결정 배향성

Fig. 7은 무첨가 조건의 아연도금 및 폴리아닐린,

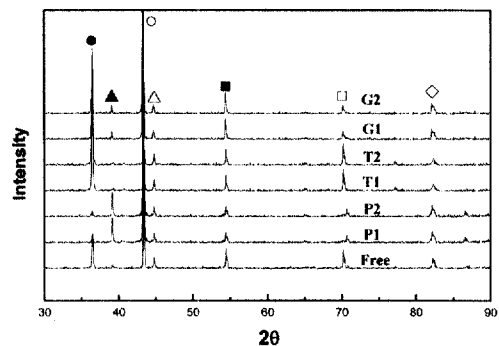


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Zn deposit from Zn sulfate bath with single addition of polyaniline, gelatin and thiourea

- : (0002)
- ▲ : (10 $\bar{1}$ 0)
- : (10 $\bar{1}$ 1)
- : (10 $\bar{1}$ 2)
- : (10 $\bar{1}$ 3)
- ◇ : (11 $\bar{2}$ 2)
- △ : Fe

젤라틴, 티오요소를 단일 첨가한 조건의 X선 회절 분석 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.⁹⁾ 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 미세화 된다. 또한 유기물의 첨가량을 증가시키면, 도금과전압이 상승되어 전기아연도금의 경우 (10 $\bar{1}$ 0)면의 배향 지수가 상승한다.¹⁰⁾ Fig. 7의 무첨가 및 단일 첨가의 조건에서는 우선 방위가 (10 $\bar{1}$ 1), (0002)순이며 각각 젤라틴, 폴리아닐린을 첨가함에 따라서 (10 $\bar{1}$ 0)의 방위 피크가 나타났다. 또한 폴리아닐린 첨가량이 증가함에 따라 아연 기저면인 (0002)의 회절 강도가 감소하였다. 이러한 이유는 폴리아닐린 분산제 및 젤라틴, 티오요소와 같은 첨가제 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 우선방위가 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 원판표

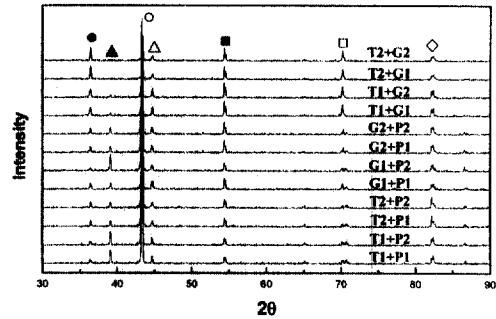


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Zn deposit from Zn sulfate bath with binary addition of polyaniline, gelatin and thiourea varied.

- : (0002)
- ▲ : (10 $\bar{1}$ 0)
- : (10 $\bar{1}$ 1)
- △ : Fe
- : (10 $\bar{1}$ 2)
- : (10 $\bar{1}$ 3)
- ◇ : (11 $\bar{2}$ 2)

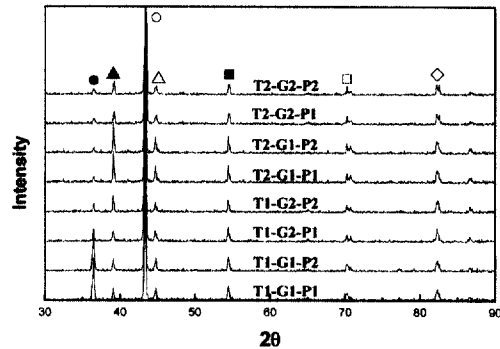


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Zn deposit from Zn sulfate bath with ternary addition of polyaniline, gelatin and thiourea varied.

- : (0002)
- ▲ : (10 $\bar{1}$ 0)
- : (10 $\bar{1}$ 1)
- △ : Fe
- : (10 $\bar{1}$ 2)
- : (10 $\bar{1}$ 3)
- ◇ : (11 $\bar{2}$ 2)

면에 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 젤라틴

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

3.3 도금층의 부식전위

현재 흔히 말하는 폴리아닐린은 p-phenyleneamine 단위체가 1000개 또는 그 이상이 결합된 고분자이며, 합성 조건에 따라 구조나 물리적 성질이 달라지기 때문에 특정한 구조나 분자량을 말할 수 없다.¹¹⁾ 또한 본 연구에 사용된 폴리아닐린은 폴리아닐린의 미세 입자들을 술폰산 처리(sulfonated polyaniline)한 안정한 상태의 분산형 현탁액으로 볼 수 있다. 따라서 폴리아닐린의 특성상 $10^0 \sim 10^5$ S/m의 전도도를 나타내야겠지만 산으로 도핑처리된 안정한 폴리아닐린은 전도성 면에서 아주 미약하거나, 절연체에 가깝다.

지금까지 폴리아닐린의 방식 효과에 대한 연구 결과¹²⁻¹⁴⁾ 중에는 폴리아닐린 자체의 산화-환원 성질, 폴리아닐린에 의해 발생하는 탄소강의 미세 기공 효과(Pin-Hole Effect), 산소, 수분 등의 침투, 방지 효과 등이 있다. 그러나 부식과정의 복잡함과 많은 변수들의 상호 작용 때문에 아직까지 폴리아닐린에 의한 방식 기구에 대해서는 아직 명확하게 알려지지 않은 상태이다.

Fig. 10은 3%, NaCl 수용액에서 동전위 분극법으로 각 조건들의 부식 전위를 측정할 결과이다.

음분극 영역(Cathodic Polarization Region)에서는 각 조건의 부식 전류밀도가 거의 같은 양상으로 완만하게 감소하였다. Table. 3에 나타낸 부식전위 측정 결과와 같이 무첨가 조건의 부식 전위 → 폴리아닐린 0.5 vol% 조건(P2) → 폴리아닐린 0.5 vol.%, 티오요소 100ppm 조건(P2+T2) → 폴리아닐린 0.5 vol.%, 젤라틴 100ppm 조건(P2+G2) →

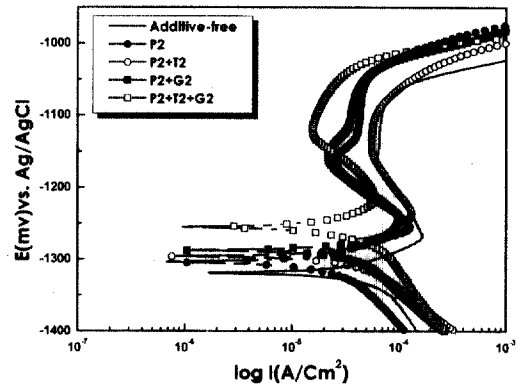


Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves of pure Zn and codeposits in 3%, NaCl solution

Table. 3. Corrosion-potential with experimental conditions

Conditions	Potential(mV)
Addition	-1319
P2	-1303
P2+T2	-1295
P2+G2	-1986
P2+T2+G2	-1255

폴리아닐린 0.5 vol.%, 티오요소 100ppm, 젤라틴 100ppm (P2+T2+ G2) 조건 순으로 부식전위가 증가하였다.

또한 평형 전위를 지나서 양분극 영역(Anodic Polarization Region)에서 P2+T2+G2 조건을 제외한 각 조건들이 대략 -1250mV 부근에서 초기부동태전위(Primary Passive Potential)값을 나타냈으며 대략 -1150mV까지의 부동태 영역을 나타냈다. 또한 P2+T2+G2이 다른 조건에 비해서 부식전류가 감소하는 경향이 관찰되었다. 여러 실험 변수에 따라 다르겠지만 최근 연구결과에 의하면, 폴리아닐린 코팅을 한 저탄소강의 경우는 최고 800mV, 스테인레스의 경우는 300mV의 부식 전위가 상승했으나,¹²⁻¹⁴⁾ 본 실험의 부식 전위 상승은 최고 64mV였다. 물론 전기중합에 의한 코팅(또는 Lacquer Painting)과 분산도금에 의한 입자 분산에 큰 차이가 있는 것은 당연한 것으로 판단된다. 그러나 폴리아닐린에 대한 특성을 구체화하고 결정 변화에 따른 공석을 증가시키면 도금층의 방식 측면에서 많

은 연구 결과가 도출되리라 생각된다.

4. 결 론

황산아연도금욕에 술폰산처리된 폴리아닐린과 젤라틴, 티오요소를 첨가하여 도금층의 표면 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폴리아닐린 분산과 젤라틴 첨가에 의해 아연도금결정이 미세화되었으며, 육각판상결정의 양상이 감소하였다. 폴리아닐린과 젤라틴, 티오요소의 혼합 첨가에 의해서는 아연 결정들이 모재 표면에 대해서 비스듬히 성장하고 성장방향이 일정하지 않으며, 서로 비슷한 방향으로 성장한 육각 판상의 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.

3) 각 조건들의 부식 전위는 (무첨가 조건의 부식 전위, -1319mV) → (P2) → (P2+T2) → (P2+G2) → (P2+T2+G2, -1255mV) 조건 순으로 부식전위가 증가하였으며, 본 실험의 부식 전위 상승은 최고 64mV였다. 폴리아닐린을 이용한 전기중합 코팅 및 페인팅과 같은 기존 연구 결과와 비교해 볼 때, 부식 전위 상승폭에 큰 차이가 있었으나 폴리아닐린에 대한 특성을 구체화하고 분산도금에 적용한다면 도금층의 방식 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

References

1. S. Ren and D. Barkey, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1021 (1992).
2. P. J. Kinlen, D. C. Silverman and C. R. Jefferys, Monsanto company, Corrosion '96, The NACE International conference report, March 27, 45 (1996).
3. P. J. Kilen and D. C. Silverman: "Corrosion protection using conducting polymer coating" (1999).
4. 이이근, 구연산나트륨 및 피로인산칼륨 함유 전해액에서 Zn-Mn 합금 전착 거동, 박사학위논문, 전북대학교, page 20 (1997).
5. D. Aslanidis, J. Fransaer, J. P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2352 (1997).
6. Kazuo Kondo, Atsufumi Ohgishi, Zennosuke Tanaka, *J. Electrochem. SCI*, **147**, 2611-163 (2000).
7. Celis, J. P., Roos, J. R. & Buelens, C., A mathematical model for the electrolytic co-deposition of particles with a metallic matrix. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402-1408 (1987).
8. 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** 198-202 (2000).
9. 鷲山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉 : 鐵と鋼, **76**, 1301 (1990).
10. 高杉政司, 渡辺秋男, 岡 囊二 : 鐵と鋼, **71**, 462 (1985).
11. 최신정, 박문수, polyanilines의 전기화학적 합성과 그들의 성질, 한국화학회지, 42권, 3호 335-365 (1998).
12. D. W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1022 (1985).
13. A. MacDiarmid, personal communication at the lot. Coof Synthetic Metals, Kyoto, Japan (1986).
14. German Patent, P/37/29 566.7, Zipperling Kessler & Co. (1987).