

< 研究論文 >

# 시안화아연 도금욕에 있어서 유기화합물 첨가제의 영향 (제 2 보)

이 주 성\* 박 정 일\*\*

## Effects of organic additives in cyanide zinc electroplating Bath(Part 2)

Lee Ju-Seong, Park jung il

### ABSTRACT

The effects of brightness, electrochemical behaviour on the organic additives, such as aldehydes, polymers, amines and condensed product obtained from epichlorohydrin and nicotinamide, in cyanide zinc electroplating bath have been studied by controlled potential electrolyser.

The results were summerized as follows:

- (1) It was found that the addition of only one compound of these organic compounds in the bath was unsuitable but mixture of anisaldehyde or monoethanolamine and condensed product as suitable as brightener.
- (2) The cathodic polarization curve of polymers or aldehydes in cyanide zinc electroplating bath was almost the same but the cathodic polarization curve of condensed product remarkable shifted to noble potential more than non-additive curve.

### 1. 서 언

시안화아연 도금욕에 첨가되는 첨가제의 연구결과 등의 상당수가 특허로 출원되어 있는 실정이며 저자들<sup>1)</sup>도 몇가지 유기화합물의 영향을 검토한 바 있다. 즉, 단일 첨가제인 경우에는 **nicotinamide** 가 양호하였으나 전류효율이 매우 낮아 실용성이 희박하였으며 몇가지 화합물을 혼합 첨가하면 광택 및 전류효율에 현저한 상승효과를 나타내나 아직 완전하지 않고 또한 도금표면에 미소한 굴곡현상 등이 나타나는 결점이 있었다. 본 연구에서는 이들 결점을 보완하기 위하여 몇가지 화합물을 축합하였고 그중 **nicotinamide** 와 **epichlorohydrin** 과의 축합생성물이 양호함을 알았으므로 이 축합생성물의 구조확인, 광택효과 및 음극분극의 거동에 대하여 검토하였다.

### 2. 실험 방법

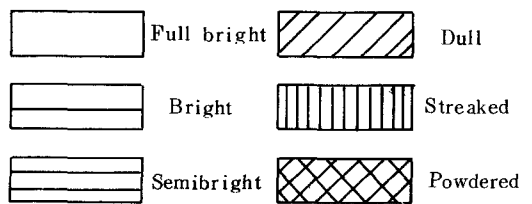


Fig. 1 Code for recording the results of Hull Cell pattern.

2 - 1 시안화아연 도금욕 조성과 이욕에 첨가한 첨가제의 종류 및 음극전류효율의 측정방법등은 전보<sup>1)</sup>와 같다. Hull Cell 시험관의 광택측정은 순수한 아연판을 경면연마하여 이것과 도금한 도금면의 광택도를 관능실험으로 비교하였으며 이 표면 상태를 Fig 1 과 같은 기호로 표시하였다 또한 미국 Udylite Corp 제인 아연도금욕 첨가제인 Super 75 도 아울러 비교 검토하였다.

2 - 2 적외선 분광 및 핵자기공명 분광 측정 적외선 분광은 Perkin-Elmer Model 700 을 사용하였고 핵자기공명 분광은 Varian HA-100 D 를 사료를 용해시킨 용매로는 중수를 사용하였다

\* 한양대학교 공대 공업화학과 교수

\*\* 한양대학교 공대 대학원

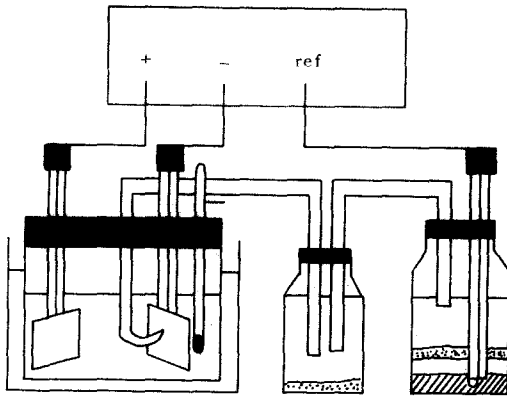


Fig. 2 Schematics of Apparatus  
 1. Reference Electrode, (SCE)  
 2. Salt bridge. (Sat. KCl Soln.)  
 3. Thermometer.  
 4. Working Electrode.  
 5. Luggin capillary.  
 6. Counter Electrode.  
 7. Controlled potential Electrolyser.

2 - 3 음극전위의 측정

사용된 장치는 Fig 2에 표시한 것으로 전해조의 형태는 Haring Cell 과 같다.

전류-전위곡선의 측정에는 일본 Yanagimoto 제의 Controlled-Potential electrolyser VE-8를 사용하였고 음극전극 전위는 0 ~ 2 V 까지 변화시키면서 측정하였다. 기준전극은 포화칼로멜 전극을 사용하였으며 전해액의 연결은 포화염화칼륨 염다리틀 사용하였다. 이때 Luggin모세관과 음극 표면과의 거리는 가급적 IR drop<sup>2)</sup>을 적게하기 위하여 Luggin 모세관의 선단을 0.3 mm  $\phi$ 로 하고 작업전극면에서 약 2 mm 떨어진 위치에 기준전극의 Luggin 모세관을 놓았다.

음극 은구리에 미리 아연도금한 것으로서 이의 표면적은 1 x 1 cm이며 상대전극은 1.7 x 1.7 cm의 백금판을 사용하였다.

측정 온도는 25 ~ 35  $^{\circ}$ C 범위로 하고 용존산소의 영향을 없애기 위하여 정제 질소가스를 30분간 전해액에 통한후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3 - 1 첨가제의 광택효과 및 전류효율 시안화아연 도금욕의 유기 첨가제로는 aldehyde 류, amine 또는 amide 류, 고분자물질 등을 사용하는데 보통 작용기별로 단독 또는 혼합 첨가하는 경우가 있으며 첨가량은 대략 aldehyde 류

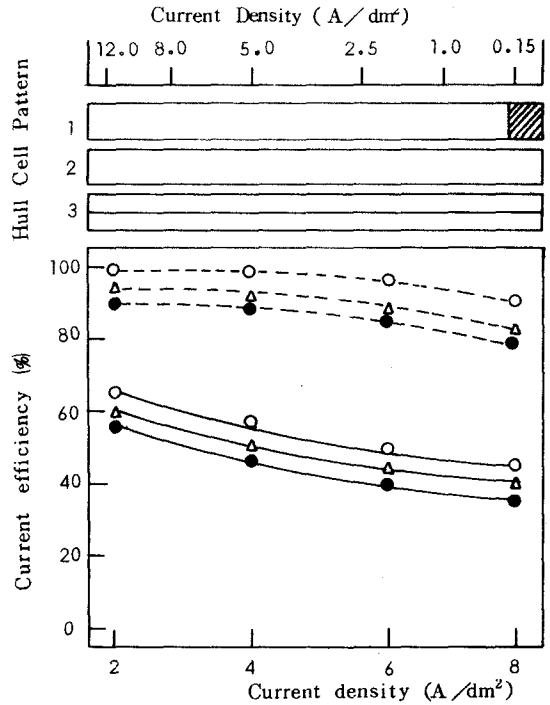


Fig. 3 Effect of Temp. on the Cathode efficiency and the Hull Cell pattern.

1. o; 45 $^{\circ}$ C 2.  $\Delta$ ; 35 $^{\circ}$ C 3.  $\bullet$ ; 25 $^{\circ}$ C  
 Dotted line ; No additive.  
 Closed line ; Condensed product

는 0.01 ~ 0.5 g/l, amine 류 또는 amide 류는 0.05 ~ 3g/l, 고분자물질은 0.001 ~ 0.1g/l 정도로 함이 좋다.<sup>1,3~6)</sup>

각 작용기별 첨가에 따라 광택면의 상태가 예민하게 변하며 amide 류의 광택효과가 그 중 가장 좋았으나 전류효율이 낮았고, 반면 고분자물질 혹은 aldehyde 류의 단독 첨가는 전류효율을 상승시키나 광택에는 별 영향을 주지 못했다. 그러나 이들 화합물을 혼합첨가 하면, 광택과 전류효율은 개량되나 미소한 굴곡현상이 도금 표면에 생기므로 도금면 개량제로서는 부적당함을 알았다.

본 실험에서는 이와 같은 도금 표면의 조잡한 미소 굴곡 현상의 제거와 동시에 좋은 광택면을 얻기 위하여 축합생성물을 합성하여 도금면을 개량토록 하였다. 상기 축합물의 축합반응으로는 nicotinamide 1 mole 과 epichlorohydrin 1mole 를 4 구 flask 내에서 2 시간 동안 교반 반응시켜 흑갈색의 점성이 있는 생성물을 얻었다. 이 축합생성물의 광택효과와 전류효율을 Fig 3에 표시하였다. 본 축합생성물 첨가도금욕 온도 상승에 따라 Super 75 와 대등한 광택효과를 주

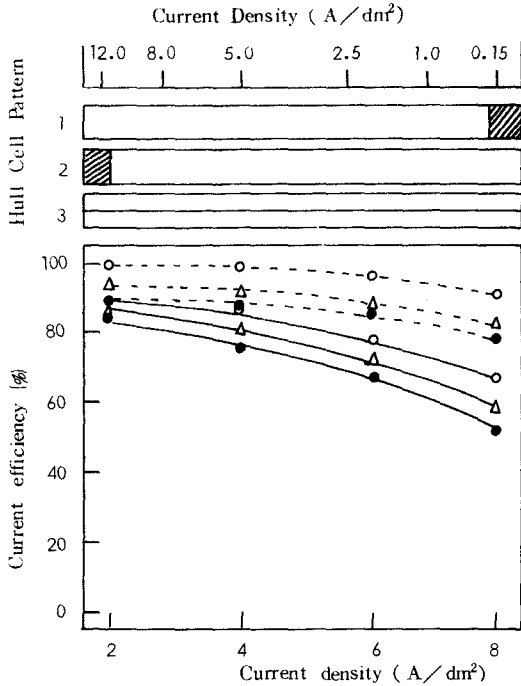


Fig. 4 Effect of Temp. on the Cathode efficiency and the Hull Cell pattern.  
1, ○; 45°C 2, △; 35°C 3, ●; 25°C  
Dotted line ; No additive  
Closed line ; Mixture of condensed product and anisaldehyde.

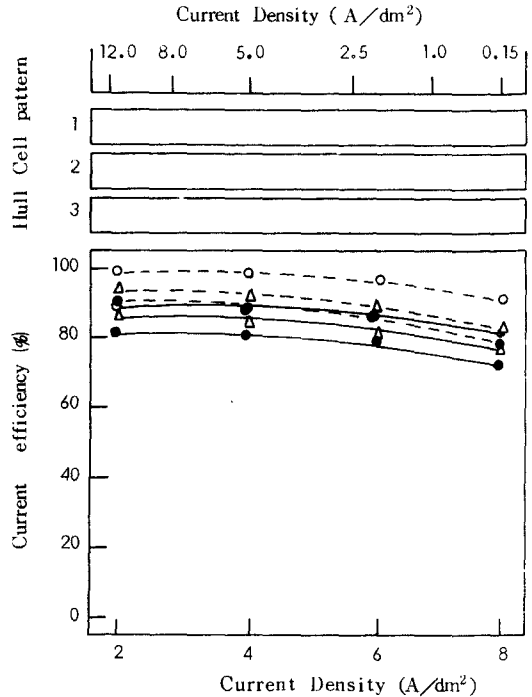


Fig. 5 Effect of Temp. on the Cathode efficiency and the Hull Cell pattern.  
1, ○; 45°C 2, △; 35°C 3, ●; 25°C  
Dotted line ; No additive  
Closed line ; Mixture of condensed product and Monoethanol amine.

고 표면의 굴곡 현상이 전혀 나타나지 않았으나 전류효율이 낮았다. 그래서 전류효율이 양호한 방향족 aldehyde 류를 선택하여 축합생성물에 혼합 첨가하였으며 그 결과를 Fig 4에 표시하였다.

일반적으로 aldehyde 류는 단독첨가 보다 혼합첨가시 또한 -OH, -OCH<sub>3</sub>의 작용기를 가진 방향족 aldehyde 류가 시안화아연 도금욕에 좋은 영향을 미친다.

특히, anisaldehyde 는 다른 방향족 aldehyde 류 보다 첨가량이 증가함에 따라 전류효율과 광택효과가 양호해짐을 발견하였다. 축합생성물과 anisaldehyde 를 혼합 첨가함으로써 0.15A/dm<sup>2</sup> 이상, 12A/dm<sup>2</sup>이하에서의 광택과 전류효율은 수입품 Super 75와 대등한 결과를 얻었으나 아직 저전류밀도 부분과 고전류밀도 부분의 광택도가 낮으므로 이를 보완하기 위하여 amine 류 중에서 가장 양호한 monoethanolamine 을 축합생성물에 혼합 첨가하였다.

이 결과를 Fig5에 표시하였다. 이 때의 광택효과는 은은한 빛의 깊은 은색을 띠

어 아연금속을 경면연마한 면과 대등하였으며 전류효율은 무첨가제의 전류효율과 근사하였고 Super 75보다 양호하였다.

### 3-2 축합생성물의 성질 및 반응생성물의 구조 확인

축합생성물은 물에 무한히 잘 녹으나 alcohol 류와 ether 류 등 다른 용매에는 거의 녹지않는다.

축합생성물을 소량의 물에 녹인후 다량의 ethyl alcohol 에 침전시켜 미반응 물을 제거하고 건조하여 Hiusberg 시험을 행한 결과 생성물이 3차 amine 임을 알수 있었다.

미반응물을 제거시킨 축합생성물과 반응에 사용하였던 epichlorohydrin 및 nicotinamide<sup>7)</sup>의 적외선 분광스펙트럼을 Fig 6에 표시하였다. epichlorohydrin 의 경우 7.9 μ, 10~11 μ 및 11.5 μ에서 epoxy기의 흡수가 강하게 나타나는 데 비해 축합생성물에서는 완전히 사라지고 epoxy기의 개환된 수산기가 강하게 흡수되었으며 epichlorohydrin 중의 탄소에 직결된 염소도 축합생성물에서는 흡수되지 않았다.

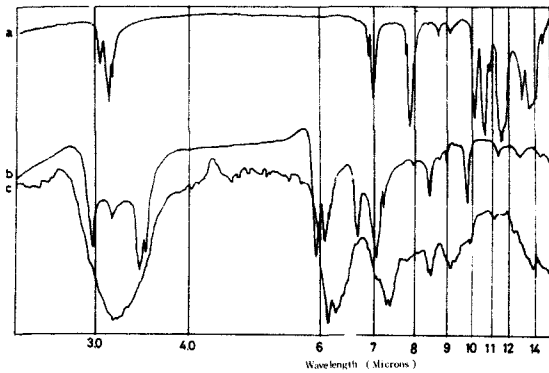
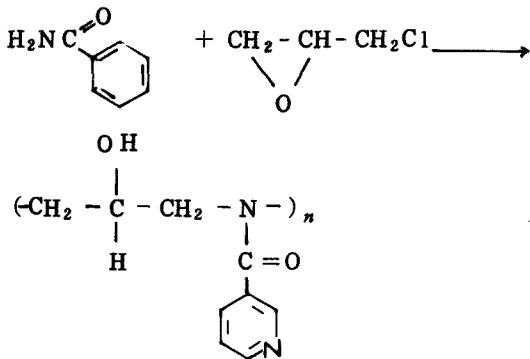


Fig. 6 IR Spectra  
a) Epichlorohydrin (NaCl)  
b) Nicotinamide  
c) Product (NaCl)

nicotinamid의 경우, 2.9  $\mu$ 와 9.6  $\mu$ 에 흡수되는  $-NH_2$ 와 5.9  $\mu$ 의  $O=CNH_2$ 는 축합생성물에서는 흡수되지 않았고 다만 헤테로고리에 있는 질소만은 8.5  $\mu$ 에서 nicotinamide와 같이 흡수되었다. 이와 같은 적외선 분광스펙트럼 결과만으로는 반응식을 정확히 확인할 수 없었으므로 이를 보완하기 위하여 핵자기공명 분광을 분석을 하였으며 그 결과를 Fig 7에 표시하였다. 즉 4.1 $\delta$ 의 Peak는 질소 옆에 위치한  $-CH_2-$ 기의 Coupling이며 6.1  $\delta$ 는 epichlorohydrin의 epoxy기가 개환된  $-OH$ 기이고, 또한 9~10  $\delta$ 는 헤테로고리에 있는 4개의 양자의 Peak이나 용매로 사용된  $D_2O$ 의 일부 분해 가능성과 봉우리 적분곡선의 비가 확실하지 않아 정확한 분석을 할 수 없었다. 다만 질소 옆에 위치한  $-CH_2-$ 기의 Coupling peak가 강하게 나타남을 확인하였다.

이상과 같이 IR과 NMR의 분석 결과로 미루어 보아 다음과 같은 반응으로 분자량이 oligomer 정도인 생성물로 추정하였다.



3-3) 전류-전위 곡선

시안화아연 도금욕중 amine 류, aldehyde 류 고분자물질의 음극분극곡선을 Fig 8, 9 및 10에 표시하였다.

먼저 무첨가제욕에서는 -1.6 V에서 아연이온의 환원전류가 흐르기 시작하여 -1.75 V에서

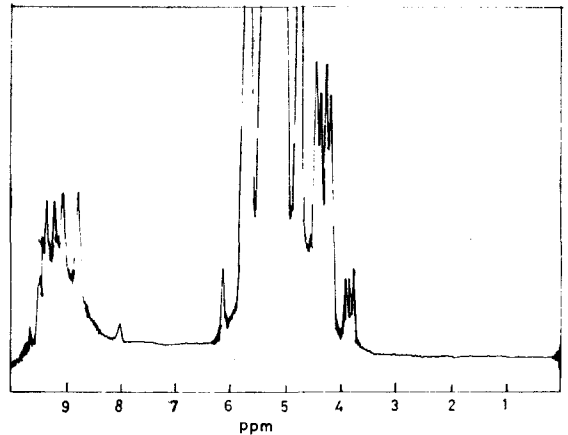


Fig. 7 The NMR spectrum of product.

한계전류가 나타나고 -1.9 V에서부터 수소의 환원전류 흐르면서 곡선의 급격한 상승을 나타냈다.

앞에서 말한 바와 같이 amine 류 특히 ethan-olamine, 즉 mono-, di-, triethanolamine 중에서는 monaethanolamine 첨가욕이 가장 양호한 광택을 나타냈으나 음극분극곡선에서는 이들 광택효과와의 상관관계를 찾기 어려웠다. 고분자물질과 aldehyde 류의 음극분극곡선은 무첨가제욕과 거의 같은 거동을 보이나 고분자물질 중 PVA는 무첨가제욕보다 negative 전위 쪽에서 환원전류가 나타났다. 이로 미루어 보아 실제 조업에서 PVA가 첨가되면 전력소비량이 많아질 것이 예상된다.

축합생성물 첨가욕의 분극곡선을 Fig 11, 12에 표시하였다.

Fig 11를 보면 아연이온 석출전위보다 축합생성물 첨가욕의음극분극곡선은 더 noble 전위쪽으로 이동하였고 Fig 12인 아연이온이 없는 시안화욕에서도 축합생성물의 환원곡선이 noble 전위쪽으로 이동하는 것으로 보아 첨가제의 첨가에 의하여 음극의 농도분극을 일으키는 전류밀도가 현저히 높아져 시안화착이온의 해리를 촉진시키거나 혹은 축합생성물이 아연이온과 음극의 결정성장점에서 같이 석출 또는 흡착<sup>8)</sup>되어 결정성장반응을 방해하고 결국 흡착점에서 입자생성반응이 억제되어 결정생장이 저해받아 결정의 미세

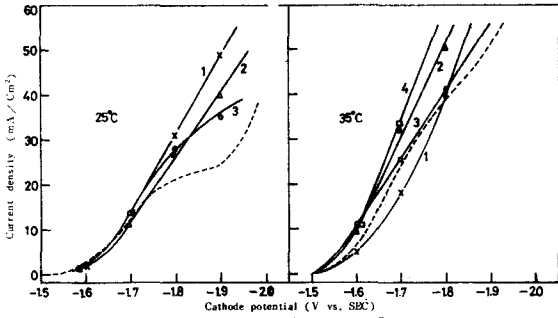


Fig. 8 Cathodic polarization curves of Zinc plating solution containing each amine, 0.4g/l.  
1. Monoethanolamine 2. Diethanolamine  
3. Triethanolamine

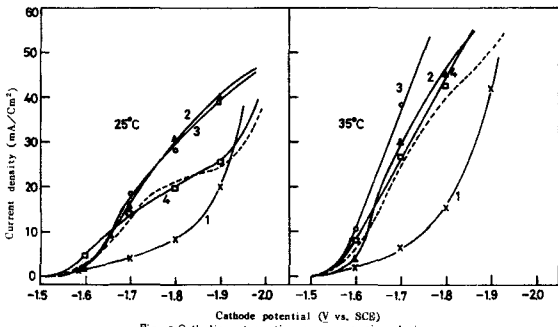


Fig. 9 Cathodic polarization curves of Zinc plating solution containing each polymer, 0.1g/l.  
1. polyvinylalcohol 2. polypropyleneglycol  
3. polyacrylamide 4. Hydroxyethylcellulose

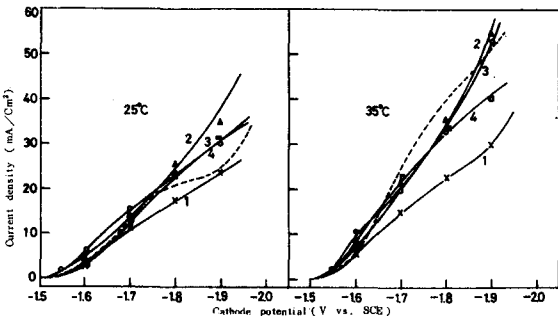


Fig. 10 Cathodic polarization curves of Zinc plating solution containing each aldehyde, 0.5g/l.  
1. Benzaldehyde 2. Vanillin  
3. Veratraldehyde 4. Anisaldehyde

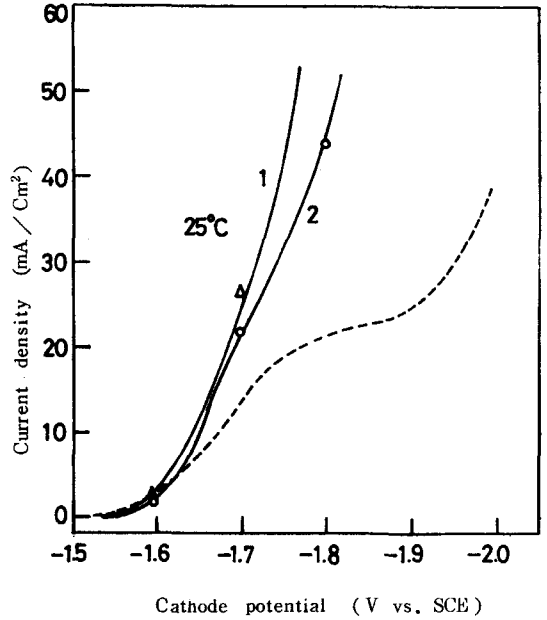


Fig. 11 Cathodic polarization curves of Zinc plating solution containing condensed product  
1. 0.1g/l 2. 1g/l

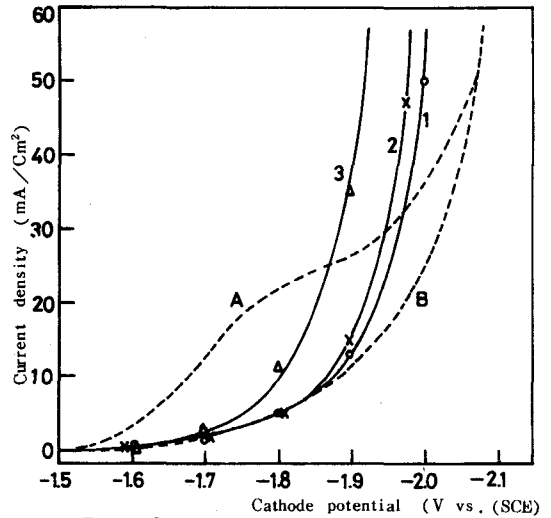


Fig. 12 Cathodic polarization curves of condensed product on the non Zinc ion Bath at 25°C

- 1. Condensed product, 0.1g / l
- 2. Condensed product, 0.5g / l
- 3. Mixture of condensed product and monoethanolamine, (0.5+0.8) g/l
- ; Blank
- B. NaCN 17g/l NaOH 80g/l
- A. NaCN 42g/l NaOH 80g/l Zn(CN)<sub>2</sub>60g/l

화가 일어나고 이로 인하여 도금면에 광택이 증가한다고 추정하였다.

앞으로 아연극에서 축합생성물의 흡착거동과 아연이온의 관계를 고찰하여 볼 필요가 있다.

#### 4. 결론

4-1 축합생성물은 표면에 굴곡현상이 제거되고 온도상승에 따라 Super 75와 대등한 광택효과를 주었으나 전류효율이 낮았으며 이 축합생성물과 monoethanolamine을 혼합첨가하였을 때,

은은한 빛의 깊은 은색을 띠어 경면연마한 아연 금속면과 대등한 광택효과를 주었고 무첨가제육과 근사한 좋은 전류효율을 얻었다.

4-2 고분자 물질과 aldehyde류의 음극분극 곡선은 무첨가제육과 거의 변화가 없었으나

축합생성물의 경우는 현저한 분극곡선의 변화를 나타냈다.

이는 시안화아연 착이온의 해리를 촉진시키며 결정성장반응을 방해하여 결정이 미세화되고 따라서 우수한 광택효과가 주어진다 고 추정하였다.

### 참 고 문 헌

1. 이주성, 박정일, 금속표면처리, 11, 3(1978)
2. S.Barhatt, *Encyclopedia of electrochemistry*, P 428 (1964)
3. Seiken Chemical Co. U.S.Pat, 3972789 (1976)
4. W.E.Eckles, D. Pat. 2654214 (1977)
5. F.W.Eppensteiner, U.S. Pat, 3972789 (1976)
6. F.W.Eppensteiner, U.S. Pat, 4081336 (1978)
7. C.J.Pouchert, the *Aldrich library of infrared Spectra*, P107 A, P985B (1970)
8. L.L.Shreier, J.W.Smith, *Trans. Faraday Soc.* 50, 393 (1954)