

<論文> 시안화亜鉛浴中에 있어서의
有機化合物添加劑의 影響(第一報)

李柱性* 朴正一**

Effects of Organic Additives in Cyanide
Zinc Electroplating Bath (I)

LEE Ju-Seong, Park Jung Il

Abstract

Organic compounds, such as aldehydes, amines, amides, sulfur compounds of polymers, have been added to cyanide Zinc electroplating bath to achieve in improvement of the brightness and of the current efficiency.

It was found that the addition of only one compound of these organic compounds in the bath were unsuitable to be used for brightener, but mixture of aldehyde and reaction products obtained from epoxides and amines and/or amides were suitable for brightener in cyanide zinc electroplating baths.

1. 緒 言

亜鉛鍍金은 鐵鋼製品의 防蝕도금으로 널리 사용되고 있다. 이는 耐蝕性 增加와 外管의 아름다움을 向上시키는데 그 目的이 있다. 이 亜鉛도금의 浴組成은 酸性浴, 알칼리性浴, 시안化物浴등 몇가지로 分類되며 最近에는 公害問題등으로 因하여 低시안化浴²⁾ 또는 Zincate浴^{3,4)} 등의 研究가 活潑히 進行되고 있기는 하나 亜鉛도금방법으로는 現在 公害問題에도 不拘하고 密着度의 양호, 浴管理의 용이 및 기타 여러 利點을 가지고 있는 시안化浴이 大部分을 차지하고 있는 實情이다.

또한 이 시안化亜鉛浴에서 電着析出되는 亜鉛金屬의 改良劑로서 添加되는 添加劑에 대해서는 Henricks⁵⁾, Westbrook⁶⁾ 를

위시하여 相當數의 特許⁷⁻²⁰⁾가 出願되었고 앞으로도 계속해서 많은 개량이 있을 것이라 기대된다.

우리나라에서도 高度成長 및 輸出增大에 따라 亜鉛鍍金製品의 수요는 날로 急增하고 있고 이에 수반하여 시안化亜鉛浴의 光沢劑가 상당량 外國으로부터 輸入되고 있으며 이 輸入品은 거의 全部가 特許때문에 그 組成 및 特性等이 알려져 있지 않다. 이런 點을 감안하여 本研究에서는 시안化亜鉛浴에 添加되는 添加劑를 黃化合物類, 아민類, 알데히드類, 高分子物類 등으로 区分하여 Full Cell 실험으로 光沢效果를 검토하였다.

2. 實驗 方法

2-1. 添加劑 및 浴組成

* 漢陽大 工大 工業化學科教授

** 漢陽大 工大 大學院生

Table 1. Classification of Organic Additives

Sulfur compounds	Thiourea, Saccharin, Thioacetamide, Mercaptobenzothiazole
Amines & Amides	Monoethanolamine, Diethanolamine, Triethanolamine Hexamethylenetetramine, Nicotinamide, Ethylenediamine
Aldehydes	Benzaldehyde, Vanillin, Salicylaldehyde, Anisaldehyde, Veratraldehyde
Polymers	Polyvinylalcohol(PVA), polyethyleneglycol(PEG) Carboxymethylcellulose(CMC), polyacrylamide Hydroxyethylcellulose, Gelatin, Arabic Gum

시안화亜鉛鍍金浴 및 이浴에 添加한 添加劑의 大部分은 化學用 시약을 使用하였으며 實驗의 一部는 工業用 시안화亜鉛 및 시안화나트륨을 使用하여 鍍金浴을 調整하였으며 이 鍍金浴에 소량의 黃化나트륨을 添加하여 교반 攪拌 후, 여과하여 실제의 工場操業特性에 맞도록 실험하였다. 使用한 添加劑를 Table 1에 표시하였다.

浴組成은 $Zn(CN)_2$ 60g/l, NaCN 42g/l 및 NaOH 80g/l을 攪하였다.

2-2. 試片의 前處理 및 Hull Cell 實驗

267 ml Hull Cell 용기에 맞도록 10x9 cm로 짜르고, 이를 표면연마 알칼리 脫脂, 水洗 후 30~40 g/l 시안화나트륨용액에 浸漬시켜 表面활성을 부여하고 水洗를 거쳐 즉시 Hull Cell 용기에 넣어 全電流 3A, 25℃에서 10분간 鍍金하였다.

Hull Cell 시험片의 光沢測定은 순수한 亜鉛板을 鏡面研磨하여 이것과 鍍金한 鍍金面의 光沢度를 관능실험으로 比較하였으며 이 표면狀態를 Fig.1과 같은 記호로 표시하였다. 또한 美國 Udylite Corp. 製인 亜鉛鍍金浴 添加劑인 Super 75도 아울러 비교 검토하였다.

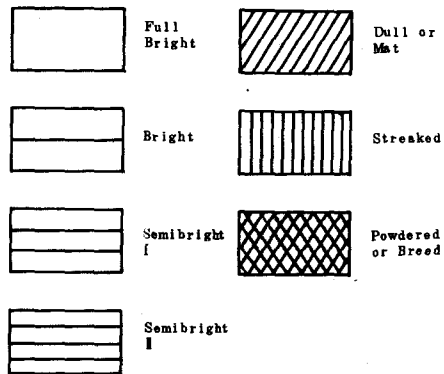


Fig.1. Code for recording the results of Hull Cell pattern

2-3. 陰極電流效率의 측정

陰極에 미리 脫脂한 銅板을 使用하였고 亜鉛陽極과의 距離를 3cm 간격으로 配置하고 이 鍍金浴에 直列로 銅電量計를 연결하였다. 이 銅電量計의 銅析出量으로 부터 亜鉛鍍金析出量의 電流效率을 산출하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 單一添加劑의 影響

Table 1에 표시한 化合物을 Hull

Cell浴에 单独으로 添加했을 때의 결과를 Fig.2부터 5까지에 표시하였다.

이 各添加物의 量은 添加量 变化에 따른 실험을 통하여 비교적 良好한 것을 揀한것이다.

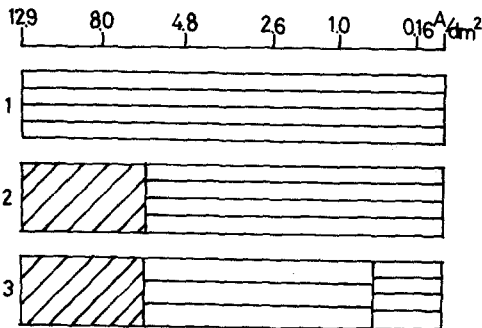


Fig2. Effects of Sulfur Compounds on the Hull Cell Pattern at 25 °C

- 1. Thiourea: 0.5g/l
- 2. Thioacetamide: 0.5g/l
- 3. 2-Mercaptobenzothiazole 0.5g/l

황化合物添加結果인 Fig.2를 보면 Thiourea는 全面에 半光沢-Ⅱ面을 나타냈고 mercaptobenzthiazole은 0.5~6 A/dm²범위에 비교적 양호한 반광택-Ⅰ면을 나타냈으며 揀한 황化合物中에서는 가장 良好한 結果를 보였다.

그러나 황化合物만으로 만족할만한 結果를 얻기는 어려웠으며, amine類 및 amide類의 添加結果인 Fig.3을 보면 Nicotineamide添加浴이 가장 좋은 光沢面을 나타냈으나 약간의 줄무늬가 생겼으며 amine類中 特히 mono-, di- 및 Triethanolamine의 3種中에서는 monoethanolamine이 가장 良好하였으므로 이 monoethanolamine의 結果만을 Fig.3에 表示하였다. 大体로 amine類 化合物이 황化合物보다 良好하였다.

一般으로 시안화亜鉛鍍金浴에는 芳香族 aldehyde가 光沢劑로 良好하다는 報告가

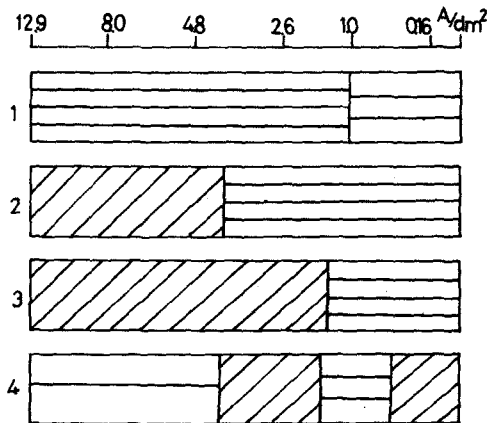
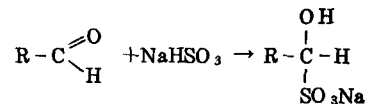


Fig3. Effects of Amines or Amide on the Hull Cell Pattern at 25 °C

- 1. Monoethanolamine : 1g/l
- 2. Hexamethylenetetramine: 1g/l
- 3. Ethylenediamine : 1g/l
- 4. Nicotinamide : 0.1g/l

있으므로 本 研究에서도 이의 效果를 檢討하였다. 芳香族 aldehyde類는 물에 難溶이므로 용해도를 增加시키기 위하여 酸性亞硫酸나트륨과의 다음 反應을 利用하



여 水溶性인 sulfonate鹽으로 变化시켜 使用하였다.

Fig4를 보면 aldehyde類의 添加浴에서의 結果는 一般적으로 1 A/dm²미만의 低電流 密度部分에서 光沢을 나타냈고 高電流 密度쪽에서는 차차 不良해지며 anisaldehyde를 除外하고는 添加量增加에도 別로 큰 差異가 없으나 anisaldehyde만은 例外로 0.5g/l 정도 添加시키는 Veratraldehyde와 거의 비슷한 結果를 가져오나 1.5~2g/l 정도 添加시에는 상당히 넓은 範圍에 光沢을 나타낸다. 高分子化合物의 影響을 檢討한 Fig.5를 보면 polypropylene glycol(M.wt 400)을 除外한 PVA, Hyd-

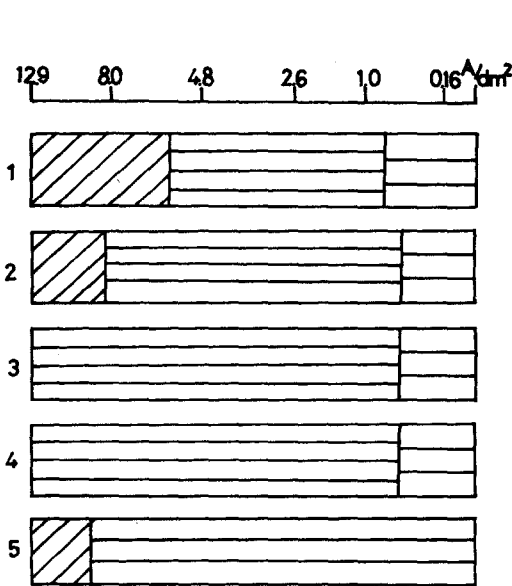


Fig4. Effects of Aldehydes on the Hull Cell Pattern at 25 °C

- 1. Vanillin : 0.5 g/l
- 2. Salicylaldehyde : 0.5 g/l
- 3. Veratraldehyde : 0.5 g/l
- 4. Anisaldehyde : 0.5 g/l
- 5. Anisaldehyde : 2 g/l

roxyethyl cellulose, polyacrylamide
類는 半光沢의 結果를 얻었다.

以上과 같이 단독 添加劑만으로는 만족할 만한 結果를 얻기 어려웠으나 그 中에서도 가장 良好한 것으로는 Nicotinamide를 들 수 있다. 그러나 아무리 光沢이 좋다 하더라도 亜鉛析出의 陰極電流效率을 고려하지 않으면 안된다. 그래서 各 機能別 添加物의 代表的인 것을 골라 陰極電流效率을 陰極電流密度 및 溫度變化에 따라 검토하였으며 그 結果를 Fig.6 및 7에 表示하였다. Fig.6을 보면 無添加浴에서는 電流效率이 대단히 좋아 2~8A/dm² 範圍內에서 平均 90%이상이나, 添加劑의 添加에 따라 無添加浴과 비교하여 급격한 電流效率의 감소를 나타냈으며 電

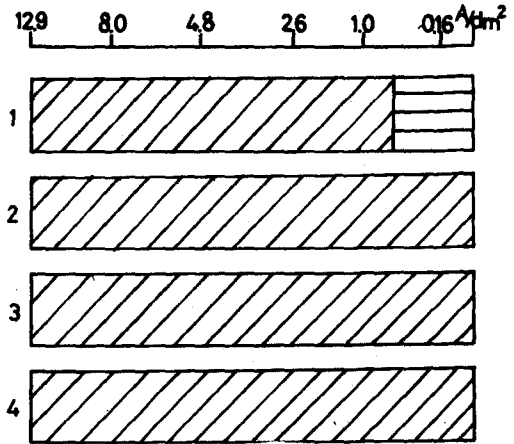


Fig5 Effects of Polymers on the Hull Cell Pattern at 25 °C

- 1. P.P.G(400) : 0.1 g/l
- 2. P.V.A : 0.1 g/l
- 3. Hydroxyethylcellulose : 0.1 g/l
- 4. Polyacrylamide : 0.1 g/l

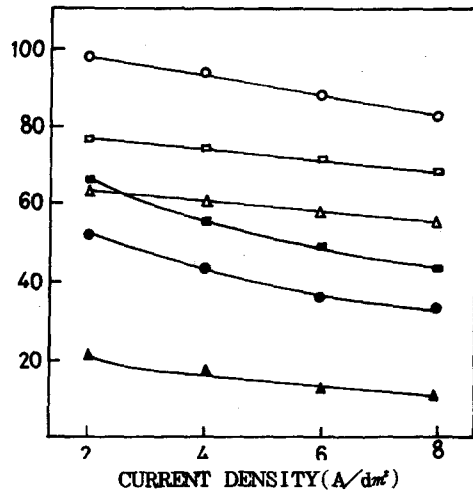


Fig6. Effects of Org. additives on the cathode efficiency at 25 °C

- : No additive
- : 2-Mercaptobenzothiazole(MB) : 0.5 g/l
- △ : Monoethanolamine(MA) : 1 g/l
- : Veratraldehyde(VA) : 0.5 g/l
- : P.V.A : 0.1 g/l
- ▲ : Nicotinamide(NA) : 0.1 g/l

流密度增加에 따라서는 서서히 감소하였다.

특히 添加劑중 가장 光沢이 좋았던 Nicotinamide 添加浴에서는 아주 낮은 平均 20% 정도의 電流效率을 나타냈다.

그래서 溫度를 25℃에서 45℃로 上昇시켰으나 역시 效率은 낮았다. 그러므로 이 单独添加劑만으로는 經濟性등을 감안할 때 이용가치가 매우 低劣하다.

특히 PVA 添加浴은 溫度상승에 따른 電流效率 上升이 현저하여 25℃에서는 40% 정도에서 45℃로 상승됨에 따라 80% 이상으로 上升하였다.

以上을 綜合的으로 檢討해 보면 量一添加劑만으로는 만족할 만한 結果를 얻기 어려웠으므로 이들 化合物의 混合條件에 따른 影響을 檢討하였다.

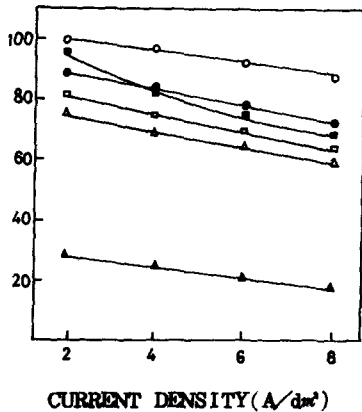


Fig7. Effects of org. additives on the Cathode efficiency at 45°C

- : No additive
- : MB : 0.5 g/l
- △ : MA : 1 g/l
- : VA : 0.5 g/l
- : PVA : 0.1 g/l
- ▲ : NA : 0.1 g/l

3-2. 混合 添加劑에 따른 影響

Table 1에 표시한 添加劑를 混合시켜 실험한 結果 중, 가장 良好하였던것을 Fig.8에 表示하였다. aldehyde가 添

加된 單一添加浴인 경우 Veratraldehyde가 他 aldehyde에 비해 光沢效果가 나

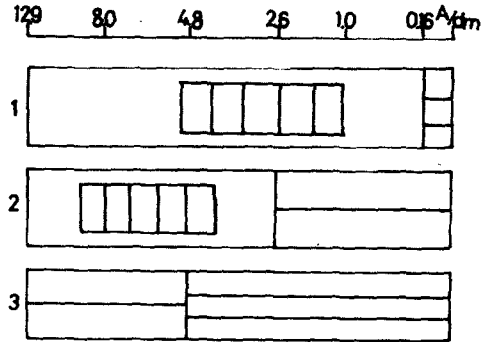


Fig8. Effects of Temperature of Mixtures(A) on the Hull Cell pattern

Mixture(A): Nicotinamide 2g/l, Veratraldehyde 0.5g/l, 2 Mercaptobenzothiazole 0.1g/l, PVA 0.002g/l

빳으나 混合添加浴인 경우에는 비교적 좋은 結果를 나타냈다.

各種化合物을 混合하는 경우에, aldehyde類는 0.01 ~ 0.5g/l, amine類 또는 amide類는 0.05-3g/l 및 高分子物質은 0.001 ~ 0.1g/l 정도로 調整함이 必要하다.

특히 Fig.8에 表示한 것과 같이 適當한 混合比로서의 溫度效果는 相當하여 40℃에서 低電流密度를 除外하고는 매우 良好한 光沢을 나타내었다. 그래서 이 組成에서의 溫度變化 및 電流密度 變化에 따른 陰極電流效率을 측정하였다. 一般的 傾向과 마찬가지로 낮은 溫度에서는 電流效率이 낮으나, 溫度上昇에 따라 급격한 電流效率의 增加를 보이며 30℃ 및 40℃에서는 거의 같은 效率을 나타냈다.

또한 電流密度增加에 따라 서서히 電流效率이 減少하였으며 이를 Fig.9에 表示하였다. 即 單一添加浴인 경우에는 Fig.6 및 7에 表示한 바와같이 Nicotinamide에서는 매우 낮은 電流效率을

나타냈으나 이 nicotineamide 에 다른 化合物을 添加한 添加浴에서는 실제 工業적으로 使用可能할 정도의 光沢 및 電流效率의 上昇을 나타냈으나 鍍金面에 若干의 粘무늬 현상을 일으켰다. 또한 現在 外國에서 輸入市販品 (Super-75, Udyllite Corp製)

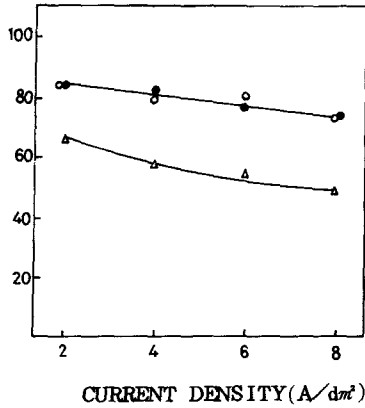


Fig.9. Effects of Temperature on the Cathode efficiency of Mixtures (A)
○ : 45 °C, ● : 35 °C, △ : 25 °C

에 比較하여 볼 때 아직 若干 光沢面이 完全치 못하였으므로 이를 改良하기 위하여 nicotineamide 및 monoethanolamine과 epichlorohydrin 등과의 縮合물을 合成한 結果, 이 合成物이 光沢劑로서 有効함을 究見하였다.

이를 本報에서는 간단히 소개하고 第2報에 상세히 보고토록하겠다.

3-3. Amine類와 Epichlorohydrin과의 縮合물에 對한 影響

monoethanolamine, nicotinamide 및 37% formaldehyde 수용액을 각각 1 mole씩 4口 flask에 넣고 교반하면서 여기에 徐徐히 1 mole의 epichlorohydrin을 添加하고 1시간동안 還流溫度에서 反應시켰다. 이 反應物을 室溫으로 冷却하면

粘性이 있는 黒갈색용액을 얻는다.

이 縮合生成物 2ml 및 2% veratraldehyde 水溶液 4ml를 각각 添加한 結果를 Fig.10에 表示하였다. 즉 溫度上昇에 따라 매우 좋은 光沢面을 얻었고 이

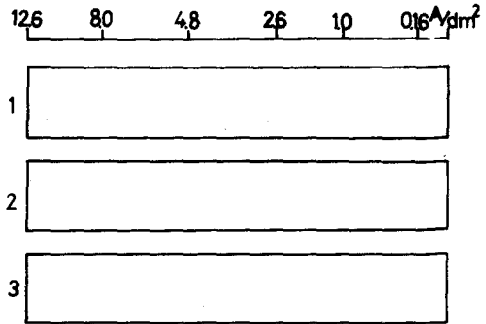


Fig10. Effects of Temperature of reaction product on the Hull Cell pattern
Veratraldehyde(2% Soln):4ml/l
Reaction product : 2ml/l
1.45 °C 2.35 °C 3.25 °C

는 前述한 Super-75와 거의 대등한 光沢面과 陰極電流效率을 나타냈으나, 아직 매우 弱하나마 粘무늬현상이 남아있다.

이 粘무늬의 除去를 위한 縮合物の 改良 및 諸般 鍍金特性에 對한 研究結果를 詳細히 報告키 위하여 第2報에 미루기로 하겠다.

4. 結 言

亜鉛鍍金浴 添加劑를 aldehyde類, amine類, 或은 amide類, 黃化合物類 및 高分子物質等, 機能差別로 分類하여 光沢 및 陰極電流效率등에 關하여 檢討한 結果,

1. 單一添加劑만으로는 좋은 光沢을 얻을 수 없으며 그 中 amine類 또는 amide類의 添加는 鍍金面을 약간 개량하는 特性을 가졌으며

2. 機能基別로 混合 添加하는 경우 添加
 量의 混合比는 大略 aldehyde類는
 0.01 ~ 0.5 g/l, amine類 또는
 amide類는 0.05 ~ 3 g/l, 高分子物
 質類는 0.001 ~ 0.1 g/l 정도로 조
 절함이 必要하나, 混合比에 따라 光沢
 面을 상당히 예민하게 變化시킨다.
3. 光沢에 影響을 주는 것은 Amine類
 또는 Amide類이고 이들과 epichlo-
 rohydrin와의 反應生成物은 좋은 光
 沢面을 析出시킨다. 이 反應生成物과
 aldehyde類 및 高分子物質類의 적당량
 의 組合 添加에 의하여 輸入品에 匹敵
 할 수 있는 높은 電流效率과 良好한
 光沢面을 얻을 수 있었다.

參 考 文 獻

- 1) Mewburn Ellis Co., Brit pat.
1,204,807(1968).
- 2) J. Hajdu, J. A. Zehnder, plating
May, p. 458(1971)
- 3) 小西三郎, et al, 金屬表面技術 20,232,
263,315 (1969)
- 4) J. Matulis, USSR 413, 212(1974) :
CA. 81, 71899h (1974)
- 5) J. A. Henricks, U.S.Pat. 2,101,580
: 2,101,281 (1937)
- 6) L. R. Westbrook, U.S.Pat. 2,080,520
(1937)
- 7) V. Mattacotti, U.S.Pat. 2,109,887
(1938)
- 8) H. J. Barrett, C. J. Wernlund, U.
S.Pat. 2,171,842(1939)
- 9) L. R. Westbrook, U.S.Pat. 2,218,734
(1940) ; 2,233,500(1941)
- 10) R. O. Hull, U.S.Pat. 2,806,089
(1958)
- 11) Riedel, D. P. 1,109,479(1961)
- 12) Durnson, U.S.Pat. 3,227,638(1966)
- 13) J. D. Rushmere, U.S.Pat. 3,296,105
(1967) : 3,472,743(1969)
- 14) M. M. Kampe, U.S.Pat. 3,655,534
(1972)
- 15) M. E. Rosenberg, U.S.Pat. 3,824,158
(1974) : 3,803,008(1974), 3,393,135
(1968)
- 16) F. W. Eppensteiner, U.S.Pat.
3,972,789(1976)
- 17) A. Kh. Deresh, USSR 387,037(1973)
: CA 80,43496K(1974)
- 18) W. E. Eckles, D. P. 2,654,214(1977)
- 19) S. S. Jakobson, USSR 306,189(1971)
: CA 75,104545W(1971)
- 20) S. Jiri, Czech. 137,231(1971) : CA
75,66945S(1971)