

<研究論文>

시안화아연 도금욕에 있어서 유기화합물 첨가제의 영향(제 3 보)

이 주 성*, 박 정 일**

Effects of Organic Additives in Cyanide Zinc Electroplating Bath(Part 3)

Lee, Ju Seong Park, Jung Il

ABSTRACT

The crystalline structure and leveling action on the deposit of zinc from the cyanide zinc electroplating bath containing organic additives, such as aldehydes, polymers, amines and condensed product, have been studied by microscope and X-ray diffraction methods.

The crystalline structure of the deposit from the bath containing no-additive, polymers and aldehydes appeared very strong orientation on (101) plane and the surface was rough, while from condensed product having remarkable effects in brightness appeared very strong orientation on (110) and the crystallinity was very fine.

In the leveling action, the effect of any additives except reaction product was not appreciable, whereas the effect of the reaction product obtained remarkably excellent result.

1. 서 언

2. 실험 방법

저자들은¹⁾ 각종 유기화합물 첨가제 및 축합 생성물을 중심으로 광택에 따른 첨가제의 영향과 음극분극의 거동 등을 비교 검토한 바 있다.

일반적으로 아연도금은 단순히 광택만을 필요로 하는 것이 아니라 소지표면의 요철을 제거하는 평활한 도금도 요구된다. 평활력이란 소지표면에 비교적 큰 요철이 존재하는 경우, 이 요철을 도금으로 제거하는 것으로서 평활화가 행하여졌는가를 판정하기 위해서는 요철의 도금 두께를 비교하는 방법과 도금 전후의 표면을 비교하는 방법²⁾ 등이 있다.

또한 평활화는 첨가제, 음극분극 및 결정성장속도, 결정형의 변화 등에 영향을 받으므로 본 실험에서는 광택이 우수했던 축합생성물을 중심으로 각종 유기화합물 첨가제들의 평활화와 도금표면상태 및 결정성장성을 비교 검토하였다.

2-1 도금표면 상태의 측정

2-1-1 금속현미경조직

도금표면 조직의 측정은 일본 Nikon 사 제품인 금속현미경 Model 42201를 사용하였다.

도금시료는 전해동(10×10×1mm)에 25℃, 전류밀도 3A/dm²에서 약 50μ의 아연도금을 행한후, 이 시료를 불포화 polyester 수지와 이에 따른 경화제를 사용하여 mounting시키고 경면이 되도록 연마하고 이를 부식용액(CrO₃: 50g/l, Na₂SO₄: 4g/l)를 사용하여 부식시킨후 금속현미경 사진을 촬영하였다.

2-1-2 X선 회절 측정

첨가제에 따른 아연도금의 결정 성장성을 정량적으로 구하기 위해 X-선 회절 측정을 하였다. 사용한 X-ray diffractometer는 Shimadzu X-ray Unit, VD-1 type이며 Cu target에 Ni filter를 사용하였고, 조작조건으로 가압전압 및 전류는 각각 30KV, 15mA이며, chart speed는 20mm/min, time constant는 1, full scale 500 c/s이었다.

2-2 평활력 효과의 측정

평활력을 숫적으로 구하기 위하여 V자형을 시

* 한양대 공대 공업화학과 교수

** 한양대 공대 공업화학과 대학원

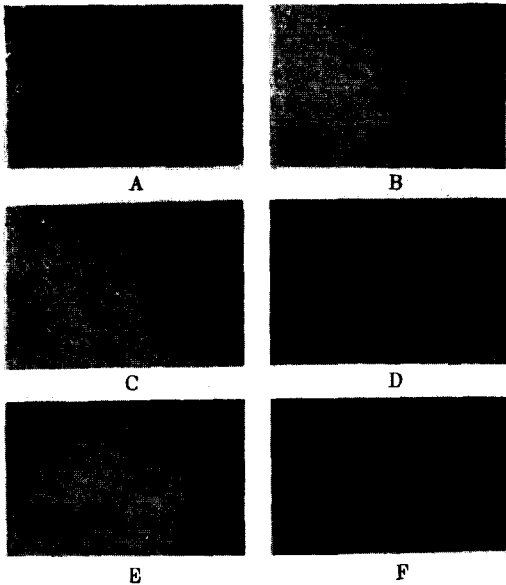


Photo. 1 Micro structure of electrodeposited zinc in the zinc cyanide bath (X200).
 A) Zn metal B) No additive
 C) Condensed product D) Anisaldehyde
 E) Condensed product and anisaldehyde
 F) Condensed product and monoethanolamine.

로 (2 × 2 cm) brass 판에 1 mm 간격으로 10 ~ 15 줄을 다이아몬드 커터로 조작하고 이를 미리 금속현미경으로 V 자형의 깊이, 각도 등을 관찰한 후 이들 시료 위에 각종 조건에 따라 도금을 행하고 이의 전착 상태를 금속현미경 사진으로 촬영하여 평활력을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 도금표면 상태의 고찰

시안화아연 도금욕에서 축합생성물을 중심으로 한 도금의 표면 상태를 금속현미경으로 조사하여 photo 1에 표시하였고 첨가제에 따른 석출물의 결정구조를 X선회절에 의하여 검토하였으며 이를 Fig 1에 표시하였다.

Photo 1에서 아연의 원금속은 뚜렷한 금속조직이 나타나는데 비해 무첨가제의 도금욕에서는 금속조직은 보이지 않으나 석출금속입자의 결정 크기가 크고 미세화가 전연 되지 않았고 anisaldehyde 첨가욕의 경우에는 비교적 미세화가 되었으나 곳곳에서 꽃모양의 큰 결정입자들이 불균일하게 분포되어 광택효과가 낮았다. 그러나 축합생물성 특히, 축합생성물과 monoethanolamine 혹은 anisaldehyde를 혼합 첨가한 욕에서는 결정성장반응이 억제되어 결정이 아주 미세화되고 우수한 광택을 나타냈다.

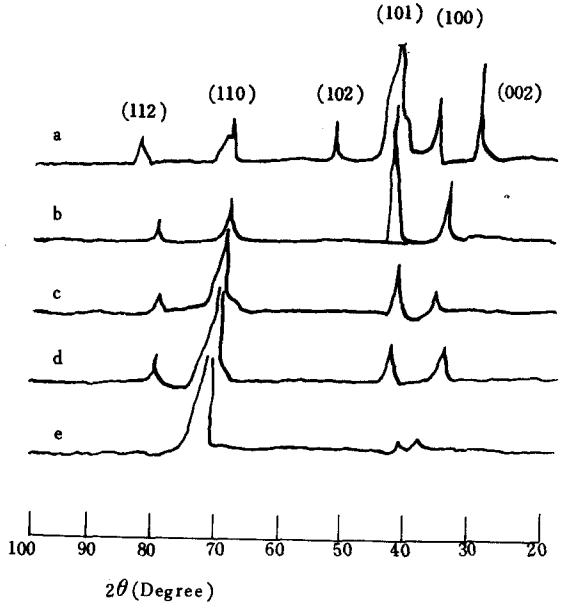


Fig. 1 X-Ray Diffraction Patterns of electrodeposited zinc
 a) No additive
 b) Polyacrylamide added
 c) Anisaldehyde added
 d) Monoethanolamine added
 e) Condensed Product added

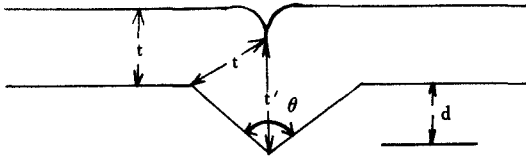
또한 Fig 1에 표시한바와 같이 무첨가도금욕에서 석출되는 아연은 (101)(002) 및 (100)의 배향성이 아주 강하게 나타나나 첨가제가 첨가되면 이들 peak가 현저하게 감소하기 시작하며 반대로 (110)의 강한 배향성을 나타내기 시작하였다. 특히 양호한 광택을 내는 축합생성물 첨가욕에서는 (101), (100)이 거의 없어지고 (110)의 강한 배향성을 나타내면서 결정입자가 현저하게 미세화하였다. 즉 광택이 우수해 지면 질수록 결정격자면이 수직으로 배향하게 되며 이로 인하여 석출 결정입자의 성장이 이에 따르게 되므로 미세화가 일어나고 좋은 광택을 내는 것이라 생각된다.

3-2 평활력 측정

3-2-1 평활력 측정법

먼저 평활력의 이론에 대해 고찰하여 볼때 만약, 소지표면의 V자 홈에 V자의 측면과 끝부분의 전류밀도가 평면의 전류밀도와 같고 기타 전착에 따른 인자들이 모두 같다고 하면 평면과 V자의 면이 모두 동일한 두께의 도금이 행하여질 것이다.

이런 경우에 V자의 끝부분에 전착되어지는 두께는 측면의 전착에 영향을 받고 전착된 두께 t'는 Fig 2에서 보는 바와같이 평면의 도금두께보다 커야하고 평활화를 t'/t로 표시하면 도금



θ ; Degree D; Depth t; Thickness
Fig. 2 Leveling V-shape.

두께 t 가 커짐에 따라 평활화가 되어진다.

t' 는 다음에 표시한 것처럼 t 와 V자의 각도 θ 와의 함수로 (1)식과 같이 표시할 수 있다.

$$t' = t / \sin(\frac{\theta}{2}) = t \operatorname{cosec}(\frac{\theta}{2}) \dots\dots\dots (1)$$

그러므로 평활화에 따른 V자 깊이의 감소는 2) 식으로 된다.

$$t' - t = t [1 / \sin(\frac{\theta}{2}) - 1] = t [\operatorname{cosec}(\frac{\theta}{2}) - 1] \dots\dots\dots (2)$$

$t' - t = d$ 가 될때까지 도금을 행하면 V자의 홈은 사라지고 완전히 평활화가 되며 이때의 t 를 t_0 라고 하면 두께 t_0 는 (3)식으로 된다.

$$t_0 = d / [\operatorname{cosec}(\frac{\theta}{2}) - 1] \dots\dots\dots (3)$$

즉, 도금을 t_0 의 두께까지 행하면 (4)식과 같이 1이 된다.

$$t' / t_0 + d = 1 \dots\dots\dots (4)$$

실제로 미소한 V자의 홈에 도금을 행하는 경우 V자의 홈의 내부와 평면과의 도금두께는 균일하게 되지않고 평활력이 각기 변하게 된다.

본 실험에서는 (4)식에 표시한 관계를 기준으로 하고 (5)식의 평활력 L 을 각도 θ , 깊이 d , 두께 t 의 변화에 따라 측정하였다.

$$L = t' / t + d \dots\dots\dots (5)$$

3-2-2 첨가제의 영향

각종 첨가제의 의한 평활력의 결과를 photo 2 및 3에 표시하였다.

무첨가제육인 경우, 낮은 평활력을 나타냈는데 그 원인은 평면의 전류밀도와 V자의 홈 내부의 전류밀도가 비교적 큰 차이를 나타내기 때문이라 생각된다.

V자홈의 각도가 커지면 평활력이 향상되고 깊이가 감소되면 평면의 석출전착이 V자홈 양쪽 측면 보다 발달하여 V자홈을 덮어 평활력이 증가되어야 하나 실제로는 깊이 d 의 어느 정도 범위까지는 큰 영향이 없었다.

각종 첨가제를 단독 첨가했던 육에서도 table 1에 표시한 것처럼 무첨가제육에서와 같이 대체

Table 1. Effect of Leveling on the Organic Additives at 6 A/dm²,

$\theta : 70^\circ, d : 50 \mu, 25^\circ\text{C}.$

	Sample	t (μ)	t' (μ)	L
Polymers	Polypropyleneglycol	55	67	0.600
	Hydroxyethylcellulose	55	45	0.400
	Polyacrylamaide	55	55	0.500
	Polyvinylalcohol	55	50	0.450
Amines	Monoethanolamine	45	55	0.666
	Diethanolamine	45	33	0.375
	Triethanolamine	45	28	0.294
	Hexamethylemetetramine	45	50	0.563
Aldehyde	Vanillin	45	39	0.466
	Verstraldehyde	45	55	0.667
	Benzaldehyde	45	33	0.353
	Anisaldehyde	45	61	0.688

로 평활력에 현저한 영향을 미치지 못하였다.

그 중 양호한 평활력을 주는 첨가제는 polypropyleneglycol, monoethanolamine, veratraldehyde, anisaldehyde 이었으나 이는 전류밀도의 증가에 따른 영향 보다는 결정입자의 미세화 때문인 것으로 생각된다. 3) 4)

축합생성물 첨가육과 무첨가제육의 평활력을, table 2와 Fig 3 및 4에 표시하였다.

Table 2. Effect of Leveling between Condensed Product and No Additive on the Angle and Thickness.

	Angle (V-shape)		Thickness	
	70°	100°	40μ	55μ
No additive (L*)	0.200	0.368	0.228	0.381
Condensed product (L*)	0.810	0.870	0.810	0.730

L* : Grade of leveling

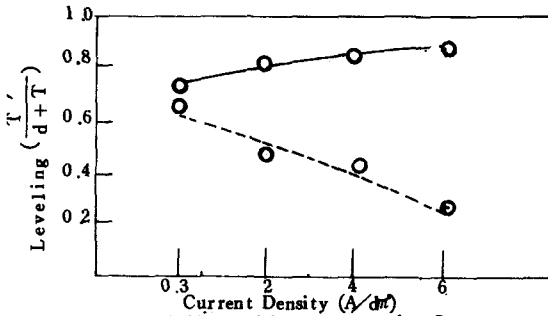


Fig. 3 Effect of Leveling on the Current Density
 -----; No additive
 —————; condensed product

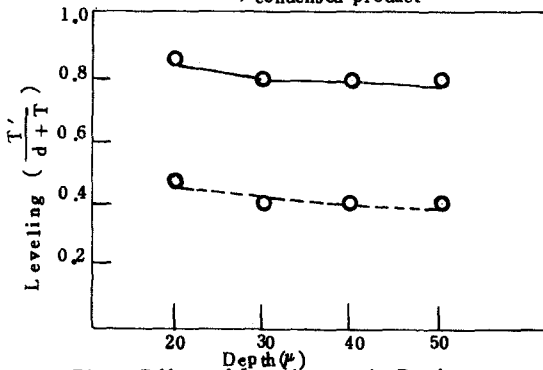


Fig. 4 Effect of Leveling on the Depth.
 -----; No additive
 —————; condensed product

무첨가제육의 경우는 전류밀도와 깊이 d가 증가함에 따라 평활력은 아주 현저하게 감소하고 각도 θ와 두께 t의 증가에 따라 큰 영향을 받는데 반하여 축합생성물의 경우, V자홈의 상태에는 영향을 거의 받지않고 특히 전류밀도의 변화에 대해 평활력이 증가하여 수입품 super 75 보다 우수한 평활력을 나타냈다.

이는 농도분극을 일으키는 전류밀도가 현저하게 증가하여 결정입자의 성장을 억제시켜 결국, 결정성장점에서 성장반응이 중단되며, 이런 현상이 다시 다른 성장점으로 이동하면서 계속되어 도금표면의 미세화를 일으켜 우수한 광택은 물론 좋은 평활력을 나타낸다고 추정하였다.

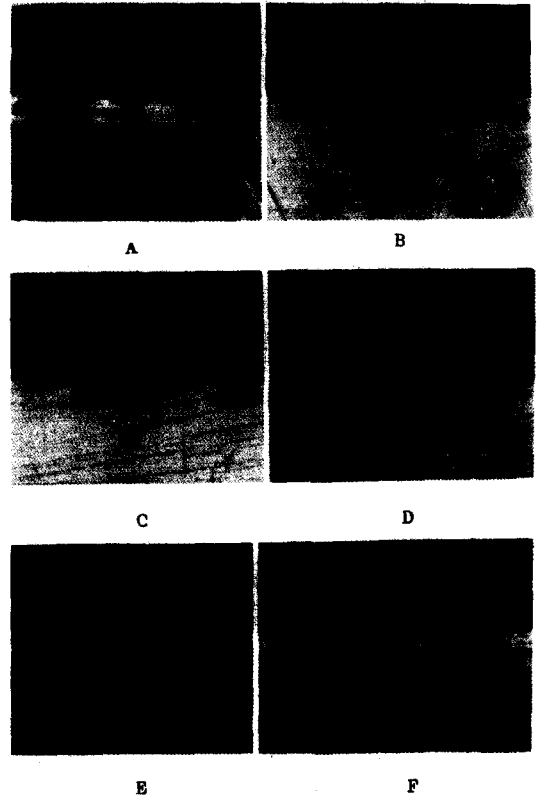


Photo. 2 Leveling effect of Organic Additives at 6A/dm² (x 200)

- A) No additive (70°) L: 0.350
- B) No additive (100°) L: 0.228
- C) No additive (100°) L: 0.368
- D) Triethanolamine (70°) L: 0.294
- E) Polyvinylalcohol (70°) L: 0.450
- F) Berzaldehyde (70°) L: 0.353

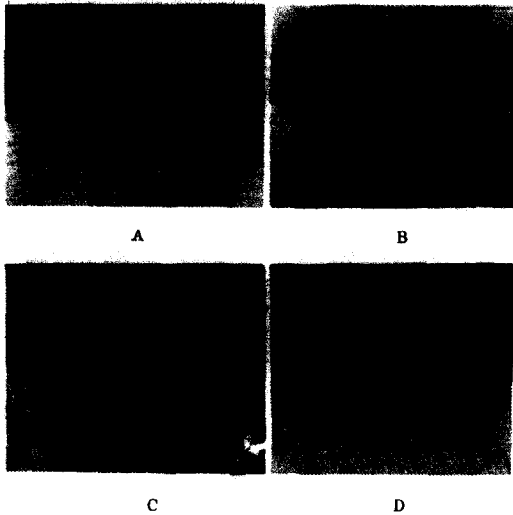


Photo 3 Effect of Leveling between Condensed Product and Super 75(Udylite Corp.) at $6A/dm^2$.

- A) Condensed product; 90° , d; 25μ , L; 0.9
 B) Condensed product; 90° , d; 45μ , L; 0.769
 C) Condensed product; 90° , d; 30μ , L; 0.833
 D) Super 75 ; 90° , d; 30μ , L; 0.750
 ; 90° , d; 25μ , L; 0.818

4. 결 론

1. 무첨가욕에서는 석출금속입자의 결정 크기가 크고 미세화가 전연되지 않았으며 유기화합물 첨가욕에서는 광택의 증가에 따라 결정입자의 생성상태가 미세화되었으며 특히, 축합생성물과 anisaldehyde 혹은 monoethanolamine 과 혼합 첨가욕에서는 현저히 미세화되었다.

이는 음극의 결정 성장점에서 유기첨가제가 석출 또는 흡착되어 결정성장반응을 방해하여 흡착점에서 입자생성반응이 억제되어 결국 결정의 미세화가 일어난다고 볼수 있다. 또한 광택이 우수해지면 질수록 (101)이 감소하고 (110)의 배향성이 강하게 나타났다. 이 (110)의 결정배향성 때문에 평면으로의 결정성장성이 장애를 받아 석출입자가 미세화되고 이로 인하여 광택이 우수해 진다고 생각된다.

2. 평활력은 V자홈 깊이에는 큰 영향이 없으나 V자홈의 각도의 증가에 따라 증가하였다.

유기화합물을 단독 첨가한 욕에서는 대체로 평활력에 큰 영향을 주지 못하였으나 그 중 양호한 평활력을 나타내는 유기 단독 첨가제는 polypropyleneglycol, monoethanolamine, veratraldehyde, anisaldehyde 등이었으며, 축합생성물의 경우, V자홈의 상태와 전류밀도 변화에 관계없이 평활력이 매우 우수하였고 이는 광택도 또한 우수하였다.

인 용 문 헌

- 1) 李桂性, 朴正一, 本誌 11,3(1978); 12.3 (1979)
- 2) 藤野武彦, 金屬表面技術 18,253 (1967)
- 3) L. C. Pan, Trans Electrochem Soc. 68,471 (1935)
- 4) S. Glasstone, ibid 59,277 (1931)