

## 염화물성아연도금특성에 미치는 유기산/유기산염의 영향

로진혁, 리성균

철제품을 생산하는 여러 공장, 기업소들에서 아연도금의 질을 개선하는것은 제품의 질을 높이고 사용수명을 늘이기 위한 중요한 요구의 하나이다. 여러가지 전해아연도금방법들중에서 염화물성아연도금은 환경오염이 전혀 없고 도금층의 광택이 좋은것으로 하여 응용범위가 넓지만 몇가지 첨가제를 넣어야 하고 깊이도금이나 평활화특성을 비롯한 특성지표들에서 과학기술적으로 해결해야 할 문제들이 남아있다.[1]

우리는 유기산 혹은 유기산염을 염화물성아연도금액에 첨가할 때 일련의 도금특성에서의 변화를 연구하였다.

### 실험 방법

도금실험에는  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (분석순),  $\text{NaCl}$ (분석순),  $\text{H}_3\text{BO}_3$ (분석순), 벤잘아세톤(BA, 공업순), 노닐폴리에틸렌글리콜(NP, 공업순), 계피산(분석순), 니코틴산(분석순), 안식향산나트륨(분석순), 초산나트륨(분석순), 금속아연(약 99.95%)이 리용되었다. 도금에서 기본광택제로 리용되는 벤잘아세톤[2]은 벤즈알데히드와 아세톤으로부터 반응거듭됨을 높이는 촉매인 브롬화세틸트리메틸암모늄(CTAB)을 리용하여 합성하였다.

도금액은 선행방법[1]에 따라 제조하고 정제하였으며 이때 도금액에서 기본염들의 농도는 염화아연 60g/L, 염화나트륨 200g/L, 붕산 30g/L이다. 도금특성측정에는 직류전압 안정전원, 전압계, 전류계, 저항, 시험도금욕, 금속아연양극판 등이 리용되었다.

도금실험에서는 보조첨가제로 각이한 유기산 혹은 유기산염의 첨가에 따라 육안법으로 광택도를 측정하고 깊이도금(분산)[3], 평활화특성을 결정하였으며 전기화학적방법으로 음극에서의 분극특성을 고찰하였다. 도금층의 두께는 방울법[4]으로 측정하였다. 모든 측정은  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 에서 진행하였다.

### 실험결과 및 해석

우선 시험도금욕에서 각이한 유기산/유기산염들인 계피산, 니코틴산, 안식향산나트륨, 초산나트륨을 넣을 때 도금액의 특성변화를 연구하였다.

각이한 유기산/유기산염농도에 따르는 도금액의 광택특성은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 방향족카르본산유도체들인 계피산과 니코틴산, 안식향산나트륨은 초산나트륨과 같은 지방족카르본산염보다 현저한 광택효과를 준다. 그중에서도 니코틴산을 0.1g 첨가할 때 광택전류밀도범위는 나머지 방향족화합물보다는 약간 더 넓은 약  $0.5 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 범위에 있다. 그에 비하면 안식향산나트륨은 다른 화합물들보다 2~3배 첨가될 때 그 효과가 뚜렷하며 광택전류밀도는 위에서와 유사한 범위에 놓인다.

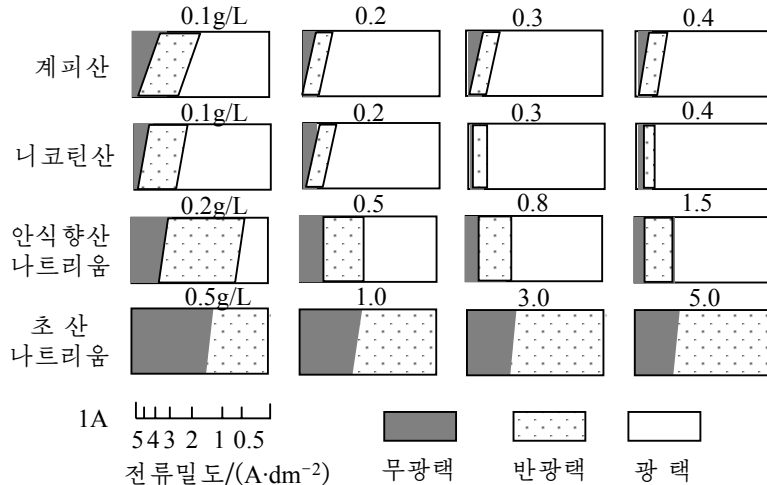


그림 1. 각이한 유기산/유기산염농도에 따르는 도금액의 광택특성  
도금액조성 : 기본조성 + 0.25g/L BA + 5g/L NP

니코틴산에서의 광택효과는  $-N^+$ 의 양성기능단이 음극에 흡착되어 분극을 크게 하기때문이라고 볼수 있다.

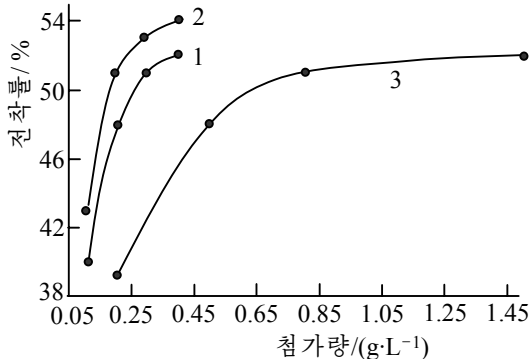


그림 2. 각이한 유기화합물의 첨가량에 따르는 도금액의 전착률변화

1-계피산, 2-니코틴산, 3-안식향산나트륨

기본조성의 도금액에 일정한 량의 벤잘아세톤과 NP외에 각이한 첨가제를 더 넣었을 때 분산능력을 전착률(%)로 평가하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 각이한 첨가제를 넣을 때 전착률은 대체로 38~54%이며 깊이도금액특성은 우에서 언급한 광택전류밀도범위가 최대로 넓어지는 첨가량에 도달하면서부터 일정해진다. 또한 전착률은 니코틴산을 넣을 때 제일 높다.

우와 같은 방법으로 기본조성의 도금액에 벤잘아세톤과 NP외에 각이한 유기첨가제를 더 넣을 때의 도금액의 평활화특성은 표와 같다.

표. 각이한 유기화합물첨가제에 의한 도금액의 평활화특성(%)

이름	방 법					
	첨가제없는 경우	BA+NP	BA+NP+1*	BA+NP+2*	BA+NP+3*	BA+NP+4*
계피산	50	55	59	60	59	61
니코틴산	49	56	59	60	61	60
안식향산나트륨	51	55	60	59	60	59
초산나트륨	50	52	58	57	58	59

1\*, 2\*, 3\*, 4\*은 각각 계피산과 니코틴산인 경우 0.1~0.4g/L, 안식향산나트륨은 0.2~1.5g/L, 초산나트륨은 0.5~5g/L로 그림 1에서와 같이 차례로 더 넣은 경우

표에서 보는바와 같이 첨가제를 넣은 후 평활화특성은 뚜렷해지며 특히 유기산/유기산염을 넣은 후 더욱 개선된다. 한편 계피산을 비롯한 방향족화합물들의 평활화특성은 지방족유기산염과 거의나 같으며 다같이 59~61%의 평활화특성을 보여준다. 이것은 도금액에 대한 평활화작용에서 1차광택제인 벤잘아세톤이 기본역할을 하며 유기산이나 유기산

염은 보조적으로 분산능력을 개선해준다는 것을 보여준다.

다음으로 각이한 유기화합물이 첨가될 때 음극분극곡선을 보면 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 곡선들은 도금액에서 착이온( $[ZnCl_6]^{4-}$ )의 형성과 벤잘아세톤, NP의 분극작용에 의해 Zn의 표준산화환원 전위인  $-0.762$  8V보다 훨씬 음성쪽으로 이동한다. 그중에서도 방향족유기화합물들의 분극곡선들은 초산나트륨보다 약  $0.05V$ 만큼 더 편기되어있다. 한편 안식향산염의 분극곡선은 계피산과 니코틴산보다 어느 정도 더 음성이다. 그것은 안식향산나트륨을 아연도금에 리용하는것이 원가측면에서나 특성으로 볼 때 더 유리하다는것을 보여준다.

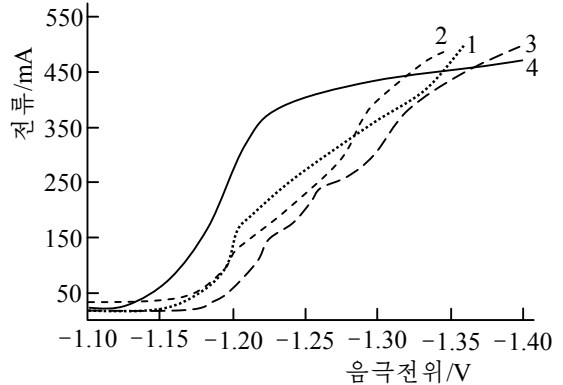


그림 3. 각이한 유기화합물들을 첨가할 때 음극분극곡선

1-계피산, 2-니코틴산, 3-안식향산나트륨, 4-초산나트륨

도금액조성: 기본조성 + 0.25g/L BA + 5g/L NP

## 맺 는 말

염화물성아연도금액에서 유기산/유기산염은 광택전류밀도범위를 넓혀주며 특히 피리딘염기를 가진 니코틴산에서 그 효과가 뚜렷하다. 또한 방향족유기산/유기산염을 첨가할 때 전착률은 50~54%로서 지방족유기산/유기산염보다 더 좋다.

## 참 고 문 헌

- [1] L. Mirkova et al.; J. Applied Electrochem., 31, 647, 2001.
- [2] Xi Zhou et al.; Particuology, 24, 578, 2016.
- [3] 苏丽红 等; 长春师范学院学报(自然科学版), 27, 4, 56, 2008.
- [4] 覃奇贤 等; 电镀与精饰, 30, 9, 31, 2008.

주체107(2018)년 7월 5일 원고접수

## Effect of Organic Acids/Organic Acid Salts on the Properties of Zinc Plating in Chloride Bath

Ro Jin Hyok, Ri Song Gyun

The range of brightening current density is broaden by adding organic acids/organic acid salts in process of zinc plating in chloride bath. Especially, the effect of nicotinic acid containing pyridine base is the best. When aromatic organic acids/organic acid salts are added, the electrodeposition rate is 50~54% and it is higher than aliphatic organic acids/organic acid salts.

Key word: zinc plating