

〈研究論文〉

酸性亞鉛鍍金の 浴組成이 均一電着性에 미치는 影響

최 찬 수 · 윤 경 석
한국과학기술연구소

The Influence upon Throwing Power of the Acidic
Zinc Bath Composites

Chan Su Choi and Keung Souk Yun
Korea Institute of Science and Technology

Abstract

The throwing power of commercial acid zinc plating solutions is examined and the major factors that affect throwing power are discussed. The effect of the concentration of bath constituents on throwing power is shown in terms of conductivity and cathode efficiency. As the concentration of zinc chloride is decreased, the conductivity increases until a maximum value is reached and, upon further decrease, the value decreases very slowly. The cathode efficiency decreases with the decrease of concentration. Finally, the throwing power increases with the decrease of concentration rather slowly at first and then rapidly later, forming the plateau portion.

1. 서 론

亞鉛電氣鍍金の 特徵은 철이 녹슬기전 아연이 먼저 腐蝕되어 素地金屬을 保護하는 양극보호라는데 있다. 英國의 경우, 전기도금에 가장 많이 쓰는 것이 朱錫이며 연간 생산량의 90%인 9000톤을 사용하고 있다. 그 다음으로는 아연이 많고 그 消費가 5000톤에 이르고 있다¹⁾. 따라서 우리나라도 이에 相應하는 아연의 消費가 있으리라 여겨진다.

亞鉛電氣鍍金工程으로는 종래 사용하고 있는 靑化亞鉛浴을 포함하여 다음 5가지로 나눌 수 있다.

아연 전기도금 공정

- 1) 靑化亞鉛浴 (Zinc Cyanide Bath)
- 2) 酸化亞鉛浴 (Zincate Bath)
- 3) 鹽化亞鉛浴 (Zinc Chloride Bath)
- 4) 黃酸亞鉛浴 (Zinc Sulfate Bath)
- 5) 硼弗化亞鉛浴 (Zinc Fluoroborate Bath)

이들은 浴組成이 각각 다른 바와 같이 도금특성도 서

로 다르다.

그림 1은 이상의 제욕조성의 均一電着性과 陰極效率의 特性이 잘 나타난 Creutz와 Martin의 實驗結果이다²⁾. 이 실험결과가 보여주는 것은 현재 商用의 아연도금은 알칼리성 浴 조성은 일반적으로 均一電着性이 좋은 반면에 陰極效率이 극히 낮으며 산성은 이와 반대현상을 나타내고 있다. 따라서 均一電着性과 陰極效率이 동시에 우수한 浴 조성의 개발은 技術的으로 어렵다는 것을 짐작할 수 있다. 그러나, 산성의 염화아연욕이 어느 정도 이 두가지 조건을 동시에 충족시켜주는 것을 알 수 있다. 산성아연욕이 알칼리성에 비해 갖는 실제의 큰 장점은 높은 경제성 뿐 아니라 공해문제가 별반 없다는 점이다.

따라서 본 연구는 산성염화아연욕을 選定하여 浴組成이 均一電着性에 미치는 영향을 定性的 및 定量的으로 파악하고 나아가서 균일전착성을 향상시키기 위한 필요한 조치를 일반화해 보려는데 있다.

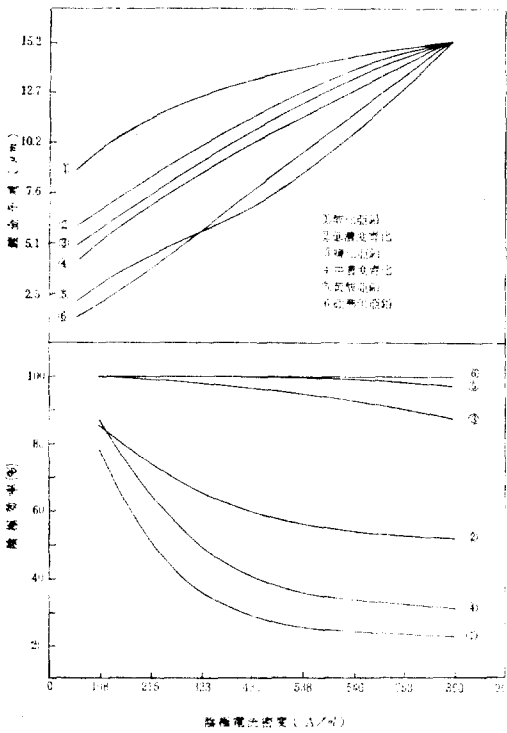


그림 1. 諸 鍍金液組成의 陰極電流密度에 따른 鍍金屬의 두께(均一電着性)와 陰極效率

2. 實 驗

均一電着性的 比較實驗은 Hull Cell 實驗으로도 가능 하지만 鍍金屬의 두께를 정확히 測定할 수 있어야하므로 이 方法에 의한 실험은 定量的 方法이 되지 못한다. 이를 위하여 Haring과 Blum이 考案한 所謂, Haring Cell 을 써서 比較 실험되고 있다.

일반적으로 均一電着性的 크고 작음은 고전류와 저전류부분에 석출된 도금층의 균일정도에 따라 표시되는데 이를 결정하는 요소로는 다음과 같이 크게 세가지로 분류된다³⁾⁴⁾.

- 1) 鍍金液의 電導度 : 電導度가 높으면 均一電着性이 크다.
- 2) 陰極電流效率 : 低電流密度와 高電流密度 部分의 陰極電流效率의 比가 작으면 均一電着性이 크다.
- 3) 陰極分極의 傾度 : 陰極分極의 傾度($\Delta E/\Delta I$)가 크면 均一電着性이 크다.

均一電着性을 수치로 표시하는 계산식은 다음과 같다.

$$\text{均一電着性 (TP)} = \frac{(L-M) \times 100}{(L+M)-2}$$

여기서 L 은 陽極에서부터 먼 陰極(X_2)과 가까운 陰極(X_1)의 巨離比를 나타내며($L=X_2/X_1$), M 은 가까운 陰極(1)과 먼 陰極(2)에 析出된 金屬의 무게비를 나타낸다($M=M_1/M_2$).

이 식에 의하면 $M=1$ 인 경우 두 陰極에 析出된 금속의 양이 같아서 $TP=100$ 이 되고 가장 이상적인 均一電着性을 나타낸다. 먼 陰極의 금속 석출량이 거의 없으면, 즉 $M_2 \rightarrow 0$ 이면 $TP=-100$ 이 되어서 鍍金液이 가장 나쁜 均一電着性을 나타낸다 하겠다. 그러나 이 수치는 어디까지나 동일한 조건하에서의 비교수치여서 일종의 척도역할은 할 수 있어도 절대적 표현은 될 수 없기 때문에 실제로 옥작볼트의 나선의 도금상태와 원통형 被鍍金體의 도금되는 길이로써 보조적으로 실험 확인된 바 있다.

한편, 陰極效率는 다음과 같은 식으로 計算한다.

$$\text{陰極效率(\%)} = \frac{\text{實際 析出量} \times 100}{\text{理論的 析出量}}$$

理論的 析出量(ω)는 Faraday의 第2法則에 의하여 $\omega = \frac{ItA\omega}{nF}$ 로 표시되는데 여기서 It 는 일정한 시간 t 동안 흐른 電流量, $A\omega$ 는 原子量, n 은 원자가, F 는 Faraday 常數(96,493 coulombs)이다.

그림 2는 Haring Cell의 大小 두가지 형중 小型의 裝置構造 및 實驗回路이다. 電解槽는 그림에 표시한

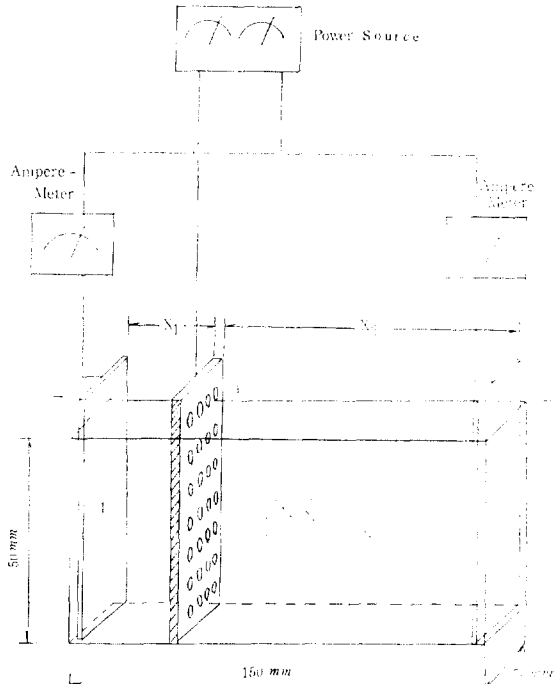


그림 2. Haring Cell 과 實驗回路

바와 같이 150mm×50mm×50mm 로 하고 모양과 크기가 같은 두陰極 1과 2를 兩側面에 固定하고 巨離의 差異가 나도록 適當한 位置에 陽極을 設置하여 一定한 거리비에 留持한다. 각 電極을 그림과 같이 電流에 連結하여 一定電流를 供給하고 각 陰極의 回路上에는 電流計를 直列連結하여 電流를 읽었다. 이때에 물론 두 음극의 전압은 동일해야 한다.

實際 實驗에서는 陽極으로부터의 두 陰極의 거리비 $L=X_2X_1=4$ 로 하고 總電流 1 A를 20분간 供給 兩陰極에 금속을 析出시키고 그 무게를 秤量하였다.

溶液의 電導度는 YSI 電橋型 電導計로 재었으며 전류는 YEW 電流計로 측정하였다. 電解質은 試藥一級을 사용하여 도금용액을 만들었다.

3. 實驗結果 및 考察

實驗한 商用의 浴組成中 둘은 亞硝酸암모늄형이고 다른 하나는 亞硝酸가리형인데 그들 각각의 浴組成을 표 1에 표시하고 있다. 이들은 전해질 외에 유기첨가제를 사용하고 있으며 온도와 pH의 범위는 그들 특성에 따라 限定된다.

表 1. 各社別 液組成

分類	A	B	C
ZnCl ₂	30g/l	100g/l	69g/l
NH ₄ Cl	210g/l	200g/l	
KCl	—	—	225g/l
H ₃ BO ₃	—	—	26g/l
添加劑	첨가	첨가	첨가

그림 3은 pH 5에서 온도에 따른 電導度의 變化를 실험한 것인데 대체적으로 세 浴組成이 온도상승에 따라 직선적으로 증가한다. 다만 亞硝酸가리형인 C의 浴組成은 약 30°C가 되면 약간 鈍化되는 傾向을 보였다. A와 B는 亞硝酸암모늄형이기 때문에 거의 비슷한 모양의 전도도 증가를 보여주고 그 크기도 별 차이 없으나 C는 다른 둘에 비하여 매우 큰 전도도를 나타내며 같은 온도에서 거의 두 배에 이른다. 따라서 均一電着性을 결정하는 요소의 하나가 크고 均일전착성은 크게 되리라 짐작할 수 있다.

표 2는 세 浴組成의 均一電着性, 陰極效率를 알아보기 위하여 Haring Cell을 사용, 실험하고 얻은 표이다. C는 A와 B에 비하여 저전류부분의 금속석출량이 많고 따라서 고전류 밀도 부분과 저전류 밀도 부분에 석출된 金属의 무게비, 즉 M_1/M_2 는 작은 값이다. 均一電着性을 계산하는 식에 의한 값은 C가 25.33으

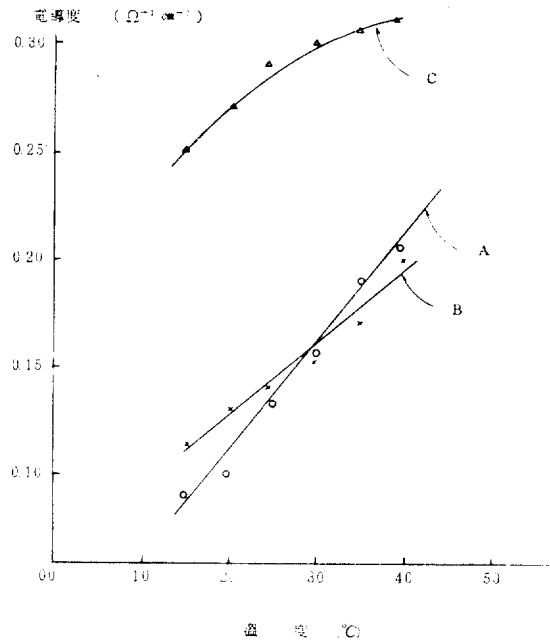


그림 3. 온도에 따른 전도도의 변화

표 2. 均一電着性和 陰極電流液組成

溫度 = 22°C
總電流 = 1A

項目	液組成	A	B	C
亞鉛析出量(g)	M ₁	0.2722	0.3047	0.2937
	M ₂	0.0744	0.0857	0.1054
무게비 ($M=M_1/M_2$)		3.66	3.56	2.79
巨離比 ($L=X_2/X_1$)		4	4	4
均一電着性(TP)		6.01	7.91	25.33
電流(A)	陰極 1	0.795	0.775	0.735
	陰極 2	0.205	0.225	0.265
鍍金時間(hr)		1/3	1/3	1/3
電流量(Ahr)	陰極 1	0.265	0.258	0.245
	陰極 2	0.0683	0.075	0.0883
理論的 析出量(g)	陰極 1	0.3233	0.3152	0.2989
	陰極 2	0.0834	0.0915	0.1078
陰極效率(%)	陰極 1	84.2	96.7	98.3
	陰極 2	89.2	93.7	97.8
陰極效率(平均值)		86.7	95.2	98.1

로 6.01, 7.91을 각각 나타낸 A와 B보다 훨씬 높은 값이다. 이것은 앞에서도 약간 언급한 바와 같이 용액의 전도도가 높기 때문인 것으로 잘 설명된다.

陰極電流 效率면으로 보면 비교적 低濃度인 A는 고, 저 전류밀도 양쪽이 다 效率이 낮다. 陰極電流效率이

낮아지는 것은 아연의 농도가 감소하기 때문인 것으로 보인다 均一電着性은 높아져야 할 것이다. 그러나 이 표트서는 液組成이 서로 다른 것의 비교이기 때문에 確實한 설명이 불가능하다.

均一電着性을 다르게 할 수 있는 요소들로는 溶液의 전도도 외에 陰極電流效率, 陰極分極이 있음을 전제했다. 이들의 效果를 좀 더 자세히 알아보기 위하여 다음 溶液을 標準으로 하였다.

- 염화아연 30g/l
- 염화암모니움 210g/l
- pH 5.5
- 온도 25°C
- 유기첨가제 첨가

<전도도>

염화암모니움과 염화아연의 농도

염화암모니움의 농도는 염화아연과 착화합물을 형성하여 금속의 석출속도와 전도도를 어느 정도 조절하여 준다. 따라서 최적조건의 농도를 유지하여야 하며 그 농도를 중심으로 양극단은 도금에 미치는 影響이 부정적이게 된다.

그림 4는 염화암모니움과 염화아연의 농도에 따른 전도도의 표시이다. 하나를 일정 농도와 실험조건을 같게 고정하였을 때, 다른 한 농도는 변화함을 나타낸다. 전도도는 염화암모니움의 농도증가에 따라 대체로 감소하나 염화아연 농도증가에는 40g/l 와 50g/l 사이에서 극대값을 갖고 고·저 양쪽의 전도도가 감소하고 있으며 그 폭은 고농도쪽이 훨씬 큰 것이 특징이다.

이는 전도도가 염화암모니움 농도변화에 덜 敏感하거나 그 변화폭도 크지 않으나 염화아연에는 매우 敏感하고 그 幅도 크다. 따라서 염화아연의 농도변화에 따른 均一電着性의 변화가 가장 클 것으로 예견된다.

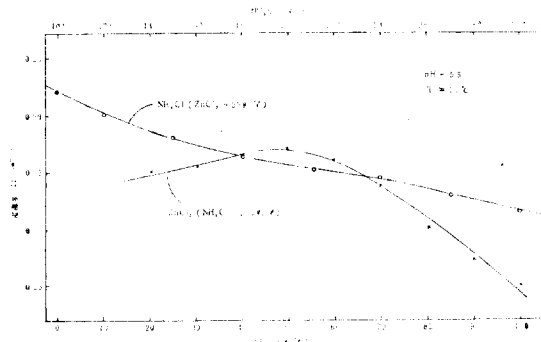


그림 4. ZnCl₂ 와 NH₄Cl 의 농도변화에 따른 전도도

pH, 온도, 유기첨가제

pH는 전도도의 增減에 크게 영향을 주지만 용액의 착화물 형성, 유기첨가제의 안정성 등을 좌우하게 되므로 그 허용범위가 그리 넓지 않다.

溫度 또한 유기물의 狀態變化는 물론 操業上의 문제 등을 考慮하여 制限되는 요소이다.

유기첨가제는 개별회사마다 성능이 다소간 차이가 있으며 조절하기 곤란한 요소이다.

表 3. 염화아연 농도에 따른 균일전착성, 전도도 및 음극전류 효율

항목	ZnCl ₂ 의 농도 (g/l)	10	30	40	50	70
		아연석출량 M ₁	0.1481	0.2345	0.2596	0.2688
	M ₂	0.0583	0.0850	0.0876	0.0900	0.0911
무게비 M=M ₁ /M ₂		2.497	2.756	2.966	2.987	3.082
거리비 L=X ₂ /X ₁		4	4	4	4	4
균일전착성		33.4	26.1	20.8	20.3	18.1
전도도 (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)		0.235	0.245	0.246	0.239	0.203
음극전류효율	고	46.7	75.7	81.9	86.5	91.0
	저	59.8	87.9	89.8	92.3	93.0
음극전류효율의비		0.781	0.861	0.912	0.937	0.979

표 3은 염화아연의 농도만을 변화시켜 얻은 아연석출량, 均一電着性, 전도도, 陰極效率, 陰極效率의 비에 관한 표이다. 아연석출량은 농도가 감소할 수록 고저 양전류밀도부분에서 감소하고 그곳에서의 무게비도 감소하고 있다. 均一電着性은 농도감소에 따라 전체적으로 증가하나 40g/l 와 50g/l 사이에서 그 추세가 둔화되고 있다. 전도도는 먼저도 언급했지만 일정한 곳에서 최대값을 갖는다. 음극전류효율은 농도증가에 따라 100%를 上限點으로 상승하고 있다.

<陰極電流效率>

그림 5는 표 3을 참고로 하여 그린 것인데 아연의 농도 증가에 따른 음극전류효율의 증가를 잘 보여주고 있다. 음극 전류효율은 본 그림에서 저전류밀도부분이 고전류밀도부분보다 높음을 나타낸다. 그러나 고전류밀도부분과 저전류밀도부분의 음극효율이 차이가 나지 않으면 균일전착성은 높지 못할 것이고 같은 농도라면 그 격차가 클 수록 높은 均一電着性을 나타낼 것으로 여겨진다.

문헌상⁵⁾에서 도출해낸 곡선은 염화아연의 경우를

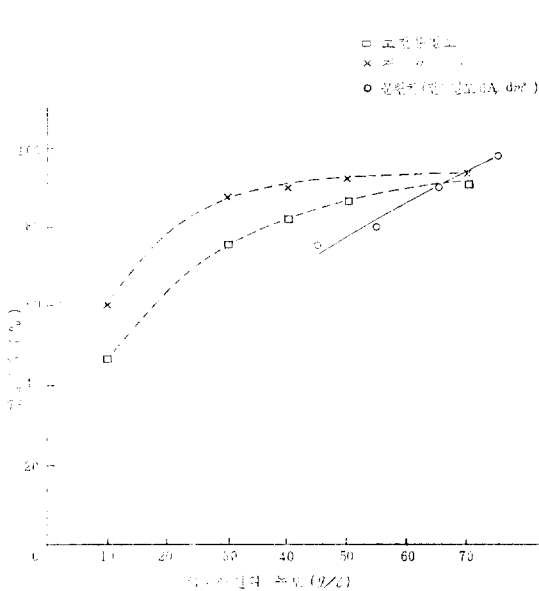


그림 5. 농도에 따른 전류효율

표현하고 있으며 일반적으로 아연의 농도가 낮으면 적은 유출, 좋은 균일전착성 등의 제點이 있는 반면, 높은 아연의 농도는 도금시간의 단축, 陰極效率의 向上 등을 들 수 있다. 그러므로 적절한 타협점을 모색하지 않으면 안된다.

〈均一電着性〉

그림 6은 아연 농도에 따른 전도도, 음극전류효율 및 균일전착성의 관계를 표시한 실험결과이다. 염화아연 농도가 70g/l 이상 고농도에서는 음극전류효율이 100% 가까이 이르게 되나 액의 전도도와 均一電着性은 적어진다. 염화아연 농도가 40~50g/l로 하향 조정되면 음극전류효율은 90%로 감소되지만 전도도는 극대값을 나타내며 均一電着性은 평평한 모양을 나타낸다. 농도가 40g/l 이하가 되면 음극전류효율은 계속 낮아져 70% 선까지 떨어지고 전도도도 약간 감소되지만 균일전착성은 급격히 상승함을 보여준다.

농도에 따른 균일전착성의 변화가 예상외로 불규칙한 점은 여러번 같은 실험을 반복한 것이므로 실험적 오류는 아니라는 것을 확실히 할 수 있으나 아연농도가 40g/l를 중심으로 급격히 변화되고 있는 현상은 현재로서는 분명히 설명할 수 없으나 대략 다음과 같이 생각할 수 있다.

균일전착성이 평평한 부분이 나타날 때까지 상승하는 것은 용액의 전도도가 극대값까지 상승하기 때문인 것으로 설명할 수 있으나 그 이하의 저농도에서는 전

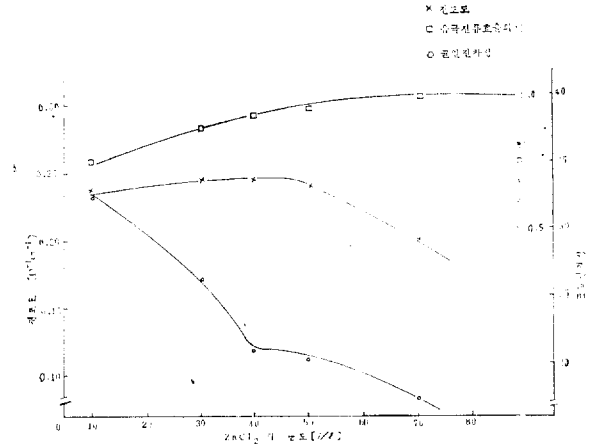


그림 6. ZnCl₂의 농도에 따른 균일전착성, 전도도 음극효율

도도가 약간 감소하는데도 균일전착성은 계속 증가하고 있다. 전도도는 여기서 더 이상 균일전착성에 기여하지 못할 것이므로 다른 요소가 있음을 알 수 있다.

균일전착성이 크게 되기 위해서는 고전류부분과 저전류부분의 금속석출량이 비슷해지면 되는데 전류밀도는 차이가 있어도 고전류밀도 부분의 효율이 저전류밀도 부분의 효율보다 훨씬 작아지면 가능하다. 용액이 40g/l 이하의 저농도인 곳에서는 음극전류효율이 70% 선까지 급격히 떨어진다. 그림 6에서 보이는 바와 같이 이곳에서는 고저 전류밀도부분의 효율의 차이가 커지고 따라서 균일전착성은 크게 나타난다고 할 수 있다.

4. 결 론

- (1) 높은 均一電着性을 갖는 아연도금 용액은 전도도를 높게 하여 성취할 수 있다.
- (2) 아연금속 이온의 농도에 가장 큰 영향을 받는 陰極效率가 감소하면 均一電着性을 높일 수 있다.
- (3) 음극분극과 전류의 비, 즉 $\Delta E/\Delta I$ 가 큰 용액은 높은 均一電着性을 갖는다.
- (4) 均一電着性이 높은 아연도금의 목적성은 먼저 우수한 유기첨가제 개발이 첫경이겠으나 주어진 조건하에서는 전도도를 높이 유지하면서 금속아연 농도를 낮추어야 한다.

참고문헌

1. D. R. Gabe, Principles of Metal Surface Treatment and Protection, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, New York etc., (1978)

2. H. G. Creutz and S. Martin, "Zinc Plating Present Technology and Future Trends", *Plating and Surface Finishing*, **62**, 681 (1975)
3. B. F. Rothschild, "Factors Involved in Development of Plating Solutions with High Throwing Power", *ibid*, **66**, 70(1979)
4. B. F. Rothschild and D. Sanders, "High Throwing Power Solder (Tin-Lead) Plating Solution", *Plating*, **56**, 1363 (1969)
5. Malathy Pushpavanam and B. A. Sheno, "Electrodeposition of Zinc from a Cyanide-Free, Near-Neutral Electrolyte," *Metal Finishing*, **78**, 67(1980)

