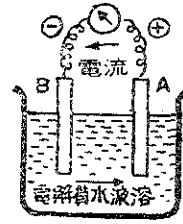


차이만이 있다. 水溶液중에서는 녹이 들에 녹는 경우는 부식이 계속되므로, 보통 공기중 보다는 부식이 심하다.

(1) 化學的 親知力. 化學的 腐蝕을 생각해 보자.

금속이 여러가지 環境에서, 非金屬元素인 산소, 유황 등과 직접 反應해서 金屬化金의을 만드는 것을 化學的 腐蝕이라 한다. 이와 같이 금속이 化合物을 만드는 데는 금속과 산소 또는 유황 등과 化合하고자 하는 자연적인 힘(引力)이 있기 때문이다. 이 힘을 化學的 親知力이라 하며, 금속이 반응할 때는 금속이 陽이온(Fe → Fe⁺⁺ 또는 Fe⁺⁺⁺)이 되고 산소는 陰이온(O → O⁻)으로 되어 서로의 +와 -의 電氣의 힘으로 結合하게 되



賤한金屬 貴한金屬
電位低 電位高
陽 極 陰 極

그림 1·12 電解質水溶液중에서 두種類의 金屬을 넣었을때의 電氣의 흐름의 관계.

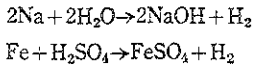
<표 1·5> 金屬의 化學的 親知力(이온 化傾向)과 重要한 性質

	K, Na, Ca, Mg, Al, Zn, Cr, Cd, Fe,	Co, Ni, Sn, Pb,	H,	Cu, Hg, Ag,	Pt, Au
[酸의 作用]	HCl와 H ₂ SO ₄ (묽은)와 H ₂ 를 발생한다.	作用해서 서서히 녹는다.	不을 溶性 物質을 만든다.	HNO ₃ 나 熱濃 H ₂ SO ₄ 에만 녹는다.	王水(HCl ₃ HNO ₃)에만 녹는다.
[空氣와의 作用]	常溫에서 酸化物을 만든다.	水分과 電解質, 먼지등이 있을 때만 녹이 쓴다.	強熱해야만 酸化物이 생긴다.	強熱해도 酸化物이 생기지 않는다.	

는 것이므로, 化學的 親知力은 금속이 이온이 되고자 하는 힘의 多少에 따라 차이가 있다. 化學的 親知力과 이온 化傾向은 같은 의미로 사용하고 있다.

化學的 親知力이 큰 것으로 부터 順次的으로 配列하면 표 1·5와 같다.

표 1·5의 序列 중 水素보다 上位(左側)에 있는 것을 活性이 강한 금속 또는 賤한 金屬(base metal)이라 하며, 陰性的의 成分과 반응하기 쉽고 酸化하기 쉬우며 酸 또는 물과 直接反應해서 水素를 발생한다. 즉 나트륨과 鐵의 반응을 보면 다음과 같다.



또한 水素보다 下位(右側)에 있는 것은 不活性인 金屬 또는 貴한 金屬(noble metal)이라 하며, 酸化하기 어렵다. 이러한 관계를 표 1·5에 표시 했다.

표 1·5에서 보면 Al나 Cr는 鐵보다 上位에 있으므로 腐蝕이 잘되어야 할때, 공기중에서 거의 浸蝕이 되지 않는 것은 Al₂O₃, Cr₂O₃의 치밀하고 안정된 酸化物의 皮膜이 생기며 이것이 그 자체를 보호하여, 부식을 방지해 주기 때문이다.

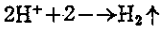
(2) 이온 化傾向과 電氣化學的 腐蝕의 관계는

금속의 化學的 親知力이 큰것일수록 금속은 다른 元素 또는 이온(酸素, SO₄ 등)과 反應하고자 하는 즉 이온이 되고자 하는 힘(自由 에너지)은 큰 것이며, 따라서 이들 금속을 水溶液중에 침지(浸漬)했을 때는 이 금속과 水溶液과의 사이에는 에너지의 差가 생긴다. 이것을 금속의 電極電位(electrode potential)이라 하며 電極電位의 크기는 금속의 종류에 따라서 다르며 또한 사용되는 水溶液의 種類, 濃度, 溫度 등에 의해서 다르다. 따라서 25°C, 1N溶液(1規定液=水溶液 1/g중 金屬의 原子量(g)의 均속이 含有되어 있는 液) 중의 電位를 標準電極電位(standard electrode potential)이라 하며, 이 數值에 따라서 順次的으로 配列한 것을 電氣化學列(electro chemical series) 또는 이온化傾向(ionization tendency)라 한다. 이것은 化學的 親知力과 거의 같은 順序다. 置換鍍金은 이온 化傾向을 利用한 것이다. Fe + Cu⁺⁺ → Fe⁺⁺ + Cu

① 電氣化學的 腐蝕과 局部的 腐蝕은 무엇인가.

지금 金屬 A와 이것보다 電位가 낮은 金屬 B와를

電解質水溶液中에 침지해서, 外部의 兩端에 導線(電線)을 연결시키면, 電流은 그림 1.12와 같이 導線을 통해서 A로부터 B로 흐른다. 일방 용액중에서는 B로부터 A로 電氣가 흐른다. 여기서 B는 處面에서 電子를 잃으면서 이온이 되어 溶解하며(陽極으로 되며), $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e^-$ A는 금속이온 또는 水素이온이 放電되어, A表面에 析出한다.(陰極이 된다)



이때 陽極이 된 금속은 單陽으로 액중에 침지되었을 때보다는 대단히 侵蝕이 빠르며, 반대로 陰極이 된 금속은 腐蝕이 방지 된다. 이와 같이 서로 다른 금속이 접촉 또는 연결되어 電氣가 흐르며, 한쪽의 금속이 腐蝕되는 것을 電氣化學的 腐蝕(electro-chemical corrosion)이라 한다.

이때 이온 化傾向에 따라 亞鉛은 鐵, 니켈, 구리 등에 대해서 陽極으로 되어 부식하며, 鐵은 니켈, 구리 銀등에 대해서 陽極이 되어 부식한다. 예를들어 그림 1.13과 같이 亞鉛금속에 구리가 일부 들어 있을 경우 와살과 같이 電氣가 흐르면서 亞鉛이 부식(溶解)하며, 구리는 부식이 방지 된다. 이러한 知絡電池의 構成을

電解質水溶液

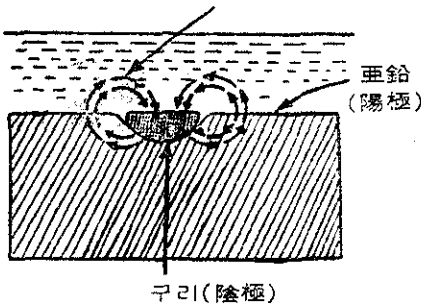


그림 1.13 亞鉛-구리의 局部電池에 依한 腐蝕

局部電池(local cell)이라 하며, 이 부식현상을 局部的 腐蝕(local corrosion)이라 한다.

② 不動態란 무엇인가

鐵은 酸에 녹는 것은 잘 아는 바이지만, 濃窒酸과 같은 강한 酸化性을 가진 溶液중에서는, 부식이 거의 일어나지 않는다. 이것은 鐵表面에 緻密하고 窒酸에 대해서 溶解되지 않는 $2Fe_2O_3$ 같은 酸化膜이 생기기 때문이며, 이 상태를 不動態(Passive state)라 한다.

亞鉛鍍金후 크로메이트 處理를 하여 耐蝕性을 向上시키고 있는데, 이것은 亞鉛상에 $Zn-CrO_3$ 의 皮膜과 同時에, 酸化性이 강한 크롬酸으로 處理해서 鍍金面을 不動態化시키기 때문이다.

또한 鍍金時에 陽極電流密度를 너무 높게 하면 陽極

에 發生한 酸素에 의해서 陽極 금속이 酸化되어, 溶解하지 않게 된다. 特히 亞鉛, 주석의 極板에 심하며, 니켈에서도 생기기 쉽다. 이러한 경우에는 도금액중의 금속분이 점차 적어져서 도금이 困難하게 되는 것을 볼 수 있다. 이것을 陽極의 不動態라고 한다.

(3) 도금의 腐蝕은 어떻게 이어나나

그금의 腐蝕에는 두가지가 생각되며, 한가지는 電着된 금속 그 自體가 부식소모하는 경우이며, 다른 하나도 素地 自體가 부식하는 경우이다. 앞에 것은 亞鉛도금 製品의 경우고, 뒤의 것은 니켈, 크롬 도금의 경우이며 도금 皮膜에 缺陷이 있어서 素地가 外部와 접촉하여 부식을 이끄는 예이다.

鐵素地上的 구리, 니켈, 주석, 크롬의 도금을 생각해 보건대 구리, 니켈, 주석, 크롬은 공기중에서 부식이 이어나기 힘들며, 電解質水溶液 中에서는 陰極으로 된다. 따라서 이들의 鍍金製品은 만일 皮覆된 금속에 핀·홀(pin hole)이 있으면, 大氣中의 濕度의 作用에 의해서 핀·홀의 주변에 局部, 電池가 構成된다. 이때 鐵은 陽極으로 되어 溶解하며 腐蝕한다. 따라서 이러한 금속의 도금에 핀·홀이 있으면 素地를 保護하는 役割이 없으므로 핀홀試驗은 도금의 耐蝕性을 判斷하는 手段이 되고 있다.

일방 鐵素地上的 亞鉛 및 카드뮴의 도금을 생각해 보면 亞鉛이나 카드뮴은 鐵에 대해서 陽極이 되어 溶解하므로 이 도금에서는 핀·홀이 있어도 鐵素地가 부식하지는 않는다. 이것은 亞鉛이나 카드뮴가 우선 溶解해서 鐵素地를 保護해 주기 때문이다.

1.3.4 電氣 鍍金の 조건과 鍍金面의 상태

(1) 電氣鍍金에는 어떠한 조건이 필요한가.

도금을 행했을 때, 도금면의 광택, 密着力, 도금의 거칠름, 多字性, 취성(脆性) 등은 도금을 행할 때의 조건에 좌우된다. 도금 조건으로서 중요한 것은

- ① 액조성 ② 陽極 ③ 電流密度 ④ 액온도 ⑤ 액농도
- ⑥ 액의 酸度 및 알칼리度(pH) ⑦ 액의 添加劑
- ⑧ 액의 光澤劑 ⑨ 도금의 電源 ⑩ 액의 교반(攪拌)
- ⑪ 액의 여과(濾過) ⑫ 액내의 불순물

등이다.

① 액 조성

도금액은 한가지 약품으로만 되어 있는 것은 현재까지 없고, 적어도 두종류 이상의 약품을 물에 녹여서 만드고 있다.

또한 물 이외의 예물 들면 알코올, 벤젠등의 有機溶劑도 있으나, 이들을 물처럼 사용하는 전기도금액은 현재까지 實用化되고 있지 않다.

도금액은 다음과 같은 역할을 하는 약품을 물에 녹여서 사용하고 있다.

(가) 도금을 행하는 금속을 품고 있는 약품이며, 물에 녹이 쉬운 것, 때로는 胇化銅과 같은 물에 녹지 않는 것도 사용하고 있으나, 이때는 다른 약품을 주 胇化소오다 등을 넣어서 물에 녹도록 하여주고 있다.

(나) 전기가 잘 통하게 하는데 필요한 약품을 넣는다. 예를 들면 鹽化암분, 鹽化니켈, 黃酸, 苛性소오나 炭酸소오나 등이다.

(다) 陽極을 잘 녹이기 위한 약품을 넣는다. 鹽化니켈 胇化소오다, 酒石酸加里소오나(뭇셀鹽)등이 이것이다.

(라) 도금액의 pH를 일정하게 유지하기 위해서 넣는다. 硼酸, 芥酸 등이 이것이다.

(리) 도금의 재질개선을 위해서 넣는다. 예를 들면 光澤劑, 平滑劑, 珉트防止劑 등이다.

표 1.6은 도금금속을 품고 있는 어의의 약품(補助藥品)의 역할을 나타냈다.

<표 1.6> 補助藥品의 역할

補助藥品의 역할	胇化銅浴	光澤니켈浴	胇化亞鉛浴
① 도금액의 pH를 조정한다.	苛性加里	黃酸	苛性소오다.
② 도금액의 pH를 維持한다.		硼酸	
③ 도금액의 전기를 잘 통하게 한다.	苛性加里, 炭酸소오다	黃酸, 鹽化니켈	苛性소오다.
④ 陽極을 잘 녹도록 한다.	胇化소오다, 뭇셀鹽	鹽化니켈	胇化소오다, 苛性소오다
⑤ 密着과 平滑性을 좋게 한다.	活性劑	活性劑	活性劑
⑥ 도금액의 발손물을 제거한다.	活性炭	活性炭, 不純金屬際去劑, 弱電解	活性炭, 黃化소다, 弱電解, 亞鉛末
⑦ 도금액 중의 약품을 酸化 또는 還元시킨다.	하이포	過酸化水素	하이포
⑧ 도금면의 珉트를 적게 한다.	活性劑(珉트防止劑)	活性劑(珉트防止劑)	活性劑(珉트防止劑)
⑨ 光澤을 좋게 한다.	모당加里, 光澤劑	부틴·치울, 光澤劑, DNS	黃化소오다, 光澤劑

이상의 목적에 의해서만 약품을 첨가해 써 있는 데로 놓아야만 하며, 결코 過量을 添加한다든가, 자기 혼자 생각으로 책에 없는 약품을 시험사마 넣는다는 것은 극히 위험한 일이며, 이러한 일로 인해서 도금액은 완전히 無用之物로 되는 수도 있으니, 절대로 금할 필요가 있다. 혹 시험사마 넣어보고자 할 때는 도금액을 비이커 등의 試驗棒에 少量 넣어서 시험을 세밀히 행하여 몇일 放置해 두었다가 다시 시험하여 액간의 反

應이 생기지 않나, 혹은 도금에 異狀이 없나를 주의 깊게 검토해야 한다. 光澤劑 선정에도 시험탱크에서 시험후 몇일을 放置했다가 다시 시험하도록 해 보면, 光澤劑가 도금액내에서 分解가 생기지 않나를 알수가 있다. 國產光澤劑중에는 添加 즉시는 좋은 광택이 생기는데, 몇일을 放置하면 分解하여, 光澤없는 도금이 되는 수가 많으니, 이의 선정에는 주의를 요한다.