

<技術講座 3>

피로 인산銅鍍金法

廉 熙 澤\*

오늘날 鍍金液의 廢水處理가 問題視되고, 특히 毒性인 靑化物을 含有한 鍍金液과 이것이 녹아있는 溶液의 使用을 삼가하고 있는 이때, 靑化銅溶을 使用하지 않고 알칼리鍍金을 할 수 있는 것은 흥미있는 것이다.

피로 인산銅鍍金은 均一하고, 緻密한 皮膜을 얻을 수 있으므로 옛부터 滲炭, 窒化防止의 鍍金浴으로 使用되어왔다. 더욱이 亞鉛다이캐스팅이나 알루미늄合金上에 靑化銅스트라이크를 한後, 피로인산銅鍍金을 行하면 凹部의 腐蝕없이 完全한 密着을 얻을 수 있으며, 鐵鋼, 鋁鐵 등에도 靑化銅이나 니켈스트라이크를 한後, 피로인산銅鍍金을 行하면 最大의 密着力을 얻을 수 있다고 한다 또한 鐵鋼上에는 피로인산銅스트라이크를 해도 靑化銅에 스트라이크를 사용했을때와 마찬가지로 경제적으로나 作業條件으로도 같은 效果가 있으며, 完全한 密着力을 얻을 수 있다. 이때는 오히려 피로인산銅鍍金에 참가되는 靑化物的 混入을 방지할 수 있는 좋은 이점이 있다.

피로인산銅의 능력은 近年에 와서 새로운 光澤劑들이 研究發見되어 光澤과 레베링이 대단히 좋아졌으며, P比(銅분과 피로인산根의 比)의 調節로 低電流密度部와 高電流密度部の 光澤을 自由自在로 調節할 수 있어 最近에는 靑化銅이나 硫酸銅鍍金의 일부를 대체하는 경향이 있다.

특히 피로인산銅溶은 被覆力이 좋으므로 硫酸銅에서 적기쉬운 凹部分까지 鍍金이 잘되며, 弱알칼리 이므로 프린트회로板 등의 耐酸鍍膜을 침식하지 않아, 最近에는 플라스틱위의 鍍金으로 발전하여 피로인산鍍金의 使用이 한층더 증가하고 있다. 이 鍍金은 化學銅上에 직접 쉽게 피복되기 때문이다.

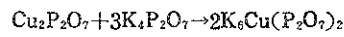
現在 피로인산銅溶은 完全칼리液으로 使用한다. 그 이유는 피로인산칼리는 溶解도가 커서, 溶液內에 높은 銅濃度를 가질 수 있어 高電流密度로서 빠른鍍金을 할 수 있기 때문이다.

대표적 浴組成과 作業條件을 보면 다음과 같다.

	範圍	標準
피로인산銅 (金屬銅)	65~105 g/l (22~36 " )	80 g/l (30 " )
피로인산칼리	220~370 "	290 "

암모니아수(比重 0.88)	2~5 ml/l.	3ml/l.
光澤劑	1~4 ml/l.	3ml/l.
P 比	6.3~7.0	6.7
PH	8.6~9.0	8.7
D <sub>A</sub>	1~3 A/dm <sup>2</sup>	2 A/dm <sup>2</sup>
D <sub>K</sub>	2~6 "	4 "
攪拌	空氣攪拌	
溫度	50~60°C	57°C

피로인산銅은 靑化銅溶의 靑化銅과 같이 銅이온의 供給體이며 물에 不溶이므로 피로인산칼리와 反應하여 水溶性錯體의 피로인산銅칼리 K<sub>6</sub>Cu(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>로 만들어준다.



pH가 7~9.5에서 피로인산銅錯體가 위의 形態로 存在한다고 생각된다. 遊離의 피로인산根은 靑化銅溶의 遊離靑化스다와 같은 作用을 하며, 陽極溶解, 被覆力, 光澤範圍, 陰極電流效率, 그외에 共通이온의 影響 등 管理에 중요한 의미를 지니고 있다. 그러나 피로인산銅溶에서는 全피로인산根으로 分析되므로 靑化亞鉛鍍金의 M比와 같은 P比 =  $\frac{P_2O_7(g/l)}{Cu(g/l)}$  로써 銅이온濃度와 더불어 管理한다.

P比가 높다는것은 遊離의 피로인산칼리가 많다는 것을 말하며 被覆力, 陽極溶解가 좋아서 浴中의 不溶性鹽의 生成을 방지하고, 共存하는 不純物의 影響도 緩和한다. 非鐵金屬素地, 즉 亞鉛이나 알루미늄다이캐스팅上의 경우에 있어서 P比가 높으면 銅의 置換析出이 억제된다. 그러나 너무 높으면 陰極效率이 低下되고, 高電流部의 타는 部分이 넓어지는 傾向이 있고, 光澤面에 影響이 커진다. P比가 낮으면 陽極溶解가 나빠지고 pH가 低下되고 被覆力이 나빠진다.

P比를 補正할 경우에는 다음식에 의하여 計算한다.

分析值가  
Cu: A g/l  
P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: B g/l  
P比 =  $\frac{B}{A}$  인대

不適當한 P比를 원하는 P比인 P'로 바꾸고 싶을때 그 差를 P-P'=P"라고 하면,

\* 서울大學校 工科大學

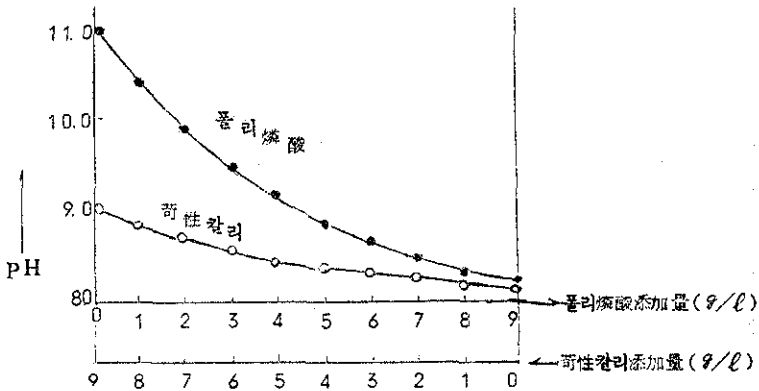
① P比를 높일경우

$x=2AP^2(g/l)$ 의 量의 피로磷酸칼리를 補充한다.

② P比를 낮출경우

$x=\frac{1}{2}AP^2(g/l)$ 의 피로磷酸銅을 補充한다.\*

pH가 8.0~9.0의 範圍에서 강한 緩衝能力을 발휘하므로 pH의 變化는 적다. pH를 높일경우에는 10% KOH, pH를 낮출경우는 폴리磷酸을 使用한다. 標準浴에서 pH曲線을 그려보면 아래와 같다.



pH 0.1을 높이는데 必要한 苛性加里의 量은 約 0.5g/l이다. pH 8.8 前後에서 pH 0.1을 내리는데 必要한 폴리磷酸의 量은 約 0.4g/l이다. pH가 낮으면  $P_2O_4^{4-}$ 의 加水分解가 많고, 올소磷酸이 增加한다. pH가 높으면 光澤面이 高電流部로 移行하고, 低電流部의 벽돌色の 析出이 생긴다. pH는 每日 2回以上 管理하고 8.6~9.0으로 보존해야 한다.

암모니아水는 陽極溶解를 돕고, 光澤助劑로써 作用한다. 암모니아水를 첨가하지 않으면 浴에서 光澤面을 얻을 수 없다.

암모니아水의 作用은 銅의 암모니아錯體가 形成되어 이의 錯體가 解離하기 쉽고, 電極에 있어서 反應의 影響을 미치게 한다고 생각된다. 암모니아는 高温作業에 있어서는 除去되기 쉬우므로 이때는 少量씩 補給할 필요가 있다. pH가 높으면 銅암모니아錯體가 解離되기 쉽고, 암모니아의 作用이 低下되고, 消費量도 많아진다. 이러한 의미에서도 pH管理는 重要하다.

一般的으로 光澤劑가 不足하면 低電流部分부터 레베링作用이 低下되고, 光澤이 둔해진다. 過剩이 되면 레베링과 光澤度는 向上하지만 高電流部의 타는 部分이 넓어지고 光澤範圍는 좁아진다. 光澤劑의 消費量은 蒸發하는 性質이 있으므로 電氣量만으로는 나타내기 어려우며 補給은 每日 2~4回로 나누어서 行하는 것이 좋다. 活性炭處理後에는 光澤劑를 添加할 必要가 있다.

浴溫은 光澤度, 光澤範圍, 레베링에 큰 影響을 준다. 溫度가 낮으면 平滑化 作用이 低下되고, 高電流部分의 타는것이 넓어지며 光澤範圍가 좁아진다. 따라서 55°C

以上으로 管理하면 良好한 鍍金을 얻을 수 있다.

攪拌이 弱하면 濃度分極이 일어나고, 高電流部로부터 타는것이 먼저며 光澤範圍가 좁아지고 얼룩이진 鍍金이 된다. 될수있는한 均一한 攪拌이 必要하며 被鍍金物에 따라서 強弱加減할 필요가 있다.

溫度를 높이고 攪拌을 強하게 하면 高電流密度로서 鍍金을 할 수 있지만 일반적으로 陰極電流密度 1~8 A/dm<sup>2</sup> 로써 좋은 鍍金을 할수있다.

銅이온濃度및 pH의 低下가 심한 浴은 陽極面積이 적든가, 다른 原因으로 陽極溶解가 나쁠때이다. 따라서 被鍍金物보다 陽極面積을 크게해서 陽極電流密度는 陰極電流密度의  $\frac{2}{3} \sim \frac{1}{2}$ 로 보존해야 한다.

피로磷酸銅鍍金은 金屬不純物에 對해서는 대단히 鈍感하고 亞鉛, 니켈 등은 몇 g/l까지는 含有되어 있어도 별 지장이 없으나 크롬酸의 混入은 絶대로 避해야 한다.

피로磷酸은 올소磷酸이 되는 경향이 있으며 높은 溫度에서 作業하거나 낮은 pH로 作業하면 더 빨리 증가한다. 올소磷酸이 75g/l 以上이면 光澤面에 띠(Band)가 생겨 光澤範圍가 좁아진다. 올소磷酸의 濃도가 높아졌을 경우에는 化學的方法으로는 除去할수 없고 다만 회석시킬 수밖에 없다.

靑化物이 드러가면 구름진 鍍金이되며 靑化物은 過酸化水素處理로 酸化시켜 容易하게 除去할 수 있다.

有機物과 油脂分은 活性炭處理나 活性炭과 과망간산칼리處理에 의하여 除去된다. 또한 이 한 處理를 行한後에는 必히 光澤劑를 補給해야 한다. (계속)