

〈技術解說〉

크롬鍍金の 被覆力(Covering Power)改良方法에 對하여

李 晉 鎳*

1. 序 論

우리를 日常生活 주변에서나, 産業分野에서 흔히 볼 수 있는 鍍金된 物件이 商品化 되기 以前의 마지막 加工工程인 鍍金이 製品의 얼굴 花장이라 할 수 있으며, 商品價値의 一面을 左右한다고 본다. 鍍金에는 裝飾, 防蝕, 그리고 工業用 特殊鍍金이 있는데, 일반적으로 過半數 以上이 크롬으로 最終 鍍金된 것을 볼 수가 있다. 그리고 보면 크롬鍍金이 또한 얼마만큼 重要的 位置를 차지하고 있나를 알 것이며, 또한 크롬에 對하여 正確히 熟知하고 適用하므로써 보다 훌륭한 製品을 具사할 수 있을 것이라 생각되며 이 分野에 從事하는 사람이나 關係된 者면 크롬鍍金을 마스터(熟達)한다는 것이 鍍金の 지름길이라 하겠다.

크롬鍍金은 크롬金屬 特有的 色調에 의한 外觀의 美化, 安定한 不動態皮膜에 의한 變色防止, 또한 硬度가 他 鍍金에 比較하여 크롬로 耐磨耗性이 大端히 우수하다. 近年 미세균열크롬(micro-crack chrome) 등의 出現으로 니켈크롬鍍金の 耐蝕성의 向上이 他의 鍍金에서 볼 수 없는 特徵을 가지고 있다. 그러나 미세균열 組織을 얻기 위하여서는 적어도 10分 以上の 鍍金을 行하여야 하는 非能率의인 問題가 있다. 그런 反面에 크롬도금은 被覆力, 均一電着性, 陰極電流效率이 다른 鍍金에 比較하여 극히 나쁘고 鍍金作業도 어렵다고 말하고 있음은 周知의 事實인 것이다.

크롬鍍金을 歷史적으로 살펴보면, 1920년에 G. J. Sargent 가 크롬酸-黃酸으로 된 소위 말해서 Sargent 浴을 發明하여 工業의 基礎를 이루게 되었다. 1924년에 C. Hambuechen 이 크롬酸에 黃酸鹽과 弗化物을 添加한 浴을 開發하였다. 1950년에 J. E. Stareck, F. Passal 그리고 H. Mahlstedt 에 의하여 黃酸鹽과 珪弗酸鹽을 使用하여 SRHS(自動調節高速鍍金)浴이 發表되어, 그후 Tetra Chromate 浴, 二重크롬鍍金法(crack-free 크롬도금浴의 開發), 微細孔(micro-porous)크롬鍍金法, 미세균열(micro-crack)크롬鍍金浴, 또는 黑色크롬 鍍金

浴 등의 크롬鍍金이 開發, 實用化하여 現在에 이르렀다. 그러나 크롬鍍金の 被覆力, 均一電着性에 關해서는 Sargent 浴 以來 많은 研究者가 努力을 기우렸으나 이렇다할 좋은 改善法이 나오지 못하였다. 이러한 것은 換言하자면 이것이 단지, 크롬鍍金이 어렵다고 말할 수 있겠다.

크롬鍍金 現狀의 概略은 以上과 같으나 實際現場에서 일어나는 크롬鍍金の 事故, 不良은 오히려 鍍金液의 管理不足, 鍍金條件의 不適當, 鍍金設備의 不備等에 의한 경우가 意外로 많은 것이다. 크롬鍍金の 上記와 같은 條件에 對하여 깊은 認識을 가져야 하며 關係해서 生産性的 向上에 要因이 되므로 여기에서는 크롬鍍金の 被覆力, 均一電着性을 改善하는 諸點에 對하여 實際의 現場作業에 立脚하여 論하겠다.

2. 크롬鍍金の 被覆力

現場의 크롬鍍金 作業에 있어서 第一 障害가 되는 것은 被覆力, 均一電着性이 나쁜 것이다.

實際 被覆力 不足에 의한 不良의 事故가 回復되는 것이 아니고 어떻게 하여 被覆力을 改善하면 좋을 것인가? 그 以前에 被覆力, 均一電着性的 電氣化學的 意味 등에 關하여 설명하고 싶다. 일반적으로 被覆力(covering power)이라고 불리우는 性質은 均一電着性(throwing power)과는 같은 뜻이 아니고, 도금두께(厚)의 分布보다도 鍍金金屬이 素地金屬을 카버(cover)하는 能力을 말하는 것이다. 이러한 能力은 크롬鍍金の 諸般性質, 素地金屬의 種類, 鍍金하기 前의 活性化處理의 方法에 따라서 被覆力의 程度가 달라진다. 이것은 素地金屬의 材質과 表面狀態에 의하며, 電着金屬의 析出過電壓 또는 水素過電壓이 影響을 준다고 해석하고 있다. 어떤 복잡한 形狀의 物體에 鍍金할 時 電流의 死角이 되어 凹部分에는 鍍金이 안된다. 이것을 電氣化學적으로 해석하면 低電流密度部分에는 電着에 必要한 最少過電壓에 達하지 못하기 때문이다. 그러나 被覆力이라고 말하는 用語는 嚴密하게 不明確하지만 實際의 鍍金分布에는 (A) 一次電流分布 (B) 二次電流分布 (C) 陰極電流效率에 의하여 決定하게 된다.

* 韓國金屬表面處理 技術士
韓國表面技術協會 理事

(A) 一次電流分布

우선 鍍金分布의 大勢는 一次電流分布에 의하여 決定된다. 一次電流分布는 鍍金槽內의 幾何學的 條件(鍍金槽의 形狀, 크기, 物件과 陽極의 形狀과 配置等)에 의하여 決定되는 것으로, 鍍金液의 種類에는 無關한 것이다.

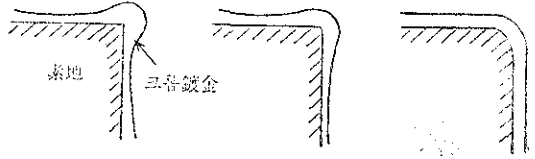


그림 1. 코너의 曲率과 鍍金分布

(B) 二次電流分布

반면에 實際 電解를 始作하면, 一次電流分布에 支障을 초래하는 因子(主로해서 分極現象, 그의 發生하는 가스의 氣泡, 浴組成과 溫度의 不均一等)를 修正하여 實際 通電한 電流分布는 一次電流分布와는 相違한 것이 된다. 이렇게 하기 위하여 一次電流分布가 修正되어 새로이 生成된 電流分布를 二次電流分布라고 한다.

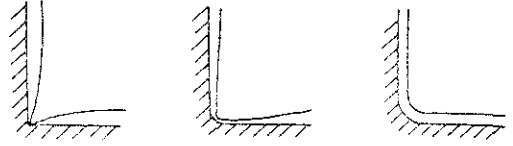


그림 2. 內側코너의 曲率과 鍍金分布

(C) 陰極電流效率

陰極의 電流效率이 100%이며, 陰極電流效率이 電流密度에 無關하게 一定하다면, 鍍金分布와 電流分布는 對等하다. 大部分의 경우 電流分布를 陰極電流效率로 補正하는 것이 實際의 鍍金分布가 되는 것이다. 그러던 크롬鍍金의 被覆力, 均一電着性을 改善하기 위해서는 어떻게 하는 것이 좋은가 생각하여 보자.

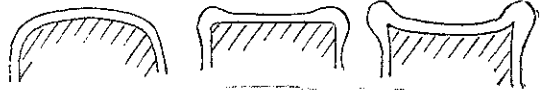


그림 3. 面의 曲率과 鍍金分布

우선 一次電流分布의 改善에 對하여 考慮하여 보면, 처음 말한바와 같이 鍍金分布의 大勢는 一次電流分布에 의하여 決定하게 된다. 역시 實際鍍金에는 여러가지 形狀의 物件을 陰極으로 하므로 可能한 限 均一한 鍍金 또는 被覆力이 좋은 鍍金을 하기 위해서는 物件의 形狀을 考慮하여 鍍金槽內의 兩極配置를 調節하여 一次電流分布의 改善을 얻두에 두는 것이 必要하다.

여기에 一次電流分布의 改善에 必要한 原則的 項目을 들어 列擧하여 보면,

(a) 鍍金의 均一分布上, 極間 距離는 一般의으로 充分한 여유를 둔다.

(b) 物件의 形狀에 對하여서는 디자인(design)上의 問題가 있는데, 複雜한 形狀의 物體와 같은 것은 電流分布가 不均一하게 되는 것은 當然하지만 디자인上의 결함을 配慮하므로써 鍍金分布는 어느程度 改善할 수가 있는 것이다. 代表的인 例로 그림 1~3에 나타냈다.

그림 1은 코너(corner)의 曲率의 影響을 表示한 것으로서 (a)의 曲率 0의 코너는 電場內의 點電荷에 유사한 電流線이 集中하기가 쉬워서 혹과같이 불룩한 鍍金이 되는 것이다. 이러한데 對하여 (c)의 경우는 充分한 曲率을 준 것은 비교적 均一한 鍍金이 된다. 그림 2는 앞 그림과 반대로 內側코너의 경우의 分布와 角의 曲率과의 關係를 보여준다. 또한 그림 3은 面의 曲率과 鍍金分布와의 關係를 表示한 것으로서 凸面은 平面보다 良好하고, 凹面은 平面보다 不利하다는 것을 나타내고 있는 것이다.

(c) 補助極은 크롬鍍金의 全鍍에 종종 使用하게 된다. 그 理由는 (a), (b)와 같이 鍍金分布를 均一化하므로 特別히 硬質크롬과 電鍍에는 能率을 올리고 寸法精度를 期하기 위한 重要한 役割을 한다. 補助極에는 補助陰極, 補助陽極 등이 있으며 物體의 形狀과 極間距離를 考慮하여 補助極을 使用하는 것이 좋은 것이다.

(d) 그외에 物體에 어떤 種류의 運動을 賦與해 주므로서 有效한 點이 있으므로 陽極配置의 影響이 平均化하기 때문에 分布가 平均化 하게된다. 그러나 裝飾크롬鍍金의 경우에는 考慮할 必要가 없다.

다음에 二次電流分布에 있어서 이의 性質은 鍍金液의 種類에 따라서 代개가 決定되는 것으로 그림 4를 보면 아는바와 같이 一般의으로 單純浴 보다도 錯鹽浴 쪽이 均一性을 얻게된다. 例를들면 錯鹽浴인 靑化銅, 靑化亞鉛浴 等은 均一電着性이 50~60% 程度 良好하나 黃酸銅, 니켈浴 等の 單純浴은 0~20% 程度로 나쁘다. 크롬鍍金은 鍍金液의 性質上 均一電着性이 극히 나쁜데 -100~-10% 정도이다. 均一電着性이란 金屬의 折出을 均一히 行하는 電解液의 能力을 말하며 이의 測定方法에는 여러가지 있으나 代表的인 例로서 Haring & Blum의 方法은 그림 5에서 보여주는 電解槽를 使用한 것이다. 이 方法에는 均一電着性은 다음과 같은 式으로 求하여 진다.

$$\text{均一電着性 } T(\%) = \frac{K - \frac{M_n}{M_f}}{K} \times 100$$

K: 陽極부터 陰極까지의 距離의 比의 值 = 5:1 (= 5/1)

M_n: 가까운 쪽의 陰極에 折出한 金屬의 重量

M_f: 먼 쪽의 陰極에 折出한 金屬의 重量

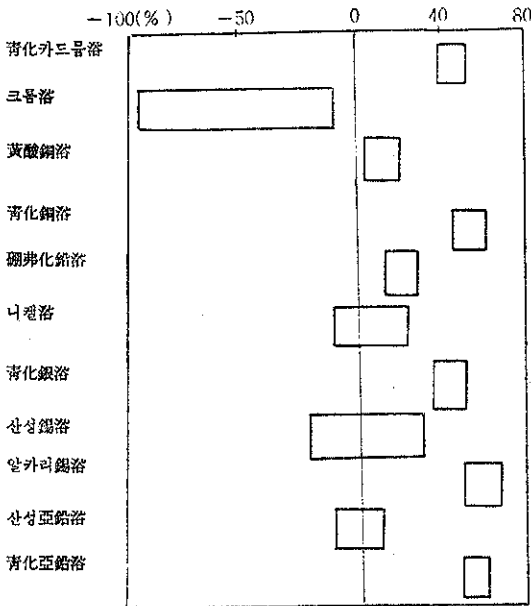


그림 4. 各種鍍金浴의 均一電着性

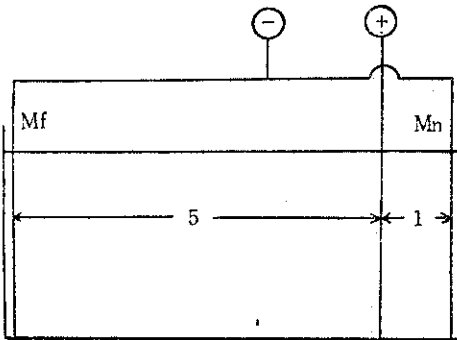


그림 5. Haring & Blum의 電解槽

그림 4의 測定値는 이런 方法에 의하여 測定한 것이다.

鍍金液의 均一性, 良否를 決定하는 것이 分極現象으로, 分極曲線(主로해서 陰極分極線)을 測定하므로써 均一性을 推定할 수가 있다. 그리고 分極曲線의 測定으로 많은 鍍金液의 電着機構가 解明하게 되었다. 그러나 크롬鍍金의 경우에는 分極曲線이 他의 鍍金液에 比較하여 複雜하기 때문에 여러가지의 說이 있으나 지금까지 電着機構가 밝혀지지 않았다. 또한 鍍金分布를 決定하는 것으로서 陰極電流效率의 影響이 있다. 크롬은 他鍍金에 比較하여 陰極效率이 낮다. 그림 6의 曲線 1의 경우는 低電流密度部分쪽이 陰極效率이 나쁘고 그러므로 해서 均一電着性은 二次電流分布로 부터 再次 나쁘게 된다. 이와반대로 曲線 2가 靑化銅, 靑化亞鉛을 시료로 많은 鍍金浴은 이 曲線을 설명하며 均一電

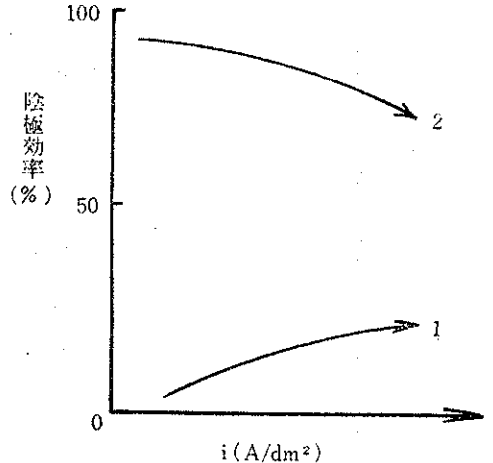


그림 6. 음극효율과 전류밀도의 관계

着性은 크롬에 比較하여 대단히 높다.

이러한 까닭에 크롬鍍金浴은 다른 鍍金浴에 比較하여 被覆力, 均一電着性이 극히 나쁘지만 二次電流分布, 陰極效率은 鍍金浴 自身의 問題이므로 크롬鍍金浴의 種類(浴組成)와 鍍金條件에 의해 서는 어느정도 被覆力, 均一電着性을 向上할 수가 있는 것이다. 그래서 실제 피부력이 좋은 浴으로 해서 黃酸-珪弗酸浴과 여러종류의 市販浴이 現場에서 Sargent 浴에 代身하여 使用하고 있으며, 해마다 그 比率이 증가하고 있다. 그러므로 해서 이러한 浴을 正確히 特性을 熟知하여 둔다는 것은 大端히 重要な 것이다.

3. 各種 크롬鍍金의 特性

크롬鍍金浴에는 各種의 浴이 있으며, 現在 工業적으로 使用하고 있는 浴의 거의가 無水크롬酸에 少量의 anion, 3價크롬을 함유하고 있으며, 이러한 浴은 다음에 表示하는 共通點을 含有하고 있으며 이러한 諸點을 基本으로 하여 各種 크롬鍍金浴의 特性을 설명하기로 하자.

(1) 크롬 鍍金浴은 다른 浴이 鹽類의 電解浴인데 對하여 酸의 電解浴으로 存在한다. 浴組成은 無水크롬酸에 少量의 anion(黃酸과 그의 鹽類, 弗酸과 그의 鹽類, 珪弗酸과 그의 鹽類等)과 3價 크롬으로 이루어 진다.

(2) 크롬은 不溶性 陽極을 使用하여 作業을 行한다. 陽極에 金屬크롬을 使用하면 3價의 크롬이 增加하여 光澤範圍의 減少, 液抵抗의 增大等, 惡影響을 미치므로 一般의으로 鉛合金陽極을 使用한다.

(3) 크롬鍍金浴은 다른 鍍金浴에 比較하여 극히 큰 電流密度로 作業하게 된다. 또한 用途에 의하여 電流密度가 決定하게 된다(例로서 裝飾크롬浴은 10~50 A/dm², 硬質크롬浴은 40~60 A/dm²).

(4) 또한 크롬鍍金浴은 用途에 의하여 通常 浴溫을 결

정하게 된다(裝飾크롬용 35~50°C, 硬質크롬 50~55°C)

(5) 음극 전류효율은 낮고, 電力의 배반(70~90%)이 水素가스의 發生에 소비하게 된다. 그리고 有害한 크롬酸의 mist를 수반하기 때문에 吸引排除할 必要가 있다.

(6) 크롬鍍金浴은 6價, 3價의 크롬이온을 含有하고 있기 때문에 廢液處理 할 時에 이런 有害이온 및 sludge가 流出되지 않도록 注意를 하여야 한다.

3-1-1 Sargent 浴

무수크롬酸을 主成分으로 하는 크롬鍍金浴은 今世紀 初頭의 Carveth와 Curry의 研究를 거쳐, 1920년에 무수크롬酸과 黃酸으로 부터 組成되는 크롬鍍金浴이 Sargent에 의하여 開發되어 工業化의 基礎가 이루어졌다. 그以來 50年後의 今日에 까지 當時의 경우로서 使用되고 있다. 이 業積을 記念해서 無水크롬酸과 黃酸으로 이루어 지는 浴을 Sargent 浴이라고 불리워 지고 있다. 이 浴은 다음의 組成이 標準이 된다.

- 無水크롬酸(CrO₃).....250 g/l
- 黃 酸(H₂SO₄).....2.5 g/l

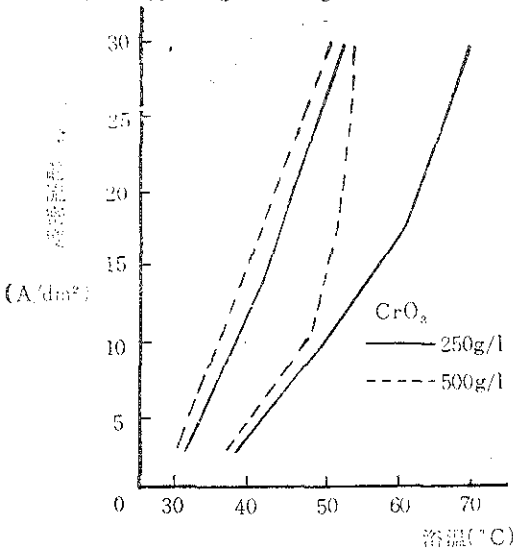


그림 7. 無水크롬酸 농도와 光澤범위(Haring & Barrous)

3-1-1-1 無水크롬酸의 濃度

無水크롬酸은 不純物로서 黃酸을 含有하고 있는 것이 通例이며, JIS-K-1402-1957 規格에서 보면, 工業藥品으로서의 무수크롬酸은 黃酸含有量을 0.1%以下로 規定을 지우고 있다. 市販品을 分析하여 보면 無水크롬酸 250g中에 約 0.3g의 黃酸을 含有하고 있다.

上記의 浴을 嚴密히 建浴할 時는 첨가하는 黃酸은 이것을 減한 2.2g/l을 하지않으면 안된다. 또한 黃酸은 試藥의 黃酸을 使用하는 것을 권하며 工業用 黃酸은 濃度가 明確하지 않기 때문에 添加量이 틀리는 수가

있다.

標準浴의 無水 크롬酸 농도는 250 g/l이지만 엄밀한 농도는 없으므로 100~500 g/l의 넓은 범위로 使用할 수가 있다. 但 黃酸의 농도는 無水크롬酸의 1/100 程度에 유지하여 주는 것이 必要하다. 低濃度浴과 高濃度浴은 一長一短이 있는데 그의 特色은 다음과 같다.

(a) 高濃度浴은 光澤範圍가 低溫低電流密度에서 넓고, 低濃度浴은 高電流密度에서 넓다(그림 7참고).

(b) 電流效率은 濃度가 증가함에 따라 減少하며 鍍金速度가 느려진다(그림 8참고).

(c) 高濃度浴은 浴組成의 變動이 적으므로 管理가 용이하다.

(d) 못쇠(直鉛)製品과 亞鉛다이캐스트 素地製品은 鍍金할 時에 高濃度浴에서는 鍍金이 電着하지 못하는 低電流密度部分에서 素地金屬이 침식 되기 쉬우나 低濃度浴에서는 比較的 그런 염려는 없다.

(e) 高濃度浴에서는 導電性이 좋으므로 浴電壓이 낮다.

無水크롬酸의 농도에 따라서 特性이 달라지나 被覆力을 좋게 하기 위하여서는 無水크롬酸 黃酸의 比를 適正하게 유지하는 것이 大端히 重要하다.

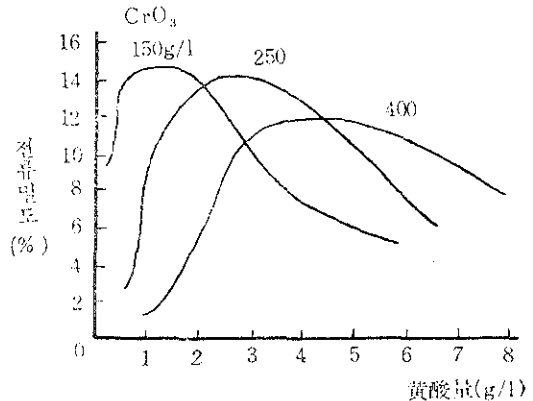


그림 8. 黃酸첨가량 또는 무수크롬酸 농도와 전류 효율과의 관계(石田)

3-1-1-2 黃酸의 濃度

黃酸添加量의 標準은 前述한 바와같이 무수크롬酸의 1/100이지만, 嚴密한 것은 없으나 1/100 보다 적은쪽이 被覆力이 좋다. 一般的으로 黃酸의 첨가량은 무수크롬酸의 1/80 ~ 1/130 범위內로 管理하는 것이 좋다.

다음 無水크롬酸이 250 g/l인 경우에 黃酸量의 增減에 의해서 發生되는 故障에 對하여 說明하여 보자.

黃酸(g/l)

1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
A		B		管理限界		C
D						

(A) 浴중에 3價의 크롬이 적고, 鍍金液은 붉은 색을 나타낸다. 被覆力이 극히 나쁘며 鍍金이 된 部分과 되지않은 部分과의 境界가 명확하지 않고, 褐色의 斑點과 얼룩이 생긴다.

(B) 피복력이 良好하지만 도금해 놓은 色調가 희고, 선명하지 않다. 白色의 구름진 상태와 低電流密度部分은 무지개색이 發生하기 쉽다. 乾燥後 鍍金面이 물때진 狀態와 같이 흐리게 남는다.

(C) 被覆力이 좋지않다. 鍍金된 部分과 되지않은 部分과의 境界가 명확하다. 鍍金의 色相은 검은빛이 나고, 맑고 좋은 색을 나타낸다.

(D) 피복력이 대단히 나쁘다. 高電流密度部分이 다 기럽다. 浴중에 3價크롬이 增加하여 鍍金液의 粘度가 커져서 鍍金後 物件을 浴으로부터 꺼낼 때 物件에 液이 많이 附着되어 나온다.

일반적으로 黃酸量이 적으면 靑白色이며, 黃酸이 많은 경우에는 검은색이 든다. 또한 下地의 니켈鍍金의 平滑(베레링)狀態에 영향을 받고 平滑化作用이 큰 니켈鍍金에는 同一한 크롬鍍金浴에서도 검은색을 나타낸다.

3-1-3 鍍金條件

標準浴에서는 浴溫 45~55°C, 電流密度는 浴溫의 高低에 따라서 10~50 A/dm²로서 鍍金한다. 原則으로 해서 浴溫이 높을 때는 전류밀도를 높게 浴溫이 낮을 때는 전류밀도도 낮게 해준다. 어떤 경우에도 Sargent浴은 適應性이 큰 크롬鍍金浴으로 液組成과 條件도 物體와 極間距離, 光澤니켈鍍金의 仕上狀態等에 의하여 多少 차이가 있으므로, 現場의 最適조건에 맞추어 使用함이 重要하다. 上記의 諸點이 만족하게 되면 피복력, 光澤도 좋고 作業管理도 比較的 容易하게 된다.

3-2 黃酸 - 珪弗酸浴(珪弗化浴)

이 種類의 浴은 被覆力, 均一電着性의 改善을 目的으로 한 것으로 林氏로부터 提唱된 代表的 浴組成과 條件은 다음의 方法과 같다.

無水크롬酸(CrO ₃).....	250 g/l
珪弗化소오다(Na ₂ SiF ₆).....	5~10 g/l
黃酸(H ₂ SO ₄).....	0.7~1.5 g/l
浴溫	50~60°C
電流密度	30~60 A/dm ²

이것보다 低溫, 低電流密度에서도 使用 加能하다. 無水크롬酸 농도가 200 g/l以下가 되면 無水크롬酸에 對하여 珪弗化소오다, 黃酸의 添加率이 同一하게 함유하고 있어도 光澤범위가 좁아져서 使用하기가 어려워진다. 그러나 濃縮하게 되는 것은 何等 支障이 없고, 400 g/l에서도 광택범위가 標準浴과 別로 차이가 없다. 이 浴의 特徵은 피복력, 均一電着性, 電流效率이 Sargent浴에 比하여 좋고 褐色과 무지개색의 皮膜이 생

기지 않는다. 反面 液管理가 어렵고 珪弗化浴 特有的인 얼룩이 생기기 쉬운 欠點이 있다. 그러나 浴관리를 잘 行하면 Sargent浴보다도 良好한 浴이란 것을 알 것이다.

또한 珪弗化浴은 바구니와 回轉크롬鍍金에도 利用된다. 그의 浴組成과 條件은 다음과 같다.

無水크롬酸(CrO ₃).....	250~350 g/l
珪弗化소오다(Na ₂ SiF ₆).....	12~20 g/l
黃酸(H ₂ SO ₄).....	0.5 g/l
浴溫	40~50°C
電流密度	10~30 A/dm ²

그리고 現在 國內에 紹介되고 있는 크롬鍍金浴을 살펴본다면

美國 Diamond Alkali社가 開發한 高性能 Econo Chrome浴은 첫째 被覆力(covering power)이 大端히 우수한 點을 들수가 있고, 均一電着性이 좋고 光澤범위가 넓고, 일반 크롬浴 보다도 低濃度이며 極極電流效率이 좋으므로 短時間으로 規定의 鍍金두께를 얻을 수 있는 點等이 長點이라 하겠다.

美國 M&T社의 SRHS(自動調節高速鍍金)浴은 歐美에서 널리 알려진 것으로 液組成이 自動調節되므로 管理가 容易하며, 光澤範圍가 넓고 被覆力이 좋다. 特別히 硬質크롬鍍金浴은 短時間에 規定鍍金두께를 올릴 수 있으므로 作業이 能率의이다.

英國 Canning社의 마이크로크롬(micro-crack chrome)浴은 元來의 目的이 미세균열組織을 形成시켜 耐蝕性을 向上시킨다는 것인데 그러한 組織을 얻을려면 두께가 最小한 0.8 마이크로이 되어야 한다. 그러자면 約 10~15分 程度의 時間이 必要하게 된다. 下地鍍金과 타이밍을 맞춘다고 하면 非能率의인 問題도 있겠으나, 韓國의 現時點으로 보건데 좀더 다른 面으로 開發해야 할 줄로 한다.

美國 Udylyte社의 크로미라이트 K-50(chromylite K-50 process)浴은 니켈表面을 強力히 活性化시켜 우수하게 被覆力을 발휘하며, “에코노크롬”과 같이 高電流密度에서도 타지않으며 補助陽極을 大幅 省略할수가 있다. 他 鍍金浴과 비슷한 特性을 가지고 있으며 Sargent浴으로부터 쉽게 轉換 시킬 수 있다.

또한 크롬鍍金에서 생기는 多數의 균열이 腐蝕의 起因이 되기 쉽다. 이러한 腐蝕을 防止하기 위하여 “탄鹽”을 크롬鍍金液중에 添加하여 크랙(crack)의 發生狀況에 變化를 주어 高度의 耐蝕性을 가진 鍍金을 얻게되는 方法도 있는 것이다.

4. 被覆力에 미치는 不純物의 影響

크롬의 被覆力에 미치는 不純物에는 두 種類가 있다.

即 크롬鍍金浴中에 直接 混入하여 影響을 주는 경우, 또 하나는 裝飾크롬鍍金의 下地로서 있는 니켈鍍金液의 不純物等의 影響이 있다. 니켈도금 皮膜은 不純物의 共析, 吸着하기도 하고 不活性化 하기도 해서 크롬鍍金의 피복력에 障害을 일으킨다.

4-1 크롬鍍金浴中の 不純物의 影響과 그의 對策

4-1-1 金屬不純物

混入이 豫想되는 金屬不純物은 鐵, 銅, 亞鉛, 니켈 등이 있다. 이것의 許容量은 各各 單獨으로 混入할 경우 15 g/l 정도이다. 그러나 3價의 크롬이 多量인 경우 더욱 낮아진다. 裝飾크롬鍍金의 경우는 上記를 고려해서 金屬不純物의 合計量을 10 g/l 以下로 유지하면 支障이 없다. 金屬不純物은 光澤範圍, 被覆力에 惡影響이 있으나 電流效率에는 거의 影響이 없다. 이러한 不純物의 對策으로서 物件을 鍍金浴中에 떨어뜨리지 않게 하여야 한다. 만일 떨어뜨리면 곧 건져내어야 한다. 항상 주의하여 작업하면 裝飾크롬鍍金浴에는 多量으로 蓄積할 우려가 없다.

4-1-2 陰이온 不純物

陰이온 不純物은 金屬不純物에 比하여 許容量이 적다. 裝飾用 크롬鍍金浴에서는 니켈鍍金浴으로 부터 物件을 들어낼 때 물이 나오는液이 水洗 不充分으로 크롬浴에 鹽素이온, 硼酸이온이 混入된다고 본다.

鹽素이온은 Cl로서 0.5 g/l의 混入으로 크롬鍍金液이 使用할 수 없을 程度로 光澤範圍가 좁아지고 被覆力이 低下하게 된다. 許容量은 다시 적어져서 크롬鍍金浴 1l에 Watts type의 니켈液 1ml를 混入한 程度로 顯著히 惡影響이 있는 것이다. 硼酸은 Sargent浴에서는 許容量이 높으나, 珪非化浴에서는 0.8 g/l 以下로 減을 必要가 있다. 그의 陰이온은 混入하는 機會가 거의 없으나 窒酸根, 磷酸根도 1~2 g/l의 混入으로 光澤範圍가 감소하고 被覆力의 低下도 초래하게 된다. 이러한 것으므로의 不純物 對策은 아무래도 니켈液이 물이 들어 가지 않게 함은 물론 다른 藥品이 뒤어 들어가지 않게 하여야 한다. 특히 니켈 鍍金浴에서 물이 들어가는 것이 鹽素이온의 混入外 黃酸根의 混入이 있으므로서 크롬鍍金浴의 平衡(平衡)을 파괴시켜 큰 害를 주게 된다.

4-2 니켈鍍金浴中の 不純物의 影響과 그의 對策

光澤니켈 鍍金浴中에 混入한 銅, 亞鉛, 크롬酸 等の 金屬不純物은 니켈皮膜의 光澤(主로 弱電部), 平滑(레베링), 被覆力을 低下시키고, 핏트(pit)와 거칠음을 생기게 하고 또한 密着不良을 일으키지만, 크롬鍍金에서도 被覆力을 低下 시키게 된다. 그러므로해서 니켈鍍金皮膜에 이러한 不純物의 影響이 나타나면 除去하지 않으면 안된다. 一方의인 光澤劑의 과잉과 有機物의

混入 등이 니켈鍍金皮膜의 光澤, 密着性, 展性 等に 惡影響을 주지만 크롬鍍金의 피복력에는 別로 影響을 주지 않는다. 그러나 어떤 경우던 니켈鍍金液에 不純物이 混入한 경우는 니켈皮膜이 劣化하고 外觀과 耐蝕性을 害치고 物件의 商品價値 下落을 초래하므로 注意를 하여야 한다.

5. 크롬鍍金 設備와 被覆力

크롬鍍金 設備가 被覆力에 주는 影響은 다른 鍍金에 비교하여 큰 경우가 많다. 그러므로 해서 特別히 걸이 (rack), 電源, 鍍金槽 등은 特別한 配慮가 필요하다.

5-1 걸이(Rack)

自動化 鍍金裝置에서는 銅→니켈→크롬의 鍍金工程이 연속이므로 걸이를 始終 使用한 것으로 行하게 되나, 手動式은 各專用걸이를 鍍金浴마다 別途로 使用하기도 하나 非能率의이므로 처음 使用한 걸이로 크롬의 最終工程까지 行하게 된다. 그리고 걸이는 굵기가 가늘면 鍍金中 過熱되어 電力손실은 물론 電流分布가 나빠서 鍍金되지 않는 물건이 생긴다. 걸이가 鍍金의 作業性, 品質에 주는 效果가 大端히 크므로 現場에서는 걸이의 製作上 注意點과 管理法에 對하여 要點을 주려 보면,

(1) 걸이는 크롬鍍金의 通電量에 비교하여 걸이의 素材와 斷面積을 選定한다.

(2) 接點의 연결方式이 被覆力에 주는 影響이 크므로 스프링式의 強制加壓 接點을 利用하고, 또한 多接點方法을 取하기도 한다. 物件의 重力을 利用한 接點方式은 좋지 않다. 그의 例로서 그림 9~11에서 보여 준다.

(3) 걸이의 코팅(coating)은 一般的으로 프라스티존과 포리에치렌 코팅을 行한다. 이런 걸이의 수명을 연장하기 위하여 그림 12에서 보는 바와같이 코팅하기 前에 主線과 枝線의 調整을 行한다. 또한 프라스티존 코팅은 必要두께를 충분히 확보하는데 使用되고 있다.

(4) 物件의 形狀과 크기에 비추어 걸이를 加工한다. 특히 크롬鍍金의 被覆力 向上의 意味로서 重要한 것이다.

(5) 비교적 작은 구멍이 있는 物件의 경우, 종종 구멍의 電着은 크롬이 被覆되지 않는데 이것은 걸이의 不適當과 거는 方法이 나빠 水素게스의 流通路가 되어 버리는 수가 많으므로 注意하여야 한다.

(6) 物件과 걸이에 의한 液의 出入(흐름)을 용이하게 해주어 物件을 들어낼 때 液이 殘存하지 않도록 걸이의 形狀에 注意하여야 한다.

(7) 걸이의 保守管理는 重要하므로 責任者를 決定하여 管理하게 하는 것이 필요하다. 또한 걸이의 크롬鍍

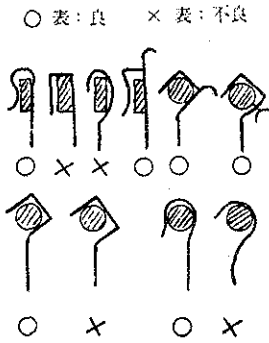


그림 9. 重力式接點例

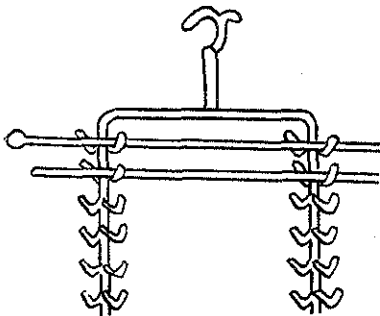


그림 10. 부스바아 결이의 接點

離는 알칼리陽極電解(苛性소오다 또는 炭酸소오다 30~50 g/l)가 作業性이 좋다. 浴電壓은 6~10 volt이다. 니켈, 銅의 剝離는 從來 hammer로 두들겨 剝離했으나 保守工數가 많이 걸리고 接點部分이 破損되기 쉬우므로 化學處理에 의하여 剝離하는 것이 無難할 것이다.

5-2 電 源

크롬鍍金의 電源은 (A) 脈動率(리플率)이 적고 (B) 大電流를 낼 수가 있고 (C) 出力의 調整이 용이한 整流器가 좋다.

(A) 整流器의 脈動率(ripple)은 整流素子의 數와 回路의 方式에 의하여 달라지는데 脈動率이 적은 편이 被覆力이 좋다. 二相全波(맥동율 4%), 六相半波(맥동율 4%), 三相半波(脈動率 21%)가 있으나 被覆力의 面으로 봐서는 二個의 前者가 좋다.

(B) 크롬鍍金에서는 다른 鍍金에 比較하여 陰極電流 密度가 높다. 例를들면 光澤育化銅浴에서는 1~3 A/dm², 光澤니켈浴은 2~8 A/dm², 크롬鍍金에서는 10~50 A/dm²이다. 그리고 크롬鍍金의 경우, 크롬鍍金液 1/當 最大 2 암페어, 보통은 1 A/l 흐르는 電流容量의 整流器가 使用된다. 단지 過負荷로 作業할 時 浴溫이 上昇하던 事故의 原因이 되므로 注意하여야 한다.

(C) 電源의 出力調整의 方法은 各種이 있는데 크롬鍍金의 경우는 적게 出力調整도 할 수 있고 電流가 切斷

되지 않는 것이 必要하다. 電流가 途中에 切斷되는 경우는 대개가 크롬鍍金浴에서는 구름진 얼룩이 생기게 된다. 그러므로 出力을 連續無단계로 調整될 수 있는 方式이 要求된다. 最近에는 出力을 自動制御調整裝

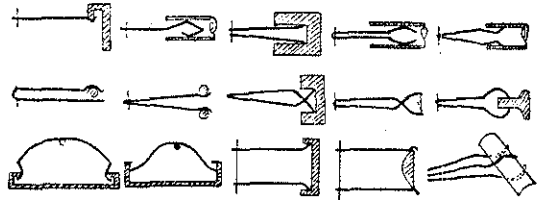


그림 11. 物件과 治具接點 機構의 例

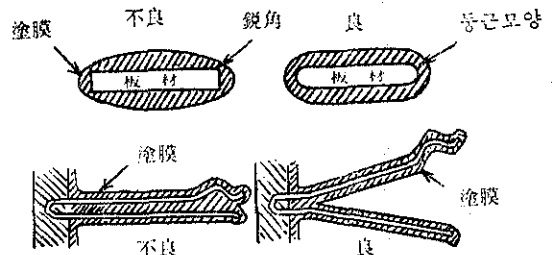


그림 12. 塗裝前의 枝骨調整

置을 利用한 SCR式 整流器와 周波數 變換을 行할 수 있는 完全直流에 가까운 波形이 있는 整流器等 우수한 整流器가 開發되었다.

그의 부스바아(Bus Bar)와 配線의 전류용량에도 注意하여 電壓降下를 最少限으로 유지시키는데 考慮하여야 할 것이다.

5-3 鍍金槽과 부스바아

鍍金槽의 크기, 形狀, 그리고 부스바아의 配置는 鍍金하는 物件의 크기와 形狀과 그의 配置(결이에 의한) 그리고 그의 數에 의하여 決定되어야 한다. 앞에서 말한 바와같이 一次電流分布, 換言하면 鍍金槽의 크기와 形狀, 物件과 陽極의 形狀과 配置等의 幾何學的 條件에 의해서 大勢가 決定되는 것으로 이러한 것을 考慮하는 것은 大端히 重要하다.

具體적으로는 物體와 陽極과의 距離를 可能한 限 충분히 유지할 하여줄 수 있도록 부스바아와 鍍金槽의 設計에 對해서 經濟性, 作業性을 함께 考慮하여 最大한 能率을 올릴 수 있는 크기, 形狀으로 해주어야 한다. 크롬鍍金槽의 코팅은 一般으로 硬質鹽化비닐樹脂가 使用된다.

5-4 其 他

(1) 陽極은 一般의 所以 Sargent 浴에서 鉛(납), 鉛-안티모니, 鉛-錫 合金陽極을 使用한다. 珪弗化浴에는

鉛-錫(7%)合金陽極을 使用하는데, 鉛과 鉛-안티모니合金은 消耗가 激甚하므로 使用하지 않는다. 陽極의 長이는 被覆力에 影響이 있으므로 長이의 長이를 調整 하여야 한다.

(2) 加熱設備는 一般으로 石英히터를 使用한다.

(3) 排氣設備는 作業者의 安全을 위하여 갖추어야 하며 또한 飛沫(mist)防止劑를 併用하여 作業하는 時이 安全하다.

6. 結 言

以上 크롬鍍金 被覆力 改良方法을 問題로 하여 被覆力과 均一電着性 等の 意味를 알고 크롬鍍金에 影響을 주는 各種 條件 例를들면 鍍金浴組成 그리고 電解條件, 不純物의 影響과 그의 對策 및 鍍金設備에 對하여 간 단히 言及하였다. 크롬鍍金의 被覆力 改良에 조금이라도 도움이 되었으면 하는 마음 간절하다.

技能檢定試驗을 위한 250問題를 掲載했고 第四版을 내게 된

金屬表面處理(改正增補版)

서울大學校 工科大學 教授 工學博士 廉 熙 澤 著

그간 發展한 새로운 鍍金技術을 삽입하고, 初版때 不充分했던 部分을 完 全補充했으며, 특히 푸라스틱상의 鍍金을 完全改正했습니다.

— 內 容 —

- (I) 基礎編 : 化學, 電氣, 電氣化學, 腐蝕 및 防蝕(初步者를 위한 基礎知識)
- (II) 實驗編 : 電氣鍍金, 푸라스틱스상의 鍍金, 金屬着色, 熔融鍍金, 陽極酸化(아루마이트) 眞空鍍金, 메타리콘, 浸透鍍金
- (III) 附 錄 : 技能檢定試驗을 위한 問題集(解答있음).

總頁數 : 630페이지, 그림 300餘個

定 價 : ₩3,000

販賣處 : 韓國金屬表面處理研究所 電話 ㉞ 4557~8 및 全國 各 主要書店