

## ◇ 紹 介

# 크롬鍍金의 被覆力(Covering power)

## 改良方法에 對하여

李 晋 煥

產業分野나 日常生活에서 볼 수 있는 金屬製品의 外觀을 보면 腐蝕을 防止하기 위하여 鍍金이 되어 있는 것을 볼 수가 있다.

商品製造의 完了工程인 鍍金은 商品의 얼굴이며 價值의 尺度가 되는 것이다. 鍍金工程으로 裝飾品은 貴金屬鍍金, 防蝕用으로는 卑金屬鍍金 그리고 工業用 特殊鍍金이 있으나, 一般用途에서는 大部分 크롬을 입힌 것을 볼 수가 있다. 그려므로 鍍金過程에서는 크롬의 良不良이 製品의 外觀도 左右된다고 보면 얼마만큼 重要한 위치를 차지하고 있는지를 알 수가 있다. 特히 이 分野에 從事하고 있는 사람이나 여기에 관계된 자는 크롬鍍金을 보다 正確히 理解하고 適用함은 鍍金을 마스터 하는데 조금이나마 도움이 될 줄로 아는 바이다.

### 序 論

크롬鍍金은 크롬金屬 特有의 色調에 의한 外觀의 美化, 安定한 不働態 皮膜에 의한 變色防止, 또한 硬度가 他 鍍金에 比較하여 크므로 耐磨耗性이 大端히 우수하다. 近年 미세균열크롬等의 出現으로 니켈-크롬鍍金의 耐蝕性의 向上이 다른 鍍金에서 볼 수 없는 特徵을 가지고 있다. 그런 反面에 크롬鍍金은 被覆力, 均一電着性, 陰極電流效率이 他의 鍍金에 比較하여 극히 나쁘고, 鍍金作業도 어렵다고 말하고 있음은 周技術士 : 〈金屬部門〉

知의 事實인 것이다.

크롬鍍金을 歷史的으로 살펴본다면, 1920년에 G.J. Sargent가 크롬酸-黃酸으로 된 소위 Sargent浴을 發明하여 工業的 基礎를 이루게 하였다. 1924년에는 C. Hambuechen이 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. Mahlstedt에 의하여 黃酸鹽과 硅弗酸鹽을 使用하여 SRHS(自己調節高速度) 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, 미세균열크롬鍍金浴, 또는 黑色크롬鍍金浴 等의 크롬鍍金이 開發 實用化하여 現在에 이르렀다.

그러나 크롬鍍金의 被覆力, 均一電着性에 關하여서는 Sargent浴 以來 많은 研究者の 努力を 기우렸으나, 이렇다 할 좋은 改善法이 나오지 못하였다. 이러한 것은 换言하자면 이것이 단지 크롬鍍金이 어렵다고 말하는 것을 生覺할 수가 있다.

크롬鍍金 現狀의 概略은 以上과 같으나 實際現場에서 일어나는 크롬의 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의 上記와 같은 條件에 對하여 깊은 認識을 가져야 하며 관련해서 生產性의 向上에 要因이 되므로, 여기에서는 크롬鍍金의 電着能

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하였다.

### 1. 크롬鍍金의 被覆力

現場의 크롬鍍金 作業에 있어서 第一 障害되는 點은 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 被覆力を 改善하면 좋을 것인가? 그 以前에 被覆力, 均一電着性의 電氣化學의 意味 等에 關하여 解明하고 싶다.

일반적으로 被覆力(Covering power)이라고 불리우는 性質은 均一電着性(Throwing power)과는 같은 뜻이 아니고 도금厚(두께)의 分布보다도 鍍金金屬이 素地金屬을 카버(Cover)하는 能力を 말하는 것이다. 例를 들면 크롬鍍金의 成能, 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 依하여 電着金屬의 析出過電壓 또는 水素過電壓의 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 電氣化學的으로 해석하면 低電流 密度部分에는 電着에 必要한 最小過電壓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는 (A)一次 電流分布 (B)二次 電流分布 (C)陰極 電流効率에 依하여 決定하게 된다.

#### (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, 物體와 陽極의 形狀과 配置 等)에 依하여 決定되는 것으로 鍍金液의 種類에는 無關한 것이다.

#### (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 그 외 發生하는 개스의 氣泡, 浴組成과 温度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.

#### (C) 陰極 電流効率

陰極의 電流効率이 100%이며, 陰極 電流効率이 電流密度에 無關하게 一定하다면 鍍金分布와 電流分布는 對等하지만, 大部分의 경우 電流分布를 陰極電流効率로 補正하는 것이 實際의 鍍金分布가 되는 것이다. 그러면 크롬鍍金의 被覆力, 均一電着性을 改善하기 위하여서는 어떻게 하는 것이 좋은가 生覺하여 보자. 우선 一次 電流分布의 改善에 對하여 考慮하여 보면 처음 말한 바와 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 物體를 陰極으로 하므로 可能한限 均一한 鍍金 또는 被覆力이 좋은 鍍金을 하기 위하여 物體의 形狀을 考慮하여 鍍金槽內의 兩極 配置를 行하여 一次 電流分布의 改善을 염두에 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 列舉하여 보면,

(a) 鍍金의 均一 分布上 極間距離는 一般的으로 큰 것이 좋다.

(b) 物體의 形狀에 對하여서는 디자인(design) 上의 問題가 있는데, 복잡한 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하므로서 鍍金 distribution는 어느정도 改善할 수가 있는 것이다.

代表的인 例를 그림 1~3에 表示하였다. 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 週과 같이 불록한 鍍金이 되는 것이다. 이러한데 對하여 (C)의 경우는 충분한 曲率를 준것은 比較的 均一한 것이 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와 鍍金 distribution와의 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 全般에 종종 使用하게 된다. 그 理由는 (a) (b)와 같이 鍍金 distribution를 均一화하므로, 特히 硬質크롬(Hard chromium)

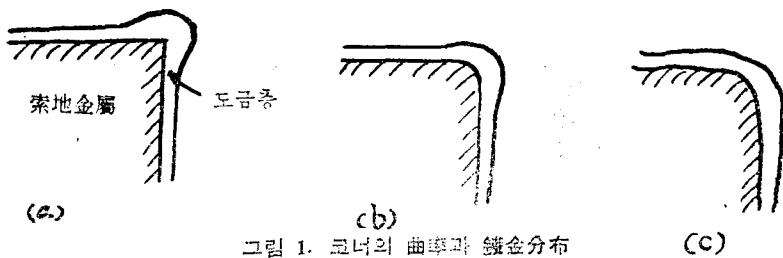


그림 1. 코너의 曲率과 鎏金分布

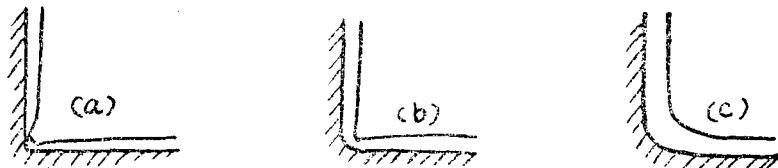


그림 2. 內側 코너의 曲率과 鎏金分布

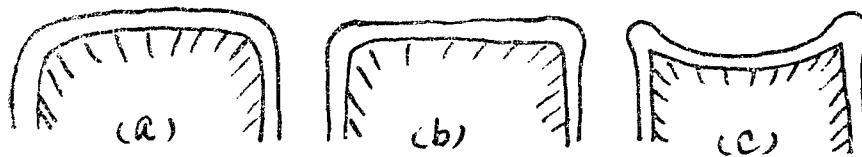


그림 3. 面의 曲率과 鎏金分布

과 電鍍에는 能率을 올리고 寸法精度를 期할 수 있는 重要한 役割을 한다. 補助極에는 補助陰極補助陽極 等이 있으며 物體의 形狀과 極間距離를 考慮하여 補助極을 使用하는 것이 좋을 것이다.

(d) 그 外에 物體에 어떤 종류의 運動을 賦與해 주므로서 有効한 點이 있으므로 陽極配置의 影響이 平均化 하기 때문에 分布가 平均化하게 된다. 그러나 裝飾크롬 鎔金의 경우에는 考慮할必要가 없다.

다음에 二次 電流分布에 있어서 이의 性質은 鎔金液의 種類에 따라서 대개가 決定되는 것으로 그림 4를 보면 아는 바와 같이一般的으로 單純浴 보다도 錫鹽浴쪽이 均一性을 얻게 된다. 例를 들면 錫鹽浴인 青化銅, 青化亞鉛浴等은 均一電着性이 50~60%程度 良好하나 黃酸銅 니켈浴 等의 單純浴은 0~20%정도로 나쁘다. 크롬 鎔金은 鎔金液의 性質上 均一電着性이 극히 나쁜데 -100~-10% 정도이다.

均一電着性이란 金屬의 析出을 均一히 行하는 電解液의 能力を 말하며 이의 測定方法에는 여러 가지가 있으나, 代表的인 例로서 Haring & Blum의 方法은 그림 5에서 보여주는 電解槽을 使用한 것이다. 이 方法에는 均一電着性을 다음과 같은 式으로 求하여 진다.

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

$$K: \text{陽極부터 陰極까지의 距離의 比의 値} \\ = 5:1 = \left( \frac{5}{1} \right)$$

Mn: 가까운 쪽의 陰極에 析出한 金屬의 重量  
Mf: 멀쪽의 陰極에 析出한 金屬의 重量

그림 4의 測定值는 依る 方法에 의하여 測定한 것이다. 鎔金液의 均一性의 良否를 決定하는

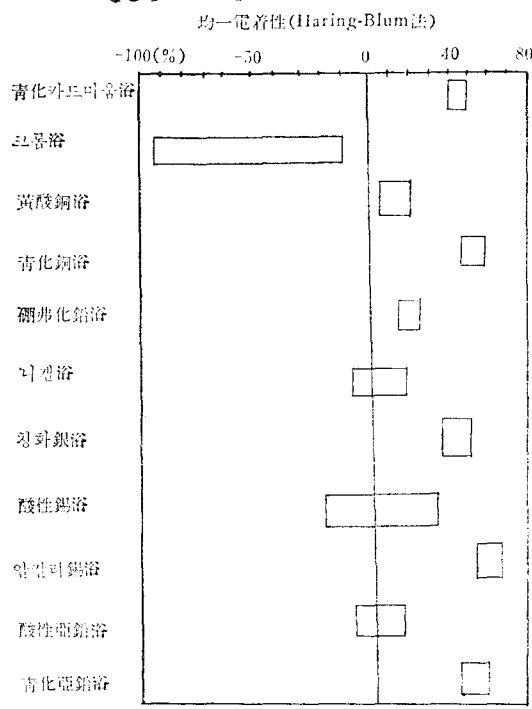


그림 4. 各種 鎔金浴의 均一電着性

것이 分極現象으로 分極曲線(主로 陰極分極線)을 測定함으로서 均一性을 推定할 수가 있다. 그리고 分極曲線의 測定으로 許多의 鎔金液의 電

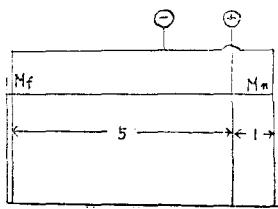


그림 5. Haring-Blum의 電解槽

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 陰極電流効率의 影響이 있다. 크롬鍍金에는 他鍍金에 比較하여 陰極電流効率이 낮다. 그림 6의 曲線 1의 경우는 低電流密度部分쪽이 陰極電流効率이 나쁘고 그러므로 해서 均一電着性은 二次電流分布로부터再次 나쁘게 된다. 이와 반대가 曲線 2로서 青化銅, 青化亞鉛을 시초로 많은 鍍金浴은 이 曲線을 설명하며 均一電着性은 크롬에 比較하여 대단히 좋다.

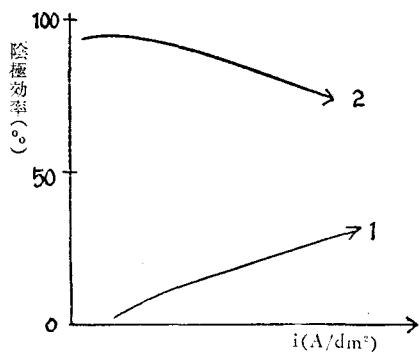


그림 6. 陰極電流効率과 电流密度의 關係

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, 陰極電流効率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 의하여서는 어느정도 被覆力 均一電着性을 向上시킬 수 있는 것이다. 그래서 實際 製造에 좋은 浴으로 해서 黃酸-珪弗酸浴과 여러 종류의 市販浴이 現場에서 Sargent浴을 代身하여 使用하고 있으며, 해마다 그 比率이 증가하고 있다. 그러므로 해서 이러한 浴을 注目하여 特性을 正確히 認識하여 利用한다는 것은 大端히 重要한 것이다.

## 2. 各種 크롬鍍金의 特性

크롬鍍金浴에는 各種의 浴이 있으며 現在 工業的으로 使用하고 있는 浴의 거의가 無水 크롬酸에 少量의 anion 3價 크롬을 合有하고 있으며 이러한 浴은 다음에 表示하는 共通點을 合有하고 있으며 이러한 諸點을 基本으로 하여 各種 크

롬 鍍金浴의 特性을 解明하기로 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, 硅弗酸과 그의 鹽類等)과 3價 크롬으로 이루어 진다.

(2) 크롬鍍金浴은 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의 惡影響을 미치므로 一般的으로 鉛合金 陽極이 使用하게 된다.

(3) 크롬鍍金浴은 다른 鍍金浴에 比較하여 极히 큰 电流密度로 作業하게 된다. 또한 用途에 의하여 电流密度가 決定하게 된다(例로서 裝飾 크롬浴은 10~50A/dm<sup>2</sup> 硬質크롬浴은 40~60A/dm<sup>2</sup>).

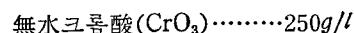
(4) 또한 크롬鍍金浴은 用途에 의하여 通常浴溫이 결정하게 된다(裝飾크롬浴 35~50°C, 硬質크롬浴 50~55°C).

(5) 음극전류 効率은 낮고 電力의 浪費(70~90%)이 水素gas의 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 크롬이온(ion)을 갖고 있으므로 廉價處理를 行할 때, 이러한 有害이온 및 Sludge가 흘러 가지 않도록 하여야 한다.

### 2-1 Sargent浴

無水크롬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 無水크롬酸과 黃酸으로 組成된 크롬鍍金浴이 Sargent氏에 의하여 開發되어 工業化的 基礎가 이루어 졌다. 以來 50年후의 今日까지當時의 경우로서 使用되고 있으며, 이 業績을 記念하여 無水크롬酸과 黃酸으로 이루어지는 浴을 Sargent浴이라고 불리워지고 있다. 이 浴은 다음의 組成이 標準이 된다.



#### 2-1-1 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, 日本規格(JIS—1402—1957)에서는 工業藥品으로서의 無水크롬酸은 黃酸含有量을 0.1% 以下가 아니면 안되겠금 规定을 하고 있다. 市販品을 分析하여 보면 無水크롬酸 250g 中에 約 0.3g 의 黃酸을 含有하고 있다. 上記의 溶을 嚴密히 建浴할 時는 첨가하는 黃酸은 이것을 減한 2.2g/l 을 하지 않으면 안된다. 또한 黃酸은 試藥의 黃酸을 使用하는 것이 좋다. 工業用 黃酸에는 농도가 明確하지 않기 때문에 添加量이 틀리는 수가 있다.

標準浴의 無水크롬酸 농도는 250g/l 이지만, 엄밀한 것은 없으므로 100~500g/l 的 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 7 참고)

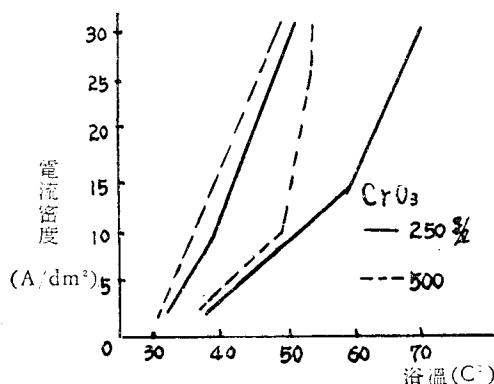


그림 7. 無水크롬酸농도와 光澤범위  
(Haring and, Barrows)

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

(c) 高濃度浴은 浴組成의 變動이 적으므로 管理가 용이하다.

(d) 놋쇠(眞鎰)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 침식되기 쉬우나 低濃度浴에서는 比較的 그럴 염려는 없다.

(e) 高濃度浴에서는 導電性이 좋으므로 浴電

壓이 낫다.

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

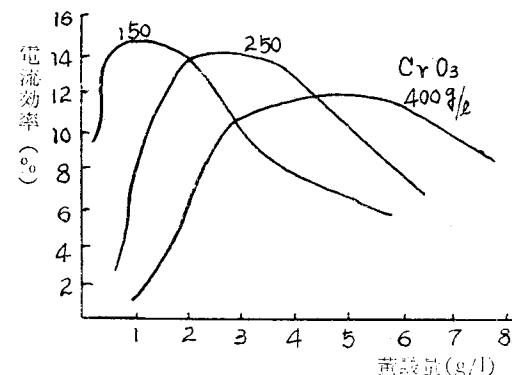
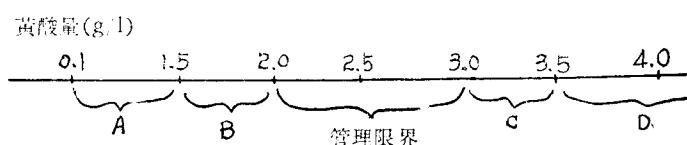


그림 8. 黃酸添加量 및 無水크롬酸 농도와 電流效率의 關係(石田)

## 2-1-2 黃酸의 濃度

黃酸 添加量의 標準은 前述한바와 같이 無水크롬酸의 1/100이지만 嚴密한것은 없으나 1/100 보다 적은쪽이 被覆力이 좋다. 一般으로 黃酸의 첨가량은 무수크롬酸의 1/80~1/130 범위 内로 管理하는 것이 좋다. 다음 無水크롬酸이 250g/l 인 경우에 黃酸量의 增減에 의해서 發生되는 故障에 對하여 說明하여 보자.



A…浴中에 3價의 크롬이 적고 鍍金液은 黑은 色을 나타낸다. 피복력이 극히 나쁘며 鍍金이 된 部分과 안된 部分과의 경계가 확실치 않다. 또한 褐色의 斑點과 얼룩이 생긴다.

B…被覆力이 양호하다. 그러나 鍍金의 色調는 희고, 맑지 않다. 白色의 얼룩이나 低電流密度部分에 무지개色이 생기기 쉽다. 乾燥後 鍍金面에 물때 같은 것이 흐리게 남는다.

C…被覆力이 좋지 않다. 鍍金된 部分과 되지 않은 部分과의 한계가 명확하다. 鍍金의 色相은 검은빛이 나오고 맑고 좋은 色을 나타낸다.

D…被覆力이 大端히 나쁘다. 高電流密度部分이 타기 쉽다. 浴中에 3價 크롬이 증가하고 鍍金液의 粘度가 커져서 鍍金후 물건을 液에서 끌 때, 鍍金液이 물건에 많이 묻어 나온다. 鍍金의 色調가 問題가 될 경우가 있다. 일반적으로 黃酸量이 적으면 青白色이며, 많을 경우에는 검은 빛이 돈다. 또한 下地의 니켈鍍金의 平滑(레베링)狀態에 영향을 받고 平滑化作用이 큰 니켈鍍金에는 同一한 크롬鍍金浴에서도 검은 빛이 돈다.

### 2-1-3 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 10~50A/dm<sup>2</sup>로서 鍍金한다. 原則으로 해서 浴溫이 높을 때는 전류밀도를 높으고, 浴溫이 낮을 때는 전류밀도도 낮게 해 준다.

어떤 경우에도 Sargent浴은 適應性이 큰 크롬鍍金浴으로 浴組成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 광택력, 광택도 좋고, 作業管理도 比較的 容易하게 된다.

### 2-2 黃酸-珪弗酸浴(珪弗化浴)

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

無水크롬酸(CrO<sub>3</sub>).....250g/l

珪弗化 소오다(Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)...5~10g//

黃酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).....0.7~1.5g//

浴溫 50~60°C

電流密度 30~60A/dm<sup>2</sup>

이것보다 低溫, 低電流密度에서도 使用이 可能하다. 無水크롬酸의 농도가 200g/l 이하가 되면, 無水크롬酸에 對하여 硅弗化 소오다 黃酸의 添加率이 同一하게 含有하고 있어도 光澤범위가 좁아져서 使用하기가 어려워 진다. 그러나 濃縮하게 되는 것은 何等 支障이 없고, 400g/l에서도 광택범위가 標準浴과 別로 차이가 없다.

이 浴의 特徵은 被覆力, 均一電着性, 電流効

率이 Sargent浴에 比하여 좋고 褐色과 무지개色의 皮膜이 생기지 않는다. 反面 浴管理가 어렵고 硅弗化浴 特有의 흰 얼룩이가 생기기 쉬운 缺點이 있다. 그러나 浴管理를 잘 行하면 Sargent浴보다도 良好한 浴이란 것을 알 것이다. 다음 그림 9는 硅弗化 소오다 添加浴의 光澤範圍를 나타냈다.

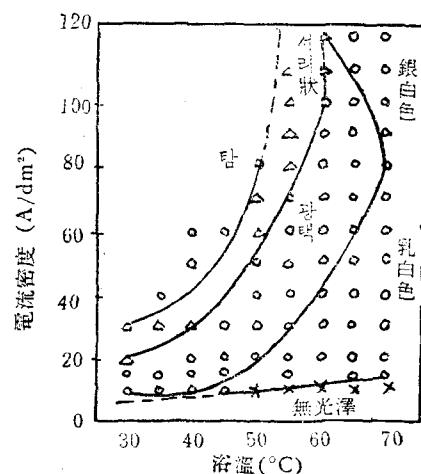


그림 9. 硅弗化 소오다 添加浴의 光澤범위

또한 硅弗化浴은 바구니와 回轉크롬 鍍金에 利用되고 있다. 그의 浴組成과 條件은 다음과 같다.

無水크롬酸(CrO<sub>3</sub>).....250~350g/l

珪弗化 소오다(Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>).....12~20g/l

黃酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).....0.5g/l

浴溫 40~50°C

電流密度 10~30A/dm<sup>2</sup>

다음 國內에 招介되어 있는 各種 크롬鍍金浴을 살펴보면, 美國 Diamond Alkali 社가 開發한 에코노크롬(Econo-Chrome), 高成態 크롬鍍金浴으로서 低濃度이며, 被覆力, 均一電着性이 우수하고, 광택범위가 넓고, 硬質크롬鍍金에서 용이하게 빅카스硬度 850以上 얻을 수 있다.

美國 M&T社의 自動調節高速크롬鍍金(SRHS)은 浴組成이 自動調節 되므로 관리가 용이 하며, 광택이 우수하고 陰極電流效率이 大端히 우수하므로 短時間에 規定의 도금두께를 얻을 수 있다

Sargent 沸에서 弗化物, 硅弗化物浴으로 最近에 많이 轉向하고 있는 것을 볼 수가 있다.

英國 CANNING 社의 마이크로크롬(Micro-crack chrome)은 미세균열크롬鍍金浴으로서 우수한 耐蝕性의 鍍金을 얻을 수 있으나 적어도 8μ 크론(0.008mm)의 두께를 올리기 위하여 10~15分程度의 時間을 要하게 된다. 現在 韓國의 鍍金工場 事情으로 본다면 미세균열組織을 일어서, 耐蝕性을 向上시킨다는 것은 어려운 일이나, M&T社의 SRHS와 비슷한 特性을 가지고 있으므로 추천되기도 한다.

美國 Udylite社의 크로마이트 K-50(Chromylite K-50 Process)은 特性이 ECONO CHROME과 비슷하나 좀 高濃度이다.

미세균열組織을 形成시켜 耐蝕性을 向上하는 方法도 있으나, 腐蝕의 原因이 되기 쉬운 多數의 CRACK을, 크롬液中에 「티탄鹽」을 添加하여 CRACK의 發生狀況에 變化를 주어 高度의 耐蝕性을 가지는 크롬鍍金을 얻는 方法도 있는 것이다.

### 3. 被覆力에 미치는 不純物의 影響

크롬鍍金의 被覆力에 미치는 不純物에는 二種類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 物體에 니켈도금液이 묻어 들어가는 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 被覆力에 障害를 일어킨다.

#### 3-1 코늄鍍金浴中의 不純物의 影響과 그의 對策

##### 3-1-1 金屬不純物

混入이豫想되는 金屬不純物은 鐵銅, 亞鉛, 니켈 等이 있다. 이것의 許容量은 各己單獨으로混入할 경우  $15g/l$  정도이다. 그러나 3價의 크롬이 多量인 경우 許容量은 더욱 낮아진다. 裝飾크롬鍍金의 경우는 上記를 고려해서 金屬不純物의 合計量을  $10g/l$  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. 이 러한 不純物의 對策으로서 物體를 鍍金浴中에

떨어트리지 않게 하여야 한다. 만일 떨어트리면 곧 전져 내어야 한다. 恒時 주의하여 작업하면 裝飾크롬鍍金浴에는 不純物이 多量蓄積될 우려가 없는 것이다.

##### 3-1-2 陰이온 不純物

陰이온 不純物은 金屬不純物에 比하여 許容量이 多다. 裝飾用 크롬에서는 니켈鍍金浴으로부터 物體를 들어낼 때 묻어나오는 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  $0.5g/l$ 의 混入으로 크롬鍍金液이 使用할 수 없을 程度로 光澤範圍가 좁아지게 被覆力이 低下하게 된다. 許容量은 다시 적어져서 크롬鍍金浴  $1\ell$ 에 watts type의 니켈鍍金液  $1ml$ 를 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 硅弗化浴에서는  $0.8g/l$  以下로 海를 必要가 있다. 그 외 陰이온은 混入하는 機會가 거이 없으나, 窒酸根, 磷酸根도  $1\sim2g/l$ 의 混入으로 光澤範圍가 감소하고 被覆力의 低下도 招來하게 된다. 이러한 것으로의 不純物 對策은 아무래도 니켈液이 묻어 들어가지 않게 함은 물론 다른 藥品이 뛰어 들어가지 않게 하여야 한다. 특히 니켈鍍金浴에서 묻어 들어가는 것이 鹽素이온의 混入 外 黃酸根의 混入이 있으므로서 크롬鍍金浴의 바란스(平衡)를 파괴시켜 正常的인 鍍金이 안되는 것이다.

#### 3-2 니켈鍍金浴中의 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의 金屬不純物은 니켈皮膜의 光澤(主로 弱雷部), 平滑(페페링), 被覆力(Covering power)을 低下시키고, 펫트(pit)와 거칠음을 생기게 하고 또는 密着不良을 일으키지만, 크롬鍍金에서도 被覆力を 低下시키게 된다. 그러므로 해서 니켈鍍金은 表面에 이러한 不純物의 影響이 나타나면 除去하지 않으면 안된다. 一般的의 光澤剤의 과잉과 有機物의 混入 等이 니켈鍍金皮膜의 光澤, 密着性, 展性 等에 惡影響을 주지만, 크롬鍍金의 피복력에는 별로 여향을 주지 않는다. 그러나 어떤 경우면 니켈鍍金液에 不純物이 混入

한 경우는 니켈鍍金皮膜이劣化하고, 外觀과 耐蝕性을 해치고, 物體의 商品價值를 下落시키게 되므로 注意를 하여야 한다.

#### 4. 크롬鍍金 設備와 被覆力

크롬鍍金의 設備가 被覆力에 주는 影響은 다른 鍍金에 비교하여 큰 경우가 많다. 그러므로 해서 특히 결이(Rack), 電源, 鍍金槽 等은 特別한 配慮가 필요하다.

##### 4-1 결이(Rack)

自動化 鍍金裝置에서는 銅→니켈→크롬의 鍍金工程이 연속으로 결이를始終 使用한 것으로 行하게 되나, 手動式에서는同一 결이로始終一貫 作業을 하지만 水洗不充分으로 液이 묻어 들어가는 것을 防止하기 위하여 各 鍍金浴用으로 결이를 専用하기도 하지만 作業이 非能率的

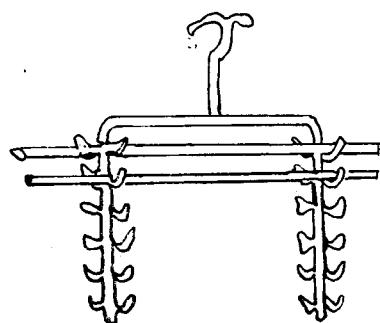


그림 10. 重力式 接點例

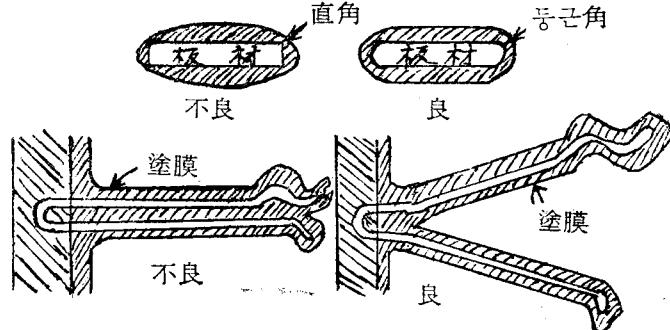


그림 12. 塗裝前의 枝骨調整

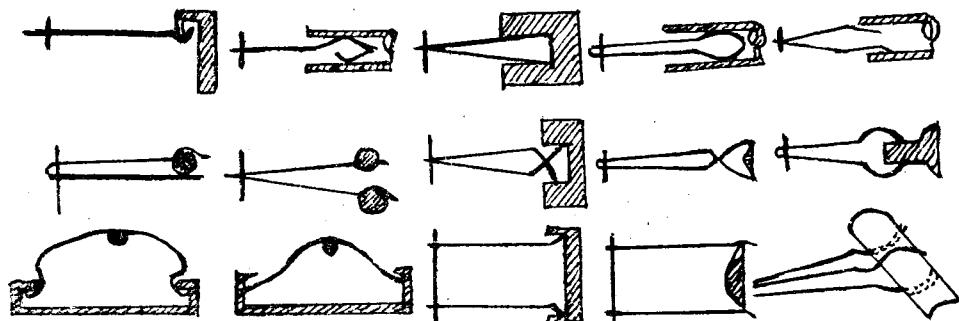


그림 11. 物件과 治具接點 機構의 例

이어서 되도록 피한다.

결이는 굽기가 가늘면 鍍金中 결이가 過熱되어 電力손실은 물론 電流分布가 나빠서 鍍金이

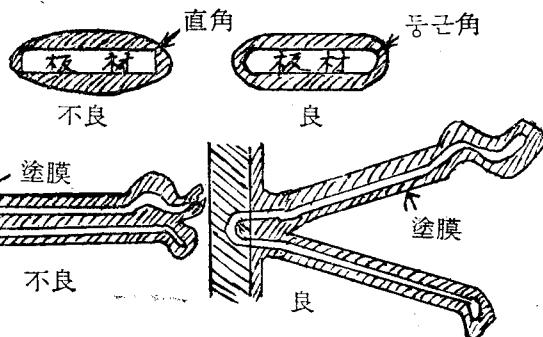
되지 않는 불건이 생긴다. 결이의 鍍金作業性, 品質에 주는 效果가 大端히 크므로, 여기에서는 크롬鍍金의 立場에서는 결이의 製作上 注意點과 管理法에 對하여 要點을 추려보면,

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

(2) 接點의 연결方法이 被覆力에 주는 影響이 크므로 스프링式의 強制加壓 接點을 利用하고, 또한 多接點方式을 取하기도 한다. 物體의 重力を 利用한 接點方式은 좋지 않다.

그의 例로서 그림 10, 11에서 보여준다.

(3) 결이의 코팅(Coating)은一般的으로 プラスチック과 포리에치렌 코팅을 行한다. 이런 결이의 수명을 연장하기 위하여 그림 12에서 보는 바와 같이 코팅하기 前에 主線과 枝線의 調整을 行한다. 또한 プラ스チ코 코팅은 必要 두께를 충분히 확보하는데 使用되고 있다.



(4) 物件의 形狀과 크기에 비추어 결이를 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 크롬鍍金이 被覆되지 않는데, 이것은 결이의 不適當과 거는方法이 나빠 水素气体의流通路가 되어 비리는 수가 많으므로 注意하여야 한다.

(6)物件과 결이에 의한 液의出入을 용이하게 해주어物件에液이殘存하지 않게 결이의 形狀에 注意할 것.

(7) 결이의保守管理는 重要하므로 責任者를 決定하여 管理하게 하는 것이 必要하다. 또한 결이의 크롬박리(剝離)는 알칼리 陽極電解(苛性 소오다 또는 炭酸소오다 30~50g/l)가 作業性이 좋다. 溶電壓은 6~10Volt이다. 니켈, 銅의 박리는 從來 험미로 두들겨 까비렸으나 保守工數가 많이 걸리고 接點部分이 破損되기 쉬우므로 化學處理에 의하여 박리는 것이 一般으로 되어 있다.

#### 4-2 電 源

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

(A) 整流器의 脈動率은 整流素子의 數와 回路의 方式에 의하여 달라지는데 脈動率의 작은 편이 被覆力이 좋다. 크롬鍍金에 一般으로 使用되는 것은, 三相全波(脈動率 4%), 六相半波(脈動率 4%), 三相半波(脈動率 21%)가 있으나 被覆力의 面으로 봐서는 앞의 2者が 좋다.

(B) 크롬鍍金에서는 다른 鍍金에 比較하여 陰極電流密度가 높다. 例를 들면 光澤青化銅溶에서는  $1\sim3A/dm^2$ , 光澤니켈溶은  $2\sim8A/dm^2$ , 크롬鍍金에서는  $10\sim50A/dm^2$ 이다. 그러나 크롬鍍金의 경우, 크롬鍍金液  $1\ell$ 當 最大  $2A$ , 보통은  $1A/l$  흐르는 電流容量의 整流器가 使用된다. 단지 過負荷 電流로 作業할 時 溶溫이 上昇하면 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 조정도 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鍍金溶에서는 도금후 物體表面이 구름낀 얼룩이가 생기게 된다. 그러므로 出力を 連續無단계로 調整

될 수 있는 方式이 要求된다. 最近에는 出力調整이 용이한 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.

그外 부스바아(Bus Bar)와 配線의 電流容量에도 注意하며, 電壓降下를 最少限으로 유지시키는데 配慮가 必要하다.

#### 4-3 鍍金槽와 부스바아(Bus Bar)

鍍金槽의 크기, 形狀 그리고 부스바아의 配置는 鍍金하는 物體의 크기와 形狀과 그의 配置(결이에 의한) 그리고 그의 數에 의하여 決定되어야 한다. 앞에서 말한 바와 같이 一次 電流分布, 換言하면 鍍金槽의 크기와 形狀, 物體와 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.

具體的으로는 物體와 陽極과의 距離를 可能한限 충분히 유지를 하여 줄 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一般的으로硬質鹽化비닐樹脂가 使用된다.

#### 4-4 其 他

(1) 陽極은一般的으로 Sargent溶에서는 鉛(鉛), 鉛-안티모니合金, 鉛-錫合金을 양극으로 사용한다. 특히 珪弗化溶에서는 鉛-錫(7%)合金 陽極은 使用하여야 하는데, 鉛과 鉛-안티모니合金은 消耗가 激甚하므로 可能한限 피하는 것이 좋다. 陽極의 길이는 되도록 物體보다 짧게 해주는 것이 좋다.

(2) 加熱設備는 一般으로 石英히타가 使用되며 溫度條件를 신속히 調整할 수 있게 여분의 히ータ를 備置하여 둘이 좋다.

(3) 排氣設備는 作業者の 安全을 위하여 갖추어야 하며 또한 飛沫防止劑를 併用하여 作業하는 편이 安全하다.

#### 結 論

以上 크롬鍍金의 被覆力 改良方法과 문제의