≪研究論文≫

도금액 관리에 관한 조사연구*

신종철, 박광자, 이성주, 이종용**

Studies on Control of Gilding Liquid

Jong Chul SHIN, Kwang Ja PARK, Sung Joo LEE and Jong Yong LEE

Abstracts

To support the domestic plating industry concerning localized products, survey was conducted in connection with chemicals and properties of plating solution.

Collected samples from 55 factories throughout the country were investigated by spectigated by spectrograph, Hull cell test and chemical analysis method to find major chemical components of the plating solution.

1. 서 언

도금이란 일반적으로 전기도금을 뜻하고 electroplating 또는 galvanizing이라 불리워지며 비금속(卑金屬) 표면에 다른 금속을 전기화학적으로 밀착시켜 외관을 미려하게 하고 상품가치를 부여하게 하는 것을 말한다.

뿐만아니라 경도, 내식성, 내마모성, 안정성 및 부식방지를 증가시키는 역할을 하게 하는등 그 효과는 대단히 크다. 그러나 우리나라 도금(표면처리)공업은 기업의 영세성, 기술의 낙후성 및 인식부족등으로 매우 취약하여 5대 취약산업의 하나로 지정되어 있다.

현재 국내에는 약 600여 도금업체가 있는 것으로 알려져있으나 아직 동업계의 실태와 전국적인 도금업체 명단도 파악되지 못하고 있으며 행정적인 또는 기술적인 지원체제도 확립되어 있지 않은 실정이다.

도금은 철강 기계 금속 전기 전자 정밀기기 공구 일용품 및 가구등의 외관을 마무리짓는 최종공정의 공업으로 미관에 의한 상품가치의 부여라는 점에서 매우 중요시 되어야 할 분야이지만, 기계 전자 금속등 공업에 부수된 일개 말단 하부부서로서 아직껏 제 기능이 발휘되지 못하여 상품의 얼굴인 미관을 손상시켜 그 이미지가 매우 흐려져 있으며 더구나 표면처리 공업은 그 자체가 지닌 작업의 난이성과 다량의 화공약품 사용에 따르는 환경오염의 문제등을 내포하고 있다.

도금공업은 원래 화학적인 분야로서 전기화학분야에 속하므로 이 방면의 지식이 필요한데 반하여 우리나라는 화공분야보다는 금속분야에서 이에 더 관여하고 있는 실정이며 그외 전기 금속재료등 지식도 필요한 것이 본 공업의 특징으로 깊이 연구하려면 매우 어려운 분야로 꼽히고 있다.

본 연구에서는 장식용 크롬도금을 대상으로 하고 구리, 니켈, 크롬도금에 대하여 조사연구 하였으며 조사는 도금업계의 현황 및 공장실태를 파악하는데 역점을 두고 당면한 문제점 및 시정책을 강구하는 한편 도금

*국립공업시험원「연구보고」를 전재한 것임
**국립 공업시험원

작업의 가장 기본이 되는 도금액의 불량원인을 규명하여 동공업에 대한 기술지원을 하고저하는데 주안점을 두었으며 공장실태 및 현황조사 55개 공장, 제품품질 시험 247항, 도금액분석 801항, Hull cell 도금시험 98항, 그외 spectrograph에 의한 성분 분석 결과를 보고한다.

2. 실태조사

2.1 지역별 실태조사공장수 및 종업원수

75년 5월부터 10월까지 각 지역별로 업체의 소재를 지방공업시험소 및 시, 도의 협조로 파악한 후 업체별로 방문하여 실태조사를 하였다.

조사대상 업체는 구리, 니켈, 크롬을 도금하는 장식용 크롬도금업체를 주로하여 Tabe 1과 같이 103개 업체를 방문하였으나 휴폐업 및 소재불명등으로 55개 공장만 조사하였으며 종업원수는 10인 이하가 19개사로 34.5%였다.

2.2 실태조사 내용

본 조사는 도금공장의 실태와 현황을 파악하여 취약산업에 대한 기술지원책을 강구함이 목적이였으므로 도금공장들이 당면한 문제점, 애로사항, 도금액조성, 도금조건, 도금액관리 및 품질관리를 위한 시험기기의 보유현황, 작업형태, 기술자, 기능공의 확보사항을 조사하였으며 그 결과는 Table 2와 같다.

2.2.1 애로사항

도금공장이 당면한 애로사항에 대한 응답한 회사는 22개사로서 우리나라 도금업체는 영세성 및 기술의 낙후성등으로 취약산업화되어 있어 애로점이 많은 것으로 기대되었으나 40%만이 애로점을 말하였다. 애로점의 내용은 Table 3과 같다.

Table 1. No. of surveyed factory and employee

Partition / Area	Total No. of factory	No. of unable factory				No. of surveyed factory	No. of employee		
		Unclear address	Closed	Evade	Sub total		~10	10~20	30~
Kyungin	26	7	2	—	9	17	5	8	4
Daekoo	12	1	3	—	4	8	1	5	2
Pusan	21	—	8	—	8	13	5	7	1
Chunan	4	1	1	—	2	2	—	2	—
Daechun	11	2	3	2	7	4	—	4	—
Chunbuk	16	8	5	—	13	3	2	1	—
Chunnam	13	—	5	—	5	8	6	2	—
Total	103	19	27	2	48	55	9	29	7

Table 2. Survey of factory situation

Partition / Area	No. of factory	Problems	Bath composition	Plating condition	Bath control	Testing machine	Kind of operation		
							Order	Maker	Mixture
Kyungin	17	2	13	15	5	7	3	13	1
Daekoo	8	6	8	8	6	7	1	7	—
Pusan	13	5	11	11	4	5	5	8	—
Chunan	2	1	1	1	1	1	—	2	—
Daecuhn	4	—	3	3	2	—	—	4	—
Chunbuk	3	2	1	2	2	2	—	3	—
Chunnam	8	6	3	4	—	6	3	4	1
Total	55	22	36	44	20	22	12	41	2
Percent (%)	—	40	56	80	36	40	21.8	74.5	3.6

Table 3. Kinds of problem in factory

Kind of Problems	No. of Factories	Percentage
도금약품이 고가이다	8	36.4
기술정보의 제공	4	18.2
도금기술상의 애로	3	13.6
기술자 및 기능공 부족	2	9.1
도금공해	2	9.1
원자재의 품질저질	1	4.6
세계에서 써버스업으로 분류된 도금업	1	4.6
공업용수의 해결이 어려움	1	4.6

2.2.2 동금액 조성 및 관리

도금액으로 사용되는 여러가지 약품을 배합해서 도금할 수 있도록 수용액으로 만드는 것을 도금액조성이라 하고 도금액은 제품의종류 두께 및 기술에 따라 일정하지 않으므로 각 회사는 그 회사에 가장 적합한 도금액을 조성(배합)하고 이 조성의 유지를 관리하는 것이 도금액 관리이다.

도금액을 조성하는 회사는 36개사로서 65%이고 동액을 관리하는 회사는 20개사로서 36%로 체크되었다. 그러나 도금액 관리를 위한 분석시험기 보유는 14개사로서 25.4%이므로 도금액관리를 하는 회사 36%와 비교해보면 10.6%는 분석시험기기를 보유하고 있지 않다. 이들회사는 도금액을 관리하지 않든가 아니면 화공약품 재료상의 써비스를 받는다고 생각된다.

전류밀도, pH, 온도, 농도등 도금조건을 작업시마다 관리하는 회사는 44개사로서 80%였다.

2.2.3 시험기기 보유

Table 4와 같이 분석시험기기 보유는 14개사 25.4%, 두께측정기 보유는 19개사 34.5%, Hull cell 도금시험기 보유는 8개사 14.5%였다.

2.2.4 기술자 및 기능공 확보

기술자(대졸) 및 기능공(고졸이하) 보유현황은 Table 4와 같으며 대졸기술자는 도금공장의 실무기술직이아니고 거의가 관리직이였으며 기술자는 업체당 평균 0.5인, 기능공은 평균 3.5인으로 기술의 낙후성은 시험기기 보유현황 및 기술자 기능공의 보유면에서도 나타나고 있다.

Table 4. Installation of testing instrument

Partition / Area	No. of factories	Analytical equipment	Thickness tester				pH meter	Salt spray tester	Hardness tester	Hull cell tester
			Electrolytic	Microscope	Magenetic	No. of factories				
Kyungin	17	4	3	—	3	5	—	1	—	2
Daekoo	8	3	5	—	2	7	—	—	1	—
Pusan	13	4	1	—	4	3	—	—	2	3
Chunan	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Daechun	4	1	1	1	4	4	1	—	1	1
Chunbuk	3	2	—	—	—	—	—	—	—	—
Chunnam	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	55	14	10	1	13	19	1	1	4	8
Percent (%)	—	25.4	—	—	—	34.5	1.8	1.8	7.2	14.5

Table 5. Scholastic history of employees

Partition / Area	No. of factories	College	High school	Middle school	Primary school	Total
Kyungin	17	10	71	98	104	283
Daekoo	8	6	39	70	17	132
Pusan	13	6	52	184	34	276
Chunan	2	—	1	18	13	32
Daechun	4	5	21	29	8	63
Chunbuk	3	—	2	19	6	27
Chunnam	8	—	5	27	44	76
Total	55	27	191	445	226	889

Table 6. Collected samples per items

Items \ Partition	No. of factories	No. of samples
Machinery parts	7	8
Bicycle parts	11	12
Machine parts	3	4
Bag decorations	4	10
Radio parts	4	5
Umbrella frame	2	2
Nail Cutter	3	3
Decorations	4	4
Q. C.	8	9
Total	46	57

2.3 시험 및 분석용 시료채취

우리나라 장식용 크롬도제금품의 품질평가를 위한 제품시료를 Table 6과 같이 채취하였고 도금액의 불량요인 규명 도금액조성 및 도금액 관리상태의 data를 구하기 위하여 청화동욕 45종, 황산동욕 34종, 니켈욕 56종, 크롬욕 54종, 계 189종을 채취하였다.

3. 시　　험

3.1 품질시험

1) 외관검사는 KS D 8305, 4.3에 의하였다.

2) 두께는 KS D 8302, 4.5 및 전해식 두께측정기에 의하였다.

3) 내식성은 KS D 8302, 4.4에 의하였다. 외관검사 두께측정 및 내식성 시험결과는 Table 7과 같다.

Table 7. Properties of samples

Sample No. \ Item / Sample	Visuality								Thickness(μ)			Corrosion (pit/cm^2)	
	Gloss	Color	Stain	Blister	Pit	Bare base	Buffing	Deformation	Cu	Ni	Cr	Salt spray	ferroxyl
	-Buckle	G	G	N	N	N	N	P	N	—	—	—	—	7.5
1	D. ring	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	3	3.2	0.05	—	—
	Small D. ring	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.5	—	0.03	—	—
	Ⅱ ring	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	3.7	1.1	0.06	—	7.5
2		〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
3	Sadow	N	P	S	N	N	N	P	N	2.9	—	0.06	—	11.3
4	O. ring	G	G	N	N	N	N	G	N	—	—	—	—	—
5	Rectangular ring	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10.6	3.9	0.04	—	0.23
	Rectangular ring	〃	〃	〃	〃	〃	〃	P	〃	5.4	0.8	1.91	—	0.23
6	Fountainpen cap	〃	〃	〃	〃	〃	〃	G	〃	—	3.3	0.6	—	—
	Ball point pen case	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	—	—	—
7	Fuse ring	〃	〃	〃	〃	〃	〃	P	〃	1.4	—	0.1	—	—
8	Radio dial	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
9														
10	Tap nozzle nut	G	G	N	N	N	N	P	N	—	7.4	0.04	—	—
	Tap nozzle nut	〃	〃	〃	〃	〃	〃	G	〃	—	—	—	—	—
11	Umbrella frame	G	G	—	—	N	(KS D 9002)			2.5	2.1	0.09	—	2.3
12	Grill door	G	G	N	N	N	N	G	N	7.4	5.9	0.04	0.5	—
13	Bur knut	〃	〃	〃	〃	〃	〃	P	〃	7.3	1.6	0.14	7.5	—
14	Machine ring	〃	〃	〃	〃	〃	〃	G	〃	11.2	6.1	0.04	1.1	—
	Fastening plate	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	5.9	5.4	0.03	—	—
15	Clock stand	G	G	N	N	N	N	G	N	—	—	—	—	—
16														
17	Bag decorati-	G	G	N	N	N	N	G	N	7	2.6	0.03	—	1
18	ons Oil ring	(KS	D 02	2)										
19	Bicycle chainwheel and cranks	—	—	N	N	N	N	P	—	6.7	1.0	0.03	—	0.2

Sample No.	Item / Sample	Visuality								Thickness (μ)			Corrosion (pit/cm^2)	
		Gloss	Color	Stain	Blister	Pit	Bare base	Buffing	Deformation	Cu	Ni	Cr	Salt spray	Ferroxyl
20	Bicycle band brake cover	G	G	〃	〃	〃	〃	G	N	5.9	1.01	0.12	—	0.4
21														
22	Knob	(Pla	stic	plati	ng)					12.7	2.3	0.11	—	—
	Shasi	G	G	N	N	N	N	G	N	—	—	—	—	0.3
23	Machine parts stop motion	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4.2	6.1	0.05	—	2.5
24	Bicycle chain wheel and crank	—	—	〃	〃	〃	〃	〃	—	4.1	3.4	0.71	—	0.2
25	Buckle (bagdecoration)	G	G	N	N	N	S	P	N	—	—	—	—	—
	Rectangular ring	〃	〃	〃	〃	〃	N	G	〃	5.0	2.0	0.04	—	3.5
26	Wire	〃	〃	〃	〃	S	N	P	S	2.7	2.5	0.05	—	2.7
27														
28	Plier										3.4	0.05	—	4.5
29	Antenna	G	G	N	N	N	N	G	N	0.4	11.8	0.1	—	—
30	Ring	〃	〃	S	〃	〃	〃	P	〃	7.7	5.7	0.13	0.4	11
31														
32	Nail cutter	G	G	N	N	N	N	G	N	—	16.4	0.07	—	2.2
33	Antenna										5.6	0.1	—	—
34	Motor bumper	G	G	N	N	N	N	G	N	19.9	13.5	0.13	0.0	0.13
35	Bicycle bell cover	〃	〃	〃	〃	〃	〃	P	〃	15.1	9.8	0.07	0.0	11.2
	Handle	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃					
36	Bicycle lock cover	〃	〃	〃	〃	〃	〃	G	〃	7.4	6.6	0.58	0.0	0.6
37	Bicycle handle	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	7.3	4.2	0.19	—	0.2
38	Parasol frame	G	G	—	—	N	(KSD	900	2)	6.6	6.4	0.11	0.3	1.0
39	Brake handle	G	G	N	N	N	N	G	N	5.3	4.1	0.05	—	0.25
40	Hub	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	13.2	15.1	0.13	0.0	10.2
41	Bicycle light cover	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10.2	5.8	0.21	0.0	0.4
42	Bicycle lock cover	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	11.9	0.18	—	1.1
	Handle stem	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	—	—	—
43	Nail cutter	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.21	4.0	0.04	—	0
44	Nail cutter	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	4.2	0.1	—	—
45	Flanged cup	〃	〃	〃	〃	〃	〃	P	〃	2.2	2.9	1.1	—	1
46	Fender	〃	〃	〃	〃	〃	〃	G	〃	3.2	2.0	0.9	—	—
47	Scissors	—	—	—	—	—	—	—	—	6.7	—	—	—	0
48	Dry cell part	G	G	N	N	N	N	G	N	—	6.5	0.12	—	1.8
49	Furniture ornament	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.4	2.0	0.42	—	0.38
50	Decorations													
51														
52	Riding ornament	G	G	N	N	N	N	G	N	—	12.0	0.04	—	0.25
53	Bicycle rim	〃	〃	〃	〃	S	〃	P	〃	3.4	1.0	0.04	—	0
54														

Sample No.	Item / Sample	Visuality								Thickness(μ)			Corrosion (pit/cm²)	
		Gloss	Color	Stain	Blister	Pit	Bare base	Buffing	Deformation	Cu	Ni	Cr	Salt spray	Ferroxyl
55	Lock	G	G	N	N	N	N	P	N	—	—	—	—	2.15

※ 비어있는 번호는 제품의 sampling이 되지 못한 것임.

3.2 도금액 분석

도금작업을 시작하면 도금액은 양극의 분해생성물 또는 양극판의 불순물과 피도금물에서 오염이 되고 유해물이 생성되어 도금액의 기본 조성에 변동을 가져오므로 이를 측정하여 유해물을 제거하고 조정하면서 과학적인 작업을 계속하는데 분석이 반드시 필요하다.

분석은 사전에 도금불량의 요인을 제거하고 안정된 작업을 하게 하므로 균일한 품질의 제품을 생산하는데 이바지하며 특히 도금에 이상이 일어났을때 그 원인을 규명하는 방법이기도 하다. 그러므로 정기적으로 분석을 행하고 부족한 약품을 보충하여 적정한 상태로 도금액을 유지하는 것이 대단히 중요하다. 본 조사연구에서 채취한 도금액은 189종이며 분석된 항목은 801항이다.

3.2.1 청화구리 도금액

1) Metallic copper
티오황산소다법으로 분석하였다.
2) Free sodium cyanide
침전법으로 분석하였다.
3) Sodium carbonate anhydrous
중화법으로 분석하였다.
4) Sodium hydroxide
중화법으로 분석하였다.

3.2.2 황산구리 도금액

1) Metallic copper
적정법 : 티오황산소오다법으로 분석하였다.
2) Sulfuric acid
중화법으로 분석하였다.

청화구리욕 및 황산구리욕 도금액의 화학분석결과는 Table 8과 같다.

Table 8. Analysis of copper plating solution

Sample No. \ Partition	Copper cyanide bath							Copper sulfate bath			
	S.G	Cu	Free NaCN	Na_2CO_3	NaOH	CuCN	NaCN	S.G	$CuSO_4 5H_2O$	H_2SO_4	R_2O_3
1	1.158	22.72	17.87	135.5	54.14	32.02	52.91	1.160	134.40	69.97	8.2
2	1.096	50.04	22.33	5.35	7.50	70.52	99.50	1.136	98.10	62.28	5.1
3	1.164	57.92	22.91	27.45	20.36	81.62	112.23	1.090	86.05	24.02	8.0
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1.100	42.73	1.20	48.20	3.56	60.22	67.09	1.174	111.11	49.34	29.3
6	1.048	17.84	2.00	20.94	3.16	25.14	29.14	—	—	—	—
7	1.038	15.06	0.49	16.52	0.00	21.22	23.71	1.154	114.10	69.93	9.5
8	—	—	—	—	—	—	—	1.152	148.58	67.91	1.9
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	1.080	36.52	12.15	10.70	2.96	51.47	68.47	—	—	—	—
11	1.220	84.49	12.82	61.19	6.93	119.07	142.89	—	—	—	—
12	1.143	17.49	1.41	133.45	39.43	24.65	28.38	1.159	102.33	89.18	9.7
13	1.174	6.11	0.98	133.73	40.70	8.61	10.40	1.132	50.39	0.00	54.3
14	1.178	85.02	14.70	50.26	18.18	119.82	145.81	1.191	148.58	76.49	13.4
15	—	—	—	—	—	—	—	1.220	253.24	96.88	12.3
16	1.050	26.30	1.65	11.65	5.14	37.06	42.2	—	—	—	—
17	1.032	17.18	0.23	57.25	9.41	24.21	26.72	1.142	143.42	73.12	9.2
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	1.082	19.93	1.45	58.16	14.70	28.09	32.18	1.156	197.68	27.44	5.9

Partition / Sample No.	Copper cyanide bath							Copper sulfate bath			
	S. G	Cu	Free NaCN	Na_2CO_3	NaOH	CuCN	NaCN	S. G	$CuSO_4 5H_2O$	H_2SO_4	R_2O_3
20	1.118	44.72	2.40	62.80	8.50	63.02	70.42	1.162	130.50	25.52	29.5
21	1.058	30.24	0.38	23.25	5.45	42.62	43.00	1.146	160.21	32.93	6.1
22	1.160	79.84	11.56	59.55	10.95	112.52	34.69	1.155	199.74	28.12	3.0
23	1.135	121.77	37.66	88.40	62.70	171.62	225.45	—	—	—	—
24	1.164	89.14	14.29	53.50	31.22	125.63	151.71	1.176	204.14	38.42	10.5
25	1.094	36.43	6.57	45.15	6.09	51.34	62.75	1.100	90.44	82.89	14.3
26	1.134	61.24	14.48	60.95	25.68	86.31	108.92	1.143	173.90	12.69	14.7
27	1.174	62.57	5.88	101.45	40.95	38.18	102.06	—	—	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	1.054	22.36	10.42	32.55	7.54	31.51	44.9	—	—	—	—
30	1.150	84.13	5.49	61.9	10.06	118.56	135.23	1.141	176.49	24.01	2.2
31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	1.096	51.50	14.83	32.55	9.81	72.58	94.25	—	—	—	—
33	1.094	46.94	8.82	33.95	1.72	66.15	81.21	1.113	164.85	9.95	13.5
34	1.144	75.85	18.02	112.40	2.51	106.89	134.99	1.126	157.62	19.55	7.3
35	—	—	—	—	—	—	—	1.162	193.8	7.89	21.0
36	1.126	30.77	3.97	60.50	6.21	43.36	51.41	—	—	—	—
37	1.138	56.81	11.01	46.55	4.24	80.06	98.61	1.149	182.27	—	21.2
38	1.152	60.22	4.99	71.20	22.59	84.86	97.85	—	—	—	—
39	1.102	34.01	6.11	55.85	12.57	47.93	58.55	1.153	176.49	30.87	14.2
40	1.085	32.01	15.29	37.45	21.84	45.11	64.65	1.174	194.58	25.51	19.0
41	1.135	67.22	17.86	44.65	24.53	94.73	121.52	1.176	205.43	16.46	19.3
42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43	1.044	13.28	2.11	37.25	0	18.71	22.58	—	—	—	—
44	1.042	20.28	7.34	19.55	0	48.58	38.61	—	—	—	—
45						7.48	8.36	1.147	121.96	58.20	13.8
46	1.212	54.24	0.55	174.05	0	76.44	84.19	1.134	69.77	101.70	14.1
47	1.240	35.42	0.73	231.75	0	49.91	55.34	1.198	213.18	17.30	28.5
48	1.164	46.77	1.51	116.80	7.37	65.91	73.63	—	—	—	—
49	1.114	25.50	0.27	88.41	0	35.93	39.58	1.160	51.72	30.58	50.86
50	1.156	60.17	10.32	84.23	11.83	84.79	103.11	1.138	102.18	37.86	32.22
51	1.205	87.47	0.71	82.37	0	123.27	135.60	—	—	—	—
52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
53	1.118	27.04	0.83	98.65	5.16	38.10	42.52	1.154	148.32	50.97	17.30
54	1.148	57.59	12.43	70.55	1.55	81.16	101.24	1.134	47.67	20.43	48.80
55	1.094	55.38	0.17	40.95	0	78.04	85.56	1.136	84.48	13.59	27.16

3.2.3 니켈도금액

1) Metallic nickel

침전법으로 분석하였다.

2) Nickel chloride

침전법으로 분석하였다.

3) Boric acid

중화법으로 분석하였다.

3.2.4 크롬도금액

1) Chromium trioxide

적정법, 산화환원정량법으로 분석하였다.

2) Sulfuric acid

중량분석법으로 분석하였다.

니켈욕 및 크롬욕 도금액의 화학분석 결과는 Table 9와 같다.

Table 9. Analysis of nickel and chromium plating solution

Partition / Sample No.	Nickel bath					Chromium bath			
	S. G	Ni	$NiCl_2 6H_2O$	H_3BO_3	$NiSO_4 6H_2O$	S. G	CrO_3	Cr(Ⅲ)	H_2SO_4
1	1.148	49.78	34.15	28.18	185.07	1.136	150.69	40.42	3.65
2	1.168	61.65	43.65	33.21	227.76	1.126	155.51	5.39	4.28
3	1.169	55.82	50.34	36.52	194.06	1.149	165.87	9.16	3.65
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1.152	49.78	52.12	31.23	165.19	1.092	110.93	2.70	2.12
6	1.161	55.48	47.96	28.48	195.31	1.132	165.87	5.39	4.55
7	1.124	44.97	38.08	27.57	159.20	1.111	110.93	9.70	1.56
8	1.167	64.40	31.68	35.86	253.23	1.231	326.56	2.70	5.67
9	1.192	69.68	43.27	67.14	264.02	—	—	—	—
	1.203	73.80	50.34	34.38	274.67	1.153	207.34	3.77	2.52
10	1.194	70.37	57.48	36.78	251.14	1.239	259.18	18.86	5.86
11	1.238	84.10	57.95	38.04	312.35	1.149	186.61	10.78	3.49
12	1.156	56.00	45.82	37.28	199.97	1.208	259.18	16.17	2.03
13	1.140	48.14	22.25	30.92	190.88	1.104	126.48	0	3.18
14	1.116	42.23	31.18	18.72	154.54	1.149	199.05	9.70	4.01
15	1.158	56.95	40.50	46.29	210.13	1.182	217.71	5.39	4.78
16	1.134	44.63	30.35	35.09	166.22	1.137	171.06	0	16.88
17	1.213	74.49	47.36	32.04	281.02	1.113	147.21	1.62	2.20
18	—	—	—	—	—	1.120	139.95	88.93	0.87
19	1.194	66.25	59.62	45.26	230.58	1.121	167.24	0	1.46
20	1.156	59.29	49.03	22.17	207.58	1.160	214.60	7.55	2.66
21	1.289	38.79	74.97	47.20	90.72	1.212	300.64	5.93	3.54
22	1.274	162.39	58.91	32.38	393.14	1.160	237.44	2.16	1.30
23	1.218	87.98	97.94	38.90	285.50	1.180	222.89	10.78	8.85
24	1.207	75.49	42.84	41.40	290.51	1.118	160.69	2.70	1.56
25	1.162	43.25	51.77	44.96	136.32	1.126	173.13	2.69	1.93
26	1.113	34.05	31.30	34.72	117.80	1.144	202.16	0	4.16
27	1.111	38.45	36.89	26.04	131.31	1.094	105.74	7.01	2.33
28	1.187	71.06	56.88	47.86	255.15	1.140	202.76	0	1.51
29	1.216	80.67	50.58	36.11	305.15	1.121	147.21	5.39	3.94
30	1.193	65.57	60.69	40.84	226.38	1.168	228.01	0	5.85
31	1.142	72.98	63.07	28.99	256.90	—	—	—	—
	1.211	53.96	51.77	34.03	184.26	1.128	178.31	16.17	1.55
32	1.273	69.00	62.24	42.21	240.03	1.160	238.44	13.47	1.12
33	1.164	66.94	35.70	24.31	259.90	1.174	238.44	5.39	2.09
34	1.150	58.51	52.12	32.04	204.27	1.170	233.26	3.77	2.01
35	1.148	58.51	44.98	26.96	212.14	1.187	254.0	6.47	1.57
36	1.156	39.74	94.60	25.43	73.26	1.105	152.39	2.69	0.42
37	1.134	46.34	23.49	13.22	171.50	1.135	183.50	7.01	2.22
38	1.203	76.07	30.94	32.14	306.27	1.126	173.23	2.69	1.53
39	1.203	61.47	89.25	48.83	176.43	1.145	199.05	0	1.34
40	1.198	69.63	48.20	44.25	258.30	1.180	254.0	8.08	4.11
41	1.222	77.23	57.12	41.96	282.50	1.145	222.89	0	1.45
42	1.189	68.11	41.65	99.42	259.36	—	—	—	—
	1.224	78.37	47.36	43.74	280.49	1.174	240.51	8.08	2.19

Partition / Sample No.	Nickel bath					Chromium bath			
	S. G	Ni	$NiCl_2 6H_2O$	H_3CO_3	$NiSO_4 6H_2O$	S. G	CrO_3	(Cr(■)	H_2SO_4
43	1.200	70.70	85.50	43.98	221.90	1.150	162.76	10.78	0.39
44	1.198	68.50	36.13	54.08	266.66	1.178	269.54	10.78	1.66
45	1.164	59.55	58.57	33.20	201.76	1.140	183.50	31.26	1.86
46	1.181	67.60	60.14	42.08	236.06	1.142	155.51	3.77	1.52
47	1.140	41,75	60.70	45.20	119.76	1.130	212.52	6.47	1.53
48	1.140	50.68	42.08	26.99	180.32	1.166	248.81	6.47	2.69
49	1.050	14.74	10.77	15.90	54.06	1.068	86.05	24.25	1.64
50	1.130	50.32	29.79	62.61	192.27	0.090	134.77	6.47	3.99
51	1.208	76.77	37.45	14.46	302.29	1.500	839.73	1.08	2.88
52	1.250	98.48	36.10	92.85	400.88	1.256	411.57	1.62	2.98
53	1.136	51.76	45.87	50.04	180.95	1.144	217.71	13.47	2.79
54	1.102	36.88	36.61	24.47	124.60	1.206	259.18	29.64	4.39
55	1.158	52.12	10.52	64.50	221.68	1.188	243.62		04.04

3.3 Hull cell 도금시험

이 시험은 작업조건, 도금액조성, 피복력, 광택범위 각 전류밀도에 있어서의 전착상태등, 도금의 성질에 미치는 영향을 탐지하는 방법으로 쓰여진다.

이미 앞에서 설명한 바와 같이 화학분석은 액의 기본조성 성분분석에는 적합하나 유기광택제 및 이의 분해물, 각종 미량 불순물에 대한 분석은 극히 어려우며 그외 도금액은 상당한 사용농도 범위가 있으므로 정도(精度) 높은 분석치 보다는 신속하고 폭넓게 관찰할 수 있는 pattern이 필요하다.

따라서 유기광택제, 미량불순물, 도금의 전착상태, 전류밀도등 pattern을 도금시험으로 관찰 판독하는 것이 Hull cell 도금시험으로 동 시험을 행하므로서 도금액을 효과적으로 관리할 수 있으며 제품의 품질향상을 기할 수 있는 시험방법이다.

3.3.1 시험장치

본 시험에 사용된 시험장치는 다음과 같은 부품으로 구성되었다.

a) 정류기 : AC15~20V. 6~10Amp.
b) cell : 267ml(사다리꼴)
c) water bath : 20~80°C±1°C
d) 저항기 : 100W 3~5Ω
e) 양극 : 5±1mm nickel
f) 음극 : 0.5mm 황동판 70mm×100mm

3.3.2 시험방법

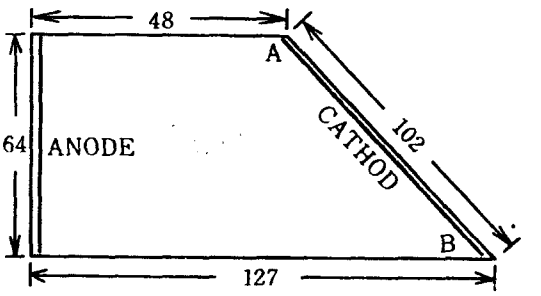


Fig 1. Hull cell

cell에 도금액을 표선까지 채우고 Fig. 1과 같이 양극의 길이는 cell폭에 부족하지 않게하여 밀착시키고 전기적접촉이 좋도록 cell 높이보다 높게 한다.

시험편(음극)의 길이는 100mm로 하여 기벽에 밀착시키고 시험전에 탈지 산세 및 수세등 도금작업시와 동일하게 한다. 도금시간은 10분, 전류밀도는 3 amp.로 하였다. 도금된 시험편을 꺼내어 수세하고 건조한 후 도금상태를 관찰 기록하고 판독하여 이 결과에 따라 주성분 및 첨가제의 보충 또는 불순물을 제거하고 도금시험을 반복한다.

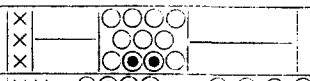
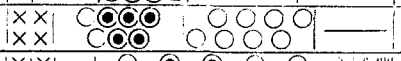
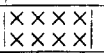
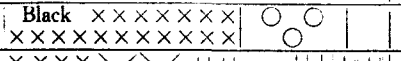
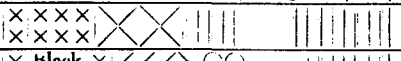
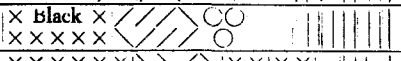
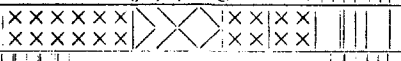
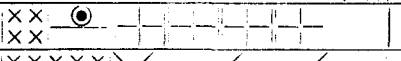
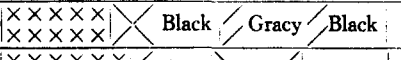
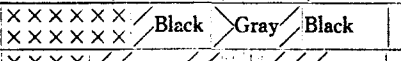
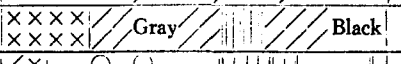
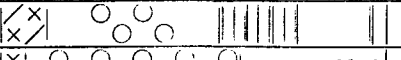
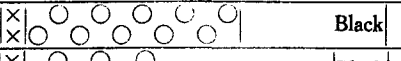
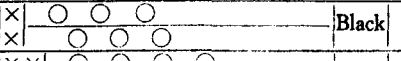
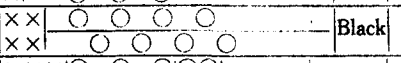
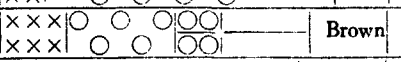
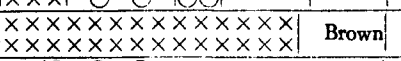
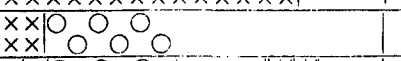
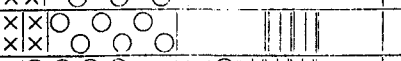
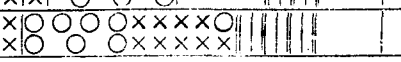
본 연구에서는 예비시험으로 니켈도금액을 기준욕으로 하고 기본조성, 광택제, 온도 및 pH 등을 변화시키고 불순물등을 첨가하여 도금상태를 관찰 판독하기 위한 표준시편 45종을 제작하였고 각 공장에서 채취한 니켈도금액 53종에 대하여 Hull cell 도금 시험을 하여 표준시편과 비교하였다. 판독을 위한 니켈도금욕의 기본조성과 판독내용은 Table 10 및 11과 같다.

Table 10. Compositin of standard hullcell solution

Partition / Sample No.	$NiSO_4$ $6H_2O$ (g/l)	$NiCl_2$ $6H_2O$ (g/l)	H_3BO_3 (g/l)	63/91 Eudylite	pH	Temp. (°C)	Amp/volt	Remark
1	300	50	40	5/0	5.1	50°C	2/8	
2	〃	〃	〃	5/30	〃	〃	2/9	
3	〃	〃	〃	0/10	〃	〃	〃	
4	〃	〃	〃	30/10	〃	〃	〃	
5	〃	〃	〃	5/10	〃	〃	〃	Standard
6	〃	〃	〃	〃	〃	80	2/9	High temperature
7	〃	〃	〃	〃	〃	25	2/7.5	low temperature
8	〃	〃	〃	〃	〃	50	2/15	low organics
9	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	Excess organics
10	300	50	40	5/10	10.4	50	2/15	High pH
11	〃	〃	〃	〃	1.0	〃	〃	Low pH
12—1	〃	〃	〃	〃	5.1	〃	2/9	Zn 0.5 g/l
—2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃 2.5〃
—3	〃	〃	〃	〃	4.8	〃	2/8.5	〃 5 〃
—4	〃	〃	〃	〃	4.6	〃	2/8	〃 10 〃
13—1	〃	〃	〃	〃	5.1	〃	2/9	Cu 0.1
—2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃 0.25
—3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃 0.5
—4	〃	〃	〃	〃	4.8	〃	〃	〃 1.25
—5	〃	〃	〃	〃	4.6	〃	〃	〃 2.5 gl
—6	〃	〃	〃	〃	4.2	〃	2/8.5	〃 5 〃
—1	〃	〃	〃	〃	4.8	〃	〃	Fe 5 g/l
—2	〃	〃	〃	〃	4.2	〃	2/8	〃 10 〃
—3	〃	〃	〃	〃	3.0	〃	2/7.5	〃 20 〃
—1	〃	〃	〃	〃	5.1	〃	2/9	Cr 0.15 〃
2	300	50	40	5/10	4.8	50	2/8.5	〃 0.4 〃
3	〃	〃	〃	〃	4.1	〃	2/8	〃 2.0 〃
16	〃	〃	〃	〃	4.4	〃	〃	Cu 0.5 g/l Zn 0.5 g/l
17—1	0	〃	〃	〃	5.6	〃	2/13	$NiSO_46H_2O$
17—2	50	50	40	5/10	5.6	50	2/11	$NiSO_46HO$50g/l
3	100	〃	〃	〃	5.4	〃	2/10.5	〃 100 〃
4	200	〃	〃	〃	5.2	〃	2/9.5	〃 200 〃
5	400	〃	〃	〃	4.8	〃	2/8	〃 400 〃
6	500	〃	〃	〃	4.6	〃	2/7.5	〃 500 〃
18—1	300	0	〃	〃	4.2	〃	2/10.5	$NiCl_26H_2O$
2	〃	10	〃	〃	4.4	〃	2/9.5	〃 10 〃
3	〃	30	〃	〃	4.6	〃	2/8	〃 30 〃
4	〃	70	〃	〃	4.8	〃	2/7	〃 70 〃
5	〃	100	〃	〃	4.4	〃	2/6.8	〃 100 〃
19—1	300	100	0	5/10	6.4	50	2/7.5	H_3BO_3
2	〃	〃	10	〃	6.2	〃	〃	〃10 〃
3	〃	〃	20	〃	6.0	〃	2/7.8	〃 20 〃
4	〃	〃	30	〃	5.4	〃	2/8	〃 30 〃
5	〃	〃	50	〃	4.6	〃	2/8.3	〃 50 〃

Partition / Sample No.	$NiSO_4$ $6H_2O$ (g/l)	$NiCl_2$ $6H_2O$ (g/l)	H_3BO_3 (g/l)	Eudylite 63/61	pH	Temp. (°C)	Amp. /Volt	Remark
6	〃	〃	60	〃	4.4	〃	2/8.5	〃 60 〃
7	〃	〃	120	〃	3.2	〃	2/9	〃 120 〃

Table 11. Standard sample of Hull cell test

Partition / Sample No.	Hull cell patterns	Reading	Origin of defect
1		Burnt, semibright pit	Shortage of secondary brightner
2		Semibright pits stain spot	Excess secondary brightner (3times)
3		Semi bright pits stain spot	Shortage of primary brightner
4		Burnt stain spot bare semibright	Excess primary brightner
5			Normal standard
6		Burnt	High (80°C) temperature
7		Powder, burnt, bare, stain spot	Low (25°C) temperature
8		Powder burnt, bare, stain spot	Organics
9		Powder, burnt, bare, semibright, stainspot	Excess organics
10		Powder, burnt, bare, semibright, stainspot	High pH (10.4)
11		Burnt, stain spot, semibright, streaky	Low pH (1.0)
12—1		Burnt, semiblight, streaky, pits	Zn impurity (0.5g/l)
2		Powder, bare, semibright, no deposit	Zn impurity (2.5g/l)
3		Powder, bare, no-deposit	〃 (5g/l)
4		Powder, no-deposit, streaky, dull	〃 (10g/l)
13—1		Burnt, pit, tain spot	Cu impurity (0.1g/l)
2		Pits Nodeposit, stain spot	Cu impurity (0.25/l)
3		Burnt, semibright, pits no-deposit,	Back side copper deposit (0.5g/l)
4		Burnt, semibright, pits no-deposit	〃) (1.25g/l
5		Burnt, pit, semi bright, no-deposit	〃 (2.5g/l)
6		Powder, no-deposit	〃 (5g/l)
14—1		Burnt, pits	Fe impurity (5g/l)
2		Burnt, pit, stain spot, clondy, blister,	〃 (10g/l)
3		Burnt, pit. stainspot, cloudy, blister bare	〃 (20g/l)

Partition / Sample No.	Hull cell patterns	Reading	Origin of defect
15—1		Bare, streaky, semi-bright. pit	Cr *impurity* (0.15g/l)
2	Burnt,	Bare, dull, streaky, semibright	〃 (0.4g/l)
3	Blueish gray	Bare, streaky, semibright, nodeposit.	〃 (2g/l)
16	Black	Burnt, semibright, *pit* streaky, nodeposit	Zn+Cu (0.5+0.5g/l)
17—1		Powder, burnt, pit, blister	Shortage $NiSO_4$ 0
2		Burnt, pit, blister	〃 50
3		Burnt, pit blister	〃 100
4		Burnt, pit	〃 200
5		Pit	Sufficient $NiSO_4$ $6H_2O$ 400
6		Cloudy	Excess (500g)
18—1		Burnt, pit	Shortage $NiCl_2$ $6H_2O$ (0g)
2		Burnt, pit,	〃 (10g)
3		Pit	(30g)
4			Sufficient $NiCl_2$ $6H_2O$ (70g)
5		Blister, pit	Excess $NiCl_2$ $6H_2O$ (100g)
19—1		Burnt, bare, pit	Shortage H_3BO_3 (0g)
2		Bare, pit,	〃 (10g)
3		Burnt, pit, bare	(20g)
4		Burnt, pit	(30)
5		Burnt	Sufficient (50g)
6		pit	Excess (60g)
7		Blister, pit	〃 (120g)

3.3.3 판독 방법

1) 전류밀도

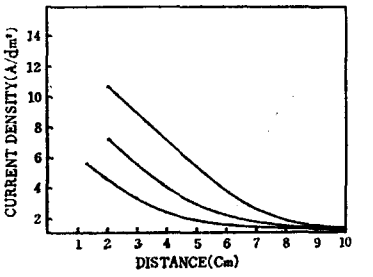
도금시험편은 양극과 음극시험편의 거리에 따라 전류밀도가 달라지며 거리에 따른 전류밀도 곡선은 Fig. 2와 같고 전류를 통한후 음극시험편 각부의 전류 밀도는 A로부터 B로 향함에 따라(Fig. 1 참조) 감소하는데 이때 임의의 점 X의 전류밀도는

$Dx = I\ (5.10 - 5.24\ \log x)$

Dx=A/dm²

I=통전량(전전류)

x=A로부터의 거리(cm)에 의하여 구하며 Hull cell척(尺)으로 직접 읽어도 된다.



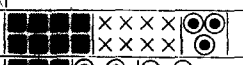
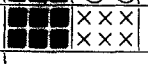
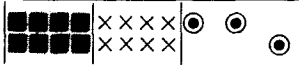
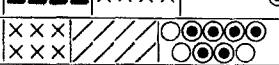
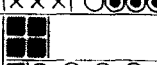
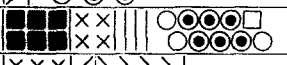
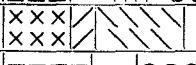
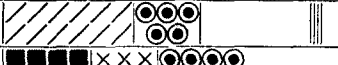
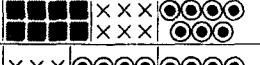
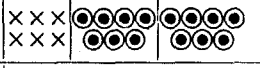
Fig, 2. Current density curves

2) 판독

Fig. 3과 같이 시험편의 10mm 유효부분을 관찰하여 도금상태를 부호화 한다. 판독은 전면적인 광택범위를 관찰하고 양끝에서 중앙으로 관찰하여 결함원인을 찾아낸다.

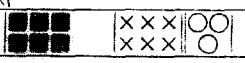
본 연구에서 실시된 표준시편 제작용 기본도금액 조성 및 Hull cell 도금시편의 판독결과는 Table 12와 같다.

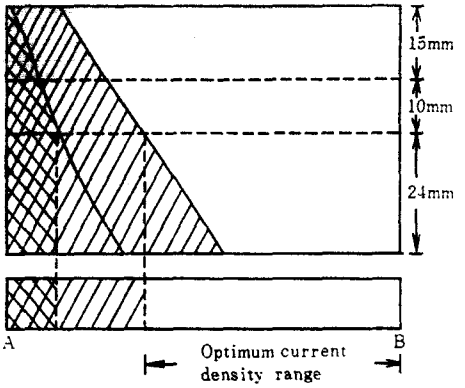
Table 12. Hull cell tests of nickel bathes.

Rartition / Sample No.	Hull cell paterns	Reading	Origin of defect
1		Powdered burnt, pit	Lack ①②③, organics, metal contamination.
2		Burnt, semi-bright, pit	Lack ①②, organics high conc of secondary brightner.
3		Powdered, burnt.	Lack ①, organics.
4			
5		Powdered, burnt	Lack ①③, high pH, metal ccntamination
6		Powdered, burnt, blister	Lack ①③, organics, high conc of primary brightner, metal contamination.
7		Bunt, bare, dull, pit, blister	Lack ①③, lack brightner.
8		Burnt, pit, blister	Lack ②, metal contamination.
9	 Semibright		Excess ③.
	Bright	Burnt, pit, blster	Organics.
10		Burnt, pit, blister	Organics, high conc of secondary brightner.
11		Burnt pit blister	Organics, high conc of secondary brightner, metal contamination.
12		Burnt, bare, pit, blister	High conc of secondary brightner, metal contamination.
13		Powdered, burnt, blister pit	Lack ①②, organics, metal contamination, high conc secondary brightner.
14		Burnt, pit, blister	Lack ①②, metal contamination.
15		Dull pit stresky no depoint	Lack ②, low pH, metal contamination
16		Powdered burnt pit	Lack ①②, high conc of secondry brightner, metal contamination.
17		Burnt somibighrt pit	Lack ③, organics, low conc. of metal contamination
18			
19		Powdered burnt semi-bright	Lack ②, lack of brightner
20		Burnt stainspot pit	Lack ②, organics, metal contamination
21		Burt nsemibright pit	High conc. of secondary brigh-tner, metal contaminati on
22		Powdered burnt pit	Lack, ① organics, metal contamination
23		Burnt	Excess ②,
24		Powderd burnt	High conc of secondary brigh-tner, metal contamination
25		Powdered burnt pit	Lack ①, organics, meta[taoncmination

Parfition / Sample No	Hull cell patterns	Reading	Orgin of defect
26		Powdered burnt stanispot semibright	Lack①②, low conc of secondary brightner, metal contamination
27		Powdered burnt semib-right pit	Lack ①②, high pH, low conc. of secondary brightner, metal contamination
28		Powdered burnt pit blister	Low conc. of secondary brightner, metal contamination
29		Burnt pit blister	Organics, metal contamination
30	black	Powdered burnt pit blister nodecesit	Lack ①, lowconc. of secondary brighter, metal contamination
31		Bare pit semi-bright	Lack③, lack of brightner
		Powdered burnt blister pit	Lack①, organics, low conc. of secondary brightner
32		Burnt pit	Organics, metal contamination.
33		Powdered, burnt	Lack①③, organics.
34		Powdered, burnt	Lack ①③, organics, metal
35		Powdered, streaky, burnt pit	Lack ③, high pH. high conc of secondary brightner
36		Powdered, streaky, burnt	Lack ①③, excess② high pH. organics, metal
37		Powered, burnt, semi-bright	Lack② high conc of secondary brightner
38		Powered, burnt, semi-bright	Lack ② high conc of secondary brightner
39		Powdered, burnt	Lack①, organics
40		Burnt, pit	Organics, contamination
41		Surnt, pit, blister	Organics, metal contamination
42		Burnt, semi-bright, bright. pit	Organics, pH
		Burnt, bare, pit	Brightner, excess H_3BO_3, organics
43		Burnt, pit, blister	Organics
44		Powdered, burnt, semibright, pit	Lack② organics, lack of bright ners
45		Powdered burnt pit.	Organics
46			
47		Powdered burnt blister pit.	Lack①, organics, metal contamination
48		Powdered burnt pit blster	Lack①③, organics metal
49			
50		Powdered burnt bare semibright	Lack①②, high pH organics, metal
51			
52		Burnt streaky pit	Lack①②, excess ③, high pH organics
53		Powdered burnt bare strecky stainspot	High pH, organics, metal contamination
54		Powdered burnt streaky bare semibright pit	Lact①②③, organics, high conc primary brighter.

※ Remark : ① $NiSO_4\ 6H_2O$ ② $NiCl_2\ 6H_2O$ ③ H_3BO_3

Partition / Sample No	Hull cell patterns	Reading	Origin of defect
55		Powdered burnt bare pit streaky	Lack ①②, excess ③, high pH organics



3.4 Spectrograph에 의한 분석

3.4.1 시료조제

도금액을 증발건고하여 5 mg씩 화학천평으로 정확히 달고 high purity carbon powder (Ultra carbon Co.) 10 mg과 잘 혼합하여 Cupped carbon electrode에 다져서 장입하였다.

3.4.2 Instrument

본 기기분석에 사용된 기기의 주요부품은 다음과 같다.

1) Ebert grating spectrograph 3.4m (Jarrell ash Co. No. 40100)
   회절격자의 선수 : 15000grooves/in
   분산능 : 5.0A°/mm(1st order)
   여기장치 : Varisource DC-Arc.
2) photo-processor model 34-100 Jarrel ash Co)
3) Comparator. rocording microphotometer model 23-100 (Jarrel ash Co.)

3.4.3 발광방법

시료를 장입한 cupped carbon electrode를 Arc stand에 고정시키고 이와같은 크기의 high purity carbon rod (Ultra Carbon Co.)를 대전극으로 하여 Table 13의 조건으로 발광시켰다. 이때 사용한 두 전극의 크기는 3.07mm×38.1mm(ultra carbon 105μ)이고 105°C로 건조하여 사용하였다.

Table 13. Fxitation and exposure conditions

Spectral region,	A°……2400~4880
Slit width,	μ……10.35
Slit length,	mm ……1°
Filter,	……none
Arc preburning period,	sec ……1 sec
Arc exposure time,	amp……1.30 sec
Dc arc current time,	amp ……10
Electrodes distance,	mm…… 4
Draft condition,	scale ……0.5

사용된 시료는 청화구리도금액 6종, 황산구리도금액 니켈도금액 및 크롬도금액 각 8종으로 황산구리도금액 및 크롬도금액의 spectrume은 Fig. 4와 같고 청화구리도금액 및 니켈도금액의 spectrume은 Fig. 5와 같으며 니켈도금액 sample No. 1의 spectrogrum은 Fig. 6와 같으며 동 spectrogrum에 의한 불순물 data는 Table. 14와 같다.

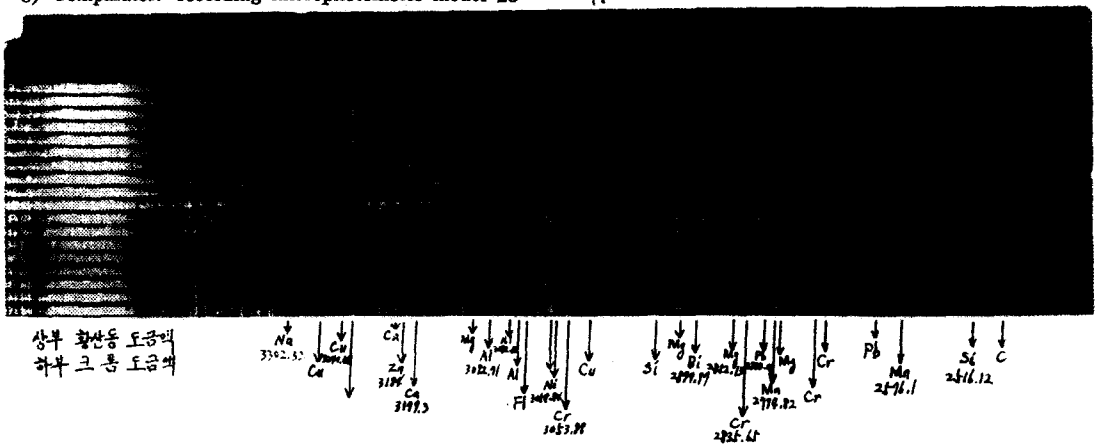


Fig. 4. Spectrum of copper sulfate bath and chromium bath

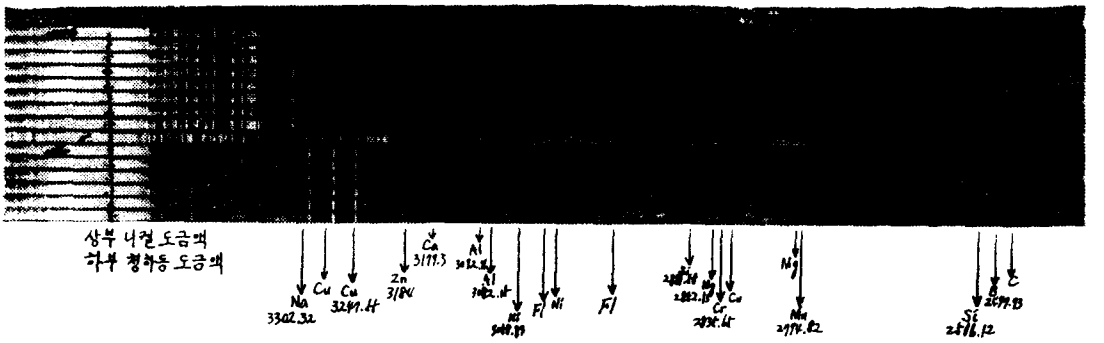


Fig. 5. Spectra of nickel and copper cyanide bath

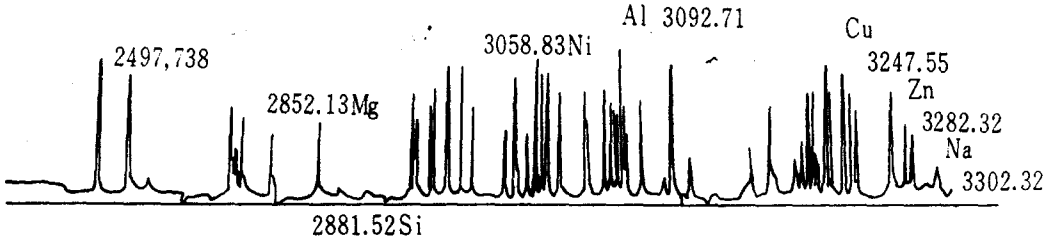


Fig. 6. Spectrogam of nickel bath No. 1

Table 14 Bath analysis by spectrogram

Impurities	Dried Nickel Bath (%)	Dried Chromium Bath(%)
Al	0.1	0.08
Mg	0.45	0.6
Cu	0.7	0.6
Zn	0.5	0.1
Cr	0.04	—
Si	0.2	0.9
Mn	0.06	0.01
Fe	0.2	0.3
Ca	0.47	0.2
Na	0.5	0.3
Bi	—	0.1
Pb	—	0.2
Sn	—	0.08
Ni	—	0.9

※Remark : nickel surfate bath—No. 1
chromium bath —No. 29

4. 결과 및 고찰

4.1 실태조사

103개 도금공장중 46.6% 48개 공장이 소재불명 및 휴폐업등으로 조사가 불가능하였다. 이와같은 조사불능율은 동 공업이 안정되어 있지 못하고 유동적이며 영세성임을 나타낸다고 생각된다.

종업원수에 있어서도 20인이하가 81.3%로서 공장은 소규모이고 도금시설의 빈약은 물론 기술자 0.5인 기능공 3.5인등 기술자 기능공 부족이 두드러지게 나타나고 있다.

검사설비로서 시험기기보유는 두께측정기는 34.5%, 분석장치는 25.4%이나 대업체 몇개 회사를 제외한 여타회사는 기기를 활용하지 목하고 있어 제품의 생산관리에 문제점을 제기하고 있다.

그외 원가계산에 의하지 않고 저원가 수주로 인한 품질수준저하, 도금지식부족에 따른 원자재 낭비 등이 문제점으로 대두되고 있다.

4.2 제품 품질

도금된 제품이 품질검사에서 제일 먼저 받는 검사는 외관검사이고 외관은 상품가치를 판단하는 얼굴이기도 하다. 채취된 제품시료 57개품목을 육안검사한바 외관불량이 19개사로서 33.3%이고 도금두께실측치와 KS치와의 비교는 Table 15와 같고

상지도금인 크롬도금은 80%, 하지도금인 니켈은 26.6%의 불량율을 나타내고 있는 반면 26.3%인 15개 제품은 KS치를 초과하는 과잉도금을 하였다. 이중 2급 해당중 가방부속의 하지도금 구리, 니켈은 10.6μ과 3.9μ으로 각각 263%와 95%, 3급해당품 미싱부속은 11.2μ과 6.1μ으로 각각 12.4%와 22%, 4급 해당품 자동차 밤바는 19.9μ과 13.5μ으로 각각 99%와 35% 초과도금되어 규격에 의한 적정도금, 즉 품질관리면에

Table 15. Inspection result based on KS D 83 2

Thickness	KS Value (μ)		Results			Rejected rate (%)
			Passed	Rejected	Total	
On Cr	0.25		9	36	45	80
On Cu+Ni	Class	(μ)				
	1	3	3	2	5	
	2	5	16	20	26	
	3	10	9	—	9	
	4	20	5	—	5	
	5	30	—	—		
	6	40	—	—		
Total			33	12	45	26.6

서 zero이며 원자재 낭비가 극심하였다.

4.3 도금액 분석

1) 화학분석방법 Hull cell 도금시험 및 spectrograph로 도금액을 분석하였다. 각 분석방법은 각각의 특징이 있으며 특히 spectragraph에 의한 분석은 도금액의 불순물의 종류를 확인하고 그 성분함량을 알기 위하여 우리나라에서 최초로 시도되었다고 생각된다.

Table 16. Bath composition comparison of the result of chemical analysis with specific gravity table chart.

S. G	Chemical analysis				Table chart	
	Sample No.	(1) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Sample No.	CrO_3	(1) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	CrO_3
1.06	—	—	49	86.05	—	84.80
1.07	—	—	—	—	117	100
1.08	—	—	—	—	133	114
1.09	3	110.07	50	134.77	150	129
1.10	25	173.33	13	126.48	166	143
1.11	35	174.80	17	147.21	183	157
1.12	34	177.17	18	139.95	217	171
1.13	46	171.47	2	155.51	234	185
1.14	30	200.50	1	150.69	251	200
1.15	17	216.49	3	165.87	268	215
1.16	1	204.37	20	214.60	286	229
1.17	40	220.09	30	228.07	303	243
1.18	24	242.56	15	217.71	321	257
1.19	14	225.07	35	254.00	339	272
1.20	—	—	54	259.18	357	288
1.21	—	—	12	259.18	375	301
1.22	15	350.12	—	—	398	316
1.23	—	—	8	326.56	—	330
1.24	—	—	10	259.18	—	345
1.25	—	—	—	—	—	360
1.26	—	—	52	411.57	—	375

화학분석은 도금액의 기본조성 성분분석에 주로 이용되며 분석결과 청화구리욕 45종중 저농도 6종, 중농도1 5종 고농도 7종으로 62.2% 및 유리청화소오다 4종 8.8%, 황산구리 34종 중 황산구리 21종 61.7% 및 free H_2SO_4 7종 20.6%, 니켈욕 56종중 황산니켈 26종 46.4%, 크롬욕 54종중 무수크롬 47종 87% 및 3가크롬 12종 22.2%만이 기본조성과 일치되었다.

비중측정에 의거 도금액의 기본조성 함량을 구할 수 있는것은 황산구리욕중의 황산구리와 크롬욕중의 산화크롬이다. 화학분석 결과와 비중측정에 의해 Table chart에서 구한 함량과의 비교는 Table 16과 같다.

본 비중법이용은 비중에 영향을 주는 불순물이 다량 함유되어 비중표 이용은 불가함을 보여주며 비중계로 읽은 CrO_3의 농도와 화학분석에 의한 농도의 차가 50g/l 가 가까이 되면 용금액을 묽혀서 고온도전해를 하거나 ion 교환으로 정제하여야 한다.

황산동의 함량 220.09의 경우 비중은 약 1.125이어야 하나 불순물이 다량 함유되어 비중이 1.170로 측정되고 있다.

2) Hull cell도금시험은 유기광택제, 미량불순물, 도금의 전착상태, 피복력등을 도금을 한 후에 관찰 판독하는 방법으로 예비시험을 하여 표준시편 45종을 제작하였고 본 시험으로 니켈욕 53종을 Hull cell 도금시험을 한 후 도금상태를 Fig. 3과 같은 유효부분을 관찰하여 부호화하고 판독한 바 채취된 니켈욕의 Hull cell 도금시험 결과는 Table 17과 같았다.

3) spectrograph에 의한 분석결과는 Table 13에서 보는 바와 같으며 도금욕 순도는 도금작업을 순조롭게진행시키는 중요한 요소이나 분석결과 불순물이 상상외로 과다하며 황산니켈의 경우 JIS K 1460 2종의 Fe 0.03%, Cu 0.04%에 비하여 spectrograph에 의한 분석치는 각각 0.2% 및 0.7%로서 6배와 17배를 나타내므로 도금욕은 금속불순물 함량이 다량 함유되어 적정 도금욕으로 부적합함을 보여주고 있다.

5. 결 언

공장실태, 제품품질시험 및 도금액을 분석한바 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 기업은 영세하고 도금시설은 빈약하며 기술자 기능공은 부족하였고 제품검사 시험설비는 미비하였다.

Table 17. Result of the Hull cell test

Defect Item / Sample	$NiSO_4 6H_2O$		$NiCl_2 6H_2O$		H_3BO_3		Brightner				pH		Impurities	
							Primary		secondary					
	lack	Excess	lack	Excess	lack	Excess	lack	Excess	lack	Excess	High	low	Metal	Organics
Nickel plating soln. (53종)	26	—	16	2	17	3	4	6	7	8	10	1	29	33

2) 제품품질시험결과 불량율은 외관이 33.3%, 크롬도금두께가 80%, 구리니켈도금 두께가 KS 기준치에 미달인 반면 그중 26.3%에 합당하는 업체의 구리니켈도금 두께가 KS 기준치를 초과하는 과잉도금으로 원자재 낭비가 극심하였다.

3) 도금액 조성이 불균일하고 불순함량이 과다하며 액관리가 전무한 실정이었다.

4) spectrograph에 의한 분석결과 황산니켈의 경우규격치에 비하여 Fe는 6배 Cu는 17배나 많은 금속불순물이 함유되었음을 확인하였다.

5) spectrograph에 의한 분석으로 불순물 금속을규명하였으며 관련업체에 참고가 되게 하였다.

6) 이상의 실태조사와 시험에 의해 파악한 문제점을 해결하기 위한 대책으로서 도금업체의 정비 및 육성, 기능공 양성기관의 설립, 도금시설 기준의 확립과 검사 및 시험시설의 단계적인 구비가 요망된다. 정기적인 도금액관리와 도금조건의 관리로 KS를 비롯한 관련 검사 규격에 합격할 수 있는 품질의 제품을 만들수 있도록 품질관리 체제를 확립하도록 노력해야 할 것이다.

참고문헌

1) KS. D 8302
2) 금속표면기술협회편, 금속표면 검사시험법 Hand Book, 공립출판주식회사 간 (1973)
3) 금속표면기술협회편, 금속표면기술편람, 일간공업신문사간 p. 257-456 (1973)
4) Metal Finishing Guide Book, 63-3 (1967)
5) 村土透외 3인편 : 전기도금의실제, 産業 도서주식회사간(1972)
6) 염희택 : 금속표면처리, 문우당간(1974)
7) DIN 50957
8) A. A Thons; plating 49[3] 270 (1962)
9) U. S Pat 2760928, 2801963, 312053
10) Metal Finishing Guide Book (1963)
11) S. D. KIM, D. W. KIM. K. W. LEE.; 연구보고 21 p. 149-151 (1971)
12) George R. Harrison; MIT Wavelength Table MIT press, Cambridge (1969)
13) L. H. Ahrens, spectrochemical Analysis. 2nd Ed Addison Wesley publishing Co. Reading (1961)
14) Herbert Geduld; Metal Finishing 64[9] 56 (1961)