

< 技術資料 >

電氣鍍金工場에 있어서의 리사이클 (Recycle) 化(Ⅱ)

편집부

2. 鍍金工程의 再檢討

2-2 리사이클에 의한 불순물의 축적과 그 대책

물어 나온 도금액을 리사이클하게 되면 배수처리가 간소화되어 처리약품이 감소할뿐만 아니라 발생하는 슬러지량도 적어지게 되고 또한 도금액이 회수 재이용 되어 도금공장의 합리화에 바로 이어지는 이점이 있기 때문에 최근 일반적으로 불가결한 것으로 이해되기에 이르렀다.

그러나 리사이클의 실시가 부진한 이유의 주된것은

(1) 배수처리장치 메이커 및 도금재료 업자가 모두 자기회사의 이익으로 연결시키기 어려워 적극적으로 못되고 있다.

(2) 도금기업공장도 스스로 연구하는 것에 배반하고 또 불순물의 축적대책을 모르며 도금액의 노화에 따른 트라블의 발생을 우려하여 주저하고 있기 때문이다.

필자(坂田勇治)는 8년전부터 코뮌, 니켈, 시안화구리, 시안화아연 및 황산구리의 각도금 공정을 리사이클화 해 왔다. 그 방법은 가장 단순한 자연방식 또는 강제방식에 의한 도금액의 증발감량에 맞먹는 보급수를 1일 1회, 다량회수조의 최종조에 공급하여 카운터로우하여, 물어 나온 도금액을 원도금조에 되돌려서 재이용하는 방법이다. 그동안 발생한 불순물에 의한 문제점 (trouble)은 그원인을 조사하여 그때마다 연구 고안하여 해결지우므로서 순조로히 작업을 계속할 수가 있었다.

이 체험을 기초로 불순물에 대한 대책을, 도금액중의 불순물 축적의 메카니즘 불순물 농도의 감

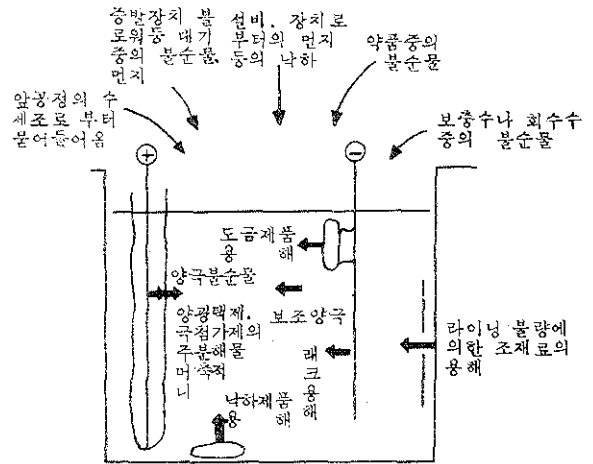


Fig. 2-17 도금액중의 불순물의 혼입 경로

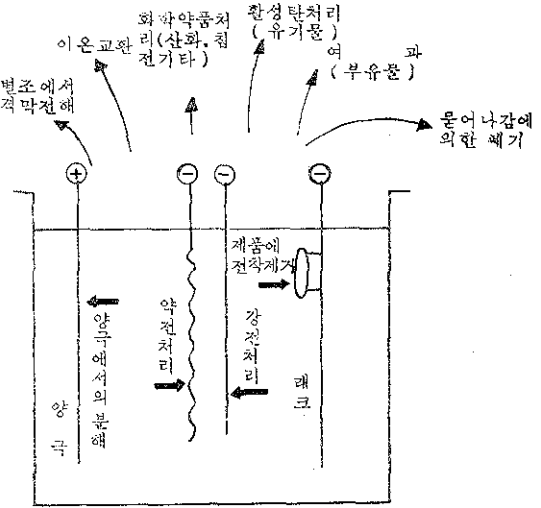


Fig 2-18 도금액중의 불순물의 제거 프로세스

소 대책, 및 각종 도금액의 불순물에 의한 영향과 제거법등의 3 가지 항목으로 나누어 설명한다.

도금액중의 불순물 혼입 경로 및 불순물 제거 프로세스는 그림 2-17 및 그림 2-18에서 명백하게 알수있듯이 리사이클을 하지 않아도 불순물은 증가하게 되고 이것을 제거하는 기술은 이전부터 도금공장에서는 행하여지고 있는 것이다.

리사이클을 하기 때문에 도금액중에 증가되는 불순물은, 자연 또는 강제증발량에 맞먹는 보급수중에 들어있는 마그네슘, 칼슘, 염화물 등이 추가될 뿐이다. 불순물은 리사이클을 행하지 않을때 물어나가는 것에 의하여 감소되지만 대부분의 도금액중에 함유되어 있는 불순물은 미량이므로 리사이클을 행하여도 그 농도의 증가는 그리 걱정할 필요는 없는 것이다.

현장 도금기술의 기본인 불순물의 혼입 감소대책과 불순물 제거기술을 이해하고 그대로 실행하면 리사이클에 의한 도금액의 불순물의 축적은 해결할 수 있다.

2-2-1 불순물축적의 메카니즘

1. 불순물의 혼입경로

- (1) 압공정의 수세조로 부터의 지입
- (2) 도금제품 소재의 용해
- (3) 조중에 낙하되어 방치된 제품의 용해
- (4) 걸이치구 (보조양극을 포함)의 용해
- (5) 양극금속중의 불순물
- (6) 보급약품중의 불순물
- (7) 광택제 및 기타의 첨가제의 불순물이나 분해생성물
- (8) 공기 교환 및 대기 농축에 의한 대기중의 먼지나 기타의 불순물
- (9) 전욕시의 물 및 보급수중의 불순물
- (10) 부대설비로부터 혼입하는 불순물

불순물은 이상과 같은 여러가지의 경로에서 도금액중에 들어오게 되며 리사이클이 완전하면 할수록 계내에 축적농축되어 도금에 악영향을 미치는 결과가 된다.

2. 불순물 축적의 계산

이 계산에 있어서는 수세조에서 카운터 플로우된 보급수의 전량이 최종적으로 도금조에 들어가게 된다는 것을 전제로 한다. (그림 2-19)

여기서 θ : 물어나오는 량 l/hr

W : 보급수량 및 도금조 증발량 l/hr

C_0 : 도금액 농도 g/l

C_n : 제 n 번조의 수세수농도 g/l

$R = C_0/C_n$ $A = W/\theta$

로 하면

$$R = 1 + A + A^2 + A^3 \dots + A^n \dots \dots \dots (1)^2$$

(제1조) (제2조) (제3조) (제 n 조)

의 관계가 성립된다.

(1) 앞서 기술한 1의 (1)~(5)의 경로에서 혼입하는 불순물의 경우

이들 경로로 부터 들어오는 불순물, 여기서는 주로 도금액중에 혼입하는 증발수 불순물의 량을 $1 g/hr$ 로 하고 C_e 를 도금조에서의 불순물의 평형농도 g/l 로 한다.

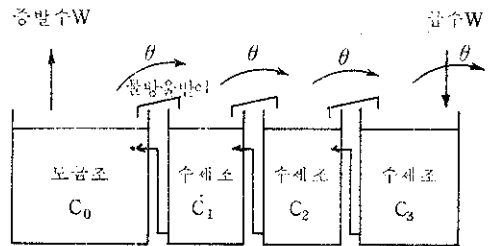


Fig.2-19 자연 리사이클 시스템

물어나온 도금액을 회수치 않을 경우

$$C_e = I/\theta \dots \dots \dots (2)$$

로 된다. 예컨대 지금 $I = 1 g/hr$
 $\theta = 2 l/hr$

의 경우는 C_e 는 $0.5 g/l$ 로 되며 불순물은 $0.5 g/l$ 로서 평형에 달하고 그 이상 증가치 않는다. 이 농도로 도금에 악영향이 없다고 한다면 도금 작업은 안전하게 수행될 수가 있는 것이다. 리사이클하는 경우의 도금액중의 불순물의 평형농도는

$$C_e = I/\theta \cdot (1 + A + A^2 + A^3 + \dots + A^n) \dots (3)$$

로 된다. 지금 수세조를 4조로 하고

$$\theta = 2 l/hr \quad W = 10 l/hr$$

로 하면 $A = 5$ 로 되므로

$$C_e = 1/2 \cdot (1 + 5 + 5^2 + 5^3 + 5^4) = 390 g/l$$

로 되며 도금액중의 불순물 농도는 이 계산으로는 $390 g/l$ 로 되는데 이 수치에 달하기 전에 불순물이 포화 또는 침전하여 도금 불능으로 되어 버리고 만다. 단, 이것은 도금조의 액량을 고려치 않은 계산치이다. 지금 도금액이 $1000 l$ 라 하면 불순물은 $1 g/hr$ 로 증가하므로 1일 8시간 도금을 행하면 1일에 $8 g$, 1개월 23일로하여 계산하면

1개월에 184 g으로 되어 1개년으로는 2208 g의 불순물이 도금액에 혼입하는 꼴이 된다.

이것이 1000 l의 도금액중의 불순물의 전량이므로 그 농도는 2.2 g/l로 된다.

즉 완전크로우즈드의 경우라도 상기와 같은 조건에서는 1년후의 도금액의 불순물 농도는 2.2g/l에 불과하다. 앞에서 말한 계산치에 달하는데는 177년 걸린다.

이들 관계를 그림 2-20, 그림 2-21에 나타낸다. 예를들면 그림 2-20에서 상기치의 도금액이 5000 l라 한다면 1년후의 불순물의 농도는 겨우 0.4 g/l에 불과하고 불순물 증가는 우려할 정도는 아닐을 알 수 있다.

이 계산에는 전항의 (3)을 제외한 혼입 경로로부터 조업시에 저입 또는 용해에 의하여 증가하는 불순물의 경우이지만 (3)의 도금조중에 낙하하여 방치되어 있는 제품의 용해는 야간, 휴일 등 비조업시에도 일어나므로 그 양은

$$\frac{24 \text{ 시간}}{8 \text{ 시간}} \times \frac{365 \text{ 일}}{23 \text{ 일} \times 12 \text{ 개월}} = 3.98$$

로서 조업시의 증가의 4 배가 된다.

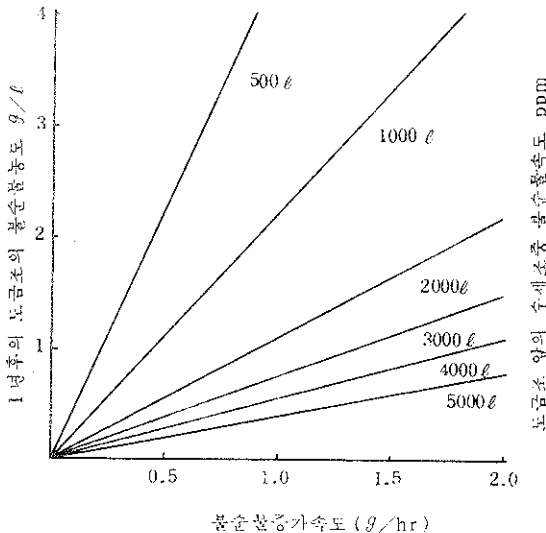


Fig.2-20 완전리사이클 시스템에 있어서의 도금조 용량에 대한 불순물 증가속도 g/hr와 1년후의 도금조중 불순물의 농도 g/l

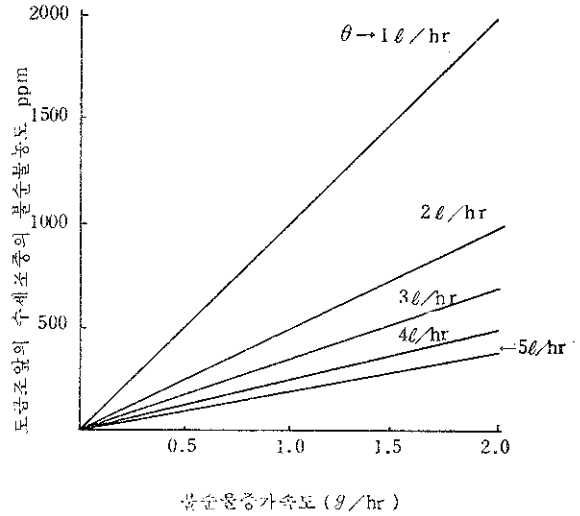


Fig.2-21 불순물증가 속도와 도금조에 물이 들어가는 수세조중의 불순물 농도와 물어나오는 량 θ l/hr 과의 관계

이것으로서도 명백히 알 수 있듯이 도금조에 낙하한 제품은 곧 제거하는 것이 도금액중의 불순물을 증가시키지 않는 비결이다.

(2) 그림 2-20, 그림 2-21의 이용예

예를 들어 도금액 5000 l, 물어나오는 량 3 l/hr 도금조 앞의 수세조중의 불순물을 500 ppm으로 하고, 100% 리사이클한 경우 1년후의 도금액중의 불순물의 농도를 구하면 그림 2-21의 500 ppm과 3 l/hr의 교점으로부터 1시간중의 불순물의 증가량 1 g/hr은 1.4 g/hr로 되며 다시 그림 2-20의 1.4 g/hr과 5000 l선과의 교점으로부터 1년후의 도금액중의 불순물은 0.55 g/l로 된다.

또 도금액 2000 l, 물어나오는 량 5 l/hr 일때, 크롬도금액을 100% 회수했을때의 육중 니켈 농도의 증가를 5년후라도 8 g/l이하로 억제함에는 크롬조 앞의 수세조중의 니켈 농도를 몇 ppm이하로 억제하지 않으면 안되느냐 하는 것은, 1년간에 증가해도 되는 니켈 농도는 1.6 g/l이므로 그림 2-20에 의해 1.6 g/l와 2000 l선과의 교점으로부터 1 g/hr = 1.45 g/hr로 된다. 나아가서 그림 2-21에 의해 1.45 g/hr과 θ = 5 l/hr과의 교점으로부터 수세조중의 니켈농도는 300 ppm 즉 0.3 g/l이하로 할 필요가 있음을 알 수 있다.

(3) 보급수중의 불순물의 축적

여기서 C_{im} 을 보급수층의 불순물 농도라고 하면 회수율 1조로 도금액의 증발감량만을 보급하면

$$C_e = C_{im} (1 + W/\theta) = C_{im} (1 + A) \dots (4)^{1) 2)}$$

로 된다. 지금 $C_{im} = 0.05 \text{ g/l}$ $\theta = 2 \text{ l/hr}$

$W = 10 \text{ l/hr}$ 로 하면 (4)식에 의해

$$C_e = 0.05 \times (1 + 10/2) = 0.3 \text{ g/l}$$

로 되고 도금에 악영향은 없을 것이다.

또 수세조를 4조로 하고 리사이클 했을 경우의 도금액중의 불순물은

$$C_e = C_{im} (1 + A + A^2 + A^3 \dots A^n) \dots (5) \text{로 되므로}$$

$$C_e = 0.05 \times (1 + 5 + 5^2 + 5^3 + 5^4) = 39 \text{ g/l}$$

지금 보급수층의 불순물을 황산칼슘이라고 한다면 39 g/l 라고 하는 농도는 예를 들어, 니켈도금액에서는 그 용해도보다 크므로 불용해성물로 되어 도금은 조작화되고 안정된 품질을 얻을수 없게 되고 만다. 그러나 이것도 도금액량을 고려치 않은 최종적인 불순물 농도이다.

지금 0.05 g/l 의 불순물을 함유한 보급수를 10 l/hr 공급하면 1시간으로 0.5 g 증가한다. 이와같은 조건으로는 1일 8시간 1개월 23일로 하여 1년간에 증가하는 불순물의 총량은

$$0.5 \times 8 \times 23 \times 12 = 1104 \text{ g} \text{으로 된다.}$$

도금조 용량을 2000 l 라고 하면 도금액의 불순물 농도는 $1104/2000 = 0.5 \text{ g/l}$ 로 되고 앞에서 말한 계산치의 39 g/l 에 달하는데는 78년

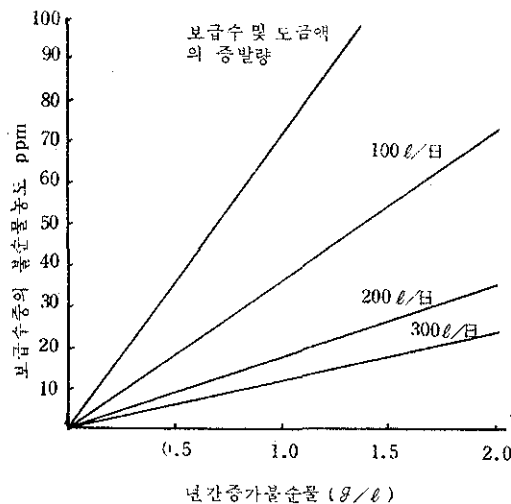


Fig.2-22 보급수층의 불순물 농도 (ppm)와 보급수량에 따른 도금액 (1000 l)중의 연간증가불순물 농도 (g/hr)

걸리는 것으로 되어 실용상 문제는 없다. 이 관계를 그림 2-22에 나타낸다.

예전대 보급수 (수도물, 지하수) 중의 칼슘 농도를 300 ppm 으로 하고 니켈도금조 4000 l , 증발감량이 200 l/일 인 공정에서 100% 회수한 경우의 2년후의 도금액중의 칼슘농도는 그림 2-22에 의해 도금액 1000 l 로는 1년후의 불순물 농도는 1.5 g/l 로 된다. 그러나 이 경우는 도금조가 4000 l 이므로

$$1.5 \text{ g/l} \times \frac{1000 \text{ l}}{4000 \text{ l}} = 0.375 \text{ g/l} \text{이고}$$

$$2 \text{년후는 } 0.375 \text{ g/l} \times 2 = 0.75 \text{ g/l}$$

(4) 불순물축적의 계산과 日本大成工業 Co.의 실정

상기의 계산에 의해서 명백해듯이 용해 또는 물어들이는 불순물 및 보급수층의 불순물은 도금현장에서는 큰 문제로 되지 않음을 알았다. 사실 일본 大成工業株式會社에서의 실제예에서도 크롬도금 2조, 니켈도금 3조, 시안화 구리도금 4조를 8년간 리사이클해 왔지만 보급수에는 지하수를 사용하고 전해제거할 수 없는 칼슘, 마그네슘, 나트륨등에 의한 도금의 트라블은 발생하지 않았다. 또 도금액중의 이들의 농도를 분석해도 상기의 계산은 바른 것이었음을 나타내고 있다.

2-2-2 불순물 감소 대책

도금액중의 불순물의 축적의 메카니즘은 상기와 같은데 도금공정의 크로오드화를 도모하는데 관해서는 불순물의 축적의 방지책을 충분히 검토한 다음에 행하지 않으면 커다란 트라블에 부딪히기에 이른다.

1. 혼입 불순물의 감소법

이 대책으로 먼저 검토하지 않으면 안되는 것은 불순물의 혼입경로를 잘 조사하여 혼입 자체를 방지하는 일이다.

다음에 혼입경로별로 그 대책을 나타낸다. 앞공정부터의 혼입에 대해서는 그앞의 공정의 수세수층의 불순물의 농도를 저하시키는 일이 필요하다. 또한 도금조 앞의 수세수는 유수수세로 하면 좋다. 그것은 이온교환수지를 사용하여 수세수층의 불순물을 제거하는 방법도 있지만 이온교환수로는 도금표면이 불활성화되기 쉬우므로 트라블을 일으키는 예가 있으므로 주의하는 것이 필요하다. 그러나 이것은 수도 및 지하수로는 이와같은 불활성화는 일어나기 어렵다.

도금제품 소재의 용해는 도금이 올라 붙기 어려운 부분에서 잘 일어나므로 전처리공정을 개선하여 소재의 안전한 활성화를 꾀하고 도금의 피부력을 증진한다. 또 도금액중에서 용해가 일어나는 제품에서는 통전한대로 넣거나 스트라이크 도금을 행하면 좋다.

조중에 낙하한 제품의 용해는 각공장마다 의외로 부관심하지만 앞에서 말했듯이 도금을 하지 않고 있는 야간이나 휴일에도 용해를 계속하고 있으므로 불순물 농도의 증가율은 타의 요인의 약 4배로 된다. 따라서 이 대책은 중요하다. 예를 들어 日本大成工業에서는 이전에는 니켈 도금액중의 금속불순물을 매일밤 약전전해에 의하여 제거하고 있었는데 현재에는 지하에 예비조를 놓아 매일 작업 종료시에 도금액을 예비조로 흘러내려 도금조를 비워서 낙하되어 있는 제품을 주어올리는것만으로 약전처리를 하지 않아도 좋게 되었다. 이것은 도금조에 낙하한 제품의 용해에 의한 불순물 이외의 금속 불순물은 작업시에 제품에 전착되어 제거되고 있기 때문이다. 이 예비조를 斷熱構造로 하면 보온 효과도 높고 또 물의의 사고에 있어서도 유효하게 이용할 수가 있다. 그리고 매일 아침 여과기를 통하여 도금조에 도금액을 비워서 갈아줌으로 액의 여과가 완벽해진다.

또한 레크의 용해는 그 디자인 및 접연피복의 개선을 꾀해서 방지하고 또 보조양극의 재료는 도금액에 용해되지 않는 것을 선택한다.

양극, 보습약품 및 광택제등으로 부터의 불순물의 혼입에 관해서는 각각 고순도의 것을 사용한다.

2. 노화액의 재생 및 축적불순물의 제거법

혼입성분을 개선하였어도 아무때도 도금액중에 축적되는 불순물에 대해서는 이것을 제거할 필요가 있다.

(1) 금속불순물

① 전해제거법

니켈도금액중의 아연, 구리등의 중금속은 약전해처리, 또는 상기와 같이 적업중에 제품에 전착하므로 제거할 수가 있다.

크롬도금액중의 철, 아연, 구리등에 대해서는 최근 특수한 격막이 개발되어 전해에 의해 양극실에서 크롬산을 재생시키고, 중금속은 PH가 높은 음극실에서 침전시키는 기술이 개발되어 그 장치가 발매되고 있다.

② 약품처리법

니켈도금액중의 금속불순물은 시판하는 금속불순물 제거제로 제거하고 아연도금액중의 중금속은 황화물에 의한 제거로 화학적으로 불순물을 침전시킨 뒤에 여과 제거할 수가 있다.

③ 알칼리 및 알칼리 토류 불순물

이상에서 말한 것 같이 중금속은 전해 또는 화학처리에 의해 제거하는 일은 비교적 용이하지만 칼슘, 나트륨, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리 또한 알칼리 토류에 속하는 금속은 전착되지 않을뿐 아니라 칼슘염 이외는 불용성의 염으로 되기 어려우므로 제거는 어렵다. 보습수중에 함유되는 이들 염은 보습하기 전에 제거시키는 것이 필요하며 지하수나 수도물의 불순물이 많을때에는 중유수를 사용하거나 또는 공장의 열교환기로부터 나오는 응결수를 사용하는 것이 좋다. 단 후자의 경우에는 잘 체크하지 않으면 약물이 혼입되어 있을때가 있으므로 주의가 필요하다. 그러나 이온교환수에는 유기물이나 박테리아 등의 불순물을 함유하고 있는 일이 있으므로 뜻하지 않은 트라블을 발생시키는 일이 있다. 최근에는 RO, 즉 역침투막이 아주 진보되고 비교적 값싸게 입수할 수 있게 되었으므로 보습수의 정화에 유효한 방법이 되었다. 니켈도금의 광택제중의 나트륨의 축적은 크로우즈드화에 있어서 문제가 된다. 이에 대하여는 약품 메이커는 나트륨을 함유치 않거나 또는 나트륨 함유율이 적은 광택제를 개발할 필요가 있다. 기타의 방법으로서 는 나트륨의 전기투석에 의한 제거법의 개발이 요망된다.

(2) 음이온 불순물

황산, 탄산, 염소 및 황소이온 등의 불순물의 축적에 대하여서는 당량의 양이온의 첨가로 불용성의 염이 주로 생성되는 것은 침전 離別할 수가 있다. 예를 들어 크롬도금액중의 황산이온은 탄산바륨으로, 침전 제거하고 시안옥의 대기농축 또는 공기교환에 의해 증가하는 탄산이온은 수산화칼슘이나 수산화바륨으로 침전 제거할 수가 있고 저온에 있어서의 탄산나트륨의 용해도가 낮은 것을 이용한다면 옥을 냉각시켜 결정으로서 제거할 수 있다.

크롬도금액중의 염소이온은 도금에 해가 있는데 양극에서 전해에 의해 제거가 가능하다.

(3) 유기노폐물

이것은 광택제의 분해에 의해 축적되는 일이 많은데 양극 주머니나 도금조의 라이닝등으로 부터 혼입하는 일도 있다. 이것들은 활성탄에 의해 제거

할 수 있다. 일부의 것은 과산화수소, 과망간산칼륨등에 의한 산화처리를 필요로 한다.

(4) 새로운 제거법

불순물을 함유한 회수액을 도금조에 되돌리기 전에 용해되지 않는 유기용제로 회수액중의 유기불순물 또는 일부의 무기불순물을 추출 제거하는 기술도 연구개발되고 있다.

노화한 아연도금의 크로메이트 처리액을 격막 전해로 크롬산으로 재생하고 아연은 수산화물로서 제거하는 방법도 개발되어 그 장치가 발매되고 있다.

또한 필자는 요사이 3년간의 연구끝에 크롬도금액 중의 금속불순물을 직접 특수음극을 사용하여 전해로 아연, 니켈, 구리 및 철등의 불순물을 제거하는데 성공하였다. 상세한 것은 크롬도금의 항에서 기술하겠다.

문헌

1) Joseph B. Kushner

Rinsing, Pollution and Natural Recycling of Plating Baths, Metal Finishing 8 (1971)

2) Joseph B. Kushner

Water and Waste Control for the Plating Shop (1972)

2-2-3 각종 도금욕에 대한 불순물의 영향과 허용도 및 그 제거법

도금욕의 불순물의 영향 및 제거법에는 많은 연구가 있는데 이 문제만을 종합한 문헌은 아직 없었으나 최근 이에 관한 조사연구 결과(川崎元雄 賈務表面技術 76-1)가 발표되었다. 이 보고를 중심으로 해서 일부에 필자의 연구, 경험을 가하여 정리하였다.

1. 크롬도금욕

(1) 금속불순물의 허용농도와 그 영향

6가크롬 도금욕중의 금속불순물의 허용농도는 다른 도금욕중의 금속불순물의 허용농도에 비하여 상당히 높다. 크롬 이외의 도금욕중의 금속불순물은 도금작업중에 제품에 공석하거나 液狀 음극에서 약전해 처리에 의해 제거할 수가 있지만 6가크롬욕의 경우에는 크롬이외의 금속은 전석되지 않으므로 차츰 차츰 축적되어 크롬도금의 외관에 문제가 일어나게 된다.

다른 도금욕에서는 불순물의 혼입을 어느정도 방지할 수가 있지만 크롬도금욕은 강산성이고 더욱이 산화성이 강하므로 금속용해 속도가 크다. 또 공업

용 크롬도금에 있어서는 도금전에 도금욕중에서 逆電處理(양극처리)를 행하는데 보조극에는 철을 사용하므로 철의 혼입을 피할 수가 없고 그 제거가 큰 문제로 되어 있다.

크롬도금욕중의 금속불순물의 영향을(7)표2-21에 나타낸다. 이것은 도금욕의 종류, 사용조건에 따라 다르지만 일반적으로 고전류부분이 타계되며 전류 효율의 저하, 육전압의 상승, 광택면이 흐리게 되는 등의 영향이 있고 저농도용일수록 불순물의 허용범위가 좁아지는 경향이 있다.

표 2-21에서 알수 있듯이 나트륨의 허용범위는 높은데 이것은 매트라크로메이트욕⁸⁾의 경우와 같이 특히 크롬도금욕에 수산화나트륨 40~60g/l를 가함으로써 전류효율이 좋고 피복력도 향상한다는 보고가 있다. 이렇게 분해 나트륨은 불순물이라기 보다는 첨가제로 생각해도 된다.

크롬도금욕중의 아연의 거동도 나트륨과 마찬가지로 결과를 보이며 현실로 日本大成工業의 크롬도금욕은 4년반의 사용으로 아연이 30g/l로 증가했지만 피복력은 선용당시보다 좋아지고 있다.

(2) 금속불순물의 제거방법

① 격막전해법

오래전부터 크롬도금 욕중의 금속불순물의 제거방법으로서 素懸圓筒을 이용한 격막전해가 행해져 왔다.

그러나 이것은 전해에 의하여 음극실에 이동하는 금속불순물은 적고 불순물 제거 효율이 낮으므로 최근에는 사용되고 있지 않다. 그 이유는 크롬도금중의 크롬산 농도가 높기때문에 양이온의 대부분은 수소이온이고 또 이 수소이온이 이동물이, 다른 불순물로 들어있는 음이온보다 크기 때문이다. 근년에는 음극실에 불순물을 이동시켜서 분리하는 방법으로 변화하여, 노화액중의 음이온, 이 경우는 거의가 크롬산 이온을 격막을 통하여 양극실에 이동 추출하는 방법으로 변화되어 왔다.

이 방법의 하나로서 그림 2-23에 나타낸 것 같은 장치가 개발되었다.⁹⁾ 이것은 금속 불순물을 함유한 크롬도금욕을 음극실에 넣고 전해를 행한다. 이 경우 크롬산 이온(Cr₂O₇²⁻)의 대부분은 양극실에서 전기적으로 이동추출되고 음극실의 크롬산 농도는 점차로 저하함과 아울러 수소이온의 방전에 의한 수소개스의 발생 및 일부의 6가

표 2-21 크롬도금욕중의 금속불순물의 허용농도 g/l

씨 켈	트 욕	규 불 화 욕	저농도 (CrO ₃ 50 g/l) 욕
Diggin 1)	岸 4)	林 3)	加藤, 小西 5)
Cu; 15~20 (0.47~0.63)	Cr ³⁺ ; 8 (0.43)	Fe; 29 (1.56)	Na; 2.3(0.1) ※※ 3.5(0.15)
Fe; 15~20 (0.8~1.08)	전류효율의 저하	Cu; 48.5 (1.53)	Mg; 1.2(0.1) 1.8(0.15)
광택범위, 전류효율, 균일전착성의 저하 등	樽本 등 5)	Zn; 40 (1.22)	Cu; 3.2(0.1) 4.8(0.15)
Ni, Zn, Cd; 해는 없다.	K; 35 (0.9)	55°C, 15A, 40 sec 의 열선택시험에서 이 상을 볼수 없다.	Ni; 2.9(0.1) 4.4(0.15)
Morisset 등 2)	Na; 32 (1.0)	Fe; 17 (0.91)	Fe; 1.9(0.1) 2.9(0.15)
Cr ³⁺ ; 112 (0.65)	Ca; 25 (1.25)	Cu; 25 (0.79)	Cr ³⁺ ; 1.7(0.1) 2.6(0.15)
피트의 발생	Al; 15 (1.65)	Zn; 20 (0.61)	Zn; 3.3(0.1) 5.0(0.15)
林 3)	Mg; 15 (1.25)	55°C, 50 A/dm ² , 10 min의 도금으로 전류효율 및 외관의 저하	Cd; 5.7(0.1) 8.6(0.15)
Fe; 32 (1.72)	Cu; 20 (0.63)	※ 55°C, 10A, 3min의 열선택시험 에서 고전류밀도 부분이 나타난다. 단, Cu, Zn 및 Cd에 관해서는 피부력의 향상을 볼수 있다.	※※ 55°C, 50 A/dm ² , 1 hr의 도 금으로 전류효율 및 외관의 저 하
Cu; 37.2 (1.17)	Ni; 20 (0.68)		
Zn; 48 (1.47)	Fe; 15 (0.81)		
55°C, 15 A, 40 sec의 열선택시험에서 이상을 볼 수 없다. 또 55°C, 50 A/ dm ² , 10min의 전류효 율의 測定結果로도 전류 효율은 저하치 않았지만 Fe는 20(1.08)으로 서리상 석출물로 되었다.	Zn; 20 (0.61)		
	45~50°C, 15 A, 3 min의 열선택시험에 서 고전류밀도부분이 나타난다.		

크롬의 3가크롬 이온에의 환원에 의해 음극실의 pH가 상승하므로 금속불순물을 수산화물

로서 침전한다. 이 침전을 濼別하여 이 3가크롬을 함유하는 액을 양극실에 넣어 또다시 전해한다. 3가크롬은 양극에서 6가크롬으로 산화됨과 아울러 새로이 음극실에 넣어진 노화액으로 부터 크롬산 이온이 격막을 통하여 이동해오기 때문에 양극실에서 금속불순이 적은 농후 크롬산이 재생된다.

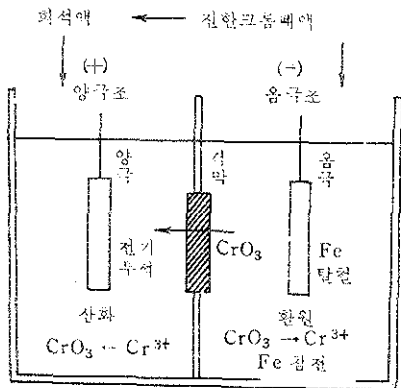


Fig. 2-23 크롬도금액중의 금속불순물 제거 장치 내의 반응의 개념도

이 방법은 일부에서 실용되어 금속 제거법으로서는 효과가 크다고 인정되었으나 batch (회분식) 처리로 되어 설비가 고가이고 또 장소도 필요로 하게 되므로 개량이 요망된다.

② 이온교환수지에 의한 방법

크롬도금욕중의 금속 불순물은 이온교환수지로 제거할 수 있다는 것은 오래전부터 알려져 있다. (1011) 그러나 크롬산은 산화력이 강한 강산이므로 고농도욕에서는 수지의 수명이 극단으로 짧고 2) 3) 경제적이 못된다.

이 방법으로 크롬도금욕 중의 불순물을 제거할 때는 도금욕을 1/5 이상 묽게할 필요가 있고 따라서 용리액은 제차 5배 농축하는 것이 필요하게 된다. 또한 수지재생 공정에서 황산이 혼합하므로 이 제거를 필요로 하는 등, 경제적인 방법이라고는 말할 수 없다. 리사이클화에 있어서 회수액중의 희박 크롬액으로부터 이온교환 수지로 금속 불순물을 제거하는 방법은 실시 가능하지만 처음에 강조했듯이 금속불순물의 증가는 도금욕중에서 일어나며 도금욕으로부터 묻어나오는 불순물은 그 일부분에 불과하므로 불순물 제거법의 최상의 것으로는 되지 못한다.

그러나 최근 캐나다에서 개발된 에코테크법⁴⁾은 수지탑을 15cm ~ 25cm의 높이의 쇼트·벡트라고 미분화한 수지를 사용하여 수분의 짧은 사이클로 흡착, 재생을 자동적으로 행하는 것이다.

着脱의 사이클이 짧음으로 수지에의 흡착효율이 좋고 종래의 수지탑과 같이 수지가 장시간 고농도의 크롬액에 접촉이 없기 때문에 100g/ℓ 정도의 크롬산에 견디며 또한 수지의 소모도 적다. 장치만 염가로 된다면 현장에서 사용할 수 있는 방법이라고 생각된다.

이온교환막⁵⁾에 의한 크롬도금욕중의 금속 불순물의 제거에 대해서도 검토되고 있다. 그러나 제거효율도 나쁘고 막의 수명도 짧으므로 실용적이 되지는 못한다.

③ 특수음극에 의한 직접적인 제거법

격막 전해제거법은 장치도 크고 가격도 높으므로 직접 도금조내에서의 크롬도금욕중의 금속 불순물전해 제거법의 개발을 시도했다. 본 연구는 에바라 유다라이트社의 협력을 얻어 1976년부터 실험을 행하였는데,

i) 아연 크로메이트욕중의 금속아연의 부격막 전해제거

ii) 크롬도금욕중의 철, 니켈, 구리 아연 등의 불순물의 직접 전해제거등, 2가지 방법에 대한 연구개발에 성공하였다.

현재 필자(大成工業)의 공장에서 중간 공업 실험을 시행하고 있지만 일단제의 목적을 달성했으므로 그 이문과 실험예를 제시한다. 나아가서 개선할 가한다면 농후 크롬욕중의 금속 불순물의 유효한 제거법으로 되리라 믿고 있다.

6가크롬도금욕으로부터 금속크롬이 전착하는 기구에 관하여는 많은 설이 있지만 간단히 설명

하면 음극에 있어서의 수소개스의 발생과 동시에 6가크롬, 3가크롬에의 환원이 일어나 이 3가 크롬과 물, 크롬산에 의한 복잡한 음극피막이 음극 표면에 생성한다. 이어서 이 피막중이 크롬이 금속크롬으로 환원되어서 크롬도금이 이루어진다. 크롬도금욕의 pH는 1보다도 낮은 데도 불구하고 전착이 일어나는 음극에 가까운 음극피막내의 pH는 6보다도 높다고 일컬어지고 있다. 철, 니켈, 동, 아연등의 금속 불순물은 불용성의 수산화물, 크로게이트 화합물로 되거나 혹은 금속으로서 전착하는 것도 가능하다는 것에 착안하게 되었다.

전해제거장치는 그림 2-24에 나타냈다. 음극은 스테레스의 봉을 사용하고 표면적 2dm²의 것을 폴리프로필렌의 여과 통(68φ×180mm)의 내부에 넣고 그 중간에 비전도성의 미분을 채운 특수전극을 시열제작하였다. 양극은 페라이트를 사용하고 도금액량 1.5ℓ로 실험하였다. 이 장치는 음극 가까이 미분층내와 용액 복판의 저 PH의 크롬도금액과의 물리적인 혼합속도를 저하시켜 음극에 가까운 미분층내의 PH를 6이상으로 유지하고 이 부분에 침입한 노화 크롬액중의 금속 불순물을 전착 또는 불용성 수산화물(일부는 크로메이트 화합물)로서 沈澱제거하는 것을 목적으로 하였다.

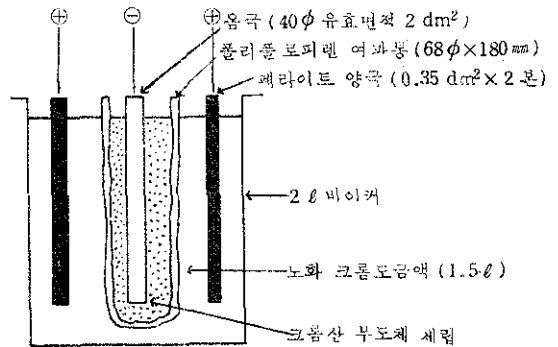


Fig. 2-24 실험 장치

또 이 여과통내에서 발생하는 수소개스는 부력에 의해 외부에 도망칠때에 용액 복판의 노화액을 여과통에 끌어들이므로 도금액중의 불순물 제거가 속행된다. 실험에 의해 상기의 假定이 실증되었으므로 그 일부를 소개한다.

[실험 1]

본실험에 사용한 크롬도금액은 아연 다이캐스트

제품상의 구리 니켈, 크롬도금 공정의 크롬도금액이며 에바공크(증발농축기) 1호기에 의해 증발량 100 l/hr로 4년 6개월 강제 리사이클을 행하고 있는 것이다.

이 도금액의 분석치를 표 2-22에 나타낸다.

표 2-22 실험 No.1의 크롬도금액 분석치

C ₇ O ₃	312 g/l	Zn	28 g/l
H ₂ SO ₄	2.1 g/l	Ni	7 g/l
C ₇ ³⁺	3.1 g/l	Cu	3.1 g/l
F ⁻	25 ppm	Fe	1.2 g/l
Cl	26 ppm	Al	0.7 g/l
		Na	3.5 g/l
		K	2.2 g/l

앞에서 언급한바와 같이 다량의 아연을 함유하고 있음에도 불구하고 피복력도 좋고 도금작업에는 문제는 없다.

장치는 그림 2-24로서 불순물 제거 실험은 전압 10 V로 전류 13 A에서 스타트 했지만 6시간후에 전류는 3 A로 저하시켰다. 이 사이의 총동전량은 약 35 Ahr였다. 미분중내에 침착 제거된 수산화물은 비교적 함수율이 낮고 덩지의 것으로 흑백의 얼룩색이었다. 또한 구리의 일부는 음극에 구리색을 한 금속으로서 석출되어 있었다.

제거할 수 있었던 불순물은 아연 3g, 니켈 0.6g 및 구리 0.5g이며 제거전류효율은 각각 7%, 1.4% 및 1.2%로 되고 총합의 제거전류효율은 약 9.6%였다.

[실험 2]

공업용 크롬의 노화도금액중의 철의 제거를 시도하였다. 하기와 같은 조성의 크롬도금액을 만들어 [실험 1]과 동일장치로 전해하였다.

크롬산 260 g/l, 황산 2.5 g/l, 3가크롬 3 g/l, 철(3가) 22 g/l.

6시간 전해후의 크롬액중의 철은 18g/l였으므로 6g의 철이 제거된 셈이 된다. 총동전량은 96 Ahr였으므로 철의 제거전류효율은 9.1%이다.

[실험 3]

200 l의 제거장치를 시험제작하여 중간공업 실험을 행하였다. 사용한 크롬도금액은 [실험 1]과 동일한 것이다. 동전량은 평균 400 A로 75시간 전해하였다. 총동전량은 3000 Ahr이며 제거된 불순물은 아연 300g, 니켈 54.5g 및

구리 47.7g이었다. 그러므로 제거전류효율은 각각 8.2%, 1.7% 및 1.3%로서 총합제거전류효율은 11.2%로 되었다.

상기 실험예의 미분중에沈着한 불순물은 화학적 처리나 여과를 행할 필요가 없고 제외로 꺼낼 수가 있다.

제거효율은 불순물 함유량이 많을수록 양호하지만 평균 10%정도로서 그리 좋지 않지만 실제의 도금현장에서는 불순물을 허용범위까지로 하면 되므로 약간 또는 휴일에 크롬도금액에 이 특수음극을 넣어서 전해하는 것만으로 충분하며 설비비는 거의 들지 않는다.

(3) 음이온 불순물

① 염소이온의 허용농도와 그 영향

크롬도금액중의 안이온 불순물의 대표적인 것이 염소이온이다. 그 허용농도에 관해서는 많은 발표가 있다.¹⁷⁾ 그값은 발표자에 따라 다르나 이것은 도금액의, 종류, 크롬산농도, 소지금속 및 첨가염화물의 종류등에 의한 것이다. 구불화물에서는 설택투극에 비해 염소이온의 영향을 받기 쉽다고 알려져 있다.³⁾

크롬도금액중의 염소이온의 크롬도금액 미치는 영향은 피복력의 저하와 소지가 구리나 황동등에서는 크롬도금액이 석출치 않는 부분이 부식된다.

허용농도는 30 ppm이라고 알려져 있으나 각 공장에서 자신의 한도를 확인할 필요가 있다.

② 염소이온의 제거법

은에 의한 크롬도금액중의 염소이온의 제거는 산화는 또는 탄산등의 첨가에 의하여 제거할 수가 있지만 값이 많이 먹힌다.^{1)5) 17)} 전극에 의한 양극전해법에 의한 제거는 유효하며 도금 작업중에도 양극에서 산화되어 염소가스^{3) 5) 16)17)18)}로서 제거되고 있다.

이 산화는 도금하고 있지 않을때도 남양극상에 생성한 과산화납에 의하여 염소이온은 서서히 산화되어 제거된다.¹⁷⁾

日本大成工業도 리사이클 2년후에 염소이온이 50 ppm을 넘어 도금작업에 악영향이 있었지만 양극면적을 증가하는 것으로써 자연히 회복되었다.

③ 기타의 음이온

니켈도금후의 수세방법이 나쁘면 황산이온이 증가하여 크롬의 피복력이 저하하지만 이것은 탄산바륨을 첨가하여 불용성의 산화바륨으로서 간단히 제거할 수 있다.

농산은 40g/l 이상 혼입하여도 별로 이상은 없다.

参 考 文 献

- 1) M.B. Diggin, "The Purification of Electro plating Solutions," 村田産業(株) 研究部譯
- 2) P.Morisset et al., "Chromium Plating" P.470 (1954) Robert Draper Ltd.
- 3) 林 禎一, "ケイフツ化ナトリウム添加 クロムめつき浴に関する研究" P.58 (1962) 學位論文
- 4) 岸, 松平, "クロムめつき" P.24 (1964) 日刊工業新聞社
- 5) 樽本敬三, 松本眞明, "めつき浴の無公害, 低毒化に関する研究" 成果普及講習會 テキスト, P.21 (1974) 中小企業廳
- 6) 加藤 進, 小西三郎, 金屬表面技術協會 第52回學術講演要旨集 P.18 (1975)
- 7) 小西三郎, "低濃度クロムめつき浴に関する研究" P.102 (1974) 學位論文
- 8) N.V. Parthasaradhy & T.R. Subramanian, Metal Finishing 66, 70 (July 1968)
- 9) 藤井 穆, 金屬表面技術協會 第48回 學術講演要旨集 P.102, 104(1974)
- 10) F.Furrer, Galvanotechnik, 48, 72 (1957)
- 11) P.Morisset et al., "Chromium Plating" P.522(1954)Robert Draper Ltd.
- 12) 三船義雅, 榎野俊文, 藤本亮司, 尾崎治一, 自振協技術研究報告, 5, 171(1975)
- 13) H.Wiedmann, Metalloberflache, 14, 341 (1960)
- 14) BOB. MULVANEY, クロム酸の回収について, plating, P. 544 (1974)
- 15) CRAIG. BROWN, ニッケルの回収について, plant Management & Engineering 8, 1975.
- 16) 古谷公男, 桑原, 猛, 金子関男, 金屬表面技術協會 第51回學術講演要旨集 P.76 (1975)
- 17) 小西三郎, 由利隆英, 金屬表面技術 26, 268 (1975)
- 18) 永井淑晴, 樽本敬三, 壓司濱子, 金屬表面技術 15, 209 (1964)

2. 니켈도금욕

현재 사용되고 있는 니켈도금욕은 PH 4 부근에서 사용되는 왓트욕이 주제를 이루고 있으며 이에 첨가제를 가하여 광택욕으로 하거나 반광택욕으로서 사용되고 있다.

니켈도금욕을 정상으로 작동시키기 위해서는 욕의 주성분인 황산니켈, 염화니켈, 붕산의 농도를 분석에 의해 적당한 값으로 유지하고 PH, 욕온, 전류밀도를 어느 범위내로 유지하여 작업해야 함은 물론 첨가제의 양을 적정치로 유지하지 않으면 안된다.

니켈도금은 욕중의 불순물에 따라 석출물은 여러 가지 영향을 받는다. 그주된 것은 광택불량, 색조불량, 출부식의 발생, 경도의 이상증대, 도금조의 취성화, 피트의 발생, 내식성의 저하, 밀착불량, 거친도금 및 전류효율의 저하등이다.

불순물은 단독으로도 해를 미치는데 2개이상의 불순물이 공존하면 상승적으로 도금에 악영향을 미치는 일이 많다. 불순물을 금속이온, 음이온, 유기물로 나누어 그 영향과 제거법을 기술하고자 한다.

(1) 금속이온

① 구리

구리이온이 5mg/l 이상 함유되면 철강상에 석출되어 밀착불량의 원인으로 된다. 특히 전류충단이 저전류밀도부에 일어날때 더욱 심하다. 구리는 저전류 밀도부분의 외관을 회색 내지 흑색으로 한다. 구리분의 제거는 0.2 A/dm² 정도의 저전류밀도의 공전해로 제거한다. 욕의 교반을 격렬하게 할때에는 더욱 큰 전류밀도를 사용하여도 된다. 또 시판의 니켈도금욕중의 구리 제거제를 사용할 수도 있다.

② 납

납은 니켈욕중에서 5mg/l 이상 함유되면 회색내지 흑색의 거칠고 밀착이 나쁜 석출을 갖어온다. 제거법은 구리와 마찬가지로이다.

③ 아연

광택욕에서는 함유량이 미량인 때에는 백색의 전착이 되며⁴⁾ 함유량이 증가하면 저전류 밀도부가 회색으로 된다. 또 검은 줄이 있는 도금이 된다.

광택욕에서는 광택제의 종류에 따라 다르지만 허용량은 20~100mg/l 라고 알려져 있다. 허용

량은 재품의 형에 의해서도 다르다. 구리나 납과 같이 저전류밀도 ($0.2 \sim 0.3 \text{ A/dm}^2$)의 전해에 의하여 제거한다.

④ 주석

2가의 주석은 근소한 함유량으로 저전류 밀도부에 흑색의 전착을 일으킨다. 과산화수소등으로 2가의 주석을 4가의 주석으로 산화하면 불용성으로 되므로 이것을 여과하여 제거한다.

⑤ 철

2가의 철은 니켈과 공석한다.

3가의 철은 pH 3.5 이상에서 침전된다. 철은 반전, 피트, 거칠음의 원인이 된다. 2가의 철은 30%의 과산화수소 $0.5 \sim 1 \text{ ml/l}$ 를 가하여 2시간 정도 교반하여 3가의 철로 산화한다.

3가의 철은 수산화니켈이나 탄산니켈로 PH를 5.2~5.5로 올려서 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 에서 2시간 정도 교반한 후 여과하여 제거한다. 그뒤 황산으로 pH를 정상치까지 낮춘다.

⑥ 크롬

6가크롬으로서 $3 \sim 5 \text{ mg/l}$ 이상 존재하면 저전류밀도가 도금이 올라 붙지 않게 되며 함유량이 더욱 증가하면 도금에 줄무늬를 발생케 하고 박리를 일으켜 저전류밀도 부분이 무도금으로 된다.

3가크롬은 PH 3.5 이상에서 침전을 일으켜 조잡한 전착을 만들어 준다.

6가크롬은 차아황산나트륨이나 황산제일철을 가하여 3가크롬으로 환원한다. 예를 들어 5 mg/l 의 6가크롬에 대하여 0.16 g/l 의 황산제일철을 산성에서 첨가한다. 그후 PH를 수산화니켈로 5.8~6.0으로 올려 60°C 에서 4시간 정도 교반한다.

⑦ 알루미늄

알루미늄은 상당한 양이 니켈욕중에 함유되면 전류효율이 낮아진다. 0.27 g/l 이상의 알루미늄의 함유로 저전류밀도부는 백색 분말상의 석출로 되고 고전류 밀도 부분은 박리한다.

⑧ 칼슘

400 mg/l 이하의 함유로는 전착에 영향이 없다. 동상욕중에 다량으로 존재하면 침전이 되어 거친도금의 원인이 된다. 충분한 여과를 하면 제거할 수 있다.

⑨ 나트륨

상당히 다량으로 니켈욕에 함유되어도 외관상에는 영향이 없다. 그러나 전착층의 경도는나

트륨의 함유에 의해 증가돼간다.

예를들어 부광택 왓트욕의 비커스 경도는 230~250정도이지만 나트륨이 40 g/l (황산 나트륨으로서 125 g/l)함유된 왓트욕에서의 도금 경도는 310~320, 92.3 g/l (황산 나트륨으로서의 287.5 g/l) 함유할때의 경도는 400~410으로 된다.

(2) 음이온

크롬산이온, 질산이온, 인산이온의 3개가 고려될 수 있다.

① 크롬산이온

이에 대하여는 6가크롬의 항에서 말하였다.

② 질산이온

다른 산화제와 같은 양상으로 전류효율을 저시킨다.

상당량이 욕에 함유되면 저전류밀도부에서 무도금이 되지만 그 영향은 크롬산 만큼은 대단치 않다.

음극에서 암모니아로 환원되어 제거된다.

③ 인산이온

인산이온은 니켈도금의 한계전류밀도를 저하시키며 또 음극에서 인산니켈로서 침전을 일으켜 조잡한 도금의 원인이 된다. PH를 5.2~5.5로 하면 인산니켈로서 침전하므로 여과하여 제거한다.

(3) 유기물

유기물중에는 도금에 광택이나 평활함(levelling)을 주는 유용한 것과 거의 영향을 주지 않는 것 및 악영향을 주는 것이 있다.

유기물은 대개 광택제가 과잉으로 들어 갔을때 전착물을 메지게 하며 異狀의인 변형을 주는 것이 많다.

유기물을 제거하는 일반적인 방법은 a) 활성탄처리, b) 과산화수소처리 c) 고 PH로 하는 처리 d) 공전해, 등으로서 이들 방법을 적당히 조합하여 시행한다.

예를 들어 활성탄처리는 욕에 $1 \sim 5 \text{ g/l}$ 의 활성탄을 가하고 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 에서 2시간정도 교반한 후 여과한다.

과산화수소 처리는 30%의 과산화 수소수를 $0.5 \sim 2 \text{ ml/l}$ 의 비율로 욕에 가하고 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 에서 교반한다. 그후 활성탄을 가하고 다시 잘 교반한후 여과한다.

(4) 일반적인 니켈도금욕의 정화방법

상기한 바와 같이 불순물은 그 종류와 함유량에 따라 니켈도금에 여러가지 악영향을 미친다. 불순물의 욱에의 혼입 경로가 확실한 경우에는 그 함유량을 분석하여 정확한 대책을 세울수 있다. 그러나 대개의 경우는 도금의 상태가 나빠져서야 비로소 불순물의 존재를 알아차리므로 그 원인이 무엇에 연유된 것인지 결정하기 어려운 때가 많다.

따라서 대책으로서는 일반적인 정화방법을 한 차례 해보아야 되는때가 있다. 그리하여 아래에 니켈도금욕의 일반적인 정화방법을 상세하게 기술하고자 한다.

① 공전해

심하게 공기교반을 하면서 전류밀도 $0.2 A / dm^2$ 정도에서 전해한다. 波形的의 음극을 사용하면 전류밀도의 분포가 다르므로 불순물의 존재를 잘 알 수 있다.

금속불순물의 대부분은 공전해에서 제거된다. 다소 시간이 걸리는 것과 니켈의 손실이 있는 점을 제외하면 욱의 정화에는 다른 2차적인 영향이 없으므로 안전한 방법이다.

② 과산화수소 첨가와 활성탄처리

30%의 과산화수소를 $0.5 \sim 2 ml / l$ 정도 욱에 가하여 잘 교반한다. $60^\circ C$ 부근의 욱온으로 하여 활성탄을 $0.3 \sim 1.0 g / l$ 의 비율로 욱에 가하여 다시 교반하고 1주야 방치후 여과한다. 이 조작으로 유기물의 대개의 것은 제거할수 있다.

③ 고PH처리

수산화니켈이나 탄산니켈에 의하여 욱의 PH를 $5.6 \sim 5.8$ 로 올려서 심하게 교반한다.

활성탄을 가하거나 또는 그대로 여과하여 여액의 PH를 정상치에 되돌린다. 이 조작으로 철, 알루미늄, 3가크롬, 인산등을 제거할 수 있고 거친도금이나 피트가 없어진다.

参 考 文 献

- 1) 川崎他 めつき技術(日刊工業新聞社)
- 2) D.T. Ewing et al, *Plating*, 36, 59, 1137 (1949)
J.K. Dennis and J.J. Fuggle, *Trans. Inst. Met. Fin.* 48, 75 (1970)
- 3) G.T. Greenall and M.G. Kenez, *Plating* 53, 995 (1966)

4) H. Brown, *Trans. Inst. Met. Fin.* 47, 63, (1969)

5) *Canning Handbook on Electroplating*, W. Canning & Co Ltd, Birmingham, (1970)

3. 구리도금욕

(1) 시안화구리도금욕

시안화동도금욕의 불순물로서는 6가크롬, 아연, 철, 유황 및 탄산염을 고려할 수 있다.

① 탄산염

시안화구리 도금욕의 탄산염은 일반적으로 $60 g / l$ 가 허용한도로 되어 있는데 탄산 나트륨에서는 $90 g / l$, 탄산칼륨으로서 $120 g / l$ 가 되면 양극이 용해하기 어렵게 되어 전류효율의 저하, 전도도의 감소, 팽배도금 범위의 감소, 전착층의 조잡화등 악영향이 나타난다.

시안화욕의 탄산근의 증가는 시안의 공기에 의한 산화 또는 공기중의 탄산근이 탄산근으로의 변화 및 양극의 불용해시의 산화에 의한다. 특히 대기 농축기에 의한 강제증발을 행하면 급속히 증가되어 간다. 日本大成工業에서는 농축기에 들어가기 전의 공기를 KOH-용액과 氣液間에 접촉시켜 공기중의 탄산근을 제거하고 있다.

② 탄산염의 제거

냉동법이 가장 효과적이고 시안화구리 도금욕을 일주야 $-3^\circ C$ 까지 냉각시킴으로써 과잉의 탄산나트륨을 結晶析出시킬 수가 있다. 이때 도금액의 전량을 일시에 냉각하는 것은 대단하므로 소량씩 회분식(batch) 방식으로 처리를 반복하는 편이 냉동기가 소형이어도 된다.

도금욕이 칼륨욕의 경우에는 탄산칼륨의 용해도가 크므로 제거가 곤란해진다. 화학적 침전법에서는 산화석회, 시안화석회를 사용하고 탄산근을 탄산칼륨으로서 침전 제거하는 방법이 있는데 현장에서는 그 반응이 늦고 침전의 濃別이 큰일이므로 그리 바람직하지 못하다.

③ 크롬

불순물로서는 6가크롬은, 크롬산의 처리 불충분의 질이 치구로부터 도금욕에 들어오게 된다.

6가크롬의 혼입은 음극 및 양극의 전류효율을 저하시키며 무팽배의 불균일한 구리도금의 원인이 된다. 또한 6가크롬이 증가하면 도금이 올라붙지 않게 된다.

6가크롬의 허용량은 $3 \sim 4 mg / l$ 혹은 $5 \sim 10$

mg/ℓ로 알려져 있지만 도금욕에 EDTA를 가하면 6 가크롬의 유해작용이 상당히 완화된다. 이 밖에 6 가크롬의 환원제로서 糖類, 차아황산나트륨도 사용된다.

④ 아연

불순물로서의 아연은 소량의 경우에는 거의 영향을 주지 않는다. 그러나 0.3~0.5 g/ℓ의 농도로 되면 무광택 도금으로 되며 다시 1.5~2.25 g/ℓ로 농도가 높아지면 황동색 혹은 청동색의 도금으로 된다.

불순물로서의 아연을 제거하기 위해서는 황화나트륨(Na_2S)을 가하여 황화아연으로서 침전 제거하거나 0.3~0.5 A/dm²으로 약전해하여 제거한다.

⑤ 납

납화합물은 시안화구리도금욕의 광택제(0.03 g/ℓ)로서 사용되고 있는 정도여서 소량일 때에는 불순물로서의 영향은 없다. 그러나 납화물은 양극의 표면에 침전을 일으켜 이것이 음극의 제품상에 석출되어 거치른 도금으로 되는 일이 있다. 불순물로서의 납을 도금욕으로부터 제거하기 위해서는 65°C, 0.1~0.2 A/dm²로 공전해하는 것이 좋다.

⑥ 철

시안화구리도금욕에 철이 혼입되면 조잡한 도금으로 되거나 구리양극의 용해물 방해한다. 시안화구리도금욕중의 철은 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 로서 존재하고 있다. 철의 제거에는 동전해에 의한 제거법이 있다.

⑦ 유황

시안화구리도금욕에 유황의 혼입은 불순물이 많은 시안화구리를 사용하는 경우에 많다. 유황은 불순물로서 구리도금에 악영향을 준다.

유황은 제거하는 방법으로서 요도산칼륨(KIO_3)에 의한 산화에 의해 유황을 황산이온(SO_4^{2-})으로 하는 방법과 아연화합물의 定量을 가하여 황아연(ZnS)으로서 제거하는 방법이 있다.

4. 아연도금욕

(1) 일반상황

현재 공업적으로 사용되고 있는 광택아연도금욕은 고시안, 중시안, 저시안 및 징케이트의 알칼리성 아연 도금욕과 염화암모늄의 중성, 내지 산성욕이다.

이들의 욕에서 발표되고 있는 불순물의 허용농도 1)~8)를 표 2-23에 나타내었다. 이 경우 구리의 허용농도는 고시안욕에서는 0.2 g/ℓ이지만 저시안욕에서는 0.4 g/ℓ으로, 허용농도는 고시안욕보다도 높다. 또 납이나 카드뮴의 허용농도는 저시안욕은 고시안욕에 비하여 낮지만 이들 금속분말을 도금액중에 첨가해 두어도 그 용해속도는 저시안욕에서는 고시안욕에 비하여 늦으므로 저시안욕 쪽이 유리하다고 말하고 있다.³⁾

시안욕에서는 황화물은 어떤 류의 금속 불순물의 제거작용이 있을 뿐만 아니라 광택첨가제로서의 작용이 있는데 징케이트에서는 많이 첨가하면 白色塗裝과 같은 아연도금으로 되는 일이 있다.⁷⁾

(2) 납, 카드뮴

납과 카드뮴은 거의 모든 아연도금욕에 있어서 유해하며 광택불량, 양극의 슬러지 생성 등의 현상을 일으킨다.

이 제거방법으로서는 약전해, 아연말 및 황화나트륨 첨가에 의한 처리에 의하여 제거가 된다.

납이나 카드뮴등과 같이 아연말의 첨가 처리가 유효한 금속불순물은 도금작업 휴지중에 양극을 들어내어 치환석출된 불순금속을 브러싱(솔질) 등에 의하여 제거하는 것도 유효한 방법이다.⁹⁾

(3) 구리

구리는 모든 아연도금욕에서 악영향을 미치고 광택불량을 일으키며 양극의 화학적 용해물 축진한다.

제거방법은 시안욕에서는 약전해 처리에 의하여 제거한다.

징케이트욕에서는 아연말처리에 의하여 용이하게 허용농도 이하로 하는 것이 가능하다.⁶⁾

(4) 니켈

시안욕의 경우에 소량의 니켈은 광택 작용이 있지만 과잉으로되면 줄무늬가 발생하며 도금은 깨지기(brittle)된다.

니켈은 전해에 의하여 제거되지만 이것은 고전류 밀도에서 장시간이 필요하며 욕을 갱신하는 편이 좋다고도 말하고 있다.²⁾

(5) 철

시안화아연 도금욕중의 철은 페로시안 나트륨 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 으로 되어있어 그 허용농도는 철로서 15 g/ℓ이요⁴⁾이것을 페로시안화나트륨으로 하면 130 g/ℓ으로 된다. 이것은 도금액

표 2-23 각종 아연도금액의 불순물 허용농도

고 시	안 욱	저 시 안 욱	정 케 이 트 욱	염 화 압 모 늬 욱
Diggin ¹⁾	Foulk ⁵⁾	Geduld ³⁾	小西 ³⁾	Bellinger ⁸⁾
Cu : 0.075 g/l	Cu : 0.04 g/l	Cu : 0.4 g/l	Pb : 0.015 g/l	Cu : 0.05 g/l
Cr ⁶⁺ : 0.015 g/l	Pb : 0.02 g/l	Pb : 0.01 g/l	Cu : 0.025 g/l	Fe : 0.8 g/l
기 타 ; Pb, Sb, Cd	Fe : 1.5 g/l	Cd : 0.03 g/l	Fe : 0.05 g/l	
	Ni : 0.04 g/l	Sn : 0.1 g/l	Ni : 0.05 g/l	
Benner ²⁾	Cr ⁶⁺ : 0.02 g/l		Cr ⁶⁺ : 0.05 g/l	
Pb : 0.05 g/l			S ²⁻ : 0.01 g/l	
Cd : 0.05 g/l	柳田 ⁵⁾			
Cu : 0.075 g/l	Pb : 0.01		Geduld ⁷⁾	
Fe : 影響 없음	~0.02 g/l		S ²⁻ : 0.075 g/l	
Cr ⁶⁺ : 0.005 g/l	Cu : 0.05 g/l			
CO ₃ ²⁻ : 120 g/l	Ni : 0.025 g/l		柳田 ⁵⁾	
	Sn : 0.05 g/l		Pb : 0.003 g/l	
Geduld ³⁾	Cd : 0.025 g/l		Cu : 0.03 g/l	
Cu : 0.2 g/l	~0.05		Fe : 0.1 g/l	
Pb : 0.04 g/l	Cr ⁶⁺ : 0.025 g/l		Ni : 0.1 g/l	
Cd : 0.15 g/l			Cr ⁶⁺ : 0.001	
Sn : 0.1 g/l			~0.003 g/l	

을 냉각시키면 제거할 수가 있다. 예를들어 7.8 C까지 냉각하면 페로시안화 나트륨으로서 약 50 g/l, 철로하면 4.3 g/l로 저하시킬 수가 있다.

(6) 6 가크롬

고전류 밀도부분에 구름껍 또는 부풀음이 생기고 0.4 g/l 이상으로 되면 전류효율의 저하를 볼 수 있다.

제거방법으로서는 하이드로살파이드(hydrosulfide)가 아연말의 첨가¹⁾ 또는 고전류 밀도 전해에 의하여 3 가크롬으로 환원할 수가 있다.

(7) 탄산이온

다량으로 함유되면 시안옥²⁾ 및 징케이트옥⁶⁾에서 광택제가 鹽으로析出하는 일이 있다. 그러나 시안옥에서는 37.9 g/l의 탄산염은 주철에의 아연도금을 양호하게 하거나 또 양극의 용해물 안 정제하고 도금욕중의 아연농도를 일정하게 유지하는데 도움이 된다고 알려져 있다.²⁾

도금욕중의 탄산이온은 냉각법이나 수산화 칼슘의 첨가에 의하여 제거할 수가 있다.

參 考 文 獻

- 1) M.B.Diggin, "The Purification of Electroplating Solutions" 村田産業研究部譯
- 2) H.L. Brenner, R.R. Bair, Plating, 44, 151 (1957)
- 3) H. Geduld, Metal Finishing, 67 [4] 52 (1969)
- 4) D.G. Foulk, Metal Finishing, 67 [6] 99 (1969).
- 5) 柳田和男, 電気めつき技術ガイドブック, P.207 (1975) 東京鍍金材料協組合
- 6) 小西三郎, 植杉正光, 大関紀夫, 金屬表面技術 20, 315 (1969).
- 7) H.Geduld, Metal Finishing, 71 [8] 45 (1973)
- 8) K.P. Bellinger, Plating, 56, 1135 (1969)
- 9) J.A. Weber, Electrodeposition and Surface Treatment, 1, 4, (1973)