

<技術解説>

## 金屬表面處理의 最近動向 (I) \*\*

廉 熙 次\*

우리나라의 金屬表面處理는 中進國의 隊列에 오르고 있음에도 不拘하고 아직도 技術面에서나 量産面에서나 先進國의 表面處理分野에 많은 後進性과 零細性을 免하지 못하고 있다. 같은 中進國인 台灣의 例를 보더라도 人口는 적어도 金屬表面處理 分野에서의 自動鍍金裝置의 台數나 表面處理工場數 그리고 技術面에서도 우리나라보다는 優位에 있는 것을 外國人을 통해서 伝해 들을 수가 있다.

우리나라도 輸出의 增大와 더불어 工産品의 輸出이 活氣를 띄므로써 金屬表面處理도 技術面에서나 量産面에서 急激한 向上을 보였고 所謂 鍍金은 當然히 縮쓰는 것에서부터 그런데로 쓸만하다는 水準까지 오게 되었다. 그러나 아직까지도 韓國의 金屬製品은 싸구려 物件으로 通하는 勞動集約的 製品의 脫을 벗지 못하고 있는 形便이다. 最近에 100億弗 輸出을 達成한 우리나라에서는 最低賃金을 3萬원으로 끌어 올렸고 이것이 또한 5萬원으로 올리고자 政府에서 各企業體에 종용하므로써 漸次 勞動集約的인 事業은 斜陽길에 접어 들었고 円貨의 甚한 昂騰으로 原料原價가 急激히 높아지므로써 輸出目標에 危脅을 느끼게 하고 今年 6月부터는 輸出目標의 未達하는 實情에 이르렀다. 이 輸出未達은 上記의 原因에만 있는 것이 아니고 一部製品의 內需의 增大로 因한 것도 相乘作用을 하고 있는 것은 事實이다.

이와같은 것은 着實한 中進國으로 발돋움하는 一種의 陣痛期인지도 모른다. 그러나 이와같은 陣痛期에는 輸出의 增大에는 싸구려 物品의 量産의 從來方法은 價格面에서 人件費와 原資材의 昂騰으로 國際價格을 上廻하게 되고 따라서 이러한 工場은 倒産의 危機에 處하게 될 것이다.

이때 우리의 打開方向은 當然히 物件의 質的向上으로 高價品의 輸出 即 附加價值가 높은 技術이 附加된 製品이나 事業으로 轉換하므로써 이루어질 수 있을 것이고 또 하나의 方向은 生産設備의 自動化로 人件費가 차지하는 比率을 되도록이면 낮추는 方向으로 움직여야 할 것이다.

이러한 方向의 一環으로서 製品의 最終이고 價值向上의 主役이 되는 表面處理 技術의 向上과 量産體制의 確立은 時急하다고 할 수 있다. 政府에서도 이것은 實感하여 이러한 目的에 政府豫算이 漸次 使用되기 始作하였으며 本 세 미나도 이 目的의 하나로 볼 수가 있는 것이다.

于先 韓國에서의 鍍金界의 實態의 一部를 觀察할 때 그 工場의 生産能力을 設備에서 엿볼 수가 있을 것이다. 昨年과 今年에 걸쳐서 質加工工場, 프라스틱상의 鍍金工場 또는 最終製品이 全量 鍍金으로 이루어지는 工場등에서 새로운 鍍金工場을 計劃하고 있고 또 새로운 輸出先을 얻어서 新設하는 工場이 많이 생기고 있다.

이러한 工場들은 勿論 半自動에서 부터 全自動까지의 鍍金施設을 하는 것이 일반

\* 金屬表面處理研究所長

\*\* 本稿는 1978年9月 工業振興庁 主管 趨勢 및 廢水處理에 관한 세미나에서

本工学会 主催로 열린 最近의 鍍金技術의 강연한 내용임.

적이다. 이러한 工場들의 實例을 들면 볼트 너트의 韓國最大메이커인 太陽金屬工業株式會社가 全自動 亜鉛바렐鍍金機를 昨年에 導入, 今年初에 稼動하기 시작하였고 今年에 또다시 全自動 亜鉛바렐鍍金機를 導入契約을 맺었고 三星電子도 全自動 亜鉛鍍金機를 契約하고 있으며 現代그룹에서도 2곳에서 全自動 니켈-크롬鍍金機를 導入코져 輸入先을 檢討中에 있으며 工具系統에서, 또 防衛産業系에서, 플라스틱상의 鍍金系統에서 기타 産業部門에서 現在 計劃中에 있으나 各自會社內의 機密에 屬하므로 여기서는 仔細히 論하지 않기로 한다.

이와같은 事項下에서는 우리 表面處理業界의 使命感은 極히 크다 할 수 있으며 鍍金에서도 技能者의 時代에서 엔지니어時代로 變遷해 가는 轉換點에 서 있다.

따라서 우리는 새로운 覺悟로서 中進國의 現位置를 先進國으로까지 끌어 올린다는 氣魄을 가지고 일해야 할 것이다.

이러한 意味에서 金屬表面處理業界의 國內는 勿論 海外의 技術動向을 아래와 같이 알아보기로 한다.

### 1. 最近의 光沢劑의 傾向<sup>1)</sup>

最近의 鍍金技術은 대단한 發展을 하고 있으나 이것은 優秀한 光沢과 平滑作用을 나타내는 添加劑의 開發과 光沢平滑鍍金技術의 進歩에 크게 起因하고 있다.

光沢이 좋은 鍍金은 商品價値를 높이며 平滑性이 좋은 鍍金은 素材의 研磨에 消費하는 勞力의 節約 또는 省略시키며 多層鍍金의 自動化를 可能케 했다. 電氣鍍金의 主要用途는 裝飾이며 外觀을 대단히 重要視하나 最近에는 機能面에서도 光沢劑는 單純히 光沢뿐만 아니고 皮膜特性에 影響을 많이 주는 경우가 많다. 商品으로서 鍍金된 物件은 外觀은 勿論이고 被覆性, 柔軟性, 耐蝕性, 硬度, 均一電着性 등

도 重要하다. 그러나 鍍金에서 要求하는 各種性能 중에는 서로 相反되는 것이 많다. 예를 들어 光沢作用이 좋은 添加劑는 反面 鍍金屬이 脆性이 커지는 一般的 傾向이 있다. 이 때문에 光沢劑는 化合物을 單獨으로 사용되는 경우는 드물고 거의 다 複數로 사용하여 併用하므로써 欠陷을 克服하기도 하고 相乘效果로서 性能을 向上시키고자 하기도 한다.

最近 重金屬의 規制로서 排水가 쉬운 鍍金液 예컨대 시안化合物을 使用하지 않는 鍍金液, 低濃度浴, 重金屬處理가 간편한 鍍金液으로 移行되고 있으며 鍍金液의 묻어나오는 것의 回收, 洗滌水의 循環 再使用 등 排水處理의 크로스드化, 싸이클화를 中心으로 鍍金液이나 光沢劑의 開發이 推進되고 있다.

#### (1) 銅鍍金

보통 使用되고 있는 光沢銅鍍金은 黃酸銅鍍金, 피로磷酸銅鍍金, 시안化銅鍍金の 3種類이며 니켈, 크롬鍍金의 下地鍍金으로 사용되는 수가 많다. 따라서 光沢, 平滑性은 一般적으로 니켈鍍金보다는 強하게 要求되지는 않으나 良好한 光沢과 平滑한 銅鍍金은 素地金屬面의 欠陷을 메워주며 특히 핀·홀이나 收縮孔이 많은 亜鉛다이 캐스트에 대해서는 強한 平滑作用이 있는 銅鍍金이 使用되고 있으며 耐蝕性向上에도 作用하고 있다.

현재의 光沢있고 平滑한 黃酸銅鍍金은 아는 바와 같이 液中에 微量의 一定量의 塩素이온의 存在下에 有機黃化合物, 界面活性劑와 染料併用 效果에 의해서 되게 되어 있다. 이 目的에 사용되는 有機黃化合物은 單獨으로는 鍍金의 電着이 되기가 쉽고 光沢效果는 없으나 포리·에텔基를 가진 化合物 등을 併用하면 光沢作用을 나타내며 鍍金이 없어지고 被覆力이 좋아지며 染料는 위의 化合物과 같이 使用하면 光沢이 좋아지고 電流密度範圍가 커

지고 平滑性이 높아진다. 最近의 研究에 따르면 사후라닝 G 등이 染料로서 레베링에 效果가 크다는 것이다. 이 鍍金은 素材의 表面에 있는 數미크론의 핀홀이나 흠은 5~10 μ 정도의 鍍金으로 메워진다.

피로磷酸銅鍍金은 우리나라에서는 많이 사용하고 있지 않으나 프린트基板의 스투홀에는 거의 모두 이것을 사용하고 있다.

이 浴은 少量添加되는 암모니아수가 若의 光沢作用을 나타내며 이것과 有機黃化合物系 光沢劑와 相乘作用으로 光沢平滑鍍金이 이루어지며 後者만 가지고는 光沢鍍金은 이루어지지 않는다. 이 鍍金液은 黃酸銅鍍金과 比較했을 때 光沢, 平滑性, 安定性이 모두 떨어지며 作業性도 좋지 않다고 한다. 이것은 錯塩으로부터의 電着이며 따라서 強한 레베링이 얻기 힘든 것과 光沢劑가 液中에서 코로이드質이 되고 있어 濃過로서 쉽게 除去된다는 것과 피로磷酸의 加水分離로서 生成되는 올소磷酸의 蓄積이 일반적인 鍍金工場에서는 管理하는데 多少 問題가 있으며, 이것이 光沢과 레베링을 低下시키고 光沢範圍를 좁혀 주고 있다. 처음으로 시안분이 없으므로 排水處理에서 有利한 점이 있어 많이 사용되었으나 銅이 重金屬의 하나로서 強하게 規制된 후로는 이 液의 銅의 排水處理가 意外로 힘든 것과 鐵이나 亞鉛 다이캐스트상의 鍍金에는 如前히 靑化銅 스트라이크가 必要한 것 등으로 光沢黃酸銅鍍金보다는 裝飾用에는 下地로써의 메리트가 적다. 또한 鍍金중 段이 생기는 傾向이 많아서 不利한 점도 있다.

(2) Ni 鍍金

이 液은 왓트浴에 光沢劑가 들어가 있는 것이 대개 使用되고 있으며 以外에 왓트浴에 塩化니켈을 많이 넣어서 高速度 鍍金을 하는 경우도 있고 슬파민酸니켈을 混用한 것도 있다. 그러나 이것은 그리 큰 메리트는 없고 오히려 왓트浴이 光沢

劑에도 效果的이다.

半光沢 니켈鍍金은 光沢 니켈鍍金보다는 一般적으로 低応力이며 柔軟성이 좋고 被覆力도 좋으나, 때로는 被覆力과 密着向上을 위해서 적절한 니켈스트라이크를 할 때가 있다. 예를 들어 全塩化니켈浴, 또는 塩化니켈, 100~150 g/l, 硼酸 30~40 g/l, pH 3~4 등이다. 또한 耐蝕성이 좋은 鍍金을 鉄素地에 하고자 할 때는 多層니켈鍍金→크롬鍍金(마이크로·포라스 또는 마이크로·크랙크 크롬鍍金)을 하고 있으나 多層니켈鍍金の 工程은 다른 니켈鍍金에서 흔히 실시하고 있는 回收槽나 水洗槽는 니켈의 活性度の 低下를 만들어 주는 傾向이 있고 니켈鍍金層間的 密着不良이 생기기 쉬운 것을 防止하기 위해서 設置하지 않고 있다. 따라서 光沢劑 以外의 主成分은 光沢 以後의 鍍金液에서는 補充할 必要가 없으며 二重, 三重니켈鍍金에서는 濃도가 높은 光沢니켈鍍金液이 된다. 마이크로포라스 크롬鍍金이 最近에 많이 使用되고 있고 또한 마이크로·크랙크 크롬鍍金도 高応力の니켈 스트라이크 方法으로 이루어지는 方法도 있으므로 이 니켈스트라이크液 후에 回收槽를만들어서 recycle로 할 수 있는셈이 된다. 이때는 스트라이크液내의 微粒子 또는 特別한 添加劑는 이온交換樹脂 등으로 除去한 후에 다시 半光沢니켈浴에 補充用으로 使用할 수도 있다. 또한 이 recycle을 위해서 또 耐蝕성의 向上을 위해서 黃분이 없는 光沢니켈鍍金方法도 開發되어 있다.

니켈鍍金液에서도 排水處理問題로 볼 때 低濃度浴의 開發이 要望되고 있으나 濃度の 低下는 電流密度가 좁아지고 光沢과 레베링이 나쁘고 被覆力도 低下되는 傾向이 있어서 현재의 水準으로 維持하는 것이 좋으나, 最近 니켈-鉄合金鍍金(約 20% 鉄包含)을 사용하므로써 니켈의 節約이 되고, 光沢과 레베링, 被覆力인 同等 또는 그 以上이며, 여기에는 黃酸第1鉄과 鉄의 錯化劑, 酸化防止劑(糖類, 숴ん化合物)

光沢平滑剂 (一般 光沢니켈鍍金과 同系의 化合物)가 一次,二次光沢剂로서 使用되고 있다.

(3) 亜鉛

亜鉛도 鐵鋼의 防蝕은 勿論 装置用을 經한 用途가 많아져서 光沢과 平滑性이 重要하게 되어 있다. 그러나 亜鉛鍍金은 그 自体로서는 色과 구름끼 光沢이기 때문에 化学研磨로서 稀薄酸 (0.5~2% HNO<sub>3</sub>)에 数秒 浸漬하여 色과 구름끼를 除去하고 防蝕의 目的으로 有色 또는 無色 크로메이트 또는 黑色 크로메이트, 國防色 크로메이트 등의 處理를 한다. 이때 鍍金層이 光沢과 平滑性이 나쁘면 (특히 電着結晶이 나쁠 때) 크로메이트 후에도 面이 나쁘다. 光沢亜鉛鍍金은 靑化浴 (低, 中, 高濃度)과 시안분이 없는 징케이트浴, 塩化亜鉛浴 (中性, 酸性浴)이 工業적으로 使用되고 있으나 塩化亜鉛浴의 使用은 적다. 이 塩化浴의 光沢鍍金은 光沢平滑性 모두 좋으나 鍍金의 柔軟性과 裝置의 腐蝕性이 問題가 되어 있다. 最近 징케이트浴도 使用되고 있으나 靑化浴도 中, 低濃도가 作業性이 좋기 때문에 아직도 先進國에서도 널리 使用하고 있다.

우리나라에서는 아직도 大部分이 高濃度 光沢 靑化亜鉛浴을 使用하고 있다. 왜냐하면 高濃度에서는 多量의 力性알칼리와 靑化物이 있기 때문에 相當한 脱脂力을 가지고 있으며 다른 鍍金과 같이 前處理를 대충해도 되고 光沢剂를 거의 사용하지 않아도 시안분에 의해서 結晶이 微細化하여 어느 程度의 鍍金은 된다. 그러나 低시안이나 노우시안에서는 液管理나 前處理를 다른 鍍金 (銅, 니켈, 크롬)과 같이 徹底하게 해야 하며, 光沢剂도 充分히 使用해야 한다.

靑化浴이나 징케이트浴 (노우시안浴)에서의 光沢剂는 아민類와 에피크롤·히드린의 反應物이나 芳香族 알데하이드類가 널리

알려져 있으며 예를 들어 이미다졸과 에피크롤·히드린의 反應物과 아니스알데하이드의 併用, 포리에치렌·아민과 티올基를 가진 이온化合物과 헤리오로핀이나 니코틴酸아미드의 併用 등의 使用例가 特許에 나타나고 있다. 기타 靑化浴에는 以外에 폴리비닐·알콜, 젤라신, 칼보키실·메틸·셀룰로스 등 (이들은 低電流密度部에 作用이 強하고 平滑性이 크다)이 使用되고 있다.

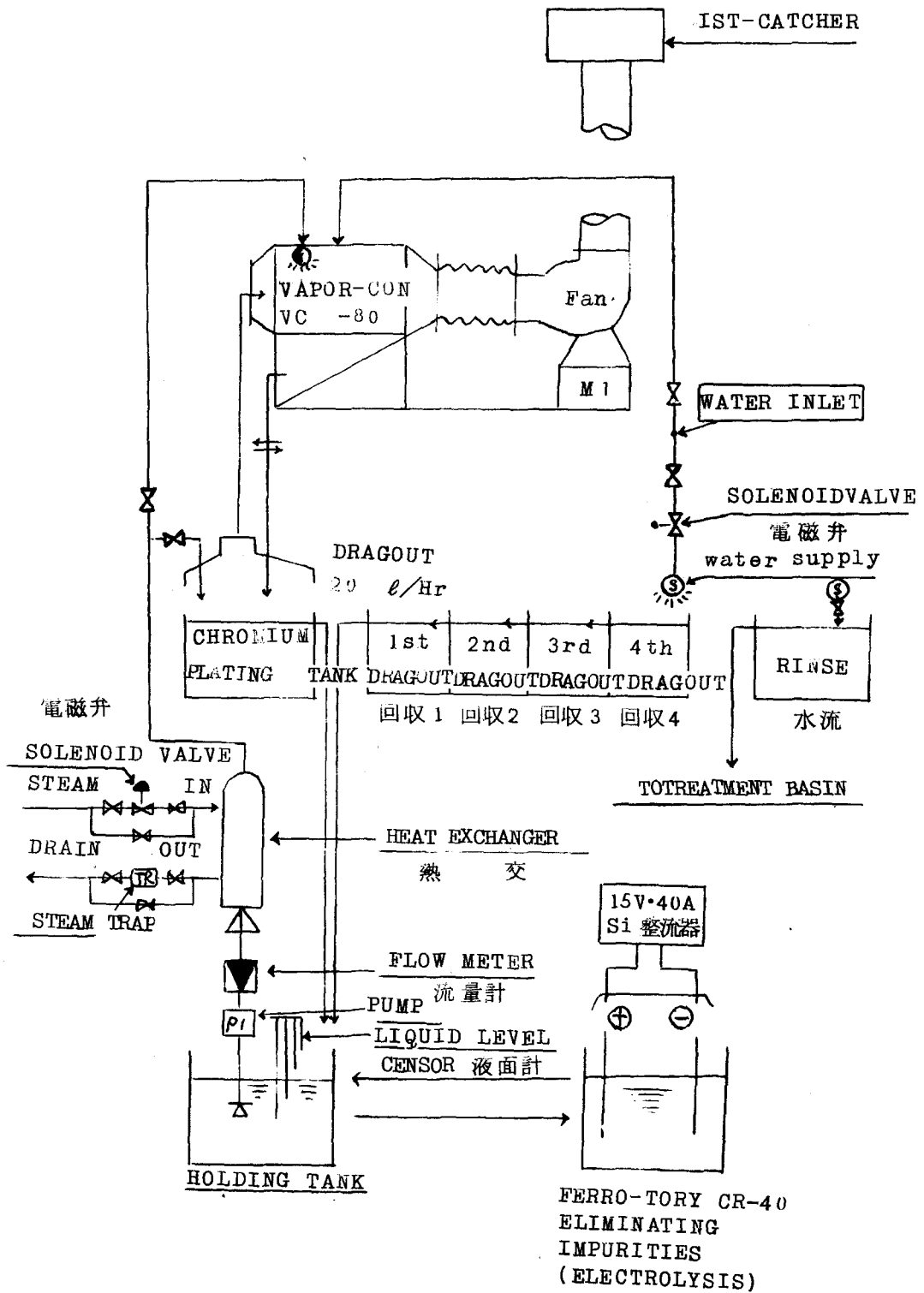
2. 크롬鍍金의 動向

(1) 크롬鍍金液의 리사이클에 대해

크롬鍍金은 公害問題때문에 低濃度 크롬鍍金에 關心이 많았었고 一次的으로 이러한 方向에서 公害問題를 最少限으로 줄이는 方向과 크롬鍍金液을 徹底히 回收하여 廢水로서 나가지 않게 하자는 方向이 있으며, 또 하나는 처음부터 公害가 없는 3價크롬浴을 使用해보자는 方向이 있다.

위에서의 둘째 方向인 크롬鍍金液 回收方法은 水洗에서 逆流方法과 回收液을 濃縮해서 다시 使用하는 所謂 유지라이트 Co.의 에바공크, 中央製作所의 베이퍼콘이 이것들이며, 이것은 低濃度크롬 鍍金液에서도 適用되어 將次 必히 이러한 方向으로 우리나라에서도 나가는 것이 바람직 하다.

이 方法은 우리 金屬表面處理誌에도 여러번 紹介된 것으로 여러분이 많이 알고 있으리라 믿는다. 그림 1은 베이퍼콘의 系統圖를 나타내고 있다. 베이퍼콘의 濃縮方法을 보면 本誌에 여러번 소개된 에버공크와 原理적으로 같은 것이며, 이것을 使用하므로써 크롬鍍金槽의 미스트도 排風機와 연결해서 가도록 하는데, 베이퍼콘의 特徵은 이 加熱된 크롬排氣가 主로 第1次 回收槽의 크롬酸液의 濃縮에 役割을 한다는 점이다. 熱交換器도 있으나 이것은 크롬鍍金液이 溫度上昇이 될 때는 熱交換器에서 加熱을 하지 않고 베이퍼콘에서 떨어지는 低溫液으로 冷却을 兼하도록



도 되어 있다. 냉각이 필요 없을 때는 약 10℃ 정도 가열하여 베이퍼콘에서 열이 냉각되어 50℃ 内外에서 액이 되돌아 오도록 하고 있다.

이와같은 시스템을 채용하므로써 또水洗方法도 回收를 主目的으로 하므로써 크롬액의 소비량은 약  $\frac{1}{10}$ 로 줄일 수가 있다. 다만 후에 말하는 바와 같이 리사이클을 채용하므로써 일어나는 不純物의 축적을 여하이 제거하느냐가 문제이며 이에 대한 方法은 도금액의 리사이클에 대한 問題를 후에 論하기로 한다.

여기서는 다만 크롬액의 절약과 이에 따른 廢水處理의 간소화를 상기시킬 뿐이다.

(2) 三価크롬鍍金에 對해서

三価크롬浴으로부터 크롬鍍金を 하는

方法은 많은 研究가 있었으나 모두 工業的으로 使用될 만한 것은 못되었다. 그러나 最近 英國의 Albright & Wilson Ltd. 서서 開發한 三価크롬浴 Alecra 는 英國에서 工業的으로 使用되고 있고 또 日本에서도 技術提携에 의해 導入되어 一部에서는 使用하고 있다.

이 鍍金液에 關해서는 一部 追跡研究한 것도 우리 金屬表面處理誌(1977.12.p.3)에 發表된 것도 있다. 이것의 必須成分은 三価크롬, 개미酸 및 臭素이온, 効的成分으로 알모늄, 塩素 및 붕이온, 任意成分으로 黃酸이온을 들 수 있으며 實地例로서 表1과 같이 液組成과 鍍金條件이 되어 있다.

즉 日本 大阪府立工業技術研究所의 加藤進氏外 2人의 追試에 의하면 이 液에서

表1 三价크롬鍍金液成分과 作業條件

		I	II	III			
液 組 成 g/l		CrCl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0106	Cr(III)	21	CrF <sub>3</sub>	42
		HCOOK	80	HCOONH <sub>4</sub>	55	HCOONa	60
		NH <sub>4</sub> Br	10	NH <sub>4</sub> Br	10	NH <sub>4</sub> Br	10
		NH <sub>4</sub> Cl	54	NH <sub>4</sub> Cl	90	NH <sub>4</sub> Cl	100
		KCl	76	KCl	75	KCl	50
		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50
		濕潤劑	1 ml/l	Con C.H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2ml/l		
主 成 分	Cr <sup>3+</sup>	0.40 mol/l	0.40 mol/l	0.40 mol/l			
	HCOO <sup>-</sup>	1.00 "	0.87 "	0.88 "			
	Br <sup>-</sup>	0.10 "	0.10 "	0.10 "			
効的成分	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.10 mol/l	2.67 mol/l	2.10 mol/l			
	Cl <sup>-</sup> or F <sup>-</sup>	3.20 "	2.70 "	3.90 "			
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.66 "	0.80 "	0.80 "			
PH		2.8	3.4	3.15			
溫 度		25 ℃	20 ~ 25 ℃	20 ~ 25 ℃			
陰極電流密度		0.64 ~ 108 A/dm <sup>2</sup>	1.0 ~ 86 A/dm <sup>2</sup>	3.3 ~ 108 A/dm <sup>2</sup>			

좋은 크롬鍍金을 얻기 위해서는 0.40 mol/l의 三価크롬,  $[Cr_3(OH)_2(HCOO)_6]^+$ 의 錯이온을 만드는데 必要한 0.8mol/l 이상의 개미酸이온, 0.5 mol/l 이상의 硼酸과 1 mol/l 이상의 塩化암모늄 또는 黄酸암모늄이 必要하다는 것을 믿었다.

여기서 0.1 mol/l의 臭素이온은 塩素이온을 가지고 있는 浴에서는 어느 濃度 이상은 개미酸 및 암모늄이온과 硼酸의 共存으로 陽極으로부터의 塩素가스의 発生을 防止해줄 수 있다고 한다.

이 三価크롬鍍金液 成分과 作用으로 볼 때 상당히 複雜한 成分과 役割이 각각 重要な 位置에 있으므로 液管理가 쉽지 않다는 印象을 준다.

(3) 페라이트 陽極에 대해

最近에 公害防止의 一環으로 重金屬의 規制가 甚해지므로서 各種 金屬의 回收方法이 濃縮 또는 電解에 의해서 이루고자 努力을 하고 있다. 크롬鍍金에서도 陽極으로 鉛合金 즉 주로 Pb-Sn 電極이 사용되고 있으며 陽極에서 溶出한 鉛成分은 鍍金液 중에  $PbCrO_4$ 로서 沈積되어 現狀態로서는 이  $PbCrO_4$ 의 處理가 대단히 힘들고 公害의 觀點에서 볼 때 큰 問題로 될 수가 있다.

따라서 公害防止의 基本的 概念에서 볼 때 크롬鍍金用 陽極으로는 難溶性이면서도 溶出成分이 無害라야 한다는 것이 必要條件이다.

이와같은 狀況에서 最近 페라이트 電極 (ferrite anode)이 크롬鍍金용으로 크로스업되어 있다. 이 페라이트電極은 4~5年前부터 不溶性陽極으로서 電解를 利用한 排水處理裝置 에 전제 電解淨上에 의한 固液分離裝置, 이온交換膜을 이용한 電氣透折裝置, 電解酸化에 의한 COD의 除去,  $CN^-$ 의 分解除去裝置 등에 先進國에서는 널리 使用되어 왔다. 이것을 크롬鍍金陽極으로 사용하기 시작하게 되었는데 이것

에 관해서 알아보면 다음과 같다.

(i) 페라이트電極

페라이트 (ferrite) 電極이라는 것은 페라이트 즉 電子部品の 磁性材料로서 널리 使用되며 주로  $MO \cdot Fe_2O_3$ 의 分子式으로 나타내는 스피넬 (Spinel) 結晶을 가진 材料를 電極으로 使用하고 있는 것을 말한다. 여기서 M라 함은 2價金屬이온이 주며 單元 또는 複合된 金屬으로 되어 있다. 현재 많이 사용하고 있는 것은 Mn, Ni, Cu, Mg, Co 등과 Zn의 複合 페라이트이다.

現在 使用하는 페라이트電極은 스피넬 구조를 가지며 NiO와  $Fe_2O_3$ 로서  $Fe_2O_3$ 가 過剩의 組成인 것으로 成型後 1,300~1,400℃의 高溫에서 燒成을 한 것이다.

페라이트電極의 陽極으로서의 耐蝕性을 보면 표 2와 같다.

그러나 PH가 0~10까지는 거의 溶出이 되지 않으나 0이하일 때 (酸이 1N 이상일 때)는 急激히 上昇한다.

이 主成分이 鐵이기 때문에 鉛이나 過酸化鉛과 같은 公害問題는 없고 圧縮強度나 屈曲強度는 相當히 크나 脆性이 있어서 衝激에 약한 欠點이 있다.

表 2. 페라이트電極과 다른電極과의 耐蝕性의 比較

電極物質	溶出量(g/A·year)
페라이트	0.4
磁性酸化鐵	40
스테인레스(SUS <sup>27</sup> )	25,000
鉛 - 銀合金	30
Ti + Pt	0.01
黑鉛	200

註) 3% NaCl에서 DA 5A/dm<sup>2</sup>로서의 data

또 페라이트電極의 構造를 보면 그림 2

와 같다.

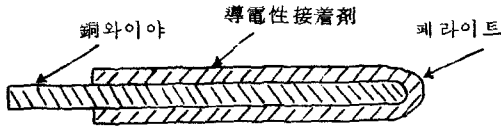


그림 2. 크롬鍍金用 페라이트電極의 構造

또 페라이트電極의 크롬鍍金液중에서 Pb-Sn와의 溶出이 比較를 보면 그림 3과 그림 4와 같다.

그림에서 보는 바와 같이 弗化物이나 사아제트液의 어느 것이나 페라이트電極은 좋은 耐蝕性을 나타내며 Pb-Sn電極에 比較해서 약  $\frac{1}{30} \sim \frac{1}{60}$ 의 溶出量을 나타내고 있

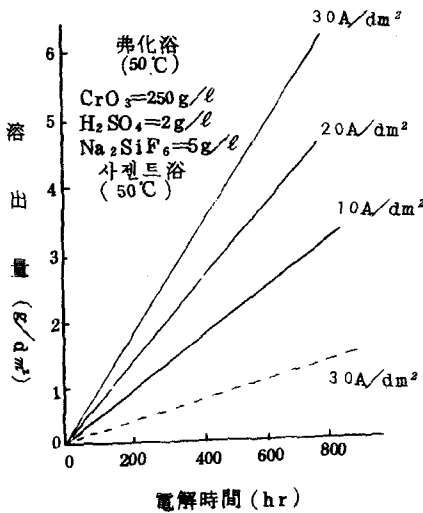


그림 3. 페라이트電極의 크롬鍍金液에 의한 溶出量

으며 無電解때는 表 2와 같다. 또 그림 5에서 보는 바와 같이 크롬鍍金液 내에서  $Cr^{3+}$ 의 電解에 따른 增加量은 거의 同一

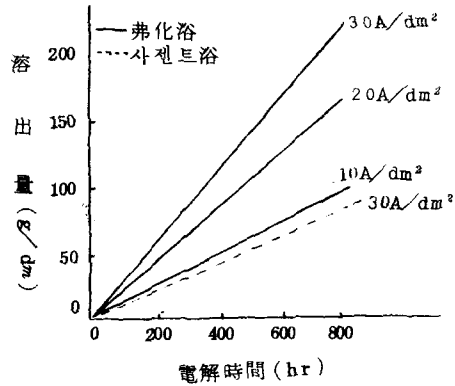


그림 4. Pb-Sn電極의 크롬鍍金液 중에서의 溶出量

하다. 따라서  $Cr^{3+}$ 의 管理方法은 Pb-Sn電極과 같다.

따라서 페라이트電極을 크롬鍍金液에 사용했을 때는 從來 使用하던 Pb-Sn보다 高壽命이며 溶出成分이 無公害物質이며, 洗淨의 必要性이 없다는 点이다. 이것을 또한 크롬鍍金 以外에 즉 電解脫脂, 酸電解, 貴金屬鍍金, 各鍍金의 補助陽極 및 金屬回收등의 不溶性陽極으로서 널리 期待할 수도 있다.

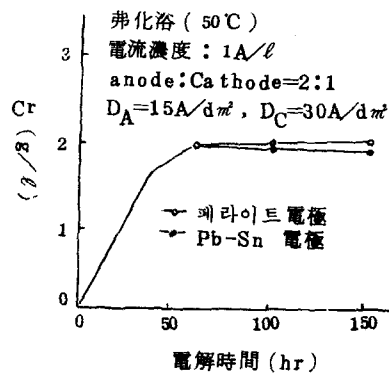


그림 5. 페라이트電極과 Pb-Sn電極의 크롬鍍金液내에서의  $Cr^{3+}$ 의 挙動



이 電極은 日本의 東京電氣化学工業(株) (TDK) 와 小山工業(株)와 共同開發한 것이며, 1976年 11월에 發表한 以來 1年 6個月間에 日本에서는 크롬鍍金液, 金鍍金液 등에 7,000<sup>2)</sup> 개를 使用하고 있다.

表 3. 크롬鍍金液에서 無電解의 溶出量의 比較

	페라이트電極	Pb-Sn 電極 (mg/cm <sup>2</sup> ·day)
사 케이트 浴	0	441
弗 化 浴	0	573

(4) 크롬酸의 回收法<sup>3)</sup>

크롬酸은 靑化分과 같이 鍍金工場에서 서는 가장 有害한 成分으로 排出規制도 0.5 및 1 ppm로서 甚하다. 또 이것은 日本이나 美国 等地에서 100% 輸入이며 日本은 南아프리카나 인도 등에서 또 100% 輸入하고 있다. 또 크롬酸의 價格도 價格이지만 廢水處理費用(還元劑+酸 알칼리+슬라지處理)도 日本서 보면 크롬酸 1kg당 500円이 든다. 크롬鍍金에서 크롬分은 電着되는 크롬分은 硬質크롬鍍金을 除外하고는 거의 모두 水洗工程에서 湧어 나오거나, 미스트狀으로 排氣로 나와서 없어지는 量이 大部分이다. 이것을 回收하여 再使用하면 公害處理의 費用의 節約과 더불어 經濟적으로 큰 도움이 될 것이다. 이의 回收方法은 앞의 크롬酸의 recycle化에서 말한 바 있다.

3. 亞鉛鍍金

(1) 노시안 亞鉛鍍金에 對한 問題

亞鉛鍍金은 靑化浴을 使用하므로서 특히 高시안浴에서는 시안分이 있으므로 해서 前處理는 거의 무시할 정도로 손쉽

게 鍍金을 할 수 있다. 따라서 鍍金液은 油脂分이 들며 있어도 아무 支障없이 해 낼 수가 있다. 그러나 公害問題가 대두되고서부터는 시안分은 猛害이므로 해서 그의 規制가 甚하여 不可分 低시안 또는 無시안(노시안)의 鍍金法을 생각하게 되었다. 처음에는 이것을 酸性인 塩化亞鉛法으로 湧고가서 한때는 相當한 量이 外國에서는 實施되어 왔는데 前處理方法이 꼭 니켈鍍金이나 마찬가지로 까다롭고 設備도 酸性으로 해서 腐蝕성이 強하고 液管理도 힘든 등의 理由로서 現在는 日本에서는 그의 使用量이 相當히 減少되었다. 그리고 오히려 같은 알칼리型인 NaOH만을 사용하는 징케이트浴을 中心으로 생각하게 되어 징케이트浴이 一時에는 酸性浴과 더불어 全亞鉛鍍金浴의 30%까지 日本에서 占有한 例가 있으나 그의 使用이 징케이트浴에서도 前處理가 시안分이 있을 때보다는 相當히 까다롭기 때문에 또 廢水處理에서 亞鉛등이 除去하기 힘든 理由때문에 점점 減少되어 現在의 日本의 例<sup>4)</sup>로 보면 亞鉛 바벳鍍金工場에서는 部分的 統計로 보아 全自動裝置에서 非시안浴의 液量이 21,000ℓ에 비해 시안浴은 103,800ℓ, 半自動裝置에서는 非시안浴이 1,200ℓ에 대해서 시안浴이 14,720ℓ, 手動에서는 非시안이 8,150ℓ에 대해 시안이 22,200ℓ로서 合計 非시안浴이 22,200ℓ, 시안浴이 126,670ℓ로서 全液量의 85.1%를 사용하고 있고, 亞鉛靜止 鍍金工場에서는 合計 시안浴이 160,000ℓ에 대해 非시안浴은 不過 5,500ℓ이어서 96.6%가 시안浴이다. 이와같이 시안浴이 다시 되돌아온 것은 여러가지 앞에서 말한 바와 같은 鍍金時의 不便도 있겠으나 主로 鍍金한 物件의 品質이 나쁜 것이 主된 原因으로 보고 있다. 그외의 原因으로서는 溫度의 變化에 敏感하다. 不純物의 混入

이 없도록 前處理를 完全히 해야 한다. 常時濾過를 해야 한다. 低電流密度部에 被覆性이 나쁘다. 부풀음이나 타기가 쉽다는 등의 理由도 있다. 또 高炭素鋼에는 바텔鍍金이 힘든 것도 欠點의 하나다.

시안浴 특히 高시안浴에서 노시안까지 끌고 가려하면 靜止浴에서 1~2年, 바텔浴에서는 半年이상 걸려야 한다.

우리나라에서도 一部에서는 징케이트浴으로서 바텔에 適用시키고 있는 例가 있으나 아직까지는 많은 量은 사용하지 않고 있고 某会社에서는 징케이트浴으로 大量의 鍍金物品을 輸出했다가 全量 크레임을 당해서 다시 시안浴으로 轉換해버린 例도 있다.

그러나 現在 노시안 징케이트浴의 光沢劑에 대한 새로운 研究가 많이 이루어져서 雜誌에 의하면 上記의 여러가지 欠點이 補充되고 오히려 光沢, 被覆力 및 鍍金速度가 시안浴보다 優秀한 것들이 開發되고 있다는 것인데, 이것은 現實적으로는 조금 더 검토해 볼 必要가 있다고 생각이 된다.

여하튼 우리나라에서는 아직 거의 全部가 高시안浴으로 亜鉛鍍金을 하고 있으므로 于先 中시안에서부터 低시안浴으로 向하는 것이 바람직하다고 생각된다.

上記의 实例서 보는 바와 같이 非시안系는 많은 難關이 介재됨으로 廢水處理施設은 어차피 있어야 하므로 이럴 바에는 아주 시안이 없는 것으로 因한 公害處理費用의 節約이나 前處理나 質의 劣下로 因한 作業성과 品質의 問題로 因한 損失 등을 감안할 때 우리는 低시안亜鉛의 方向으로 움직이는 것이 좋을 것 같다.

實際로 美國의 例를 알아본 바에 의하면 大部分의 亜鉛鍍金이 低시안 光沢浴이라는 것이다.

(2) 크로메이트液의 再生方法에 대한 問題 5)6)

資源의 節約이라는 問題와 公害를 最少限으로 줄이는 問題는 近來에 와서 必然적으로 있어야 할 問題의 하나다.

이러한 觀點에서 鍍金液의 回收, 有効再 利用方法 등 所謂 recycling은 今일에 와서는 必須的인 것으로 되어 있으나 아직 우리나라에서는 여기까지는 이르지 못하고 있다. 그러나 가까운 時日內에 이러한 問題를 實踐에 옮기도록 努力해야 할 것이다.

이 問題는 크로메이트液에서도 심각히 생각해야 할 問題다.

크로메이트處理液의 老化原因은 말할것도 없이 크로메이트液 중의 水素이온과 크롬酸이 소비되며  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ 가 증가하여 축적되기 때문이다. 일반적으로 크로메이트液의 限界는 低濃度 크로메이트液에서는 亜鉛溶解量이  $1 g/l$  이상이면 色相이 나빠진다. 따라서 液의 管理法으로서  $Zn^{2+}$ 와  $Cr^{3+}$ 을 이온交換樹脂法에 의해서 제거하든가 隔膜電解法에 의해서 再生을 하면 長期間의 使用이 可能하다.

크로메이트浴의 再生에 이온交換樹脂를 使用하면  $Zn^{2+}$ 와  $Cr^{3+}$ 는 100% 吸着되지만 所謂 溶離가 問題되어  $Zn^{2+}$ 는 75~80%,  $Cr^{3+}$ 는 45~50% 吸着되는 셈이 되어 多少 問題가 있다. 그러나 이들 不純金屬이온을 全部 除去한다는 것보다는 再使用하기에 必要한 어느 範圍內로 管理한다는 觀點으로 생각할 때는 이것으로 老化防止의 目的은 達成할 것이다.

從來는  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  등의 不純金屬이온의 증가에 따라서 크롬酸의 濃度를 크게 했고 일반적으로  $Zn^{2+}$ 의 농도가  $4\sim5 g/l$ 가 되면 皮膚形成의 機能이 크게 減少하므로 再浴하든가  $1\sim2 g/l$ 가 될 때까지 部分的으로 更新하곤 했다

즉 作業量에 따라서 增加하는 不純金屬이온과 더불어 水素이온은 當量的으로 감소하므로 增加한 金屬分을 陽이온交換樹脂

로서 吸着除去해 버리면 감소되었던 水素 이온은 自動적으로 補充된다.

그러나 作業한 것 만큼의 크롬酸을 補充하면 pH의 變動이 생기며 특히 低濃度 크로메이트液에서는 그대로 適用하는 것은 곤란하다. 즉, 消耗하는 組成을 상시 作業量에 따라서 添加하고 pH값을 감안하여 陽이온交換樹脂로서 不純金屬의 제거와 더불어 水素이온을 補充하면 原則적으로 液의 更新은 할 必要가 없게 된다.

따라서 形成되는 크로메이트皮膜은 始終 安定할 것이다.

#### 4. 金鍍金

金鍍金에 있어서 過去 20年間 發展된 것의 하나는 低카라트의 金鍍金이라고 할 수 있다. 이 低카라트는 12카라트로서 金の 消耗量을 60%는 節約할 수 있는 것으로 時計케이스, 裝身具등에 適用하고 있다.

이 새로운 方法은 50:50의 金과 銀의 合金으로 光沢이 좋고 얇은 黃金色을 얻을 수 있다. 이것은 어디까지나 變色에는 充分치 못하므로 톱코오팅으로 高카라트의 最終의인 色으로 1μ 정도 鍍金을 한다. 이렇게 하면 優秀한 耐磨耗性和 耐蝕성을 가진 高級品이 될 수 있다.

表 4를 보면 2.5μ의 金鍍金에서 12카라트의 金の 消耗량은 23카라트  $\frac{1}{3}$ 이 면 되게 되어 있다.

왜냐하면 같은 두께라도 이 低카라트의 Au-Ag 合金은 柱狀으로 電着하기 때문에 重量이 23카라트보다  $\frac{2}{3}$ 이므로 重量적으로는 50%이니까 24카라트의  $\frac{1}{3}$ 이 되게 되어있다. 따라서 最近과 같이 金の 時勢가 양등되어 있을 때는 이러한 方法은 크게 金鍍金界에 貢獻을 할 수 있을 것이다.

이 低카라트金鍍金方法은 그間 여러번

表 4. 2.5 μ의 金鍍金에 要하는 金<sup>7)</sup>의 消費量

金鍍金液	全鍍金量 (mg/in <sup>2</sup> )	純 度 %	金の重量 mg/in <sup>2</sup>
23 카라트	30.00	97	29.11
18 카라트	23.00	75	17.25
12 카라트	20.50	50	10.25

시험한 바가 있었으나 液이 不安定하여 管理가 힘들었는데 最近에는 이러한 것들이 商品化되어 Sel-Rex社 등에서 Algoclad 1512, 1012 등으로 販賣하고 있다.

이 Algoclad의 方法을 大略 紹介하면 表 5와 같다.

表 5. 12 Karat 金鍍金條件

	標 準	範 圍
金 含 有 量	8.2 g/l	7~12.3 g/l
銀 含 有 量	2 g/l	1.8~2.5 "
pH	9.5	9.0~10.0
比 重	8° 보오메	7~16° Be <sup>1</sup>
溫 度	20 °C	17~24 °C
교 반	음극진동과액순환	
陽極:陰極比	2:1 이 상	
Dk	0.5A/dm <sup>2</sup>	0.4~0.6A/dm <sup>2</sup>
2.5μ에 要하는 時間 (0.9A/dm <sup>2</sup> 로서)	8 分	
鍍 金 速 度	75mgA/分	
陽 極	316型스테인레스	

이 鍍金方法의 一例를 소개하면 時計케이스에서

1. 靑化銅스트라이크
2. 光沢니켈鍍金, 6分間

## 3. 금스트라이크

4. 저카라트金鍍金, 2.5 $\mu$ , Algoclad, 8  
분간, 0.54A/dm<sup>2</sup>로서,

5. 最終金鍍金 1 $\mu$ 의 두께로

이 저카라트方法은 1980년에는 相當한  
數의 增加를 豫想하고 있으며 美國의 例  
로서 電子時計가 現在 13%가 1980年  
에는 28.6%로 增加 추세로 보아 金鍍金  
도 따라서 더욱 伸張하게 되며 이 方面  
의 저카라트金鍍金은 重要한 位置를 갖게  
되었다. 다음호에 계속

## 參 考 文 獻

- 1) 鍍金の世界：最近の光沢剤の傾向と光沢化  
機構を見ゐ, 1977.11,  
No.117, p.27.
- 2) 同 上：注目されるフェライト電極の  
普及状況, 1977.11. No.  
117. p.37.
- 3) 同 上：めつき工程からの効率的な  
クロム酸回収方法, 1977.7.  
No.113, p.51.
- 4) 同 上：高性能ジンケート浴の現状を見  
ゐ, 1978.7. No.125. p.37.
- 5) 同 上：クロメート処理液の再生方法を  
考へゐ, 1977.11. No.117.  
p.19.
- 6) 日本鍍金新報：クロム排水のクロースドのた  
めの操業実験報告, 1978.8.  
10. p.24
- 7) PLATING:New Low Karat Gold Alloy  
Process, 1977.9. p.14