

< 技術解説 >

金屬表面處理의 最近動向 (II)

康 熙 沢*

5. 機能鍍金¹⁾

機能鍍金이라는 말이 사용되기 시작한 것은 별로 오래지 않으며, 機能이라는 말이 사용된 이유는 單純히 鍍金이라면 그 내용이 종래와 같이 防蝕이나 裝飾鍍金を 의미하게 되며 그의 役割은 중요하나 어느 것이나 消極的이며 保守的이다.

그러나 最近의 外國의 發達의 例를 보면 鍍金이 아니라 目的을 이루지 못한다든가 또한 鍍金이라야 손쉽게 이루어질 수 있다든가 등으로 機能面에서의 目的으로 積極的인 急增加 추세가 이루어지고 있다. 이와같이 広義로 생각하면 從來의 防蝕 및 裝飾鍍金도 훌륭한 機能을 구비한 鍍金이라고 할 수도 있으며, 積極的으로 防蝕 또는 裝飾의 目的을 達成하는데 필요한 鍍金方法을 생각한 것에 대해 論할 수도 있다.

(1) 防蝕 및 裝飾

電氣鍍金은 100年 以上 實施해 왔으나 이의 主目的이 防蝕 및 裝飾이었다. 아무리 이 目的으로 鍍金を 했어도 곧 벗겨지든가 珮홀이 下地까지 達하는 것이 생기면 곧 腐蝕이 되며 이러한 點을 留意해서 鍍金を 해 왔다. 이러한 珮홀은 으레 생기게 마련이고 이 珮홀을 下地까지 미치지 못하게 하기 위해서 두꺼운 鍍金이나 多層도금을 하고 있다. 만일 珮홀이 없는 도금이 가능하다면 現在의 도금두께보다도 한 층 얇게 해도 마찬가지 일 것이다.

그러나 이와 反對로 珮홀이 무수히 있는 마이크로·포러스, 마이크로·크랙크 등의 크롬鍍金은 腐蝕電流를 分散시켜서 腐蝕이 下地까지 貫通하는데 時間을 늦추게 하는 方法이 생겼으며, 니켈 등의 光沢劑의 使用을 선택하여 多層

니켈도금을 하는 것도 一種의 機能鍍金이라고 할 수도 있다.

(2) 耐摩耗性

耐摩耗성을 주는 도금은 硬質크롬 도금이 代表的이며, 포오라스 크롬도금도 이것의 一種이다. 近年에 와서 크롬도금의 性能의 向上을 위해서 여러가지 試圖가 이루어지고 있다.

예를 들어 0.5~0.7% Mo을 품은 크롬合金鍍金은 硬度和 耐摩耗성을 向上시킨다고 하며, 美國에서는 多孔質 크롬도금에 테푸론粉末로 處理해서 크롬의 耐摩耗성과 테푸론의 非粘着性和 低摩擦係數의 特徵을 兼備하도록 한 것이 있으며 高度의 性能을 要求하는데 사용될 수 있다.

이 외에 耐摩耗用으로 Ni-B의 化學도금이 있다. 이것 들은 熱處理에 의해서 높은 硬도를 얻을 수 있고, 皮膜이 均一하기 때문에 精密部品 등의 用途에 適合하다. 近來에는 또 酸化物이나 炭化物의 微粒子를 금속과 더불어 電着시키므로서 耐摩耗성을 向上시키는 複合鍍金方法도 一部 實用化되고 있다.

(3) 潤滑性

대개의 메탈베어링은 鐵鋼製 메탈에 화이트메탈 등의 베어링메탈合金을 鍍着 등으로 만들어지나 다시 이 表面에 얇게 密着시킴으로서 表面層(Overlay)를 形成시킨 三層메탈도 이용되고 있다. 이 目的으로 사용되는 것은 Sn-Pb, Pb-Sn, -Sb, Pb-In合金등이다. 또한 銀메탈은 鐵鋼製 메탈에 鍍을 두껍게 電着시키고 그위에 Pb와 In도금을 行한 뒤 In의 融點(156.6°C)보다 10~20°C 높은 온도로 加熱擴散시켜서 表面에 Pb-In의 合金層을 만드는 方法이 있다.

(4) 光, 熱의 吸收

* 韓國産業機械研究所長

近年에 와서 에너지源의 開發의 目的으로 太陽에너지에 대한 研究가 活潑해지고 있다. 따라서 Solar house 가 이중에서 가장 研究의 焦點이 되고 있다. 즉 새로운 集熱器의 開發이 큰 研究대마가 되고 있고 從來의 溫水器의 集熱과 別과 다른 點은 $0.3\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 의 太陽光 (air mass 2)의 波長領域에서 吸收가 크고 $2 \sim 20\ \mu\text{m}$ 의 赤外域에서 放射가 적은 表面 즉 選擇吸收面이 필요하게 되었다는 點이다.

選擇吸收面으로서는 光干涉方式, 反射吸收方式, 放射吸收粗面方式 등이 있으나 美國에서는 NASA²⁾가 黑色 크롬鍍金 및 黑色 니켈鍍金を 選擇吸收面으로 이용하는 研究를 하여 吸收率 0.877, 放射率 0.066이라는 高性能選擇吸收面을 만드는데 성공했다. 이와 같은 選擇吸收面으로 太陽에너지를 集熱하므로써 集熱效率은 90°C 에서 黑色塗料보다는 약 30%向上되고 있다고 한다. 또 美國의 Olympic Plating Ind., Inc³⁾에 의하면 吸收率이 95%, 放射率이 0.075%인 鍍金을 하고 있다고 한다.

(5) 電 導 性

電子機器用 프린트配線板의 規格⁴⁾을 보면 스투홀 鍍金은 구리라야 하며 스투홀 내의 구리도금의 두께는 $25\ \mu\text{m}$ 이상일 것을 規定하고 있다. 스투홀鍍金은 피로磷酸銅 증 칼륨浴이 電流密度도 넓고 均一電着性이 좋고 穴壁面의 被覆力이 좋다.

酸化黃酸銅鍍金液은 均一電着性이 나쁘고 스투홀에는 不利하다고 말하고 있으나 높은 酸濃度에도 安定한 添加劑가 開發되어 低金屬濃度, 高黃酸濃度組成浴을 사용하므로써 均一電着性이 큰 大幅의 改良이 되고 있으며 이것을 利用하기 시작⁵⁾했다. 利點은 피로磷酸銅浴에 比해서 液管理가 簡單하여, 常溫鍍金으로 에너지의 節約이 된다는 것이다.

이 외에 無電解銅鍍金만으로 回路를 形成하는 方法도 있다.

(6) 磁 性

近年 磁氣記錄媒体로서 磁性薄膜이 널리 사용되고 있으나 그 중에서 強磁性 鍍金膜도 位置를 가지게 되었다. 이것은 도금(특히 化

學도금)에 의해서 均一한 두께, 均一한 性質의 薄膜(數 $1,000\ \text{\AA}$ 의 두께의 정도)도 용이하게 만들어지며, Ni-Co, Ni-Co-P, Co-P 등의 合金鍍金에 의해서 結晶粒이 적은 單磁區構造의 膜을 析出시키며 角形히스테리시스루프를 갖으며, 保磁力이 큰 膜을 얻을 수가 있다. 이것은 膜이 얇다는 것과 곁들여 磁氣記錄裝置의 記錄密度를 높이는 데 꼭 필요한 것이다. 今後의 課題로서는 非晶質의 磁性薄膜에 흥미를 가지게 되었는데 實用化에 있어서는 磁性薄膜의 機械的 強度나 耐蝕性의 向上을 위한 研究(W이나 Mo 과의 合金)에 힘을 기울이고 있다.

(7) 耐 熱 性

電氣鍍金은 耐熱性이 세라믹質의 皮膜과 같이 優秀한 것은 아니다. 그러나 크롬鍍金, 니켈鍍金, 銀도금 등은 鍍金중에서는 耐熱性이 크다고 볼 수 있다. 크롬鍍金은 高濃酸化 雰囲気에서는 400°C 이내가 限界이며, 이 이상에서는 硬度가 急激히 저하한다. 그러나 還元性 雰囲気내에서는 硬度는 低下되나 表面의 酸化도 없고 母材에 拡散시켜서 耐熱性を 높일 수가 있다.

니켈鍍金은 슬과핀 니켈로부터 鍍金한 것이 機械的 性質이 좋으며 500°C 前後에서도 硬度의 低下도 없다. 銀鍍金도 500°C 정도의 高温에도 견디며 燒着防止用으로서 高温環境의 볼트, 너트 등에 이용되고 있다.

니켈·카드늄 拡散鍍金은 니켈鍍金 위에 다시 카드늄鍍金を 하고 300°C 에 熱處理를 하여 니켈도금과 카드늄鍍金を 擴散시켜서 특히 塩分에 耐蝕性이 큰 性質을 갖게하며 航空機의 엔진 등에 이용이 많다. 또 Ni-B 係의 化學 니켈鍍金은 高温에서 表面酸化가 進行되지 않는 특징이 있어 注目되고 있다.

(8) 高耐蝕성을 갖인 朱鎊-亞鉛鍍金⁶⁾

近年에 와서 Ni-Fe, Sn-Co 등의 合金鍍金이 많이 行해지고 있다. 公害의 點에 감안할 때 크롬鍍金의 色을 내는 Sn-Co鍍金 등은 色相 뿐만 아니라 크롬鍍金에서는 볼 수 없는 被覆力 등 機能上的 메리트가 많다.

이들 합금鍍金 중에서 Sn-Zn 합금鍍金은 耐蝕性, 땀질性, 二次加工性 등에 우수하다는 각종 特徵을 가지고 있다.

이 합금의 鍍金液 으로서는 시안浴, 硼弗化浴 珪弗化浴, 피로磷酸浴, 有機키레이트浴 등이 研究開發되었으나 實用化되지 못했다. 일반적으로 합금鍍金을 하고자 할 때는 實用的인 電流密度 範圍에서 두가지 種類의 金屬이온이 同時에 電着할려면 각각의 析出電流가 어느 電流密度 範圍에서 同一한 것이라야 한다. 그러나 朱錫-亜鉛合금鍍金은 이들의 析出電流가 크기 때문에 實驗的으로나 工業的으로 安定한 合金皮膜을 얻기가 困難하여, 그간 實用化가 되지 않았다.

이 합금鍍金은 鉄에 대해서 朱錫은 陰極的으로 亜鉛은 그 자체가 용해하여 陽極的으로 作用하므로 곧 잘 鉄鋼의 防蝕도금으로 利用될 수가 있다. 일반적으로 朱錫도금의 약간의 편환이 있으므로 腐蝕되고자 할 때 亜鉛분이 용해하면서 鉄을 보호해 주고 있다.

日本의 Dipssl社は 有機칼본酸을 베이스로 한 中性타이프의 SZ浴이 開發되었다. 이 鍍金을 二年間 現場시험을 해본 결과 耐塩水性, 땀질에 좋다는 것이 立証되었다고 한다. 實驗에 의하면 亜鉛크로메이드製品은 800 시간의 塩水噴霧試驗에서 腐蝕이 생기나 이것은 1,200 時間에도 깨끗했다. 따라서 自動車의 燃料輸送파이프, 엔진附屬品 등에 사용되고 있다.

이 합금鍍金의 電着組成은 Zn이 70%이다.

2. 廢水處理

廢水處理의 理想은 完全히 크로스트드化해서 廢水를 전혀 버리지 않는다는 것이다. 이렇게 하기 위해서 日本等地에서는 많은 努力을 해오고 있고 實現을 보고 있는 会社도 많이 생겼다.

우리나라는 아직 이러한 会社는 듣지 못했는데 곧 몇몇 会社는 實現에 옮길 것으로 믿고 있다. 이러한 理想의 方向으로 옮기는데는 廢水를 버리지 않고 모아 놓을 수는 없기 때문에 處理하여 다시 사용하는 리사이클 시스템을 採用해야 할 것이다. 이렇게 할려면은 水洗水 등을 回收하여 이온交換器나 기타 장치로 濃縮回收하거나 電解하여 再生 또는 回收하는 方

法이 있다. 그래서 물을 蒸發시켜서 液을 다시 사 육하고 이렇게 되지 않는 것은 電解 기타의 方法으로 金屬成分등을 回收하고 물은 다시 사용한다. 이렇게 되면 거기에 드는 費用은 클지 몰라도 資源의 節約은 相當히 크게 된다.

리사이클링을 圖謀하기 위해서는 自己工場内에서 어떠한 物質(藥品등의 材料)이 어떠한 工程으로 어떻게 사용되나를 充分히 알고 있어야 한다. 예를 들어 鍍金液이 묻어 나오는데 있어서 다음과 같은 것을 생각해야 한다.

크롬도금의 경우 1時間당 묻어 나오는 量이 5 l/hr라고 하면 1個月에 묻어 나오는 量을 따져볼때 1日 8時間 作業이면 $5 \times 8 = 40 \text{ l/day}$, 1個月이면 $40 \times 25 = 1000 \text{ l/month}$ 이므로 1000 l 도금액이면 모두 1個月에 퍼 버리는 셈이 된다. 1 l 당 250 g의 CrO_3 라면 250 kg의 量이 되고 1 kg 1,500원 이라면 $250 \times 1,500 = \text{₩} 375,000$ 이며, 니켈鍍金液이라면 黃酸니켈이 250 g/l라고 역시해도 같은 1,000 l에서 kg의 값이 같다고 보고 역시 375,000원이 되고 여기에는 塩化니켈이 50 g/l 있으므로 $50 \text{ g} \times 1,000 = 50,000 \text{ g}$ 즉 50 kg의 塩化니켈도 포함되어 있어 $50 \text{ kg} \times 1,500 \text{ 원} = \text{₩} 75,000$ 合計 450,000원을 퍼 버리는 셈이 되니 統計數字로 보면 놀래지 않을 수 없다. 그것뿐만 아니고 이것을 또 廢水處理에서 處理를 해야 한다고 보면 엄청난 費用이 되는 것은 말할 나위도 없다.

크롬도금의 경우 物件을 자주 꺼내기 때문에 묻어 나오는 量도 많지만 電流效率도 約 15% 정도이므로 實地 作業에서 電着되는 크롬酸의 量은 相當히 적다. 즉, 全電流 1,000 A로 正味 1時間 도금을 했을때의 物件에 電着되는 크롬量은 電流效率이 15%라고 하고 理論적으로 계산하면 金屬크롬로서는 50 g 정도며 無水크롬酸으로서는 100 g이다.

따라서 이 作業條件에서 1日 8時間 作業으로 1個月 25日內 稼働일때 1個月間 金屬크롬이 物件에 電着되는 量은 無水크롬酸으로 換算해서 20 kg이다. 그러나 이 工場이 100 kg의 크롬酸을 1個月에 補充했다고 하면 이중 80%는 묻어 나왔거나 排氣로 없어진 것이다.

이것을 모두 廢水處理를 하게 되면 또 이것

에 따른 費用도 엄청나다.

크롬酸은 또 樹脂도금때의 엠틱液, 飛鉛도금때 크로메이트 処理液에서 크롬酸은 酸化劑로 作用하고 自身은 三価크롬으로 還元하여 消耗된다. 이때도 크롬酸의 消耗은 거의 다 水洗工程에서의 묻어 나오는데 의하든가 꺼꾸로 묻어 나오는 것을 억제하면 原液중에 三価크롬이나 重金屬이 增加하여 老化한다. 따라서 이러한 化學處理工程에서도 未反應의 六価크롬을 三価크롬과 더불어 버리므로써 作業이 成立된다.

이와같이 생각하면 從來 또는 현재의 우리나라의 도금工場에서는 크롬酸을 効率的으로 생각할 때 극히 나쁘게 사용하고 있으며, 未反應의 六価크롬을 化學處理를 하므로써 더욱 環境을 惡化시킨 셈이다.

萬一 크롬酸이 工程内에서 經濟적으로 리사이클 되어서 再回收 利用되며는 이때의 利益은 大端하다.

크롬酸의 경우의 리사이클을 한번 생각해 보자. 일반적으로 크롬도금 후에 多段水洗槽를 만들어서 이중 첫째 水洗槽나 둘째, 水洗槽를 静止回收槽로 하고 原液의 蒸發 또는 묻어 나오는 減量에 해당하는 量을 제일 진한 첫째, 水洗槽의 것으로 補充한다.

이 方法으로서 일단 묻어나온 크롬酸의 몇 10%는 리사이클이 된다.

이때 도금槽 液面으로 부터의 蒸發量이 많고 묻어 나오는 量이 적을때는 (硬質크롬鍍金과 같이) 水洗槽의 더러움도 적었으므로 多段逆流水洗槽의 最終水洗槽에 蒸發量에 해당하는 것만큼의 물을 給水하면 여기서 밀려나오는 第一水洗水를 그대로 原液槽에 넣으면 특별한 설비 없이도 文字 그대로 크로스드 시스템 (Closed loop system)이 되며 묻어나온 크롬酸은 100% 回收된다. 이것을 自然再循環시스템이라고 한다. 그러나 일반적으로 이것이 成立하려면은 硬質크롬도금과 같이 특별한 경우에만 限定된다. 裝飾크롬도금과 같은 경우에는 原液 또는 第一水洗水를 濃縮하여 되돌려 사용할 수 있게 할 필요가 있다. 이와같이 強制濃縮의 도움을 받는 回收시스템을 自然再循環시스템과 區別해서 強制再循環시스템이라고 한다.

이때 最終의 水洗槽만을 別途로 繼續 給排水

하든가 또는 이온交換樹脂塔에 接統시켜서 물을 循環하면 水洗不足 없이 또 品質의 低下없이 크롬酸의 90% 이상을 工程内에서 리사이클시킬 수가 있다. 어떠한 方法을 取하더라도 묻어나온 액을 되돌리는 것은 도금액중의 不純物의 축적이다. 第一回收 水洗液을 原液槽에 되돌리므로써 크롬酸의 回收는 되지만 不純物도 같이 되돌려지는 형편이므로 도금액중에서 불순물이 축적되는 것은 당연한 일이다.

크롬도금액중의 불순물은 다음과 같은 경로로 해서 들어오게 된다.

(1) 前工程으로부터 묻어 들어오는 것. 예를 들어 니켈-크롬도금에서는 크롬도금액중에서 니켈이 상당량 검출된다.

(2) 素材 또는 補助極材料의 溶解. 작업중에 떨어진 물건은 즉시 꺼내야 한다.

(3) 補給水道水로부터 불순물, 水道水에서 重金屬, 칼슘 등의 陽이온이나 塩素, 黃酸이온이 있다.

이러한 경로로 해서 도금액중에서 축적된 불순물의 농도는 系外에 묻어 나오는 量에 따라서 어느 平衡濃度에 달한다. 이 평형 농도는 묻어 나오는 양이 많으면 적고 묻어 나오는 양이 적으면 적을수록 높다. 만일 앞에서와 같이 자연 또는 강제 리사이클에 의해서 묻어 나오는 成分을 회수하면 불순물의 축적은 무한대로 높아질 것이다. 종래에는 묻어 나오는 것 때문에 도금액의 특별한 관리 없이도 잘 되어 왔던 것은 사실이다.

이상에서 설명한 바와 같이 리사이클을 하면 할수록 불순물이 축적하므로 이에 대한 대책이 있어야 한다. 크롬鍍金浴의 불순물제거 方法으로서 현재 여러가지 方法이 제의되고 있고 여러가지의 機器가 市販되어 있다. 原理적으로는 틀림이 없으나 각각 그의 限界가 있다. 사용자가 公平한 판단력을 가질 필요가 있다.

현재 사용되고 있는 불순물 제거방법은 原理적으로 다음과 같은 3가지로 分類된다.

1. 陽이온 交換樹脂에 의한 脫카치온法
2. 隔膜電解法에 의한 連續脫카치온法
3. 隔膜電解法에 의한 크롬酸抽出法

우선 1의 이온交換樹脂法은 原理적으로 잘 알고 있는 것이며 老化된 또는 第一水洗液을

陽이온交換樹脂에 통과시키므로서 不純物 카치온 이 이온交換樹脂에 吸着된다. 크롬酸은 陰이온 (아니온)이므로 이때 불순물 카치온과 交換溶離해오는 水素이온과 結合해서 순수한 크롬산으로 된다. 이 방법은 다음과 같은 문제점이 있으므로 잘 인식해야 한다.

(1) 크롬酸溶液은 強酸化性이므로 交換樹脂는 耐酸化性이러야 한다. 아무리 耐酸化性 수지라 해도 내산성에는 한도가 있으며 가장 좋은 品質을 사용해도 크롬산 50 g/l가 한계이며 이 이상 농도조건에서는 액의 老化가 대단하다.

따라서 原液 그대로 통한다는 것은 있을 수 없으며 일단은 회석시켜서 통과시킬 필요가 있다.

(2) 수지의 交換容量은 크롬酸 농도가 적을수록 크다. 즉 비교적 저농도의 제 1수세액은 이것에 적합하나 이때도 농도가 옅은 것이 유리하며 高농도가 될수록 카치온(陽이온)의 배출이 빠르다. 따라서 이온교환에 의한 脫카치온 후에는 반드시 熱에 의한 濃縮과정이 필요하다는 것이다.

(3) 이온交換樹脂에는 반드시 溶離再生操作이 필요하다. 이때 再生劑로서 鹽酸은 사용할 수 없으므로 黃酸으로 再生시킨다. 따라서 크롬酸 속에는 殘留 黃酸이 혼입될 가능성이 있다. 이와같이 크롬酸농도가 옅은 것을 통과시키면 불순물 카치온은 확실히 제거되지만 리사이클 시스템을 확립시킬려면는 이온교환 전후에 회석, 농축, 탈황산, 용리재생 등의 공정을 필요로 하므로 반드시 경제적이라고는 할 수 없다. 다음에 2의 隔膜電解法에 의한 연속 탈카치온법에 대해서 생각해 보면 원리적으로 그림 6와 같다. 즉 불순물 카치온을 가지고 있는 크롬도금액을 격막전해조의 陽極室에 넣고 음극액에는 묽은 크롬산액을 넣어 전해하면 陽極에서는 三價크롬이 산화되어 크롬산으로 되고 鉄이온과 같은 重金屬 이온은 전기적으로 격막을 통해서 음극실로 이동하며 脫카치온이 된다는 原理이다. 그런데 重金屬 이온의 제거문제에 있어서 액 중에는 H^+ 는 있으므로 이것도 電氣流動에 의해서 음극실에 이동할 권리가 있다. 따라서 脫카치온에 있어서 重金屬의 제거 效率은 문제가 되고 있다. 또 3의 크롬酸抽出法에 대해서생

각해 보면 그림 7에서 보는 바와 같이 老化液

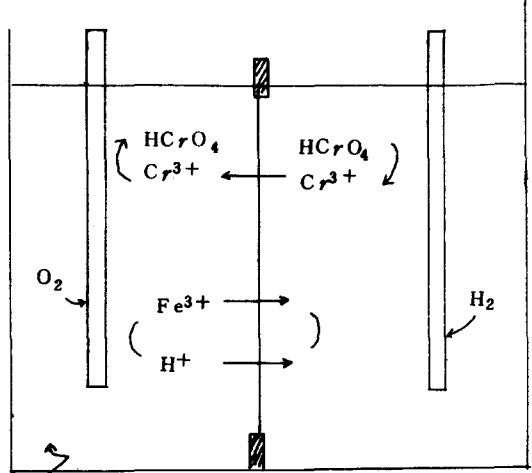


그림 6. 隔膜電解에 의한 脫카치온의 原理

을 그림 6에서와는 반대로 음극실에 넣고 전해하면 크롬산이온을 양극실에 抽出시킬 수가 있다. 이에 따라 음극실 중의 철이온은 남게 되며 크롬산의 농도가 떨어짐에 따라서 水酸化鐵로 되어 침전한다.

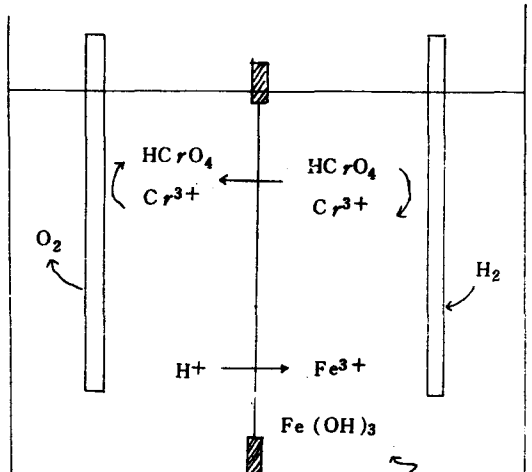


그림 7. 隔膜電解에 의한 크롬酸抽出의 原理

이 방법에 의한 크롬산의 抽出效率은 輸率의 理論으로부터 생각하여도 2의 脫카치온법에 비해서 상당히 좋으며 実績에 따르면 1kg의 크롬산을 回收하는데 필요한 電力費는 약 250원이다. 또 이것은 2의 脫카치온法과 같이 연속전해는 되지 않으나 批式 方法을 고안하면 해결이 된다.

이때 음극표면에는 크롬산의 전해환원반응이 생겨서 三価크롬이 대량 생기는데 이것은 所謂二段電解法에 의해서 해결이 된다. (전해후의 음극액을 다음 전해할 때 양극액으로 한다.)

이 방법은 本来 硬質크롬도금액으로 부터의 脱鉄方法으로서 개발된 것이며 좋은 方法이다. 그러나 이 方法에서도 鉄이온은 쉽게 침전하나 銅, 니켈이온 같은 것은 제거가 힘들다. 그래서 老化液이나 第一水洗液을 음극실에 넣고 양극실에는 알칼리 크롬산염을 넣고 전해하면서 隔膜電解槽의 各室과의 사이를 循環시킨다.

이때 發生하는 熱은 陽極液(크롬酸溶液)을 농축하는데 이용한다. 전해가 완료될 때는 PH가 7~8 정도의 알칼리성이므로 음극액 중의 重金屬 이온은 모두 水酸化物로 침전한다. 음극액 중의 三価크롬도 침전하여 손실이 되므로 이것을 최소한으로 하기 위해서 전해를 시작할 때의 兩極液을 조정할 필요가 있다.

결과적으로 陽極室에 300~400 g/l의 순수한 크롬酸 溶液을 얻을 수가 있다. 이 回收 장치에서 回收크롬산 1kg에 필요한 電力이 약 10 kwh가 된다. 또 樹脂도금시의 蝕液의 老化防止를 생각해 보기로 한다. 프라스틱의 蝕液은 ABS 일때 크롬酸 200~400 g/l, 黃酸 200~300 g/l의 조성이며, 50~70°C로 加熱하고 있다. 이 액은 작업을 계속하면 酸化生成物로서 三価크롬이 축적된다. 이것은 蝕液 중에서 黃酸크롬으로 존재하며 이 농도가 높아지면 액의 粘度가 커지며 수지표면에 대한 潤滑性(젓는 性質)이 나빠질 뿐만 아니고 크롬酸의 용해도가 저하하여 蝕液不足이 되고 따라서 도금의 밀착不良의 원인이 된다. 이 액 중의 三価크롬의 許容濃度는 경험적으로 약 30 g/l이다.

이것이 隔膜電解法으로서 老化防止를 할 수 있으며 隔膜으로 칸막이를 한 전해조의 陽極室에 老化蝕液을 넣고 (原液조와 鍍液조 陽極室 사이를 순환시켜도 좋다.) 음극실에는 묽은 堿산 또는 희석시킨 蝕液을 넣는다. 陽極으로는 Pb 또는 二酸化鉛電極을 사용하면 액 중의 三価크롬은 산화되어 크롬산이 된다.

그러나 이 방법도 음극에 희황산으로 스타트 해도 전해를 계속하면 음극실에 三価크롬이 流

動에 의해 크롬酸을 拡散에 의해 침입해서 음극액은 걸쭉한 기분의 靑色の 黃酸크롬용액이 된다. 이것을 방지하면 나중에는 겔상으로 되어 電解전압이 상승하고 격막을 메우는 結果가 되므로 음극액은 자주 꺼내서 새로운 음극액으로 교환해야 할 것이다. 이러한 불편을 없애기 위해서 無隔膜電解法도 생각할 수 있다.

이것은 상식적으로 생각할 수 있는 것이며, 陽極면적을 크게 하고, 음극면적을 적게하여 陽極酸化反應을 우선 적으로 한다. 또한 크로메이트나 기타의 크롬系 雜排水를 한데에 합쳐서 이것을 陰이온 交換樹脂에 通液하여 크롬酸 이온을 選別吸着시키고 이것을 溶離하여 최종적으로 순수한 크롬酸鹽의 結晶을 回收하는 方法이다.

3. 蒸着 및 이온鍍金

1970年代에 들어와서는 濕式鍍金의 代替手段으로 되는 理想에 가까운 無公害鍍金으로서 從來 프라스틱 위나 光学工学이나 半導体工業에서 널리 사용되어 오던 真空蒸着이나 스파터링 등의 手段이 진지하게 檢討되기 시작했다.

특히 이온프레이팅은 將來性있는 代替手段으로서 많은 사람들에게서 注目을 끌고 왔다.

이온프레이팅이라는 것은 蒸着物質(金屬이나 合金 또는 無機化合物 등)의 이온이나 가스의 이온에 의한 이온衝擊 중에서 被鍍金面に 蒸着物質을 蒸着시키는 方法이다.

이온프레이팅은 Mattox氏에 의해서 시작되었는데, 처음에는 가스의 散亂이 생기는 10^{-2} Torr의 壓力에서 行해졌다. 그러나 壓力이 크면 蒸着膜의 健全性의 低下때문에 10^{-3} Torr 이하의 壓力에서 鍍金을 하는 方法을 생각하게 되었다.⁷⁾ 이와 같은 壓力領域에서 그로우放電을 유지하기 위해서는 rf放電의 導入이 有益한 역할을 하게 한다. 이들의 이온프레이팅의 諸手法이나 電子빔 蒸着에 의한 電界蒸着이라고 불리우는 방법에서는 生成하는 이온은 下地面에 入射하는 粒子 중의 겨우 數% 이내다.

蒸着物質의 이온이 蒸着物質의 原子(分子)와 더불어 下地面에 入射할때 어떠한 效果를 蒸着膜에 주는지를 알 필요가 있다. 각각 극

단적인 예를 들면 증발물질의 이온만을 모아서 증착을 하는 이온 빔 증착法이다. 그러나 적절히 증발物質의 原子와 이온이 혼합된 상태에서 증착막에 현저한 효과를 줄 수가 있다. 즉 진공증착 중의 증발원자는 1/10 eV만큼의 운동 에너지를 가지고 下地에 入射하는데 대해 스파터 原子는 數 eV의 平均에너지를 가지고 下地에 入射한다.

증착物質의 이온을 多量으로 만드는 것을 목적으로 할 때는 이온화에 充分한 정도의 電子빔의 加速電壓으로 또한 大電流의 電子빔을 이용할 필요가 있다.

증발物質의 이온의 수를 다량으로 만드는手段으로는 홀로우 카-소드放電 (Hollow Cathode Discharge, HCD)法이 有望하다. 많은 물질에 대해서 이온化確率의 最大値는 電子에너지가 50 ~ 150 eV의 범위에 있으며, KV의 범위에서는 1 ~ 2오더 만큼 떨어진다.

즉, Morley와 Smith⁸⁾는 「30kw의 電力으로 증착시키는데 있어서 10kV×3A를 사용하는 것과 100V×300A를 사용하는 것과를 비교해 보면 후자는 단위시간당 표면을 衝擊하는 電子의 수는 두가지를 비교하건데 前者에 비해 10² 배 많다. 이것과 電離確率이 1 ~ 2오더 더 높다는 것을 같이 생각할 때 50 ~ 150V에서의 동작이 10kV의 그것에 비해서 10³~10⁴ 이온의 密度가 높은 것을 기대할 수 있다」고 말했다.

HCD放電을 이용한 電子빔을 증發源으로 사용하는 것은 이러한 發熱에서 하고 있다.

그림 8은 HCD 증착裝置를 나타낸 것이다.

이 장치로서 小宮氏 등은 HCD法으로서 크롬의 無公害鍍金이 工業적으로 成立될 수 있나를 조사해본 實驗을 하였던 것이다.

그 결과 증착速度는 1分間에 0.13 μm 정도로 빠르며 증착때의 基板電壓이나 下地溫度에 따라서 硬度나 耐摩耗性은 같으나 耐蝕性은 下地溫度가 높을수록 좋은 결과를 나타내며 硬質 크롬도금과 또한 注目할만한 것은 여기에 아세치렌이나 窒素개스를 導入하므로 Cr-C 系나 Cr-N 系の 膜을 얻을 수 있다는 것을 알았고 이들은 硬質크롬도금보다 硬度나 耐摩耗性이 두배나 좋다는 것을 발견했고 耐蝕性도 同一하다는 것을 알았다

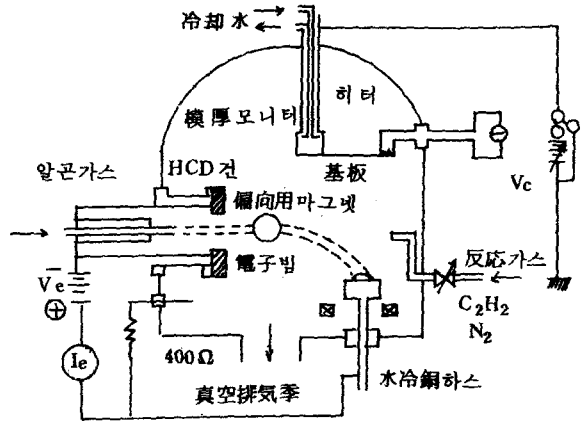


그림 8. HCD 증착 裝置

이 외에도 ARE法 (Activated Reactive Evaporation: 活性化反應蒸着法)이 1972年 R. F. Buhshah 에 의해서 發表⁹⁾ 되었다.

ARE法은 電子빔蒸發源과 基板과의 사이에 설치한 프루브電極 (Probe electrode)에 의해서 放電空間을 만들고 이것을 이용해서 化合物 (TiN, TiC, ZrC, HfC, VC, TaC 등)을 만드는 방법이며 이것은 CVD法 (Chemical Vapor Deposition, 氣相도금法)보다 낮은 온도에서 密着性이 좋고 耐摩耗性, 耐蝕性이 모

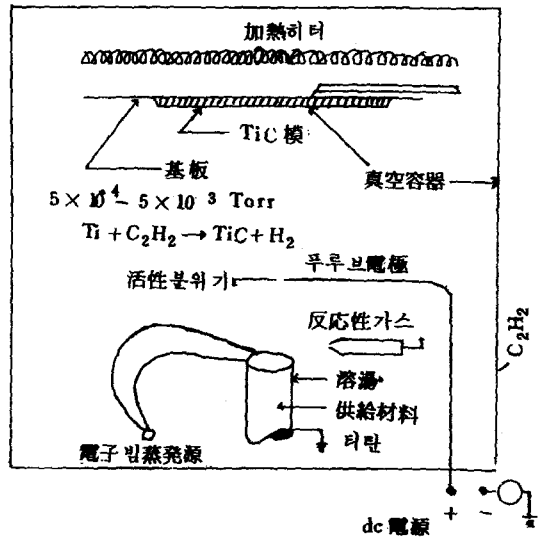


그림 9. ARE (活性化反應蒸) 法의 장치

두 좋은 膜을 코오팅 할 수 있다는 점이다.

그림 9는 ARE法을 나타낸 것이다.

또 中村, 稻川¹⁰⁾氏 등은 正 또는 交流電壓을 直接基板에 印加해서 放電하는 LPPD 法 (Low Pressure Plasma Deposition)에 의해서 TiC, Ti-N의 蒸着을 하고 있다.

이들과 같이 活性가스를 導入해서 化合物을 만드는 方法은 活性化 이온프레이팅 또는 反應性 이온프레이팅이라고 하나 應用技術로서의 進歩는 눈부신 것이다.

또 이온프레이팅과 각 도금法과를 비교해 보면 다음과 같다.

각 코오팅法의 特徵

표 6

코 오 티 ン 法	도 금 物 質	基 板 材 料	基 板 的 形 状	蒸 着 速 度 (mm/hr)	密 着 度	
電 氣 鍍 金	순금속과 合金의 一部	導 体	복잡한 형태도 도금可, 단 不均一	0.001~0.25	비교적 良好	
C V D 法	耐熱金屬과 이의 C, N, Si, B, S 등의 化合物	증착온도(500~2,000°C)과 蒸着物質과 부식하지않는 物質	복잡한 형태도 비교적 均일한 도금이 됨.	0.01~2.0	"	
P V D 法	眞 空 蒸 着	모든 순금속과 合金, 많은 化合物	가스가 나오지 않는 모든 表面	均一한 皮복에 는 회전이 필요 함.	0.015~4.5	"
	스.팻 터 링	모든 금속과 非金屬	"	넓은 면에 均一性이 좋다. 깊 은 凹凸에는 나쁘다.	0.00025~0.25 (高速法은 1mm/hr)	"
	이온프레이팅	순금속이 가장 효과적, 碳化物, C, N 등의 化合物可	導體는 욱이, 不導體도 可能, 化合物의 증착 온도는 100~1,000°C	복잡한 형태도 可能, 均一도금에 회전이 필요	0.005~4.5	優秀함

또 이들의 應用面을 보면 다음과 같다.

(1) 超硬工具로의 應用

Ti-C, Ti-N의 코오팅은 CVD法으로 옛 부터 行하여 지고 있었으나 活性化 이온프레이팅에 의해 急速히 주목되었다.

표 6에서 보는 바와 같이 CVD法보다

- ① 낮은 온도에서 化合物을 形成
- ② 도금속도가 CVD法의 10~100배
- ③ 無公害

의 利點이 있고 耐摩耗性에도 CVD法과 同等以上이므로 超硬팁의 코오팅에 사용할 수 있다.

예를 들어 切削時의 팁의 先端의 온도는 약 700°C의 온도에 이르나 700°C에서의 TiC 皮膜의 硬度는 빅커스 硬度로서 약 2,100 kg/mm² 인데 대해서 WC-Co의 硬度는 700 kg/mm² 이다. 또 이 코오팅한 팁은 마찰계수가 적고 被切削材와의 熔着이 없으므로 이에 의한 마모도 적고해서 수명이 대단히 길다.

(2) 高速度工具에의 応用

母材가 超硬合金 (WC-Co) 일때 CVD 法의 온도에 견디게 되나, 高速度鋼은 550°C 이상에서는 軟化變質되므로 CVD 法으로 코오팅하면 다시 熱處理등을 해야 하며 이때 精度 기타의 變化가 생기므로 實用化가 힘들었다. 그러나 ARE法이나 LPPD 法에 의하면 高速度鋼이나 기타의 鋼種에도 Ti-C, Ti-N를 코오팅시킬 수 있으며, 이로서 工具의 수명이 3~10 배 길어질 수가 있다.

(3) 기타의 応用

① 耐蝕用으로서의 応用

이온프레이팅한 膜은 밀착이 좋고, 핀홀이 없어서 耐蝕性이 대단히 좋다. 東獨에서는 工業用的 大形이온프레이팅 장치를 사용해서 鋼板에 8~10μm의 Al을 증착시켜서 알루미늄·크롬트를 만들어 罐이나 王冠을 만들고 있다.

LPPD法이나 ARE法으로 도금한 Ti-C 皮膜은 熔融金屬에 耐蝕성이 크며, 750°C의 용융 Al 중에 10시간, 520°C의 용융亞鉛중에 50시간 당구어도 거의 침식이 되지 않는다.

또 HCD 法에 의한 Cr, Cr-C는 耐摩耗性과

同時에 高溫에서의 耐蝕性이 커서 900°C의 大氣 중의 가열에도 견딜 수가 있다.

② 裝飾用으로서의 応用

일반적으로 전기도금이 곤란할 때 이온 프레이팅에 의하면 쉽게 도금이 되는 각종 장신구에 金, 銀의 도금을 한다.

최근에는 活性化이온프레이팅 法으로 黄金色을 한 Ti-C 및 銀白色인 Cr-N을 얻게 되었다. 이들의 색이 좋고 耐摩耗性도 적고 따라서 굵히지 않기 때문에 時計케이스, 밴드, 안경테 등에 応用되고 있다.

③ 프라스틱에의 応用

濕式으로 프라스틱에 도금할때는 作業工程이 복잡하고 有害한 廢水가 많아서 問題가 되고 있으므로 이온프레이팅에 의한 方法을 생각할 수 있다.

(4) 今後의 応用과 發展

活性化이온프레이팅은 낮은 온도로서 硬度가 높고 밀착성이 좋은 化合物을 얻을 수 있으므로 超硬合金以外的 材料로의 応用이 기대된다.

특히 精密한 사이즈가 필요한 工具, 金型, 기계部品, 리드스위치 등에는 實用化 되고 있으나 기타의 것에도 장래에는 實用化될 것으로 본다. 또 이온프레이팅으로 도금된 鐵이나 크롬피막은 보통의 상태에서 優秀한 耐燒着性을 가지고 있다고 한다. 이것은 濕式도금과는 다른 皮膜의 性質을 가지고 있기 때문이라고 생각된다.

勿論 아직도 原価가 절약되는 方法과 量産的 方法이 研究되어야 할 것이다.

參 考 文 獻

- 1) 金屬表面技術 : めつきの技能と その応用, 1977.vol.28.No.10, P.61.
- 2) G.E.McDonald : Solar Energy.17.119(1975)
- 3) PLATING:Manufacturer of Giant Collectors.April.1977.P.18.
- 4) MIL-STD-275C:Printed Wiring for Electronics Equipment.
- 5) IPC TP-88:Experiences with Acid Sulfate Copper Electroplating on Multilayer Boards
- 6) 鍍金の世界 : 耐蝕性を有する スズ-亞鉛合金めつき, 1978.6.No.124.P.31.
- 7) 小峯宗治 : HCD法による 蒸着技術, 金屬表面技術, 1978.Vol.29.No.4.P.166.
- 8) J.R.Morley and H.R.Smith : High Rate Ion Production for Vacuum Deposition, J.Vac. Sei. Technol, 9, 1377 (1972)
- 9) 野沢義晴 : 活性化イオンプレーティングの最近の話題, 実務表面技術, P.533, 1977.Nov.