

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 20, No. 3, Sept. 1987

〈기술해설〉

제품활용으로 간단히 도금액 관리를

원 국 광*

Analysis and control of Plating Solutions with waste Articles

Won Guk Kwang

버리는 일회용 주사기와 안약병, 샴프나 음료수병을 함께 사용하여 도금액 공정관리에 활용코자 전 호에 이은 기술해설이다.

도금 뿐만아니라 전, 후처리의 모든 공정은 화학과 물리적인 반응이 계속하여 이루어지고 각 공정 사이의 수세 공정 또한 액관리가 되어야 할진대, 도금액 관리만이 중요한 액관리인양 도금 공정 이외의 다른 공정은 도외시 하고 있는것이 현실이다. 이에 전공정중 산세, 수세공정 관리법에 이어 탈지공정과 아연도금의 후처리인 크로메이트 처리공정의 액 관리법에 대하여 기술한다.

1. (알카리)탈지액의 액관리

침적, 전해 탈지나 중화, 에칭, 변색방지 후처리 등 공정에 활용할 수 있는 액관리를 관리표와 함께 다음에 설명한다.

아직도 많은 도금공장에서 보메기로 액농도를 측정하는데 이는 액중 오염물질, 금속의 용해, 액의 에이징(Aging)등 요인으로 유효성분 이외의 농도가 측정정에 포함되어 보메기로 액관리 할 수는 없는 것이다.

1-1. 준비기구

그림 1과 같이 준비하기 제일 쉬운 적정기구(1회용 주사기 10ml, 20~50ml의 각 1개), 비커(투명 샴프병이나 술잔과 같은 300ml 이상의 용기에 100ml 용량 표시의 눈금을 새긴다)와 이에 맞는 콜크나 고무 뚜껑, 스포이드(100ml들이)병 목적의 안약병이나 식초병, 음료수병 등으로 조제한 시약을 보관하여 두면 충분하다.

* 금속표면처리 기술사

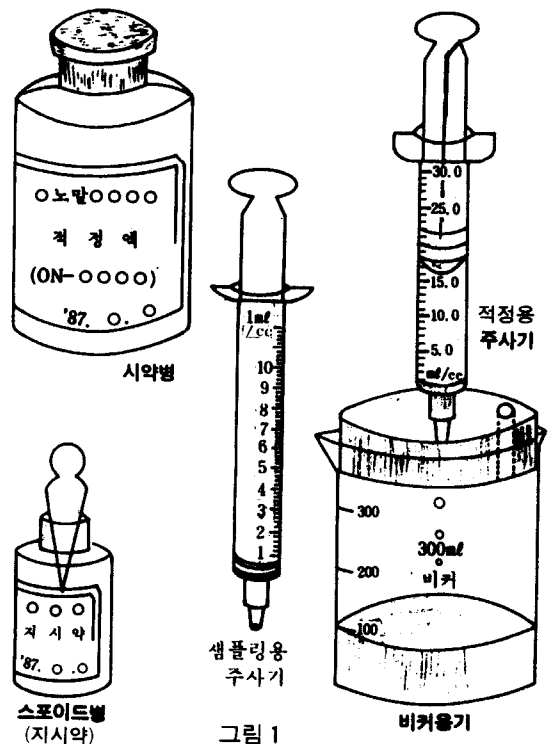


그림 1

1 - 2. 시약의 조제

간단한 산-알카리의 중화적정법이나 혹은 탈지액중 성분의 정량분석에 의한 액관리를 적용에 따라서 다음의 적정 표준 시약과(N. M용액), 지시약(%용액)을 필요한 것만 선별하여 조제 사용한다.

1N염산-시약 83ml을 물에 녹여 1ℓ로 한다.

83ml/ℓ

1N가성소다-가성소다(93%)43g을 빨리 달아 물에 녹여 1ℓ을 만든다: 43g/ℓ

0.1N질산은(AgNO₃)-햇빛을 피하여 17g을 달고 증류수에 녹여 1ℓ을 만들고 갈색병에 담아 그늘에 보관한다: 17g/ℓ

10% 요도카리(KI)-요도카리 100g을 달아 물에 녹여 1ℓ을 만든다: 100g/ℓ

0.1% M. O(메틸오렌지)-0.1g을 달아 물에 녹여 100ml을 만든다: 0.1g/100ml

0.1% P. P(페놀프타레인)-0.1g을 달아 에틸알콜 50ml에 녹이고 물 50ml을 추가한다: 0.1g/100ml

0.04% B. C. G(브로모 크레졸 그린)-0.4g을 달아 물에 녹여 1ℓ을 만들고 1N-가성소다 0.5ml을 추가한다.

1 - 3. 액 분석법

1 - 3 - 1. 유리 알카리도로 액 관리시

(활성)알카리 강도에 따라서 샘플링 ml수를 다음과 같이 달리 취한다.

강 알카리 탈지제: 10~25ml

중 알카리 탈지제: 50ml

약 알카리 탈지제: 100ml(B. C. G지시약 사용)

주사기로 샘플을 취하여 비커등 용기에 옮기고 물로 희석 약 100~150ml로 한다음 P. P 지시약 수적을 가하여 핑크색이 없어지게 될때까지 1N 염산액을 주사기로, 흔들면서 적정한다.

1 - 3 - 2. 성분 분석으로 액 관리시

(1)'가성소다+탄산소다+인산소다'의 혼합탈지액

의 경우 탄산소다는 공기중의 이산화탄소(CO₂)로 인하여 자연생성하여 점진 증가된다.

분석법:

샘플 10ml을 취하여 물 약 150ml을 넣고 M. O 지시약 수적을 가하고 1N 염산으로 적정, 오렌지색이 적색이 될때를 종점으로 하여 이에 소비된 ml수를 Aml라 한다. 상기액을 5분간 끓이고 냉각시킨 다음에 P. P 지시약을 수적 가하고 1N 가성소다로 핑크색이 생겨 없어지지 않을때까지 적정하고 이를 Bml라 한다.

다시 샘플 10ml을 취하여 물 100ml을 넣고 P. P 지시약 수적을 가한다음 1N 염산으로 핑크색이 없어질 때까지 적정하여 이를 Cml라 한다.

계산방법:

가성소다(NaOH)g/ℓ=(2C-A)×4.0

탄산소다(Na₂CO₃)g/ℓ=(A-B-C)×10.6

인산소다(Na₃PO₄)g/ℓ=B×16.4

(2)'가성소다+인산소다+청화소다'의 혼합탈지액인 경우

분석법:

샘플 10ml을 취하여 물 약 150ml을 넣고 M. O 지시약 수적을 가한 다음 1N 염산으로 오렌지색이 적색이 될때까지 적정 이를 Aml라 한다.

상기액을 5분간 끓인다음 냉각시키고 P. P 지시약 수적을 가하고 1N 가성소다로 핑크색이 생겨 없어지지 않을때까지 적정하여 이를 Bml라 한다.

따로 샘플 10ml을 취하여 물 100ml을 넣고 10% 요도카리액 10ml을 넣은 다음 0.1N 질산으로 투명액이 백탁이 될때까지 적정 Cml라 한다.

계산방법:

인산소다(Na₃PO₄)g/ℓ=B×16.4

청화소다(NaCN)g/ℓ=C×9.8

가성소다(NaOH)g/ℓ=(A-2B-C)×4.0

1 - 4. 액 관리

어떤 공장의 강알카리 탈지조(액량 1500ℓ)에 ○○탈지제 90kg을 건육시 첨가하여 사용할 때 액관리

법을 예를 들어 다음에 설명한다.

탈지제 60g/ℓ(90kg/1500ℓ)의 표준농도를 만들어 이액 10ml를 샘플로 취하고 물을 100ml 가하고 P. P 지시약 수적을 넣고 1N 염산액으로 핑크색이 없어 질때까지 분석하고 소비된 ml수를 탈지액의 표준 포인트(Point)라고 한다.

탈지액의 표준 포인트는 현장의 간이 측정시에 적정액의 N(노말, 규정농도)을 조정하여 10ml(포인트) 전후가 편리하다.

만일 포인트가 20ml인 경우 예를들어 액보충 관리표는 아래표와 같이 작성 활용할 수 있겠다.

보충시에는 약 2.25kg들이 용기를 탈지 탱크옆에 걸어두고 분석후 관리표에 의하여 규정된 보충용기로 사용하면 더욱 편리하다.

액의 분석주기는 각공장 상황에 따라 다르나 1일 1회이상 측정하여 보충하는 것이 좋고 그외 액의 부분폐기나 전액 폐기(dump cycle)주기를 설정 생산 관리하여야 한다.

폐기 주기는 부품의 오염정도, 생산량, 탈지조의 액량, 액농도와 작업조건에 따라 다르나 통상 보충누적량이 처음의 건육량의 5배내지 8배에서 기준 하거나 혹은 처음 건육시 표준 작업조건하에서 탈지시 걸린시간이 계속 보충하여도 시간이 길어져 최초의 2배시를 기준할 수도 있겠다.

탈지액 보충관리표

분 석 치 (ml : 포인트)	탈지액농도 (g / ℓ)	탈지제 보충량		
		탈지제 (g / ℓ)	탈지제 (kg / 1500ℓ)	보충용기(수)
20	60	0	0	0
19.5	58.5	1.5	2.25	1
19.0	57	3	4.5	2
18.5	55.5	4.5	6.75	3
18.0	54	6	9.0	4
17.5	52.5	7.5	11.25	5
17.0	51	9	13.5	6
16.5	49.5	10.5	15.75	7
16.0	48	12	18	8
15.5	46.5	13.5	20.25	9
15.0	45	15	22.5	10

2. 크로메이트 처리공정의 액관리

아연도금은 목적이 방식도금인 이상 그 내식성의 기능은 크로메이트 후처리 공정에 좌우된다 하겠다.

백, 청색, 황색, 무지개색, 흑색, 국방색(Olive frab) 등의 크로메이트 후처리는 피막중의 함유한 육가크롬(Cr⁶⁺)량에 따라 색이 진하여지고 함유량에 비례하여 내식성도 향상된다.

따라서 처리액 중의 Cr⁶⁺농도와 산도, 액중 아연 용해량을 분석하여 액관리 하여야 한다. 그외에 변색 방지처리, 화성피막처리, 크롬산 셀링등의 공정 관리에도 활용될 수 있겠다.

2-1. 준비기구

1-1항이나 그림 1 과 같이 사용하여도 무방하며 또한 다른 방법으로 현장 적용의 왼손에 삼각 비커를 잡고 흔들어 주면서 바른손에 피펫(10~20ml)으로 적정할 수도 있다.

사용 피펫이나 주사기의 ml수를 비교하여 교정 사용하면 더욱 정확하게 액관리 할수 있겠다. 물론 뷰렛이 준비된 공장에선 이를 사용 분석하면 된다.

2-2. 시약의 조제

적정 표준용액의 조제와 시험액의 샘플링은 정확

히 하여야 한다.

시약의 순도와 평량, 실험기구, 물의 온도, 시약을 조제하는 사람에 따른 기준의 차이등 적정 시약의 농도차가 생길수 있어 이를 보정하는 인자(Factor)를 선정하여 정확한 농도를 분석할 수도 있다.

0.1N 티오유산소다 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25.0g/ℓ

0.1N 가 성 소 다 - 93%NaOH 4.3g/ℓ

0.1M E. D. T. A - $\text{Na}_2\text{E. D. T. A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 37.23g/ℓ

완충용액 (pH 10.0) - 농 - 암모니아수 ($\text{C-NH}_4\text{OH}$)

350ml + 염화암온 (NH_4Cl) 54g + 물 (H_2O) 625ml

1% 전분용액 - 전분 (Starch, Soluble) 10g을 물 1ℓ에 풀여 완전히 녹인 다음 포르마린 0.5ml을 넣는다.

(E) B. T 지시약 - (E) B. T 2g과 염화나트륨 (NaCl , 소금) 198g을 혼들어 섞는다.

농 - 유산 ($\text{C-H}_2\text{SO}_4$) 시약은 원액대로 사용하고, 10% 요도카리와 0.1% P. P는 1-2항 참조

2-3. 분석법

액중 Cr^{6+} 분, 산도, 용존 아연분의 분석법은 다음과 같이 한다.

(1) 육가크롬 (Cr^{6+}) 분

샘플 10ml를 취하고 물 약 100ml를 가한다. 10% 요도카리 10ml을 넣고 농 - 유산 (98%) 5ml을 추가하고 0.1N 티오유산소다로 엷은 황색이 될 때까지 1차 적정하고 1% 전분 1~2적을 넣고 계속하여 0.1N 티오유산소다로 적정하여 흑청색이 무색이 될때까지 적정한다.

$$\therefore \text{Cr}^{6+} (\text{g}/\ell) = \text{소비ml수} \times 0.1734$$

무수크롬산 (CrO_3) (g/ℓ) = ml × 0.3335

주거 - Cr^{6+} 농도가 15g 이내시에 변색이 분명하므로 샘플량은 이에 조정한다.

예) 샘플 1ml를 취하였을 때에는

$$\text{Cr}^{6+} (\text{g}/\ell) = \text{ml} \times 1.734$$

샘플 50ml를 취하였을 때에는

$$\text{Cr}^{6+} (\text{g}/\ell) = \text{ml} \times 0.0347$$

또한, 적정 티오유산소다의 N (규정농도 : Normality

에 따라 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{Cr}^{6+} (\text{g}/\ell) = \text{소비ml} \times 1.734 \times \text{적정시약의 N}$$

(2) 산도 (Acid Value)

샘플 10ml을 취하여 물 약 100ml을 넣고 P. P 지시약 수적을 가하고 0.1N 가성소다액으로 처음 핑크색이 되어 없어지지 않는 점을 종점으로 한다.

소비ml수를 산도의 포인트 (point) 라고 한다.

(3) 처리액중의 아연분 (Zinc Content)

샘플 2ml을 취하고 물 약 100ml을 넣고 완충액 20ml와 B. T 지시약 소량을 가하여 0.1M EDTA로 적정 적자색에서 청색을 종점으로 한다.

$$\therefore \text{금속아연분 (Zn)} (\text{g}/\ell) = \text{ml} \times 3.27$$

$$\text{혹은} = \text{ml} \times 32.7 \times \text{M} (\text{적정시약의})$$

2-4. 액 관리

크로메이트의 품질 시험으로는 외관검사 이외에 고무 (art Gum) 나 화장지로 문지르는 밀착력 시험과 피막중 Cr^{6+} 의 정성 (백색 크로메이트처리 경우) 이나 정량 (유색시 : 미국 연방규격인 QQ-Z-325에 의하면 38.75mg/m² 이상) 시험등이 있다.

이의 품질관리를 위하여 물리와 화학적인 요인으로 나누면 처리온도, 처리시간, 액의 공기교반, 피도금물을 흔들어줌 등은 작업자가 준수하여야 할 물리적인 관리이고, Cr^{6+} 농도, 산도, 액중 아연분 농도의 분석은 액관리와 함께 관리자가 준수하여야 할 화학적인 관리이다.

사용하는 크로메이트제가 메이커의 약제를 사용하든 자체 조제하여 사용하든간에 표준 농도의 샘플을 만들어 Cr^{6+} 농도, 산도를 표준화 하고 1일 2회 이상 분석하여 액의 농도를 균일하게 유지시켜야 한다.

아연분 농도를 기준한 폐기주기 설정을 황색 크로메이트 경우 (저농도시) 4~5g/ℓ 이상시와 흑색 크로메이트 경우 30g/ℓ 이상시로 관리할 수 있다.

아연도금의 크로메이트 후처리는 침적법과 양극 전해법이 있고, 침적 처리후에는 각종 색상으로 염색처리등, 공정을 응용할 수 있다.