

크롬鍍金浴中에서의 陰極腐蝕

腐蝕에 미치는 觸媒陰이온의 濃도와 溫도의 影響

The cathodic corrosions in chromium plating baths.
(Effects of concentrations of catalytic anions and
temperatures on the etching.)

專 講 柳 一 光
I. K. Ryu

ABSTRACT

Cathodic corrosion in chromium plating baths was measured with several metals, such as iron, copper, bright nickel plating brass and non-bright nickel plating brass in the cases of various concentrations of catalytic anions and of various temperatures.

The corrosion test of each metal was observed with the two viewpoints. One was chemical corrosion by maceration. The Other was electro-chemical corrosion in electrolysting.

The test solutions were the aqueous solution containing sulfuric acid and the aqueous solution containing silicofluoric acid in CrO_3 250g/l.

The results obtained were the following;

- 1) Copper was more corroded remarkably than other metals in non-electrolysting.
- 2) The corrosion velocities of each metal were increased with the increased concentration of catalytic anions and temperature.
- 3) Bright nickel were tends to corroded more than non-bright nickel.
- 4) Copper was more corroded than other metals in the bath containing sulfuric acid.
- 5) Iron was more corroded than other metals in the bath containing silicofluoric acid.
- 6) The current of low-current densitys parts of cathod in chromium plating ought to be at least more high level potential than potential of hydrogen evolation.

I. 緒 言

近來 鍍金技術은 表面에 金屬皮膜을 입히는 것만으로 滿足하지 않고 製品의 最終用途에 따라서 決定되는 여러가지 要求. 例를들면 光澤, 色彩, 耐腐蝕性, 密着性, 耐磨耗性 等を 만족시키지 않으면 안되었다. 이러한 要望을 충족시키려면 이 要求에 影響을 주는 因子를 제거하지 않으면 안된다.

鍍金의 結果에 影響을 미치는 因子의 하나로서 不純物을 들수있겠는데 이는 大體로 金屬 不純物과 有機物의 陰 Ion이 되겠다.⁽¹⁾ 이러한 不純物은 各鍍金의 全範圍에 걸쳐 相當한 影響을 주고 있다.

그러므로 Nickel 鍍金液이나 Copper 鍍金液에 관해서는 철저한 對策을 세우고 있지만 Cromium 鍍金에 있어서는 아직 별다른 對策을 세우지 못하고 있다.

Cromium 鍍金에서도 金屬不純物의 影響은 상당히 커서 이러한 불순물의 蓄積은 鍍金의 光澤範圍가 減少하며 浴의 電流效率을 低下시키고 樹指狀折出과 Pitte 發生, 硬度的 低下 等 많은 不良의 原因⁽²⁾이 되고 있다. 이러한 不良의 原因이 되는 金屬不純物은 外部로부터 混入되어가기도 하겠지만 주로 作業中 非電着部分 (凹部)의 溶解에 의해서 蓄積 되어진다고 본다. 그러나 현재까지의 이러한 노후된 도금액의 해결책으로는 液을 새로 바꾸거나 素燒원통을 이용한 電解除去⁽³⁾를 하지만 만족할만한 結果를 얻지 못하고 있기때문에 최근 그 한 대책으로써 Cr金液內에서 일어나는 陰極腐蝕에 관한 研究가 활발히 進行되고있다.

R. D. Bedi⁽⁴⁾는 鐵의 陰極腐蝕에 관하여 研究보고하였고 井川⁽⁵⁾은 몇가지 素地에 대한 Cr 電極反應과 電解時의 陰極腐蝕으로 인한 電位差를 測定 보고하였다.

本稿는 通常 使用하는 黃酸觸媒 Cr 鍍金浴과 硅弗酸解媒 Cr 鍍金浴의 觸媒陰 Ion의 濃度 變化和 溫度의 變化에 따른 各種 金屬素地의 陰極腐蝕量을 測定하므로써 金屬不純物의 蓄積을 最少限으로 할수있는 方向을 提示하고자한다.

II. 試料 및 實驗方法

II-I 實驗裝置

實驗槽는 電流密度를 均一하게 하기 위하여 fig 1과 같은 林⁽⁶⁾이 使用했던 方法을 擇하였으며 대략적인 설명을 하면, Stainless Steel 外槽中에 Acryl 製의 鍍金槽를 설치하고 그 周圍에 유리관 加溫 Pipe와 攪拌裝置를 設置했다. 電解槽의 크기는 30mm×115mm×60mm로 하고 陰極試料面은 直徑20mm의 구멍이 뚫려있고 發生되는 水素gas가 나갈수 있는

통로가 만들어진 Acryl板으로 덮었다.

電流分布를 均一하게 하기 위하여 槽中에는 18mm直徑의 구멍을 뚫은 Screen을 設置했고 陰極面도 10mm 直徑의 구멍을 뚫은 Acryl板을 부착시켰다. 또 溫度를 一定하게 하기 위하여 電解槽壁에 많은 小孔을 뚫어 外部液과 流通이 잘되게 했다. 實驗 鍍金液은 Cr 酸濃度를 250g/l로 하고 所定濃度의 黃酸硅弗酸을 添加시켰다.

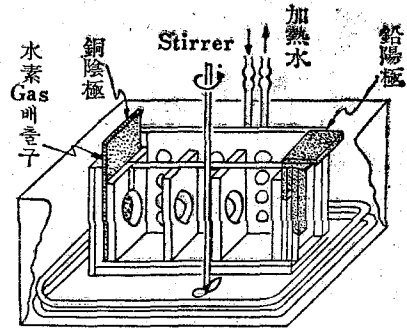


그림 1. experimentation bath

II-2. 試 試 片

두께 0.3m/m로서 30m/m×70m/m의 크기를 使用했다.

1. WNi板-Brass板에 다음 浴組成의 Nickel 鍍金을 約30 μ 정도 電着시켰다.

NiSO ₄ ·6H ₂ O	280g/l,	PH	4.5
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45g/l,	Temp	50°C
H ₃ BO ₃	40g/l,	DK	4A/dm ²

2. BNi板-Brass板에 위의 浴組成에 光澤劑로서 1.3.6-Sodium naphthalensulfonic acid 5g/l, 1.4-Butandiol 0.2 g/l을 添加해서 光澤 Nickel로서 30 μ 電着시켰다.

3. Fe板—연합철강 製磨鐵板

4. Cu板—장항제련製壓延銅板 (99%)

II-3. 電流電源

單相半波의 國內組立品인 Silicon 整流器(12V-20A)를 使用했다.

II-4. 陽 極

鉛—錫合金(Sn 5-7%)板으로서 두께 0.5m/m로서 30m/m×70m/m의 크기를 使用했다

II-5. 試 試 要 領 과 腐 蝕 量 測 定 方 法

1. 浸漬에 의한 化學的 腐蝕量測定: 試驗片을 通電하지 않고 鍍金液內에 24時間을 浸漬해 두었다가 水洗後 完全乾燥하여 秤量했다. 計算值를 dm²當 腐蝕量으로 환산하여 mg/dm²/day로 表示했다.

2. 電解에 의한 電氣化學的 腐蝕量測定: 黃酸과같은 陰 Ion을 含有한 Cr 酸溶液中에서 鐵의 陰極腐蝕에 관하여 理論을 세운 R. D. Bedi⁽⁴⁾가 行한 實驗과같이 水素 gas가 發生하지 않을 정도의 低電位의 電流로서 1時間동안 電解하여 乾燥한 다음 秤量했다. 부식량은

dm²單位로 환산하여 mg/dm²/hr로 표시했으며 結果의 腐蝕量은 最高腐蝕量으로 잡았다.

Ⅲ. 結果 및 考察

Ⅲ-1. 浸漬에 의한 腐蝕

Ⅲ-1-1. 觸媒陰이온 濃度の 影響

硬質 Cr 鍍金의 경우 品物의 溫度를 浴溫과 같게 하려고 長時間 無電解로서 鍍金液內에 浸漬시켜 두는 경우가 많은데⁽⁷⁾ 이 경우 素地金屬의 腐蝕을 測定하기 위하여 本實驗을 行하여왔다.

溫度를 一定하게 하고 觸媒陰이온으로써 H₂SO₄와 H₂SiF₆를 2g/l로부터 10g/l까지 添加시켜가며 腐蝕量을 測定한것이 fig 2와 fig. 3이다.

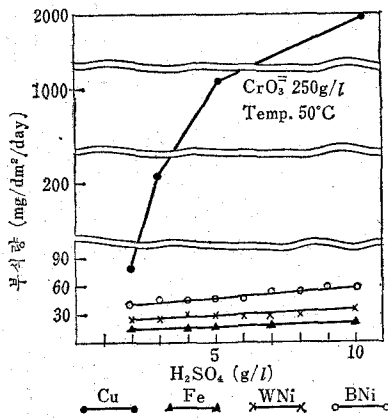


그림 2. Chemical Corrosions by maceration in solution containing Sulfuric acid.

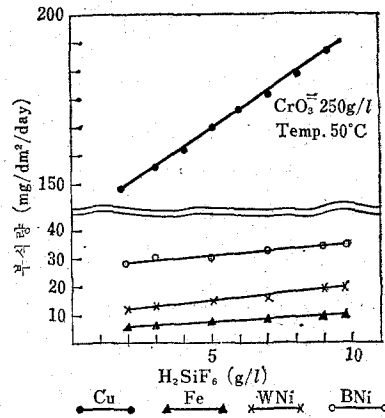


그림 3. Chemical Corrosions by maceration in solution containing Silico fluoric acid

fig. 2와 fig. 3에서 보는바와같이 黃酸觸媒浴과 硅弗酸觸媒浴 共히 Cu의 腐蝕이 다른 금속에 비하여 현저하게 높음을 볼 수있고 다음으로 光澤 Ni의 腐蝕이 크다는 事實은 注目할만하다. 또 같은 Cu의 腐蝕도 硅弗耐浴보다 黃酸浴이 훨씬 큰 腐蝕을 일으킨다. 眞鍮나 亞鉛合金의 경우도 Cu와 마찬가지로의 傾向을 보이리라 생각된다. 또한 일반적으로 觸媒陰이온의 增加에 따라서 腐蝕量도 增加함을 볼수있다.

Ⅲ-1-2. 溫度의 影響

實驗鍍金液組成을 標準浴으로 一定하게 하고 溫度만을 變化시켜가며 腐蝕量을 測定한것이 fig. 4와 fig. 5와 같다.

여기서 보면 WNi·BNi·Fe의 腐蝕은 溫度에 別다른 影響을 받지 않지만 Cu는 溫度의 상승에 따라 급격히 增加한다.

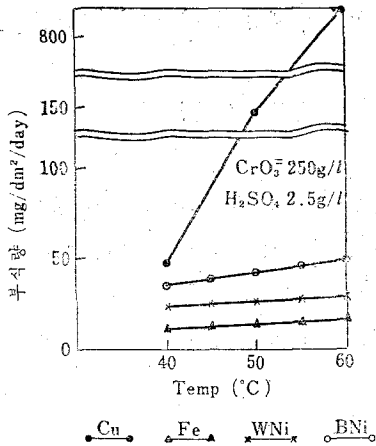


그림 4. Chemical Corrosions by changes of Temperature in the bath Containing Sulfuric acid.

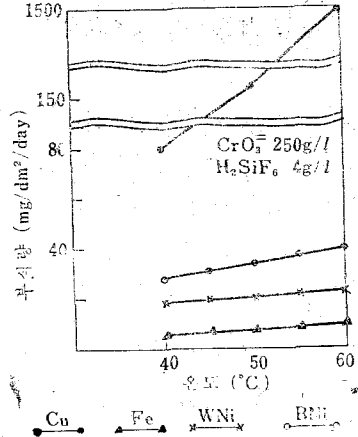


그림 5. Chemical Corrosions by Changes of Temperature in the bath Containing Silicofluoric acid.

III-2. 電解에 의한 陰極腐蝕

III-2-1. 解媒陰이온의 影響

黃酸등의 陰이온을 함유한 Cr 酸溶液中에서의 陰極腐蝕은 水素發生 電位以下の 電流로서 電解할때 일어난다는 Bedi(4)의 理論에 따라 低電流로서 觸媒 Ion 단을 變化시켜가며 各素地金屬의 腐蝕量을 測定한 것을 fig6.과 fig.7에 표시했다.

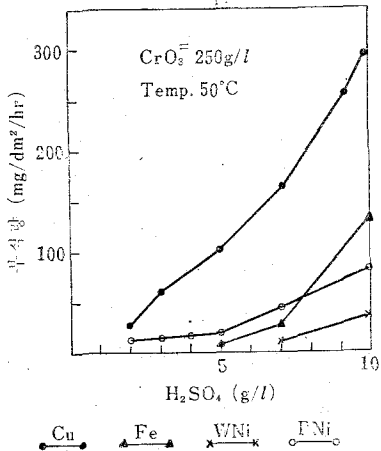


그림 6. Electro-Chemical Corrosions by Changes of Concentration of Sulfuric acid

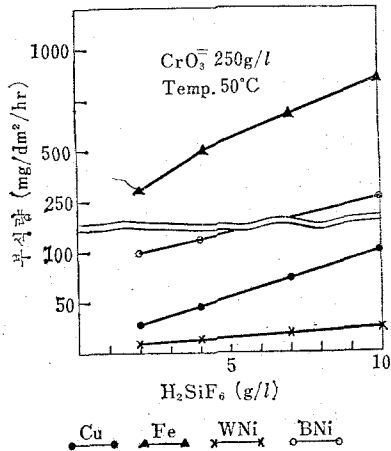


그림 7. Electro-Chemical Corrosions by Changes of Concentration of Silicofluoric acid.

fig 6 과 7에서 보여준바와같이 一般的으로 觸媒陰 Ion의 增加에 따라 腐蝕量은 增加했다 黃酸添加浴에서는 圖 6에서 보는 바와같이 Cu의 腐蝕이 가장 현저하게 나타났는데 井川氏⁽⁵⁾은 黃酸添加浴에서의 陰極電位와 腐蝕量實驗에서 BNi의 腐蝕이 가장 현저하다는 결론을 냈었다.

따라서 이와같은 相異한 結果는 本實驗結果의 잘못인지 井川의 實驗結果가 잘못된 것인지 앞으로 좀더 研究하여볼 問題이다.

fig 7에서보면 硅弗化浴에서는 Fe의 腐蝕이 현저하게 크고 다음으로 光澤 Ni의 腐蝕이 큰데 이점도 考慮되어야할 問題이다. 現在 모든 裝蝕鍍金의 경우 光澤니켈鍍金을 크롬鍍金의 下地鍍金으로 하고 있기때문에⁽⁶⁾ 光澤 Ni의 腐蝕이 비교적 큰 硅弗化浴에서의 크롬鍍金은 液管理面에서보면 歡迎할만한 것이 못된다고 생각된다.

III-2-2. 溫度의 影響

標準浴에 溫度만을 變化시켜가며 電解에 의한 腐蝕을 測定한것을 fig 8과 fig 9에 나타냈다. 一般的으로 溫度의 上昇에 따라 各素地金屬의 腐蝕은 增加되었다.

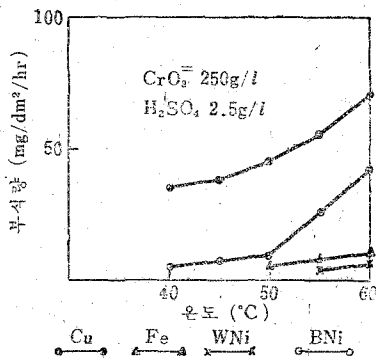


그림 8. Electro-Chemical Corrosions by changes of Temperature in the bath Containing Sulfuric acid.

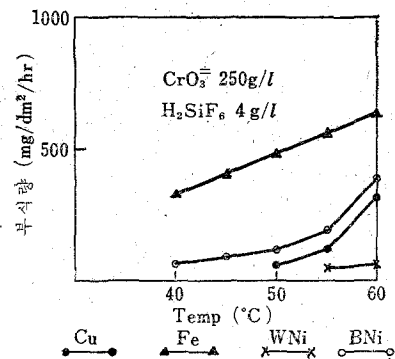


그림 9. Electro-Chemical Corrosions by Changes of Temperature in the bath containing Silicofluoric acid.

여기서도 黃酸添加浴에서는 Cu, 硅弗酸添加浴에서는 Fe의 腐蝕이 가장 크게 나타났는데 硅弗酸浴에서의 Fe의 腐蝕은 黃酸添加浴에서의 腐蝕量보다 수십배에 달한다. 따라서 鐵에 직접 크롬鍍金을 長時間 해야되는 硬質크롬도금에서 硅弗酸溶液이 電流效率面에선 좋다고⁽⁶⁾ 하지만 腐蝕이 너무 크므로 液관리面에선 不適當하다고 생각된다.

以上の 結果로 봐서 Chromium 鍍金時는 品物의 低電流密度部分의 電流를 最少限 水素發生電位 以上으로 흘려줄수 있도록 電流調節을 해주어야 할것이다.

参 考 文 献

- 1) 加頼敬年, 川崎元雄, 岸松平, 野田保夫, 吉田忠: めっき技術. 日刊工業新聞社, 東京, 273.281, (1964)
- 2) 同 上 291 (1964)
- 3) 村上透, 三井再男, 荒木實, 大木一郎: 電気鍍金の實際, 産業圖書株, 東京, 205. (1966)
- 4) R.D.Bedi: *Plating* 55, 238. 246 (1968)
- 5) 井川進: *J. metal fins. Soc.* 20 553, 557 (1969)
- 6) 林禎一: ケイフツ化ナトリウム添加クロムメッキ浴に関する研究 42, 76 (1965)
- 7) 大谷南海男: 金屬表面工學, 日刊工業新聞社, 東京, 32, 33, (1966)
- 8) 加頼敬年, 外 4 人: めっき技術, 日刊工業新聞社 86, 87. (1964)