

알루미늄 상에 一般的인 電氣鍍金

공병우 打字機 技術部長

崔 允 奭 譯

概要

알루미늄 합금에 酸化皮膜을 形成하여 그 위에 銅鍍金을 하는 方法으로서 이 方法에 重要한 特徵은 一般的으로 使用하는 銅鍍金(酸性 銅鍍金) 溶液에서 酸化皮膜을 形成시켜 그 酸化皮膜위에 銅鍍金을 하는 것이 特徵이다. 이 方法은 같은 溶液에서 陽極酸化와 同時에 銅鍍金을 함으로써 다른 作業에 비하여 作業 工程이 復雜하지 않고 또한 造成이 廣範圍하여 까다롭지 않을뿐 아니라 作業도 秀越하다. 이러한 方法으로한 鍍金은 接着力도 좋고 耐蝕性도 相當히 良好하다. 接着力은 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ (3000psi)나 된다. 알루미늄과 알루미늄 합금의 電氣鍍金은 다른 金屬에 비하여 鍍金하기가 매우 어렵다.

그 이유로서는 鍍金하기 前에 空氣中에서나 水中에서 그 金屬 表面에 얇은 酸化皮膜이 形成되기 때문이다. 이 酸化皮膜은 변하기 쉽고 얇고 氣孔度가 一定치 못하고 接着力이 적다.

그래서 이 皮膜위에 鍍金을 하면 좋지 못한 現象이 일어난다.

그러므로 알루미늄이나 알루미늄 합금은 鍍金하기가 매우 어려우며 그 鍍金하는 方法으로서는 다음과 같이 세 가지가 있다.

1. 앳칭 方法 (腐蝕) 2. 陽極化 方法 3. 豫備 코팅 方法

앳칭 方法은 金屬을 溶液으로 處理하여 浸蝕시켜 그 表面에 핏드를 만들어 그 핏드 위에 鍍金하려는 方法이다. 陽極酸化 方法은 陽極酸化에 의하여 두터움고 多孔性인 皮膜을 形成하여 그 위에 鍍金하는 方法이다.

프리코팅 方法은 金屬 表面에 얇은 酸化皮膜을 알카리 溶液에서 제거 그 皮膜이 再形成되기 前에 아연(亞鉛)이나 朱錫의 皮膜을 置換法으로 코팅시켜 그 위에 鍍金하는 方法이다.

위에 말한 모든 方法은 鍍金이 잘 되나 여러가지 缺點들이 많다. 즉 손이 많이 갈뿐만 아니라 溶液을 調整하는데 細心한 注意가 必要하며 어려운 熟練을 요한다. 이러한 많은 過程을 줄이고 모든 알루미늄 합금을 손쉽게 鍍金할 수 있는 方法이 없나해서 研究해 왔다. 後에 이러한 方法으로 鍍金하는 方法을 더 研究하면 모든 알루미늄합금에 鍍金을 할 수 있게 될것이다. 여기서의 方法은 陽極酸化와 鍍金의 두 段階로 나뉘어 진다. 즉 이 方法에 重要한 特徵은 陽極酸化와 鍍金을 同一한 溶液에서 하는 것이다. 그 溶液은 黃酸銅과 黃酸을 使用하는 一般的인 酸性 銅鍍金液이다. 처음에 溶液 안에서 알루미늄 試片을 陽極酸化한 다음 電流을 逆轉시켜 陽極酸化된 皮膜위에 銅鍍金을 하는 것이다. 만약에 두 가지를 한꺼번에 하려면 같은 溶液에서 할 수가 있다. 다른 特徵은 鍍金하기 前에 嚴格한 크리닝이 필요하지 않다. 그 이유로서 陽極酸化하는 동안에 黃酸과 發生期 狀態의 酸素가 金屬 表面의 汚物을 깨끗히 씻어 준다. 이 두가지 特徵이 다른 作業에 비하여 工程이 줄어든 部分이다.

實驗 條件을 確立하기 위해 大概의 실험은 3003 合金板을 使用했다. 한편은 이 3003 合金板으로써 最適의 條件들을 確立했으며 一般的으로 많이 使用하는 表1의 合金들을 試驗片으로 選擇하여 研究한 것이다. 또한 어떤 試驗者들은 變하기 쉬운 造成을 가지고 있는 B級의 中古品으로서 鑄造한 砂型鑄

物과 다이캐스팅 鑄物을 試驗片으로써 選擇하여 研究를 하였다.

이러한 모든 合金材料에도 不拘하고, 3003 合金에서 연구한 範圍가(融通性이) 다른 合金에 對하여 影響을 어떻게 미치는 가를 알기 위해서 最適의 技術으로써 그 變化를 實驗하였다. 全體적으로 볼 때 그 나타난 差異는 적었으며 重要하지도 않았다. 그것들은 後에 다시 論議가 된다. 대개의 試片들은 두께 0.64mm(1/125인치) 넓이 5—75cm(2—3인치) 길이 7.5cm(3인치)로 가공된 판이다.

실험은 標準値보다 좀 크고 좀 두꺼운 것도 實驗하였으며, 또한 部分的으로 加工된 것도 實驗했다 鑄物 材料는 鑄塊의 平平坦坦 部分에서 軋은것과 또한 平平坦坦하게 鑄造한 것을 實驗하였다. 어떤 것은 面積이 19dm²(2ft²)이 되는 큰 것도 實驗을 하였다. 그러나 別 다른 差는 없었다. 다만 도금 溶液의 Throwing power가 낮아 몇 部分의 움푹패인 部分을 얻은것 以外는 別다른 差가 없었다.

陽極酸化 皮膜

陽極酸化 皮膜은 染色에 의하여 대개 檢討된다. 初期에 이 方法을 研究하는 동안에 알려진 것은 陽極酸化 皮膜의 구멍이 充分히 있어야 밀착(密着)이 좋은 鍍金을 얻을 수 있다는 것을 알게 되었다. 그 有孔度는 染色에 의하여 今方 實驗되며 染色 方法이 가장 效果의인 方法이라는 것을 알게 되었다. 試片을 陽極酸化 후 평균 다음 Sandos Aluminum 會社製의 靑색 染料 0.5g/L의 溶液을 80± 度로 해서 5분동안 當근다. 染料를 吸收한 程度의 變化는 매우 明確하였으며 쉽게 눈으로 判斷할 수가 있다. 모든 實驗者들은 洗滌과 陽極酸化의 操業 條件을 定하기 위해서 이 染色 實驗을 하였다. 종종 鍍金 實驗者들은 만족할만한 染色이 되는 陽極酸化 皮膜을 얻을뿐 아니라 또한 만족할만한 鍍金을 얻을 수 있는 皮膜을 얻을수 있는 條件이 있다고 結論을 내렸다.

陽極酸化하기 前의 洗滌은 一般的으로 25~30°C의 有機溶液으로써 하여 그다음은 찬물로써 當근다. 어떤 試片은 四氫化炭素蒸氣로써 脫脂했고 어떤 試片은 强알카리 溶液에서 沈澱 또는 應急 處理를 할 때도 있다. 깨끗하다고 認定되었을 때는 脫脂를 행하지 않고 그냥 陽極酸化을 행한 것도 있다. 이러한 모든 試片들은 染料를 吸收하는 量이 달라지는 것을 알았지만, 理論적으로 生覺되는 量만큼 染色되는 것을 알게 되었다. 洗滌하지 않은 試片中에서 어떤 것은 染色이 덜 된것도 있었지만 電氣鍍金에서는 別다른 異常이 없었고 接着力이 좋은 鍍金이 얻어진다는 것을 알게 되었다. 후에 洗滌되지 않은 試片은 陽極酸化時는 平常時보다 5~10分間 더 時間을 걸면 優秀한 染色이 되는 陽極酸化 皮膜을 얻을 수 있다는 것을 알게 되었다. 陽極酸化 溶液은 물 1에 CuSO₄·5H₂O 275g의 2%의 黃酸을 含有한 溶液을 使用했으며 여러가지 다음과 같은 範圍內에서 實驗을 하였다.

表 1

溫 度 :	20—60°C	35°C	35°C
時 間 :	5min	1—60min	15min
電流密度 :	1Amp/dm ² (110Amp/ft ²)	1Amp/dm ² (110Amp/ft ²)	1.5—4.0Amp/dm ² (15—40Amp/ft ²)

豫期한 바와 같이 溫度를 상승(上昇)시키니 有孔度도 커지는 것을 알수 있었다. 그러나 20°~60°C의 全體의 範圍內에서의 染色實驗을 만족할만큼 얻었다. 낮은 溫度에서는 電壓을 높혀 주어야 하고 좀 높은 溫度에서는 溶液의 蒸發이 심하였다. 그러므로 溫度 範圍를 30°~35°로 定했다. 이러한 實驗 結果 陽極酸化 時間은 15±3分으로 標準化 하였다. 電流密度가 낮으면 陽極酸化 皮膜의 有孔度가 좋지 못하며 電流密度가 너무 높으면 皮膜이 고르지 못할뿐 아니라 浴의 溫度도 過熱된다. 그 範圍는 1.5~2.5Amp/dm²(15—25Amp/ft²)이 가장 좋다. 3003合金의 實驗에서 얻어진 範圍內에서 여러가지 合金을 陽極酸化하여 染色을 해보니 모두 染色이 되었다. 좋은 染色은 모든 試片에서 얻었으며 選定된

모든 範圍는 實驗하는 모든 合金에 適合하였다. 이것은 鍍金實驗에 依해서 確認되었는데 모든 合金이 接着力이 좋았다. 實際로 다른 合金을 陽極酸化하여 그 陽極酸化 皮膜의 두께를 測定 하여보면 그 合金 組成의 例와 엄청난 差異가 나는것을 알수있다. 2024와 7075合金에 있어서 陽極 皮膜이 얇은때도 不拘하고 染色性과 接着力이 좋은 鍍金이 되는 것을 보면 陽極酸化 皮膜의 有孔度가 좋다는 것을 알수가 있다. 그러나 實際的인 測定은 하지 않았다. 鑄物에 대하여 染色하며 陽極酸化가 잘 되었나의 與否는 陽極酸化의 技術을 가지고는 判斷하기가 어렵다. 그 이유로서는 鑄物은 染色하기 前에 陽極酸化를 하면 色이 沾어지기 때문이다. 특히 矽의 含量이 많으면 더욱경어진다. 加工된 試片에서 잘 되었다. 陽極酸化 技術을 鑄物에 이용하여 보니 좋은 密着力의 鍍金이 된다는 것을 몇번의 實驗에서 알게 되었다.

溶液의 Throwing power를 實驗하니 대단히 높은 편이다. 15cm(6인치) 넓이의 試片을 2.5cm(1인치) 넓이의 電極을 한쪽에 단 결고 陽極酸化을 하여 染色 吸收 實驗을 해본 結果 앞뒤가 거의 같았다. 그러나 鍍金에 있어서는 이미 알려져 있는 바와같이 Throwing power가 낮다. 浴의 組成도 잘 알려진 바와같이 대단히 그 範圍가 廣範圍하다. 몇가지 散發的인 實驗結果 酸化銅이 析出할 程度로 酸이 적거나 不溶性의 黃酸銅이 存在할 程度로 黃酸銅이 적어도 陽極 酸化는 잘 된다. 이런 條件들은 우리가 實際로 願하지 않는 極端的인 것이기 때문에 가까운 將來에 그 條件의 限界를 세워야 할것이다.

鍍金 技術

最適의 鍍金 條件의 範圍를 決定하는데 있어서 鍍金의 表面狀態와 接着力을 基準으로 해서 決定하였다. 接着力은 다음과 같이 實驗하였다. 바후를 레브거나, 붙어질때까지 구부러보거나 鍍金한 것을 벗기어 보거나 하였다. 그리고 鍍金된 판을 앞뒤로 구부렸다 폈다하면 그 구린點에서 그 鍍金이 들고 일어나 잘 벗기어 진다. 또한 등근 工器具 한 끝에 달린 振動器로써 鍍金을 벗기어 보면 鍍金의 接着力이 적을때 잘 벗기어 진다는 것을 알수 있었다. 定量 實驗은 다음과 같은 基準을 確立했다.

140kg/cm² (2000psi)가 못되면 위와 같은 實驗에서 全部 벗겨지거나 부른다. 鍍金의 세가지 條件中 한 가지를 變化 시키면서 實驗을 하였다.

表 2

條 件	1	2	3
溫 度	20—60°C	35°C	35°C
時 間	5分	5分	1-20分
電流密度	4A/dm ²	0.5~8A/dm ²	4A/dm ²

溫度를 變化시키면서 實驗을 하니 높은 온도에서는 銅이 沾어지는 傾向이 있고 接着力에는 別影響 없이 좋은 結果를 얻었다. 實際로 30-40°C의 範圍가 좋았다. 그 이유로서는 傳導性이 그 溫度範圍內에서 가장 좋고 取扱하기가 쉽기 때문이다. 電流密度는 全 範圍內에서 다 密着力이 좋았다. 그러나 電流密度가 너무 낮으면(2Amp/dm²) 鍍金의 速度가 늦어지고, 電流密度를 올리면 表面이 거칠어 진다. 電流密度 3.5-4.5 Amp/dm² (35-45Amp/ft²)에서는 質的으로나 經濟的으로 보아 가장 좋은 範圍다. 銅이 처음 析出하기 시작할때에는 均대均대 析出하여 3분內에는 不連續的으로 析出한다. 완전히 試片을 덮으려면 時間이 걸리지만 最適條件下에서 3분이면 다덮어진다. 도금(鍍金)時間이 길수록 鍍金의 두께는 比例的으로 거칠어 진다.

陽極 酸化된 알루미늄에 있어서 鍍金溶液의 스로잉파워(throwing power)는 낮았으나 다른 金屬과 뚜렷하게 다른 것은 없었다. 즉 鍍金 溶液의 効率は 豫期한 바와같이 100%에 가깝다.

維持할 수 있는 浴의 組成 範圍는 半定量 試驗으로써 研究되었고 限界는 다음과 같다.

黃 酸 0.5-3% (溶積의 %)

黃酸銅 10-30% (重量 %)

위의 組成 範圍內에서 鍍金에는 實際적으로 別差이가 없었고 다만 酸이 적고 黃酸銅이 많을 때 酸化膜이 생기는 傾向이 있고 酸이 많고 黃酸銅이 적으면 鍍金의 速度가 늦어진다. 위의 範圍는 實際적으로 別로 努力하지 않더라도 維持할 수 있는고로 더 完全한 範圍를 얻을려고 할 必要는 없다. 만일 같은 浴에서 陽極酸化와 鍍金을 할 것 같으면 溶液안에 알미늄 이온이 濃縮되여 간다.

매일 同一한 溶液에서 陽極酸化와 鍍金을 三個月동안 계속(繼續)하였으나 알미늄 含量의 影響은 알어 내지 못하였으나, 알미늄 含量이 30g/l나 되었다. 이 浴은 아직까지도 壽命을 알기 위하여 實驗을 하고 있다. 알미늄 含量이 다만 50-60g/l이 되어온 것이다. 그러나 아직까지 鍍金의 質이나 陽極酸化의 質에 있어서 뚜렷한 影響을 나타내지 않고 있다.

鍍 金 質

한때는 이미 說明한 바와 같이 試驗이 操業條件의 限界를 세워 왔으며, 鍍金의 質도 向上되었다. 接着力은 言及한바와 같이 鍍金質 實驗에 依하여 測定되었으나 素地金屬과 鍍金사이의 接着 強度를 實驗하는 것이 더 좋다는 것을 알게 되었다. 그 實驗 試片의 兩側에 黃銅板를 남뽀하여 兩側에서 잡아다니어 떨어질때의 힘을 測定하였다. 比較해 보기 위하여 豫備 皮膜 處理한것과 Zincate方法으로 鍍金한 試片를 實驗하여 보았다. 표 2는 여러가지 合金의 接着力 實驗結果이다.

表 3. 接着力을 試驗한 剪斷強度

合 金	豫 備 處 理	剪 斷 強 度(kg/cm ²)	
		平 均	最 少
1100	陽 極 酸 化	220	215
1100	亞 鉛 皮 膜	300	220
3003	陽 極 酸 化	240	220
3003	亞 鉛 皮 膜	230	215
2024	陽 極 酸 化	230	220
5052	"	240	230
6601	"	305	240
7075	"	240	215

實際의 最少値는 그 接着力보다 납뽀를 잘못한데에 基因한다. 그렇지 않으면 납뽀가 떨어진다. 대부분의 失敗는 部分的으로 極限되지 않는다.

鉛內에서 일어서는 部分과 內部的 合金의 折出物의 平滑度는 Brush分析 方法으로 測定하였다.

또한 比較하여 보기 위하여 징케이트 方法으로써 豫備코팅을 하여 靑酸鹽浴에서 鍍金한 試片의 平滑度를 測定하여 보았다. 陽極酸化한 모든 試片들은 같은 溶液 같은 條件下에서 鍍金되었다. 이들의 測定値는 표 3에 表示하여 놓았다. 제라진 10mg부터 100mg/l로 하여 平滑한 皮膜을 만들어 내려하였다. 3mg/l이상에서는 거칠것(粗雜) 顯著하게 내려갔다. 그러나 接着力은 대단히 좋지 못하였다. 10mg/l 이상에서는 接着力이 140kg/cm² (2000psi)가 못되고 제라진의 含量이 10mg/l 이상에서는 鍍金이 저절로 벗겨진다.

鑄物材料에 對하여 平滑度를 測定하려고 하지 않았다. 그 原因으로는 陽極酸化나 鍍金하기 前에 너무나 거칠(粗雜)기 때문이다. 特히 陽極酸化 皮膜은 鑄物의 平坦치 않은 線을 따라서 生成되기 때문이다. 鍍金의 皮覆力은 새로운 皮膜을 生産하는데 있어 더 研究되었다.

이미 말한 바와 같이 3分 未滿에서의 鍍金時間은 不連續의이다. 初期의 折出은 조각조각 되나
져 나가려는 힘이 強하여 完全히 全體가 皮膜된다. 砂型에다 알루미늄과 세리콘의 合金을 鑄造한 鑄物
을 陽極酸化하여 2分동안 鍍金한 것을 보면 세리콘 粒子에는 陽極酸化 皮膜이 애초에 생기지 않는다.

銅은 陽極酸化보다 세리콘에 더 늦게 鍍金이 始作되지만 쪼겨나가려는 힘이 強하여 세리콘을 덮게
된다. 皮膜은 不完全하지만 膜의 사이즈가 粒子보다 적기 때문이라 한다.

陽極酸化을 하여 鍍金한것과 鋅케이트해서 도금한것의 耐蝕性을 比較하여 보았다. 耐蝕試驗을 한
試片들을 2003合金으로써 두께(0.025인치) 넓이(5cm(2인치) 길이 75cm(3인치)로 잘랐으며 길이의
1/4만 鍍金하였다. 그 試片들은 標準 Salt Spysay裝置에서 實驗하였다.

Na Cl은 10% 溶液이고 溫度는 30°C이다. 豫測한대로 露出試驗을 시작한지 100시간後에 鍍金이 안
된 알루미늄이나 鍍金된 部分이나 조금씩 腐蝕되었다. 그러나 鍍金된 部分과 鍍金이 되지 않은 境界面
과 짜른 모서리에 몇개의 핏트가 있었다. 陽極酸化를 한곳이나 鋅케이트를 한곳이나 顯著的한 差이는
없었다. 耐蝕性에 있어서는 苛酷하게 使用하지 않는 限 좋은 편이며 그림 8의 통은 20년간 使用했으
나 밑 부분에 조그마한 핏트가 나기 始作했을 뿐이다. 어떤 觀察者들은 鍍金裝置에 光線을 照射하던
서 觀察하였다. 陽極酸化後에 試片을 쟁겨보면 쟁근다음에도 그 酸化 皮膜이 Line greenish였다. 그
것은 皮膜의 구멍에 黃銅 溶液이 걸치어 남아 있는 것임을 指示해 주는 것이다. 鍍金을 시작하자마
자 거의 同時에 그 部分이 검게된다. 그것은 그 微細한 氣孔속에 있는 溶液에서 微細한 銅이 折出되
기 때문이다. 그래서 鍍金을 進行하는 동안에 그 折出物은 銅의 原色으로 되는 것이다. 표 3에서 보
는 바와 같이 鍍金의 接着力은 皮膜의 두께에 正比例하지 않는다. 이것은 그 鍍金의 接着力은 氣孔
度の 깊이에 無關한 것이다. 모든 研究結果 鍍金은 陽極酸化된 微細空의 밑 바닥에서부터 鍍金이
始作된다는 것을 알았다. 그 原因은 陽極酸化와 微細孔에 吸收되어 있는 溶液이 처음에 還元되기 때
문이다.

이러한 結果 原測의으로는 陽極酸化와 銅鍍金은 分離하는 것이 좋다. 한 溶液에서 陽極酸化와 鍍
金을 同時에 하는 것은 좋지않다. 그 原因은 그 陽極 酸化皮膜의 微細孔에 溶液이 吸收되어 微細孔
밑에서 銅 가루가 沈澱되어 그것이 자라기 때문이다.

(Journal of the American Electroplater's Society 發行 "PLATING"誌, 1966年 8月號
Electroplating on Aluminum Alloy에서