<技術解說>

장 식 용 전 기 도 금(I)

Decorative Electrodeposited Metallic Coating

尹 勝 烈*

이 Review는 영국 Birmingham시에 있는 Aston대학 금속과 교수 J.K. Dennis박사가 위의 영문제목으로 International Metallurgical Review誌 1972년 3월 발행 號에 실린 것을 번역한 것이다. 이번 호에 다룰 것은 그 첫 부분으로 서론, 장식용 닉클+크로뮴 도금에 관한 것이며 다음호에는 아연 및 카드뮴도금, 주석도금, 금, 은의 귀금속 도금, 백금족 도금과 광택금속도금 비용에 대한 상호 비교를 취급할 것이다. ——역자 주——

서 론

장식용 전기도금이라고 하면 아주 광범위한 主題인데 여기서는 가장 중요한 금속에 대하여서만 상세히 검토해 보기로 한다. 이 Review에는 몇가지 않되는 도금액의 종류 및 조성만을 모았지만 이에 대한 특허는 수 없이 많이 나와 있다. 도금층의 물리적 기계적 성질은 장식용 도금용으로 관련이 있을 때에만 고찰될 것이다. 앞으로 검토할 도금들은 본래 외관을 아름답게 하려고 응용되는 것이나, 대부분의 경우 素地層을 어느정도 보호하려는 뜻도 필연적으로 내포된다. 만약 장식용 도금이 급속히 나빠지거나 素地金屬에 부식이 일어난다면 이 도금은 거의 아무런 가치가 없는 것이기때문이다.

도금층이 발게될 분위기는 정도의 차이가 많다. 예를 들어 자동차 부속품은 수명이 다할때까지 대부분 황화물 농도가 짙은 공장지대 분위기에 노출되고 반면에 값비싼 식탁용 은도금 식기류들은 屋內에서만 보존되는 것이 상례이다. 도금층은 素地層보다 이온화경향이 더 클(electronegative) 때가 있다. 한 예로서 강철위에 광택아연이나 카드뮴을 입히면 소지금속은 도금층의 희생양극작용으로 보호를 받을 수 있으나 결국 도금층은 장식용 외관을 잃게된다. 때때로 도금층은 素地層에 비하여 cathodic으로 될 수 있다. 이러한 경우에는 핏트 형태의 부식이 소지금속을 뚫는 단계에 이르게되며 강철 위에 닉클+크로뮴도금 때 처럼 素地金屬의 선택적 부식이 발생하고 결국 도금층의 밀이 파이게 된다.

닉클+크로뮴도금은 흔히 크로뮴도금(chromium plate)이라고 부정확하게 말하여지고 있는데 아마도 가장 널리 알려진 장식용 전기도금일 것이다.

자유진영에서 산출되는 닉클(1968년에 56,000톤) 중 약 14%가 전기도금에 사용되고 있으며 이중 약 98%가 장식용에 충당된다. 닉클+크로뮴系는 때때로 평판이 좋지 않았지만 정확하게 응용되고 또 최근에 발전된 것 중에서 利點을 취한다면 심한 부식 분위기에 내어 놓아도 5~6년 동안 아름다운 외관을 지속할 수 있는 우수한 장식도금 방법이 된다. 질이 나쁜 도금이 행하여진 것은 세계적으로 닉클 산출량이 부족하여 도금층을 얇게한 결과이다. 그러나 가장 심각한 문제는 1950년대 초기에 있었는데 이 때는 광택닉클 도금액에 사용하였던 유기광택제의 노폐물의 영향이 중요하다고 인식되기 전이었다. 이와같은 바람직하지 못한 유기노폐물이 도금액 속에 들어 있을 때는 거의 언제나 도금층의 불량한 성질을 초래하며, 展性이 부족하고 내부응력이 높아서 자발적인 균열을 일으키는 결함이 가장 뚜렷하게 나타난다.

아연이나 카드뮴도금은 모두 장식용과 방식용으로 비교적 다량 사용되고 있으나 최근에는 카드뮴의 값이 비싸기 때문에 아연도금이 더욱 널리 보급되고 있다. 수 년 동안 카드뮴도금이 아연 도금보다 훨씬 더 내식성이 좋다는 평판이 있었으나 지금은 적도지방이나 海上환경에서의 경우를 제외하고는 그렇지 않다고 알려져 있다. 공장 지대 분위기에서는 아연도금이 카드뮴도금보다 더욱 우수하며, 만약 不動態化 된다면, 훨씬 더 효과적이다. 아연이나 카드뮴도금에 모두 부동태화

*한양대학교 재료공학과 부교수

처리를 할 수 있으나 이때 나타나는 색이 항상 바람직한 것은 못된다. 그러나 지금은 아연도금의 경우 부동태화 처리 방법이 발달되어 니켈+크로뮴도금때의 광택과 비슷한 외관을 나타낼 수 있게 되었다.

장식용 귀금속도금은 잘 알려져 있는 것으로 가장 매력을 끄는 점의 하나는 어떠한 물건의 주요한 부분이 값싼 금속으로 사용될수 있고 값비싼 귀금속은 밖에 엷게만 붙여서 아름답고 귀한 외관을 나타나게 하는 것이다. 귀금속중의 일부(금, 은, 로듐, 백금)만이 대부분의 상업용 전기도금에 사용되고 있다. 그밖의 귀금속은 아주 비싸거나 전기도금하기가 힘들고 아직은 위에서 말한 귀금속들에 비하여 다른 이점을 갖고 있지 않다. 귀금속도금 분야에서 이루어진 최근의 진보는 대부분 전자공업과 관련이 있었고 장식 용도와는 그다지 관련이 없었지만 도금액 조성에 많은 개선이 있게 된것은 장식도금면에서 볼때 또한 가치있는 일이다.

광택주석도금이나 여러가지 합금도금과 같은 장식용 도금에 관하여는 비록 이들이 어떤 특수한 목적에 중요하다 할지라도 특별히 널리 보급된 것은 아니므로 여기서는 간단히 취급될 것이다.

장식용 니켈+크로뮴 도금

니켈도금액의 발달사

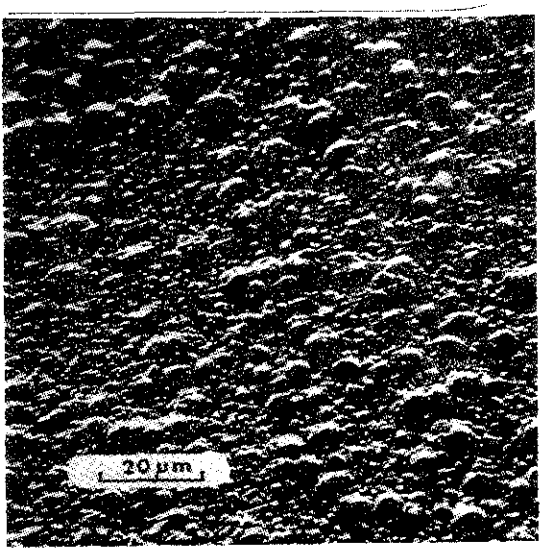
금속의 전기도금이 처음 문헌에 나타난 것은 170년 전이었고 니켈 전기도금에 관하여는 그후 약 40년이 지난 1837년에 나타나 있다[1]. 1840년[2] 처음으로 J. Shore가 상품용 니켈도금 공정에 대한 특허를 얻었는데 그는 질산니켈용액를 사용하였었다. 그후 염화니켈, 황산니켈, 산성황산암모늄 및 중성황산암모늄 니켈을 기초로한 여러가지 도금용액을 쓴 결과가 문헌에 다수 나타났었다[3]. Adams[4]는 1869년 중성황산암모늄 니켈도금욕(plating both)에 대한 특허를 받았다. 용액구성(solution formulation)면에서 가장 중요한 개선이 이루워진 것은 아마도 1916년 Watts에 의하여 도입된 것일 것이다. Watts의 니켈도금욕 조성은 **Table 1**에 나타나 있는데 뜨거운 용액으로 사용될 수 있어서 초기 니켈도금용액을 쓸때보다 더 높은 전류밀도를 얻을 수 있었다. 세 가지 성분의 농도를 각기 조금씩만 바꾸면 watts 용액은 아직도 대부분의 니켈도금욕의 기초가 된다.

현대식 니켈도금에서는 도금용액을 통하여 공기를 불어넣거나 또는 음극을 움직여서 도금용액을 교반하며 그 결과 작동전류를 증가시키고 또 가스 핏팅(gas pitting)을 방지시키도록 한다. 그러나 Watts는 교반의 이용에 관하여는 언급하지 않았다.

위에 말한 용액에서 얻는 도금층은 모두 광택이 별

Table 1　Watts Nickel Bath[5]

Nickel sulphate ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$)	240g/l
Nickel chloride ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	20g/l
Boric acid (H_3BO_3)	20g/l

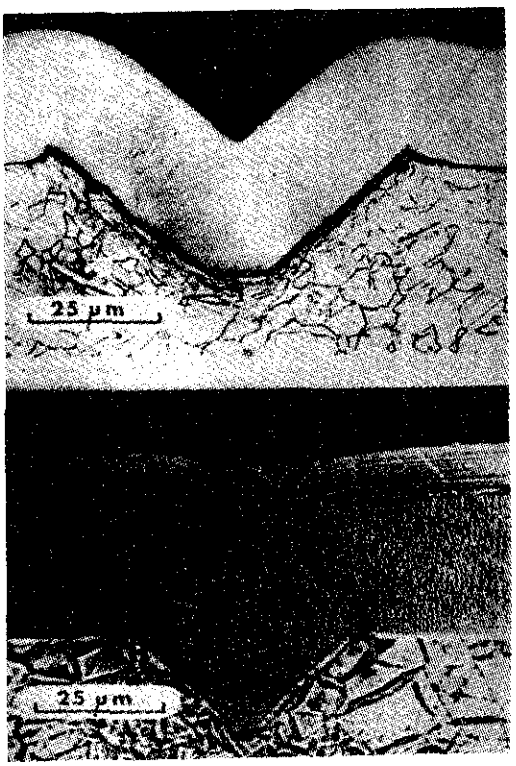


(a)

(b)

Figs. 1(a) and (b). Surface topography of Watts deposit plated at 4 A/dm², 55°C, and pH 4 (thickness 25μm) at different magnifications.

로 없는 외관을 나타낸다. 예를 들어 Watts도금을 배율이 높은 현미경으로 보면 Fig. 1 (a)와 (b)에서 볼 수있는 바와 같이 피라밀 형의 특징있는 표면조직을 나타내며 여기에 광택을 내려면 기계적인 연마를 할 수 밖에 없다. 그러나 어떤 금속이온이 니켈도금용액 안에 존재할 때 광택도금층이 나타나는 현상이 관찰되었고 카드뮴이나[6,7] 아연을 함유하는 황산암모늄니켈욕이 상품용 도금에 사용되었었다. 有機添加劑도 연구되었는데 초기에 시도된것은 그렇게 성공적이 못되었었다. 이유는 그리세린이나 트래거캔스 고무진(gum tragacanth) 같은 화합물이 들어있는 용액에서 얻은 도금층은 취성이 있었고 연마된 소지층 위에 얇게 도금이 되어야만 광택이 났었기 때문이다. 그 후 방향족 설포네이트(aromatic sulphonate)가 훨씬 더 만족할만한 결과를 낸다고 판명되었고 1934년 Schlotter[9]는, 방향족설포네이트계통으로서, 대부분의 공업계에서 인기가 있었던 공정을 시장에 내어 놓았다. 코발트[10] 무기첨가제를 써서 얻은 광택니클은 얼마동안 유기첨가제를 쓴 광택니클에 주요한 경쟁품으로 나타났었으나 오래 계속되지는 못하였고 현재는 값이 비싼데다가 계속적인 유기광택니클용액의 개선을 보아 오늘날에는 거의 사용되지 않고 있다. 니클-코발트 합금의 主要한 利點은 광택도금으로서 비충적 展性이 좋다는 것이다.



(a)

(b)

Fig. 2 Photomicrographs showing: (a) absence of leveling (Watts deposit); (b) leveling provided by a double-layer nickel system (semi-bright+bright)

유기광택제를 함유하는 니클도금용액으로 현재 사용되고 있는 것은 두 가지 범주로 나눌 수 있다. 즉 (i) 레벨링 반광택(levelling semi-bright)도금용액과 (ii) 레벨링 광택(levelling bright) 도금용액이다. 레벨링이란 말은 도금할때 표면의 작은 요철을 우선적으로 메울 수 있다는 것을 뜻한다(Fig. 2). 도금용액이 훌륭한 레벨링 특성을 지닌다면 연마를 최소 한도로 줄일 수 있고 따라서 도금 조업의 전체 가격을 상당히 감소시키는 효과가 있다. 레벨링 현상은 아래 기술하는 바와 같이 많은 사람들에 의하여 충분히 검토되어 왔다. Kardos와 Foulke[11]는 음극표면의 미세한 형태변화에 따르는 영향을 고찰하였다. Watson과 Edwards[12]는 레벨링劑가 도금층에 섞여들어 더욱 negative한 석출전위(deposition potential)를 초래하며 또 확산이 중요한 역할을 한다는 가설을 제안하였다. Watson은 또한 니클 및 구리 도금욕(plating both)에서 60종류의 유기화합물이 미치는 영향을 연구하였다.

반광택용액은 완전광택용액보다 구성이 훨씬 단순하고 따라서 조업비도 훨씬 싸다. 반광택용액은 보통 Watts용액에다 유기첨가제 한 가지를 가한 구성의 용액으로 coumarin이란 유기첨가제가 가장 보편적인 것으로 되어 있다. 핏팅을 방지하기 위하여 핏트 방지제(Wetting agent)가 또한 들어갈 수 있다. 반광택니클은 뒤에 논의되는 이중니클도금(duplex nickel coating)의 下地層으로 사용된다. 이중니클도금의 약 70%가 반광택용액에서 도금되고 30%는 더 비싼 완전광택용액에서 도금된다.

광택니클욕(Bright-Nickel Bath)

완전한 광택을 갖고 레벨링된 도금층을 얻으려면 한 종류의 유기 첨가제를 포함하는 Watts용액으로부터는 불가능하고 흔히 네 종류의 화합물이 도금용액에 들어간다. 가장 좋은 결과를 얻으려면 이들 화합물의 농도는 아주 엄밀히 조절되어야 한다. 유기첨가제를 그들의 특수한 용도에 따라 구별하려는 시도가 있었으나 이들은 한 가지 이상의 기능을 갖고 있다. 주요한 종류별로 분류하면 다음과 같다.

① 제일차 광택제(brighteners of the first class)
② 제 2차 광택제(brighteners of the second class)
③ 레벨링제(levellers)
④ 응력경감제(stress-relievers)
⑤ 소극제(depolarizers)
⑥ 핏팅 방지제(wetting agents)

Table 2 Combinations of Organic Compounds that Produce Semi-Bright or Bright Nickel Plate[14]

The following examples of combinations of organic compounds that work together when present in Watts nickel baths to produce semi-bright or bright nickel electrodeposits are taken from the voluminous patent literature. Some are also claimed to be satisfactory in baths based mainly on the chloride, sulphamate, or fluoborate salts of nickel. The fact that particular examples are chosen from the patents quoted, many of which are still in force, does not imply that they are actual formulations utilized industrially. They are given to illustrate the type and concentrations of organic compounds used in modern commercial nickel-plating baths.

Patent No.	Concentration, g/l	Function in Bath*
Semi-Bright Nickel		
BP 622 761(1949)		
Coumarin	0.15	Leveller
Sodium lauryl sulphate	0.1	Wetting agent
BP 880 056(1961)		
3-bromo coumarin	0.125	Leveller
2-butyne-1, 4-diol	0.1	Brightener of 2nd class
BP 1 093 490(1967)		
Coumarin	0.1	Leveller
Formaldehyde	0.1	Brighteners of 2nd class
Diethylene glycol mono propargyl ether	0.02	
Chloral hydrate	0.05	
Bright Nickel		
BP 894 190(1962)		
Bi-dibenzene sulphonamide	3	Brighter of 1st class
β-cyano ethyl thio ether	0.002	Brightener of 2nd class
Sodium tetradecyl sulphate	0.02	Wetting agent
BP 1 023 201(1966)		
o-benzoic sulphonimide	1	Brightener of 1st class
3-dimethylamino-1-propyne	0.075	Brightener of 2nd class
Dithiodimalic acid	0.01	Depolarizer
Sodium 2-ethyl hexyl sulphate	0.04	Wetting agent
USP 2 409 210(1946)		
Naphthalene 1, 5-disodium sulphonate	2	Brightener of 1st class
o-sulphobenzmide	3	Brighteners of 2nd class
Allyl thiourea	0.08	
USP 2 647 866(1950)		
Benzene sulphonamide	2	Brighteners of 1st class
o-benzoic sulphonmide	2	
N-allyl quinolinium bromide	0.03	Brightener of 2nd class
USP 2 712 522(1955)		
Naphthalene 1, 3, 6-trisodium sulphonate	4	Brightener of 1st class
2-butyne-1, 4-diol	0.2	Brightener of 2nd class
USP 2 782 152(1957)		
Bi-dibenzene sulphonamide	1	Brightener of 1st class
Triamino triphenyl methane	0.0005	Brightener of 2nd class
Coumarin	0.1	Brightener of 2nd class and leveller
Sodium lauryl sulphate	0.2	Wetting agent
USP 2 782 154(1957)		
o-benzoic sulphonimide	1	Brightener of 1st class
Tetra ethylene pentamine	0.02	Brightener of 2nd class
Coumarin	0.1	Brightener of 2nd class and leveller
Sodium lauryl sulphate	0.06	Wetting agent
USP 2 782 155(1957)		
Di-benzene sulphonamide	1	Brightener of 1st class
Polyethylene glycol (where n=20, see Table III)	0.01	Brightener of 2nd class
Coumarin	0.1	Brightener of 2nd class and leveller
Sodium lauryl sulphate	0.06	Wetting agent
USP 2 800 441(1957)		
o-benzoic sulphonimide	1.5	Brightener of 1st class
Allyl sulphonic acid	1	Brightener both of 1st and 2nd class
Propynoxy acetic acid	0.05	Brightener of 2nd class
o-sulphobenzaldehyde	2	Brightener of 2nd class
USP 2 841 602(1958)		

o-benzoic sulphonimide	1.5	Brightener of 1st class
Sodium allyl sulphonate	1.5	Brightener both of 1st and 2nd class
2-butynoxy-1, 4-diethane sodium sulphonate	0.1	Brightener of 2nd class
USP 3 041 256 (1962)		
Benzene sulphonamide	1	Brightener of 1st class
Sodium benzene sulphonate	1	Brightener of 1st class
Sodium 1, 4-dihydroxy-2-butene-2-sulphonate	0.4	Brightener both of 1st and 2nd class
1, 4-di-(β-hydroxyethoxy)-2-butyne	0.14	Brightener of 2nd class

BP=British patent

USP=United States patent

*It must be noted that all the organic compounds listed in the examples given above as acting solely as brighteners of the first class are also stress-relievers. It will be seen that brighteners of the second class often function as levellers and vice versa.

Table 2에는 몇가지 반광택 및 광택도금 용액의 구성(formulation)을 모았고 각성분이 갖는 중요한 기능도 나타나 있다[14]. **Table 2**에 나타난 용액은 수 많은 특허문헌에 보고된 것중 몇가지에 지나지 않는다.

소지층이 연마되어 있다면 제 1 차 광택제만을 사용하여 완전광택도금층을 얻을 수 있으나 현대의 엄격한 표준규격에 합당한 완전광택도금층을 얻으려면 제일차 및 제이차 광택제를 모두 첨가시켜야 한다. 그러나 제이차 광택제는 도금층의 모든 성질에 크게 영향을 끼친다. 즉 이것은 높은 내부 인장응력을 갖는 취약한 도금층을 생성하여 자발적균열을 일으키게 하는 원인이 되기 때문에 단독으로 사용될 수 없다. 제이차 광택제는 도금용액내에 아주 소량 존재하여야 하고(예를 들어 acetylene 화합물인 경우 0.01g/*l*) 반면에 제일차 광택제는 훨씬 진한 농도이어도 무방하다(예를 들어 naphthalene polysulphonic acid로 15g/*l*). 몰은 농도의 제이차 광택제를 쓰면 적당한 레벨링과 광택이 얻어질 수 있으므로 제일차와 제이차 광택제를 조합하여 사용함으로서 해로운 영향을 제한할 수 있다. 응력경감제와 소극제는 제이차 광택제의 해로운 효과를 없애기 위하여 도입된다. 대표적인 응력경감제의 한 예로서는 사카린이 있다. 사카린의 농도를 조절하여 도금용액에 넣으면 도금층은 아주 낮은 인장응력이나 압축응력(100N/mm²)을 갖게 된다. 소극제는 특히 전류밀도가 낮을때 도금층이 유실되거나 얇은 조각으로 떨어져 나가는 것을 방지하기 위하여 필요하다. 이런 목적을 위하여 쓰이는 대표적인 예로서 thiomalic acid가 있다. 핏팅을 방지하기 위하여 필요한 핏팅 방지제는 함께 사용하는 유기첨가제와 相克되지 않는 것이라야 한다. 적합치 못한 핏팅방지제를 쓰면 광택이 상실되고 레벨링이 안되며 심지어는 미세한 표면의 핏팅을 일으키기 때문이다. 수 많은 특허중에서 고른 몇가지 제이차 광택제의 예를 **Table 3**[14]에 모았다.

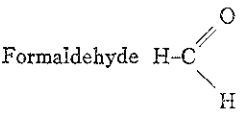
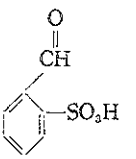
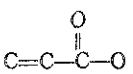
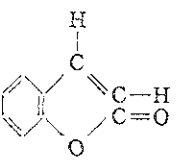
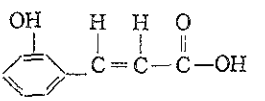
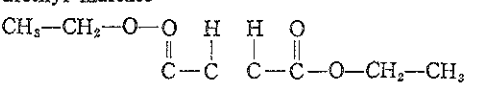
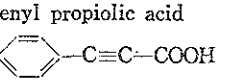
전기 도금층에 유기화합물의 혼입기구 (Mechanisms of Incorporation of Organic Compounds in Electrodeposits)

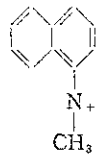
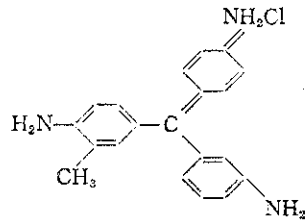
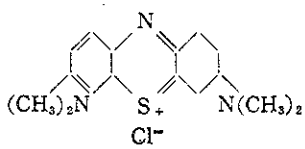
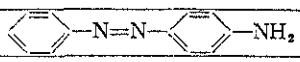
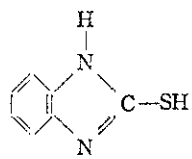
유기첨가제가 도금층에 미치는 성질은 여러해동안 알려져 왔지만 혼입기구가 상세히 연구된 것은(극소수의 화합물에 대하여만 조사되었지만) 비교적 최근의 일이다. Edwards와 Levett[15]는 여러가지 화합물의(이중 몇가지는 실제 닉클도금용액중에서 아주 중요한 것이다) 작용을 방사성 트레이서(radioactive tracer) 방법으로 연구하였다. 이들은 단일 첨가제가 Watts 용액내에 존재한다면 확산, 확산 및 흡착, 음극환원(cathodic reduction)등 여러가지 혼입 기구가 가능한 것을 보여주었다. 만약 두 개 이상의 혼합물이 첨가되면 혼입기구는 첨가물간의 상호작용으로 더욱 복잡하게 된다.

혼입속도가 체용액(bulk solution)에서 음극표면으로 이동하는 유기화합물의 확산속도에만 좌우되는 예는 두 서너 가지가 있을 뿐이다. 잘 알려진 예로서 thiourea가 있다. 이 화합물에서 황은 아주 반응성이 강한 형태로 존재하여 thiourea 분자가 도금층이 형성되고 있는 음극 표면에 도달한 순간 혼입이 일어난다. 따라서 도금층의 황분은 도금액통(bath)내의 thiourea 농도에 비례하고 전류밀도에 반비례한다. 만약 이러한 기구가 지배적이면 높은 농도의 비금속 물질이 닉클도금층에 혼입되고 흔히 도금층의 성질에 파멸적인 영향을 미친다. thiourea와 같은 화합물은 현대의 상업용 광택닉클용액에는 어떤 응용 가치도 있을 것 같지 않다.

도금층에 유기화합물의 혼입 속도가 확산 및 흡착에 의하여 지배될 때는 도금층내의 비금속 물질의 농도는 혼입속도가 확산에 의하여서만 지배될 때 처럼 높은 값에 도달하지 않는다. 음극에 석출되는 도금층내에 유기물 분자의 농도는 성장하는 도금층에서 유기분자가 소비되는 속도와 그들이 체용액에서 음극으로 확산되는 속도에 함께 좌우된다. 그러므로 체용액내에서의 농도가 어떤 값을 초과하면 유기분자들은 음극표면에 도달하였어도 곧 음극에 혼입 될수는 없다. 상업용 용

Table 3 Brighteners of the Second Class[14]

Active Group	Type of Compound	Example
C=O	Aldehydes	Formaldehyde 
	Chloro and bromo substituted aldehydes	Chloral hydrate $CCl_3-C(OH)_2H$
	Sulphonated aryl aldehydes	*o*-sulphobenzaldehyde 
C=C	Allyl and vinyl compounds	allyl sulphonic acid $CH_2=CH-CH_2-SO_3H$
	1, 2 Benzo pyrones	Coumarin 
	Unsaturated carboxylic acids and their esters	*o*-hydroxy cinnamic acid  diethyl maleate 
C≡C	*Acetylenic Compounds*	
	Alcohols	2-butyne-1, 4-diol $HO-CH_2-C\equiv C-CH_2-OH$
	Carboxylic acids	phenyl propiolic acid 
	Sulphonic acids	2-butyne-1, 4-disulphonic acid $HO_3S-CH_2-C\equiv C-CH_2-SO_3H$
	Amines	3-dimethylamino-1-propyne $(CH_3)_2-N-CH_2-C\equiv CH$
	Aldehydes	propargyl aldehyde $HC\equiv C-CHO$
	(Numerous other water-soluble acetylenic compounds have also been patented)	
C≡N	Nitriles	ethyl cyanohydrin $HO-CH_2-CH_2-CH$ succindinitrile $NC-CH_2-CH_2-CH$
	thionitriles	*β*-cyanothyl thio ether $NC-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH$

C=N	Quinolium, quinaldinium, and pyridinium compounds	quninoline methiodide(*N*-methyl quinolium iodide) 
	Amino poly aryl methanes	triphenyl methane dyes, e.g. magenta 
	Azine, thiazine, and oxazine dyes	Azine dye methyleneblue 
	Alkylene amines and poly amines	tetraethylene pentamine $NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$
N=N	Azo dyes	*p*-amino azo benzene 
N—C=S	Thiourea and derivatives	thiourea $NH_2-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2$ allyl thiourea $CH_2=CH-CH_2-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2$ *o*-phenylene thiourea (2-mercapto benzimidazole) 
$-(CH_2-CH_2-O)-$	poly ethylene glycols	$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$ where n is an integer from 10 to 40

액에 첨가되는 화합물은 흔히 이러한 식으로 흔입된다 (예를들어 사카린과 p-toluene sulphonamide).

Fig. 3은 도금층내에 황의 양과 용액내의 사카린 농도 사이의 관계를 나타내고 있다[16]. 그림에 의하면 사카린의 농도가 낮을때 흔입 속도는 확산에 의하여서만 지배되고 있다는 것이 명백하다.

몇가지 화합물들은 음극에서 電解에 의하여 환원되고 도금탱크내에는 유기분해물이 존재하게 된다. 예를 들어 pH 4에서 약 90%의 coumarin이 음극에서 소비되어 melilotic acid로 환원된다. 이러한 유기분해물도 도금층에 흔입될 경우가 있으며 melilotic acid의 경우 실제로 흔입이 일어난다. **Fig. 3**과 비슷한 형태를 갖는 **Fig. 4**는 도금층 內의 탄소 동위 원소의 양과 용액내의 coumarin 농도간의 관계를 나타낸 곡선이다.

melilotic acid로부터 탄소의 흔입은 또다른 흥미있는 흔입기구를 예시해 주고 있는데 즉, 어느정도 탄소가 흔입되면 탄소가 흡착될 수 있는 자리가 표면에서 증가된다는 것이다. 따라서 도금층내의 탄소의 양은

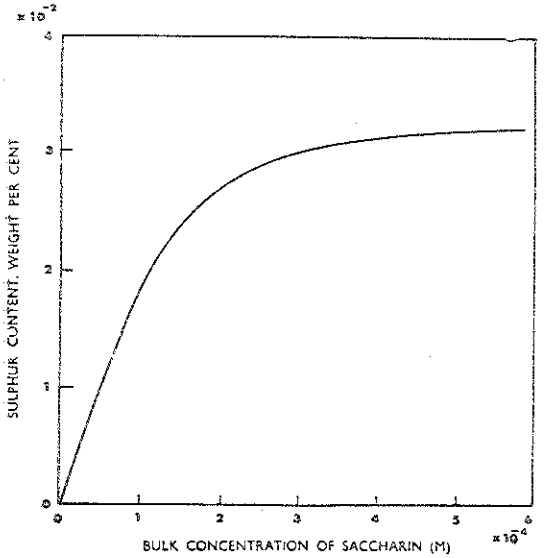


Fig. 3 Relationship between bulk concentration of saccharin in Watts bath and sulphur content of deposit. Plating conditions: 55°C, pH 4, 4A/dm². (Graph redrawn from results published by Edwards.[16])

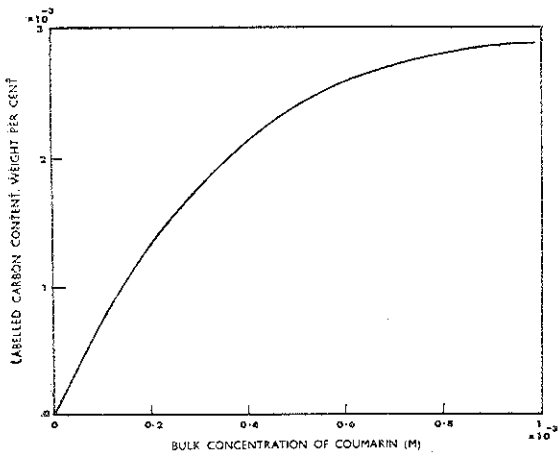


Fig. 4 Relationship between bulk concentration of coumarin in Watts bath and carbon content of deposit. Plating conditions: 55°C, pH 4, 4A/dm². (Graph redrawn from results published by Edwards[16]).

용액내에 melilotic acid의 농도보다 훨씬 더 빠른 속도로 증가한다.

유기첨가제의 상호작용(Interaction of organic additives)

광택닉클용액은 한가지 이상 첨가제를 포함하고 있어서 유기화합물간의 상호작용의 영향이 고찰되어야만 한다. 다음과 같이 세 가지 영향이 가능하다.

(a) 어떤 유기물질의 혼입속도가 다른것의 유 무에 영향을 받지 않는다. 이러한 경우는 흔히 낮은 농도에서 발생하나 어떤 임계농도 이상에서는 화합물 상호간에 혼입의 경쟁이 일어난다(예를들어 사카린과 p-toluene sulphonamide). 또 다른 경우는, thiourea에서 황이 혼입되는 속도가 p-toluene sulphonamide와 같은화합물이 상당히 높은 농도로 있음에도 영향을 받지 않는 경우이다.

(b) 어떤 유기물의 혼입속도가 제이의 화합물의 존재로 감소된다. 이러한 경우는 제이의 화합물이 먼저것보다 훨씬 더 쉽게 혼입될 때 일어난다. (예를들어 thiourea는 사카린으로부터 황의 혼입속도를 감소 시킨다).

(c) 어떤 유기물의 혼입속도가 제이의 화합물의 존재로 증가된다. (예를들어 succindinitrile은 사카린으로부터 황의 혼입속도를 증가시킨다).

Beacon과 Riley[17], DuRose[18], 및 Edwards[16]는 모두 이러한 synergistic effect에 對한 설명을 제시하였다.

광택닉클도금층의 성질

일반적으로 광택닉클도금용액은 도금층의 여러가지 성질(전성, 경도, 응력, 레벨링 능력, 광택 및 내식성 등) 사이에 어떤 절충점을 갖도록 구성된다. 가장 좋은 특징을 몇가지 함께 갖는 도금층을 만드는 것은 모순되는 일로서, 예를 들어, 완전한 광택도금을 하려면 어떤 농도의 첨가물이 필요한데 이렇게 하자면 자연히 인장응력이 증가하고 전성의 감소를 초래하기 때문이다. 대부분의 광택제는 황을 포함하는데 이 황은 도금층에 혼입된다. 광택닉클도금층이 Watts 도금이나 반광택 도금층보다 noble하지 못한 이유는 이 때문이다[19]. 유기첨가제가 도금층의 성질에 미치는 영향은 여러 사람들에 의하여 조사되었다[20-22]. 광택닉클도금에서 요구되는 이상적 성질과 이러한 도금층을 얻는데 쓰이는 도금용액에서 요구되는 성질들이 1934년 Eckelmann[23]에 의하여 요약되었고 그후 20년이 지나 Saltonstall[24]에 의하여 되풀이하여 요약되었다. 요컨데 요구사항들이 변하여진 것이 아니라 기준이 좀 더 정밀하게 되었음 따름이다. 오염되지 않은 광택, 반광택, Watts 닉클도금용액에서 얻은 도금층의 성질에 관한 전형적인 값이 **Table 4**에 수록되어 있고 이들의 현미경 조직이 **Fig. 5**와 **Fig. 6**에 나타나 있다.

Table 4 Typical Properties of Nickel Electrodeposits

	Bright	Semi-Bright	Watts
Ductility, *%	1	15	25
Stress, N/mm²	70 compressive	140 tensile	170 tensile
Hardness, HV	600	300	200
Structure	Lamellar, very small grain size	Columnar	Columnar
Sulphur content, %	0.06	<0.005	<0.005
Levelling, †%	50	60	0

*Measured by a tensile test

†Nickel thickness 25 μm; initial surface roughness, 1μm CLA

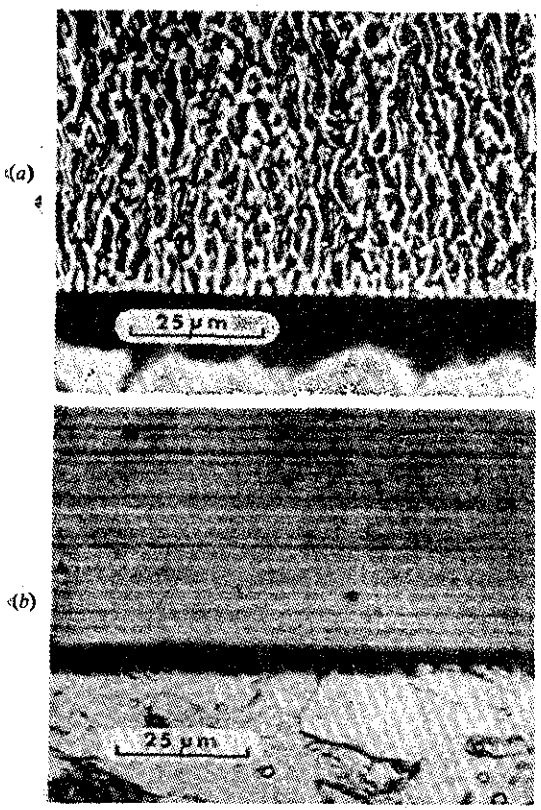


Fig. 5 Optical micrographs of transverse sections of nickel electrodeposits etched in a 50/50 v/v mixture of nitric and acetic acid[14]. Plating conditions: 55°C, pH 4, 4 A/dm². (a) Watts nickel; (b) bright nickel.

오염 물질이 전기 도금한 닉클의 성질에 미치는 영향

도금용액에 유기 또는 무기질, 불순물이 존재하면

Fig. 6 Transmission electron microscopns of nickel electrodeposits plating conditions: 55°C, pH 4, 4A/dm². (a) Watts nickel; (b) semi-bright nickel; (c) bright nickel.

거의 언제나 도금층의 質에 해로운 영향을 준다. 두 종류의 오염물 (무기물이거나 유기물)이 어떤 성질에 미치는 영향은 비슷하다. 어떤 유기오염물은 흑색니켈 도금층을 초래하는데 구리가 오염되어도 검거나 새까만 외관을 나타낸다. 또, 두 종류의 오염물이 모두 전성을 감소시킬 수 있는데 이런 점에서는 보통 유기불순물이 무기물보다 훨씬 더 해롭다. 두 종류의 오염물이 모두 인장응력의 증가, 레벨링 능력의 감소를 일으킬 수 있다.

오염의 원인

유기오염물은 기름, 그리스, 연마제 성분등의 형태로 세척이 불충분할 때나 대기중의 먼지가 끼어들 때 모르는 사이에 용액내에 도입된다. 특히 연마공장이 도금탱크 근처에 자리 잡고 있을 때 그러하다. 그러나 가장 유력한 유기오염의 원인은 음극에서 전기 환원에 의하여 광택제의 분해물이 생성되기 때문이다. 앞서 말한 바와 같이 1950년대에 부딪쳤던 심각한 문제의 대부분이 이러한 형태의 오염과 관련이 있는 것이며 도금 도중이나 사용중에 자발적인 균열을 일으키였었다[25]. 유기오염을 제거하는 일반적인 방법은 활성탄소로 처리하는 것이다. 대부분의 유기화합물은 적당한 품질의 탄소를 택하면 이에 흡착되나 불행하게도 불필요한 유기화합물을 선택적으로 용액에서 제거하기가 힘들어서 일정량의 광택제가 함께 제거된다. 오염물의 洗淨은 분연속 단일 공정(batch operation)으로나 또는 연속 공정같은 대단위 시설을 써서 수행될 수 있다. 후자의 경우에서는 용액의 일부를 탄소층이 있는 여과기에 통과시킨다. 불연속 단일 공정으로 洗淨한 후에는 용액을 분석하며 최적조건을 얻기 위하여 광택제를 새로 보충한다. 연속 洗淨중에 생기는 광택제의 손실은 규칙적으로 공급하여 부족함을 메우는데 이러한 규칙적인 공급은 용액의 操業을 가장 알맞는 조건하에서 수행하기 위하여 반드시 행하여야 한다.

금속물의 오염은 다음과 같은 이유로 발생될 수 있다. 즉 인접한 탱크에서 용액이 튀는것, 카핑효과(cuppig effect)의 결과 한 탱크에서 다른 탱크로 옮기는 것, jig에서 탱크 안으로 떨어진뒤 꺼내지 않은 물건이 녹는것, 도금될 물건이 낮은 전류밀도에서 2극효과(bipolar effect)에 기인하여 녹는것, 프라스틱 코팅이 벗겨진 부분에서 jig가 녹는것, 이러한 결함을 가진 jig로 한 탱크에서 다른 탱크로 용액을 옮기는것 등이다.

니켈도금용액에 관한한 구리, 철, 크로뮴, 아연, 알미늄들이 가장 오염 가능성이 있는 금속들이다. 구리

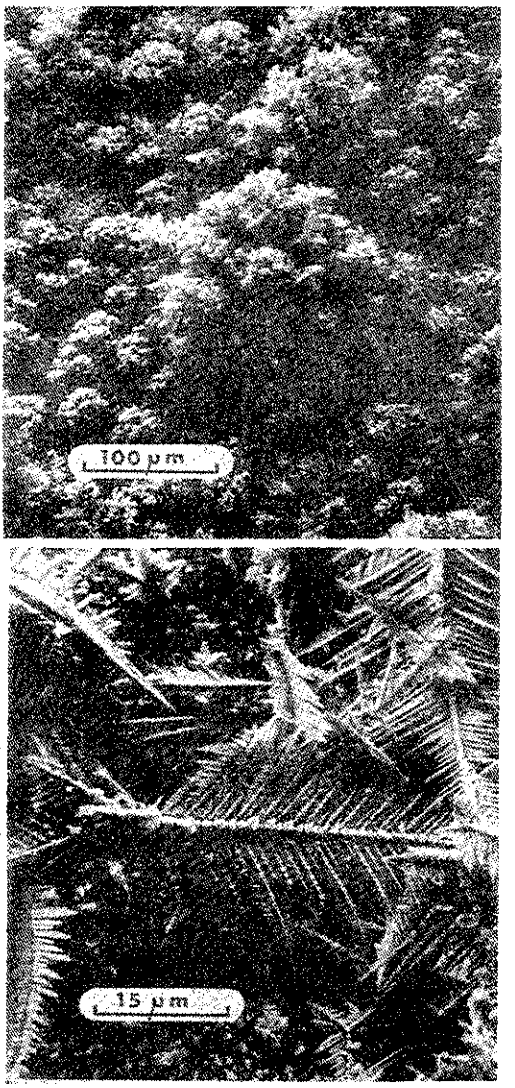


Fig. 7 Scanning electron micrographs of deposits plated from Watts solution contaminated with 0.1g/*l* copper. Plating conditions: 55° C, pH 4. (a) Deposit plated for 30 min at 4 A/dm²; (b) deposit plated for 40 min at 0-5 A/dm²

가 미치는 영향은 가장 심하며[26] 전류밀도 4A/dm²에서 농도가 0.1g/*l* 일 때 앞서 말한 흑색 도금층을 형성한다. 이러한 도금표면은 만져보면 고운 가루같이 느껴지며 주사현미경으로 조사하면 **Fig. 7**에서와 같이 樹枝狀의 형태로 나타난다. 6가의 크로뮴 오염은 낮은 농도에서(0.05g/*l*) 니켈 석출을 완전히 억제하기 때문에 특히 해롭다. 금속오염물의 대부분은 낮은 전류밀도(0.2~0.5A/dm²)를사용하여 주름진(corrugated)

음극판에 석출시키면 경제적으로 제거될 수 있기 때문에 보통 특별한 금속오염물을 확인하려고는 하지 않는다. 이와같은 조작은 조그만 보조 우회 탱크(by-pass tank)에서 연속공정으로 수행될 수 있다. 일반적으로, 상업용 도금에서 보통 쓰이는 전류밀도에서도[27], 오염물 對 니켈의 비는 용액에서 보다는 도금층에서 훨씬 크고(Fig. 8), 낮은 전류밀도에서는 훨씬 더 많이 금속오염된 합금이 된다. pH가 5.8로 상승하면 제이철 이온의 용해도는 낮아지므로 니켈 도금용액에서 철분은 쉽게 제거된다. 철이 수산화 제이철로 침전된다는 사실은 수산화 제이철이 다른 금속의 수산화물이나 유기화합물을 흡착하여 또 다른 세정작용을 마련해 준다고 알려져 있기 때문에 더욱 이로운 효과를 나타낸다. 이 현상은 Liscombe 공정에서 이용되며 이 공정에서는 효과적인 용액세정을 달성하기 위하여 고의로 철분이 첨가된다.

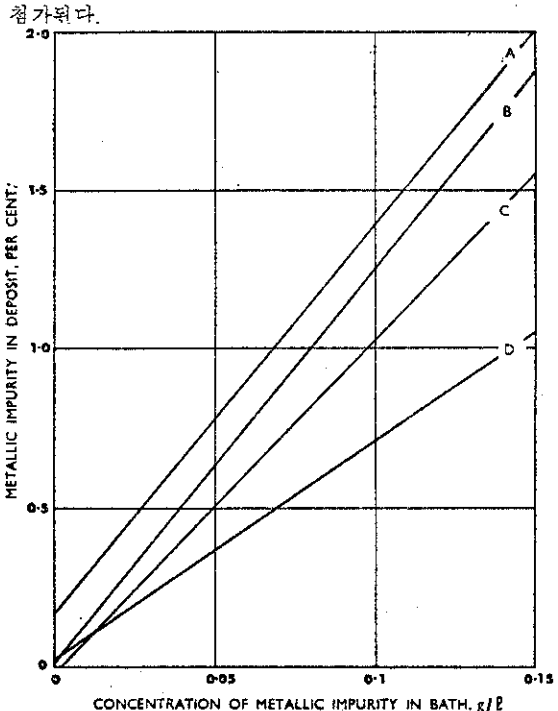


Fig. 8 Relationship between the concentration of metallic contamination in solution and the deposit[27].
A Wattscoumarin+copper
B Watts+copper
C Watts+zinc
D Watts+coumarin+zinc

니켈 전기도금층에 소량의 금속 오염물이 혼입되면 내식성에도 영향을 미친다. Ewing과 공공 동연구자들은[28] 소금물분무(salt-spray solution) 실험을 통한 내식성 조사에서 구리의 오염은 내식성을 낮추는 반면 아연 오염은 내식성을 증가시키는 것을 발표하였다. 광택도금의 가장 중요한 성질은 무엇보다도 겉으로 나타나는 외관이며 이는 Hull cell[29]을 써서 평가한다. 여러가지 오염물이 상업용 광택니켈용액에 미치는 영향들이 Fig. 9에 요약되어 있다.

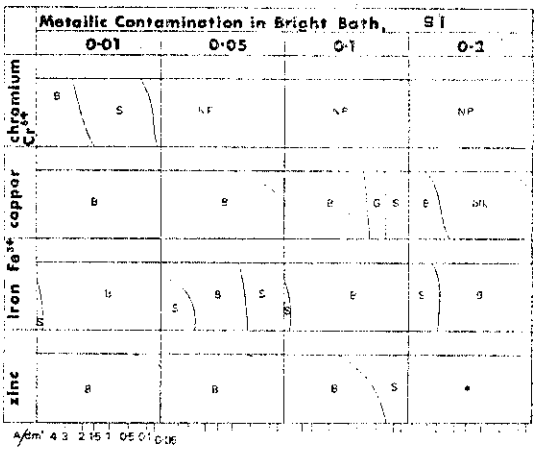


Fig. 9 Appearance of Hull-cell panels plated from a commercial bright nickel bath containing metallic contamination[28].
{Courtesy Inst. Metal Finishing
B=bright S=semi bright G=grey
blk=black NP=no plate
*=bright with skipping

크로뮴 도금 용액의 발달사

크로뮴도금에 관한 최초의 참고 문헌은 Busen[30]에 의한 것이였는데 19세기에는 거의 발전이 없었다. 예를 들어 Buff[31]는 크롬산(H_2CrO_4) 용액을 사용하였음에도 성공을 거두지 못하였으며 오히려 3가 이온을 함유하는 용액을 사용하여 집중적으로 연구가 행해져서 얻은 결과는 대부분 만족할만한 것이 못되었다. Carveth와 Curry[33]는 크롬산 용액으로부터 크로뮴 도금을 할 수 있다고 상당한 증거를 문헌에 발표한 최초의 사람들이다. 그후 Sargent[34], Liebreich[35], Fink[36] Pfanhauser 및 Dupernell에 의하여 계속 연구가 수행되었고 최초의 상업용 크로뮴 도금이 가능하게 된 것은 1924년이었다. 그러나 장식용 목적에서 볼 때 크로뮴도금 단독으로는 부적당하고 항상 어떤 형태의 니켈 도금 위에 입혀서 쓴다. 흔히 볼 수 있는 장식용 크로뮴도금은 150~550g/ℓ 범위의 크롬산용액에서 행하여진다. 크롬산대 황산의 비는 가장 중요하며 보통 100 : 1이다. 크로뮴도금욕에서 throwing power와 전류효율은 좋지 못하다(6~16%). 광택도금은 어떤 도금조건하에서만 얻

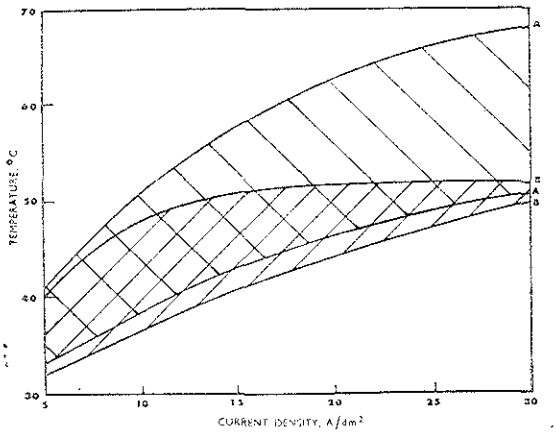


Fig. 10 Effect of temperature and current density on the bright-plating range of two chromic acid solutions. Cathode steel.
A concentration of chromic acid 250g/l
B concentration of chromic acid 250g/l

게되며 특별한 농도의 크롬산용액에서, 가장 광범위한 전류밀도에 걸쳐서 크로뮴도금이 얻어지는 最適온도가 있다(**Fig. 10**).

닉클+크로뮴도금에 관한 최근의 進步는 대부분 내식성을 개선하는 것과 관계가 있다. 素地金屬의 부식이 미연에 방지되거나 한정된 속도로 일어나게끔 하기 위하여 크로뮴도금용액은 결함(defect), 미세균열(microcrack), 미세기공(micropore)이 없는 특징을 가진 도금층을 마련하려고 구성되어 왔다. 크로뮴도금에 사용되는 용액은 닉클도금때의 용액보다 그 구성면에 있어서 훨씬 단순하다. 크로뮴도금액과 같은 강한 酸化性 용액에서 안정한 유기화합물은 거의 없고 따라서 첨가제를 가할 여지가 거의 없다. 도금층의 성질 변화는 크롬산의 농도, 전류밀도, 작업온도, 그리고 가장 중요한 것으로 촉매의 종류와 그 농도를 변화시키는 것만으로 성취될 수 있다. **Table 5**에는 흔히 볼 수 있는 장식용, 무균열(crack-free), 미세 균열된(microcracked) 크로뮴도금을 할 수 있는 용액구성과 작업조건이 각각 나타나 있다.

3가크로뮴을 함유하는 용액으로부터 크로뮴도금을 하려는 노력이 많이 행하여졌는데 장식용 목적으로는 성공적이 못되었으나 크로뮴금속의 전해채취(electro winning) 방법으로는 채택되고 있다. 영국의 비철금속연구 협회(British Non-Ferrous Metals Research Association)에서 행한 최근의 연구에 의하면 유기용매와 물의 혼합물을 포함하는 3가 크로뮴용액으로부터 꽤 높은 전류효율로 크로뮴이 電着될 수 있다고 한다. 이 때, 높은 음극효율과 원자가가 낮은 이온의 환원으로, 흔히 쓰이는 6가용액에서보다 3가 용액에서 電着이 훨씬 더 빨리 일어난다. 크로뮴은 또한 4가 크롬산(tetrachromatie) 용액(Bornhauser bath)에서 電着될 수 있으나 도금층이 외관상 광택이 없고 회색이어서 광택 처리를 위하여 연마하는 것이 필요하다. 이러한 종류의 도금용액은 보통 쓰이는 크롬산 용액에서보다도 낮은 온도와 높은 전류밀도에서 조업되고 있으나 영국에서는 인기를 얻고 있지 못하다.

Table 5 Typical Formulations of Chromium-Plating Baths

	Regular, Conventional, Decorative Bright	Crack-Free	Micro-cracked
Chromium trioxide, g/l	500	450	175
Sulphuric acid, g/l	5	2.5	0.35
Hydrofluosilicic acid, g/l	—	1	3
Temperature, °C	38	45	45
Current density, A/dm²	10	20	16

닉클+크로뮴 도금의 내식성

영국 표준규격 BS 1224 : 1970[37]에는 부식 정도를 달리하는 여러가지 분위기에 적용할 수 있는 도금층의 규격이 수록되어 있다. 車體의 外裝과 같이 부식성이 가장 심한 사용조건에 놓일때는 반드시 내식성이 좋아야 한다. 단일층의 광택닉클+장식용크로뮴도금은 사용조건이 극심할 때 결코 적합하다고 생각될 수 없다. 이러한 조건에서 쓰이도록 권장된 도금층이 **Table 6**에 수록되어 있다. **Table 6**에서 명백히 알 수 있는 바와 같이 내식성의 개선은 닉클이나 크로뮴층을 조절하므로서 성취될 수 있다.

多層 닉클도금(Multilayer Nickel Coatings)

이중닉클도금(Duplex Double-Fayer Nickel) 이 도금의 목적은 부식 핏트(corrosion pit)가 素地金屬으로 침투되는 것을 지연시키는데 있다. 육안으로 보아도 소지층의 부식은 도금층의 부식보다 훨씬 더 해롭고, 소지금속이 철이라면 붉은 녹이 형성되기 때문에 더욱 그러하다. 이중닉클도금에서, 위의 광택층은 밑의 반광택, 유황분이 없는 닉클층보다 noble하지 못하고 따라서 더 빠른 속도로 부식되어 특징있는 밑이 평편한 핏트(flat-bottomed pits)를 형성한다. 이중닉클+장식

Table 6 Nickel+Chromium Coatings Recommended for Use on Steel Substrates, in the Most Severe Service Conditions, by BS1224:1970[37].
(Part of the nickel layer may be replaced by copper but only by a greater thickness.)

Copper Thickness, μm	Nickel Thickness, μm		Minimum Chromium Thickness, μm	
—	Polished dull or semi-bright	40	Regular conventional	0.3
—	Polished dull or semi-bright	30	Microcracked	0.8
—	Polished dull or semi-bright	30	Microporous	0.3
—	Double or triple layer	40	Regular conventional	0.3
—	Double or triple layer	40	Crack-free	0.8
—	Double or triple layer	30	Microcracked	0.8
—	Double or triple layer	30	Microporous	0.3
20	Bright	25	Microcracked	0.8
20	Bright	25	Microporous	0.3
20	Polished dull or semi-bright	30	Regular conventional	0.3
20	Polished dull or semi-bright	25	Microcracked	0.8
20	Polished dull or semi-bright	25	Microporous	0.3
20	Double or triple layer	30	Regular conventional	0.3
20	Double or triple layer	30	Crack-free	0.8
20	Double or triple layer	25	Microcracked	0.8
20	Double or triple layer	25	Microporous	0.3

The precise definitions of the various nickel and chromium coatings are given in the Standard.

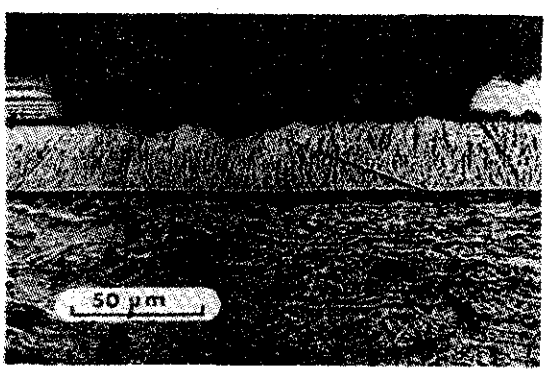


Fig. 11 Transverse section of pit in duplex nickel deposit.

크로뮴도금에서 형성된 핏트의 단면이 **Fig. 11**에 실려 있다. 이와같은 부식지연기구(corrosion delay mechanism)는 영국의 대도시에서와 같이 황 함유량이 많은 분위기에서는 만족하게 기능을 발휘하지 못한다. 즉 이중닉클도금에서 더욱 noble한 중간 닉클층도 결국은 대기중의 황때문에 활성화되고 부식 핏트는 단일층광택닉클+보통크로뮴도금 때와 같이 소지층으로 급속히 침투한다. 일단 소지층으로 침투가 일어나면 전지쌍(galvanic couple)이 닉클과 크로뮴사이에서 생기는 대신에, 소지층과 도금층 사이에서 형성된다. 닉클과 크로뮴도금층은 소지금속보다 더욱 noble하므로 소지금속의 부식이 우선적으로 일어나고 결국은 도금층밑에 소지금속내에 커다란 구멍(crater)이 형성된다. 궁극적으로는 도금층이 불에 데어서 생긴 물집 모양으로 부풀거나 도금층이 벗겨지는 일이 따르게 된다.

3중 닉클 도금(Three-Layer Nickel System) 이런 형태의 도금은 맨밑에 반광택닉클층, 중간에 황 함량이 높은(0.15%S) 얇은 닉클층, 그리고 맨위에 광택닉클층으로 구성 되어 있다. 이런 도금에서 목적하는 바는 광택층과 반광택층 사이, 즉 피해를 받아도 그다지 걱정이 없는 부분에서 부식이 일어나도록 하는데 있다. 황 성분이 많은 닉클은 가장 noble하지 못하기 때문에 중간 닉클층에서 부식이 先行된다. 3중닉클도금 표면에 보이는 부식핏트는 이중도금때에 형성되는 것보다 훨씬 작고, 따라서 보기 흉하며 素地金屬의 부식을 더욱 잘 일으키는 밑이 평평한 핏트보다 덜 해롭다. 광택닉클이 파일 정도로 중심 닉클층의 부식이 일어날 때까지 3중닉클도금은 오랜 기간 동안 만족스럽게 그 기능을 발휘한다.

크로뮴 도금층(Chromium Deposit)

전기도금된 크로뮴은 단단하고 부서지기 쉬우며 상당한 응력을 받고 있다. 아주 얇게 도금된 것은 기공

이 있고(porous) 보통 임계두께(critical thickness)가 넘을때 균열이 생긴다. 균열의 형태와 정도는, Table 5에 수록된 용액구성과 도금조건에 의하여 지적된 바와 같이, 조절이 가능하다. 크로뮴금속 자체가 갖는 고유한 성질 때문에 소위 균열이 없는(crack-free) 크로뮴도금일지라도 조립할 때 또는 사용중 조금 변형을 받으면 미세균열이 생기기 쉽다. 크로뮴으로 덮힌 니켈도금의 급속한 침식을 방지할 수 있는 방법이 두가지 있다. 첫째는 기공이 없는(균열이 없는) 크로뮴층을 만드는 것으로 이는 下地金屬의 부식을 완전히 방지한다. 이와같은 예는 아연합금 다이캐스팅(die-casting)과 같은 단단한 물체에서 만족하게 기능을 발휘한다. 그러나 이런 종류의 두꺼운 크로뮴층에(장식용 크로뮴도금 때 0.25㎛ 대신 0.75㎛) 두 서 너개의 커다란 균열이 생기면 니켈의 부식은 조그만 면적내에 집중된다. 양극면(anode area)은 작고 음극면(cathode area)은 크며 이런 상황에서 심한 부식이 발생한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 광택니켈+균열이 없는 크로뮴도금은 부식시험을 할 때 신중하게 관찰되어야 하며 그렇지 못하면 부식시험 결과가 부정확하게 평가될 수 있다. 가속시험(accerlerated test)이나 옥외환경시험(static roof test)에서는 도금층의 내식성이 경탄할 정도로 좋으나 mobile badge-bar test에서는 도금층이 급속히 나빠진다는 결과를 제시하여 주고 있다. 후자의 결과는 노출시 생긴 macrocracking에 기인하며 test-panel이 자동차 앞에 달은 badge-bar에 固着되기 때문에 모든 부속품에 대하여 도금층의 방식성에 대한 더욱 실제적인 평가를 갖추게 한다. 따라서 균열이 없는 크로뮴은 그 용도가 단단한 部品(component)의 도금에 사실상 한정되어 있으므로 여러가지 목적을 위하여서는 오히려 기대에 어긋난 것으로 판명되고 있다.

균열이 없는 도금에 대한 代案은 수많은 결함(discontinuity)을 포함하는 것이고 이런 점이 미세균열된 또 미세기공을 가진 크로뮴도금 출현의 근원이 된다. 결함은 꽤 여러가지 수단으로 생성되나 목적은 동일한데 비교적 넓은 면적에 걸쳐 부식성 침식을 고르게 분산시키려는 것이다. 미세균열된 도금을 발생하도록 용액이 구성되어 있기 때문에 아주 높은 내부응력이 급히 유발되고 크로뮴의 인장강도를 초과하여 도금이 7~8분 동안 진행된 후엔 미세균열된 양상이 나타난다. 요구되는 두께는 약 0.75~1.5㎛이고 균열 밀도는 300~800/10mm 사이에 있어야만 한다(Fig. 12). 미세균열된 크로뮴도금은 외관이 매력적인 광택을 갖고 있다. 자세히 조사해보면 미세균열된 크로뮴은 보통의 장식 크로뮴도금과 비교하여 볼 때 약간 아지랭이 낀 듯한 모양을 나타낸다. 사용중 이 모양은 니켈 부식생성물이 존재하기 때문에 좀 더 광택을 잃게되나 이와 같은 얼룩(stain)은 주기적으로 세척함으로써 제거

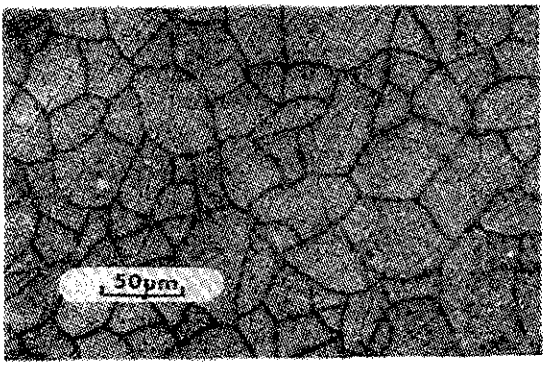


Fig. 12 Optical micrograph of the surface of a microcracked chromium deposit on a bright-nickel substrate.

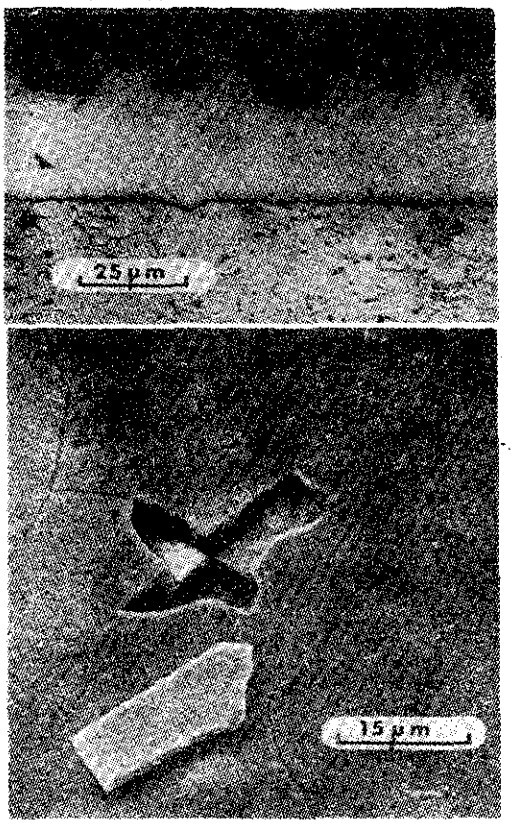


Fig. 13 Bright nickel+microcracked cthromium coating after exposure for 2 years at a static roof site in Birmingham. (a) Optical micrograph of transverse section; (b) scanning electron micrograph showing that nickel has been attacked at cracks in the chromium.

된다. Fig. 13은 영국의 Birmingham에서 屋外에 2년 동안 움직이지 않고 노출시킨 미세균열크로뮴도금층의 외관을 나타낸 것이다. 소지 금속의 부식은 일어나지 않았다. 모든 균열에서 부식이 효과적으로 발생하는것은 아니나 균열밀도가 너무 높으면 수많은 조그만 핏트들이 형성되며 크로뮴층은 소지금속이 노출되기 전에 완전히 손상된다.

미세기공을 가진 크로뮴도금을 얻으려면, 크로뮴 밑에 도금된 닉클층에 대단히 작은 불활성 입자를 혼입한다. 얇은(0.25㎛) 보통장식크로뮴도금이 다음 공정으로 행하여지는데 닉클표면에 혼입된 불활성입자가 존재하는 부분에는 크로뮴이 도금되지 않아 불연속적 기공이 크로뮴도금면에 생성된다. 닉클부식은 크로뮴도금층의 미세기공이 있는 자리에마다 분산되어 국부적인 심한 부식은 거의 생기지 않는다. 미세균열된 크로뮴도금과 미세한 기공을 가진 크로뮴도금들은 모두, 닉클 하지도금상에 정확하게 응용될 때, 사용시 훌륭한 내식성을 갖는다. 그렇지만 업자에 따라 어떤 하나가 다른 것보다 이롭다고 주장되고 있다. 미세균열크로뮴도금액과 불활성 입자를 포함하는 특별한 닉클도금용액은 단순한 도금용액보다 관리면에서 훨씬 더 엄격한 制御를 요하나, 현대식 도금공장 실무진들의 능력의 한계를 넘어선 것이어서는 안된다. 높은 전류밀도와 다소 오랜 도금시간이 장식크로뮴도금때보다 미세균열된 크로뮴도금시 필요하다. 이런 점은 좀 귀찮은 일이며 미세균열된 크로뮴도금을 생산하려고 도금공장을 변경하려 할 때 값 비싸게 된다. 균열밀도는 전류밀도에 좌우되고 모양이 복잡한 部品의 표면에서 균일하지 않을 것이다. 미세기공을 가진 크로뮴의 기공밀도는 크로뮴의 두께와 닉클층에서의 입자의 분산에 관계가 있다. 처음에는[38], 두꺼운 크로뮴층이 입자간의 간격을 메꾸어 불량한 결과를 초래한다고 생각되었으나 최근의 연구에 의하면 크로뮴 두께는 별로 중요한 것이 못되고 두꺼운 도금층이 이로울 수 있다고 나타나 있다[39]. 더 두꺼운 미세기공 크로뮴도금(0.75㎛)을 사용할 때, 표면이 퇴색하는 경향은 감소된다.

구리 하지 도금의 이용(Use of Copper Undercoats)

어떤 경우에는 닉클과 크로뮴도금 전에 구리층을 도금하는 것이 긴요하고 장려할만한 때가 있다. 예를 들어 아연합금 다이캐스팅은 pH 4의 닉클 도금액에서 직접 도금이 되지 않는다. 아연은 도금중이라도 용해될지 모르며 생성된 도금층은 소지금속에 밀착하지 않을지도 모른다. 이 문제는 靑化용액(cyanide solution)에서 먼저 구리층을 도금하므로서 극복될 수 있다. 다음에 산성 구리도금용액에서 구리를 더 도금하거나 혹은 청화용액에서 도금된 구리위에 직접 닉클을 도금할 수 있다. 대부분의 구리 도금층은, 청화용액에서 도금되었거나 산성 용액에서 도금 되었거나간에, 적어도 부분적으로는 광택을 낸다. 구리도금은 곧 녹쓸어 변색되기 때문에 광택도금용으로서 단독으로 직접 사용되지 않는다. 그러나 어떤 방법으로든 락커칠을 하거나 산화시켜 장식용 외관을 갖도록 할수는 있다. 만일 광택이 뚜렷하지 않은 구리도금층이 구리+닉클+크로뮴 도금의 첫 도금층으로 채택된다면, 구리도금후에 구리도금용 jig로부터 部品을 떼어내어 연마하고 다음 조업을 위하여 새로운 jig를 사용하는 것이 필요할지 모른다. 연마는 값이 비싼 작업이라서 현대의 實務에서는 제거되거나 가능하다면 최소한으로 줄이고 있다. 비교적 잘 마련된 소지층에 구리도금을 입힐 때엔 연마를 하지 않아도 좋으며 필요하다면 전체 도금 조업을 자동장치에 의한 연속 공정으로 행할 수 있다. 최근에 구리도금분야에서 개발된 주요한 것중 하나는 광택, 平滑, 산성(황산) 구리도금욕의 도입이다. 구리도금에 주로 이런 용액을 사용하고 양질의 아연합금 다이캐스팅의 생산이 병행된 결과, 어떤 素地部品들은 전혀 연마를 하지 않고도 도금할 수 있다. 광택평활도금은 피로인산동욕(pyrophophate copper bath)을 써서 또한 얻을 수 있고 어떤 改型된 피로인산동욕은 아연도금 다이캐스팅의 초벌 구리층을 입히기 위하여 사용되여 왔다. 교반(agitation) 수단으로 초음파 진동(ultrasonic vibration)을 쓰면 改型된 피로인산동욕은 청화욕을 쓴 도금보다 표면의 틈(fissure)이나 기공을 메우는데 훨씬 더 효과적이라고 주장되고 있다.

평활(levelling) 피로인산동 용액이나 산성(황산)동 용액으로부터 도금된 구리층은 ABS(Acrylonitrile Butadiene Stylene) 모울딩(moulding)을 도금할 때 자주 선택된다[40]. ABS수지의 팽창계수는 닉클보다 약 6배나 크며 중간의 전성이 좋은 구리층이 닉클과 ABS수지사이의 상대적 轉位나 이동을 흡수하는 완충제로 작용하여 도금층이 떨어져 나가는 것을 방지한다. 近來에는, 강철위에 닉클+크로뮴도금의 하지도금용으로 항상 구리를 쓰고 있지는 않다. 이때 구리도금은 해로운 효과를 가질 가능성까지 있다. Flint와 Melbourne[41]에 의하면 부식핏트가 구리층까지 침투할 때 구리층은 우선적으로 침식되는 일이 많다고 하였다. 그러므로 핏트 基底에서 作用하는 부식기구는 보통 예상되는 부식기구와 전혀 다른것임에 틀림없는데 그 이유는 구리 의전극전위가 닉클보다 더 electropositive하고 대

부분 니클보다 먼저 부식되지 않기 때문이다. 니클의 부식속도는 구리의 부식생성물이 표면위로 스며나오자마자 증가된다. 핏트가 구리층으로 일단 침투되면 구리 하지도금은 표면의 외관에 심각한 영향을 끼칠 수 있다는 것이 LaQue[42]에 의하여 발표되었는데 그는 보통 쓰이는 세척 방법으로는 제거될 수 없는 분화구 모양의 녹쓸은 점들이 존재하는 것을 관찰하였다. 영국 표준규격 BS 1224 : 1970 에서는 부식 핏트가 소지금속으로 침투하는것을 방지하는데 있어서 구리는 니클보다 가치가 덜 하다고 인정하고 있다. 즉 니클 부분을 같은 두께의 구리로 대치하는 것을 허락하지 않고 있다. 그러나 구리는 니클+미세균열크로뭄[43] 혹은 니클+미세기공크로뭄[35] 의 하지도금으로는 유리하다고 알려져 있다.

중크롬산 용액에서 음극처리 했을 때의 영향 (Effect of Cathodic Dichromate Treatments)

아주 얇은 크로뭄 산화물 피막이, 50g/*l* 중크롬산소다와 1g/*l* 황산크롬(chromic sulphate)을 포함하고 pH 2.5로 유지한 온도 95°C(368°K)의 용액에서 1분 동안 전류밀도 0.3A/dm²로 음극처리했을 때, 니클+크로뭄도금 위에 생성될 수 있다. 이 피막은 크로뭄 표면위에 그리고 표면결함자리에도 형성되며, 건조한때는 저항을 갖고 있기 때문에 전지부식의 속도를 감소시킨다. 이 현상은 Battelle Memorial Institute 에서 Safranek 와 그의 공동 연구자들[44] 에 의하여 조사되었다. Davies[45] 는 여러가지 종류의 크로뭄을 도금한 얇은 니클 도금위에 이와같은 처리를 하였을때 미치는 영향을 연구하였다' 가장 좋은 결과는 단일층광택 니클+보통장식크로뭄의 경우에서 얻어졌다. 이러한 처리는 광택니클+미세 균열된 크로뭄과 같은 도금층에는 별로 이롭지 못한데 대하여 그러한 처리를 하지 않아도 훨씬 더 내식성이 우수하기 때문이다. 그러므로 중크롬산 처리를 하여 더욱 改善된 점을 얻는다는 것은 별로 의의가 없는 것이다.

니클+크로뭄도금의 부식거동에 대한 비교

여러 종류의 니클+크로뭄도금을 써서 여러가지 가속시험 및 옥외환경시험을 했을때의 부식 거동을 기술한 문헌이 수많이 발표되었다[46-50]. 가속시험[37,51-54]은 사용중에 작용하고 있는 부식기구를 더욱 정확하게 재현시키려는 뜻에서 발전되었다. 이와같이 많은 부식시험의 결과를 상세히 검토하는 것은 불가능하나 명백한 점은 이중니클, 미세균열된 크로뭄 및 미세기공 크로뭄과 같은 최근에 개발된 도금은 가장 심각한 부식환경에서도 이로운 점이 많다는 사실이다. 이와같은 도금계통은 니클의 부식을 완전히 방지하지는 못하나 그만하면 받아들일 수 있을 정도로 일어나게끔 한다.

쌔틴(Satin) 니클

어떤 표면처리는 완전히 광택이 없어도 장식용으로 쓸 수 있다. 상당히 번쩍이는 표면이 모든 목적에 요구되는 것은 아니다. 카메라 부분품과 문(door)틀에는 흔히 쌔틴 처리를 한다. 최근 미국에서는 자동차 운전자가 차 內部의 번쩍이는 장식표면에서 반사되는 빛 때문에 어지럼을 타는것을 방지하기 위하여 차내에 광택도금 사용을 제한하는 규칙이 채택되고 있다. 균일한 쌔틴 처리는 p-toluene sulphonamide 같은 제 1 차 광택제가 들어있는 Watts 용액에 1~5㎛ 크기의 불활성 입자를 혼입하여 얻을수 있다. 쌔틴니클에 장식크로뭄 上層도금을 행하면 무던 색갈의 보기좋은 도금층이 얻어지며 이런 도금 표면에는 또한 손 지문 표적도 심하게 남지 않는다.

Baker 와 Christie[55]는, 불활성 固體입자를 쓰지 않고서, 색이 무디고 우단같이 촉감이 좋은 도금층을 얻는 방법을 보고 하였다. 이에 의하면 낮은 온도에서는 완전히 용해하나 임계온도 이상에서는 미세한 알맹이로 침전하는 특수한 유기화합물과 제 1 차 광택제를 Watts 형 용액에 가한다. 이때 乳狀液滴(emulsified droplet)이 음극에서의 析出機構에 영향을 준다. 그러나 외관이 매력적인 도금층을 얻으려면 위에서 말한 유기화합물은 정확한 물리적 특성을 갖는 반면 또한 효과적인 광택제가 되어야 한다. 불활성 입자를 써서 형성한 쌔틴니클(25㎛ 두께)은, 0.25㎛ 의 보통장식크로뭄으로 도금됐을때, 같은 두께의 Watts 니클+0.25㎛ 장식크로뭄보다 내식성이 더욱 우수하다. 쌔틴니클도금에서 사용되는 불활성 입자는 비록 미세기공크로뭄의 下地니클도금에서 사용된 입자보다 훨씬 더 크지만, 기능은 미세기공크로뭄층을 형성할 때와 같다. 특수한 유기화합물을 써서 형성된 쌔틴니클의 내식성은 0.25㎛ 의 크로뭄으로 上層도금됐을때, 비록 이런 형태는 니클이 약 0.14%의 황을 포함하고 있지만, Watts 니클의 내식성과 같다고 주장되고 있다.

니클+크로뭄 도금의 응용

장식 니클+크로뭄도금은 셀 수 없이 많은 소비성 물품에 응용되고 있으나 자동차부품에 쓰이는 것이 가장 잘 알려져 있고 가장 광범위하게 연구 검토되었다. 니클+크로뭄도금과 경쟁하여 자동차 부품에 이용되는 재료 및 표면처리품으로는 스텐레스스틸, 스텐레스

철, 세틴닉클, 흑색닉클, 흑색크로뮴, 양극처리된 알루미늄등 많이 있다. 5~6종의 위와 같은 재료들이 흔히 같은 차안에 함께 쓰이며 개개의 표면처리품을 기술적으로 조합하므로서 전체적으로 아름다운 외관을 나타나게 한다. 그러나 장식 닉클+크로뮴처리는 가장 광택이 있고 가장 고객의 호감을 받고 있다. 그래서 범퍼(bumper)나 head-lamp 가장자리와 같이 가장 눈에 잘띄는 부품용으로 선택된다. 양극산화처리된 알루미늄과 스텐레스스틸은 광택이 좀 덜하고 레이디에이더(radiator) 보호용 쇠창살이나 유리창틀에 각각 대표적으로 사용된다.

닉클+크로뮴도금이 다른 재료 및 표면처리품과 경쟁적인 입장에 있음을 말하였는데 어떤 소지금속에 닉클+크로뮴도금을 하느냐 하는데도 또한 경쟁이 있다. 적당한 곳에는 연강(mild steel)에 도금하는 것이 가장 값싼 생산방법이고 따라서 다량 이용된다. 현재 문 잡이와 같은 단단한 물품에는 아연합금 다이캐스팅이 많이 쓰이는데 ABS나 기타 다른 수지로 代用되는 경향이 있다. ABS 모울딩에 도금한다면 연마가 필요없다는 이점이 있는 것이다. 수지물을 쓰면 정밀한 규격을 갖고 표면처리가 잘 된 型(mould)을 만들 수 있다[56]. 비록 비전도체를 도금하는 과정이 아연합금 다이캐스팅을 도금하는 것보다 더 복잡하고 비싸지만 같은 부품이 두 방법에 의하여 만들어졌을때 드는 전체 비용은 거의 같다. ABS 같은 비전도체에 전기도금을 하려면 미리 일련의 조업(etching, sensitizing activating, electroless deposition)을 통하여 전도용 표면을 만들어야 한다[57]. 무전해 닉클 또는 구리도금으로 최초의 금속층이 입혀진 후에는, 몇가지 조심을 하면 보통 금속과 같은 방법으로 도금할 수 있다. 최초의 초벌 금속도금은 아주 얇기 때문에 접촉점에서 도금층을 통하여 burning이 일어나지 않도루 초기 전류밀도를 아주 작게하여야 한다. ABS는 비중이 작아서 ABS를 소지층으로 쓰는 부품은 안전하게 jig에 매달아야 한다. 그렇지 않으면 도금용액에 넣었을 때 jig에 매달린채 뜰 염려가 있다.

순도가 높은 알루미늄이나 어떤 알루미늘합금은 화학적, 전기적으로 연마가 가능하고 양극처리(anodizing)하면 광택있는 장식용 외관을 나타낼 수 있으나 대부분의 알루미늄합금은 합금성분의 존재 때문에 장식용 목적으로 양극처리하기에 부적당하다. 알루미늄 및 대부분의 알루미늄합금에는 만족하게 전기도금 할 수 있고 닉클+크로뮴도금이 흔히 사용된다. 알루미늄은 반응성이 강한 원소이어서 항상 산화피막으로 덮혀 있기 때문에 산화피막이 제거되고 다시 형성되는 것이 방지될 때에만 부착력이 좋은 전기도금이 얻어질 수 있다. 이에 대한 효과적인 방법은 표면에 아연이나 아연 합금을 沈積(immersion deposit)시키는 것이다[58]. 알루미늄 부품은 어떤 특허용액을 쓰든지간에 沈積처리된후 pH 4 닉클용액에서 직접 도금된다. 장식도금을 하는 목적이 값싼 소지금속을 이용하자는 것이기 때문에 값비싼 구리와 황동은 장식닉클+크로뮴도금의 소지금속으로 거의 쓰이지 않는다. 그러나 어떤 경우 특수한 기계적 성질이 중요시 될때에는 요구되는 성질을 갖는 소지층에 장식 도금을 하는것이 필요하다.

참 고 문 헌

1. G. Bird, *Phil. Trans.*, 1837, **127**, 37.
2. J. Shore, Brit. Patent No. **8407** (1840).
3. G. Gore, 'The Art of Electro-Metallurgy, Including All Known Processes of Electrodeposition', p. 236. **1855**:
4. I. Adams, US Patent No. **93 157** (1869).
5. O. P. Watts, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1916, **29**, 395.
6. 'Canning Catalogue' (1910), 'Velete' plating solution. (W. Canning and Co., Ltd.)
7. C. H. Proctor, *Metal Ind.*, 1915, **7**, (4), 124.
8. G. Lutz and R. L. Westbrook, US Patent No. **1 818 229** (1928).
9. M. Schlotter, *ibid.*, No. **1 972 693** (1932).
10. L. Weisberg and W. B. Stoddard, *ibid.*, No. **2 026 718** (1936).
11. O. Kardos and D. G. Foulke, "Advances in Electrochemistry and Electrical Engineering", Vol. 2, p. 145. **1962**: New York and London (Interscience).
12. S. A. Watson and J. Edwards, *Trans. Inst. Meta Finishing*, 1957, **34**, 167.
13. S. A. Watson, *ibid.*, 1960, **37**, 144.
14. J. K. Dennis and T. E. Such, 'Nickel+Chromium Plating'. London: (Butterworth), (to be published).
15. J. Edwards and M. Levett, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1962, **39**, 33, 45, 52; 1964, **41**, 140, 147, 157; 1966, **44**, 27; 1967, **45**, 12.
16. J. Edwards, *ibid.*, 1964, **41**, 169.
17. S. E. Beacom and B. J. Riley, *J. Electrochem. Soc.*, 1961, **108**, 758.

18. A. H. DuRose, 'Proceedings of 7th International Metal Finishing Conference, Hanover, 1968', p. 54.
19. V. Hospadaruk and J. V. Petrocelli, *Plating*, 1961, 48, 479.
20. S. A. Watson, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1963, 40, 47.
21. R. J. Kendrick, *ibid.*, p. 19.
22. A. Brenner, V. Zentner, and C. W. Jennings, *Plating*, 1952, 39, 865.
23. L. Eckelman, *Monthly Rev. Amer. Electroplater' Soc.*, 1[illegible], 21, (Nov.), 18.
24. R. B. Saltonstall, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1954, 31, 223.
25. T. E. Such, *ibid.*, p. 190
26. J. K. Dennis and J. J. Fuggle, *ibid.*, 1970, 48, 75.
27. J. K. Dennis and J. J. Fuggle, *ibid.*, 1969, 46, 185.
28. D. T. Ewing, R. J. Rominski, and W. M. King, *plating*, 1948, 35, 1122; 1950, 37, 1157.
29. W. Nohse, 'The Investigation of Electroplating and Related Solutions with the Aid of the Hull Cell'. **1966**: Teddington (R. Draper).
30. R. Bunsen, *Am. Phys.*, 1854, 91, 619.
31. H. Buff, *Annalen*, 1859, 109, 129.
32. E. Placet, *Compt. Rend.*, 1892, 115, 954.
33. H. R. Carveth and B. E. Curry, *J. Phys. Chem.*, 1905, 9, 353.
34. G. J. Sargent, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1920, 37, 479.
35. E. Liebreich, German Patent No. 448 526 (1924); Brit. Patent No. 243 046 (1924).
36. C. G. Fink, US Patents Nos. 1 581 188 (1926); 1 802 463 (1931).
37. 'Specification for Electroplated Coatings of Nickel and Chromium'. Brit. Standard 1224: 1970.
38. J. M. Oderkerken, *Electroplating*, 1964, 17, 2.
39. V. E. Carter, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1970, 48, 19.
40. T. E. Such and C. Baldwin, *Trans. J. Plastics Inst.*, 1967, 35, 553.
41. G. N. Flint and S. H. Melbourne, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1961, 38, 35.
42. F. L. LaQue, *ibid.*, 1964, 41, 127.
43. G. R. Davies, *Electing*, 1968, 21, 3.
44. W. H. Safranek and H. R. Miller, *Plating*, 1965, 52, 837.
45. G. R. Davies, *Electroplating*, 1968, 21, 393.
46. W. H. Safranek and C. L. Faust, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1963, 40, 217.
47. E. J. Seyb and W. H. Rowan, *Plating*, 1959, 46, 144.
48. E. J. Seyb, *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.*, 1960, 47, 209.
9. J. K. Dennis and T. E. Such, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1963, 40, 60.
50. J. Edwards and V. E. Carter, *ibid.*, 1963, 40, 48.
51. Copper Accelerated Salt-Spray Testing'. ASTM Designation B368-68.
52. 'Corrosion Testing of Decorative Chromium Plating by the Corrodkote Procedure' *ibid.*, B380-61.
53. R. L. Saur, *Products Finishing*, 1965, 29, (11), 142.
54. R. L. Saur and R. P. Basco, *Plating*, 1966, 53, 35.
55. R. A. Baker and N. Christie, *Trans. Inst. Metal Finishing*, 1969, 47, 80.
56. W. Goldie, 'Metallic Coating of Plastics', Vol. II, p. 263. **1969**: Hatch End, Middlesex (Electrochemical Publications, Ltd.