

〈技術解説〉

合金鍍金の 進歩(I)

靑谷薰* 呂運實** 譯

1. 概說

1.1 合金鍍金の 定義

合金도금이란 2種 혹은 2種以上の 金屬 또는 非金屬을 同時に 析出 또는 付着시켜 合金皮膜을 만드는 方法인데 도금의 方法으로서 電氣도금, 無電解도금, 熔融도금, 蒸着, 熔射 등 普通의 도금方法을 모두 使用할 수 있다. 그러나 裝飾皮膜 혹은 工業的인 目的에 使用되는 경우에는 電氣도금에 의한 方法이 가장 特徵이 있고 또 광범한 應用範圍가 있다고 생각된다. 電着金屬은 상당히 純度가 높은 것이며 金屬의 精製에 電解方法이 使用될 정도인데 光澤도금 등은 말하자면 不純物添加法이고 광택제로서 使用되는 微量의 불순물이 金屬과 共析하여 광택효과를 부여하는 것이 많다. 그러나 合金도금에서는 合金元素를 所要의 合金組成을 얻을 수 있을만큼 도금浴에 加하여 合金組成의 변동이 일어나지 않도록 管理조건에 배려를 가하고 있다.

合金組成을 항상 一定한 비율로 析出시키기 위한 管理조건은 單金屬 도금의 경우보다는 곤란해진다.

合金成分으로서 는 보통 도금할 수 있는 金屬元素는 물론이고 炭素 磷과 같은 非金屬元素도 合金元素로 할 수 있을 뿐만 아니라 알루미늄이나 카보닐, 珪砂, 二黃化물리브렌과 같은 化合物 微粉體를 金屬中에 分散시킨 分散型合金을 析出시킬 수도 있다. 그러나 金相學的인 合金系는 무수하다고 할 정도로 종류가 많은데 合金도금으로서 는 電氣化學的으로 同時に 電着할 수 있는 것에 한하므로 그 종류는 상당히

적어진다. 그리고 析出하기 어려운 金屬도 있으므로 한정된 組成範圍밖에 얻지 못하는 合金도금도 많은 것이다.

1.2 合金鍍金の 工業的意義

現在 도금 素材는 鐵鋼 非鐵金屬 合成樹脂에 까지 擴張되고 있는데 裝飾성과 耐蝕성을 겸비한 도금피막을 얻는 方法이 도금기술의 主流로서 각종 광택도금이나 2重 3重도금 方法 등이 행해지고 있다.

金屬表面에 미관과 耐蝕성을 부여하는 것은 표면피막으로서 는 원칙적인 것이며 이것을 무시할 수는 없는 것이다. 耐蝕성에 관해서는 종래 많은 耐蝕도금 피막이 있고 또 이것들의 두께를 증대시키거나 또는 2重 3重도금을 실시하여 耐蝕성의 向上을 꾀하고 있는 것인데 金屬도금에 의하는 한 耐蝕성의 特性은 장정도 단정도 모두 알려져 있어 이미 限界점에 다달은 것으로 인식되고 있다. 따라서 耐蝕도금에 대해서도 情勢는 合金도금으로 이행되어가고 있어, 合金도금에 의하여, 單金屬에 있어서의 限界以上の 性能을 부여해 보려고 試圖하고 있다. 나아가서 表面皮膜에 의하여 金屬表面에 있는 機能特性을 부여하고자 하는 이른바 工業도금이 硬質코롬도금을 先驅로 하여 속속 출현하고 있다. 이 潮流는 將來의 도금技術의 方向을 表面皮膜에 의하여 金屬表面에 어떤 特性을 부여하거나 혹은 그 어떤 機能을 부여하여 새로운 素材로서의 表面을 提供하며 또 이에 따라 機器部品이나 裝置設計에 의해 새로운 機構를 발생케 하는 技術分野로서 發展할 것이 틀림없다. 이와같은 工業도금으로서 는 이미 電子裝置나 기타 다른 분야에도 導入되어 커다란 發展을 이룬 것도 많은 것이다. 이와같은 사실은 金屬材料의 分野에 있어서 새로운 合金의 開發에 의하여 應用分野가 擴大

* 東海大學教授

** 弘益工大 金屬科 教授

되었다는 점과 같은 이야기가 되며 합금재료의 발전이 이것을 사용한 機械裝置나 機器의 精度, 能力을 高度化시키고 電氣材料나 化學材料로서 새로운 分野를 開拓해 왔듯이 도금의 分野에도 지금까지 시행되어 온 金屬의 도금에 머무르지 않고 넓은 範圍로 合金도금이 開發 應用될 것이 期待되는 것이다.

最近까지 實用合金도금으로서 널리 알려진 것으로서는 融着用皮膜으로서의 鑲납도금, 軸受用皮膜으로서의 鉛合金系도금, 磁氣皮膜으로서의 니켈系, 合金도금, 錫合金系의 耐蝕性도금皮膜등이 있는데 그외에도 使用되고 있는 것은 많다. 이것들은 그 部品을 使用하는 메이커에 따라서 開發된 것이 많은데 今後에도 工業도금으로서의 合金도금의 應用開發에는 製品메이커에 있어서의 設計技術者나 材料 혹은 加工메이커에 있어서의 開發技術者에 기대하는 바가 크다고 본다. 材料素材表面에 새로운 機能特性을 부여하기 위해 어떤 合金도금을 適用할 것인가, 이들 技術者가 큰 관심을 가지고 合金도금을 연구해 줄 것을 희망하면서, 이에 의하여 合金도금의 工業的意義가 具體的으로 될 것이라고 믿는다. 그러나 表面設計 혹은 表面加工의 立場으로서는 合金도금의 기초자료는 극히 불충분한 것이고 실제로는 이것이 合金도금의 보급을 저지하고 있다고도 하겠다. 이 기초자료의 充實은 今後의 研究者 技術者의 成果를 기다리지 않으면 안된다.

1.3 合金鍍金 發展의 經過

合金도금의 歷史는 오래되어서 100년이상을 거슬러 올라가면 1841년 黃銅도금에 관한 記錄이 있는 것으로 보아 市산화物에 의한 電解實驗이 처음 행하여진 直後의 일이다. 直流電源의 發明에 의하여 銅 니켈 金 銀등의 도금이 계속해서 工業적으로 행하여 지기에 이르렀는데 이것들과 併行하여 單金屬도금을 組合하여 合金도금을 얻으려는 시도는 많았지만 모두 實用에까지는 이르지 못했다. 이들 研究報告는 5, 60年前부터 諸外國의 學術雜誌에서 볼 수 있으며 시도되었던 合金系는 실로 100種以上을 헤아릴 정도이다. 그러나 合金도금이 實用的價値를 認定받기에 이른것은 대략 1920年頃 부터이며 이즈음부터 合金도금에 관한 研究報告가 급격히 增加하고 있음을

알 수가 있다. 이즈음의 研究의 內容은 어떤 도금 浴을 使用하면 合金도금을 얻을 수 있느냐 또 도금조건에 따라 合金組成이 어떻게 變動하느냐 하는 問題를 다룬것이 대부분으로 合金特性이나 實用化를 위한 研究는 거의 볼 수 없는 것은 아직 實用化의 전망이 전혀 없었기 때문이다. 그런데 第2次大戰前後에 수증의 合金도금이 實用化의 段階에 들어가 特別히 黃銅도금을 고무와 鑄鐵의 粘着性을 높이기 위한 中間도금 皮膜으로 使用하기 위해 기초연구가 광범히 행해지고 있다. 또 鑄造合金에 대신하는 軸受用 도금으로서 鉛基合金도금이 實用化되고 있다. 大戰中에는 니켈 地金의 不足을 보충키 위하여 青銅도금이나 黃銅도금이 兵器部品에 大量으로 使用되고 있다. 또 錫-亞鉛合金에 의한 耐蝕도금도 單金屬도금 보다도 耐蝕성이 뛰어난 뿐만 아니라 鑲도 잘 붙으므로 電氣部品の 도금에 使用되었다. 大戰後 實用化에 대한 현저한 特徵은 電子部品用도금과 超耐蝕性도금의 進歩를 들 수가 있다. 電子部品用으로서는 電子部品에 特殊한 目的을 갖는 表面皮膜을 生成시키기 위한 合金도금으로서, 예를 들면 前記한 바와같은 鑲도금 혹은 鑲올 수 있는 耐蝕性도금 磁性合金도금 半導體用도금 등으로서 後者에서는 니켈 錫合金도금이나 몰리브덴 탄그스텐 크롬등의 合金도금이 代表的인 것이라 할 수 있다. 現在는 더욱더 實用化를 前提로한 合金도금의 研究가 興성해져서 學術雜誌에의 研究發表를 많이 볼 수 있음은 모두 알고 있는 바와 같다.

1.4 合金鍍金의 應用分野

合金도금은 그 成分이나 組成에 따라 일반적으로 알려진 合金으로서의 特性을 나타내는데 그밖에 合金도금으로서의 獨特한 特性도 나타나므로 單金屬도금과는 다른 特徵이 期待된다. 예를들어 合金에 따라 여러가지 바람직한 色相을 갖고 光澤이 있는 皮膜을 얻기위한 合金도금, 黃銅, 青銅도금등이 使用되는등 裝飾도금으로서의 應用範圍가 넓어지고 있다. 또 耐蝕性合金皮膜에 의하여 耐蝕도금으로서의 用途는 넓고 보통 使用되고 있는 亞鉛, 錫도금등을 同系의 合金도금으로 함으로써 耐蝕性을 현저히 改善한 수가 있는데, 特別히 텅스텐, 몰리브덴과 같이 單金屬에서는 도금이 곤란한

金屬을 가지고 超耐蝕性合金도금 皮膜을 얻을 수도 있게 되었다. 그러나 합금도금으로서 가장 實用化를 고려해야 하는 것은 工業도금의 分野이다.

합금도금을 應用上의 特徵에 따라 分類하면 다음과 같다.

- ① 裝飾用合金도금
- ② 耐蝕性合金도금
- ③ 工業用合金도금

A. 機械部用品 = 強韌合金皮膜, 硬質·耐磨耗合金皮膜, 減磨性合金皮膜, 自己潤滑合金皮膜

B. 電氣部用品 = 易融合金皮膜 磁性合金皮膜 接點用合金皮膜, 半導體用合金皮膜

C. 合金素材用 = 難融合金, 超硬合金, 세메트合金.

合金成分이나 組成에 따라 將來開發이 생각되는 것은 여러가지가 있다. 이를 들어보면 예를들어 螢光皮膜, 磷光皮膜, 發光皮膜, 電磁液吸收皮膜, 斷熱皮膜, 吸音皮膜, 凝集皮膜, 解膠皮膜 發香皮膜 등이 있을 것이다.

2. 電着理論

2.1 金屬合金鍍金

(1) 合金鍍金 析出의 條件

합금도금은 2種 혹은 2種이상의 金屬 또는 非金屬을 同時에 電解析出하여 生成하는 것이므로 도금液에서 同時에 析出하는 條件을 부여하지 않으면 안된다. 金屬에 他金屬을 合金시키는 경우를 金屬合金도금이라 하고 金屬에 非金屬을 合金시키는 경우를 非金屬合金도금이 라고 하여 說明한다. 金屬合金도금의 경우의 合金析出의 條件에 대하여는 여러 書籍에 說明되어 있는 바와 같은데 여기서도 다시한번 說明하고자 한다.

일반적으로 어떤 金屬을 도금液에 浸漬하면 金屬은 이온으로 되어 溶出하려고 하는 傾向이 있는데 또 同時에 이온이 金屬으로 析出하려고 하는 傾向도 있다. 이들의 相反하는 傾向은 어떤 시점에서 平衡狀態에 達한다. 이때에 이들 傾向의 差에 따라 金屬은 帶電하여 溶液에 對하여 어떤 電位를 나타내게 된다. 이것이 電極電位로서 一般的으로

$$E = E^{\circ} + RT/nF \ln a$$

로 표시된다. 그런데 金屬을 陰極으로 電解하

여 그 金屬이온을 陰極에 析出し킬 때에는 上記의 平衡狀態가 깨져 버린다. 이온을 放電함에는 여러가지 原因에 의하여 平衡電位보다 훨씬 많은 에너지가 必要하고 그만큼의 餘分의 電壓을 加하지 않으면 안된다.

그 餘分의 電壓을 陰極析出過電壓이라고 부른다.

陰極電位는 平衡電位보다 卑(-)하게 된다.

이것을 π 로 表示하면 陰極電位는

$$E = E^{\circ} + RT/nF \ln a - \pi$$

지금 A, B 등 수종의 金屬이온을 含有하는 混合溶液에 있어서도 마찬가지로 각이온에 대하여 析出電位를 表示하면

$$E_A = E_A^{\circ} + RT/n_A F \ln a_A - \pi_A$$

$$E_B = E_B^{\circ} + RT/n_B F \ln a_B - \pi_B$$

E_A, E_B 는 각각 A, B인 金屬에 관한 값이다. 이 溶液中에서 A B인 金屬이 陰極에 析出하는 順序는 그 析出電位가 貴한 값을 나타내는 順序이다.

만약 그들의 金屬이 同時에 析出하는 경우에는 그 析出電位가 같지 않으면 안되므로

$$E_A = E_B \text{ 따라서}$$

A, B 2成分으로서 되는 合金도금의 경우에는

$$E_A^{\circ} + RT/n_A F \ln a_A - \pi_A$$

$$= E_B^{\circ} + RT/n_B F \ln a_B - \pi_B$$

$$\text{즉 } (E_A^{\circ} - E_B^{\circ}) + RT/F \ln \frac{n_B/n_A \cdot a_A/a_B}{\pi_A - \pi_B} = 0$$

위식이 만족할 때에는 A, B 金屬이 同時에 電着할 수 있고 合金도금이 가능하게 된다. 이식은 3개의 항으로써 성립되어 있는데 제1항은 析出한 合金에 관한것, 제2항은 도금液의 농도에 관한것, 제3항은 도금條件에 관한 條件으로서 이 3개의 總和에 의하여 合金도금의 可能性이 결정된다. 제1항 즉 제1의 條件은 成分金屬의 표준전위의 差로서 이差가 현저히 클 때에는 上式은 成立치 못하고 合金도금은 不可能하게 된다. 제2의 條件은 제2항으로 표시되는 A, B 兩이온의 농도비로서 이것을 適當히 調節하면 제1항이 너무 크지 않는한 上式을 성립시킬 수가 있다. 이 농도비는 單塩溶液으로는 큰 變화를 期待할 수는 없지만 錯塩溶液을 使用하면 이 농도비를 極

端으로 크게 할 수가 있다. 이들間的 關係는 常溫에 있어서의 A, B 兩金屬의 표준전위의 差와 농도비의 관계로 求하면 表 1과 같이 된다.

表 1. 標準電位の 差와 濃度比의 關係

$E_A^0 - E_B^0$	a_A / a_B
0.05 V	49
0.10	2,400
0.20	5,800,000

이에 의하면 A, B 兩金屬의 電極電位の 差가 0.1 V의 경우라도 兩金屬을 同時에 電着시켜 合金도금으로 하기 위해서는 兩이온의 농도비가 2,400배가 되지 않으면 안되는데 그렇게 하면 너무 커서 同時電着은 거의 不可能하다. 그러나 여기서 單鹽을 시안錯鹽과 같은 형태로 하면 電離에 의한 이온농도가 대단히 작고 이 電離度의 差에 의하여 극히 큰 농도비를 얻게 되는 것이다.

제 3의 條件은 도금 條件에 의하여 얻어지는 제 3 항의 過電壓의 差인데 이 差는 도금 條件에 따라 거의 변하지 않는다. 兩편의 이온은 同時에 도금 條件의 영향을 받으므로 한쪽만 過電壓을 크게하거나 작게하거나 하는 것은 어렵다. 以上과 같이 兩成分으로 부터 合金도금을 얻기 위해서는 上式이 成立할 수 있도록 各項을 적당히 조절하는 것이 必要하며 이 條件이 만족된다면 合金도금은 可能하게 된다.

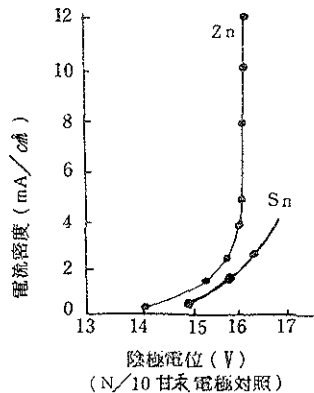


圖 - 1 析離電位曲線

그러나 실제로는 이 條件式대로 成立되지 않는 경우가 있으므로 前記의 概念은 合金도금의 可能性을 조사하기 위한 하나의 가늠을 주는 것이다. 實例로서 시안알칼리에서 錫과 亞鉛의 析出電位曲線은 圖 1과 같이 되어 合金도금이 可能함을 분수 있으나 이 條件으로는 合金中에 錫의 양을 많게 하기 위해서는 液中の 錫이온 濃度를 상당히 높게하지 않으면 안된다는 것도 同時에 분 수가 있다.

以上과 같이 合金도금의 可能性을 나타내는 條件이 만족되어도 各成分이 도금되는 비율은 도금 條件에 따라 다르므로 所要組成의 合金을 얻기 위해서는 適當히 도금 條件을 調節하지 않으면 안된다. 즉 도금 條件으로서 는 도금液의 PH, 電流密度, 浴溫, 이온濃度比, 攪拌의 有無등으로서 이것들의 條件의 변화에 따라 電位曲線에 상대적 위치의 相違를 초래하여 合金組織이 달라지게 된다. 그러므로 合金도금에 있어서는 前記의 式에 의하여 合金도금의 可能性을 만족시키고 同時에 도금 條件을 調節하여 所要의 合金組成을 얻을 수 있도록 하는 것이다.

(2) 鍍金浴과 그 成分의 역할 (작용)

앞에서 기술한 바와 같이 도금液의 成分金屬濃度比를 調節하기 위해 成分이온의 組合에 의하여 單鹽이온이나 혹은 錯鹽이온으로서 使用한다. 錯鹽이온으로 하는 경우에는 單鹽溶液에 錯鹽을 形成할 만큼의 錯化劑를 加한다. 合金도금浴의 成分은 그 역할에 따라 ① 金屬鹽 = 主成分으로서 金屬이온의 供給源으로 되므로 물에 可溶性이고 溶解度가 큰 鹽이어야 할 必要가 있다. ② 補助鹽 = 金屬鹽의 이온化를 조성하기 위해 가하는것으로서 시안錯鹽과 같은 錯化合物로 하기 위해서는 시안화나트륨을 錯化劑로서 가하던가 혹은 도금의 進行에 수반하여 陽極의 溶解에 의해 새로히 金屬이온이 補給될 수 있도록 陽極의 溶解를 도울기 위한 溶解促進劑 혹은 液에 電導性을 부여하는 電導性賦與劑등 ③ 緩衝劑 = PH의 變動을 調節하기 위한 硼酸과 같은 弱酸이든가 암모늄鹽등 ④ 添加劑 = 도금의 狀態를 改善하는 光澤劑와 같은것 등으로 나눌 수가 있다.

이들 浴成分은 單金屬도금의 경우와 거의 다를바가 없는데 合金도금의 경우에는 單金屬도

금의 경우에 要求되는 도금의 外觀, 性質, 均一電着性 陽極溶解性등 뿐만 아니라 合金成分의 均一한 析出과 陽極成分의 均一한 溶解에 의하여 浴成分濃度가 一定하게 維持되고 一定組成의 合金도금을 얻을 수 있는 역할이 특히 必要하게 되는 것이다. 따라서 成分金屬의 하나에 대해서 바람직하지 못한 條件이 있으면 合金도금의 條件으로서도 충분치 못하는 경우가 많고 浴成分의 하나하나의 역할은 각각의 成分, 金屬에 상호영향을 미치므로 상호영향을 고려하여 兩成分의 작용을 改善하는 것을 선택하지 않으면 안된다. 合金도금液의 主成分의 金屬鹽을 선택하는 경우, 成分金屬의 가장 잘 알려진 적당한 도금용이 보통 잘 쓰여지는 것이고 그것과 同種의 도금용이라면 좋지만 서로 다를 때에는 각각의 混合浴 혹은 合金成分의 주된 金屬의 하나에 가장 적당한 용을 도금용으로서 사용하는 것이 보통이다. 예를들어 니켈-코발트, 니켈-亞鉛合金도금은 黃酸鹽-塩化物浴, 銅-亞鉛銅-錫, 銀-鉛合金 도금은 시안浴, 鉛-錫合金도금은, 硼弗化浴 등이다. 이를 감안하여 合金도금에 사용되는 도금용의 예를 例示해 둔다.

黃酸鹽浴=니켈-코발트, 니켈-亞鉛, 니켈-鐵鐵-코발트, 鐵-니켈-코발트, 크롬-鐵, 기타 塩化物浴=銀-白金, 銀-파라듐, 銀-銅·銀 루비늄, 銀-白金-파라듐 등

硼弗化浴=파라듐-錫, 파라듐-안티몬-錫, 銅-錫, 카드뮴-錫등.

시안알칼리浴=金-니켈, 金-錫, 金-亞鉛, 金-銅, 金-銅-니켈, 金-안티몬등.

피로린酸浴=銅-錫, 니켈-銅, 니켈-亞鉛, 텅스텐-니켈등.

알칼리浴=몰리브덴-코발트, 몰리브덴-니켈, 錫-안티몬등.

기타 티오黃酸鹽浴, 珪弗化浴, 砒酸鹽浴, 過塩素酸浴, 크롬酸浴, 過酸化水素浴, 구연酸浴, 酒石酸浴, 室酸암모늄浴, 蟻酸塩아민浴, 에타놀아민浴, 에틸렌디아민浴, 페놀술폰酸浴, 沃化物浴등에 의한 도금용이 있다.

2.2 非金屬合金 鍍金

非金屬合金元素로서는 유황, 磷, 炭素, 硼素등이 있는 외에 化合物의 형태로 알루미늄, 실리콘, 마그네슘 등과 같은 酸化物 텅스텐카바이드와 같은 炭化物, 기타 珪化物, 黃化物등을 分散시킨 分散合金이 있다.

이중 磷, 유황, 硼素등의 非金屬은 無電解 도금에 의해 合金을 얻을 수 있음이 알려져 있다. 즉 니켈의 無電解 도금에 있어서 還元劑로서 次亞磷酸 나트륨 붕화水素나트륨, 次亞黃酸나트륨을 使用하면 각각 磷, 硼素 유황의 合金화된 니켈을 얻는다. 물론 合金組成은 10% 以內의 한정된 量이고 또한 組成의 調節을 하기는 어렵고 合金系도 한정되어 있다. 도금의 方法에서도 예를들어 次亞磷酸浴에 의하면 磷合金이 얻어지고 磷은 磷化物로서 혹은 結晶間에 分散된 형태로 析出한다. 이 경우에는 磷은 無電解 도금과 같은 化學的還元機構에 의하지만 金屬은 電解析出에 의하므로 도금 條件에 따라 어느 程度 合金組成을 調節하는 일이 可能하게 된다. 無電解 혹은 無電解를 수반하는 도금 方法에 관해서는 여기서는 생략한다. 이에 대하여 非金屬性의 微粒子を 도금 皮膜中에 共析시키면 分散型合金도금으로 된다. 이 合金은 電着한 金屬内部에 微粒子が 分散하여 吸藏된 도금으로서 複合도금 또는 吸藏도금이라고도 하는데 粉末冶金에 의하여 燒結되어서 생기는 合金을 닮은 것으로서 微粒子が 均一하게 分散하여 얻어진 도금도 合金으로서는 不均一系의 合金이다. 이 合金의 特性은 分散한 非金屬粒子的 特性을 金屬皮膜에 부여하기 때문에 金屬만으로는 낼 수 없는 전혀 다른 性質을 皮膜에 부여할 수 있다는 점이다. 그러므로 工業的 應用으로서의 前述한 바와 같은 耐熱性 減磨性 耐磨耗性등을 나타내는 機械的 特性을 갖는 皮膜을 만들 수가 있고 金屬合金에 의해서는 얻을 수 없는 高性能의 것을 얻을 수가 있는 것이다. 이 例로서 썬트 니켈도금을 부여하는 니켈도금의 添加劑가 商品으로서 販賣되고 있는데 이것은 한 例에 지나지 않는다.

分散도금을 얻기 위해서는 基本이 되는 金屬, 혹은 合金도금욕에 分散되는 微粒子を 懸濁시켜 도금하는 것이다. 따라서 微粒子の 種類, 形狀, 粒度, 懸濁方法, 도금條件등에 따라 共析되는 粒子的 均一性 分散量등이 정해지게 된다.

(1) PH의 影響

分散粒子는 도금액 중에서 단지懸濁되어 있는 것이 아니고帶電하는 경우가 있다. 이것은 粒子의 種類에 따라 다른 것이며 黑鉛, 二硫化몰리브덴 弗素樹脂등은 帶電하기 쉬운 粒子로서 コロ이드粒子 狀態로 - 또는 +의 電氣를 띄고 있다.

コロ이드粒子에서는 等電點이 고려되며, 溶液이 어떤 PH值가 되면 粒子는 凝集하여 沈澱하고 만다. 이것은 液中の 水素이온이 粒子의 荷電에 關係되어 있는 것으로서 어느 PH에서 粒子의 荷電을 水素이온이 中和하면 粒子의 帶電이 없어져 상호 충돌하여도 電氣적으로 反應하지 않고 凝集하고 말기 때문이다. 이와같이 溶液의 PH는 重要한 條件으로서 그 粒子에 대하여 最適의 PH範圍가 存在한다. 예를들어 黑鉛粒子이라면 酸性浴中에서는 粒子가 그 表面에 水素이온을 多數吸着하여 플러스로 帶電하고 있지만 浴의 PH가 높아지면 浴中の 水素이온의 量이 減少하기 때문에 吸着水素이온의 數도 減少하여 帶電量이 적어진다.

역으로 알칼리성에 있어서는 水酸이온이 吸着하여 마이너스로 帶電하게 된다. 이와같이 浴의 種類에 따라서도 帶電의 符號와 帶電量이 달라지므로 酸性浴에서는 金屬이온과 마찬가지로 正으로 荷電되었을 때 陰極에 電着하지만 PH가 높아지면 荷電量이 減少하여 마침내 電着이 되지 않게 된다.

이것으로 보아 最適의 PH는 1.5에서 2.5의 範圍이고 4 이상이 되면 전연 電着하지 않게 되는 것이다. 또 이 狀態에서는 粒子의 凝集이 일어나기 쉽게 된다. 그러나 粒子의 電着이 행해지지 않게 되더라도 단지 物理的인 沈着에 의해서도 分散도금은 행해지는 것이어서 酸化알루미늄 酸化구소등은 도금액中에서 帶電하기 어려운 粒子로서 黑鉛粒子와 같은 電着은 없고 物理的인 沈着에 의한 析出이다. 따라서 이 粒子는 浴中에서 凝集이 일어나기 쉽다. 이와같이 粒子의 種類 혹은 浴의 液性에 따라 粒子의 帶電狀態의 差를 발생케하여 帶電 粒子에 따라서는 電氣泳動에 의한 粒子의 移動에 의하여 電着하지만 帶電하지 않는 粒子에서는 物理的인 沈着에 의하여 電着金屬中에 묻혀버리서 分散도금으로 되는 것이다.

(2) 粒度

다음으로 粒子의 粒度에 대하여는 粒子가 懸濁될 수 있는 크기여야 한다는 것이 必要하며 보통은 1~10 마이크로니의 粒徑의 것이 적당하다. 그것보다 큰것은 대략 槽底에 沈降되고 말아 強力한 攪拌을 행하지 않으면 浴中에 浮遊懸濁치 않고 浴中の 粒子濃度を 減少시킨다. 또 이것보다 작으면 粒子의 凝集이 일어나기 쉽고 마찬가지로 큰 粒子로 되어서 槽底에의 沈降率이 커진다. 단 凝集의 程度는 前述한 粒子의 種類, PH의 影響등에 따라서 一定하지는 않다.

(3) 粒子의 形狀

粒子의 形狀은 粒子의 種類 製造條件등에 따라 달라지지만 대략 球狀이라 할 수 있는 것이 많다.

그러나 黑鉛과 같이 球狀 외에 鱗片狀黑鉛이 있고 同一한 條件에 의해서도 析出量이 다르고 또 도금액中の 析出狀態도 상당히 다른데 大體로 鱗片狀이 좋다. 특히 析出이 物理的인 沈着에 의한 경우 粒子相互의 끌어당김이 重要한 共析條件이라고 생각되는 것을 보여주는 것이다.

(4) 懸濁方法

粒子의 懸濁方法으로서는 攪拌이 重要한 要素로 되는데 이것에는 空氣攪拌, 플로페라등에 의한 機械的攪拌, 펌프등에 의한 液의 循環方法, 超音波에 의한 方法등이 있다. 그중 空氣攪拌이 가장 一般的이고 좋지만 光澤도금에서 使用하는 것 같은 槽底의 파이프 구멍으로부터 空氣를 上向으로 噴出시키는 方法으로는 充分치 못하고, 槽底에 沈降한 粒子를 攪拌할 수 없으므로 空氣파이프를 槽底로 부터 조금 올려서 下向으로 噴出시켜 묻어 올리도록 하면 좋다. 攪拌이 弱하면 充分히 粒子가 懸濁하지 않는데 역으로 너무 強하면 陰極面에 附着한 粒子가 날라가서 도금액中에 묻혀들지 않게 되어 共析組成을 減少시킨다. 이와 같이 攪拌의 강도에 따라 液中에 懸濁되는 粒子의 量이 달라져서 懸濁하는 量이 많을수록 共析量도 많아지지만 攪拌이 너무강하면 도리히 減少하는 것을 생각해야 되므로 適當한 攪拌狀態가 必要하게 된다. 攪拌의 程度를 定量的으로 表現하는 것은 어렵다. 단지 機械的攪拌에서는 液을

均一하게攪拌하는 것이 困難하며, 液의 循環도 마찬가지이다. 超音波는 強力한 攪拌을 할 수 있지만 粒子의 凝集을 일으키기 쉬운 欠點이 있다.

(5) 電流密度

電流密度는 粒子의 共析量에 影響을 주므로 最大析出量을 얻기 위한 最適電流密度가 있다. 一般的으로 電流密度의 크기에 따르는 도금層의 生長速度와 粒子의 共析量과의 사이에는 다음과 같은 關係가 있다. 電流密度가 작을 때에는 도금速度도 작기 때문에 도금면에 粒子가 附着하여도 脫落되지 않기 때문에 共析量이 적지만 電流密度가 커지면 脫落되는 量을 증대시켜 共析量이 많아진다. 그러나 더욱 電流密度를 증대시키면 共析量에 比較하여 도금速度쪽이 커지기 때문에 相對的으로 共析組成을 減少시키게 된다. 그러나 이것은 粒子가 帶電되지 않은 것이거나 미약한 帶電量을 갖고 있을 경우이고 플러스로 帶電한 粒子의 경우에는 粒子自身도 金屬이온과 마찬가지로 放電하기 때문에 電流密度의 增加와 함께 共析組成도 增加한다.

(6) PR 電流

PR 電流를 使用하여 共析組成을 크게 할 수 있는 경우가 있다. PR에서 正電流인 때에는 도금層이 生長하여 粒子가 脫落되어 가지만 逆電流인때 도금層이 溶出하므로 粒子密度가 크게 되어 共析組成은 相對的으로 크게 되는 것이다. 그러나 逆電流의 時間이 지나치게 길면 脫落되었던 粒子가 도금면으로부터 脫落하여 도리혀 逆效果로 되므로 PR 週期가 問題가 되는데 이것은 또 粒度에도 關係하며 脫落하기 쉬운 큰 粒子에서는 逆電流週期를 작게 할 必要가 있다.

以上과 같이 分散合金 도금의 生成에는 浴中에 懸濁시킨 粒子의 크기, 形狀, 懸濁量, 懸濁攪拌方法, PH, 電流密度, PR 比등에 의하여 도금層中에 分散되는 粒子의 量이 달라지게 됨을 알 수 있다. 分散粒子의 均一性은 平面的으로는 攪拌方法에 의하여 정해지며 強力한 攪拌에 의하여 均一하게 粒子가 懸濁되어 同一電流密度에서 共析되면 얻어지지만 斷面的으로는 電着의 初期層은 脫落되는 粒子의 수가

적기 때문에 共析量이 적고 일정 두께에 달하여서, 定常的으로 均一한 共析組成을 얻을 수 있다. 나아가서 두꺼워져서 도금면이 거칠게 되면 粒子가 附着하기 쉽게 되므로 共析量은 많아진다. 攪拌狀態가 一定하여도 電流密度의 차이가 생기거나 PR 電流의 週期를 변경해 가거나 하면 그에 상응하여 단면층의 共析量과 변화가 일어나 均一해 지지 않는다. 이것은 또 단면층의 共析組成을 변경시키는 方法으로서도 使用할 수가 있다.

(7) 粒子의 種類와 基本鍍金

粒子의 種類와 基體가 되는 도금의 種類와 의 相비베이션은 使用하는 目的에 따라 다르며 目的에 適應하는 特性을 갖는 粒子를 分散시켜서 基體로 되는 도금의 性質을 變化시키는 것이다. 예를들어 耐熱性을 必要로 하는 경우에는 이 特性을 나타내는 粒子로서 酸化알루미늄, 酸化구소, 텅스텐카바이드 구화물리브렌 등을 니켈, 코발트, 크롬, 白金, 로동도금 등으로 分散시켜서 使用하면 서어메트합금도금을 얻을 수 있다. 耐磨耗性으로서의 酸化알루미늄, 酸化구소, 텅스텐카바이드, 질코늄카바이드, 실리콘카바이드, 靑탄당등을 니켈, 鐵, 크롬, 銅, 銀도금등에 分散시킨다. 潤滑性으로서의 黑鉛, 二硫化물리브렌 弗素樹脂등을 銅도금등에 分散시킨다. 기타 도금액중에 懸濁할 수 있는 粒子는 그 目的에 따라서 마찬가지로 使用할 수가 있다.

3. 合金鍍金の 合金狀態

合金도금皮膜이 과연 金相學的으로 合金을 形成하는 것이냐의 여부는 合金도금의 使用에도 극히 重要한 問題이어서 만약 電着한 合金이 金相學的인 合金系를 生成치 않고 단순한 成分金屬의 混合物로서 혹은 전혀 無關係한 合金構造로 生成되는 것이라고 한다면 우리들이 金相學的으로 이미 알고있는 合金의 狀態와는 전혀 다른 性質을 갖는 合金으로 되는것이므로 이런 合金도금을 使用하게 되면 지금까지의 合金의 知識은 전혀 無用의 것으로 되는 것이다. 원래 電着에 의하여 生成된 金屬으로서의 도금皮膜은 金相學的인 金屬狀態와는 多少 달라서 電着이라고 하는 結晶生成條件의 影

響에 의하여 不安定相을 띄고 있으며 도금피막으로서의 金屬特性을 나타내고 있는데 도금을 使用하는 경우에는 그 金屬의 金相學的인 狀態를 기초로하여 생각하고 있다는 것은 물론이다. 그러므로 合金도금皮膜의 組織 혹은 結晶構造 등의 金相學的研究는 이 實用的인 立場에 있어서도 가장 重要한 問題라 할 수 있겠다. 電着合金의 結晶構造에 관하여 最初로 행하여진 研究는 中村素博士가 固溶體의 研究에 關連하여 黃銅合金도금의 結晶構造를 X線에 의하여 研究한 것이 처음이며 本論에서 同博士의 著述에서도 볼 수 있듯이 學述적으로 높이 評價된 研究였다. 그러나 學者중에도 이와같은 合金도금皮膜의 金相學的研究의 意味를 理解치 못하는 사람도 있어 電着한 合金이 狀態圖와 같은 合金狀態로 되는 것은 당연한 일이 아니겠느냐 하는 사람도 볼 수 있었던 것이다. 사실은 後述하는 바와같이 불규칙한 合金構造를 나타내는 合金도금도 發見되고 있으며 이에 의하여 특이한 特性을 나타내는 것도 存在한다.

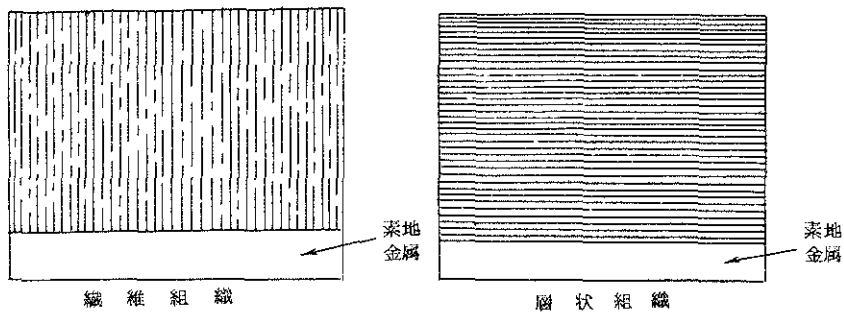


圖 - 2

組織을 볼 수 있는데 그러나 鐵 혹은 니켈이 約 10% 以下의 合金에서는 層狀組織을 나타내지 않고 각각 鐵 혹은 니켈과 類似한 형태의 纖維組織이지만 鐵이 合金되어 들어가면 纖維組織은 보이지 않게 되고 鐵이 10% 정도가 되면 層狀組織으로 변해진다. 나아가서 鐵이 增大하면 全面이 이 層狀組織으로 되는데 90%의 附近부터 다시 鐵과 비슷한 纖維組織이 나타나게 된다. 이 層狀組織은 光澤劑를

3.1 合金鍍金の 顯微鏡組織

合金도금의 顯微鏡組織도 合金狀態를 判斷하는데 극히 重要한 것이지만 또 도금에 의하여 合金結晶이 生成하는 過程이 나타남으로 이 狀態를 알 수도 있는 것이다. 單金屬도금의 경우에는 樹枝狀結晶으로서 陰極面에 垂直으로 結晶이 生長되어 가므로 斷面의 顯微鏡寫眞에 의해서도 이것을 觀察한 수가 있고 纖維組織으로서 잘 알려지고 있는 것이다. 그런데 合金도금층을 垂直으로 切斷하여 顯微鏡組織을 조사하면 單金屬도금층과는 전혀 다른 陰極面에 平行한 微細한 무니모양으로 되어서 나타난다. 이것은 層狀組織이라 일컬어지는 것으로서 結晶의 生成過程도 이에 의하여 推察할 수가 있다. 이것을 圖-2에 나타냈다. 예를들어 黃酸鹽浴으로 부터 鐵-니켈 合金도금을 얻을 수 있는데 이 도금층의 斷面을 窒酸 50, 酢酸 25, 水 25%의 混合溶液으로 腐蝕시켜 顯微鏡으로 觀察하면 上記와 같은 層狀組織을 볼 수 있다. 合金組成이 변화하여도 거의 마찬가지의

使用한 光澤도금에도 마찬가지로 나타난다는 것으로 알려져 있다. 도금條件을 변경시켜도 組織은 거의 大差가 없지만 그러나 電流密度가 높아지면 가느다란 層狀으로 되고 또 強力한 攪拌을 하면 層狀은 거의 消失되어 不完全한 纖維組織으로 된다. 이와같이 도금條件의 差에 따라 組織이 달라지는 것은 이것들이 도금條件과 密接한 關係가 있기 때문이며 前記한 바와같이 電流에 의하여 혹은 攪拌狀態에 의

하여 상당한 변화를 받게 되는 것이다. 이 層狀組織의 도금층을 加熱하면 앞의 鐵 - 니켈 合金도금의 경우 100 °C 에서는 아무 변화도 일어나지 않지만 300 °C 에서는 部分的으로 層狀組織은 消失하고 500 °C 에서 完全히 消失되어 보이지 않게 된다. 그것은 顯微鏡으로 볼 수 있었던 이 들층이 相互 拡散하여 均一組成으로 變換된 것으로 보여지는데 그러나 도금층에 特有한 纖維組織은 다소의 변화는 보여지나 그대로 存在하고 있다.

800 °C 에서는 纖維組織도 없어지고 均一한 粒狀組織으로 되고 만다. 이것으로 보아 層狀組織은 安定된 것은 아니고 300 °C 로부터 消失되기 시작하여 500 °C 정도의 溫度에서 完全히 보이지 않게 되는 것으로 보아 이 層狀은 結晶構造의 差異에 의한 것은 아니고 단지 組成의 微細한 變動에 의해 생긴 것이라고 생각할 수 있다. 이에 비하면 纖維組織이 再結晶하여 消失하는 것은 그 以上の 高溫이 必要없음을 알 수 있다. 이와같은 層狀組織은 合金도금이라면 酸性浴이나 育化鎔浴으로부터도 多少의 出現狀態의 差는 있지만 어디에서든 볼 수 있었다. 그것은 電着層이 生長할 때에 微細한 組成의 變動이 發生하면서 電着되어 나가기 때문에 일어나는 것으로 생각되며, 상당히 가는 선이 顯微鏡으로 볼 수 있기는 하였으나 實際로는 組成變動이 完全히 줄무늬狀의 선으로서 나타난 것은 아닐 것이다. 시안浴에 의한 黃銅도금層등에서는 이 層狀組織은 極히 막연하여 明確하게 識別할 수가 없다. 그러나 여하간 合金도금층이 層狀組織을 갖는다는 사실은 틀림없는 일로서 微細한 組成의 變動은 陰極에 접하는 도금액의 直接電解에 기여하는 溶液薄膜中의 成分金屬이온 濃度가 서로 變動되는 것이 原因이 된다고 생각하고 있다. 이온濃度가 變動하면 그에 따라서 陰極面上的 電位도 일정 週期로써 變動하여 一定의 電位の 値를 나타내지 않을 것이다. 이것을 證明하기 위하여 電解를 계속하면서 그때의 陰極面上的 電位變化를 追跡하면 圖-3의 例에 나타난 것같은 不規則한 週期の 電位變化를 볼 수가 있다. 이 電位の 흔들림은 電流密度의 크기에 따라 相當한 差가 나타나며, 또 合金系나 도금액의 種類에 따라서도 달라진다. 그것

은 電位變化가 溶液의 狀態에 密接한 關係를 갖는다는 것을 明確히 나타내는 것으로서 電解에 의하여 陰極面上的의 이온 濃度가 끊임없이 變動을 반복하면서 電解가 계속되며 또한 電流密度의 增加에 따라 濃度差는 더욱 심해지는 것이어서 이것이 電位變化로서 나타난 것이다. 그러나 이 電位の 變動은 單金屬도금의 경우에도 나타나 있으며 그것은 水素이온이 막판까지의 舉動을 나타내기 때문인데 同一도금 條件에서는 合金도금액일 때가 電位變動이 크다.

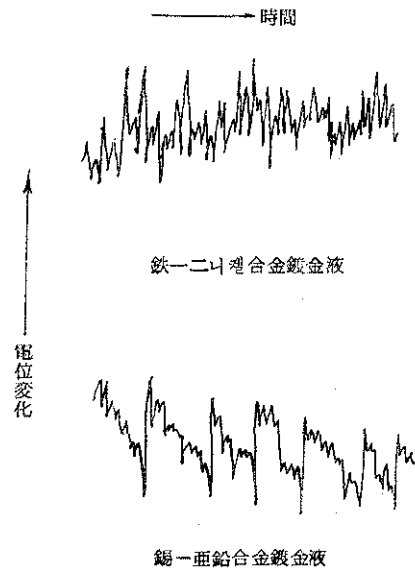


圖 - 3

合金도금액에서는 먼저 貫한 이온의 放電이 主가 되어 행해지며 陰極에 接하는 溶液薄膜中의 그 이온 濃度는 점차로 減少하여 마침내는 電位가 浮한 이온의 電位보다도 낮아지게 되고 그렇게 되면 浮한 이온의 放電이 主가 되어 행해지게 되어 이 組成의 變動이 層狀組織의 生成의 原因이 되고 있다. 다만 合金도금액이라도 한쪽 金屬이온의 濃度가 他에 비하여 相當히 큰 경우에는 위와같은 濃度差가 크게 나타나지 않으므로 層狀組織으로는 되지 않는다. 또 도금條件에 따라 이와같은 濃度의 變動을 阻止하는 따위 操作은 모두 層狀組織을 나타내지 않게 된다는 것은 當然한 일로서 溶液

을 심하게 교반하는 따위는 이와같은 예이며 또 역으로 電流密度를 크게하면 濃度差가 커져서 層의 密度도 높아진다.

3.2 合金鍍金の 電極電位

合金도금層의 電極電位에 따라서도 合金狀態를 알 수가 있다. 2元合金의 電位는 共晶合金 固溶體合金 金屬間化合物合金등에 따라 特有的 電位曲線을 그리는데 合金도금層의 경우에는 이것과 基本的으로는 같다 하더라도 電着金屬特有的 結晶配列에 어느정도 不安定相을 면 合金狀態라 생각되므로 鑄造合金과 같이 明確한 電位曲線은 나타나지 않는것이라 생각된다. 그 예를 들면 鐵-니켈 合金은 固溶體合金이므로 Tamman의 貴化法則에 따라서 어떤 組成에서 貴化點이 나타나고 貴한 金屬의 電位에 達하면 同時に 거의 電位는 變하지 않게 된다. 이렇게 보면 이 合金도금層에서도 電位가 현저히 變化한다는 점을 볼 수 있다. 이것이 貴化點에 相當하는 것인데 鑄造合金과 같이 明確한 電位變化는 나타나지 않는다. 그러나 니켈의 保護作用이 나타난다는 것은 事實이며 鐵-니켈合金 도금에 있어서 니켈이 30% 정도 存在하면 니켈과 같은 電位에 達하여 耐蝕性이 나타남을 볼 수 있는것은 이 때문이다. 다음으로 錫-亞鉛合金은 共晶合金으로서 이와같은 合金의 電位는 卑한 金屬의 電位와 같지만 그 組成이 貴한 쪽의 金屬成分에 접근하면 급격히 變化하여 貴한 金屬의 電位에 達하게 되는 것이다. 이에 대하여 合金도금의 電位曲線은 圖-4와 같이 鑄造合金보다도 多少 貴한 電位를 나타내며 또 鑄造合金과 마찬가지로 明確한 形狀으로 되지 못하고 완만한 曲線을 그리며 貴한 錫의 電位에 達한다. 그 理由는 後述하는 바와 같이 合金도금에서는 組織 혹은 結晶構造가 심히 不均一하고 鑄造合金에서는 相互溶解度가 極端으로 작은 것이지만 合金도금에서는 完全共晶合金이라기 보다는 오히려 溶解度를 갖는 共晶合金이라 생각될 狀態를 나타내고 있기 때문에 固溶部分에 相當하는 範圍에서 電位の 완만한 上昇을 나타내는 것이다. 또 金屬間化合物合金에서는 化合物에 相當하는 組成에서 急激한 電位變化가 일어나 그 電位에 達하게 되지만 合金도금에서는 化合物에 부응하는 不連續曲線을 그리지

않고 平滑한 曲線으로 이어져서 예를들면 黃銅合金도금의 경우에도 化合物의 電位變化나 銅에 의한 亞鉛의 保護作用에 의한 電位變化도 明確하게 나타나지는 않고 서서히 電位가 變化되고 있다. 이점도 合金도금의 不均一性에 의한 것으로서 固溶體合金의 도금의 경우와 마찬가지로이다. 이와같이 合金도금의 電位曲線에서 이것들이 合金을 構成하는 金屬의 단순한 混合物로써 이루어진것은 아니라는 것이 明白하며 合金型에 特有的 電位曲線과 類似한 형상

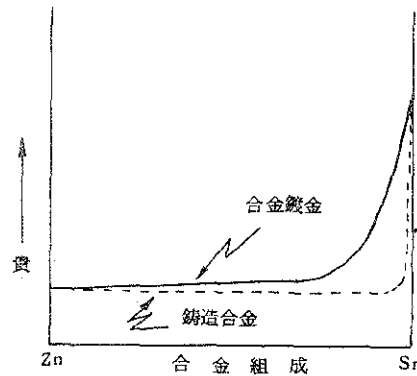


圖-4

을 취하고 있지만 다만 合金構造가 極히 不均一하기 때문에 鑄造合金과 같은 明確한 曲線을 나타나지 않는 것이다.

3.3 合金鍍金の 結晶構造

電着金屬의 結晶構造는 보통 特異한 結晶形으로 나타나는 것은 적지만 간혹 도금條件에서 特異한 結晶을 나타내는 것이 있다. 망간, 크롬, 코발트, 니켈, 안티몬등은 이에 속하는 것으로서 이들 電着金屬은 鑄造에서 얻어지는 常態의 金屬構造와는 다른 狀態로써 얻어지는 일이 있다. 電着合金의 경우 이들 特異構造를 나타내는 金屬과의 合金도금에서는 마찬가지로 도금條件에서 똑같이 特異構造를 나타내는 것이 있다. 一般的으로 鑄造合金에서 나타나는 常態의 結晶構造를 나타내느냐의 여부는 簡單히 斷定할 수는 없다. 그것은 鑄造合金과 電着合金에 있어서 成分原子의 結晶化의 方法이 다르기 때문이다. 電着合金에서는 成分金屬의 이온이 放

電析하여 생긴 原子가 放電한 位置에 그대로 固定되고 마는 것이거나 혹은 그 原子가 마치 粘稠한 液體層과 같은 움직이기 쉬운 狀態에서 析出後 가장 安定된 合金構造가 占하는 位置에 拡散移動하여 固定하는 것이냐 하는 등의 相違에 따라 결정되는 問題라 생각되기 때문이다. 電着合金層은 X線에 의하여 조사하면 X線の 回折에 의하여 디바이링이 얻어지고 이에 의하여 合金成分의 混合物인지 固溶體인지 혹은 金屬間化合物인지 그 相違가 명백해진다. 만약 電着合金이 단순히 成分金屬의 微細한 結晶의 混合物이라면 그 各相의 結晶型에 속하는 디바이링이 증첩된 것을 나타내지만 固溶體라면 그 格子型에 부응한 一種의 디바이링을 나타낸다. 이와같이 하여 각각의 디바이링을 比較하면 電着合金의 構造와 鑄造合金의 構造와를 比較할 수 있다. 그 例로서 黃銅도금層의 結晶構造를 들어본다. 黃銅合金은 圖-5와 같이 그 組成에 따라 常溫에서는 α , β , r , δ , ϵ , η 相을 포함한 合金이지만 各相의 組成에서 얻은 電着黃銅의 X線回折의 結果 各相의 組成範圍와 格子常數와를 圖에 나타내었다. 그 結果에 의하면 亞鉛 0~49%의 範圍에서는 黃銅에 相當하는 面心立方格子, 49~88%의 範圍에서는 體心立方格子, 73~100%의 範圍에서는 稠密大方格子의 線이 나타나고 있다. 이들의 境界에 相當

두가 적지아니 移動하고 있음을 알 수 있다. 또 $\epsilon + \eta$ 의 存在範圍에 相當하는 組成의 合金에서는 ϵ 와 η 와의 디바이링이 겹쳐져서 증첩되어 唯一한 六方晶格子에 相當하는 線밖에 보이지 않고 있다. 다음으로 β 와 r 와의 構造에 관해 본다면 β 는 원래 體心格子를 갖는 CuZn의 組成의 固溶體이지만 그 原子配列은 CsCl型構造로서 銅과 亞鉛과의 原子가 各各 分離하여 各自의 立方格子가 侵入해 들어간 所謂 超格子를 이루고 있다. 또 r 는 α Mn型格子를 이루고 있는데 r 는 β 로부터 非較的 僅少한 原子再配列에 의하여 誘導되는 것으로서 그 構造는 極히 近似한 것으로 되어 있다. 즉 r 는 單位格子中에 52個 原子가 있고 β 는 r 와 同一容積內에 54個 原子를 함유하고 있으므로 2 原子를 빼내고 52個 原子의 位置를 多少 이동하여 安定된 格子의 것으로 하면 되는 것이다. 그런데 電解에 있어서의 成分金屬 이온외에 水素이온도 同時에 放電하면서 結晶格子를 構成해 나가는 경우 結晶 生成에 있어서 複雜한 構造를 취하기 보다는 다소 不安定 하기는 하지만 보다 單純한 構造를 취하여 原子配列이 進行된다는 것은 當然히 고려되는 것이어서 β 의 原子가 規則바르게 整列하여 超格子를 形成하고 安定된 狀態로 되기보다는 오히려 亂雜한 配列이라도 生成하기 쉬운 格子場所에 原子가 配列되어가는 것으로 생각된다. 또 r 에 相當하는 組成에서 나타난 體心格子가 r 黃銅의 構造라기 보다는 오히려 β 에 相當하는 單純立方晶이 겹쳐진 것이 主된 構造로서 存在하고 있는 것으로 생각된다. 따라서 r 의 構造는 요컨대 體心格子를 갖는 構造이기는 하나 規則바르게 整列된 α Mn型格子를 이루고 있는 것이 아닌지 疑問이다. 그것은 β 와 r 와의 디바이링의 位置는 거의 變함없이 線의 強度에만 差가 있는 것으로 보아도 推察할 수가 있다. 이와같이 黃銅도금層의 結晶構造는 狀態圖에서豫想할 수 있는 相을 갖는 構造이지만 그 相의 存在範圍나 格子常數의 값은 多少 다르게 되어있고 또 結晶格子도 嚴密한 意味에서 同一한 安定相으로 되어있다고는 할 수 없고 大體的으로 보아 狀態圖와 一致한 結晶이라 생각할 수가 있다. 2元合金狀態圖는 共晶型, 固

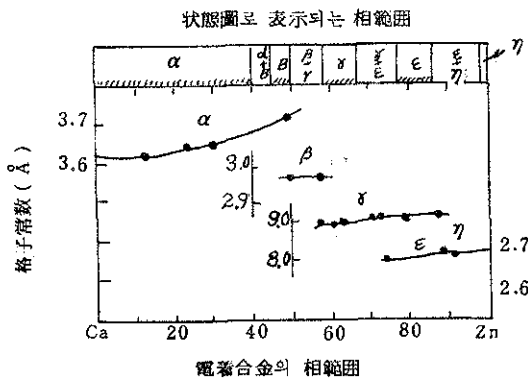


圖-5 黃銅合金鍍金の 結晶構造

하는 점에서는 약간 明確性을 欠하는 경우도 있지만 圖의 結晶格子의 存在範圍는 확실하다. 圖의 上部에 나타난 狀態圖의 固溶體 存在範圍와 比較하면 그 相違를 알 수가 있는데 모

용체型, 金屬間化合物型의 主要 3개로 大別할 수가 있는데 이들 代表例에 關하여 上記 X線回折에 의한 結果를 갖고 相의 存在範圍를 狀態圖와 比較하여 一括하여 나타내면 다음과 같다. 여기서 金屬間化合物型은 黃銅외에 銀-카드뮴合金, 共晶型으로서 銀-銅, 카드뮴-亞鉛, 錫-카드뮴, 錫-亞鉛, 固溶體型으로서 鐵-니켈, 鐵-코발트, 니켈-코발트合金에 대하여 나타내기로 한다. 以上 기술한 黃銅合金도금의 結晶構造와 마찬가지로 다른 合金도금層에 關해

서도 X線에 의해 確認된 結晶構造를 각각의 相의 存在範圍로서 一括하여 나타내면 다음 圖-6과 같이 된다. 圖의 上部는 鑄造合金의 相의 存在範圍를 기준으로 下部의 電着合金과 比較하여 나타내었다. 그 結果에 關해 個個의 合金系에 대하여 解說하는 것은 省略하지만 一般적으로 合金도금層도 鑄造合金과 같은 相을 함유하고 있고 平衡狀態와 無關係는 아니다. 따라서 固溶體型合金에서는 固溶體로서, 共晶型合金에서는 共晶으로서, 또 化合物相을 化合物

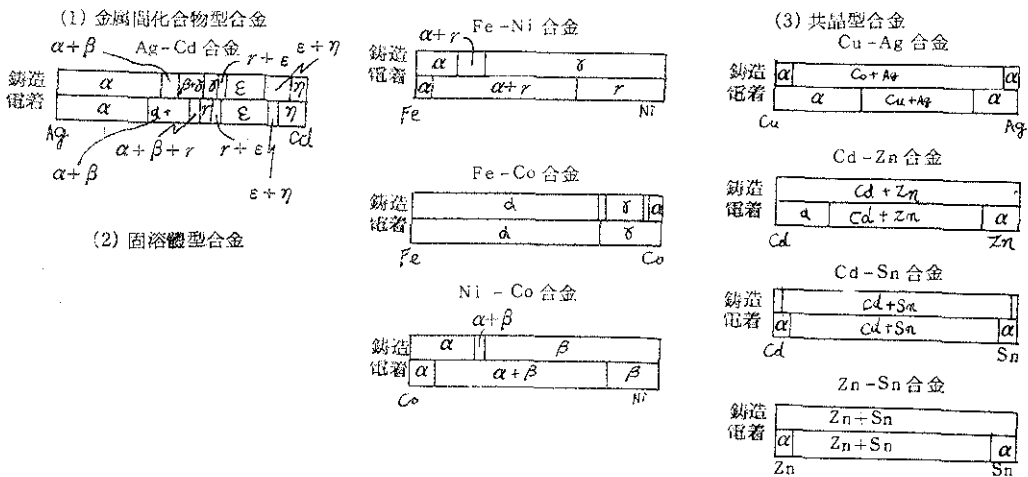


圖-6

로서 나타내지만 그러나 合金構造는 외견상으로 극히 不均一한 狀態로 나타나며 各相의 存在範圍는 狀態圖와 比較하여 상당히 달라져 있음을 알 수가 있다. 그것은 合金도금層도 結晶의 原子配列은 鑄造合金과 同一하지만 細部に 걸쳐서는 合金組成이 局部的으로 不均一하고 構造에 擬安定相을 포함하는 것이라 생각된다. 그런데 以上の 合金系의 例와는 달리 狀態圖와는 전혀 다른 合金相을 나타내는 경우도 있다. 그런 例는 많지만 잘 알려진 것으로는 錫-니켈合金도금이 있다. 塩化物-弗化物系에 의한 도금층에서는 錫 65% 니켈 35%의 合金이 얻어지는데 이것은 原子比로 等原子數의 組成에 相當하고 있으므로 化學式은 Ni₃Sn으로 나타내는 單相化合物이다. 狀態圖와 比較하면 Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄의

組成의 化合物은 存在하고 있지만 Ni₃Sn에 相當하는 化合物은 存在하고 있지 않다. 그러므로 이 合金의 도금層은 狀態圖와 無關係의 化合物相을 生成하며 이때문에 狀態圖論的은 取扱할 수가 없다. 이 化合物은 擬安定相이기는 하나 상당히 安定되어 300~500℃까지는 安定하다. 그러나 그 以上の 溫度로 加熱하면 Ni₃Sn₂ + Ni₃Sn₄의 2相으로 分解하고 만다. 그러므로 300℃ 以下の 溫度로 使用하는 限은 特性的으로는 變化는 일어나지 않는다. 이와같이 錫-니켈合金도금은 Ni₃Sn 組成의 準安定인 化合物로서 生成하기 때문에 극히 耐蝕性이 높고 錫이나 니켈을 腐蝕시키는 藥品도 錫-니켈 合金에는 거의 腐蝕을 나타내지 않으며 貴金屬에 가까운 耐蝕性을 나타내게 되는 것이다. 그런데 앞에서 固溶體合

금에 있어서는 그것을 構成하는 2相의 共存 範圍가 特別히 현저하게 擴大되어서 나타나는 것이 있는데 그것은 鑄造合金에서 볼 수 있는 小範圍의 2相共存範圍가 그대로의 形狀으로 擴大되었다고 생각되어지는 것이 아니고 X線의 으로는 2相의 存在를 볼 수 있다 하더라도 그 2相이 完全히 均質인 狀態로 있는 것은 아니다. 앞에서의 斷面顯微鏡組織에서 말한 것으로도 알 수 있듯이 合金도금層의 組成은 마이크로的으로는 極히 不均一하다. 예를들어 鐵-니켈合金에 있어서 分析組成이 $\alpha + \gamma$ 範圍에 相當하지 않더라도 마이크로的으로는 局部的으로 $\alpha + \gamma$ 範圍에 相當하는 組成의 部分이 있는 것으로 생각되므로 이 部分이 X線의 으로 $\alpha + \gamma$ 相의 存在를 나타내게 된다. 이와같이 하여 2相共存範圍가 極히 擴大된 狀態에서 나타나는 것이므로 2相存在範圍의 限界를 明確히 定할 수는 없는 것이고 또 가령 確證했다 하더라도 狀態圖의 경우와 같은 物理的인 意味를 나타내는 것도 아니다. 이러한 이유로 2相共存範圍가 외견상으로 擴大되어서 나타나는 것일수록 合金組成은 不均一하며 그 合金組成에 대한 構造上의 兪감질이 나타나게 되는 것이다. 이것은 共晶型의 合金의 경우와 있어서도 마찬가지로 생각되는 것이어서 共晶合金에서는 固相에 있어서의 相互溶解度가 極히 작은 것이더라도 合金도금의 경우에는 相互溶解度가 擴大되어 固溶部分이라 간주되는 部分이 상당한 範圍로 나타나는 것이다. 이 擴大되어 보이는 固溶部分은 電着合金에 있어서 固溶限이 擴大하는 것이라 해석할 것은 아니고 放電하여 生成한 原子가 結晶格子를 生成할때에 한쪽의 金屬濃도가 큰 組成에서는 다른쪽의 金屬原子가 固有의 結晶格子를 生成하는 機會를 주지 않고 한쪽의 結晶格子中에 亂雜하게 溶入되어, 말하자면 過飽和固溶體와 같은 狀態로 存在하고 있는 것이다. 이와같이 共晶合金에서는 固溶部分은 組成의 兪감질이나 혹은 擬固溶體의 生成에 의하여 현저하게 擴大된 固溶限으로서 나타나는 것이라 생각되는 것이다. 金屬間化合物型의 合金에서도 마찬가지로 생각되므로 說明은 省略하지만 모두가 合金組成이 마이크로的으로 不均一하기 때문에 혹은 擬安定인 相이 出現하기 때문에 鑄造合金과 다른

構造를 외견상 나타내는 것으로써 本質的으로 는 狀態圖에서 豫想되는 合金相과 다른 것은 아니다.

그러나 앞의 예에 나타난 것과 같은 異常構造의 것도 存在하므로 例外를 認定하지 않으면 안되겠지만 그 理由에 대해서는 現在 著者는 明確히 說明할 수가 없다.

3.4 總括

以上の 사실로 보아 合金도금層은 鑄造合金과 비교하면 結晶의 生成方法이 다르기 때문에 그 合金狀態도 상당히 다르게 되는데 合金構造 그 자체는 例外는 있다고 치더라도 本質的으로 다른 것은 아니다. 電着된 金屬은 電着面에 垂直으로 樹枝狀結晶으로서 成長해 가는데 合金鍍金層에서는 顯微鏡에 의하여 層狀組織을 볼 수가 있다. 이 層狀組織은 加熱에 의하여 簡單하게 擴散消失되며 또는 電解條件에 따라서는 나타나지 않는 경우도 있으므로 層狀組織은 結晶構造의 差異에 의한 것이 아니고 단지 組成의 差異에 의하여 나타나는 것이며 마찬가지로 樹枝狀結晶을 基本組織으로 하고 있는 것에 變動은 없다. 結晶構造도 X線에 의하여 조사하면 鑄造合金과 同一한 相을 품고 있고 基本的으로는 狀態圖에 의해 豫想되는 것과 같다. 다만 이들 相의 存在範圍는 一致하지 않고 또 明確한 限界를 定할 수가 없었던 것이었는데 그것은 모두 마이크로的으로 不均一한 構造, 혹은 組成이, 合金組成에 대한 結晶構造의 兪감으로서 外견상으로 나타난 것이라 하겠다. 그런것은 電極電位の 差로서도 나타나고 있다. 이와같은 合金도금層의 構造 혹은 組織의 相違는 合金으로 되는 도금液중의 2種以上の 金屬이온이 放電하여 金屬原子를 生成할때 相互로 競爭放電反應이 일어나 먼저 貫한 이온의 放電이 일어나고 濃度를 減해가면서 마침내 電位가 逆으로 되면 다른 이온의 放電이 主로 일어나게 되어 이들의 變化를 서로 반복하면서 週期的인 放電에 의하여 電解가 행해지는 것에 의한 것이어서 生成된 結晶面은 層狀으로 發達하여 層狀組織으로 되지만 그 面內에 있는 合金組成은 瞬間的, 局部的으로 달라 組成의 不均一에 의하여 2相의 共存範圍에 슬림이 나타나며 혹은

放電하는 成分이 온 相互의 選擇의 機會가 不
充分하기 때문에 擬安定相이 나타나 X線的으

로는 외견상 舍금이 극히 不均一한 構造를 갖
게 되는 것이다.

질 의 응 답

☞ 황산도금욕에 잘못하여 황산을 지나치게 넣어버렸습니다. 당장 황산을 감축하려고 하는데 어떻게 하면 좋습니까?

☞ 도금욕에 염기성 황산구리를 넣으면 산이 중화되어 간단히 황산을 감축할 수가 있습니다. 이에 의해 황산중의 농도가 얼마간 높게 됩니다만 작업에는 커다란 영향이 없습니다. 이방법외에 도금액을 일부 덜어내고 물로 묽혀서 황산농도를 낮추는 방법도 좋습니다.

☞ 황산구리 도금액의 황산구리와 황산의 농도를 간단히 아는 방법을 가르쳐 주십시오

☞ 우선 황산농도를 화학분석에 의해 알아보고 (이조작은 간단함) 다음에 욕의 비중을 측정하여 표로부터 황산구리의 농도를 찾아보면 됩니다.

☞ 광택 황산구리 욕중의 황산농도가 증가되고 있는데 원인이 무엇입니까?

☞ 구리농도가 저하되면서 황산농도가 증가하고 있다면 양극의 용해가 잘되지 않기 때문입니다. 그 원인으로는

- ① 양극 표면적의 부족.
- ② 양극 전류 밀도의 과대.
- ③ 광택제중의 유기산에 의해 양극 표면에 피막형성.

이라고 생각됩니다. 그러므로 양극의 수를 증가시켜 양극 전류 밀도를 낮추고 욕을 황성탄 처리를 하게되면 황산농도의 증가는 일어나지 않을 것입니다.

그러나 욕중의 구리 농도가 감소하지 않으면서 황산농도가 증가하게 되면 광택제중에 산이 함유되어 있을때도 있으니 조사해 보십시오.

☞ 산성황산구리욕을 도금탱크 안에서 황성탄 처리를 해도 좋은지 모르겠습니다. 저로서는 저장 탱크에서 따로 해야 한다고 생각하고 있는데요.

☞ 황성탄은 도금조중에 절대로 넣어서는 안됩니다. 탱크벽에 고착되기도 하고 또 틈새

에 끼어든 매우 작은 입자를 제거해 낸다는 것은 거의 불가능하기 때문입니다. 입자가 떨어져 나와 구리 도금액중에 들어있기 때문에 수개월에 걸쳐 거칠 도금이 되어나오는 경향이 있습니다. 만일 저장탱크를 사용할 수 없는 경우에는 탄소를 채운것을 여과라인에 삽입하거나 혹은 여과조중에 탄소를 넣어 그것을 통해서 액을 순환시킵니다. 여과가 카트릿지형이면 황성탄 카트릿지를 사용한 다음 정상 카트릿지로 바꿀수가 있습니다.

☞ 강위에 시안화구리 스트라이크 도금 → 광택산성 구리도금 → 광택니켈 도금의 공정으로 도금을 하고 있습니다만, 니켈도금이 구리 위에서 벗겨져 버리는데 그 원인을 알고 싶습니다.

☞ 원인으로는 다음과 같은것을 생각할 수 있습니다.

- ① 산성구리 도금후의 수세수의 오염
- ② 니켈도금에 들어가기 까지의 시간이 너무 길다.
- ③ 광택구리 도금의 표면에 광택제의 얇은 피막이 붙어있다.

어느때고 구리의 표면이 깨끗하지 않기때문에 일어나는 것으로 우선 니켈도금전에 알칼리탈지 → 묽은 황산액 침지를 하였을때 밀착불량이 개선되면 또다시 위 3개의 원인중에 어느 하나가 정말 원인이 되고 있는지 살펴보면 됩니다.

☞ 황산구리 도금으로 유연성이 있는 두터운 도금을 하고 싶는데 어떠한 도금조건으로 하면 좋습니까?

☞ 광택제를 사용하면 경도가 크고 예진도금이 됨으로 광택제를 가해서는 안됩니다. 욕에 불순물이 함유되어 있어도 유연성이 떨어짐으로 황성탄 여과와 약전해에 의해 유기, 무기 불순물을 제거해야 됩니다. 그리고 도금욕의 황산분은 낮게하고 음극전류 밀도와 욕온을 어느정도 높게하여 도금하는것이 좋습니다.