

〈技術資料〉

도금하기 어려운 금속 및 그 합금상의 도금*

편집부譯

* 베릴륨, 베릴륨-구리, Kovar, 마그네슘, 토륨, 티타늄, 텅스텐, 우라늄, 지르코늄 및 이들 합금과 같은 금속상의 도금은 문제점이 많다. 이들은 대부분의 경우 막을 제거하더라도 곧 다시 산화피막이 형성되기 때문이다. 이 보고서에서는 산화피막을 치환형 피막으로 바꿀수 있는 방법 혹은 소지와 도금층과를 기계적인 방법으로 밀착이 잘 되도록 하는 예칭에 관하여 취급한다. 이 방법들의 효과 판정은 고리전단법 (ring-shear test) 과 원추형반이 (conical-head) 인장시험에 의해 재면 결합 강도를 결정하였다.

내식성이나 기타 다른 목적을 위하여 전기도금을 필요로 하는 금속 및 그 합금중 몇가지는 밀착성이 좋고 제거능을 발휘할 수 있는 도금을 하기 어려운 것들이 있다. 그 예로 베릴륨, 베릴륨-구리, kovar, 마그네슘, 토륨, 티타늄, 텅스텐, 텅스텐-니켈-철, 우라늄 및 Zircaloy-2 등이 있다. 도금이 곤란한 원인은 막제거가 어렵고 표면이 공기나 물에 노출되기만 하면 즉시 자연적으로 형성되는 얇은 산화피막이 다시 생기는 데 있다. 결과적으로 밀착성이 좋은 전기도금층은

- 1) 산화막이 초기 석출물이 형성되기에 충분한 시간 동안 제거되거나,
- 2) 피막이 밀착성을 방해하지 않는 다른 것으로 대체되거나,
- 3) 피막이 도금층과 적절한 방법으로 결합되거나 혹은
- 4) 표면이 소지와 전착층간에 기계적인 연결이 가능하도록 심하게 예칭 시킨 경우에만 얻어진다

* Plating on Some Difficult-to-Plate Metals and Alloys by J.W.Dim and H.R. Johnson Plating Vol.68 No. 10(1981) 64~69 의 번역임.

다. 이 보고서의 목적은 위의 방법중 한두가지 신뢰성있는 성공적인 방법이 어떤 것인가를 기술하며 각 방법에서 기대할 수 있는 밀착력 범위가 어느 정도인지 정량적인 자료를 주기 위한 것이다.

밀착력 시험

정성적인 밀착력 시험은 전기도금층에 대한 정확한 판단이라고 언제나 신뢰할 수는 없다. 예를 들어 밀착불량은 도금층과 소지금속 표면간에 명백하게 보이는 틈이나 층과같이 현미경사진 상에서 확실히 나타나는 것은 아니며 마찬가지로 얇은 도금층의 경우 단순한 굽힘시험이나 끌 (chisel) 시험만 한다면 잘못된 값을 얻게된다. 우리는 도금층을 단단히 붙잡을 수 있는 효과적인 방법을 고안하였으며 소지금속과 도금층을 분리시키기 위한 여러 방법을 시도하여 이 시험으로 밀착력을 정량적으로 측정할 수 있음을 알아내었다. 이 보고서에 나타낸 데이터 (data) 는 고리전단 (ring-shear) 법과 원추형반이 (conical-head) 인장시험에서 얻어진 값이다. 두가지 방법 모두 앞서 발표하였던 보고서

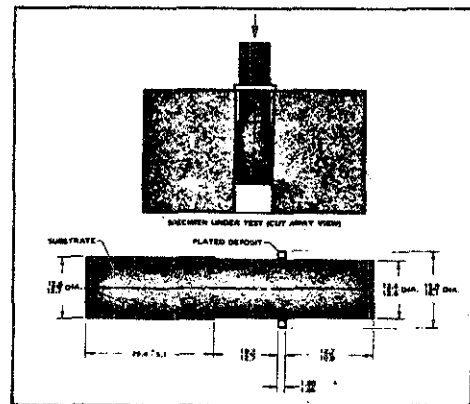


Fig 1. Ring shear 시험용 시편과 다이 :
단위 mm

에 그 유용함이 자세히 나타나 있다.⁽¹⁾⁽²⁾ ring-shear (Fig 1)을 하기 위해 원통형 봉에 미리 정한 폭의 도금층을 고리 (ring)의 형태로 피복하였다.

도금후 기계가공을 한 다음 봉의 직경보다는 크고 봉에 도금부분을 합한 직경보다는 작은 직경을 가진 경화강 다이에 넣는다. 밀착전단강도 A(MN/m² 혹은 lb/in²)는 A=W/πdt식에 의해 결정되는데 여기서 d는 봉의직경 t는 도금층의 폭이며 W는 시편에서 파괴가 일어날 때까지 필요한 힘이다.

conical-head인장시험 (Fig. 2)에서는 평평한 양면에 두께계 도금하고 conical-head시편은 이 판별을 기계 가공하여 얻는다. 도금층, 소지금속 및 둘 사이의 밀착력은 인장력을 작용하여 시험하는데 하중방향은 결합면에 수직으로 한다.

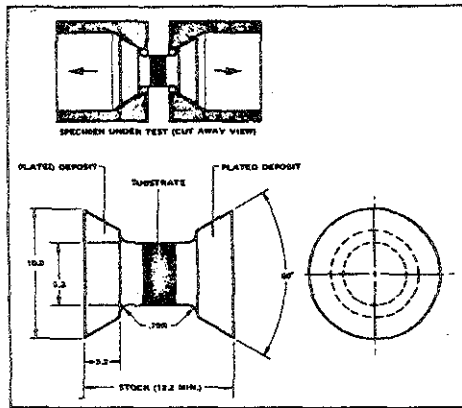


Fig.2 Conical head 시험용 시편 : 단위 mm

베릴륨-베릴륨에 좋은 밀착력을 얻기 위해서는 도금하려고 하는 재료를 도금 하기전에 밀착성 아연침지처리 산출물 (징케이트 처리라 한다)을 먼저 석출시키는 것이 절대적으로 필요하다. 용액의 PH가 높으면 나쁜 결과를 주기 때문에 징케이트 용액의 농도는 적당하게 선택하여야 한다. 징케이트 처리를 하지 않았거나 징케이트 용액의 PH가 9.3이상일 때에는 밀착력이 표 1에 나타난 바와같이 Ring-shear 치가 60 MN/m²이하의 낮은 값을 나타내고 있다.

PH 3.0~7.7 인 용액에서 징케이트 처리를 한 시

표 1 베릴륨상의 니켈도금 Ring Shear 값^a

| 처리방법 | PH | 전 단 강 도 | |
|---------------------|------|-------------------|--------------------|
| | | MN/m ² | Lb/in ² |
| 처리하지 않음 | - | 0~51 ^c | 0~7,400 |
| 징 케이 트 ^b | 10.7 | 26 | 3,700 |
| 징 케이 트 | 9.3 | 60 | 8,700 |
| 징 케이 트 | 3.0 | 232 | 33,700 |
| 징 케이 트 | 3.2 | 241 | 35,000 |
| 징 케이 트 | 7.7 | 281 | 40,800 |

a. 베릴륨시편 : S - 200 - E, 직경 12.7 mm (0.5in) 환봉,

니켈도금욕 : 술폰산니켈 450g/l, 붕산 40g/l, 염화니켈 1.0g/l

전류밀도 : 2.68 A/dm² (25 A/ft²)

PH : 3.8~40

온도 : 49 °C (120°F)

양극 : SD 니켈양극

b. 정상 도금전에 시안화구리도금 스트라이크를 시행한 것.

c. 어떤 시편은 시험전 기계가공중 박리됨.

편의 경우 전단강도는 232~281MN/m²의 값을 갖고 있었다. 더 정밀한 값은 conical-head 시험에서 측정하였다.

PH 3.2의 용액중에서 징케이트 처리한 후 니켈 도금을 한 베릴륨지금은 166~171MN/m²에서 파괴되었다. 310°C에서 4시간 열처리하더라도 밀착력에는 별 영향이 없었다. 이 결과는 표 2에 나타나 있으며 징케이트 용액은 표 아래 표시되어 있다. 더 자세한 것은 참고문헌 3에 있다.

표 2 도금된 베릴륨지금 Conical Head인장 시험치^a.

| | 인 장 강 도 | | 파손부위 |
|-----------------|-------------------|--------------------|-------|
| | MN/m ² | Lb/in ² | |
| 도금한 그대로 | 171 | 24,800 | 베릴륨소지 |
| 360°C에서 1시간 가열후 | 158 | 22,900 | 베릴륨소지 |
| 360°C에서 4시간 가열후 | 166 | 24,100 | 베릴륨소지 |

a. 베릴륨은 탈지, 질산 20부, 불산 1부, 물 20부의 용액중 23°C에서 5분간 에칭 ZnO

30 g/l, KF 15 g/l 25 ml/l H₂SO₄ 용액중 (PH 3.2) 27°C에서 10 초간 정카이처리, 1.6 A/dm²으로 2~3 분간 시안화구리 스트라이크 및 술폰산니켈 용액에서 니켈도금을 한다.

베릴륨-구리합금-이 합금은 특이한 물리적 기계적성질 때문에 유용한 합금이다. 단순한 열처리로서 이 합금은 비교적 연하고 가공성이 큰 상태에서 다른 구리기지 합금의 강도보다 더 큰 강도를 얻을 수 있도록 경화된다. Be-Cu 상에 도금에 한해서는 문헌에 Haas⁴⁾의 방법과 같이 일반적인 구리에서 하는 것 처럼 단순히 처리를 하는 방법부터

반응이 격렬한 광택침착뿐 아니라 여러 번의 다른 피클링 단계를 갖는 매우 복잡한 방법인 Tweed⁵⁾의 공정까지 많은 도금전처리 기술이 소개되어 있다. 이 보고서에서는 두 극단적인 공정 즉 단순한 염산피클링과 Tweed의 복잡한 공정을 Be-Cu 합금에 전해니켈도금과 무전해니켈 도금을 해서 비교하였다. 표 3에 있는 결과에 비하면 양쪽 모두 아주 효과적이다. 전기도금된 니켈의 경우 결합강도는 평균 415 MN/m²이며 파괴는 일부는 니켈에서 또 일부는 소지금속과 도금층 사이의 계면에서 일어났다. 도금전 400°C에서 5시간 동안 열처리를 실시한 시편의 경우에도 마찬가지로의 결과를 얻었다.

표 3 베릴륨-구리 합금상의 니켈전기도금 및 니켈 무전해 도금의 밀착성

| 도 금 층 | 소 지 | 활 성 화 처 리 | 전 단 강 도 | |
|-------------------|-------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|
| | | | MN/m ² | Lb/in ² |
| Ni ^a | Berylco 10 ^b | HCl 피클링 ^c | 405 | 59,600 |
| Ni ^a | " | Tweed 법 ^d | 415 | 60,200 |
| Ni ^a | " | HCl 피클링 ^c | 431 | 62,400 |
| Ni ^a | " | Tweed 법 ^d | 378 | 54,800 |
| Ni ^a | Berylco 25 ^f | HCl 피클링 ^c | 431 | 62,400 |
| Ni ^a | " | Tweed 법 ^d | 434 | 62,800 |
| Ni ^{g/e} | " | HCl 피클링 ^c | 385 | 55,800 |
| Ni ^{g/e} | " | Tweed 법 ^d | 423 | 61,200 |
| Ni ^h | Berylco 10 ^b | HCl 피클링 ^c | 193 | 28,000 |
| | " | " | 212 | 30,800 |
| | | | 101 | 14,600 |
| | | | 166 | 24,000 |
| | | | 407 | 59,000 |
| Ni ⁱ | Berylco 25 ^f | HCl 피클링 ^c | 400 | 58,000 |
| Ni ^{i/e} | " | " | 414 | 60,000 |
| | | | 222 | 32,200 |
| | | | 229 | 33,200 |

- a. 니켈도금은 술폰산 욕에서 하고 같은 환봉에서 5개의 시료를 채취 각각 시험한 평균치 임.
- b. 구리합금의 조성은 0.4~0.7% Be 2.35~2.7% Co로서 전단강도 484 MN/m² (70,400 Lb/in²)임, 400°C에서 5시간 가열후의 전단강도는 495 MN/m² (71,400 Lb/in²)임.
- c. 탈지 2.68 A/dm²으로 2분간 알칼리 양극처

리 18% (중량) HCl 용액에 1분간 침지의 공정으로 구성됨.

- d. 탈지 NaOH 침지 경석으로 문맹 2.68 A/dm²으로 2분간 알칼리 양극 처리 5.8% (중량) 불산액중에 60°C에서 1분간 침지하고 25% (용량) 황산액중에 56°C에서 1분간 침지 H₃PO₄ 515 부, HNO₃ 189 부, 아세트산 24 부, HCl 5.25 부 17.5 부 물 욕

중에 66°C에서 20초간 광택침지, 불산중에 60°C에서 30초간 침지 및 KCN 50g/l의 용액중에 실온에서 15초간 침지의 공정으로 구성됨.

- e. 시편을 도금전에 400°C에서 5시간 가열함.
- f. 구리합금의 조성은 1.8~2.05% Be 및 0.18~0.3% Co 입.
- g. 무전해 Ni-P도금임.

일개 환봉에서 10개 별도 시편의 평균치 임.

무전해니켈 도금에 대해서는 위의 결과를 근거로 하여 다른 방법에 의한 것도 아주 심하게 다른 값이 얻어지지 않으리라고 가정하고 염산피클링만을 실시하였다. 표 3에서 보면 이경우 밀착력은 보통 전기도금된 니켈보다는 나쁜것으로 나타났다. Berylco 10 합금에서는 강도는 전기도금된 니켈의 강도의 1/2 정도인데 비하여 Berylco 25 합금에서의 강도는 전기도금된 니켈과 거의 비슷한 값을 가졌다. 400°C에서 5시간 열처리를 했을때 두 합금의 도금시편들의 밀착강도가 현저히 감소함을 보이고 있다. 더욱이 Berylco 10에서는 결과치의 편차가 커서 101에서 407 MN/m²까지 분포되고 있다. 이에 비해 도금전 같은 열처리를 하여 무전해 도금한 Berylco 25의 강도는 225 MN/m² 정도의 값으로 일정하게 나타났다.

Kovar - Kovar (53Fe, 29Ni, 17Co)는 진공관과 같은 진공 혹은 압력이 높은 기구에서유리와 용합시키기 위해 특별히 개발되었다. 이것은 비교적 일반적인 방법으로 흔히 금도금하여 사용한다. 여기서 금도금 이외에, 니켈도금의 결과치도 얻었는데 니켈도금은 여러가지 응용분야에 아주 유용하기 때문이다. 금도금 전처리로 1) 황산피클링 2) 염산피클링 및 3) Wood의 니켈스트라이크 등의 처리를 비교 검토하였다. ring-shear 시험의 결과를 얻기위하여 금은 다이의 직경보다 약간 큰 직경을 가지도록 도금하였고, ring의 나머지 부분은 구리를 도금하여 두께를 1.3~1.5mm까지 되도록 하였다. 니켈도금의 경우에는 염산처리만 실시하였다. 표 4에 있는 ring-shear 시험결과에서 모든 처리는 잘 실시되었다는 것을 알수있다. 모든 경우에 파괴는 소지금속과 도금층 사이의 계면에서 보다 금이나 니켈도금층에서 일어나는 것을 알수 있었다.

표 4. Kovar 상에 금도금 및 니켈도금의 밀착성

| 처리 방법 ^a | 도금층 | 전 단 강 도 ^b | | |
|---|-----|----------------------|--------------------|------|
| | | MN/m ² | Lb/in ² | 파손부위 |
| H ₂ SO ₄ 피클링 | 금 | 152 | 22,000 | 금부위 |
| HCl 피클링 | 금 | 163 | 23,700 | 금부위 |
| H ₂ SO ₄ 피클링 및 Wood's 니켈스트라이크 | 금 | 169 | 24,500 | 금부위 |
| HCl 피클링 | 금 | 403 | 58,500 | 니켈부위 |

a. 4번째를 제외한 모든 금도금 두께는 0.076~0.102mm이며 후에 1.27~1.52mm의 구리도금을 함.

b. 각 조건에 대해 5번 시험한 평균 임.

좀더 상세한 것은 참고문헌 8에서 알수있음. 마그네슘-마그네슘상에 도금을 하려면 우선 아연침지 처리가 필요하다. 침지처리후 시안화물 용액에서부터 2-5mm두께의 구리 전기도금을 표면에 입혀준다. 이후에는 용액에서 석출되는 금속은 어느것이라도 도금할 수 있다. 정케이트처리에 앞서서 산피클링을 실시하여 밀착력을 크게 할 수 있다 (산피클링을 하지않을 경우 113 MN/m²에 비해 145 MN/m² 표 5참조) Ring-shear 시험에서 파괴는 소지금속과 도금층사이의 계면에서 일어난다. (참고용 비교치; Zk60 합금의 전단강도 193MN/m²) 시험전 150°C에서 2시간 열처리한 경우에도 밀착력은 영향을 받지 않는다.

표 5 ZK 마그네슘 합금상의 니켈도금에 대한 Ring Shear 값

| 활성화 - 도금공정 ^a | 밀착강도 ^b | |
|--|-------------------|--------------------|
| | MN/m ² | Lb/in ² |
| 탈지, 정케이트, 구리스트라이크 니켈도금 | 113 | 16,400 |
| 탈지, 에틸렌디아민 테트라/에틸 포스포부산 100g/l 용액에서 침지 PH 6.0~7.3 | 143 | 20,700 |
| 정케이트, 구리스트라이크, 니켈도금 | 145 | 21,000 |
| 탈지, 5% HNO ₃ 액에 침지, 정케이트, 구리스트라이크, 니켈도금 | | |

a. 징케이트 용액 조성은 $Zn_2P_2O_7 \cdot 7H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, $KF2H_2O$ 16g/l 이고 온도 72°C, PH 10.0, 침지시간 2분임.

구리스트라이크액 조성은 시안화구리 41g/l 시안화나트륨 49g/l 탄산나트륨 30g/l 롯셀염 60g/l 이고 온도 38°C PH 10.3임. 니켈도금은 술폰산 액에서 실시함.

b. Zk 60 환봉의 ring shear 강도는 193MN/m (28,000psi)임.

니켈-니켈상에 니켈을 도금하는 것은 반쯤된 물품의 보수 기계가공 때문에 도금중에 용액에서 꺼낸 물품의 처리 불균일 전류가 흐른후에 도금을 계속하는 경우 및 마모된 니켈도금 물품의 재도금 등을 포함하여 여러가지 용도에 필요하다. 이러한 모든 경우에 산화막을 제거해서는 특별한 처리가 필요하고 니켈층과 층 사이에 좋은 밀착력을 얻을수 있는 표면을 마련하는 특별한 처리가 필요하다. 3가지 활성화 과정 즉 Wood의 니켈스트라이크 황산용액내의 양극처리 및 술폰산에서의 양극처리의 실험치를 표6에 나타내었다. 실험치에 나타낸대로 실험은 잘 실시되었음을 알수있다. 3가지 처리 모두 파괴가 일어날 때의 강도 (710MN/m 이상) 가 전해니켈의 경우에 거대되는 값을 나타내고 있다.

표6 니켈상에 니켈도금의 Conical Head 인장시험치

| 처 리 공 정 | 인 장 강 도 | |
|---|-------------------|--------------------|
| | MN/m ² | Lb/in ² |
| Wood's의 니켈스트라이크 5.4A/dm ² 5분 | 711 | 103,000 |
| 400 ml/l H ₂ SO ₄ 용액에 양극 처리 10.8A/dm ² , 3분 | 762 | 110,000 |
| 100 g/l 술폰산 용액에서 양극처리 10.8A/dm ² , 3분 | 752 | 109,000 |

토륨-구리 및 니켈도금을 하기 위한 여러공정 중 가장 좋은 결과는 Beach와 Schaer¹¹⁾에 의해 개발된 방법을 개량 적용하여 얻을수 있었는데 이 방법은 도금전에 토륨의 표면을 부식시키거나 거칠게 만드는 것이다. 이 방법은 1) 증기탈지 2)전통적인 다목적 탈지제를 사용하여 82°C에서 260 A/dm²으로 2분동안 음극탈지 3) 수세 4) 830ml/l HNO₃에 2ml/l HF를 첨가한 혼합액중 상온

에서 10분간 피클링 5) 수세 6) 10 ml/l HCl에서 538A/dm²으로 5분간 상온에서 양극에 칭 7) 수세 8) 4) 번 반복 9) 수세 10) 200 ml/l 황산액중 88~90°C의 온도에서 3분간 피클링 11) 수세 12) 아세트산니켈 30g/l, 차아인산나트륨 10g/l, 구연산나트륨 100g/l 및 아세트산암모늄 50g/l을 포함한 용액을 암모니아수로 PH9가 되게 조정하고 88~93°C의 온도에서 30분간 무전해 니켈도금 및 13) 소요피막의 전기도금의 순으로 진행한다. 처리하는 도중 제거되는 금속의 양은 면당 25mm (1mil) 정도이다. 구리나 니켈도금을 했을때 ring-shear 측정치는 표7에 나타낸바와 같으며 토륨봉자체의 ring-shear 값과 거의 비슷하다.

표7 토륨상의 구리도금 및 니켈도금에 대한 ring-shear 값

| 도 금 층 | ring shear 강도 | |
|------------------|-------------------|--------------------|
| | MN/m ² | Lb/in ² |
| 구 리 ^a | 118 | 17,100 |
| 니 켈 ^b | 125 | 18,100 |
| 니 켈 ^c | 146 | 21,200 |
| 토륨 환 봉 | 175 | 25,300 |

a. UBAC (Udylite, Warren, MI) 황산구리 용액에서 10.7A/dm²으로 도금.
b. 술폰산니켈 용액에서 10.7A/dm²으로 도금
c. 술폰산니켈 용액에서 3.21A/dm²으로 도금.
티타늄-여러방법을 비교해 본 결과¹²⁾ 티타늄과 그 합금상에 니켈도금을 함에 있어서는 1) 열처리 전에 산용액에 양극부식을 시키는 pratt, whitney 법¹³⁾과 2) Ionitech 연구소 (Chappaqua, N.Y)에 의해 개발된 특허 방법이 가장 좋다는 결론을 내렸다. 고농도의 뜨거운 HCl이나 염화크롬과 염산을 혼합한 용액내에서 양극부식을 하면 밀착력은 좋아지나 실용적이 못된다. 여러 종류의 합금에 대한 ring-shear 시험 결과치를 표8에 나타내었다.

a. Pratt 및 Whitney 법은 연마립블라스팅 뜨거운 알칼리 용액에서 침지, 염산에서 피클링 및 용량으로 10% HF (70%), 1% HNO₃ 나머지 물의 용액에서 팽택침지를 하고 용량으로 13% HF (70%), 83% 아세트산, 4

표 8 티탄합금상의 니켈도금의 Ring-Shear 값

| 처 리 공 정 | ring shear 강도 | | |
|--|----------------|-------------------|--------------------|
| | 합 금 | MN/m ² | Lb/in ² |
| Pratt & Whitney ^a | 6 Al-4V | 148 | 21,500 |
| Ionitech ^b | 6 Al-4V | 131 | 19,000 |
| CrCl ₃ -HCl-H ₂ O ^c | 6 Al-4V | 177 | 25,600 |
| CrCl ₃ -HCl ^d | 6 Al-4V | 116 | 24,000 |
| HCl ^e | 6 Al-4V | 150-299 | 21,700 - 43,300 |
| Pratt & Whitney ^a | 5 Al-2.5 Sn | 100 | 14,600 |
| CrCl ₃ -HCl ^d | 5 Al-2.5 Sn | 25 | 3,600 |
| Pratt & Whitney ^a | 6 Al-6V-2.5 Sn | 72 | 10,500 |
| CrCl ₃ -HCl ^d | 6 Al-6V-2.5 Sn | 136 | 19,700 |
| Pratt & Whitney ^a | 공업용 순티탄 | 100 | 14,600 |

%몰로된 40 °C 의 용액에서 1.62A/dm²으로 6 분간 양극처리를 함 니켈도금은 숯산 용액에서 48 °C 로 25μm도금한다.

- b. Ionitech 시험소 (Chappaqua, New York) 의 특허법임.
- c. CrCl₃ 6H₂O 210 g/l 에 100 ml/l HCl 을 첨가한 용액에서 100 °C, 100A/dm² 으로 5 분간 양극처리
- d. 진한 HCl (37 중량%) 으로 1 l 로한 210 g/l CrCl₃ 6H₂O 의 용액에서 100 °C 60A/dm²으로 10 분간 양극처리
- e. 진한 Hcl (37 중량%) 에서 90~100 °C, 표 9 텅스텐-니켈-철 합금의 밀착력^a

10~100A/dm²으로 5~10 분간 양극처리 텅스텐-니켈-철합금-보통 이 합금은 텅스텐을 95 % 함유하며 철과 니켈이 비슷하게 들어있다. 합금을 만들면 보통 텅스텐의 50~60 %는 순금속으로 존재하며 나머지는 W-Ni-Fe 합금으로 존재한다. 따라서 Ni-Fe 부분이 순수 텅스텐보다 이 합금에서 더 큰 밀착력을 얻을수 있다. 현재 제안된 도금 전처리 방법은 HF 와 HNO₃ 를 포함한 용액내에서 에칭시키는 것이다. 결과 (표 9) 에서 보면 22 °C 에서 에칭온도가 높을수록 표면이 더 싹하게 거칠어지고 따라서 석출물과 엇갈리는 부위가 더 많이 있기 때문이다.

| 활 성 화 처 리 | 밀 착 강 도 | | | |
|---|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | Ring shear | | Ring shear | |
| | MN/m ² | Lb/in ² | MN/m ² | Lb/in ² |
| 1. 탈지 2. HF 3 부, HNO ₃ 1 부, H ₂ O 4 부의 액에서 온도 22 °C 로 5 분간 에칭 3. KOH 300 g/l 의 액에서 50 °C, 10.76 A/dm ² 으로 5 분간 양극처리 4. 니켈도금 | 169 | 24,500 | 83 | 12,000 |
| 1. 탈지 2. HF 3 부, HNO ₃ 1 부, H ₂ O 4 부의 액에서 온도 50 °C 로 5 분간 에칭 3. 니켈도금 | | | | |
| | 235 | 34,000 | 128 | 18,500 |

a. 합금조성은 95 %W 나머지 Ni 및 Fe

우라늄 및 우라늄합금-우라늄은 공기중이나 수 증기 중에서 상온에서도 쉽게 산화되기 때문에 내식성의 향상을 위해서 니켈과 같은 금속도금이 필요하다. 우라늄의 산화성 때문에 도금층과 우라늄 사이의 화학적 결합은 얻기가 어렵다. 따라서 우라늄의 표면을 화학적, 전기적 혹은 기계적인 방법으로 거칠게하여 기계적인 밀착성을 갖도록 하여야 한다. 가장 성공적인 방법으로는 염소 이온을 포함한 산용액에서 화학적 혹은 전기적으로 처리한 후 도금전에 질산에서 염화물의 반응물을 제거하는 방법이 있다.(Fig.3)

우라늄 순금속에 대해서는 1400 g/l 염화제 2 철을 포함한 용액에서 부식시키는 방법을 주로 사용한다.¹⁴⁾ 부동태에 관해 상술한 방법은 내식성이나 기계적 성질을 개선하기 위해 여러 합금원소가 함유된 우라늄 합금에서도 대부분 사용한다. 경험적으로 보아 합금함량이 높으면 도금하기 적합하도록 합금을 부식 시키기는 더 어려워진다. 니켈도금한 모든 시편들의 밀착력이 상당히 좋은 (200MN/m² 이상)으로 나타났다. (표 10)

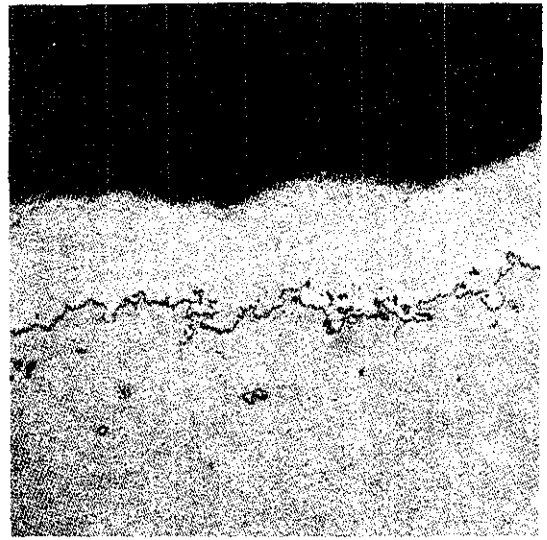


Fig. 3—Cross-section of unalloyed uranium after etching in ferric chloride solution and plating with nickel.

표 10 도금된 우라늄 및 그 합금의 Ring shear 값

| 소 지 | 에 칭 액 | 도 금 층 | Ring shear 강도 | |
|---|--|--------|-------------------|--------------------|
| | | | MN/m ² | Lb/in ² |
| 우라늄 | 염화제 2 철 ^a | 니 켈 | 371 | 53,800 |
| 우라늄 | 염화제 2 철 | 구 리 | 96 | 14,000 |
| 우라늄 | 염화제 2 철 | 무전해 니켈 | 33 | 4,800 |
| U-0.75 중량 % Ti | 염화제 2 철 ^b | 니 켈 | 247 | 35,800 |
| U-0.75 중량 % Ti | 염화 아연 ^c | 니 켈 | 330 | 47,700 |
| U-2.25 중량 % Nb | 염화제 2 철 ^b | 니 켈 | 201 | 29,100 |
| U-2.25 중량 % Nb | 염화 아연 ^d | 니 켈 | 314 | 45,600 |
| U-6.0 중량 % Nb | H ₂ SO ₄ /HCl ^e | 니 켈 | 242 | 35,000 |
| | H ₂ SO ₄ /HCl ^f | 니 켈 | 177 | 40,200 |
| U-7.5 중량 Nb 2.5 중량 % Zr ^h | 염화제 2 철 | 니 켈 | 103 | 15,000 |
| U-7.5 중량 Nb 2.5 중량 % Zr ^h | 염화제 2 철/질산 ^g | 니 켈 | 233 | 33,800 |

- a. 1400 g/l 염화제 2 철 (FeCl₃ 6H₂O), 43 °C 10 분간
- b. 1400 g/l 염화제 2 철, 49°C, 15 분간
- c. 1000 g/l 염화아연에 200 ml/l 질산첨가

- d. C와 조성은 같으나 49°C에서 30 분간
- e. 100 ml/l H₂SO₄에 10 ml/l HCl 첨가액에서 22°C 5.38A/dm²으로 5 분간

- f. e와 같으나 5분대신 10분간으로
 g. 20 g/l 염화제 2철에 질산 500 ml/l 첨가액에서 60°C로 5분간 5회 에칭 및 문질러 닦음.

h. Mulberry

가장 높은 값은 비합금 우라늄에서 얻어졌다. 가장 낮은 밀착력(100 MN/m²이하)은 구리도금을 하였을 때 나타났다. 구리도금과 니켈도금의 강도가 비슷함에도 불구하고 니켈이 구리보다 더 우수한 성질을 나타내는 원인은 알수없다. 그러나 이 결과는 지난 15년 동안이나 Sandia에서 비합금 우라늄을 실험해 봄으로써 얻어진 값이므로 믿을 수 있다. U-0.75 wt %/Ti 합금 및 U-2.25 wt % Nb 합금은 염화제 2철 용액에서 에칭시킨 경우에 좋은 밀착력이 얻어졌고 염화아연/질산 에칭액을 사용한 경우 더 좋은 결과가 얻어졌다. 이 에칭액으로 매우 거친 표면(염화제 2철의 100 μin CLA에 비해 약 500 μin CLA)을 얻을 수 있다. U-6 wt % Nb 합금은 질산용액에서 폭발적으로 반응하

여 염화제 2철 용액에서는 그리 쉽게 부식되지는 않았다. 따라서 황산/염산용액 내에서 양극 에칭을 실시하였다. Mulberry (U-7.5 wt % Nb-2.5 wt % Zr)는 20 g/l 염화제 2철, 500 ml/l 질산 용액에서 에칭이 잘 일어났다. 이 합금에 있어서는 에칭전에 샌드·블라스팅이나 거칠게 하는 석리면 처리가 반드시 필요하다. 우라늄상의 도금에 대해서 자세히 알고자 할 때는 참고문헌 14-18을 참조하기 바란다.

Zircaloy-2 (1.5Sn, 0.13Fe, 0.10Cr, 0.05Ni, 나머지 Zr) - 지르코늄과 그 합금은 공기중에서 극히 신속하게 강고한 산화물을 형성한다. 이 산화물의 두께가 25 Å 이하이기는 하지만 금속을 아주 강한 부동태로 만든다.¹⁹⁾ Zircaloy-2에 있어서는 니켈도금 전에 중불화암모늄 용액에서 에칭 하였을 때 가장 좋은 결과가 얻어졌다. 그러나 이 처리를 단독으로만 하면 강도는 아주 낮고 일정하지 않게 나타난다. (6~31 MN/m², 표 11)

표 11 니켈도금된 Zircaloy 2의 Ring Shear 강도에 가열처리가 미치는 영향^a

| 활 성 화 처 리 | 도금 그대로 MN/m ² (Lb/in ²) | 700°C에서 1시간 가열(압착하지 않음) MN/m ² (Lb/in ²) | 700°C에서 1시간 가열(압착하지 않음) ^b MN/m ² (Lb/in ²) |
|---|--|--|---|
| 1. 증기 탈지 | | | |
| 2. 알칼리음극탈지 | 16(2,300) | | 140(20,300) |
| 3. 불화암모늄 15 g/l 황산 1/2 ml/l 액에서 22°C 로 1분간 침지 | 25(3,600) | 38(5,500) | 292(35,000) |
| 4. 니켈도금 | 15(2,100) | | 224(32,500) |
| 1. 증기 탈지 | | | |
| 2. 알칼리음극탈지 | | | |
| 3. 불화암모늄 45 g/l 액에서 22°C 로 3분간 침지 | 31(4,500) | 38(5,500) | 235(34,100) |
| 4. 니켈도금 | 6(800) | 12(1,700) | 234(34,000) |
| | | | 190(27,500) |

- a. 기록된 모든 값이 최소 2번 시험의 평균치임.
 b. 압착시편은 가열하는 동안 T8M 몰리브덴 ring을 사용 시편과 ring과의 간격은 직경 25 m이하.
 중불화 암모늄이나 중불화암모늄/황산용액에서

에칭시킨 시편을 도금한 후 700°C에서 압착된 상태로 가열하게 되면 밀착력이 현저히 증가한다. (140~292 MN/m²) 이를 위해 도금된 부분 주위에 T ZM 몰리브덴 ring을 사용하였다. 몰리브덴의 열팽창 계수가 지르코늄이나 니켈의 경우보다 더 낮기 때문에 가열하면 압력이 가해지게 된다. 그

러나 이때 시편과 다이의 오차 범위는 $25\mu m$ 이하이어야 한다. 다른 좋은 방법으로는 도금전에 지르코늄에 나선형 요철을 만드는 방법 (threading) 이

있으며 이 방법에 의하면 밀착력이 $115\sim 269 MN/m^2$ (표 12) 로 얻어진다. (표 12)²⁰⁾

표 12 Zircaloy 2의 기계적 전처리에 대한 Ring Shear 값

| 표면의 종류 | 처 리 공 정 | ring shear 강도 | |
|-----------|---|-------------------|--------------------|
| | | MN/m ² | Lb/in ² |
| 나 선 형 요 철 | 0.13mm (5mil) 깊이로 2.54 cm 당 52 나선을 표면에 만들고 무전해 니켈도금 | 122 | 17,600 |
| 나 선 형 요 철 | 위와 같으나 은 도금을 함 | 184 | 26,700 |
| 나 선 형 요 철 | 위와 같으나 니켈 전기도금을 함 | 199 | 28,800 |
| 나 선 형 요 철 | 위와 같으나 나선의 깊이를 0.26 mm (10mil)로 함. | 269 | 39,000 |
| 나 선 형 요 철 | 위와 같으나 크롬도금을 함. | 255 | 37,000 |
| 포도알형요철 | 환봉에 도틀도틀하게 표면을 가공하고 니켈도금을 함. | 115 | 16,700 |

총괄

여러가지 도금하기 어려운 금속 및 합금(베릴륨 베릴륨-구리 kovar, 마그네슘, 토륨, 텅스텐-니켈-철, 우라늄, 지르코늄) 상에 도금을 실시하기 위해 고안된 여러 방법들은 보통 산화막을 치환형 피막으로 바꾸거나 소지금속과 도금층간에 기계적 연결이 가능하도록 부식시키는 방법으로 되어있다. 여기서 제시된 방법이 전술한 금속들위에 밀착성이 있는 도금을 하기 위한 단 한가지 방법이라는 말은 아니다. 그러나 도금층과 하지금속의 결합을 진단과 인장의 형태를 이용하여 시험해 봄으로써 정량적인 밀착시험을 하였으며 이에 의하여 이들 방법의 효율성을 실증하게 되었다.

参 考 文 献

1. J.W. Dini and H. R. Johnson, *Met. Fin.*, 75, 42 (March 1977); 75, 48 (April 1977).
2. J.W. Dini and H.R. Johnson, *ASTM, STP* 640 (1978).
3. J.W. Dini and H.R. Johnson, *Plat. & Surf. Fin.*, 63, 41 (June 1976).
4. J. Haas, *Met. Fin.*, 54, 48 (March 1956).
5. R.E. Tweed, "Manufacturing Methods for Electroplating Silver, Gold, and Rhodium on Electrical Connector Contacts," Wright Patterson Air Force Materials Lab Tech. Report AFML-TR-65-321 (1965).

6. E.F. Duffek, *Plating*, 51, 877 (1964).
7. D.G. Wood, *Metal Industry*, 36, 330 (1938).
8. J.W. Dini and H.R. Johnson, *Met. Fin.*, 72, 44 (August, 1974).
9. W.K. Delong, "Plating on Magnesium," *Metal Finishing Guidebook and Directory*, pp. 163-166, 1977.
10. J.R. Helms, "Plating on Magnesium Alloy ZK60," Sandia Laboratories, Livermore, CA, SAND78-8000, May 1978.
11. J.G. Beach and G.R. Schaer, *J. Electrochem. Soc.* 106, 392 (1959).
12. J.W. Dini and H.R. Johnson, "Plating on Titanium for Electrochemical Joining Applications," *AES Symposium on Plating on Difficult-to-Plate Metals*, October 1980.
13. L.J. Jennings, *Proc. 12th An. Airlines Plating Forum*, AES (1976).
14. F.B. Waldrop and M.J. Bezick, U.S. patent 3,573,120, 1971.
15. J.W. Dini, H.R. Johnson, and J.R. Helms, *Plating*, 61, 53 (1974).
16. J.W. Dini, H.R. Johnson, and C.W. Schoenfelder, *Nuclear Technology*, 28, 249 (1976).
17. H.R. Johnson and J.W. Dini, *Met. Fin.*, 74, 37 (March 1976); 74, 38 (April 1976).
18. H.R. Johnson and J.W. Dini, "Adhesion of Electrodeposited Coatings on U-Ti and

Mulberry," *Proceedings of the High Density Alloy Penetrator Materials Conf.*, AMMRC Sp 77-3, April 1977; p. 335.

19. T.L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 660

(1977).

20. J.W. Dini, H.R. Johnson, and A. Jones, *J. Less-Common Metals*, 79, 261 (1981).

질 의 응 답

㉑ 도금한 물품의 가색이가 검으스레하고 거친 도금의 질감을 주고 있는데 그 원인은 무엇인가?

㉒ 원인으로서는 새가지로 생각할 수 있는데

첫째는 전류를 너무 많이 흘려 주었기 때문이며, 전류를 낮추면 고쳐진다.

둘째는 도금욕중에 철분이 많을 경우인데 철은 욕의 PH를 5 이상 높여서 여과하면 된다.

셋째는 유기불순물에서 오는 악영향인데 유기불순물은 활성탄처리로 제거하면 된다.

㉓ 여러가지 종류의 철재품을 바렐니켈 도금을 하고 있는데 평평한 것과 凹의 형태를 가진것이 황색 얼룩이 발생한다. 얼룩의 발생원인과 그대책을 알고 싶다.

㉔ 평평한 물건은 바렐안에서 서로 겹치기 쉽고, 겹쳐질 변에는 니켈이 거의 울리지 않는다. 또 凹의 형태를 가진 부분은 전류밀도가 작게 됨으로 도금 시간에 따라 도금이 아주 얇게 울리고 마는 일이 많다. 그때문에 니켈도금의 방청능력이 낮아 철의 녹이 발생해서 얼룩이 되는 것이다.

이를 방지하기 위해서는 니켈을 훨씬 두껍게 하면 된다. 욕온을 높이고 전류를 올려서 도금시간 길게 하고 또 도금후 수세와 건조를 충분히 하여야 한다. 평평한 형태의 것은 물품을 어떻게 해서든지 겹치지 않도록 바렐도금조건을 맞추어주는 것도 필요하다. 그외에 광택제 특히 카드뮴의 농도가 높아도 얼룩이 지는 일이 있다.

㉕ 황동으로 만든 내부 지수 6mm × 25mm의 움푹히 들켜있는 형태의 부품에 완전히 니켈도금이 피복되어 있는지를 어떻게 확인할수가 있는지, 문제는 내면상에 니켈도금이 충분히 올라있다는 것이다.

㉖ 니켈도금한 황동부품을 다음 용액 ㉗ ㉘ 중 어느 한용액에 5분간 침지하면 황동의 폭로부에 용액이 청색이 되므로 알수가 있다.

㉗ 순수 700 ml

암모니아수 700 ml

25%삼염화아세트산 700 ml

삼염화아세트산 용액은 교체시약 175 g을 약 525 ml의 순수에 용해하여 만든다.

㉘ 과황산암모늄 50 g / l

암모니아수 75 ml

㉙ Watts 욕과 술파민산욕을 사용하여 니켈도금을 하고 있는데, Watts 욕의 pH는 사용하지 않아도 조금씩 상승하지만 술파민산욕의 pH는 거의 변하지 않는다. 이유는 무엇인가?

㉚ 니켈욕에서는 Watts 욕이거나 술파민산욕이거나 양극니켈이 화학적으로 용해됨으로 사용하지 않아도 욕의 pH는 상승하여 간다. 그러나 니켈용해는 서서히 진행함으로 급격히 pH가 올라가지는 않는다. 니켈욕을 양극전류를 충분히 하여 사용하고 있을때에는 양극전류효율은 음극전류효율보다 약간 높으므로 니켈이온의 보급량이 소비량보다 커서 pH는 점차 상승하게 된다. 니켈도금욕은 이와같이 pH가 서서히 상승하게 되는 것이 정상으로 질문중의 Watts 욕은 정상상태라고 볼 수 있다. 그러나 pH측정과 조정은 매일 점검하지 않으면 안된다.

그러나 양극의 표면적이 부족하여 니켈이온의 보급량이 적게되면 농도가 감소해 pH가 저하된다. 기타 도금전의 산침지후 수세가 부족되면 산이 물에 들어가 pH를 저하한다. 따라서 술파민산의 pH가 변화하지 않는것은 아마 이 때문이 아닌가 생각된다.