

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 18, No. 1, May, 1985

〈기술해설〉

# 도 금 기 술

— 금 도금을 중심으로 —

이 주 성

아무리 제품을 잘 만들어도 최종적인 표면처리가 불량하면 그 제품은 전혀 가치가 없어지는 것은 주지의 사실이다. 현재 우리나라 제품도 무척 좋아져서 선진 제국가의 제품과 어깨를 나란히 할 수 있게 되었다. 86아시아 게임 및 88 올림픽등에 우리의 상품을 세계에 뽐내듯하게 내놓으려면 이 물건들을 만드는 제조자의 조그만 정성이 필요함은 물론이다. 이런점을 감안하여 여기서는 금속 표면을 미려하게 하는 도금기술에 대해, 특히 금 도금의 기술문제와 최근 세계의 금 도금용 개발현황을 간단히 소개하였다.

## 1. 도금의 원리

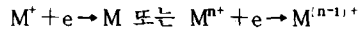
### 1-1. 전해 석출

전기도금이란 어떤 물체 표면에 원하는 금속을 전기분해에 의해 석출시켜 밀착성있는 도금 피막을 얻는 과정을 말한다. 전기도금을 하려면 도금시키려는 금속의 가용성 염이 녹아 있는 용액을 준비하여야 하고 이 용액안에 물체를 넣어 직류 전원을 -극에 연결해서 음극으로 해준다.

한편 다른 금속을 전원의 +극에 연결하여 양극으로 해준다. 양극에서 전원을 통해 음극까지의 외부회로는 전자에 의해 전류가 흐른다. 그러나 전해액에서는 (양극표면에 접해 있는 용액부터 음극 표면에 접해 있는 용액까지) 이온에 의해 전류가 흐른다. 따라서 전극 표면 즉, 전자 이동 전도체와 이온 전도체(용액)가 접촉하고 있는 곳에서는 전류가 흐름에 따라 전기화학 반응 일어나게 된다. 좀더 자세히 설명하면 음극에서는 전원으로부터 전자를 공급받고, 용액에서는 양이온을 받아 양이온을 원자 상태나 낮은 산화상태의 양이온으로 환원시킨다.

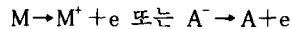
한양대학교 공과대학 공업화학과 교수(공학박사)

이 때의 반응을 다음과 같이 표시한다.



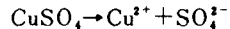
한편 양극에서는 중성의 원자나 음이온으로부터 전자를 떼어 내어 전원 쪽으로 전자를 보내며 양이온이나 중성의 원자상태로 산화시킨다.

이 반응을 다음과 같이 표시한다.



실제 전기 분해할 때 음극과 양극 표면에서 일어나는 반응은 복잡한 반응들도 많으나 한 마디로 말할 때 음극에서는 환원반응, 양극에서는 산화반응이 일어난다고 할 수 있다.

이제 간단한 예로써 황산용액에서 동도금을 할 때의 예를 들어보자. 황산동은 물에 녹아 동이온과 황산이온으로 해리된다.



한편 물 자체도 어느 정도 해리하여 H<sup>+</sup> 이온과 OH<sup>-</sup> 이온으로 된다. 이렇게 이온으로 해리가 되어 도 용액 자체는 중성이므로 용액중의 양이온이 갖고 있는 전기량과 음이온이 갖고 있는 전기량은 같다. 이 용액에 음극과 양극을 설치하고 두 극 사이에 전압을 걸어주면 양이온은 음극으로, 음이온은

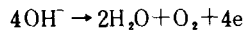
양극으로 끌려 갈 것이다. 황산동 용액일 때 음극 쪽으로 끌려간 이온은  $Cu^{2+}$  이온과  $H^+$  이온이며 전해 전압이 낮을 때는 구리이온만이 음극표면에서 전자를 받아  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$  반응에 의해 구리 원자를 만들고 이 구리 원자는 음극표면에서 결정을 이루어 금속 구리가 된다. 이때  $Cu^{2+}$  이온만이 반응을 하는 것은  $H^+$  이온이 전자를 받아 수소 원자로 되기 위해서는 더 큰 에너지를 필요로 하기 때문이며 만약 전해 전압을 높여 주면  $Cu^{2+}$  이온과 함께  $H^+$  이온도 반응하여  $H^+ + e \rightarrow H$  반응에 의해 수소 원자를 형성한다. 이 수소 원자는 소량이 음극 결정 안으로 들어 가기도 하지만 대부분은  $H + H \rightarrow H_2$  반응에 의해 수소분자를 이루어 기체가되어 용액 밖으로 나간다. 수소가 음극의 금속 결정 안으로 들어가면 금속이 부스러지기 쉬운 상태로 된다. 이것을 수소취성이라고 부르며 전기도금을 할 때는 피해야 할 현상이다.

한편 양극에서 일어나는 반응은 양극이 어떤 물질로 구성되었는가에 따라 다르다. 우선 구리를 양극으로 하였을 때를 생각하자. 용액중의 음이온인  $OH^-$  와  $SO_4^{2-}$  이온이 양극으로 끌려 오기는 하겠지만 이 이온들의 산화반응 즉 전자를 내어 놓는 반응은 큰 에너지를 필요로 한다.

한편 구리 양극 자체가 전자를 내어 놓고  $Cu^{2+}$  이온으로 산화되는 반응은 낮은 에너지에서도 가능하므로 전체 전압이 낮을 때는 구리 양극의 용해만 일어나게 된다. 전해 전압이 높아지면 구리의 용해와 함께  $OH^-$  이온의 산화도 동시에 일어나  $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 (기체) + 4e$  반응에 의해 산소가 발생한다. 황산이온이 산화되기 위해서는 매우 높은 전압이 필요하므로 보통의 전기도금을 할 때는 황산 이온은 산화되지 않는다.

이와같은 음극에서 석출되는 금속과 동일한 금속을 양극으로 쓰고 이 금속의 석출과 용해 이외의 다른반응(이 예에서는 수소와 산소의 발생)이 일어나지 않도록 낮은 전압으로 전기 분해를 하면 석출되는 구리의 량과 용해되는 구리의 량이 같아서 용액의 농도가 변하지 않는다.

만약 양극으로 금이나 백금, 흑연 같이 전자 전도체인 것은 하나 전해액에 용해되지 않는 물질을 사용하였을 때의 양극반응을 생각해 보자. 양극물질이 용해되지 않는다는 것은 그것이 산화하는데 큰 에너지를 필요로 한다는 것이므로 구리양극을 써서 구리만이 용해될 때 처럼 작은 전압을 걸어 주면 양극에서 산화되는 물질이 없기 때문에 전류는 흐르지 않는다. 전해전압을 차츰 높여서 용액중의  $OH^-$  이온이 산화될 수 있을 정도가 되면



반응이 일어나면서 전류가 흐르기 시작한다. 이와 같이 불용성 양극을 써서 전기도금을 하면 음극에서 석출된 금속양만큼 별도로 보충해 주어야 하고, 용액의 pH가 낮아지며 또 전해전압을 높여야 하기 때문에 도금용액에 첨가된 광택제나 완충제 같은 성분이 산화될 염려가 있어 좋지 않을 경우가 있다. 그러나 크롬도금이나 귀금속 도금에서는 불용성 양극을 사용하는 것이 유리할 때가 있다.

### 1-2. 석출속도

전기분해를 할때 흐른 전기량과 전극에서의 반응량의 관계는 파라데이(Faraday)의 법칙이 적용된다. 이 법칙으로부터 전기도금시 석출되는 금속의 무게를 구하면 다음과 같이 쓸수 있다.

석출금속의 무게(g)

$$= \frac{\text{전류 (amp)} \times \text{시간 (sec)} \times \text{석출금속의 원자량}}{\text{석출금속 이온의 원자가} \times 96,500}$$

물론 윗식은 전류효율이 100%일 때의 무게를 나타내며 전류효율이 100%가 아니라면 그만큼 무게가 작게 될 것이다.

윗식을 그대로 적용하여 양극에서 용해되는 금속의 양도 계산할 수 있다. 이때에는 양극의 전류효율을 알아야 한다. 양극의 전류효율은 양극에서 금속의 용해반응이외에 산소가 발생했거나 다른 산화반응이 일어나게 되면 100%가 되지 못한다. 우리가 원하는 반응, 즉 금속의 석출이나 용해이외의 반응이 일어나면 그만큼 전류가 헛되어 흐른 것이므로

로 전류효율은 높을수록 좋다. 크롬도금과 같은 경우는 음극전류효율이 20%미만이 된다.

석출된 금속의 무게나 용해된 금속의 무게는 전류효율이 일정할 때 흐른 전류와 시간에 따라 정해지지만, 전기도금에서는 석출된 무게보다는 석출된 금속의 두께가 더 중요하다. 석출 두께는 석출된 무게와 면적에 의해 정해지므로 단위면적당 전류를 전류밀도라고 부르며 amp/dm<sup>2</sup>, 즉 100cm<sup>2</sup>당의 암페어를 단위로 쓰는 것이 보통이다. 이 전류밀도는 도금할 물체의 크고 작음에 상관 없으므로 전기도금의 작업 조건을 제시할 때 전류밀도로 표시하며 가장 좋은 도금층이 얻어지는 전류밀도의 범위가 있다.

이 전류밀도는 전기분해 할 때 두 전극에 가해지는 전압에 의해 조절된다. 전극을 도금 용액에 넣고 이 전극에 전류를 통하지 않아도 용액과 전극 사이에 전위차가 생기며 이 전위차를 정상상태(定常狀態) 전위차( $E_s$ )라고 한다. 전극에 외부 전원을 연결하면 음극의 전위는  $E_s$ 보다 낮아지고 양극의 전위는  $E_s$ 보다 높아지기 시작한다. 음극전위가 어떤 한계치보다 더 낮아지면 음극에서 환원반응이 일어나기 시작하며 음극전위가 낮아질수록 환원반응이 더 빨리 일어나 전류밀도가 커진다. 또 양극의 전위도 어떤 한계치 이상 커지면 산화반응이 일어나기 시작하여 전류가 흐른다. 이 양극에서의 전류도 양극전위가 높아질수록 커진다. 이와같은 전극에서 반응이 일어나기 위해서는, 즉 전류가 흐르기 위해서는 전극전위가 그 정상상태의 전위보다 높거나 낮아져야 하며 이런 상태를 전극이 분극된 상태라고 말한다. (분극된 상태에서의 전위를  $E_p$ 로 표시) 전류가 흐르는 전극이 분극되는 것은 과전압이라는 현상이 있기 때문이며 과전압은 원인별로 구분하면 여러가지가 있겠으나 가장 중요한 것은 ① 농도 과전압, ② 활성화 과전압, ③ 저항 과전압의 세가지이며 이 여러가지 과전압의 합이 전체 과전압으로 주어진다. 과전압은 분극된 전위( $E_p$ )와 정상상태 전극전위( $E_s$ )의 차, 즉  $E_p - E_s$ 로 주어지므로

음극의 과전압은 -값, 양극의 과전압은 + 값으로 나타낸다.

농도 과전압이란 전류가 흐르는 전극 계면에서는 금속이온이 생기거나(양극일때), 금속이온이 석출되어 제거 되므로(음극의 경우) 원래용액 내부의 금속이온 농도보다 크거나 작게되어 일어나는 분극 현상이다. 음극에서 전류밀도가 클수록 금속의 석출이 빨라지고 그에따라 음극 주위에 금속이온이 점점 적어지게 되어 그 전위는 점차 낮아진다. 즉 분극이 커진다. 전류밀도가 더욱 증가하여 어떤 한계치에 도달했다면 음극 주위에 금속이온이 전혀 없는 상태, 농도가 0인 상태에까지 도달할 수가 있을 것이다. 이런 상태에서는 음극 전위가  $-\infty$ 로 되어 갈 것이다. 다시 말하면 음극의 전위를 아무리 낮게 해 주어도 전류밀도가 증가하지 않을 것이다. 그러나 음극에서 전위가 어느정도 낮아지면 금속이온 뿐 아니라 수소이온도 환원될 수 있어 전극계면에 금속이온이 거의 없는 상태에서도 전류밀도는 증가할 수 있다. 물론 이런 때에는 전류효율이 나빠진다. 농도과전압을 줄이려면 이온의 이동을 빠르게 하면 된다. 그래서 도금액의 온도를 높여 주거나, 도금액을 교반해 주어 농도 과전압을 감소시켜 준다.

활성화 과전압은 용액중의 금속이온이 금속결정속으로 들어가는 과정에서 필요한 활성화 에너지 때문에 일어나는 분극현상이다. 즉 금속이온이 음극에 석출하여 도금층을 이룰 때는 금속이온과 수화하고 있던 물분자 또는 착이온을 형성하고 있던 음이온들을 떼어 내고, 전극에 가서 전자를 받아들인 후 다시 결정으로 될 수 있는 지점까지 이동해 가서 금속결정으로 된다. 이러한 각 과정에는 다른 화학 반응에서와 마찬가지로 활성화 에너지가 필요하다. 양극에서는 위에서 설명한 과정이 거꾸로 일어나며 이 때도 활성화 에너지가 필요하다. 이 활성화 에너지는 전기도금시에 전기적 에너지로 공급해야 하며 반응속도를 빨리 해주기 위해서는 전류를 크게 해주어야 한다. 이때 활성화 에너지를 많이 공급해야 하기 때문에 전극의 전위를 더 높이거나

(양극에서) 낮춰주어야(음극에서) 한다.

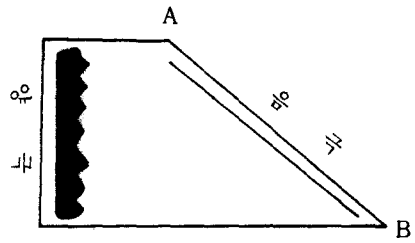
저항 과전압은 전극표면에 얇은 피막이 생겨 금속이온이 이 피막을 통과할 때 전기저항이 생기기 때문에 일어나는 분극 현상이다. 이 피막은 이온전도체로서 금속산화물과 같은 고정상태의 얇은 피막일 수도 있고 유기물을 포함한 착화합물의 액체 피막일 수도 있다. 피막은 어떤 형태이든 간에 그 전도도가 나쁘기 때문에 전류밀도가 커지려면(이온이 통과하려면)이 피막 전후에의 전위차가 커져야 한다. 이러한 피막은 양극 표면에 잘 생기며 광택제와 같은 첨가제를 사용할때 음극에서도 생긴다.

위에서 간략히 고찰해 본 바와 같이 전류가 흐를 때 음극과 양극이 분극됨으로 전기도금을 어떤 전류밀도에서 행하려면 이론적 분해전압, 즉 전류가 처음 흐르기 시작할 때의 전압에 음극과 양극에의 과전압을 합한 전압을 걸어 주어야 한다. 또한 전해액 자체의 저항 즉 음극과 양극 사이의 전해액 저항(R)에 의한 전압강하 IR drop(I는 전해할때 흐르는 전류)만큼을 더 가해 주어야 한다. 전해액의 저항 R은 전해액의 조성에 따라 변하며 일반적으로 이 동속도가 큰 이온을 많이 포함할 수록 저항이 작아지게 되어 전해액에 의한 전압강하가 작게되고 결국 전해전압이 작아도 되므로 전력소모가 적어진다. 따라서 도금액에는 석출되는 금속이온과는 상관 없는 전해질 물질을 첨가하는 경우가 보통이다.

**1-3. 전류분포와 균일전착성**

전기도금시에 음극의 전류밀도와 도금시간을 안다면 도금층의 두께를 계산할 수 있으나 실제 도금된 물체의 도금 두께는 위치에 따라 계산치보다 더 두꺼울 수도 있고 얇을 수도 있다. 그 이유는 물체의 부분에 따라 양극으로 부터의 거리가 달라서 전류 분포가 달라지기 때문이다. 우선 그림 1의 혈셀(Hull cell)과 같이 음극이 양극에 대하여 비스듬히 놓여 있는 경우를 생각해 보자.

음극의 A부분은 양극과의 거리가 짧아 양극과 음극사이의 용액의 저항 R이 작고 그에 비하여 B부분에서는 용액의 저항 R이 크다. 그 결과 A부분에



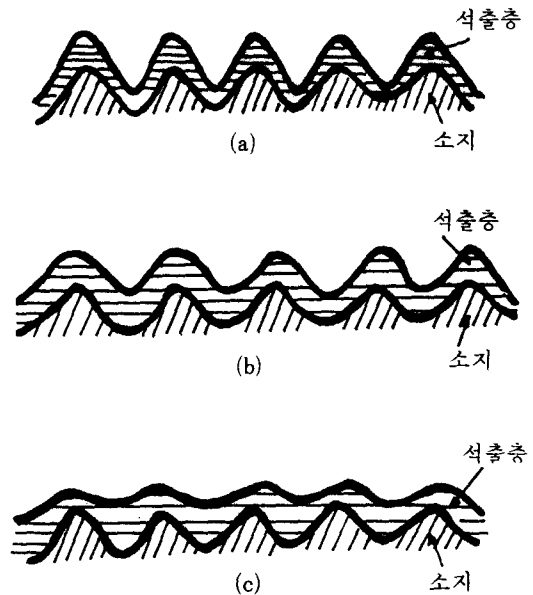
(그림 1) 혈셀의 평면도

서는 전해액의 저항에 의한 전압강하(IR강하)가 B보다 작게된다. 그런데 음극과 양극 사이에는 동일한 전해 전압이 걸려 있고 앞에서 전해 전압은 이론적 분해전압, 음극의 과전압, 양극의 과전압 및 IR강하의 합으로 된다고 하였다. A나 B부분에서의 이론적 분해전압은 A쪽이 B보다 커진다. 그리고 과전압이 크면 전류밀도가 커진다고 했으니 동일한 음극에서도 양극에 가까운 부분의 전류밀도가 크다는 것을 이해 할 수 있다. 혈셀의 음극과 같이 양극과의 거리가 뚜렷이 차이가 나지 않고 양극과 나란히 설치된 음극에서도 가장자리에는 전류분포가 커지고 그자로 꺾인 속 부분은 다른 인접 부분보다 전류분포가 작아진다. 전기도금을 할때는 도금층의 두께가 될수록 균일해지는 것이 좋으며 이것을 균일전착성(throwing power)라고 한다. 그런데 도금하려는 물체는 그 형태가 복잡한 경우가 대부분이고 따라서 전류분포는 물체 위치에 따라 달라지게 되어있다. 실제 도금에서 균일전착성은 용액의 전기저항 차이에 의한 전류분포(이것을 1차 전류분포라고 한다.) 외에도 전극의 분극현상과 전류효율에 의해서 영향을 받는다. 전류효율은 전류밀도에 따라 커지기도 하고 작아지기도 한다. 어떤 도금액에서 전류밀도가 클수록 전류효율이 나빠진다고 하면 이때는 도금물체의 돌출부나 가장자리같이 전류밀도가 큰 부분이 있더라도 이 부분의 전류효율이 떨어지므로 실제 석출되는 금속은 그리 많지 못하며 반대로 전류분포가 작은곳에서는 전류효율이 좋아 작은 전류에 의해서도 비교적 많은 금속이 석출할 수 있다. 그 결과 물체의 돌출부와 함몰

부의 전류밀도 차이는 많더라도 도금중 두께의 차이는 그렇게 심하지 않게되어 균일 전착성이 좋아진다. 시안화물 도금액과 같은 알칼리성 도금액이 이런 경우에 속하며 산성 도금액, 특히 크롬도금액은 이와 반대로 전류밀도가 높을 수록 전류효율이 좋아지기 때문에 균일전착성이 나쁘다. 알칼리성 도금액의 균일전착성이 좋은 또 하나의 이유는 알칼리성 도금액에서는 석출되는 금속이온들이 착이온을 형성하여 농도분극현상이 현저히 나타나기 때문이다. 농도분극은 금속이온이 전극계면으로 공급되는 속도가 느리기 때문에 나타나는 것인데 전류밀도가 큰 돌출부에서는 금속이온의 석출속도가 빠르기 때문에 금속이온의 부족현상이 다른 장소보다 심각하여 석출이 매우 어려워지고 전류도 많이 흐를 수 없게 된다. 결국 전해액의 전기 저항 차이가 심하더라도 (1차 전류분포) 농도분극이 크다면 그 차이가 완화될 수 있다. 이러한 농도분극의 영향을 포함한 전류밀도의 차이를 2차 전류 분포라고 한다.

산성 도금액에서는 농도분극 현상이 비교적 작으므로 균일전착성이 나쁘지만 여러가지 첨가제를 첨가하게 되면 분극이 커져서 균일전착성이 향상될 수 있다. 지금까지는 전극의 굴곡이 심하거나 양극과 음극사이의 거리가 많이 다른 경우를 생각했으나 이제 전극 표면의 굴곡이 심하지 않아 돌출부와 함몰부에서는 높낮이가 매우 작은 경우의 석출중 두께를 생각해 보자. 이 때의 석출층의 단면은 그림 2에서와 같이 세가지 형태로 나타날 수 있다.

그림 a는 돌출부의 도금층 두께가 더 커서 원래 물체 표면의 굴곡이 더욱 심해지는 경우이고 b에서는 도금층 두께가 균일하고 c는 패인 부분에 도금이 더 많이 되어 원래 표면의 굴곡이 차츰 없어지는 경우이다. 도금 작업에서는 특수한 목적 이외에는 대개 c와 같은 도금을 목표로 하며 이러한 현상을 레벨링(leveling)이라고 부른다. 그림의 a나 b와 같은 도금층은 앞에서 설명한 균일전착성(이것을 거시적 균일전착성 [macrothrowing power])으로 설명할 수 있을 것 같아 보이나 실체는 다르다. 즉 이 때는 굴곡의 높낮이가 매우 작으므로 골과



(그림 2) 미세한 굴곡면에서의 석출층 단면

마루의 1차 전류분포(전해액 저항에 의한 전류분포)는 동일하다고 생각된다. 그대신에 골(패인부분)과 마루(돌출부)에서의 차이점은 이온 확산층의 두께로써 골에서는 이 확산층이 두껍고 마루에서는 확산층이 얇다. 확산층은 전해액 중에서 이온들이 확산현상에 의해 이동되는 구역을 말하며 용액대부분의 구역에서는 이온의 이동이 대류에 의하여 이루어지나 전극에 아주 가까운 용액에서만 확산에 의해 이동되며 농도분극과 밀접한 관계가 있다. 음극에 석출하는 금속이온의 농도가 작아 농도분극이 커지는 도금에서는 확산층중의 금속이온이 매우 부족한 상태에 있으며 계속 석출이 되기 위해서는 확산층을 통과해 오는 이온을 기다려야 한다. 그러므로 확산층 두께가 두터운 골에서는 도금이 느리게 된다. (그림 2a).

용액중 금속이온의 농도가 크고 농도분극이 작은 경우에는 1차 전류분포도 같으므로 골과 마루의 구

별없이 동일한 두께의 도금층이 얻어진다. (그림b) 그러나 그림의 c와 같은 레벨링 효과를 얻기 위해서는 특수한 첨가제(레벨러)를 첨가해야 한다. 이 첨가제는 대개 유기화합물로서 적은 양을 첨가한다. 레벨러들은 음극 표면에 흡착되어 도금층에 포함되어 소모되므로 확산층중의 농도는 매우 낮아진다. 이 레벨러의 이동도 대류와 확산에 의해 이루어지며 음극표면 가까이에서는 확산에 의한 이동만이 가능하다. 돌출부에서는 확산층이 얇아서 레벨러의 공급이 비교적 활발하고 따라서 이 부분에는 레벨러의 농도가 크다. 이러한 유기물 첨가제의 농도가 크면 분극현상(활성화 과전압이나 저항과 전압)이 심해져서 전류밀도가 낮아진다. 그 결과 합물된 부분의 전류 밀도가 돌출부나 평면 부위보다 더 커져 석출량이 많아지고 레벨링 효과가 얻어진다.

## 2. 화학적 전처리

도금하려는 물체가 도금공장에 들어올 때는 물체 표면에 여러가지 오물이 묻어 있게 되며, 이러한 상태에서는 아무리 도금을 잘하더라도 도금층이 물체 표면에 밀착되지 않고 도금 표면 상태도 나쁘게 된다. 그래서 도금하기 전에 물체 표면의 오물을 제거하여 깨끗하게 해주어야 하는데 어느 정도까지 깨끗하게 해주어야 하는가를 먼저 생각해야 할 것이다. 이상적으로 말한다면 물체구성 원자(전기도금에서는 대개 금속)이외의 다른 물질은 전부 제거해야 할 것이지만 실제 이런 상태의 표면을 얻는다는 것은 불가능하며, 밀착성 좋은 도금이 얻어질 수 있을 만큼만 깨끗이 해주면 된다. 따라서 표면을 깨끗이 해주는 작업은 도금할 소지의 성질, 도금의 종류, 도금 작업 방법들에 따라 다르겠지만 여기서는 일반적인 작업의 원리를 설명하겠다.

도금하려는 물체에 묻어오는 오물은 크게 두가지로 구분된다.

첫째는 버프작업시의 왁스, 윤활유, 방청유 등의 동물성 또는 광물성 유지이고, 둘째는 산화물, 황화

물, 인산염 피막과 같은 무기화합물이다. 유지분을 제거하는 작업을 탈지작업이라고 하며, 부식 생성물과 같은 무기화합물을 제거하는 작업을 탈청(脱淸)작업이라고 한다.

### 2-1. 탈지제와 탈지방법

탈지방법에는 유기용매 탈지, 알카리탈지 등 여러가지 방법이 있으나 어떤 방법에 의해 어느 정도까지 탈지되는가를 알아야 한다. 탈지된 정도를 알아보는 방법으로는 탈지후 표면에 남아있는 유지분을 에테르와 같은 용매로 녹여내고 물체의 무게를 재어서 남아있는 유지분을 알아내거나 자외선을 쬐으면 형광을 내는 것으로부터 탈지된 정도를 아는 방법이 있으나 이런 방법들은 연구실에서 적용하기에 알맞고 작업현장에서 많이 쓰이는 방법은 물피막 파괴법(Water break test)이다. 이 방법은 깨끗한 금속표면은 친수성이고 유지분은 소수성인 것을 이용한 것으로 금속판을 깨끗한 물에 담갔다 꺼내거나 또는 금속면에 물을 분무시키면 탈지가 잘된 금속면에서는 물이 전면으로 고르게 퍼져 얇은 막을 형성하지만, 덜된 금속면에서는 유지가 남아있는 부분에 물이 남아있지 않고 물의 피막이 파괴된다. 이 시험법에서는 산화피막이나 다른 무기물이 묻어 있는 것을 찾아낼 수는 없다. 탈지된 정도를 시험해 보는 완벽한 방법은 탈지한 후 도금을 해보는 것이다. 도금결과가 좋지 않고, 그 이유가 탈지작업의 부실 때문이라고 생각되면 이번에는 특별히 탈지를 잘해서(모든 방법을 동원하여)다시 도금을 한다. 이때 도금이 잘되면 처음 행한 탈지가 부족한 것이고 계속 도금이 잘 안되면 탈지는 좋으나 다른 작업 도중에 문제가 있는 것이다.

〈표 1〉에 대표적인 유기 용매의 종류와 성질을 나타내었다.

유기용매 탈지를 한후 알카리 탈지를 하게 되는데 유기용매 탈지는 생략하는 수도 있으나 알카리 탈지는 거의 필수적이다. 알카리 탈지는 탈지하려는 물품에 따라 용액을 달리 해야 하고, 또 물품의 형태, 오물의 종류, 원하는 탈지정도등에 따라 단순

〈표 1〉

## 유기용매의 성질

용 매	분 자 식	비 등 점 (°C)	20°C에서 증 기 압 (torr)	비 중	대 기 중 허용농도 (ppm)
퍼클로로에틸렌	$Cl_2C=CCl_2$	121	14	1.625	100
트리클로로에틸렌	$Cl_3C-CCl_2$	87	58	1.456	100
1, 1, 1트리클로로에탄	$H_3C-CCl_3$	74	105	1.325	350
염화메틸렌	$CH_2Cl_2$	40	352	1.335	500
트리클로로트리플루오로에탄	$CCl_2FCClF_2$	48	273	1.42	1,000

한 침지법, 분사법, 전해법 또는 손으로 닦아내는 방법 등 작업방법이 달라진다. 〈표 2〉에 대표적인 알카리 탈지제의 종류와 작업조건이 나타나 있다. 실제 상품화 되어 있는 탈지제들은 이것과 약간의 차이가 있으며 자세한 성분은 밝혀지지 않고 있다.

알카리 탈지를 할때 탈지액에 물품을 담가 두기만 하면 탈지가 되기는 하나 시간이 오래 걸리므로 전해탈지를 하게된다. 전해탈지를 할때는 탈지하려는 물건을 음극이나 양극으로 해주고 다른 극은 철

판이나 불용성 전극을 써서 전기분해를 한다. 이 전기분해에서 상당히 많은 기체가 발생하며, 이 기체가 발생할 때 기계적 작용이 가해지므로 탈지가 촉진된다. 즉 오물이 물체 표면에 쉽게 떨어져 나가고 새로운 용액이 물체 표면에 공급하기가 쉬워진다. 음극탈지를 하면 물체 표면에서 수소가 발생하며 양극에서 발생하는 산소의 두배가 된다. 알카리 용액중에서는 콜로이드 입자들이 -전기를 띠게 되므로 물체를 음극으로 해주면 -전기를 띠고 있는

〈표 2〉

## 알카리 탈지제의 조성 (%)

성 분	소지금속 탈지방법	조성 (%)					알루미늄 침지
		강 전	철 해	구 리 전	아 연 전	황 동 전	
NaOH		50		25	20	10	-
$Na_2SiO_3$		40		40	40	40	40
$Na_3P_2O_7$		5		10	10	10	40
NaHCO <sub>3</sub>		-		-	-	-	-
$Na_2CO_3$		4		23	28	38	10
계 면 활 성 제		1		2	2	2	5
탈 지 제 농 도 (g/l)		60-120		30-60	30-45	25-45	30-60
전 류 밀 도 (A/dm <sup>2</sup> )		5-10		2-5	2-5	1.5-5	-
온 도 (°C)		80-100		70-82	65-70	60-70	70-82

먼지들이 척력을 받게된다. 반면에 금속이온들은 인력을 받으므로 스매트를 형성하게 된다. 그래서 비철금속 물체를 음극탈지 두 가지를 다 할때는 별개의 탱크를 써야 한다. 철강제품을 음극 탈지할 때는 수소가 금속중으로 침투해 들어가 수소취성을 야기한다. 니켈과 그 합금은 양극탈지를 하면 부동태로 되고 부동태로 된 니켈에는 도금이 잘 되지 않으므로 반드시 음극탈지를 해야 한다. 양극탈지를 할 때는 산소가 발생하고, 그 발생량이 수소의 반이므로 기계적인 효과가 적다. 그러나 금속이온이 석출되지 않고 오히려 음극탈지할 때 형성되었던 스매트가 용해되거나 떨어져 나간다. 구리나 그 합금은 착색피막이 형성되기 쉬우므로 이에 대한 억제제를 쓰지 않았을 때는 짧은 시간 동안만 양극탈지를 행해야 한다. 이와같이 양극탈지와 음극탈지가 모두 장단점을 갖고 있기 때문에 별개의 탈지탱크에서 양극, 음극의 탈지를 모두 해주거나 또는 한 탱크안에서 전류를 반대로 흘러주어 탈지를 한다. 탈지작업은 예비탈지, 알카리탈지, 전해탈지의 세가지 단계로 나누어 행하는 것이 수명을 길게 하면서도 효과적이다.

### 1) 예비 탈지

예비 탈지는 너무 많이 묻어있는 오물의 일부를 제거해 다음 단계의 탈지를 쉽게 해 주기 위한 것으로 상온의 유기용매탈지, 증기탈지, 에멀전탈지가 이에 속한다. 상온의 유기용매탈지에서는 앞에서 설명한 유기용매들을 가열치 않고 사용하며 여러가지 유지분이 용해는 되나 완전치는 않다. 증기탈지에는 우선 물품을 유기용매로 분무시켜 주거나 가열된 용매 중에 담가서 기계적으로 오물을 제거한 후 유기용매의 증기로 탈지하며, 지나치게 탈지될 염려가 없고 증기가 각 부분에 고르게 침투해 갈 수 있으므로 눈에 보이지 않는 구멍, 패어진 곳, 좁은 틈새까지도 탈지를 할 수 있다. 그러나 금속의 스케일 탄소석출물, 무기염, 용접플럭스 같은 오물은 제거되지 않는다. 증기탈지를 한 후 중간단계인 알카리 탈지를 거치지 않고 전해탈지로 넘어가

는 경우가 많다. 에멀전 탈지에서는 온도가 80℃까지 올라가고 교반을 해주는데 계면활성제가 있어서 구석까지도 용매가 침투해 들어가 유지를 용해시킨다. 또한 물이 많이 첨가돼 있으므로 물품의 표면에서 오물과 함께 유기용매의 제거가 잘되고 용매에 녹지않는 오물도 제거할 수 있다. 이 물에 알카리탈지제와 방청제를 첨가할 수도 있다. 증기탈지에서는 더러워진 용매를 증류하여 오물만 제거하고 재사용할 수 있으나 에멀전탈지에서는 폐기하여야 하는데 이 폐기하는 일이 쉽지 않다.

### 2) 알카리 탈지

이 중간단계의 알카리 탈지에서는 전단계에서 남아있던 유기 용매와 느슨해진 유분을 제거하게 된다. 예비탈지를 생각하면 이 알카리탈지를 오래하게 되므로 아연과 같이 알카리에 침식을 받는 금속에는 적당치 않다. 이 알카리탈지는 침지식이나 분무식으로 행한다. 침지탈지를 할 때는 탈지제의 농도를 30~120g/l로 하고 80℃ 이상 끓는 온도까지 가열해서 사용한다. 특히 교반을 별도로 행하지 않을 때는 용액의 비등에 의한 교반을 기대해야 하므로 온도를 높여야 한다. 효과적인 교반을 기대해야 하므로 온도를 높여야 한다. 효과적인 교반을 위해 초음파를 사용하기도 하며, 이때 온도는 70℃ 이상으로 해준다. 침지탈지에서는 거품이 생기는 계면활성제를 첨가한다. 분무식 탈지를 할 때는 세척제를 4~15g/l 첨가해서 70~350KPa(10~50 psi)의 압력으로 분무시킨다. 온도는 침지식에서 보다 낮아 50~80℃로 한다. 분무식 탈지에서는 거품이 생기는 것이 오히려 문제가 되므로 거품이 안 생기는 용액을 쓴다. 그렇지만 탈지할 때 점화작용에 의해 비누성분이 생기므로 거품이 생기게 된다.

### 3) 전해탈지

이 최종단계의 탈지에서는 그 전단계에서 완전히 제거되지 않은 유지나 고체입자를 제거하고, 또 그때 표면에 묻어오는 탈지용액들을 제거하는 것이 목적이다. 전해탈지는 앞에서 설명한 것과 같이 알카리탈지 용액안에서 물품을 양극 또는 음극으로 하



여 전기분해한다.

## 2-2. 수세(水洗)

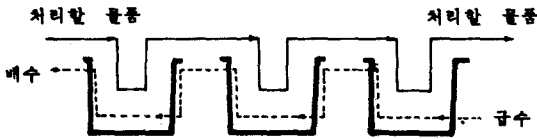
수세작업은 도금하려는 물체에 어떤 물리적, 화학적 처리를 행하는 것이 아니고 단지 물로 씻어주는 작업으로 다른 작업의 중간마다 행하며, 또 최종 도금이 끝난 후에도 행하게 되므로 작업회수는 가장 많다. 어떤 용액이든 물체를 담갔다 꺼내면 용액이 묻어나오게 된다. 이 물체를 다음 작업을 위해 다른 용액에 담그게 되면 물체에 묻어있던 용액이 새로운 용액에 섞여 들어가 새로운 용액을 오염시키게 되고, 또 최종 도금이 끝나서 물체를 말리게 될 때도 도금용액이 남아 있으면 도금표면이 변색되거나 얼룩이 생기거나 또는 오래 두게 되면 부식이 일어날 수도 있다. 따라서 물체에 묻어 나오는 용액은 반드시 물로 씻어내야 한다.

예전처럼 씻어내는 데 사용할 물이 많고 값도 싸며, 또 씻어낸 물을 그대로 하수구나 개천에 버릴 수 있었을 때는 이 수세작업이 거의 문제되지 않고 많은 물을 흘려서 닦아 주기만 하면 되었다. 그러나 이제는 세척용수의 비용도 많이 들게 되고, 또 수세한 물을 함부로 버릴 수 없게 되었다. 더우기 귀금속 도금에서는 도금액에 귀금속이 포함되어 있으므로 물체에 묻어 나오는 한 방울의 용액이라도 그대로 버릴 수는 없다. 그러한 이유로 수세작업이 도금공장에서 차지하는 중요성이 점차 증대하고 있다. 수세를 하는 목적이 단지 앞 단계의 용액이 그 다음 단계의 용액에 섞여 들어가지 않도록 하는 것일 때는 그 전후의 용액에 성질에 따라 수세의 중요성이 달라진다. 예를들어 은 스트라이크 도금을 한 후 시안화 은 도금을 할 때는 거의 수세할 필요가 없다. 그러나 시안화동 도금을 한후 광택 니켈도금을 할 때는 구리용액이 니켈도금에 매우 해로우므로 물체에 묻어 나온 시안화동 도금일을 완전히 씻어 주어야 한다.

수세를 효율적으로 하기 위해서는 수세작업 그 자체를 생각하기 전에 우선 물체에 묻어 나오는 용액을 최소로 하도록 해야한다. 귀금속도금과 같이 비

싼 도금액의 경우는 도금액의 손실을 최소로 하기 위해서 또 황산동 도금과 같이 도금액 자체는 그리 비싸지 않더라도 수세용수(水洗用水)를 줄이고 그에 따른 폐수처리 비용도 줄이기 위해 묻어 나오는 양(drag-out)은 최소로 해야 한다. 그러므로 물체를 걸이(rack)에 걸을 때 오목한 면이 밑으로 향하게 해서 이오목한 부분에 용액이 고여진 채 따라오지 못하게 해야 하며, 경우에 따라서는 고여진 용액이 밑으로 빠질 수 있는 구멍을 미리 만들어 주는 것이 좋다. 또는 물품을 용액에서 꺼낸후 용액 위에서 잠깐 정지하거나 가볍게 흔들어서 묻어 있던 용액이 다시 밑으로 떨어지도록 해준다. 이때 정체시간이 너무 길면 물품 표면의 용액이 증발해서 고체상태의 염이 생길 수도 있다. 이렇게 까지 말라버리면 수세를 하기 힘들어진다. 묻어 나오는 용액의 양을 줄이기 가장 효과적인 방법은 물품을 꺼낸 후 용액위에서 물을 분무시켜 주는 것이다. 그러나 물이 용액중으로 들어가기 때문에 용액의 농도가 희박해지므로 용액의 농도를 엄격히 지켜야 하는 경우에는 이 방법을 쓸 수 없다. 그런 경우에는 수세탱크 앞에 다른 통을 설치하고 물품을 이 통위에 옮겨 놓고 물을 분사시키거나, 이 통에 물을 담아 이 물에 용액이 묻어 있는 물품을 담궜다 꺼낸 후 수세를 한다. 이 통의 물은 용액의 농도가 비교적 높으므로 증발시켜서 다시 원래의 용액으로 쓰거나 다른 수세용수와는 별도의 폐수처리를 하여 금속성분을 회수할 수 있다. 위에서 말한 어떤 방법을 쓰더라도 물품 표면에는 용액이 남아 있게 되므로 수세에 의해 이것을 씻어 내어야 한다. 수세작업은 수세탱크에 물품을 담궜 적당히 교반을 해서 물품 표면에 묻어 있던 용액이 수세탱크의 물과 완전히 섞이도록 하는 작업이다. 그러므로 수세를 이상적으로 했다면 수세를 끝내고 꺼낸 물품의 표면에는 수세탱크 안에 있는 물과 동일한 농도의 물이 묻어 있게 된다. 이 물은 순수한 물이 아니고 적은 양이기는 하지만 앞의 탱크에서 묻어 들어간 용액을 포함하고 있다. 수세탱크에는 용액이 축적되지 않도록 새로운 물을 계속 공급하고 공급된 만큼의

물(용액을 포함한 물)은 계속 넘쳐 흐른다. 그러므로 수세가 끝난 물품에 묻어 있는 물중에 용액의 농도를 작게 해 주기 위해서는 수세탱크에 새로운 물을 많이 공급해 주어야 한다. 그러나 그에 따라 폐수처리해야 할 비용도 그만큼 많아진다. 적은 물을 쓰면서 수세효과를 좋게 하려면 수세탱크를 두개 이상 설치하여 수세를 여러번 하여야 한다. 즉 (그림 1)과 같이 수세탱크가 세개 설치되었을 때 물은 오른쪽 끝의 탱크에 공급되고, 여기서 넘친 물이 그 다음 탱크로 공급되도록 설치한 후 수세한 물건은 물의 공급 순서와 반대로 왼쪽 끝의 탱크에 담겨 수세한 후 가운데 탱크, 오른쪽 끝의 탱크순으로 옮겨가며 수세한다.

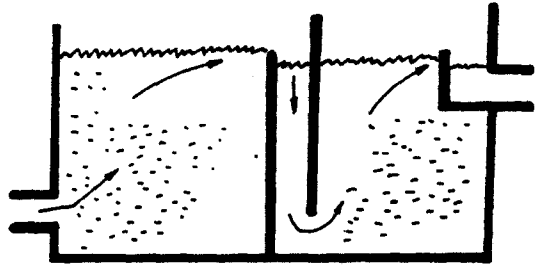


(그림 3) 수세를 3단계로 행할 때 수세작업 순서와 물의 흐름

이때 첫번째 수세는 오염이 많이 된 물중에서 행해지나 최종수세는 용액의 오염이 거의 안된 물에서 행해지므로 수세효과가 좋아진다. 수세탱크를 많이 쓸 수록 효과는 좋으나 설치비와 조업비를 생각하여 두개나 세개의 탱크를 쓰는 것이 보통이다.

수세탱크에 공급하는 물은 탱크 아래 쪽에서 들어가 윗 부분에서 넘쳐 흐르게 한다. (그림 2)는 두개의 수세탱크를 설치하였을 때의 탱크의 구조와 물의 흐름을 표시한다.

탱크안에서는 물품에 묻어 있던 용액과 물이 잘 섞이도록 교반을 해주어야 한다. 손으로 수세작업을 할 때는 물품이 걸려 있는 걸이(rack)를 흔들어 주어서 교반을 하기도 하나 자동작업일 때는 프로펠러나 초음파를 이용한 교반 또는 공기교반을 해준다. 묻어 있는 용액이 점성이 큰 용액일 수록 수세가 잘 안되며 더운물로 수세하면 용액의 확산이



(그림 4) 2단 수세시의 탱크의 구조와 물의 흐름

잘 되어 수세가 잘 된다. 교반이 적당히 행해지는 경우 수세에 요하는 시간은 30초 내지 60초 정도이다. 수세가 끝난 후 수세된 정도를 판단하는 것은 수세된 물품에 묻어 있는 물 중에 용액의 농도가 어느정도 되는가 하는 것인데 이것은 최종 수세탱크 중의 물의 농도와 같다고 볼 수 있다. 이 농도를 적게하기 위해서는 물의 공급량을 크게 해야 하는데 물의 공급량을 필요이상 크게 할 필요는 없다. 따라서 최종 탱크의 물을 분석하여 물의 공급량을 조절할 수 있는데 화학분석은 절차가 복잡하므로 보통은 물의 전기전도도를 재어서 전도도가 높으면 용액의 농도가 큰 것이니 물의 공급량을 늘리고 전도도가 낮으면 물의 공급량을 줄인다. 이 작업은 간단한 장치에 의해 자동화 할 수 있다.

### 3. Hull Cell 실험

#### 3-1. 헐셀 도금시험은 왜 하는가?

헐셀실험은 헐셀조에서 일정시간 도금한 후 도금된 시험편에 나타난 도금상태를 관찰하는 것으로써 하나의 판넬(도금된 음극 시험편)위에 다양한 모든 전류밀도에 따른 도금표면 특성을 평가하므로써 도금조건에 필요한 모든 자료를 얻는 방법이다.

헐셀도금시험에는 일반적으로 관찰할 수 있는 도금조건과 응용범위는

- 1) 주성분 및 첨가약품의 과부족상태
- 2) 고전류밀도로부터 극소한 저전류밀도 부분까

지 전류밀도에 따른 도금상태와 도금된 물질(석출물)의 성질을 관찰한다.

- 3) 광택제 및 첨가제의 과, 소에 의한 광택범위 및 도금상태를 관찰할 수 있다.
- 4) 금속불순물의 종류 및 도금탱크라이닝제 또는 기타 불순물의 혼입에 관한 영향
- 5) 균일전착성, 피복력 및 기타 현장도금시설에서 발생하는 문제점 발견

위에 열거된 것 이외에 혈셀시험으로 여러가지 많은 일을 할 수 있다. 공장에서는 예측하지 못했던 문제점을 해결하던가 또는 새로운 도금액을 개발하는데도 활용되고 있다. 혈셀도금시험을 하므로써 도금액관리를 할 수 있으며 나아가서 도금제품의 품질을 향상과 생산원가를 절감시키며, 생산성을 향상시키는 관리기술을 혈셀시험으로 조정할 수 있으므로 도금기술자가 이를 활용함이 필요하다.

### 3-2. 각종도금액의 적용범위

혈셀도금시험의 일반적인 적용범위는 대략 다음과 같다.

- 1) 크롬도금: 적정전류밀도,  $CrO_3/SO_4^{2-}$ 비율, Cr 불화물, 염화물, 니켈 및 기타 금속불순물의 영향
- 2) 광택니켈도금: 적정전류밀도, 1차 및 2차광택제 과부족상태, 첨가제, 산도, 펄트, 유기불순물 및 그분해물, 취성구리, 아연, 크롬 철 불순물 등
- 3) 시안화구리: 적정전류밀도, 청화물, 탄산염, 첨가제, 납, 아연, 크롬, 기타 불순물
- 4) 황산구리: 적정전류밀도, 주성분량, 염화물, 광택제, 교반 등
- 5) 아연도금: 적정전류밀도, M비(총청화물/아연분), 청화물, 광택제, 아연, 납, 구리, 카드뮴, 주석불순물 등
- 6) 황동도금: 적정전류밀도, 색조범위, 금속이온비율, 유리청화물, 광택제 등
- 7) 카드뮴도금: 적정전류밀도, 광택제, 납, 주석

구리, 크롬 불순물 등

- 8) 납도금: 적정전류밀도, 주석분 및 첨가제 기타 불순물
- 9) 주석도금: 적정전류밀도, 첨가제, 불순물 등
- 10) 은도금: 적정전류밀도, 광택제, 납, 구리, 불순물 등
- 11) 금도금: 적정전류밀도, 청화물 및 첨가제, 금, 색조범위, 불순물 등
- 12) 양극산화: 적정전류밀도, 피막밀도, 색조범위 등
- 13) 기타 전기화학 반응분야 실험등에 응용

### 3-3. 혈셀조

대표적인 혈셀조는 다음과 같다.

267ml 시험조는 미국에서 실제 사용되고 있는 Oz/Gal 단위에 맞추어진 형태로 제작되고, 용법이 확립된 것으로 세계적으로 가장 많이 쓰고 있는 시험조이다. 267ml 시험조에 2g 첨가하는 것은 도금조에 1 Oz/Gallon 비율로 첨가하는 것과 같이 되도록 미국의 실용단위로 만들어진 것을 그대로 세계 여러나라에서 사용하고 있다. 따라서 우리는 현장에서 g/l 로 사용하고 있으므로 267ml 시험조에 1g 첨가는 도금조에 3.75g/l 첨가하는 결과가 된다. 따라서 2g 첨가는 7.5g을 1l 기준용액에 첨가하는 계산이 된다.

즉 267ml 혈셀조 1g 첨가 → 3.75g/l

267ml 혈셀조 0.267g 첨가 → 1g/l의 관계가 된다.

### 3-4. 혈셀용 계산자(Hull Cell Scale)

양극에 평행하지 않고 경사지게 음극을 설치하면 불변하는 전류의 량(세기)에 있어서 양극에 가까운 부분에서 멀어질수록 전류밀도가 급격히 줄어들게 된다. 이것을 방정식으로 나타내면 다음과 같은 수식이 성립된다.

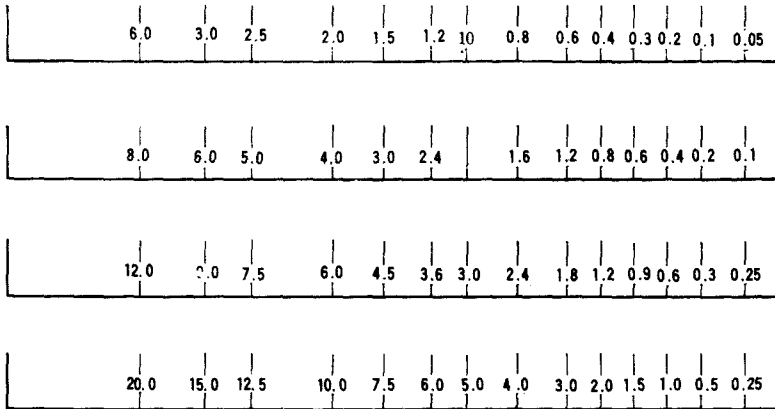
여기에서  $D_x = A/dm^2$

$I$  = 전류(통전된 Ampere 량)

$\chi$  = A로부터의 거리(cm)

267ml의 경우

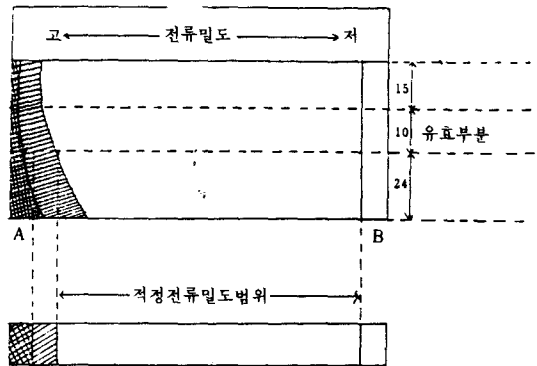
$D_x = I(5.10 - 5.24 \log \chi)$



(그림 5) 267ml 헐셀시험편의 전류밀도분포 (A/dm<sup>2</sup>)

위 수식에서 임의의 지점(거리)에 흐르는 전류밀도를 산출할 수 있는데 현장에서 일일이 계산하기 힘들므로 전류밀도를 그대로 읽기만 하면 되도록 만들어진 자(scale)가 있다.

헐셀자를 사용하려면 음극시험편 하단부와 헐셀자의 하단부가 일치되도록 헐셀자를 시험편 위에 올려 놓고, 시험편 우측 끝부분과 헐셀자 우측 끝부분을 서로 일치시킨 후 헐셀시험시 통해준 전류(헐셀시험시 정류기 전류계에 나타나는 전류가 전전류임)와 일치하는 선위에 나타나는 수치가 그 부분의 전류밀도(A/dm<sup>2</sup>)가 된다.



(그림 6) 최적전류밀도범위 및 음극시험편의 관찰범위

#### 4. 금 도금

금 전기도금은 19세기 이탈리아의 화학교수인 L.V Brugnattelli에 의해 처음 시도되었으나 1840년에 영국의 Elkington의 특허에 의해 처음 공업적 응용이 가능해졌다. 이 특허는 오늘날 금 도금에 사용되

고 있는 시안화금을 사용하였다는 점이 매우 흥미롭다.

금 도금은 처음 장식용으로부터 시작하여 오랫동안 사용되어 왔으나 1940년대부터 전자공업이 급속히 발전함에 따라 이 전자 공업에 적합한 새로운 도금욕이 필요하게 되었다. 이에 호응하여 50년대

후반부터 60년대 걸쳐 산성도금욕과 중성도금욕이 개발되었다.

오늘날의 금 전기도금을 크게 대별하면 다음과 같다.

- 1) 시안화 알칼리 도금욕
- 2) 중성 도금욕
- 3) 산성 도금욕
- 4) 노-시안 도금욕

이들 도금욕은 어느 것이나 현재 전자공업 또는 장식용에 사용하고 있으며 이들을 각각 설명하면 다음과 같다.

**4-1. 시안화 알칼리 도금욕**

이 도금욕은 순수한 금과 합금인 금을 석출시킬 수 있다. 이 욕의 특징은 비교적 낮은 금 농도로 조업할 수 있다. 석출도금의 두께는 보통 0.1 μm 정도이므로 최종의 색깔을 내는데 사용되며 니켈이 있으면 흰색 쪽으로 구리가 있으면 붉은색 쪽으로 은과 합금이 되면 연한 초록색을 띄게 된다.

도금된 금의 색상의 조절은 전류밀도, 전압, 온도 및 도금액 조성으로 조절할 수 있다.

전도도와 균일 전착성을 개량하기 위해 인산염 또는 탄산염을 첨가하기도 한다.

대표적인 도금욕 조성을 표 3에 표시하였다.

시안화알칼리 금 도금욕으로도 두꺼운 도금을 할 수 있어 전자 제품이나 장식용에 이용되기도 하는데 이의 조성은 인산염과 탄산염을 첨가하는 조성들이다. 대표적인 도금욕을 소개하면 다음과 같다.

시안화금칼륨	$KAu(CN)_2$	6~16g/l
시안화칼륨	KCN	30 "
제2인산칼륨	$K_2HPO_4$	30 "
탄산칼륨	$K_2CO_3$	30 "
pH		12 "
온도(°C)		50~65
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )		0.3~0.5

이 도금욕에서 석출하는 금도금은 연하고 황색의 무광택면이 된다. 스테인레스강 양극이 사용되며 용액은 교반해줘야 한다.

1950년 후반에 와서 은을 첨가하므로서 완전 광택의 금 합금도금이 개발되었다. 대표적인 조성은 다음과 같다.

시안화금칼륨	$KAu(CN)_2$	12 g/l
시안화은칼륨	$KAg(CN)_2$	0.3 "
시안화칼륨	KCN	90 "
시안화니켈칼륨	$KNi(CN)_3$	15 "
티오시안산나트륨	$Na_2S_2O_3$	20 "
온도(°C)		20 "
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )		0.5 "

〈표 3〉 시안화 알칼리 도금욕

조 성	24 K	Hamilton	Green	Pink
시안화금칼륨 [ $KAu(CN)_2$ ]	2 g/l	2 g/l	3 g/l	2 g/l
시안화칼륨 [KCN]	8	8	8	4
제 2 인산칼륨 [ $K_2HPO_4$ ]	16	16	16	16
시안화니켈칼륨 [ $KNi(CN)_3$ ]	-	1.3	-	1
시안화구리칼륨 [ $KCu(CN)_2$ ]	-	0.5	-	3.5
시안화은칼륨 [ $KAg(CN)_2$ ]	-	-	0.5	0.5
온도(°C)	65	60	60	65
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )	3	3	1	3

이 도금욕에서 석출되는 금은 완전 광택을 내며 엷은 초록색을 띄기 때문에 대부분의 장식도금에서는 잘 받아 들이지 않고 있다. 시안화은칼륨의 양을 증가시켜 2g/l 가 되면 석출 금은 금 75%, 은 25%의 합금이 된다.

이 조성의 도금액부터 석출되는 금은 낮은 Karat 이고 색이 엷은 초록색이므로 시계 case 등에는 색이 적합치 않으나 특히 시계 case공업에서 10 μm 이상의 금도금을 요구하므로 이 도금욕에서 어느정도 두껍게 입힌 후 마지막으로 1~3 μm의 경질 금도금을 행하여 요구하는 색을 내는 방법을 쓰고 있기도 하다. 또한 이 도금욕은 실온과 0.5A/dm<sup>2</sup>에서 스텐레스강 양극을 사용하게 되므로 석출 금에 응력(stress)가 생겨 니켈 위에 바로 도금하면 실패하게 된다. 그래서 밀착력을 좋게하기 위하여 광택니켈면에 0.1 μm의 두께로 다른 방법으로 금 도금을 한 다음 이 18-karat의 금-은 합금을 행한다. 전류밀도가 커지면 금 석출량이 많아지고 전류밀도가 낮아지면 은 석출량이 많아진다. 18 karat 이하인 석출물이 되면 광택도금이 어려워진다.

최근에 낮은 유리 시안욕에서 10-14 karat의 금-은 합지도금욕이 개발되었다. 이 욕도 역시 석출물에 stress가 들어가므로 이 도금을 하기 전에 먼저 은 함량이 적은 도금을 먼저한 후에 이 욕의 도금을 하게된다. 시안이 적어지면 석출물이 무 광택으로 되므로 광택제가 필요하다.

광택제로는 세레늄화합물을 사용하며 polyethylene amine 류와 계면활성제를 첨가하게 된다. 마지막으로 이 도금면 위에 원하는 색의 금도금을 하여야 한다.

#### 4-2. 중성 금 도금욕

중성 금 도금욕은 50년도 중반에 개발되어 14부터 18karat의 합금 금 도금을 행한 욕이다. 대표적인 것을 다음에 열거한다.

시안화금칼륨	10 g/l
제 2 인산나트륨	28 "
시안화구리나트륨	27 "

황혈염	20 "
pH	7.0
온 도(℃)	약 70°
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )	0.5~1.0

다른 중성도금욕으로는 구리-EDTA를 첨가하므로서 낮은 금 농도로도 조업할 수 있는 조성이 개발되었다. 그러나 이 EDTA계에서 석출되는 금은 300~400℃로 열처리해야 부식억제가 증가하며 또 경도도 증가한다. 또한 EDTA가 분해하므로 수시로 활성탄 처리를 해야한다. 대표적인 조성으로 소위 Mermillod 욕이라 불리우는 것을 다음에 소개한다.

시안화금칼륨	3 g/l
구리-EDTA	8 "
EDTA-2Na	16 "
pH	8.5 "
온 도(℃)	55
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )	1~1.5

이 중성욕은 매우 순수한 금이 석출되므로 특히 트랜지스터의 header와의 바렐용으로 사용되고 있다. 전도도용 염으로는 인산염, 피로인산염, 구연산염등이 사용되며 석출입자를 적게 하기 위해 비소화합물, 피로황산염, 인화합물 등이 사용된다.

다른 중성욕을 다음에 표시하였다.

시안화금칼륨	12 g/l
제 1 인산칼륨	82 "
구연산칼륨	70 "
pH	6.0~6.5
온도(℃)	60
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )	0.1~0.3

이 도금욕은 교반이 필요하며 양극으로는 백금이 도금된 티탄늄이나 탄탈륨을 사용하는 것이 좋으며 석출물은 높은 순도를 가지고 있고 연하므로 도금 후 와이어를 꼬는 것 등에도 적합하다.

#### 4-3. 산성 도금욕

1950년 후반에서부터 산성도금욕이 프린트기판(Printed Circuit)공업에 쓰기 시작하였다. 시안화

알칼리 도금욕으로는 얻을 수 없는 특성이 얻어지기 때문에 반도체공업 PC공업 등에 널리 이용되고 있다. 산성도금욕에서 이용하는 것은 순수한 금석출을 이용하는 반도체공업과 합금석출 금으로의 이용과 strike도금욕 등으로 들 수 있다.

순수 금 도금욕으로는 Erhardt에 의한 대표적인 다음 조성을 들 수 있다.

시안화칼륨	12 g/l
구연산	40 "
구연산암모늄	40 "
pH	2.3~6.6
온도(℃)	32~60
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )	0.1~0.5

이 도금욕은 교반이 필요하며 백금 도금한 티탄늄이나 탄탈륨을 양극으로 쓰는 것이 좋다. 이 조성엔 인산염, 피로인산염 또는 EDTA와 같은 화합물을 첨가하는 욱도 알려져 있다. 석출 금속의 입자를 적게하여 금속 분포상태를 균일하게 하기 위해 탈륨이나 비소를 첨가하기도 한다.

Rinker와 Duva에 의해 제시된 인듐이 첨가된 금 도금욕은 다음과 같다.

시안화칼륨	12 g/l
구연산	40 "
구연산나트륨	40 "
황산인듐	5 "
pH	3.5
온도(℃)	20
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )	1

이 도금욕과 같이 금에 비금속(卑金屬)의 적은 양을 동시에 석출시키면 충분한 경도와 내마모성을 주게 된다. 비금속으로는 니켈, 코발트, 철 등의 화합물 또는 이들의 착화합물을 첨가해 준다. 최근에는 금 함유량이 12g/l를 유지시키면서 20A/dm<sup>2</sup>의 고전류밀도의 조업도 가능하다는 보고가 있다.

장식공업에서 산성도금욕으로 내마모성과 부식성이 적은 금 도금욕을 얻고 또한 최종적으로 요구되는 색상을 석출시키는 경도가 높은 금 도금이 발전되고 있다. 이 도금욕은 니켈, 코발트, 인듐과 같은

비금속을 비교적 많이 함유시킨다.

이 도금욕이 소개된 이래, 색상의 조절로 5 μm 이상까지 석출시키고 있다.

대부분의 금 도금에는 하지 도금으로 니켈 도금을 행하고 있다. 이 니켈면에 좋은 밀착을 얻기 위해서는 산성 도금욕으로 금을 스트라이크 하면 좋다는 보고가 있다. 이 조성은 보통 사용되는 산성도금욕과 비슷하나 금 양을 2g/l로 줄이면 된다. 이 도금욕은 보통 순수한 금 석출이 되나 석출입자를 적게하는 비금속을 약간 함유하고 있다.

특히 니켈면에 부착력을 증가시키기 위하여 산성도금욕으로 미리 스트라이크 함은 꼭 필요하다.

최근에는 스텐리스강에 직접 금 도금을 할 수 있는 염소가 함유되지 않는 산성 금 도금욕이 개발되고 있다.

#### 4-4. 노-시안화 금 도금욕

시안을 함유하지 않는 금 도금욕도 개발되고 있다. 이 도금욕은 아황산염, 티오시안산염, 요오드염, 티오황산염 등의 욱들이다. 이 도금욕의 대표적인 것을 다음에 표시하였다.

아황산염 착화합물인 금	4 g/l
EDTA-Na	18 "
EDTA-Cu	75mg/l
아황산나트륨	20 g/l
온도(℃)	50~52
pH	9~10
전류밀도(A/dm <sup>2</sup> )	0.1~0.3

이 도금욕은 음, 양극 모두 움직여 용액을 교반시켜야 한다. 석출 금은 완전광택을 내며 균열이 없고 금이 99.9%의 조성으로 석출한다. 이 외에도 여러가지 도금욕들이 소개되어 있다.

#### 4-5. 전처리와 금 도금 질차

금 도금의 밀착등 피막의 최적결과를 얻으려면 신중하게 전처리하고 도금과정을 매우 주의하여야 한다. 금 도금의 전처리는 비금속의 전기도금 때와 비슷하다. 금은 고가이기 때문에 조심히 다루어야 한다. 피도금물은 금피막에 다공성과 거칠기의 원인

이 되는 산화막과 결손부분 및 오물이 없어야 한다. 초기 점검에서 문제점이 있으면 그 부분은 삭제하거나 도금하기 전에 수정해야 한다. 피도금물의 결합은 금 도금을 하면 그 부분이 돋보인다. 따라서 결합부분이 드러나면 정밀하게 이의 결합을 제거하여야 한다. 즉 산화막을 제거하기 위해 산 세정이나 스케일을 없애는 작업처럼 어떤 오물을 제거하기 위해 전해 클리닝을 해야한다. 이런 과정을 행하므로서 적절한 전기도금면을 얻을수 있다. 보통 니켈이 금도금의 하지피막으로 좋으므로 니켈욕의 선택이 매우 중요하다.

일반적으로 전자공업에서 Sulfamate 형의 저응력 니켈 또는 첨가제를 가한 황산염 도금욕이 이용된다. 장식용 금도금의 경우에는 하지도금으로 광택 니켈을 행함이 좋다. 니켈도금을 잘한 후에 금도금의 밀착을 좋게 하기 위하여 활성화 과정을 함이 좋다. 이것은 간단한 산 활성화를 해도되나 시안화화합물의 전해에 의한 활성화 쪽이 더 좋다. 활성화 후 좋은 밀착력을 얻기 위해 금의 스트라이크를 함이 좋다. 예를 들면, 스트라이크를 하지 않아도 되나 공정에서 오염물질을 줄이고 밀착력을 증가시키기 위해 일반적으로 스트라이크 조작을 함이 좋다. 충분한 세정은 금 도금욕의 수명을 연장하고 여러 처리단계의 효율을 유지하기 위하여 절대 필요하다. 금도금을 지침서에 따라 행하므로서 최소의 두께를 행했을 때도, 금 도금이 완전하게 될 수 있으므로 지침서에 따라 행하도록 하여야 한다. 다음으로 세정과 건조조작도 역시 금 도금의 전 이익을 가져오는데 매우 중요하다.

**4-6. 공업적 금도금**

대부분 공업적 금 도금은 전자공업에서 이용되고 있다. 고순도이고 연한 금은 반도체 공업에 이용된다. 합금으로 된 경질 금 도금은 PC판에 사용되고 있으며 내마모성이 좋다. 전자공업에서 도금피막은 순도와 경도를 미국에서는 미육군 규격 M. S. MIL G-45204B (1971. 2. 26)에 따르고 있다.

금 도금에 있어서 금속의 불순물 함량은 0.1% 를

초과하지 말아야 하며, 욕에 의도적으로 첨가한 금속 경화제는 불순물이 없어야 한다. 최종사용자가 지적인 요구사항은 받아들여야 하며 이것은 순도와 경도 뿐 아니라 금에 대한 실리콘 공용합금의 능력 PC판의 금에 대한 다공성과 내구성의 요구, 고온과 내 산화성등을 포함하고 있다. 다시 강조하지만 훌륭한 공장관리 공정은 실제 전기도금 그 자체만큼 전 처리 조작이 중요함을 강조해 둔다.

**4-7. 장식용 금도금**

장식공업에 나타난 금도금 과정은 근본적으로 5개부분으로 분류된다.

1. 시계케이스와 시계줄
2. 필기 도구류
3. 안경테
4. 연관조직과 하드웨어
5. 보석과 관제부품
  - a) 시계시장

미국에서의 대부분 시계케이스는 고체 금이나 금장으로 제조되었다. 그러나 60년대 초기에, 저순도 시안화 알칼리계통과 경질금의 개발 후 40 $\mu$ m 두께로 시계의 전기도금이 가능하게 되었다. 이 두께를 얻기 위해 전기도금가들은 이중도금을 사용했다. 예를 들면 보통 18 karat의 low karat silver Gold로 첫 번째 35 $\mu$ m까지 도금하였다. 이 방법은 산성 도금욕으로부터 도금된 경질금 피막에 의한 것이고 이 위에 이중도금으로 원하는 색상을 도금하는 방법으로 오늘날도 좋은 평을 받고있다. 더욱이 최근에 금값의 상승으로 시계케이스의 두께가 5~10 $\mu$ m로 줄어들었고 하지피막은 12 karat로 떨어졌다.

시계줄 공업은 스테인레스강 시계줄의 직접도금의 필요성을 확립시켰으며, 스테인레스강에 금을 직접 전기도금 하도록 했고 니켈의 중간층 이용으로 부식문제는 없어졌다. 그러나 이 방법은 많은 시계줄이 오직 한 면만을 도금시키기 때문에 매우 복잡하다. 이것을 해결기 위해 한면을 절연시키는 방법을 개발하였다. 이 방법은 도금하기 전에 한면을 절연시켜 한면만 도금하나 반면에 다른 방법들은



두면을 도금한 후 한면은 절연하고 스테인레스강을 광내기 위해 다른면을 Stripping 하는 방법등이 있다. 시계줄의 디자인은 이런 방법을 이용한 것이다.

b) 필기 도구류

볼펜, 만년필, 그리고 기계적 연필을 포함한 많은 필기도구들은 금 전기도금을 하고있다. 도금두께는 이전부터 2~3 $\mu\text{m}$ 였으나 금값 인상으로 줄었고, 또한 이들 공장도 최종 원하는 색을 얻기 위해 산성 도금욕의 경질금으로 표면피막과 내부피막을 10karat로 도금하는 2중도금을 이용하고 있다.

싼 물건들은 더욱 얇은 피막을 한 후 요구되는 내부식성을 얻기 위해 맑은 유기화합물피막으로 표면을 coating 하기도 한다. 만년필은 캡, 클립등 여러 가지로 조립되므로 모두가 똑같은 색을 갖기 위해 색에 대한 조정이 매우 필요하며 바렐 등의 조각으로 이를 조절하기도 한다.

c) 안경테

금속 합금테는 니켈과의 합금형태인 것이며 노란 광택을 한 금속테는 일반적으로 금 도금한 것이다. 하얀 광택은 로디움이나 크롬으로 도금한 것들이다.

여기서 중요한 문제는 땀에 대한 부식방지이다. 많은 제조업자들은 경제적으로 또는 적절한 두께로 도금하려고 애쓰고 있다. 실제 부식보호를 하기 위해 플라스틱 피막을 모색하고 있다. 또한 금모금 금속테는 살색과 비슷한 연한 핑크빛으로 금도금 하는 것이 좋다.

5. 최근의 금도금욕 개발현황

참고로 최근에 발표된 특허등 대표적인 금도금욕 조성을 다음에 소개한다.

Am. Electroplat. Soc. 1983. D-1, 10pp

KAu(CN) <sub>2</sub>	8
K-Citrate	100
Citric acid	76 g/l
pH	4.2
Temp	35 °C
A/ft <sup>2</sup>	10
CoSO <sub>4</sub> , Co(CN) <sub>2</sub> , KCo[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , 등을첨가	

USSR (1984)

KAu(CN) <sub>2</sub>	8-10
Citric acid	30-40
K-Citrate	30-40g/l
pH	4.5-5
A/dm <sup>2</sup>	0.1-0.5
Temp	30-40°C
양극 : 음극 면적비	5 : 1-7 : 1

Jap. Pat. 8,108,893 (1981)

KAu(CN) <sub>2</sub>	1.0-2.5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10-50
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	10-50
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5
KOH	5
pH	4.5-6.5

Jap. Pat. 81,03,691 (1981)

K <sub>4</sub> [Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HA] (H <sub>4</sub> A=EDTA)	10.5-123.0
EDTA-Na	17.8-140
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.6-110.0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	9.7-40.0
나머지	H <sub>2</sub> O

USSR (1984)

KAu(CN) <sub>2</sub>	9-10 g/ℓ
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1 g/ℓ
Citric acid	60-80 g/ℓ
A/dm <sup>2</sup>	0.5-0.7
Temp.	20-35°C
Anode/cathode area	2 : 1
Anode	Pt
pH	4.5-5.5
Obtained electroplate	≤1%Co

US Pat. 42, 38, 300 (1980)

KAu(CN) <sub>2</sub>	20
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	40
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10 g/ℓ
pH	6 - 10
Temp.	40-75 °C
mA/in <sup>2</sup>	5 - 20
Agit.Pt-Ti anode	

USSR (1981)

Au-Cu-Cd alloy	
KAu(CN) <sub>2</sub>	0.02
K <sub>2</sub> Cu(CN) <sub>4</sub>	0.80
K <sub>2</sub> Cd(CN) <sub>4</sub>	0.003 M
KCN(free)	0.3 M
Temp.	60 °C
교 반	

Czech. Pat. 209, 058 (1983)

KAu(CN) <sub>2</sub>	12 g/ℓ
Citric acid	50
Tri Na-citrate	30
Ni	0.7
Co	0.3
Pyrrrolidinone	1

USSR Pat. 813, 721 (1981)

KAu(CN) <sub>2</sub>	8-12 g/ℓ
K-Pyrophosphate	60-12 g/ℓ
Co Citrate Complex	0.5-1.5 g/ℓ
위의 도금욕에 다음 것을 첨가하면 더 안정화	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10-20
i-K Citrate	75-85 g/ℓ

US Pat. 4, 19172 (1980)

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	60
KOH	16
Co(as metal)	0.35
KAu(CN) <sub>2</sub>	8.7
KCN	0.24 g
Nitritotris(methylene) phosphoric acid (상품명 Dequest 2000)	50 ml
H <sub>2</sub> O	1000 ml
pH	4.0
Be'	12°
7.5g/ℓ triethanal amine borate 첨가로 modify	

USSR (1982)

K Au (CN) <sub>2</sub>	0.04+K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.87+K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0.11+ KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.07M
pH	6.0 and 10.5
Temp.	65°C
mA/cm <sup>2</sup>	2 - 6

Brit. Pat. 1375612 (1974)

KAu(CN) <sub>2</sub>	8 g/ℓ
KCu(CN) <sub>2</sub>	210
KCd(CN) <sub>2</sub>	0.5
KCN	28
Poly(oxyethylene glycol)	0.19

## Ger Pat. 2, 923, 747 (1980)

EDTA-Sulfite Complex	
$K_4[Au(SO_3)_2L]$ ( $H_4L=EDTA$ )	123 g/l
$K_2 H_2 L$	5
$K_2 SO_4$	40
$K_2 H PO_4$	40
Temp.	20-60°C
A/dm <sup>2</sup>	0.2-0.6
$\mu m/h$	8-14

## USSR (1980)

$KAu(CN)_2$	7-9 g/l
tri-K Citrate	190
Citric acid	10
$K_2 HPO_4$	25
$KH_2 PO_4$	10
pH	6-7
Temp.	65-70 °C
A/dm <sup>2</sup>	0.3-0.6
Stirring rate	10-20 cm/s
0.6 A/dm <sup>2</sup> 때	→ 0.36 $\mu m/min$

## Jap. Pat. 7, 928, 236 (1979)

$KAu(CN)_2$	5 g/l
$Ni(O_2SNH_2)_2$	40
$Co(O_2SNH_2)_2$	20
$Cu(O_2SNH_2)_2$	10
Citric acid	240
NaOH로 pH	3 조절
Temp.	50 °C
A/dm <sup>2</sup>	2
Vickers	320

## US Pat. 3, 783, 111 (1974)

Barrel	
EDTA-4Na	120 g/l
64% $N_2 H_4$	25 ml/l
Au	8 g/l
$As^{3+}$	2 mg/l
pH	7

## Jap. Pat. 7420705 (1974)

$KAu(CN)_2$	10 g/l
CdS	60 mmol/l
KCl	200 g/l
$SnCl_2$	0.2 g/l 광택제 로서
pH 8	
Temp. 50 °C	} → { 6 $\mu$ 20-22 Karat
1 A/dm <sup>2</sup>	