＜講 座＞

알기쉬운電氣鍍金 理論(Ⅲ)

편 집 부

금회에는 평활한 도금을 하기위한 요인과 평활제와 광택제의 작용기구, 그리고 전류분포 흡장수소, 내부응력, 밀착성, 경도, 도금욕 관리를 위한 관점에서의 양극의거동 및 배수처리에 관한 기초문제에 관해 알아보고 끝을 맺겠다.

본 강좌는 현장 실무자를 위해 日本実務表面技術誌 1974 년 9～12 월호 75 년 1～3 월호에 연재되었던 것을 계재할것임을 밝힙니다.

10. 평활도금이 되기 쉬운 금속과 그렇지 않은 금속의 차이는 무엇인가.

10 권 3 호 (p 50) 에서 ($1/\rho$) ($\Delta\eta ca/\Delta i$) (ρ 는 비저항, ηca 는 음극의 활성화 과전압) 이 큰욕은 적은 욕에 비해 도금의 평활화작용이 크고 $\Delta\eta cc/\Delta i$ (ηcc 는 음극의 농도과전압) 이 클 경우에는 평활한 도금이 되지 않는 것을 설명하였다.

농도과전압은 (1)식에 의해 나타낼수가 있다. 이는 음극의 농도과전압은 전류가 많이 흐를경우 이온의 확산속도가 방전의 속도에 미치지 못함으로 전극계면의 농도가 용액내부의 농도보다도 낮게되는 결과로 생기는 것이다.

$$\eta_c = \frac{RT}{ZF}\ \ell n\ \frac{C^b}{C^e} \fallingdotseq \frac{RT}{ZF}\ \ell n\left(1-\frac{i}{ie}\right) \cdots (1)$$

여기서 C^b, C^e 는 각각, 용액내부와, 전극계면에 있어서의 이온 농도이다.

따라서 이온이 방전하는 속도 (활성화 과전압이 관계하는) 와 이온이 전극계면까지 관계하는 속도 (농도과전압에 관계하는) 와를 비교하였을때 어느것이 율속단계인가에 의해 도금의 외관이 달라지게 되는 것이다.

활성화과정의 속도는 전기화학 반응에 있어서 중요한 인자의 하나인 교환전류밀도 i_0 (본지 11 권 2 호참조) 를 사용해서 나타낸다.

표 1 에 여러 종류의 금속에 관해 교환전류밀도를 나타낸다.

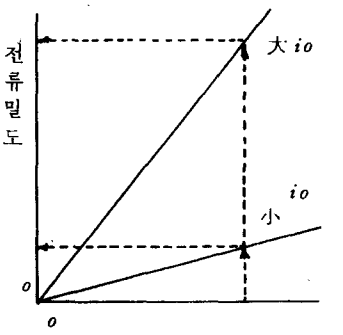
활성화 과전압 ηa 와 전류밀도 i 와의 사이에는 ηa 가 적을때 ($|\eta a| < 10\,mV$) (2)식이 성립한다.

표 1. 금속의 교환 전류 밀도

전 극 반 응	i_0(A/㎠)
Ag/Ag NO_3 (0.6M)	1.1×10^{-2}
Cd/$CdSO_4$ (0.7M)	1.4×10^{-2}
Zn/$ZnSO_4$ (1.0M)	2×10^{-5}
Cu/$CuSO_4$ (1.0M)	2×10^{-5}
Co/$CoCl_2$ (0.2～2N)	8×10^{-7}
Ni/$NiSO_4$ (1.0M)	2×10^{-9}
Fe/$FeSO_4$ (1.0M)	10^{-8}

$$\eta_a = \frac{RT}{ZF}\ \frac{i}{i_0} \quad \cdots\cdots (2)$$

(2)식에 의하면 i_0 가 큰 계 (系) 에서는 일정한 ηa 에 대해 i_0 가 작은 계 (系) 보다도 큰 전류가 흐르게 마련이다.



음극의 활성화 과전압 ηa

$$i = \frac{ZF}{RT}\ i_a \eta_a$$

•그림 1. 교환전류밀도가 큰 계와 작은계의 분극거동.

이것은 금속을 석출시키는 입장에서 생각하면 일정시간에 어느 두께의 전해석출을 시키고 싶을 때 i_0 가 큰 금속의 경우는 평형전위에 가까운 전위 (작은 과전압)에서 도금이 되나, i_0 가 작은 금속일 경우는 평형전위로 부터 떨어진 전위(큰 과전압)를 부여하지 않으면 도금이 되지 않는다는 이야기가 된다. 결국 i_0 가 큰 금속일 경우에는 과전압이 약간 증가함에 따라 커다란 전류가 흐르게 된다는 것이다. 이와 같이 하여 전류밀도가 증가하고 이것이 한계 전류 밀도에 가까워지면 (1)식에 의해 농도과전압이 크게되고 그결과, 반응은 확산지배로 되는 것이다.

한편 i_0 가 작은 금속의 경우에는 과전압이 어느 정도 크게 되어도 그때의 전류밀도는 작으므로 용액내부의 이온농도가 처음부터 극단적으로 낮지않으면 반응은 활성화 지배이다. 그리하여 i_0 가 큰 금속의 석출반응(Ag, Cd 등의 水和이온으로 부터)은 확산지배로 되기 쉽고 i_0 가 작은 금속(Co, Ni 등)의 석출 반응은 활성화 지배로 되기 쉽다는 것을 알 수 있다.

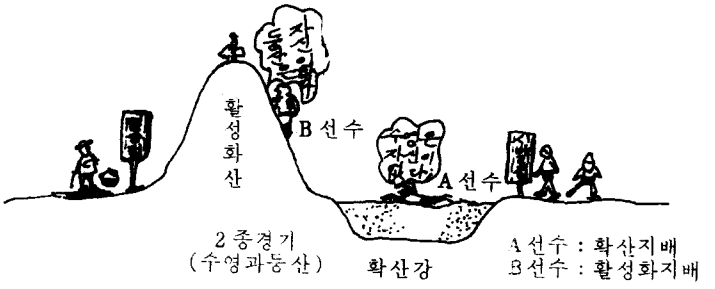


그림 2. 확산률속과 활성화 률속

석출반응이 확산지배아래 이루어질때에는 확산층이 두껍게 됨으로 전극표면에 미시적인 요철이 있을 경우에는 확산층의 단면은 그림 3(a)와 같이 된다.

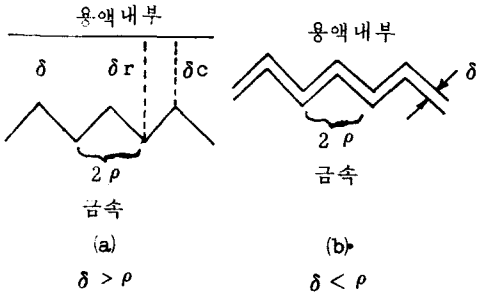


그림 3. 철부의 곡률반경 (ρ)과 확산층의 후두께 (δ)의 관계.

그렇게되면 그림 3 (a)의 철(凸)부의 한계전류밀도 $i_\ell(c)$와 요(凹)부의 한계전류밀도 $i_\ell(r)$은 각각(3)식 (4) 식과 같이 됨으로 철(凸)부의 한계전류밀도가 요(凹)부의 그것보다 크게 된다.

$$i_\ell(c) = ZFD\ \frac{C^b}{S_c} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$i_\ell(r) = ZFD\ \frac{C^b}{\delta_r} \quad \cdots\cdots (4)$$

(철(凸)부에 석출할 경우의 전류밀도는 철(凸)부의 곡율반경 γ이 적을 때에는 (3)식이 아니고 $i_\ell(c) = ZFD\ \frac{C^b}{\gamma}$로 나타낸다)

따라서 이와 같은 경우에는 $\delta_c < \delta_\gamma$ 임으로 철(凸)부에의 석출이 요(凹)부에의 석출 보다도 많으므로 전해극면에 애초에 존재한 요철은 금속이 석출함에 따라 점점 확대하게 되는 것이다.

결국 이상과 같은 사실은 도금이 확산지배 아래 이루어 질때에는 전극표면의 요철은 점점 확대하여 평활한 전착을 기대할수는 없다는 것을 의미한다. 이에 관해서는 도금시의 전류분포를

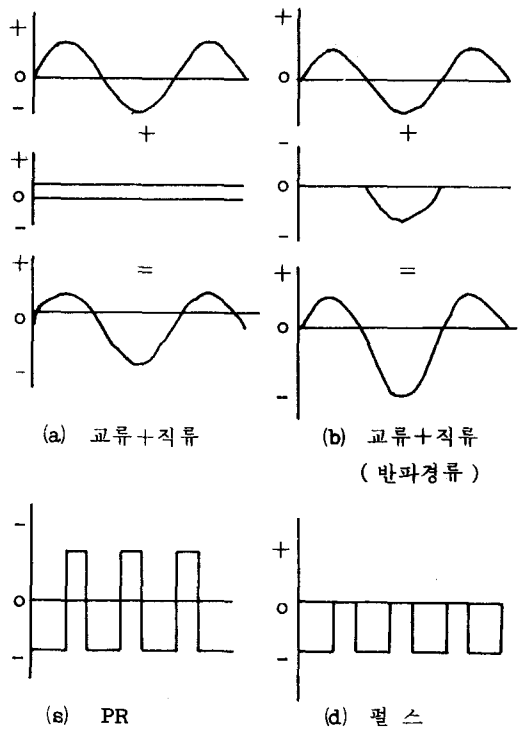
설명할때 다음에 상세히 다룰 예정이다.

11. 전류의 파형은 도금에 어떠한 영향을 미치나.

평활한 도금을 얻기위해서는 직류이외의 여러가지 전류파형을 쓰는 시도가 행하여 졌다. 이때 쓰여지는 파형의 종류를 그림 4에 나타낸다.

그림 4(a)는 교류에 직류를 중첩시킨 전류, (b)는 교류에 반파정류한 직류를 중첩한 전류, (c)는 PR 전류, (d)는 펄스(pulse)전류이다.

파형이 전석에 미치는 영향에 관해서는 여러가지로 연구되고 있으나 특히 펄스(pulse) 전류



(a) 교류+직류
(b) 교류+직류 (반파경류)
(s) PR
(d) 펄 스

그림 4. 여러가지 전류파형

의 경우 이론적 연구가 행해저 있으므로 그 결과만을 간단히 기술코저한다.

펄스(pulse)전류는 흔히 확산층의 두께에 영향을 준다. 이는 금속이 석출할때에 전극계면에 확산층이 형성되나 펄스(Pulse)전류가 영(제로)일때에는 금속이 석출하지 않게 됨으로 그때에 용액 내부로부터 확산하는 이온에 의해 전극계면에 결핍되었던 이온농도가 회복하고 그결과 확산층이 엷게 되는것이라고 한다.

확산층이 엷게되면 그것은 그림 3(a)로 부터 그림 3(b)로 이행하기때문에 전극면의 요철이 그이상 확대하지 않고 평활한 도금이 얻어지게 되는것이다. (마찬가지이나 PR전류등 일 경우에는 도금면에 양극전류가 흐르므로 도금면이 재용해하게 되어 그거동은 더욱 복잡하다) 그러나 이 방법은 만능이 못된다.

이것은 펄스(pulse)전류를 사용했을때, 교환전류 밀도 i_0가 큰 금속(확산지배도 되기쉬운)일 경우에는 확산층의 두께 δ는 펄스(pulse)의 주파수 f의 $-\frac{1}{2}$승에 비례하지만(식 5), i_0가 작은 금속(활성화 지배로 되기쉬운)일 경우에는 그와 같은 관계가 없다고 하는 결과에 기인하는 것이다. 결국 직류이외의 파형전류를 쓰는것은 Ag, Cd 등 i_0가 큰 금속을 도금할 경우 유효한 것이다.

실제로는 시안화은 욕으로 부터의 은도금, 시안화 카드뮴욕으로 부터의 카드뮴도금, 시안화아연이나 징케이트이온(ZnO_2^{2-})욕으로 부터의 아연도금, 시안화 구리나, 황산구리 욕으로 부터의 구리도금에 관하여 여러가지 전류파형의 영향이 연구되어 그 유효성이 확인되어 있다.

$$\delta = 2.92\sqrt{\frac{D}{f}} \quad \cdots\cdots (5)$$

12. 평활제 광택제는 도금시 어떠한 작용을 하나.

평활제는 도금되는 금속면의 철(凸)부에 흡착되어 그 효력을 발휘한다. (그림 5)

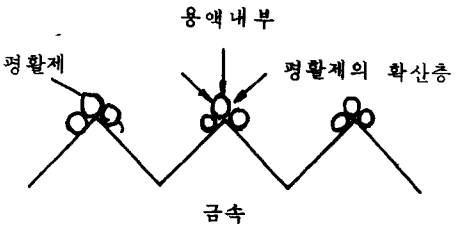


그림 5 평활제의 거동

평활제가 금속의 철(凸)부에 흡착하면 금속의 석출이 활성화지배하에 있을때에는 그부분의 분극저항이 증가함으로 본지 11권 3호(p 50)

에 기술한 이유에 의해 철(凸)부 보다도 요(凹)부에 보다 많이 도금이 된다. 그 결과 평활도금이 가능하게 된다. 이때 흡착한 평활제는 도금층에 혼입되거나 또는 환원 되거나하여 소모되기 때문에 용액내부로부터 항상 확산에 의해 보급하지 않으면 안된다. 그러나 만일 평활제의 용액내부의 농도가 높고, 그 확산속도가 소모속도보다도 높으면 평활제는 철(凸)부 뿐만 아니라 요(凹)부에도 흡착하게 됨으로 평활화 작용은 없어지고 만다. 따라서 평활제가 유효하게 작용하는 도금욕은, 도금되는 금속 이온의 관점에서는 활성화 지배이어야 하며 평활제의 관점에서는 확산지배일 것이 필요하다.

한편 광택제는 평활제와는 다른 기구로 작용한다(평활제의 경우보다도 훨씬 미소한 요철이 문제가 됨으로) 도금면의 요철이 빛의 파장정도이하 (< 400 °A)이 되면 빛의 난반사가 없어져 금속광택(鏡面)이 난다. 광택제의 작용기구에는 불명한점이 많으나 2가지 설이 있다.

(1) 금속표면에 나타나 있는 여러가지 결정면 중 전석에 의해 용이하게 성장하기 쉬운 활성적인면(高指数面)에는 광택제도 용이하게 흡착하여 그 부분의 성장을 억제함으로 금속면의 미시적인 요철이 감소되면서 도금이 행해짐으로 경면광택이 된다.

(2) 광택제는 금속면상에 1분자층의 두께로 흡착되어 있으나 이들의 분자는 전적으로 난잡하게 흡착, 탈착을 반복하고 있다. 도금은 이들의 분자가 탈착한 구멍부분에서 형해지고 있는 것이나 이들의 장소는 모두 난잡함으로 금속면의 특정의 장소가 성장하는 일은 없고 서서히 결정학적으로 평탄한면으로 된다.

따라서 광택면은 표면이 결정학적으로 상당히 배향성을 갖고 있거나 또는 매우 미소한 다결정체의 집합이 이루어질 경우에 얻을수가 있다.

이상과 같은 사실로 부터 평활제와 광택제는 그 작용기구가 다르다는 것은 알았으나 그것은 평활제는 반드시 광택제일수는 없으며 또한 반대로 광택제가 반듯이 평활제일수 없다는 것이다. 흔히 니켈도금일경우 평활제로서는 구마린, 광택제로서는 부틴 디올(삭카린등과 조합하여 쓰여진다)을 사용하고 있으나, 평활제, 광택제는 매우 많은 종류가 발표되어 있다.

13. 도금할때 1차 전류분포, 2차 전류분포란 무엇인가.

본지 · 12권 1호(p51)에서 금속이 도금될때에는 목적 금속이온이 용액내부로부터 전극계면까지의 물질 이동의 과정이 중요하다는것 또 물질이동은, (1) 영동(전장에 의해 생기는) (2)확산(농도차에 의해 생기는) (3) 교반 및 대류(용매의 마찰력에 의해 움직이는)에 의해 이루어진다는 것을 기술하였다.

도금할때의 물질이동과정은 이들이 상호 중첩되어 있음으로 엄밀히 물질이동과정을 알아보기 위해서는 (6)식에 의해서 고찰을 행하지 않으면 안된다.

$$i = -z^2F^2 c\mu \frac{dE}{d\chi} - zFD \frac{dc}{d\chi} + zFcv \cdots\cdots (6)$$

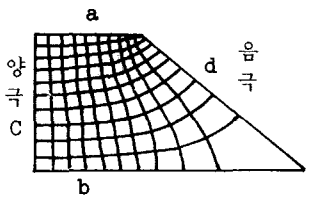
여기서 i는 전류밀도, z는 반응에 관여하는 이온전자수, F는 Faraday 정수, c는 농도, μ는 이동도, E는 전위, D는 확산정수, v는 대류 속도이다. (6)식은 χ축 방향에 관해 I 종류의 이온만의 양을 나타내고 있으며 우변 제1항은 영동전류, 제2항은 확산전류 제3항은 대류에 의한 전류이다.

그리하여 (6)식은 수학적으로 엄밀히 해석 할 수가 없기때문에 흔히는 어떤 특별한 조건에 관해서 해를 구하고 이것을 실험결과와 비교 하는 것이다. 이 특별한 조건이라고 하는 것은 전극(도금되는 금속)의 어느 부분(凸부 및 凹부 모두)에 있어서도 전극과 용액과의 사이의 전위차가 같다. (실제로는 분극이 철부와 요부에는 다르므로 전위차는 같지 않다)고 하는 조건이다. 그 결과 전위에 관하여 (7) 식이 유도된다(여기서는 3차원에 관한 식을 나타낸다)

$$\frac{\delta^2E}{\delta\chi^2} + \frac{\delta^2E}{\delta y^2} + \frac{\delta E}{\delta z^2} = 0 \cdots\cdots (7)$$

이식을 다시 전극의 형태나, 위치등을 고려하여 수학적으로 처리하면 용액중의 전류분포(이것을 1차 전류분포라고 한다)를 얻을수가 있다. 이 예를 그림 6에 나타낸다.

즉 전류가 I 차 전류분포에 따른다면 도금할때 전류는 도금되는 면의 철(凸)부나 부품의 각

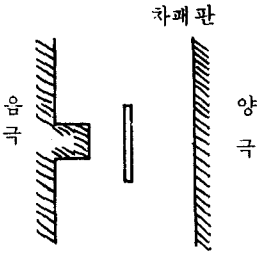


a-b는 등전위면 c-d는 전류선의 치밀한 장소에 전류가 집중한다.

부분에만 집중되어서 그 부분에만 도금이 되고 도금할면의 요(凹)부나 부품의 후미진부분에는 도금이 되지 않는 다는 것이다(실제, 도금액의 종류에 따라서는 이와 같은 경우가 있다. 예를 들면 크롬도금)그러나 또한 다른 도금액에서는 생각보다는 균일한 도금이 될 경우가 있다. 요컨데 후자의 경우는 전류는 1차전류분포에만 의존되지 않는다는 것이다. 그리하여 1차전류분포를 구할때에는 무시해 버린 전극계면에 있어서의 분극(활성화 분극)을 고려해서 전류분포(이것을 2차 전류분포라고 한다)를 구하면 실제에 가까운 전류분포가 얻어 지는 것이다.

이 결과는 본지 11권 3호에 기술한 바와 같이 2차전류분포는 1차전류분포가 분극에 의해 소멸된 전류분포로서 활성화 분극저항($\Delta\eta c/\Delta i$)이 큰 욕은 그것이 적은 욕보다도 2차전류분포에 의한 균일전착성이 좋다는 말이 된다.

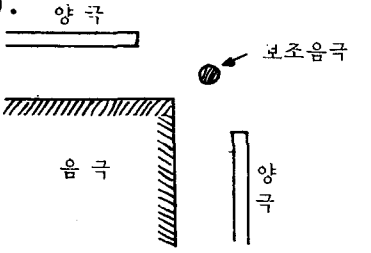
결국 욕의 전도도가 높고 활성화 분극이 큰욕은 균일전착성이 좋다는 것이다(본지 11권 3호 참조)역으로 활성화 분극저항이 작은 욕에서는 활성화분극의 효과가 없고 1차 전류분포에 따라서 도금이 됨으로 균일전착성이 나쁘다는 이야기가 됨으로 이와 같은 경우에는 전해조의 형태, 음극의 형태(각진곳을 둥글게 한다.)



(1) 차패판의 사용(차패판이 없으면 볼록부에 많이 도금된다)

양극 및 음극의 배치(보조음극, 보조양극, 차패판·사용)등을 연구하여 1차 전류분포가 도금면에 대해 균일하게 할 필요가 있다.

실제로 이와 같은 조작이 행해지고 있다. (그림 7).



(2) 보조음극의 사용(보조음극이 없으면 각에 더 많이 도금된다)

그림 7. 차패판, 보조음극

도금액의 종류에 의한 균일전착성에 관해서는 하링셀(Haring Cell)·(그림 3)을 사용해서 도금하여 그 결과를 Field의 식 (8)에 의해 정량적으로 나타낼수가 있다.

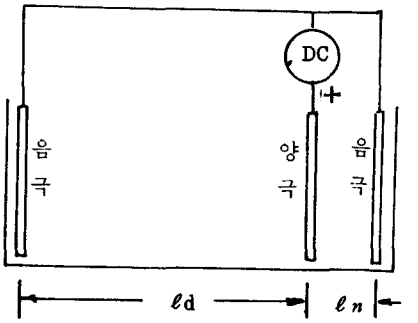


그림 3 Haring cell(보통은 $\ell d/\ell n = 5$)

$$\phi = \frac{K-m}{K+m-2} \times 100\% \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (8)$$

여기서 $m = m_n/m_d$로서 m_n, m_d는 각각 양극에 가까운 쪽 및 먼쪽의 음극에 석출한 금속의 양이며, $K = \ell d/\ell n$로서 ℓd는 양극으로부터 먼쪽의 양극과 음극과의 거리, ℓn은 가까운 쪽의 양극과 음극과의 거리 이다.

보통 K=5가 되도록 전극을 배치하여 실험한다. (8)식에 있어서 $m=1$ 즉 양쪽음극에(양극으로 부터의 거리에 관계없이)동일한 전착량이 없다면 $\phi = 100\%$이지만 $m_n \ell n = m_d \ell d$, 즉 전착량이 거리에 역비례할때는 $\phi = 0$ 그리고 $m = \infty$ 즉 먼쪽의 음극에 전연석출하지 않을

때에는 $\phi = -100\%$로 된다.

14. 도금피막중에 존재하는 흡장수소, 도금피막의 내부응력, 도금의 밀착성,도금의 경도

14－1 수소의 흡장

금속을 도금할때 그 석출전위가 수소 과전압보다도 비(卑)한 경우에는 수소도 동시에 발생하게 되는데 이것은 전류효율상 중요한 문제가 될뿐아니라 도금피막의 성질에 커다란 영향을 미치므로 충분히 고려할 필요가 있다.

전극에서 환원된 수소이온은 원자상 수소가 되어 이들은 서로 결합하여 수소 개스로 되거나 일부의 원자상수소는 석출한 금속중에 확산하여 거기에 흡장되는 일이 있다. 흡장된 수소의 양이 매우 많을때에는 도금에 크랙(균열)을 만들거나 도금이 박리되어 버리는 수가 있고 그렇게 되지 않을 경우에도 수소를 흡장하고 있으면 균열이 일어나기 쉽다. 석출된 금속에 수소가 흡장되는 정도는 석출되는 금속의 종류, 욕조성, PH, 전류밀도, 욕온도에 의존한다. 석출되는 금속에 관해서는 황산욕일경우 Cr > Mn > Fe > Co > Ni > Zn > Cu 의 순으로 흡장수소가 적게 된다는 것이 알려졌다.

PH가 상승하면 흡장되는 수소는 감소하나 그에 따라 수산화물이 함유되는 일이 있다. 전류밀도가 증가되면 발생하는 수소량도 많게됨으로 흡장 수소도 증가한다. 이와 같은 경우에는 석출조건이 확산지배로 됨으로 거친 석출물이 생기기 쉽고 이들은 형태적으로 수소개소를 흡장하게 쉬움으로 흡장수소량도 많게 된다. 욕온이 상승하면 철족금속(Fe, Co, Ni)일 경우에는 흡장수소량은 감소된다고 알려져 있다. 1 N의 $FeSO_4$ (PH 2.5 25℃)에서 2.0 A/dm^2으로 철을 석출시켰을 때의 흡장수소는 3.64 mℓ이었다고 보고 되어 있다.

14－2 도금의 내부응력

도금피막은 수산화물, 산화물, 수소, 음이온 계면 활성제등을 함유하기 때문에 결정격자에 난위(乱位)가 생긴다(그림 9)

또한 이와 같은 불순물을 함유하지 않아도 결정 입자가 미세하게 되어 경도가 큰 도금이 된다.

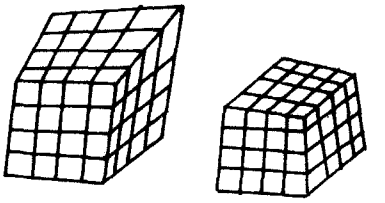
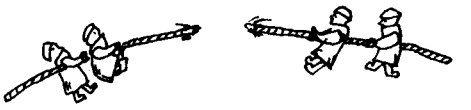


그림 9. 결정격자의 난위

한편 이와같은 결정격자에 난위(乱位)가 존재하면 도금피막내에 내부응력이 생기게 된다. 내부응력에는 인장응력과 압축응력이 있으며 전자는 체적이 감소하는 방향으로 후자는 체적이 증가하는 방향으로 작용한다. 실험에 의하면 니켈, 크롬, 철도금에서는 주로 인장응력, 아연 카드뮴도금에서는 압축응력이 존재한다.

크롬도금일경우 내부응력은 3700～6000 kg/cm^2 까지 달한다. 도금피막에 내부응력이 존재하면 도금에 균열이 생기거나 핏트가 확대하거나 극단적인 경우에는 도금이 박리해 버린다. (그림 10 참조)

도금 피막내의 내부응력



내부응력에 의해 도금에 균열발생

압축응력에 의한 부푸름 균열발생

그림 10. 도금피막중의 내부응력

도금이 얇을때는 도금피막은 하지의 영향을 받아 그것에 대응한 내부응력을 나타내고 있으나 도금이 두껍게되면 그 도금층 독자의 내부응력을 갖게된다.

내부응력은 전류밀도가 크게되면 증가하나 욕온이 높게되면 감소한다.

다음에 계면활성제(첨가제)의 영향에 관하여 기술하면 어떤 종류의 철가제는 내부응력을 감소시키나 어떤 종류의 것은 증가시킨다. 그리고

어떤 것은 내부응력의 성질을 변화시킨다 (인장 응력으로 부터 압축응력으로, 또는 그 반대로) 구리도금일 경우 디오뇨소를 첨가하면 그 농도가 낮을때 (0.1~0.2g/ℓ)는 인장응력을 나타내나 농도가 높게되면 (0.3~0.6g/ℓ)압축응력을 나타낸다는 것이 알려졌다. 니켈도금일경우 광택제(예를 들면 부틴 디올)을 첨가하면 내부응력이 증가함으로 좋지않으나 파라토루엔슬폰아미드는 도금의 내부응력을 아주 감소시키는 성질을 갖고 있음으로 광택제와 이것을 병용하면 내부응력이 적은 니켈도금을 할수가 있다.

14-3. 도금의 밀착성

도금할때 그 밀착성이 좋고 나쁘고는 중요한 문제임으로 여기서는 보통 행해지는 도금의 밀착성에 관하여 기술한다.

우선 도금되는 금속표면에 다량의 계면활성제나 기름등이 부착되어 있으면 이들은 환원된 금속원자가 표면의 결정격자에 조합(끼워 마처짐)되는 것을 저해함으로 밀착성이 좋은 도금을 얻을수가 없다. 또 표면에 산화막이 존재하면 일반적으로 밀착성이 나쁘다. 따라서 Ti, Mo, Aℓ과 같이 공기중이나 수용액중에서 용이하게 표면이 산화해 버리는 금속에 도금을 행하는 것은 곤란하다. (이들의 금속에 도금을 하기 위해서는 예를들어 산화막이 용해될 수 있는 상태에서 이들의 금속위에 먼저 Zn이나 Cu등의 중간체가 되는 금속을 석출시켜, 그위에 목적의 금속을 도금한다)보다 상세한 연구의 결과 도금의 밀착성에 관해서 아래와 같은 사실이 알려졌다.

(a) 밀착성이 좋은 도금은 석출한 금속이 하지금속의 결정구조을 이어받을 수 있을때 얻어진다. 따라서 석출되는 금속의 결정구조나 격자정수가 극단적으로 하지금속의 그것과 다르지 않다면 (격자 정수의 차가 15%이하) 밀착성이 좋은 도금이 얻어진다. 또 석출한 금속이 하지금속과 합금을 만들때에는 더욱 밀착성이 좋은 도금이 된다.

(b) 석출시의 전류밀도가 증가하면 확산지배로 되어 치밀한 도금이 얻어지지 않으므로 밀착력이 약하게 된다. 역으로 저전류 밀도에서는 치밀결정으로 전석되나 이때에는 내부응력 때문에 밀착력이 약하게 되는 경우가 있다. 또 도금피막에 흡장수소가 존재하면 밀착력이 나쁘게 된다.

14-4 도금의 경도

도금에서 얻어지는 금속은 야금학적제법으로 얻어지는 금속보다도 훨씬 경(硬)하다는 것이 알려졌다.

예를들면 크롬일경우 압연했을때 200~370 (kg/mm^2)임에 반하여 도금했을때는 400~970, 니켈일 경우 압연했을때 100~300, 도금했을 때는 130~580이라는 것이 보고 되어 있다.

도금의 경도는 석출시의 전류밀도, 욕온, 욕조성, 첨가제의 농도 등의 영향을 받는다. 전류밀도가 증가하면 경도가 아주 높게 나타난다. 욕온이 높게되면 일반적으로 경도가 감소한다. 욕조성의 영향은 복잡하다 크롬도금의 경우에는 크롬산의 농도가 높게되면 경도가 감소하는 경향이 있다. 그리고 니켈도금일 경우에는 욕의 PH가 상승하면 경도가 증가한다고 하는 보고가 있다. 첨가제를 가하면 일반적으로는 도금의 경도가 증가한다.

여러 실험결과로 부터 일반적으로 다음과 같은 사실이 알려져 있다.

도금의 경도는 (1)그의 결정입자의 크기에 기인한다. 결국 결정입자가 미세하게 되면 결정입계가 증가하며 그것은 스립(slip)면을 고정함으로 결정은 움직이지 않게 되고, 그결과 금속은 경(硬)하게 된다. (2)결정 격자의 난위(乱位)(이는 금속의 석출속도가 빠르거나 여러가지 이종물질-수소나 첨가제를 내장할때)에 기인한다. 이 경우도 (1)과 똑같은 이유로 도금이 경하게 되는 것이다.

니켈도금일 경우 이것을 진공중 450~500℃에 가열하면 경도는 현저하게 감소한다. 이것은 흡장되었던 수소가 방출되기 때문이다.

15. 도금할때 양극은 어떠한 거동을 하나

금속을 석출시키기(환원반응)위해서는 동시에 산화반응을 담당하는 다른 전극이 필요하다. 이것이 양극이다. 결국 도금할때에는

음극반응 $M^{n+} + ne \rightarrow M$ ..... 9)

양극반응 $M \rightarrow M^{n+} + ne$ ..... (10)

또는 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ ..... (11)

가 각각의 전극에서 동시에 일어나는 것이다.

양극반응에는 (10)식과 같은 반응(이것은 가용성 양극의 반응으로서 도금하는 금속과 동일

한 금속이 용해한다)과 (11)식과 같은 불용성 양극에서 생기는 반응이 있다. 여기서 우선 가용성 양극에 관하여 기술 하겠다.

이것은 예를 들면 니켈도금에 있어서 니켈양극을 쓸 경우이다. 니켈에서 양극 분극 (전위을 보다 높게 하면)이 되면 그림 11과 같은 전류

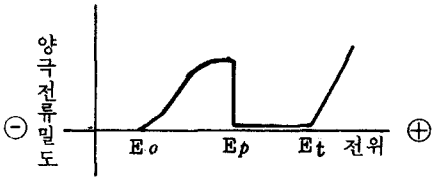


그림 11. 니켈의 양극 분극곡선

밀도—전위곡선이 측정된다.

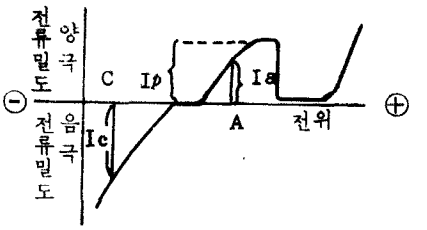
결국 그림에서 보전데 전위가 평형전위 Eo로 부터 양극분극이 되기 시작하면 이것에 따라 양극전류도 증가하나 ($Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$) 전위가 Ep에 달하면 급격히 전류가 흘르지 않게 된다. 계속하여 전위가 Et에 달하면 재차 전류가 흐르기 시작한다 ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ ……물의 분해)

여기서 E_0로 부터 Ep까지를 활성영역, E_p로 부터 E_t까지를 부동태영역, E_t로 부터 앞끝까지를 과부동태 영역이라고 하는데 부동태영역에서는 니켈은 거의 용해하지 않는다.

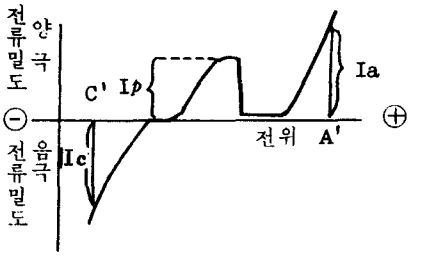
그림 12는 니켈도금을 할때의 양극분극과 음극분주곡선을 나타낸다. 그림 12(a)는 양극전류밀도 I_a가 양극의 부동태화 전류밀도 Ip보다도 적을 경우이고 그림 12(b)는 양극 전류 밀도 I_a가 Ip보다 큼으로 Ia가 과부동태 영역에 존재 할 경우이다.

도금할때 양극의 거동이 그림 12(b)와 같은 경우에는 욕전압이 매우 크고 또 이경우에는 산소의 발생과 함께 $Ni \rightarrow Ni^{3+} + 3e$와 같은 반응도 생긴다 이것은 도금에 있어서 좋지 않으므로 욕관리의 관점에서는 양극의 활성용해(그림 12 (a)의 경우)가 바람직 하다.

따라서 어느 조건하에서 양극이 부동태로 되어버릴때는 음극에 대해 양극의 면적을 충분히 크게 하면 양극의 전류밀도는 감소함으로 양극반응을 활성용해의 범위내로 유지 할 수가 있다. 또 양극의 면적이 음극의 그것에 비해 상당히



(a) A-C가 욕전압 (액저항은 무시)
$I_c S_c = I_a S_a$



(b) A'-C'가 욕전압 (액저항은 무시)
$I_c S_c = I_a S_a$

그림 12. 니켈의 양극, 음극 분극곡선 (Sa : 양극의 면적, Sc : 음극의 면적)

클때에는 전류가 흘러도 양극은 거의 분극되지 않는다 —전위가 달라지지 않는다— (그림 13) 그럼으로 욕전압의 변화는 음극 전위의 변화와 거의 같다. 따라서 욕전압을 관리하는 것은 음극전위를 관리 하는 것이 되어 대단히 편리한 것이다. 또한 니켈도금일 경우에는 욕중에 염

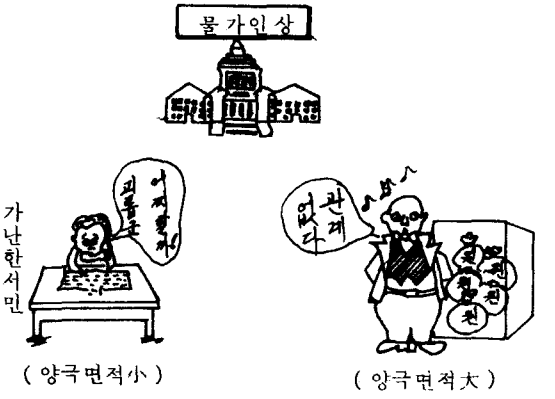


그림 13. 양극면적의 대소에 의해 고전류 밀도에 대한 부담력에 난이가 있다.

소이온이 존재하면 니켈 양극이 부동태로 되기 힘들다.

다음에 불용성 양극에 관하여 간단히 기술한다.

도금을 할때 불용성 양극을 사용하는 것은 (1)양극의 전류효율이 음극의 효율과 비교하여 극히 낮을 경우 (예를 들면 크롬도금일경우 — 일때 양극에 크롬을 사용하면 욕중의 크롬산의 농도가 증가한다) (2) 보조양극 (13 항 참조) 을 만들 필요가 있을때 목적 금속으로는 가공할수가 없을 경우, (3) 귀금속 도금을 할때 그것을 양극으로 하면 경제적으로 불리할 경우 등의 이유에서 이다. 불용성 양극으로는 크롬도금에 있어서는 납, 금도금에서는 스테인레스강, 그라파이트 (탄소) 등이 있다.

이들 불용성 양극을 사용할때는 양극에서 (11) 식에 따라서 산소의 발생이 일어남으로 용액중의 OH^-가 감소하여 욕의 PH가 저하 한다는 것에 주의를 기우릴 필요가 있다.

16. 쓸모없게 된것을 그대로 버려서는 안되는 배수처리, 및 그 기초적 사항

도금의 배수처리에 관해서는 여러종의 참고서에 쓰여 있음으로 여기서는 기본적인것에 관하여 기술코저한다.

16-1 금속수산화물의 침전

본지 12권1호 48P에 기술한바와 같이 예를 들어 구리이온은 그와 안정한 결합을 하는 배위자가 존재하지 않는 수용액중에서는 물이 배위한 수화이온 —$Cu^{2+}(H_2O)_4$ 이지만 보통 Cu^{2+}로 쓰고 있다.——으로서 존재하고 있으나 실은 이것은 산성 (황산산성) 의 수용액중에서의 일이다. 이때 그 용액의 PH를 높게함에 따라서 우선 $Cu^{2+}(H_2O)_4 \rightarrow Cu^{2+}(H_2O)_3(OH^-)+H^+$ 의 반응이 생기며 다음에 $Cu^{2+}(H_2O)_3(OH^-) \rightarrow Cu^{2+}(H_2O)_2(OH^-)_2+H^+$ 의 반응이 생긴다. (PH 5에서)최후로 이 구리이온은 소위 수산화구리 $Cu(OH)_2$의 침전이 되는데 이것을 정확하게 나타내면 그림 14 와 같이 OH^- 을 중개로하여 Cu^{2+} 가 3차원적으로 연결한 거대한 분자이다. 여기서 또다시 PH를 높이면 (PH 14이상)

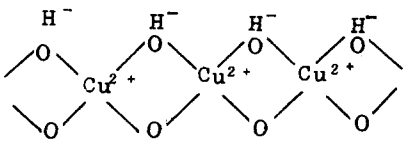


그림 14 . 구리수산화물의 침전

$Cu^{2+}(H_2O)_2(OH^-)_2 \rightarrow Cu^{2+}(H_2O)(OH^-)_3 + H^+$ 의 반응이 약간 일어나며 그결과 침전이 재차 조금 용해하게 된다.(이 이온은 CuO_2^{2-} 으로 쓰여지는 것이다)

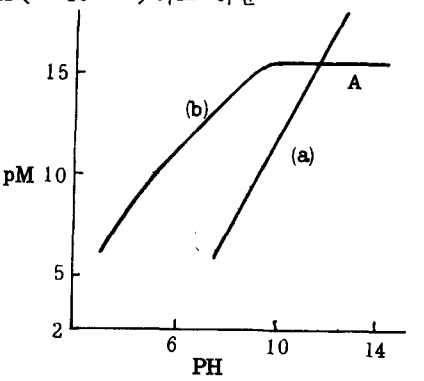
그럼에도 불구하고 구리이온용액중에 피로인산이온 $P_2O_7^{4-}$ 가 존재하면 PH5에 있어서도 수산화물의 침전이 생기지 않고 대신 구리는 피로인산 구리착이온 $[Cu(P_2O_5)]^{2-}$으로 되어 안전하게 수용액중에 존재하게 된다. 그러나 PH를 재차 높게하면 이 경우뿐만 아니라 일반적으로 착이온으로서 용해되어 있던 금속이온은 OH^-와의 결합이 우세하게 되며 그 결과 수산화물이 생기게 된다.

수산화물이 침전하면 용액중의 금속이온 농도는 감소가 될 뿐이며 그것은 결코 제로 (0) 로는 되지 않는다. 그 정도는 용해도적 (12식) 에 의해 나타낼수가 있다. (용해도적이 작을수록 용액중의 금속이온 농도는 낮다)

$$[M^{n+}][OH^-]^n = Ksp$$

여기서 $pM = -\log[M^{n+}]$라고 정의하면 ($PH = -\log[H^+]$ 와 같이 본것이다) pM 의 값이 크면 용액중의 금속 이온의 농도가 낮고 역으로 pM이 작으면 농도가 높다는 말이된다.

구리일경우 $[Cu^{2+}][OH^-]^2 = 5\times10^{-19}$임으로 $pCu = 2PH - 9.7$로 된다. 이 관계를 그림15의 직선(a) 으로 나타낸다. 한편 Cu^{2+}의 용액중에 EDTA (H_4Y로 나타낸다)가 Cu^{2+}의 몰수와 같은량 만큼 첨가 될때에는 그것은 알카리성 용액에서는 $[CuY]^{2-}$ 이라는 착이온으로 존재한다. 그의 안정도 수 (본지 12권1호 P49참조) 를 K ($=10^{18.8}$) 라고 하면



(a) $Cu(OH)_2$
(b) Cu^{2+} : EDTA = 1 : 1

그림15 . Cu^{2+} 이온의 pM-PH 곡선(25° C)

$$\frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]} = K = 10^{18.8}$$

이 성립한다.

그런데 이때 K가 매우 큼으로 EDTA와 결합되어 있지않은 Cu^{2+} 의 농도는 극히 적다(즉 pCu가 크다) 그러나 EDTA는 H_4Y와 같은 약산임으로 용액의 PH가 매우 작을때는 H_4Y로부터 H^+가 해리하지 않으므로 Cu^{2+}는 EDTA와 결합하여 CuY^{2-}와 같은 착이온으로 되지 않는다 (이같은 사실은 외관상 안정도정수가 작게 되었다는 것을 의미한다) 그럼으로 용액중의 Cu^{2+}의 농도가 높게 (pCu가 작게) 된다. 이 관계를 그림 15의 곡선 (b)에 나타낸다. 그림의 A점보다도 높은 PH에서는 수산화물이 생기나 A점보다 낮은 PH에서는 수산화물이 생기지 않는다. 결국 이경우에는 중화에 의해 용액중의 구리이온을 침전 제거할수는 없는것이다. 그러나 이용액에 황화물이온 S^{2-} (H_2S, Na_2S으로서)을 가하면 황화구리의 용해도적이 $[Cu^{2+}][S^{2-}] = 4 \times 10^{-38}$ 로서 극히 작으므로 $Cu^{2+} - Y^{4-}$의 결합이 끊어지고 새로히 CuS가 침전한다. 이때 CuS의 EDTA 용액에 대한 용해도는 예를 들면 0.01M, EDTA의 경우 PH 6에서 3.6×10^{-8} M, PH9에서 1.3×10^{-8} M, PH 12에서 2.4×10^{-9} M으로서 극히 작다. (참고적으로 EDTA를 함유하지 않은 중성용액중의 CuS의 용해도는 3.2×10^{-15} M 이나 산성용액중에서는 보다 커진다)

16-2 ORP는 무엇을 의미하는 것인가

예를 들면 Fe^{3+}와 Fe^{2+}가 존재하는 수용액중에 백금판을 침지하면 그 표면에서 $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ 의 평형반응이 성립한다. 이때 같은 용액중에 다른 불용성 전극을 삽입하여 외부전원에 의해 백금판을 양극으로 해주면 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$의 산화반응, 음극으로 해주면 $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$의 환원반응을 일으킬수가 있다. 이 경우에 백금판(전극)은 단지 전자를 주고 받기 위해서 쓰여지고 있을 뿐이다. 이와같은 경우의 전극 전위를 특히 산화환원전위 (ORP)라고 한다. 이온 농도(정확히는 활량)가 1일때의 그것(전위)을 표준산화환원전위라고 한다.

표 2에 몇가지의 이온 표준환원전위를 나타낸다. 표에 있어서 표준산화환원전위는 그것이 보다 귀(+)한것일수록 반응의 좌변의 이온이 그만큼 환원되기 쉽다는것과 역으로 비(-)한 것일수록 우변의 이온이 산화하기 쉽다는것을 의미한다.

표 2. 표준산화환원전위

산 화 환 원 반 응	Vvs.NHE
① $CNO^- + H_2O + 2e \rightleftarrows CN^- + 2OH^-$	-0.97
② $SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_2O$	-0.09
③ $Fe^3 + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0.77
④ $ClO^- + H_2O + 2e \rightleftarrows Cl^- + 2OH^-$	+0.89
⑤ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33

따라서 표 2 ⑤의 중크롬산이온 $Cr_2O_7^{2-}$ 과 ② 의 아황산이온 SO_3^{2-} 과를 혼합하면 산성에서 중크롬산이온은 3가의 크롬이온으로 환원되고 아황산이온은 황산이온으로 산화되는것이다. (이것이 크롬도금의 배수처리에 관한 반응이며 또 시안도금욕의 배수처리는 표 2의 ① 과 ④의 산화환원반응으로 행해진다)

그러면 크롬도금의 배수처리에 관한 산화환원반응에 대해서 보다 상세히 생각해보면 크롬도금액의 배수에는 그것이 산성일때는 중크롬산이온이 존재한다. 이때 이 배수에 환원제 SO_3^{2-}가 소량첨가되면 $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$ ……(13) 의 반응에 의해 Cr^{3+}가 생성됨으로 ORP는 25℃에 있어서 표 2의 ⑤에 대응하는 전위

$$E = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{[CrO_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

을 나타낸다. 또다시 SO_3^{2-}가 첨가되면 Cr^{3+}의 농도가 증가하고 $Cr_2O_7^{2-}$가 감소함으로 ORP는 보다 비하게 된다.

그러나 최초의 $Cr_2O_7^{2-}$의 농도에 대해 3배의 SO_3^{2-}가 첨가되는 점(당량점)을 넘게되면 용액중에 존재하는 $Cr_2O_7^{2-}$의 농도는 무시될 정도가 된다.

((13)식의 반응 평형정수는

$$K = \frac{[Cr^{3+}]^2[SO_4^{2-}]^3}{[Cr_2O_7^{2-}][SO_3^{2-}]^3[H^+]^3} = 10^{118}$$

로 극히 큼으로 (13)식의 반응은 100% 진행한다고 생각해도 좋다)

그 이후의 ORP는 표 2의 ② 의 반응에 대응하는 전위

$$E = -0.09 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^2}{[SO_3^{2-}]}$$

을 나타내게 된다. 그리고 재차 SO_3^{2-}가 첨가되면 SO_4^{2-}의 농도가 일정(최초에 $Cr_2O_7^{2-}$의 양이 일정하였으므로)함으로 SO_3^{2-}의 농도가

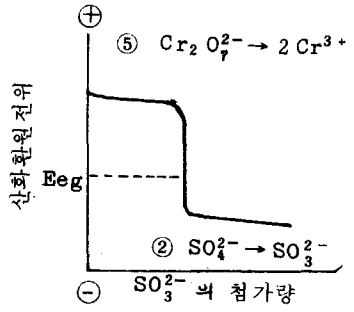


그림 16. 중크롬산 이온을 환원할때의 ORP의 변화

증가함에 따라 ORP는 재차 비하게된다. 이때 ORP는 당량점을 사이에 두고 그림 16과 같이 급격히 저하하게 되는것이다.

그리하여 배수처리를 할때 ORP 미터를 사용하여 그 설정전위를 당량점이하의 적당한 전위(보통 PH3에서 250mV이하 - PH3, 250mV의 조건에서는 이론상 $[Cr^{3+}]^2/[Cr_2O_7^{2-}] = 10^{43.7}$로 되어 6가 크롬은 거의 전부 3가 크롬으로 환원된다)로 정해둔다. 배수의 ORP가 그 전위보다도 귀하게(높게)되면 자동적으로 SO_3^{2-}가 첨가되도록 하면 크롬도금의 배수처리가 자동적으로 이루어지도록 되는것이다. 이때 PH도 자동적으로 소정의 값에 유지되도록 해주어야 한다.

강좌 끝.