

## 〈技術資料〉

## ASTM 作業標準시리즈 14

## 전주용 구리 및 니켈도금용액 사용상의 작업표준\*

李熙雄\*\* 訳

## 서 론

전주는 특히 복잡한 모양, 까다로운 치수 허용오차(tolerance), 표면구조, 정밀성 및 얇은 두께를 필요로 할 경우 특기할만한 장점을 갖고 있는 중요한 가공법이다. 이 작업표준은 일반도금법에는 익숙하지만 전주의 구체적 개념과 좀더 세밀한 기술에 익숙치 못한 도금기사와 기술자를 위한 지침으로 사용된다. 이 기술정보는 전주품 사용에 필수적인 기계적 또는 물리적 성질들이 다루어져 구리 또는 니켈 전주품 생산에 적합한 전해액을 선택하는데 도움이 될 것이다.

## 1. 적용범위

1.1. 이 작업표준은 구리 및 니켈 전주 용액의 용도에 관한 기술정보를 제공해 준다.

(1) 황산구리, (2) 붕불화구리, (3) 왓쓰니켈, (4) 솔퍼민산니켈용액에 대한 표준조성과 작업조건을 상술한다.

1.2. 전해석출물의 기계적 및 물리적 성질에 관한 정상적인 수치범위를 표에 나타냈다.

1.3. 작업조건과 용액조성의 변화는 도금층의 기계적 성질과 밀접한 관련이 있다.

1.4. 이 방법은 전주용액의 사용방법에 한정되었으며 전주제품을 생산기 위해 한원형의 준비원형의 응용 및 설계와 같은 제조소를 모두 망라하고 있지는 않다. 설계자, 엔지니어 및 전주기술자는 전주용 원형가공에 대해서는 ASTM 작업표준 B431을 참고하고, 전주제품의 공업적 설계를 위해선 ASTM 작업표준 B450을 참고하는 것이 좋다.

## 2. 전주용액

2.1. 전주품을 생산하는데 사용되는 전해액과 작업조건은 보통 전주기사에 의해 선정된다. 전

주기사는 전주품의 요구조건을 만족시키기 위해 작업조건과 욕조성을 변화시켜도 좋다.

2.2. 전주에서 요구되는 성질을 얻기위해 도금용액 및 작업조건의 면밀한 관리가 필요하다. 도금하려는 부위를 깨끗이하고 특히 사고로 인한 오염이 없는 용액의 유지가 필수적이다. 일관된 전주품을 생산하는데는 욕온도, 교반 및 용액여과를 조절하는 장치가 필요하다.

2.3. 도금용액에 입자미세화제(광택제), 습윤제 또는 기타 첨가제의 사용은 전주품의 기계적 성질에 큰 영향을 주게 된다. 이 작업표준은 이런 시약들이 첨가되지 않은 용액을 사용한다는 것에 근거를 두고 있지만 이 작업표준에 주어진 용액조성과 같이 이들 시약들이 자주 사용된다.

2.3.1. 특정한 결과를 얻기위해 첨가제를 사용할 때는, 그 사용법, 관리 및 영향에 관해서 정확한 자료를 알아두어야 한다. 만약 용액이 판매자에 의해 공급된다면 특정 첨가제의 사용법에 관해 자문을 받아야 한다.

## 3. 양극

3.1. 불용성 양극을 사용하게되면 전주품의 성질에 큰 변화를 야기할 수 있다. 여기 표에 나타낸 특정수치는 활성화된 가용성 양극을 사용할 때를 근거로 하고 있기 때문에, 이들 성질이 변화될 가능성을 염두에 두어야 한다.

\*원문은 ASTM B503-69(1978)임. 부제목 ASTM 前處理시리즈를 ASTM 作業標準 시리즈로 변경하고 시리즈 넘버는 연이어 달았음.

\*\*홍익공대 금속과 전임강사

3.2. 니켈술퍼민산 용액중에서 부동태 또는 불용성 양극을 사용하면 유황이 함유된 화합물이 생성되고 이것이 축적하게 되면 도금층중에 유황의 개재물때문에 전주품의 성질에 중대한 변화를 주게된다. 염소함량의 증대는 환성상태의 양극이 부동태로 되는 경향을 감소시켜준다.

3.3. 니켈술퍼민산 용액중에 연화물 또는 부동 화물이 없을 때에는 유황-테플라라이지드 니켈을 양극재료로 사용해서 적절히 부식이 일어나도록 해주는 것이 좋다.

3.4. 불용성 양극이 왓쓰니켈 및 황산구리 전주용액에서 가끔 쓰이는데 이러한 조업 조건에서는 용액중의 금속-이온 함량과 PH의 변화에 대한 여유를 두어주는 것이 필수적이다. 여기서 첨가제를 사용하게되면 첨가제가 산화되어 아주 복잡하게 된다.

#### 4. 기계적 성질

4.1. 전주품에서는 인장강도, 경도, 연신율의 관계가 때때로 가공금속과는 상당히 틀리다.

4.1.1. 전주품의 인장강도는 일반적으로 경도의 증가에 따라 증가된다. 그리고 대개의 경우 연신율은 감소된다. 대개 단순한 도금층이나 특정한 한 전해액에서는 원하는 값의 모든 기계적 성질들을 얻을 수는 없다.

4.1.2. 기계적 성질은 도금층의 두께에 따라 상당히 변화한다.

4.1.3. 매우 얇은 도금층을 시험하게 되면 기계적 성질의 재현성이 거의 없다.

4.2. 이 작업표준은 원하는 기계적 성질을 가진 전주품을 생산하는 대략적인 지침으로 사용하는 것이 좋다. 특수한 경우 더 정밀한 자료가 요구 될때는 더 상세한 정보를 다음 기술 문헌에서 찾아보는 것이 좋다. (이 작업표준 끝에 있는 참고문헌 1~7을 참조할 것)

#### 5. 전주품의 시험

5.1. 전주품의 생산기술은 전주된 도금층에 알맞는 시험방법의 발달보다 더 빨리 발전되어왔다. 따라서 주의깊게 적절한 시험방법을 선택할 필요가 있다.

5.2. 어떤 전주품으로부터 얻은 기계적 성질의 측정치가 시험하는 방법에 따라 달라질 수 있다. 따라서 전주품의 구매자와 생산자간의 규격 요구 조건에 있어서는 시험방법을 꼭 정해야 한다.

5.2.1. 기계적 성질 시험은 확립된 시험법에 준해서 시행되어야 한다. 시험법에 대한 제안된 정보자료는 이 작업표준 끝에 있는 참고문헌 8~12에 주어졌다.

5.3. 구매자가 전주품의 인수시험을 위한 샘플링 계획을 마련해 두는것이 좋다. 왜냐하면 전주품에서는 일반적인 샘플링 절차가 적용되지 않기 때문이다.

#### 6. 전해액 조성, 작업조건 및 기계적 성질에 영향을 주는 변수의 표

6.1. 표1과 표2에 주어진 자료는 일반적인 용액조성, 작업조건 및 기계적 성질들이다. 이들

표1. 니켈 전주 용액

	전해액 조성 g/l			
	왓 쓰 니 켈		술퍼민산 니켈	
	NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O	225~300	Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	315~450
	NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	37.5~52.5	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	30~45
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30~45	NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0~22.5
	작업 조건			
온도	46~66°C		32~60°C	
교반	공기 또는 기계적		공기 또는 기계적	
음극전류밀도	3~11A/dm <sup>2</sup>		0.5~32A/dm <sup>2</sup>	
양극	가용성 니켈		가용성 니켈	
PH	3.0~4.2		3.5~4.5	

기 계 적 성 질		
인장강도, MPa	345~485	415~620
연신율, %	15~25	10~25
경도 (빅커스경도, 100g하중)	130~200	170~230
내부응력, MPa	125~185인장	0~55인장

은 단지 권장 지침으로만 사용되어야 한다.

6.2. 표3, 4, 5, 6에 주어진 여러수치는 전주 품의 기계적 성질을 개조하기 위해 용액이나 작업조건을 변경하고자 할때 지침으로 쓰여져야한다. 용액조성이나 작업조건을 변경하면 어떤 하나의 기계적 성질에 변화를 줌과 아울러 역시 다른 기

계적 성질을 변화시킨다.

6.3. 만약 한가지 이상의 기계적 성질을 맞추어 줄것을 요구하거나 규정할때는 양립할 수 있는 값이 주어지거나 규정되어야만 한다. 예를들어 최대 인장 강도와 최대 연신율은 하나의 전주 품에서는 얻어질 수 없다.

표 2. 구리 전주 용액

	전해액 조성 g/l	
	황 산 구 리	붕 불 화 구 리
	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O 210~240 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 52~75	Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 225~450 HBF <sub>4</sub> PH0.15~1.5로 유지 하 기에 충분한 양
작 업 조 건		
온 도	21~32℃	21~54℃
교 반	공기 또는 기계적	공기 또는 기계적
음극전류밀도	1~10A/dm <sup>2</sup>	8~44A/dm <sup>2</sup>
양 극	가용성구리-주조 또는 전해	가용성구리-주조 또는 전해
기 계 적 성 질		
인장강도, MPa	205~380	140~345
연신율, %	15~25	5~25
경도 (빅커스경도, 100g하중)	45~70	40~80
내부응력, MPa	0~10인장	0~105인장

표 3. 도금층의 기계적 성질에 영향을 미치는 변수-산성황산구리 용액

성 질	조 업	용 액 조 성
인장강도	용액온도를 증가시킴에 따라 약간 감소한다. 음극전류밀도를 증가시킴에 따라 현저히 증가한다.	제한된 범위내에선 황산구리 농도의 변화에 비교적 무관하다. 제한된 범위내에선 황산농도의 변화에 비교적 무관하다.
연 신 율	용액온도를 증가시킴에 따라 감소 한다. 음극 전류밀도를 높여줌에 따라 약간 증가한다.	높은산농도, 특히 낮은 황산구리농도는 약간 연신율을 감소시킨다.
경 도	용액온도를 높임에 따라 약간 감소 한다. 음극전류밀도의 변화에 비교적 무관하다.	비교적 황산구리농도에 무관하다. 산 농도를 증가시킴에 따라 약간 증가한다.

내부응력	용액온도를 높임에 따라 증가한다. 유극전류밀도를 증가함에 따라 증가한다.	황산구리농도에 비교적 무관하다. 산 농도를 증가시키에 따라 극히 조금 감소한다.
------	---	---

표 4. 도금층의 기계적 성질에 영향을 주는 변수—붕분화구리용액

성 질	조 입	용 액 조 성
인장강도	용액온도를 증가시키에 따라 증가한다. 유극전류밀도를 증가시키에 따라 증가한다.	붕분화구리 농도의 증가에 따라 증가한다. 붕분산 농도에 비교적 영향을 받지 않는다.
연 신 율	용액온도를 증가시키에 따라 증가한다. 유극전류밀도를 증가시키에 따라 감소한다.	붕분산구리 농도를 증가시키에 따라 증가한다. 붕분산 농도에 비교적 영향을 받지 않는다.
경 도	용액온도를 증가시키에 따라 감소한다. 유극전류밀도를 증가시키에 따라 증가한다.	붕분화구리 농도를 증가시키에 따라 감소한다. 붕분산 농도에 비교적 영향을 받지 않는다.

표 5. 도금층의 기계적 성질에 영향을 주는 변수—착용액

성 질	조 입	용 액 조 성
인장강도	제한된 범위내에서는 도금용액 온도에 비교적 무관하다. 유극전류밀도의 변화에 비교적 무관하다.	니켈함량을 증가시키에 따라 증가한다. 염소함량의 증가에 따라 증가한다.
연 신 율	55°C까지는 온도를 증가시키면 증가하지만 55°C 이상의 온도에서는 약간 감소한다. 제한된 범위내에서 pH의 변화에 비교적 무관하다.	니켈함량을 증가시키면 감소한다.
경 도	55°C까지는 온도상승하면 감소하지만 55°C 이상에선 증가한다. 5.4A/dm <sup>2</sup> 까지는 유극전류밀도를 증가시키면 상당히 감소한다. 더 높은 밀도에서는 전류밀도를 높이면 경도는 증가한다.	니켈함량을 증가시키면 증가한다. 염소함량을 증가시키면 증가한다.
내부응력	도금용액온도에 비교적 무관하다. 유극전류밀도를 증가시키면 처음엔 약간 감소하고 다음에는 증가한다. 제한된 범위내에서 pH 변화에 비교적 무관하다.	니켈함량을 증가시키면 약간 증가한다. 염소함량을 증가시키면 현저하게 증가한다.

표 6. 도금층의 기계적 영향을 주는 변수—솔퍼민산니켈용액

성 질	조 업	용 액 조 성
인장강도	49℃까지 온도상승에 따라 감소 하지만 그 이상에서는 온도상승에 따라 천천히 증가한다. PH를 높여줄수록 증가한다. 전류밀도를 상승함에 따라 감소한다.	니켈함량을 증가시키면 천천히 감소한다.
연 신 율	온도가 43℃에서 상하로 벌어 질수록 감소한다. PH를 상승시키면 감소한다.  전류밀도를 증가시키면 중간정도로 증가한다.	니켈함량이 증가하면 약간 증가한다.  염소함량을 증가시키면 약간 증가한다.
경 도	제안된 조업범위내 에서는 온도상승과 함께 증가한다. 용액PH를 증가시키면 증가한다.  약13A/dm <sup>2</sup> 에서 최소점에 이른다.	니켈이온 농도를 증가시키면 약간 감소한다. 염소함량을 증가시키면 약간 감소한다.
내부응력	용액온도를 높여줄수록 감소한다.  PH4.0~4.2에서 최소점에 이른다.  전류밀도를 증가시킬수록 증가한다.	제안된 범위내 에서는 니켈이온 함량의 변화에 비교적 무관하다. 염소함량을 증가시킬수록 상당히 증가한다.

pany Ltd., Colchester, England, 1964, pp. 5-24.

- (1) Safranek, W.H., "Physical and Mechanical Properties of Electroformed Copper." *ASTM STP-318*, Am. Soc. Testing Mats., 1962, pp. 44-53.
- (2) Diggin, M.B., "Modern Electroforming Solutions and Their Applications," *ASTM STP 318*, Am. Soc. Testing Mats., 1962, pp. 10-26.
- (3) Zenter, V., Brenner, A., and Jennings, C. W., "Physical Properties of Electrodeposited Metals, i-Nickel," *Plating, PLATA*, Vol. 39, No. 8, 1952, pp. 865-927.
- (4) Hammond, R.A.F., *Nickel Plating From Sulfamate Solutions*, Benham and Com-
- (5) Lamb, V.A., and Valentine, D.R., "Physical and Mechanical Properties of Electrodeposited Copper," *Plating, PLATA*, Vol. 52, No. 12, December 1965, pp. 1289-131..
- (6) Lamb, V.A., and Valentine, D.R., "Physical and Mechanical Properties of Electrodeposited Copper, The Sulfate Bath," *Plating, PLATA*, Vol. 53, No. 1, January 1966, pp. 86-95.
- (7) Marti, J.L., "The Effect of Some Variables Upon Internal Stress of Nickel as Deposited from Sulfamate Electrolytes," *Plating, PLATA*, Vol. 53, No. 1, January 1966, pp. 61-71.

- (8) ASTM Method E 92, Test for Vickers Hardness of Metallic Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, Part 10.
- (9) ASTM Methods E 8, Tension Testing of Metallic Materials, *Annual Book of ASTM Standards*, Parts 6, 7, and 10.
- (10) Read, H.J., "Hardness Tests in Metal Finishing," *Proceeding*, TPAEA, Am. Electroplaters Soc., Vol. 50, 1963, pp. 37-43.
- (11) Borchert, L.C., "Investigation of Methods for the Measurement of Stress in Electrodeposits," *Proceedings*, TPAEA, Am. Electroplaters Soc., Vol. 50, 1963, pp. 44-50.
- (12) Van Tilberg, G.C., "The Measurements of Ductility," *Proceedings*, TPAEA, Am. Electroplaters' Soc., Vol. 50, 1963, pp. 51-53.

## 질 의 응 답

㉠ 크롬도금한 볼을 사용중, 하지의 절로 부터 녹이 발생하여, 사용처로부터 크레임용 결어와 공탁을 적고있다. 해결책을 알고싶다. 도금의 두께는 두께 50 $\mu$ m, 하지를 액체호오닝으로 거칠게하고 그 위에 세리면(剝地)도금을 하고있다. 그리고 제품의 사용상태는 좀 습기가 있는 환경이다.

㉡ 아마도 도금이 얇았되었기 때문이라고 생각된다. 두텁게 올리면 해결되리라고 믿는다. 일반적으로 크롬도금으로 소지를 방청하기 위해서는 도금층에 균열이 생기더라도 그것이 소지까지 관통하지 않을 정도의 두께로 도금하는 것이 필요하다. 도금한 그대로의 상태에서 최소 50 $\mu$ m, 안전을 위해서는 100 $\mu$ m의 두께가 필요하다. 아울러 밀착이 나쁜 도금은 내식성도 떨어짐으로 밀착이 좋은 도금을 하는것이 매우 중요하다.

㉢ 대표적인 장식크롬도금 공정으로 Cu-Ni-Cr 도금과 Ni-Cr도금이 있는데 품질파리의 점에서 Cu-Ni-Cr도금은 어떠한 이점이 있는가?

㉣ 아래와 같은 몇가지 이점이 있다.

① 구리도금층을 연마를 하게되면 그에 의해, 소지의 표면결함이 수정됨과 동시에 도금면의 편환이 연마에 의해 메워져서 내식성이 향상된다.

② 아연합금이나 알루미늄합금소지에 대한 도금품질이 안정된다.

③ 도금면의 소지변형이 일어나도 내식성이 떨어지지 않는다.

④ 복로식 내식시험에 있어서 내식성이 Ni-Cr 도금보다 우수한 결과를 나타낸다.

⑤ 구리도금한 것을 얇은 니켈도금층에 대한 장식크롬도금의 내식성이 우수하다.

㉤ 철제부품에 왓스니켈도금을 실시할때 먼저 구리푸라쉬(Cu flash)를 하는 이유는 어디에 있는가? 또 철강상에 직접 Ni-Cr도금을 하지 않고 Cu-Ni-Cr다층도금을 하는것은 어느경우인가?

㉥ 왓스니켈도금전에 구리푸라쉬를 하는 이유는 어느곳에도 없다. 시안화구리 푸라쉬를 하게 되면 어느정도 세정을 할 수는 있으나, 세정을 목적으로 한다면 전해탈지를 하는편이 효과적이다.

다음에 구리를 니켈, 크롬의 하지로 쓰고 있는 것은 2가지 이유가 있다. 하나는 내식성을 결정하는 전해 도금두께를 얻을때 니켈보다도 구리가 값이 싸기 때문이며, 또 다른 이유는 만약 표면에 버프질을 할 경우 구리일때가 용이할뿐아니라 용동하여 도금면의 기공이나 빈홀을 메우는 경향이 있고 또 니켈과 같이 부동태화의 문제도 일어나지 않기때문이다.

㉦ 2층니켈도금에서는 하층에 반광택니켈도금을 실시하고 있는데 이 반광택니켈도금은 품질향상에 어떤 역할을 하고있는 것인가?

㉧ 반광택니켈은 유풀을 함유하지않은 주상조직(柱狀組織)을 갖고있어서 평활성과 연성이 좋다는것과, 화학적 용해속도도 광택니켈층에 비해 더딘 특징을 갖고있다. 또한 부식분위기 중에서 음극적으로 방식이 되기때문에 예를들어 한개의 편환이 소지까지 달해도 그 주위에 새로운 편환이 발생하는 것을 억제하는 역할을 하게된다.