

## 〈研究論文〉

## 화학도금법에 의한 강의 니켈 및 크롬도금

김 만\* 김대룡,\*\* 윤병하\*\*\*

Studies on the Chemical Plating of  
Nickel and Chromium on Steel

Man Kim, Dai-Ryong Kim, Byung-Ha Yoon

## ABSTRACT

In chemical plating of nickel and chromium on steel, studies on various factors affecting the plating operations were carried out. The optimum bath compositions and operating conditions were obtained. The structure and properties of the as deposits or deposits after heat treatment were investigated.

- (1) The most optimum conditions for the chemical nickel and chromium plating were;  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]; 0.5\sim 0.8$ ,  $[\text{Cr}^{3+}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]; 0.6\sim 0.9$   
PH; 5.0~5.5, temperature; 90~95°C
- (2) In the case of nickel deposition, the hardness of deposits increased with increasing phosphorous contents. Heat-treating at the temperature range 200°C to 600°C, the maximum hardness of deposits was obtained at 400°C and decreased at temperature above 400°C due to growth of  $\text{Ni}_3\text{P}$ .
- (3) Corrosion resistance of chemical nickel deposits was improved with increasing of phosphorous contents and heat treating temperature.

## 1. 서 론

화학도금법은 1845년 Wurtz<sup>1)</sup>가 차아인산 이온에 의해 니켈이 환원되어짐을 발견한 이래 많은 사람들에 의해 연구가 계속되었으며, 1914년

Roux<sup>2)</sup>가 처음으로 차아인산 니켈도금욕의 특허를 얻었다. 차아인산염에 의한 니켈환원의 공업적인 응용은 1946년 Brenner와 Riddell<sup>3)</sup>이 석유합성 연구중에 우연히 발견하여 공업적 응용의 기초를 세웠고 1950년에 환원반응에 의한 니켈도금법의 특허<sup>4)</sup>를 얻었다. 또 1953년 Brenner<sup>5)</sup>는 차아인산염에 의한 니켈의 환원시에 단순하게 니켈만 석출되는 것이 아니고 니켈-인의 2원합금이 석출하여 경도가 극히 높아진다는 사실을 발

\*경북대학교 금속공학과 대학원생

\*\*경북대학교 공대 금속과 조교수

\*\*\*경북대학교 공대 금속과 교수

결했다. 그리고 1954년<sup>10)</sup>에는 이러한 니켈 화학도금이 철강 소재 뿐만 아니라 비철합금에도 응용될 수 있음을 발표했으며, 1955년 Harry J. West<sup>10)</sup>는 차아인산 나트륨에 의하여 니켈 외에도 크롬도 석출가능함을 발표했다. 같은해에 Pearlstein<sup>11)</sup>은 유리, 도기, 고무, 합성수지 등의 표면에도 황산화처리를 함으로써 양호한 도금이 얻어짐을 발표했다.

이와같이 니켈의 화학도금에 관한 연구는 1950년대에 거의 완성되었으나 값싼 환원제의 제조에 대한 개발과 도금액의 재생 및 연속도금법 등 다소 해결되지 못한 문제들이 있었기 때문에 전기도금법으로는 양호한 도금이 거의 불가능한 복잡한 형상의 물품이나 내마모성을 요구하는 정밀부품에만 이용되고 있다. 그래서 본 연구에서는 강의 소지에 대한 니켈과 크롬의 화학도금에 대한 기초자료를 연구하여 공업적인 응용에 사용할 수 있게 한다. 이를 위해서 도금액의 조성과 도금조건을 여러가지로 변화시키면서 그때 얻어지는 도금층의 석출속도와 물성을 조사하여 최적의 도금액 조성과 도금조건을 찾아내며 얻어진 도금층을 열처리 하였을 때 얻어지는 조직, 경도 및 내식성의 변화도 함께 조사하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 시편은 시중에서 판매하고 있는 강판을  $25 \times 50 \times 1$  (mm) 크기로 제작하여 시편상단에 1.5mm의 구멍을 뚫고 표면을 연마지 1200번까지 차례로 연마한 후 공기중량을 0.1mg까지 정밀하게 측정했다. 이 시편을 pyrex로 가공한 시편결이에 5개씩 걸어 유기용제 및 알칼리 탈지를 사용하였으며, 그 후 20% HCl 용액에서 30초 동안 표면황산화처리 시키고 이를 다시 5% NaOH 용액에서 중화처리 한 뒤 깨끗한 증류수로 세척하여 도금에 사용하였다.

최적의 도금조건을 결정하기 위하여 니켈도금액에서는 PH를 4~7, 온도를 50~100°C, 황산니켈의 농도를 0.114~0.171mol/l, 차아인산나트륨의 농도를 0.049~0.189mol/l, 초산나트륨의 농도를 0.03~0.18mol/l로 변화 시켰으며, 크롬도금액에서는 PH를 4~7, 온도를 60~100°C, 초산크롬 0.12mol/l, 초산니켈 0.004mol/l, 글루콘산나트륨 0.18mol/l, 초산나트륨 0.153mol/l, 차아인산나트륨 0.094mol/l로 실험하였다.

위에서 나타낸 각 조건에서의 석출속도를 구하고 또 석출된 도금층의 물성을 비교 조사 하였다. 이때 도금의 석출량은 도금전후 단위면적당 시편의 중량변화로 부터 구하였다. 이 외에도 첨가제로 질산, 주석산, 살리실산의 영향을 조사하고 공업적으로 중요한 처리물량(도금액 부피당 처리물품의 표면적)에 대해서도 조사하였다.

도금된 일부의 시편에 대해서는 성제한 아르곤 가스 분위기 하에서 200°C~600°C의 온도 범위에서 열처리하여 이에 따른 도금층의 조직, 경도 등의 변화를 조사하였으며, 열처리 전후의 시편 각각에 대하여 산 및 염용액을 사용한 침지법과 염수분무시험을 하여 내식성의 변화도 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### (1) 니켈도금액의 조성

#### 1) PH의 영향

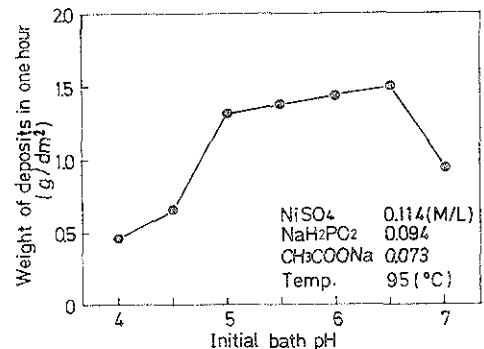


Fig. 1 Rate of chemical nickel deposition from a sulfate bath as a function of the pH, (NiSO<sub>4</sub>; 0.114M/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>; 0.094M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.073M/L, Temp.; 95°C).

Fig. 1은 NiSO<sub>4</sub> 0.114mol/l, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0.094mol/l, CH<sub>3</sub>COONa 0.073mol/l로 일정하게 하고, 온도를 90°C로 유지 하였을 때 PH의 변화가 석출량에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 PH가 증가함에 따라 석출속도도 증가하여 PH 6.5일 때 최대값을 나타내고, 그 이상에서는 감소함을 알 수 있다. 이와같이 니켈의 석출속도가 PH가 증가함에 따라 커지게 되는 것은 PH가 증가함에 따라 환원제인 차아인산 이온의 산화가 촉진되기 때문이며 PH 6.5이상 일 때 감소하는 이유는 도금액이 극도로 불안정하게 되어 석

제 시편에 석출이 일어나지 않고 용기벽이나 분말상으로 석출되기 때문이다. 따라서 도금액의 안정성과 석출속도를 고려할때 PH는 5~5.5의 범위로 하는 것이 가장 좋다고 판단된다.

2) 온도의 영향

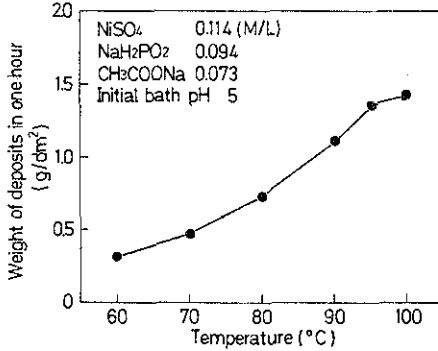


Fig. 2 Rate of chemical nickel deposition from a sulfate bath as a function of the temperature, (NiSO<sub>4</sub>; 0.114M/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>; 0.094M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.073M/L bath pH; 5).

Fig. 2는 온도의 영향을 조사하기 위하여 Ni SO<sub>4</sub> 0.114mol/l, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0.094mol/l, CH<sub>3</sub>COONa 0.073mol/l, PH5로 일정하게 유지하고 온도를 50°C~100°C까지 10°C 간격으로 변화시키면서 1시간 동안의 석출량을 구한 결과이다. 여기서 석출량은 온도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있으며, 60°C 이하에서는 도금이 거의 되지 않았다. 따라서 화학도금에 있어서 도금액의 온도는 높을수록 석출속도가 빨라져서 좋다고 생각된다. 그러나 액의 온도가 100°C가 넘으면 액의 증발이 대단히 심하여 도금액의 조성이 변하게 되며, 도금액이 과도하게 농축될 때는 액이 불안정하여 분말상의 침전물이 많이 생기게 된다. 본 실험의 결과를 보면 액의 온도를 95°C까지 올리는 것은 조역상 가능하다고 본다.

3) 황산니켈과 차아인산 농도의 영향

Fig. 3에서 6까지는 PH를 5, 온도를 95°C로 고정하고 황산니켈과 차아인산 나트륨의 농도를 변화시키면서 시간에 따른 석출량의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 3은 황산니켈 농도를 0.114mol/l로 고정하고 차아인산 나트륨의 농도를 변화시켰을 때의 결과이다. 여기서 어느 경우나 모두 시간에 대하여 석출량이 거의 포물선적으로 증가하고 있으며

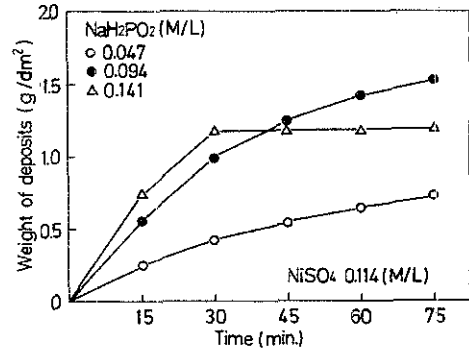


Fig. 3 Effect of the concentration of sodium hypophosphite on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (NiSO<sub>4</sub>; 0.114M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.073M/L, pH; 5, temp.; 95°C).

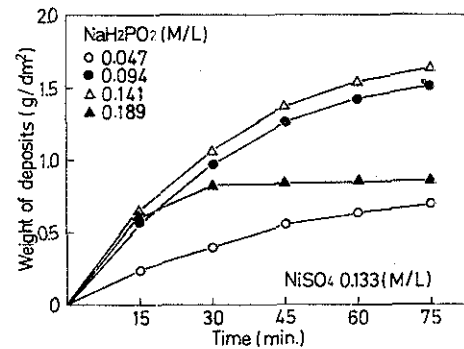


Fig. 4 Effect of the concentration of sodium hypophosphite on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (NiSO<sub>4</sub>; 0.133M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.073M/L, pH; 5, temp.; 95°C).

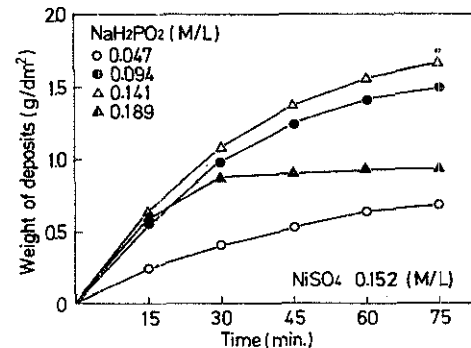


Fig. 5 Effect of the concentration of sodium hypophosphite on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (NiSO<sub>4</sub>; 0.152M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.073M/L, pH; 5, temp.; 95°C).

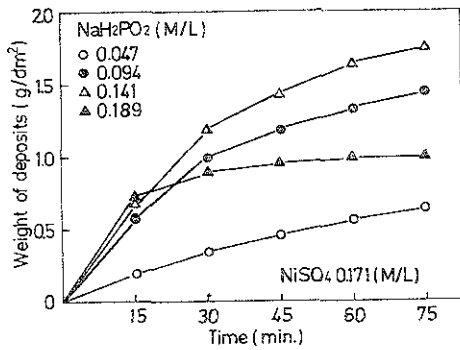


Fig. 6 Effect of the concentration of sodium hypophosphite on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (NiSO<sub>4</sub>: 0.171M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.073M/L, pH; 5, temp.; 95°C).

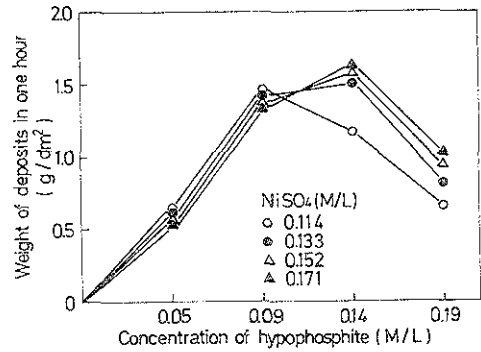


Fig. 7 Effect of the concentration of nickel sulfate and hypophosphite on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (CH<sub>3</sub>COONa; 0.073M/L, pH; 5, temp.; 95°C).

한시간 동안의 석출량은 차아인산 나트륨의 농도가 증가함에 따라 증가하여 차아인산 0.094mol/l 일때 최대를 나타냈고 그 후에는 감소하고 있다. Fig. 4, 5, 6은 니켈염의 농도를 각각 0.133mol/l, 0.152mol/l, 0.171mol/l로 고정하고 차아인산 나트륨의 농도를 변화시켰을때 시간에 따르는 석출량의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 니켈염과 차아인산 나트륨의 농도를 변화시켰을때 한 시간 동안에 석출한 석출량을 표로 나타내면 Table 1과 같다.

NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (M/L)	0.047	0.094	0.141	0.189
NiSO <sub>4</sub> (M/L)	0.114	0.629	1.432	1.188
	0.133	0.628	1.426	1.508
	0.152	0.610	1.392	1.588
	0.171	0.584	1.320	1.623

Table 1. Weight of deposits in one hour as a function of the concentration of nickel sulfate and sodium hypophosphite.

이른 다시 차아인산 나트륨 농도의 변화에 대한 석출량의 변화로 나타내면 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 니켈염의 농도에 관계없이 한시간 동안의 석출량은 차아인산 나트륨의 양이 증가함에 따라 증가하나 어느 일정한 농도에서 최대치를 나타내고 그 이상에서는 다시 감소하고 있다. 이 결과로부터 니켈염이나 차아인산 나트륨 그 자체의 농도 뿐 아니라 니켈염과 차아인산 나트륨의

비가 석출속도에 상당히 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이와같은 니켈염 / 차아인산 나트륨의 비에 대한 영향을 조사하기 위하여 Fig. 7로 부터 구한 황산니켈 / 차아인산 나트륨의 비에 따른 1시간 동안 석출량의 변화를 나타내면 Fig. 8과 같다.

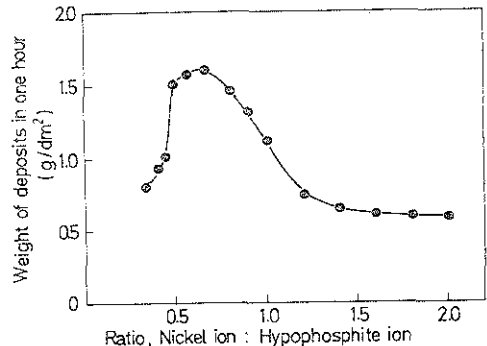


Fig. 8 Rate of chemical nickel deposition from a sulfate bath as a function of the nickel to hypophosphite ratio.

Fig. 8에서 니켈이온과 차아인산 이온의 농도비가 증가할수록 석출량은 증가하며 0.67에서 최대값을 나타내고 그 이상에서는 석출량이 감소함을 알 수 있다. 이와같이 농도비가 낮은 때는 액중에 니켈이온에 비해 환원제인 차아인산 이온의 농도가 너무 높아서 환원력이 강력하여 니켈이 시편의 표면에 석출하지 않고 용기의 벽이나 용액중의 불순 부유물 표면에서 쉽게 석출하여 침전하기 때문이며, 반대로 농도비가 지나치게 높

게되던 니켈이온에 비해서 환원제의 부족으로 석출속도가 느려지게 된다. 따라서 위의 결과로부터 애의 안정성과 석출속도를 고려할때 니켈이온과 차아인산 이온의 농도비는 0.5~0.8일때가 가장 적당하다.

4) 초산나트륨의 영향

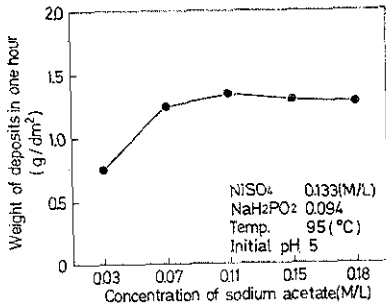


Fig. 9 Effect of the concentration of sodium acetate on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (NiSO<sub>4</sub>; 0.133M/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>; 0.094M/L, Temp; 95°C, pH; 5).

Fig. 9는 석출량에 미치는 완충제인 초산 나트륨 농도의 영향을 조사하기 위하여 앞에서 얻은 최적의 조건을 이용하고 초산나트륨의 농도만을 변화시켰을때 1시간 동안 석출량의 변화를 나타냈다. 초산나트륨의 양이 증가함에 따라 석출량은 서서히 증가하며 0.11mol/l 이상에서는 초산나트륨의 농도가 증가 하더라도 석출량이 크게 변화하지 않고 있다. 초산나트륨은 황산 니켈이나 차아인산 나트륨 처럼 니켈의 환원에 직접 기여하는 것이 아니라 환원반응에서 생성된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의해 PH가 떨어짐을 방지하는 완충제 역할을 하는 것으로서 니켈의 급격한 석출을 막고 환원반응이 지속적으로 일어나게 해준다. 본 실험의 결과로부터 니켈의 석출속도나 애의 안정성을 고려할 때 초산나트륨의 농도는 0.11mol/l 정도가 적당함을 알 수 있다.

5) 첨가제의 영향

본 실험에서는 도금층의 광택과 애의 안정화를 위하여 몇가지 첨가제의 효과를 조사하였다. Fig. 10은 젖산, 주석산, 살리실산을 각각 도금액에 첨가 하였을때 석출속도에 미치는 첨가제의 영향을 조사한 결과이다. 위에서 말한 세가지의 첨가제 모두가 첨가량이 증가함에 따라 석출량이 감소하고 있다. 이러한 결과는 보고<sup>12)</sup>와는 상반되

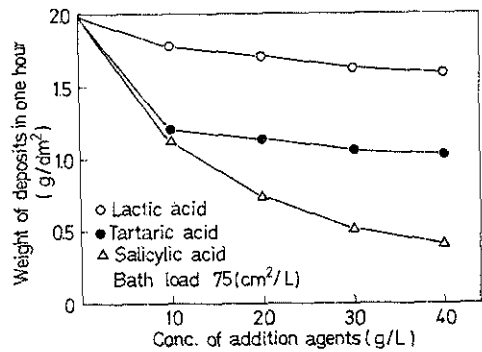


Fig. 10 Effect of addition agents on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (NiSO<sub>4</sub>; 0.133M/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>; 0.094M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.11M/L, pH; 5, temp.; 95°C).

는 것이나 그 이유에 대해서는 확실치 알 수 없었다. 한편 젖산과 주석산은 도금층의 광택에 그다지 큰 영향을 주지 않았으나 살리실산을 20~30g/l 첨가할 경우 도금층의 광택을 현저하게 향상시켰다.

6) 처리물량의 영향

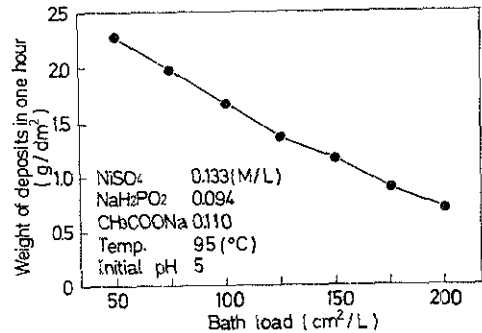


Fig. 11 Effect of bath load on the rate of chemical nickel plating from a sulfate bath, (NiSO<sub>4</sub>; 0.133M/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>; 0.094M/L, CH<sub>3</sub>COONa; 0.11M/L, p; 5, temp; 95°C).

화학도금은 전기도금과는 달리 도금액의 재생이 어려우므로 제조된 도금액에 대하여 단위부피당 처리할 수 있는 피도금 물체의 양이 대단히 중요하다.

Fig. 11은 도금액의 단위부피에 대하여 피도금 물체의 표면적의 양을 변화시켰을때 그에 따른 석출속도의 변화를 조사한 것이다. 이때 도금액의 조성은 앞의 실험결과에서 얻은 최적조성으로

하였으며, PH 5, 온도 95°C로 일정하게 유지하였다. 위의 결과를 보면 일정한 부피의 도금액에 대하여 피처리물체의 표면적이 증가함에 따라 석출 속도는 완만하게 감소함을 알 수 있다. 그러나 위의 결과에서 처리물량(도금액의 단위부피당 표면적)이  $150\text{cm}^2/\ell$ 까지는 석출속도를 그다지 크게 감소시키지 않으므로 공업적 용도에 지장을 주지 않을 것으로 판단된다. 그러나 이 한계는 도금을 얇게 할 경우에는 약간 더 높아질 수 있다.

## (2) 열처리에 따르는 경도 및 조직의 변화

황산니켈과 차아인산 나트륨으로 된 도금액 내에서 석출한 니켈도금층은 일반적으로 Ni-P의 2원합금으로 되어 있으며 도금층의 조직도 비정질 상태이다. 도금층내의 인 함량은 도금액 중의 차아인산 나트륨의 농도가 증가할수록 증가하며 차아인산 나트륨의 농도가  $0.047\text{mol}/\ell$ ,  $0.094\text{mol}/\ell$ ,  $0.141\text{mol}/\ell$ 일 때 인의 함량이 각각 3~4%, 약 8%, 약 9% 정도인 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup> 이러한 비정질 상태의 Ni-P 합금 도금층을 열처리 하게 되면 결정화와 동시에  $\text{Ni}_3\text{P}$ 로 되는 금속간 화합물이 석출하여 내식성과 경도가 크게 향상된다. 따라서 화학니켈 도금층은 도금 상태의 그대로 사용하는 경우도 있지만 용도에 따라 적당한 온도에서 열처리를 하여 사용하는 경우가 많다.

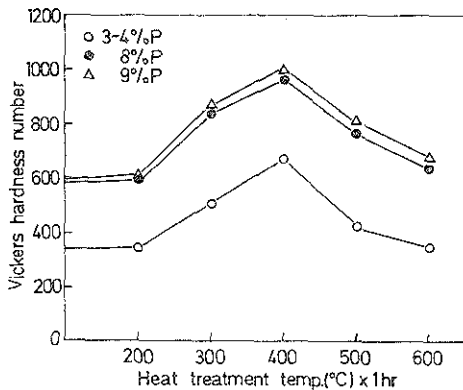


Fig. 12 Effect of the heat-treatment temperature on the hardness of chemical nickel deposits.

Fig. 12는 이러한 열처리의 영향을 조사한 결과로서 인의 함량이 각각 3~4%, 8%, 9%인 시편을 열처리 하였을 때 열처리 온도에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 시간은 1

시간으로 일정하게 하였다. 이 결과에서 도금층내에 인의 함량에 관계없이 경도값은 열처리 온도가 상승함에 따라 약 400°C 부근에서 최대를 나타내며, 그 이상에서는 오히려 감소함을 알 수 있다. 이것은 열처리 온도가 상승함에 따라  $\text{Ni}_3\text{P}$ 의 석출량이 증가하지만 그 이상의 온도에서는 석출물이 서로 응집하기 때문이다. 또 열처리전의 경우에도 인의 함량이 증가할수록 경도값은 높아진다. P 함량이 9% 정도인 도금층의 경우 400°C에서 열처리 했을 때 최대경도는 Vickers 경도값으로 996이다. 이것은 경질크롬 도금의 경도값과 거의 맞먹는 값으로 화학니켈도금에 의해서도 경도가 매우 높은 도금층을 얻을 수 있음을 말해주고 있다.

한편 열처리에 따른 조직 및 석출상의 변화를 조사하기 위하여 X-ray 분석을 한 결과는 Fig. 13과 같다. 이 때의 시편은 도금층내 P의 함량이 9% 정도인 것이다. 이 그림에서 (a)는 열처리전의 상태이고 (b) (c) (d)는 각각 200°C, 300°C, 400°C 및 600°C에서 열처리를 한 상태이다. 이를 보면 200°C에서는 결정화가 일어나지 않으므로  $\text{Ni}_3\text{P}$ 의 석출이 나타나지 않고, 비정질상태 그대로이며 300°C에서 부터 부분적인 결정화와 동시에  $\text{Ni}_3\text{P}$ 의 석출이 상당량 일어 난다는 것을 알 수 있다. 또 600°C에서 1시간 열처리한 경우에는 완전히 결정화됨과 동시에 많은량의  $\text{Ni}_3\text{P}$ 가 석출되어 있다.

이러한 조직 및 석출물의 변화를 SEM (JEOL, 20KV)으로 관찰한 결과는 Photo. 1 및 Photo. 2와 같다. Photo. 1은 X-ray 분석에 사용한 시편을 열처리 전의 상태와 200°C, 400°C 및 600°C에서 1시간 열처리 했을 때의 조직을 나타낸 것이다. 이를 보면 열처리 전의 상태와 200°C 이하의 온도에서 열처리한 경우에는 표면에 석출물이나 결정입자 등이 보이지 않지만 400°C 및 600°C에서 열처리한 경우에는 상당히 많은량의  $\text{Ni}_3\text{P}$ 가 석출되어 있음을 알 수 있다. 특히 600°C에서 열처리한 경우에는 석출물이 매우 크게 성장해 있음을 관찰할 수 있다. 또 photo. 2는 도금층의 P 함량이 다른 시편을 600°C에서 열처리 했을 때의 조직사진이다. P 함량이 증가함에 따라  $\text{Ni}_3\text{P}$ 의 석출물이 응집해서 점점 더 크게 성장되어 있다.

## (3) 내식실험

도금시편의 내식성을 비교하기 위하여 염산 및

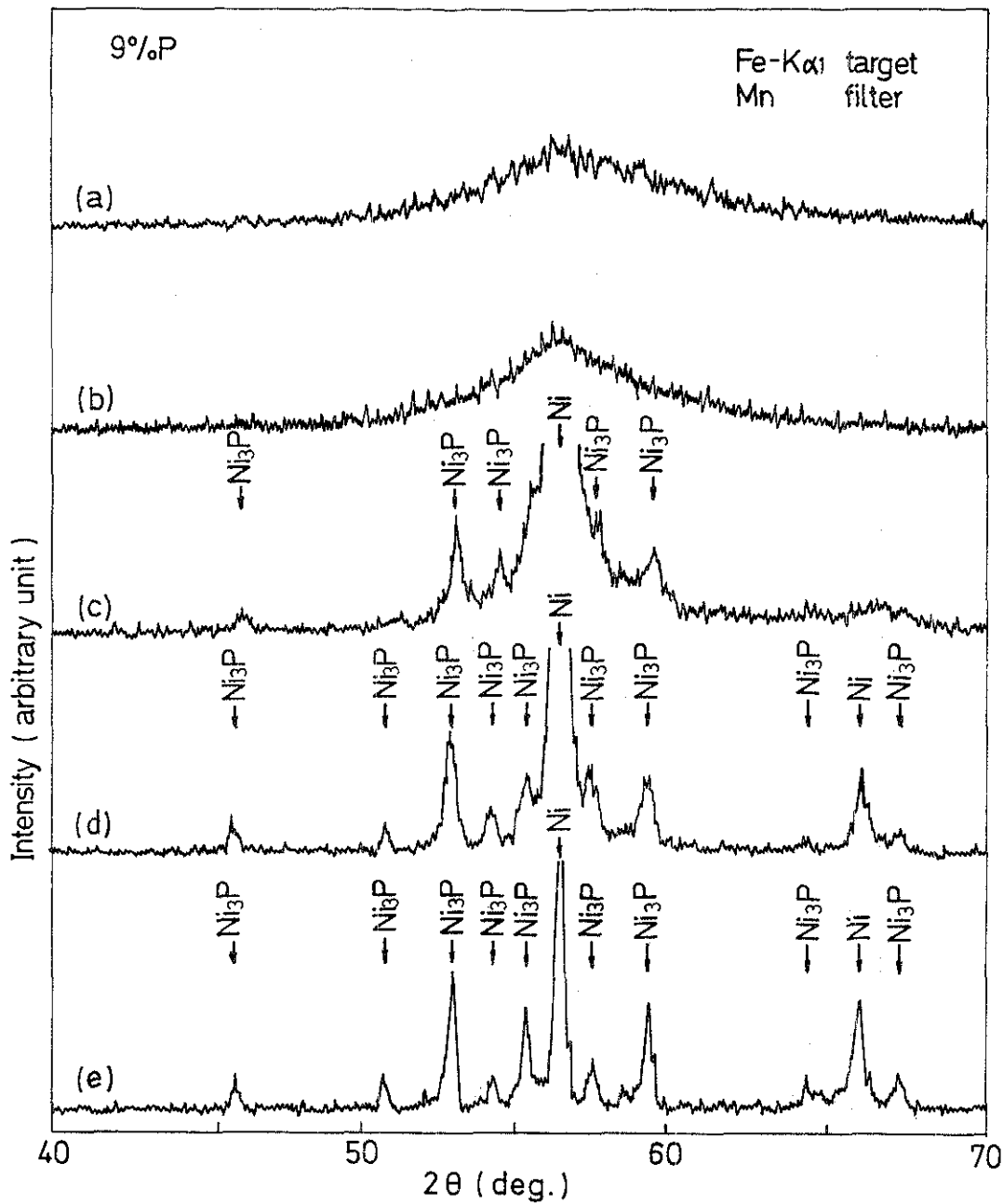


Fig. 13 X-ray diffraction patterns of the chemical nickel deposits containing 9%P, (Fe-K $\alpha_1$  radiation).

- a) as deposited
- b) heat-treated at 200°C for an hour.
- c) heat-treated at 300°C for an hour.
- d) heat-treated at 400°C for an hour.
- e) heat-treated at 600°C for an hour.





5% NaCl 용액을 이용한 침지시험과 5% NaCl 염수분무시험을 하였다. 그 결과 HCl 용액침지 시험에서는 도금층의 P 함량이 9%인 경우가 3~4%인 경우보다 도금층의 변색과 가장자리에 녹 발생까지의 시간이 훨씬 길었다. 또 열처리 영향에 대해서는 열처리 온도가 높을수록 내식성이 향상되었다.

한편 5% NaCl 용액침지 시험과 염수분무 시험결과와 경향도 위의 HCl 용액 침지 시험과 거의 같았다. 즉 도금층 중의 P 함량이 증가할수록 또한 열처리 온도가 높을수록 내식성이 향상되었다. 이들 시험의 대표적인 결과를 요약하면 Table. 2 와 같다.

Testing method	P contents of deposits (%)	Heat treating temperature (°C × 1hr)	Time to tarnishing or rusting
Dipping in 2N HCl solution	3-4	—	2 (hr)
		400	4
	9	—	6
Dipping in 5% NaCl solution	3-4	—	4
		200	5
		600	10
	9	—	8
		200	8
		600	20
Salt spray test of 5% NaCl solution	3-4	—	20
		200	20
		400	24
	9	—	70
		200	70
		400	72

Table 2. Typical results of corrosion tests.

이와같이 도금층의 P 함량과 열처리 온도에 따라 내식성이 향상되는 이유는 도금층 중의 차아인산나트륨의 양이 증가할수록 니켈도금층의 균일전착성이 증가하여 기공의 생성이 방지될 뿐만 아니라 Ni-P 합금 자체의 내식성이 우수하고, 또 열처리온도가 높아짐에 따라 도금층의 결정화와 동시에 내부응력이 제거되고 확산에 의해 니켈도금층과 소지의 밀착이 강해지기 때문이라 생각된다. 위와같은 부식시험의 결과로 부터 니켈 화학

도금에서 도금액중 차아인산 나트륨의 양을 증가시키고 약 400°C 정도에서 열처리 함으로써 도금층의 밀착성과 경도 및 내식성을 모두 향상 시킬 수 있다.

(4) 크롬도금

강에 대한 크롬의 화학도금은 조건이 매우 까다로우며, 피도금물체의 전처리에 크게 영향을 받았다. 뿐만 아니라 피도금 물체를 도금액에 침지시킬때 곧바로 석출물이 일어나지 않으며, Al, Zn과 같이 소지보다 전기화학적으로 비한 금속의 접촉에 의해 비로소 석출이 일어난다. 그러나 일단 석출이 시작된 후에는 접촉금속을 제거하더라도 연속적인 도금이 가능하였다.

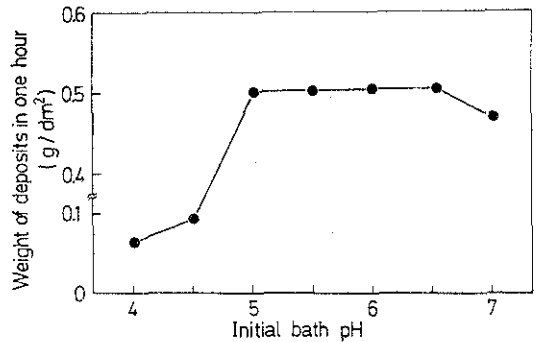


Fig. 14 Rate of chemical chromium deposition from a sulfate bath as a function of the pH, (chromium acetate; 0.12M/L, nickel acetate; 0.004M/L, sodium gluconate; 0.18M/L, sodium acetate; 0.153M/L, sodium hypophosphite; 0.094M/L, temp.; 95°C).

Fig. 14~16은 철강소지에 대한 크롬의 화학도금 실험 결과를 요약해서 나타낸 것이다. Fig. 14는 크롬의 석출속도에 미치는 PH의 영향을 나타낸 것으로서 PH가 증가함에 따라 초기에는 석출량이 급격하게 증가하다가 PH 5~6.5의 범위에서는 거의 일정하게 되었다. 그러나 PH가 6.5 이상일때는 도금액의 불안정화에 의해 석출속도가 오히려 감소하였다.

Fig. 15는 온도의 영향을 조사한 것으로서 여기서도 니켈의 화학도금과 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 석출속도 또한 증가하고 있다. 그러나 온도가 지나치게 높아서 100°C 가깝게 되면 액의 증발이 심하며 불안정해진다. 따라서 90~95°C

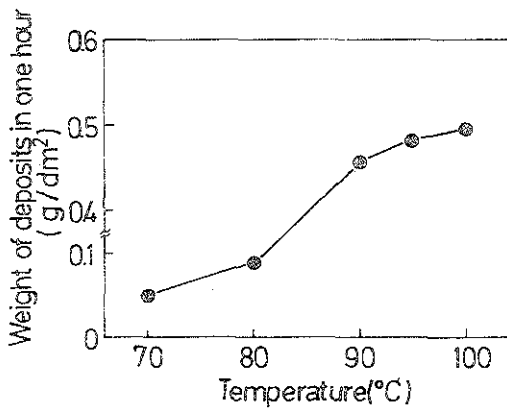


Fig. 15 Rate of chemical chromium deposition from a sulfate bath as a function of the temperature, (chromium acetate; 0.12/L, nickel acetate; 0.004M/L, sodium gluconate; 0.18M/L, sodium acetate; 0.153M/L, sodium hypophosphite; 0.094M/L, pH; 5).

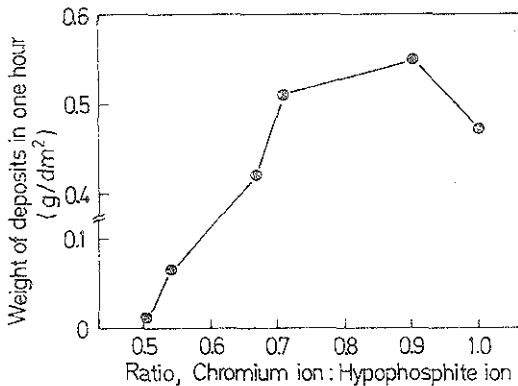


Fig. 16 Rate of chemical chromium deposition from a sulfate bath as a function of the chromium to hypophosphite ratio.

범위의 온도가 적당한 것으로 판단된다.

한편 크롬의 도금에서는 크롬이온과 차아인산이온의 농도비가 석출속도에 크게 영향을 미쳤으며, 이에 대한 결과는 Fig. 16에 표시하였다. 이를 보면 크롬과 차아인산 이온의 농도비는 0.7 ~ 0.9정도 일때 가장 빠른 석출속도로 석출됨을 알 수 있다.

또 크롬도금층의 경도 및 내식시험 결과 일반 전기도금에 의한 크롬도금과 큰 차이가 없었으며

도금조적도 니켈과는 달리 P가 포함되지 않은 결정질 상태였다.

#### 4. 결 론

이상의 연구로부터 차아인산 나트륨을 환원제로 사용하는 니켈 및 크롬의 화학도금에서 도금액의 최적조성 및 최적조건은 다음과 같다.

화하니켈도금;

$[Ni^{2+}] / [H_2PO_2^-]$ ; 0.5~0.8

PH 5.0~5.5, Temp. 90~95°C

화학크롬도금;

$[Cr^{3+}] / [H_2PO_2^-]$ ; 0.6~0.9

PH 5.0~5.5, Temp. 90~95°C

차아인산 나트륨으로 환원된 니켈의 도금층은 비정질 상태의 Ni-P 2원 합금으로 석출되며 도금층의 경도는 전기도금에 의한 니켈의 석출보다 훨씬 높았으며, 석출물중 인의 함량이 증가 하였다. 그러나 크롬도금에서는 도금액중 차아인산 나트륨의 양에 관계없이 경도는 일정하였다. Ni-P 합금석출물의 경우에는 열처리를 함으로써 Ni-P의 석출에 의해 경도가 증가하였으며, 400°C에서 열처리 할때 최대의 경도를 얻을수 있었다. 또 열처리에 의해 비정질 상태의 석출물은 약 300°C에서 부터 결정화 되었다.

산 침지시험과 염수분무시험에 의한 부식 시험의 결과 도금층내의 인의 함량이 증가할수록 내식성이 향상되었으며, 열처리에 의해서도 내식성이 매우 향상되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1982년도 산학협동재단 연구비로서 수행했으며, 산학협동재단에 감사할 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Wurtz; Recherches sur la Constitution des Acides du Phosphore, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, Vol. 21, P.145 (1845)
2. F.A. Roux; Process of Producing Metallic Deposits, U.S. Patent 1,207,218, Jan. 19 (1914).
3. A. Brenner, G.E. Riddell; *J. Research N.B.S.*, Vol. 37 P. 14 (1946).
4. A. Brenner, G.E. Riddell; *Proc. American Electro-Plating Soc.*, Vol. 33, P.16 (1946).

5. A. Brenner, G.E. Riddell; J. Research N.B.S., Vol. 39, P. 385-95 (1947).
6. A. Brenner, G.E. Riddell; Proc. American Electro-Plating Soc., Vol. 34, P.156 (1947).
7. A. Brenner, G.E. Riddell; U.S. Patent. 2,532, 283 (1950)
8. A. Brenner, G.E. Riddell; Metal-Finishing, May, (1953).
9. A. Brenner; Metal-Finishing, No.5, P.68 (1954).
10. Harry J. West; Metal-Finishing, July, P.72 (1954).
11. F. Pearlstein; Metal-Finishing, Aug., P.63 (1955).  
Vol. 11, No. 9, p. 331 (1960)
12. 防蝕・防錆技術Ⅳ, 化学メッキ ㉔-4
13. 呂成辰; 熱處理による ニッケル-銅合金의 카타나의变化, 金屬表面技術, Vol. 11, No 3, p. 6 (1900)
14. 呂成辰; Ni-P合金의 電氣伝導度と耐食性,

## 질 의 응 답

㉔ 고주파소입한 레벨러 롤(leveler roll)에 양극처리를 하고 크롬도금을 하고있다. 광택을 요구하고 있으므로 도금후 그라인딩연삭과 버프 연마를 하고 있는데 핀홀이 발생하여 곤란을 겪고 있다. 좋은 방지법이 없는지?

㉕ 핀홀은 여러가지 원인에 의해 발생하는 것이므로 하나 하나 설명을 드리겠다.

① 양극처리에 의해 소재의 일부가 용출되어서 저기에 도금이 오르지 않아 핀홀이 되는 경우가 있다. 이때에는 소재의 용출을 될수록 적게 하는 것이 좋은 것이므로 단시간의 양극처리로 밀착력 있는 도금을 올려야 한다는 것에 염두를 두고 이 러기위해 하지에 액체호오닝을 병용하거나 에칭 후 연마사로 부러싱하는 방법을 쓴다.

② 소재가공에 의해 생긴 연삭자극으로부터 핀홀이 발생하는 일이 있다. 하지연마에 에버리 버프를 사용하면, 아교 혹은 DAC 등의 접착제가 절삭자극중에 끼여들어서 그곳에 핀홀이 발생 하는 일이 많다. 처치방법은 ①의 경우와 같다.

③ 도금액중의 황산과잉의 경우에도 핀홀이 발생하기 쉽다. 사켄트욕에서는 황산이 많으면 욕의 균일전착성이 급속히 나빠지는데, 균일전착성이 나빠지면 핀홀이 많아지기 쉽다. 도금액이 정상일때 눈에 보이지않을 정도의 작은 핀홀이 생기던것이 욕의 성능이 떨어지면 눈에 보일정도로

커지는 경우가 많음을 알아두어야 한다.

④ 위의 경우와는 반대로 황산이 너무 적어도 또다른 형태의 핀홀이 발생한다. 이때에는 모서리부에 핀홀이 발생하는 일이 많다.

⑤ 욕중에 부유하는 입자가 도금중에 표면에 부착하면 그 부위에 핀홀이 발생하는데 이때에는 여과에 의해 해결할 수가 있다.

이상의 경우외에 일반적으로 핀홀을 적게 하기 위해서는 도금을 도중에 중단하는 것도 하나의 방법이다. 발생초기는 대부분 돌은 상태로 되어 있음으로 도금을 중단하여 샌드케이퍼 등으로 제거한다. 또한 다시 도금하기 위해 에칭을 할때 돌은것이 용해됨으로 도금을 중단하여 표면을 가볍게 문태어 주는것만으로 핀홀이 현저하게 적어지는 경우가 있다.

㉖ 경질크롬도금을 위에 예폭시제의 도장을 하고싶은데, 밀착을 잘 하려면 어떻게 하는것이 좋은가?

㉗ 크롬도금위에 도장을 할 경우에는 고온의 크롬산용액에 침지하는것이 일반적인 처리방법이다. 예를들면 0.1g/l의 크롬산을 함유한 고온의 액을 사용하면 좋다. 그런데 액중에서 꺼낸후 수세하지 말고 자연건조해서 도장을 하는 것이 좋다.