

## 〈研究論文〉

# Watts 니켈전착층과 광택니켈 전착층의 방위와 현미경조직

이동녕\* 예길촌\*\*

## Orientation and Microstructure of Watts and Bright Nickel Electrodeposits

Dong Nyung Lee and Gil Chon Ye

### Abstract

The microstructure of Watts and bright nickel electrodeposits is correlated with preferred orientation. The characteristic lamellar structure of bright nickel was attributed to the periodic adsorption of organic additives and related to cyclic fluctuations in temperature.

### 서론

전착된 금속의 우선방위와 전착중음극전압의 관계는 여러 연구자에 의해 연구되었다.<sup>(1-5)</sup> Denise와 Leidheiser<sup>(6)</sup>는 광택니켈전착층의 우선방위가 유기 첨가제의 종류에 따라 변한다는 것을 발견하였다. 전착층의 현미경조직과 우선방위의 관계도 연구되었다.<sup>(3-5)</sup> Raub<sup>(7)</sup>에 의하면 광택니켈전착층의 층상조직이 광택제의 종류와 양에 따라 억제될 수도 있고 나타날 수도 있다. 그러나 이러한 층상조직의 형성에 대한 설명이 아직 되어있지 않다. 본 연구에서는 Watts 니켈 전착층과 광택니켈전착층의 우선방위와 현미경조직의 상관관계를 중점적으로 연구하였다.

### 실험 방법

Watts 니켈도금액과 광택니켈도금액 (Table 1)을 교환하지 않고 1~15 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도와 20~80 °C의 온도에서 전해실험을 하였다. 3 × 4 cm의 음극을 400 ml의 전해조에서 니켈의 두께가 약 150 μm 될 때까지 전착시켰다.

Table 1. Nickel Plating Solutions

Solution	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O,	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Bright-ener	pH
	g/l	g/l	g/l		
Watts	280	45	45	None	3.6
Bright nickel	280	45	45	No. 61* 5 g/l No. 63* 10 ml/l	3.7

\*Udylite Div., Oxy Metal Industries, Warren, MI.

전해액의 조성변화를 최소로 하기 위하여 매 실험마다 새로운 도금액을 사용하였다. 광택제는 전해중 보충하지 않았다. 그러나 autospectrophotometer로 조사해본 결과 광택제 63\*의 농도는 약간 감소하였다.

광택제 61\*은 그 소모속도가 매우 작다는 것이 알려져 있기 때문에 분석하지 않았다.

기타 실험에 대한 자세한 것은 다른 논문<sup>(8)</sup>에 기술하였다.

전해시간에 따른 음극과전압의 변화를 X-Y 기록기로 측정하여 광택니켈전착층의 경우 이러한 변화가 층상조직과 관계있는가를 결정하였다. 전착된 시편은 X-선 회절장치를 사용하여 그 우선방위를 측정하였는데 우선방위는 집합조직계수<sup>(4,5)</sup>로 나타내었다. 시편의 단면은 금속현미경으로 관찰하였다.

### 음극과전압과 전류효율

음극과전압은 전류밀도가 증가할수록 욱 온도가 감소할수록 증가하였다.(Fig.1)

本論文은 Plating and Surface Finishing誌 Vol. 68 No. 11. (1981) P46~50에 실렸던 것을 번역 게재한 것임.

\* 서울대학교 공과대학 금속공학과 부교수  
\*\* 영남대학교 공과대학 금속공학과 부교수

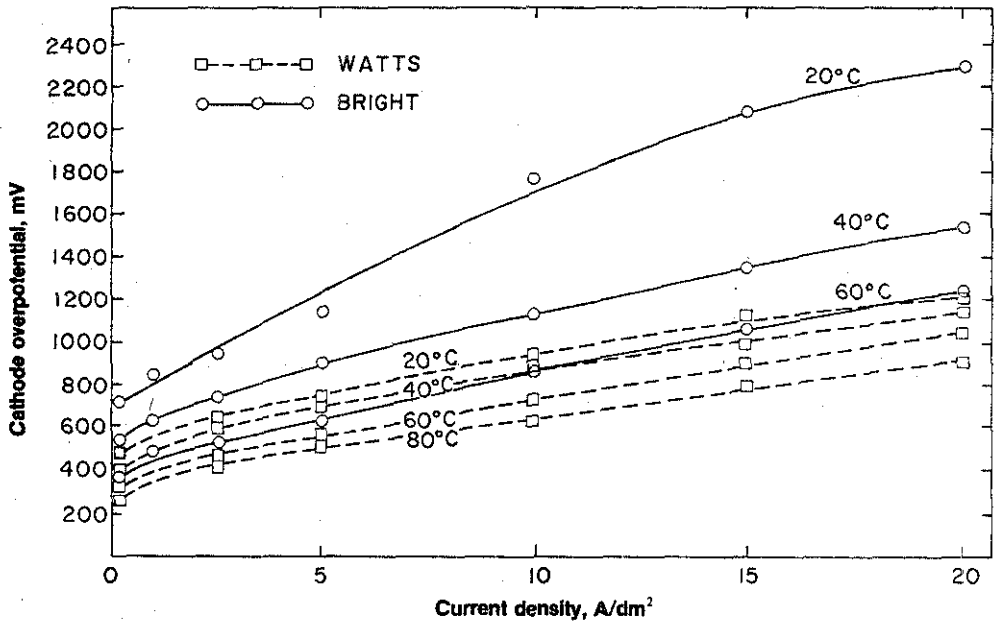


Fig. 1—Cathode overpotentials in Watts and bright nickel baths as a function of current density.

광택니켈욕에서의 음극과전압의 온도의존성은 Watts 욕에서보다 더 현저하였다. 이것은 음극표면에 유기첨가제가 흡착하여 활성화분극이 증가하기 때문인것 같다.<sup>(9)</sup> 광택첨가제는 니켈 전착층에서 분

극을 크게 증가시키는 효과를 가지고 있다.<sup>(10,11)</sup>

여러 온도에서 전류밀도에 따른 전류효율을 Fig 2에 나타내었다. Watts 욕의 전류효율은 대부분

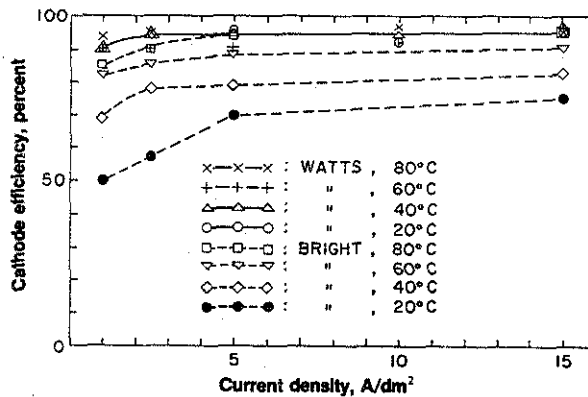


Fig. 2—Cathode efficiency of Watts and bright nickel baths as a function of current density.

의 전해조건에서 90%이상이었다. 광택니켈도금의 전류효율은 온도와 전류밀도가 증가할 수록 증가하였다. 일반적으로 광택욕에서의 전류효율은 Watts 욕보다는 좋지 않았다. Raub와 Loebich<sup>(10)</sup>에 의하면 니켈 전해액에서는 첨가제의 농도가 증가할 수록 전류밀도가 감소할수록 전류효율이 감소하며 광택제를 첨가하면 수소의 석출보다 금속의 석출이

훨씬 억제되는 것이 보통이다. Raub와 Muller<sup>(12)</sup>는 불순물의 농도가 증가할 수록 온도가 감소할 수록 불순물의 동시 전착이 증가한다고 제의하였다.

### 우 선 방 위

Watts 니켈욕과 광택니켈욕에서 얻어진 전착층의 회절면의 집합조각계수를 Table 2와 3에 나타내

었다. 1보다 큰 집합조직계수는 우선방위가 있음을 의미한다.

Table 2. Texture Coefficients of Reflection Planes of Watts Nickel Electrodeposits.

Temp., °C	Current density, A/dm <sup>2</sup>	TC of reflection planes				
		111	100	110	311	210
20	1	0.6	0.9	1.0	1.0	1.5
	2.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.6
40	1	0.3	0.8	1.8	0.7	1.2
	2.5	0.1	4.8	0	0.1	0.1
	5	0.2	3.6	0.1	0.5	0.5
	10	0.5	4.1	0.1	0.4	0
	15	0.4	3.8	0	0.4	0.4
60	1	0.3	0.4	1.0	0.9	2.0
	2.5	0.2	3.3	0.1	0.5	0.9
	5	0.7	4.1	0	0.2	0
	10	0.6	4.0	0	0.2	0.1
	15	0.4	4.0	0	0.3	0.1
80	1	0.2	0.1	1.7	0.5	2.5
	2.5	0.2	0.2	1.4	0.8	2.4
	5	0.2	4.8	0	0.2	0
	10	0.2	4.5	0	0.3	0
	15	0.3	4.3	0	0.1	3.3

Table 3. Texture Coefficients of Reflection Planes of Bright Nickel Electrodeposits.

Temp., °C	Current density, A/dm <sup>2</sup>	TC of reflection planes				
		111	100	110	311	210
20	1	1.3	2.4	0	1.0	0
	2.5	2.4	2.04	0	0.4	0
	5	1.3	1.3	0.5	1.3	0.5
40	1	1.3	2.3	0	1.1	0
	2.5	1.2	2.4	0	1.1	0
	5	1.4	2.0	0	1.6	0
	10	1.6	1.7	0	1.6	0
	15	1.0	1.1	0.8	1.1	0.8
60	1	0.1	4.7	0	0.1	0
	2.5	0.2	4.2	0	0.2	0
	5	0.4	4.3	0	0.1	0

80	10	1.2	2.8	0	0.8	0
	15	1.2	2.8	0	0.8	0
	1	0.1	4.4	0	0.1	0
	2.5	0.1	4.8	0	0.1	0
	2.5	0.1	4.8	0	0.1	0
	5	0.1	4.4	0	0.1	0
	10	0.6	3.6	0	0.5	0
	15	0.1	4.4	0	0.1	0

Watts 니켈 전착층의 우선방위는 전류밀도가 증가하면 [110]나 [210] 방위로 부터 [100] 방위로 변화한다.

광택니켈전착층은 대부분 [100] 방위가 발달하였는데 저온과 고전류밀도에서의 몇몇 실험에서는 무질서분포가 얻어졌다. 전착층의 우선방위를 결정하는 중요한 요인이 음극과전압이다.<sup>(5)</sup> Fig.3은 집합조직계수와 음극과전압의 관계를 보여준다.

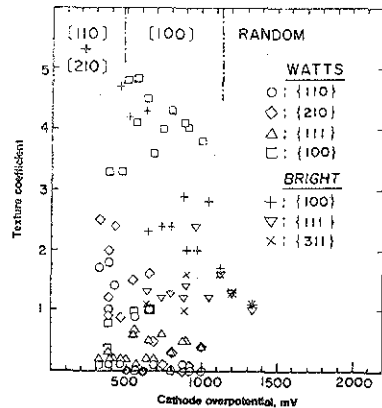


Fig. 3—Texture coefficients of reflection planes vs. cathode overpotential.

{311}면의 집합조직계수는 Watts니켈전착층에서는 무시할수있을 정도로 작았기때문에 빼버렸다. 광택니켈전착층에는 [100]과 [210]면의 집합조직계수가 너무 작기때문에 그림에 나타나지 않았다.

500mV이하의 과전압에서는 [110]나 [210]면의 집합조직계수가 1보다 컸다. 이것은 [110] [210]우선방위가 발달하였음을 의미한다. 500mV와 1100mV사이에서는 [100]방위가 발생하였다. 1100mV이상에서는 {100}, {111}, {311}면의 집합조직계수가 약 1이었다. 이는 결정의 분포가 무질서함을 뜻한다. 비슷한 결과가 다른 연구자에 의해서도 얻어졌다.<sup>(1,6,13,14)</sup>

광택니켈전착층에서 얻어지는 [100]집합 조직

이나 무질서결정분포는 음극과전압의 증가때문이  
라고 볼수있다. 비슷한 경향이 무광택니켈 전착층  
에서도 관찰되었다.<sup>(5)</sup>

이 논문에서 얻어진 결과도 같은 방법으로 설명  
할 수 있다.

현 미 경 조 직

[110] 과 [210]의 혼합 집합조직을 가진 Wa-  
lts니켈 전착층의 전형적인 현미경조직을 Fig.4  
의 (a) [100] 방위를 가진것의 조직을 (b)에 나타내

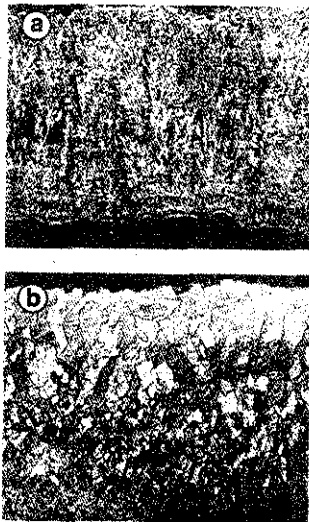


Fig. 4—Microstructure of Watts nickel electrodeposits (200X): (a) 80° C, 1.0 A/dm² with [100] texture; (b) 60° C, 5 A/dm² with [110] texture.

었다. 시편 (a)는 시편 (b)보다 결정입이 전장방향  
으로 길게 늘어져 있다. 비슷한 결과가 무광택니  
켈전착층의 경우에도 얻어졌으며<sup>(5)</sup>같은 설명이 그  
실험에 다 적용될 수 있다. 이동녕 등은 구리<sup>(3)</sup> 크  
롬<sup>(4)</sup>무광택니켈<sup>(5)</sup> 전착층의 현미경조직과 우선 방위  
사이에 상관관계가 있다는 것을 발견하였다.

광택니켈욕에서 얻어진 전착층의 현미경 조직을  
Fig.5와 6에 나타내었다. 이것들은 층상조직을  
나타내는데 광택니켈전착층의 경우 되풀이하여 보  
고되어왔다. 그러나 이 조직의 주기성이 나타나는

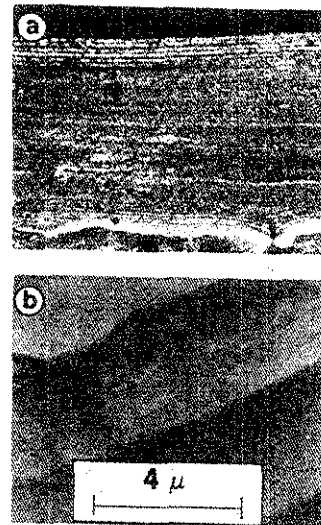


Fig. 5—Microstructure of bright nickel deposit at 60° C and 1.0 A/dm²: (a) 200X; (b) two-stage replica at 6000X.

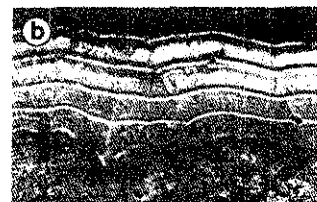
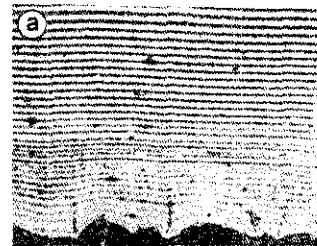


Fig. 6—Microstructure of bright nickel at 40° C and (a) 1.0 A/dm²; (b) 2.5 A/dm².

이유는 설명되지 않았다.

Fig. 7은 2 가지 전해온도에서 얻어진 평택니켈

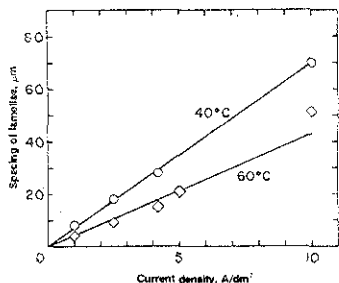


Fig. 7--Lamellae spacing of bright nickel deposits as a function of current density.

전착층의 증상조직의 증간거리를 전류효율로 나눈 값과 전류밀도의 관계를 나타낸다. 증간거리가 전류밀도에 정비례하고 같은 전류밀도에서는 40°C에서 얻어진 증간거리가 60°C에서 얻은 것보다 크기때문에 전위의 주기적 변화가 전해액의 온도 변화에 기인한것 같이 보인다. 욱온도변화의 한 주기가 저온 욱에서보다 고온욕에서 더 짧을 것이다. 왜냐하면 고온의 경우 냉각속도가 더 빠를 것이기 때문이다. 그러므로 증상조직의 1 주기가 온도변화의 1 주기에 대응한다고 가정하면 Fig. 7의 결과가 설명될 수 있다.

Fig. 8은 전해시간에 따른 음극과전압의 변화를 기록한 몇 가지 예를 보여준다. 40°C에서 음극과

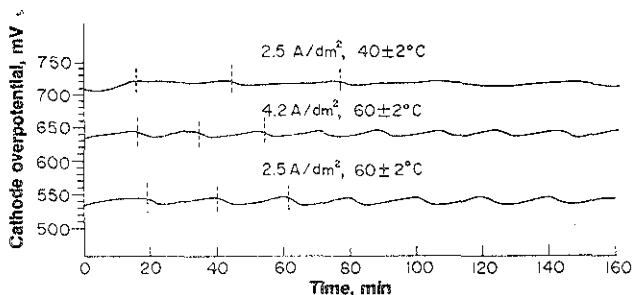


Fig. 8--Variation of cathode overpotential with deposition time.

전압의 변화에 1 주기가 예상과 같이 60°C에서의 값보다 길다. 단면조직의 층의 수는 음극전위-시간 곡선에서의 싸이클 수와 같았다.

음극전위의 주기적 변화와 욱온도의 주기적 변

화사이의 관계를 증명하기 위하여 음극전위와 온도를 도금실험중 동시에 기록하였다. 이것은 Fig 9에 나타내었다. 전해온도와 전류밀도는 각을 60°C와 5 A/dm<sup>2</sup> 였다.

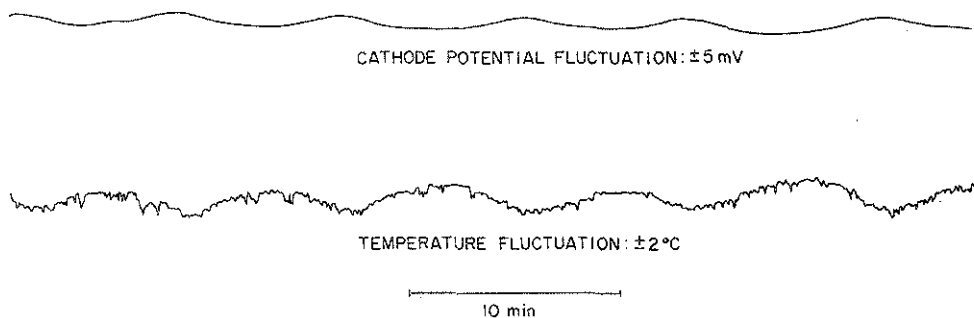


Fig. 9--Correspondence between cathode potential and temperature fluctuations.

온도의 파동효과를 없애기 위하여 실험중 전열기의 동력을 끄고 욱온이 서서히 냉각되게 하였다.

40°C로부터 냉각된 욱에서 얻어진 전착층의 현미경 조직을 Fig. 10에 나타내었다. 전류밀도는 2.5

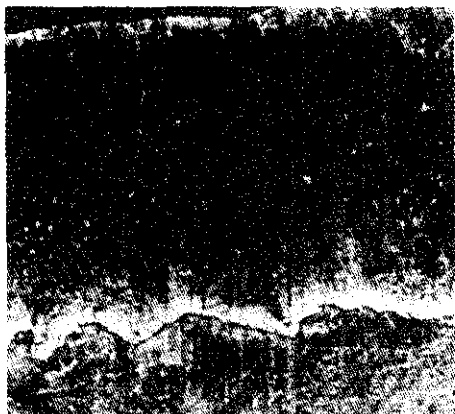


Fig. 10—Microstructure of nickel deposited at 2.5 A/dm<sup>2</sup> in a bright nickel bath slowly cooled from 40° C (400X).

A/dm<sup>2</sup>였다. 이 전착층은 층상조직을 나타내지 않는다. 이러한 실험결과로부터 층상조직은 온도 파동에 의해 생기는 음극과전압의 변화와 관련이 있다고 결론 지을수 있다.

Watts 욕에서 얻어진 전착층에는 층상조직이 나타나지 않는 것으로 보아 광택전착층에서 층상조직이 나타나는 것은 전착층 온도의 작은 주기적 변화에 기인한 유기전가제의 유착의 변화와 관련이 있다고 생각된다. 밝은 영역은 어두운 영역보다 유기첨가제를 덜 함유한 것으로 생각된다. 어두운 영역은 아마도 저온 온도 구간중 전착된 것일 것이다. 층상조직이 도금액의 음극 피복층의 형성과 관련이 있다는 제안이 있다.<sup>(45)</sup> 본 연구도 이러한 견해를 지지하며 온도의 파동이 주기성의 중요한 원인임을 나타낸다.

결 론

Watts 니켈욕의 높은 음극전류효율(90% 이상)이 광택제가 첨가될때 특히 저온에서 상당히 감소한다. 광택니켈욕이 Watts 욕보다 전류밀도의 증가와 온도의 감소에 따른 음극과전압의 증가속도가 더 컸다.

Watts 니켈 전착층의 경우, 음극과전압이 500 mV 이하와 이상에서 각각 [210], [110] 방위와 [100] 방위가 형성하였다. 광택 니켈 전착층의 경우에는 과전압이 1100mV 이하와 이상에서 [100] 방위와 결정의 무질서 분포가 각각 얻어졌다. Watts 전착층에는 음극전위가 낮기 때문에 무질서 분포가 얻어지지 않았고 반면 광택니켈전착층에는 음극과전압이 높기때문에 [210] 나 [110] 방위가 얻

어지지 않았다.

Watts 니켈전착층의 현미경조직은 우선 방위와 관련이 있었다. [210] 나 [110] 방위를 가진 전착층은 전장방향으로 성장된 조직을 가졌으며 [100] 방위를 가진 전착층은 늘어난 이상 조직을 가졌다.

광택니켈전착층은 층상조직을 가졌으며 층간 거리는 온도가 감소할수록 전류밀도가 증가할수록 전류효율이 증가할수록 증가하였다. 이러한 층상 조직의 형성은 욕온도의 작은 주기적 변화때문이었다.

참 고 문 헌

1. I. Epelboin, M. Froment and G. Maurin, *Plating*, **56**, 1356 (1969).
2. I. A. Menzies and C. S. Ng, *Trans. Inst. Met. Fin.*, **47**, 156 (1969).
3. D. N. Lee and Y. W. Chang, *J. Korean Inst. Metals*, **12**, 243 (1974).
4. J. R. Park and D. N. Lee, *J. Korean Inst. Metals*, **14**, 259 (1976)
5. G. C. Ye and D. N. Lee, *Plat. & Surf. Fin.*, **68**, 60 (April, 1981).
6. F. Denise and H. Leidheiser, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 490 (1953)
7. E. Raub, *Metaloberfläche*, **5**, B17 (1953).
8. H. T. Yum, *Metal Finishing*, Moon Un Dang Pub. Co., Seoul, Korea, 1974; p. 213
9. S. A. Watson, *Trans. Inst. Met. Fin.*, **37**, 144 (1960).
10. E. Raub and O. Loebich, *Metaloberfläche*, **16**, 1 (1962).
11. E. Raub and M. Wittum, *J. Electrochem.*, **46**, 71 (1940).
12. E. Raub and H. Muller, *Fundamentals of Metal Deposition*, Elsevier, New York, NY, 1967; p. 103 and 135.
13. B. C. Benerjee and A. Coswami, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 590 (1959).
14. J. K. Dennis and J. J. Fuggle, *Trans. Inst. Met. Fin.*, **46**, 185 (1968).
15. J. K. Dennis and T. E. Sueh, *Nickel and Chromium Plating*, Newnes- Butterworths Co., London, England, 1972; p. 35.