

〈研究論文〉

전해조건에 따른 니켈전착층의 경도와 항복강도의 변화

예길촌* 김광수**

The change of the hardness and yield strength in the nickel electrodeposits depending upon the electrolysis condition

G. C. Ye*, K. S. Kim**

ABSTRACT

The change of the hardness and yield strength depending upon the electrolysis conditions was investigated for Watts and bright nickel electrodeposits. The hardness of Watts nickel electrodeposits decreased with increasing current density in the range of 1-15A/dm², while it increased with increasing bath temperature.

The hardness of bright nickel deposits increased noticeably in comparison with that of Watts nickel electrodeposits. The hardness and the yield strength of the bright nickel electrodeposits increased considerably with decreasing current density and the highest value was obtained at the lowest current density (1A/dm²), while they decreased noticeably at the bath temperature of 80°C in comparison with that of 40-60°C.

The change of the hardness and the yield strength of bright nickel electrodeposits depending upon the electrolysis conditions could be mainly attributed to the variation of organic additives codeposited in the electrodeposits.

The recrystallization temperature (50% softening temperature) of the Watts and the bright nickel electrodeposits was 520-280°C and 350-410°C respectively and then the recrystallization temperature of bright nickel deposits was lower than that of the Watts nickel electrodeposits.

초 록

왓트 및 광택니켈 전착층의 전해조건 (전류밀도 및 온도)에 따른 경도 및 항복강도의 변화를 조

사하였다. 왓트니켈 전착층의 경도는 전류밀도가 1 - 15 A/dm²의 범위에서 증가함에 따라서 감소하였고 온도가 40 °C 에서 80 °C 로 증가함에 따라서 증가하였다. 반면에 왓트전해액에 유기물질을 첨가한 광택니켈 전착층의 경도는 왓트니켈 전착층에 비교하여 크게 증가하였다. 또한 광택니켈

* 영남대학교 금속공학과 부교수

** 영남전문대학 조교수

전착층의 경도 및 항복강도는 전류밀도가 감소함에 따라서 현저히 증가하여 $1 A/dm^2$ 의 저 전류밀도에서 최대값을 나타내었다. 전해온도가 $80^\circ C$ 로 증가한 경우 $40 - 60^\circ C$ 의 경우에 비하여 위의 값이 현저히 감소하였다.

광택니켈 전착층의 경도 및 항복강도의 전해조건에 따른 변화는 유기물질의 흡착량 증감에 기인하는 것으로 판단된다. 왓트 및 광택니켈 전착층의 재결정온도(50% Softening temperature)는 각각 $520 - 580^\circ C$ 및 $350 - 410^\circ C$ 의 범위로서 광택니켈 전착층의 경우가 보다 현저히 낮은 값을 나타내었다.

1. 서 론

금속 전착층의 기계적 성질은 전착층의 조직특성 다시 말하면 전착층의 결정입도, 전위밀도, 내부응력 및 불순물의 혼입 등에 따라서 변화되고 있음은 잘 알려져 있다.⁽¹⁻²⁾ 또한 전착층의 경도 및 인장특성은 전해액의 조성, 전류밀도 및 온도등의 전해조건의 변화에 따라서 그 값이 변화됨을 발표하고 있다.⁽³⁻⁶⁾ Marti⁽³⁾와 Kendrick⁽⁴⁾ 등은 Sulfamate 니켈 전착층에 대한 실험에서 전해온도가 $40^\circ C$ 전후로 하여 경도는 감소하거나 증가하였으며 전류밀도가 증가함에 따라서 경도는 대체로 감소하는 경향을 조사하였다. Zentner⁽⁵⁾ 등의 왓트니켈 전착층에 대한 실험에서도 전류밀도에 따른 변화는 위의 결과와 유사한 경향이였다. 한

편 니켈 전해시 유기화합물을 첨가함에 따른 니켈 전착층의 기계적 성질의 변화 특히 내부응력⁽⁷⁻⁸⁾, 경도⁽⁹⁻¹¹⁾ 및 인장강도⁽¹²⁻¹³⁾ 등의 변화에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔으나 특정 광택니켈 전착층에 대한 전류밀도 및 온도의 변화에 따른 경도 및 인장특성의 변화에 대해서는 조사가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 왓트 및 광택니켈 전착층에 대하여 전류밀도 및 온도변화에 따른 경도 및 인장성질을 조사하고 Ye⁽¹⁴⁾ 등이 연구한 바 있는 위의 전착층에 대한 현미경조직과의 연관성을 검토함을 목적으로 하였다. 또한 아널링 열처리에 의한 위의 전착층들의 경도의 변화를 조사하여 유기물질의 첨가 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1 시편의 준비

니켈 전해액은 Table 1 과 같은 조성의 왓트 및 광택니켈 전해액을 사용하였다. 전해시 사용한 음극은 $0.3 mm$ 두께의 동박판을 사용하였고 압연 조직의 영향을 줄이기 위해 Sand blasting 한 후 Aceton 으로 탈지한 후 5% 질산용액으로 세척하였다. 양극은 전해니켈을 사용하였다. 전해조건은 전류밀도를 $1 \sim 15 A/dm^2$ 전해액의 온도를 $40 \sim 80^\circ C$ 의 범위에서 변화시켰으며 전해액의 온도는 수온자동온도조절기를 사용하여 $\pm 2^\circ C$ 범위로 유지하였다.

Table 1. Nickel Plating Solution

Composition Electrolytes	$NiSO_4$	H_3BO_3	$NiCl_2$	Brightening additive	pH
Watts nickel electrolyte	280	45	45		3.6
Bright nickel electrolyte	280	45	45	Udylite No. 61(5cc/1) Udylite No. 63(10cc/1)	3.7

전착층의 두께는 $150 \mu m$ 로 하였다. 아널링 처리에 따른 경도의 변화를 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 사용하여 각 조건의 시편을 열처리하였다. 열처리 온도는 $200 \sim 1000^\circ C$ 의 범위에서 $100^\circ C$ 간격으로 정하고 아르곤 분위기에서

1시간 유지하여 열처리하였다.

2-2 경도 및 인장시험

각각의 전해조건에 상응하는 전착층 시편을 $1.5 \times 1cm$ 의 크기로 절단한 후 epoxy 수지로써 cold mounting 한 후 전착층 단면을 연마한 후 전착층

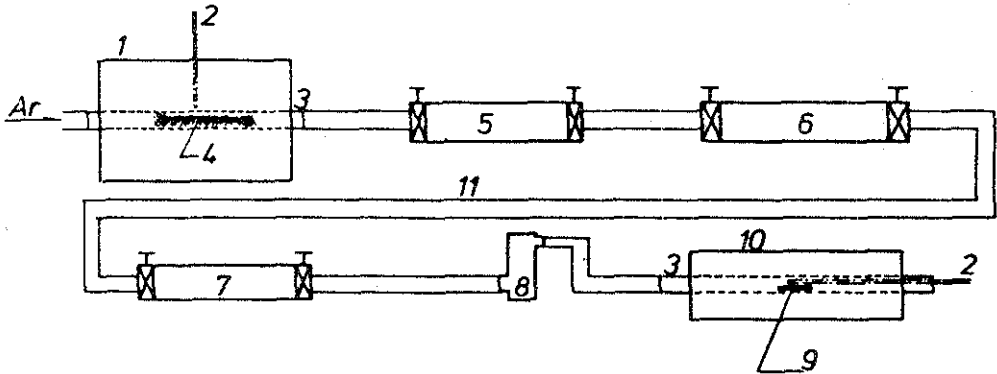


Fig. 1. Schematic diagram of annealing apparatus.

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1. Tube furnace (kept at 450°C) | 7. P ₂ O ₅ |
| 2. Thermocouple | 8. Gas flow meter |
| 3. Silica tube | 9. Specimen |
| 4. Copper Wire (0.05 φ) | 10. Tube furnace (for annealing) |
| 5. Pyrogallol [C ₄ H ₃ (OH) ₂] | 11. Flexible rubber hose |
| 6. CaCl ₂ | |

단면에 대한 경도를 측정하였다. 미시경도(VHN)는 Tukon Microhardness Tester를 사용하여 100 gr 하중의 조건에서 측정하였다. 광택니켈 전착층의 인장시험편은 ASTM E-8, 표점거리 25 mm의 subsize 시편으로 제작하였다. 시편제작을 하기전 니켈 전착층을 분리하기 위하여 동기지(Copper substrate)는 CrO₃ 500 gr/ml- H₂SO₄ 50 ml/l의 수용액을 사용하여 녹여 제거하였다.

인장시험은 Instron Universal testing Machine을 사용 변형속도 1mm/min (cross-head speed)로써 시험하였으며 G.L 25mm의 strain gauge를 부착하여 0.2% offset 항복강도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 왓트니켈 전착층의 경도변화

전류밀도 및 온도의 변화에 따른 왓트 전착층의 경도값의 변화는 Fig. 2의 결과와 같다. 40 ~ 80°C의 온도범위에서 고전류밀도(15 A/dm²)의 전해조건에서는 경도값이 VHN 180~210을 나타내었으며 전류밀도가 감소함에 따라서 경도값이 증가하여 1 A/dm²의 저전류밀도의 조건에서 230~

270 (VHN)의 가장 높은 경도값을 나타내었다.

왓트니켈 전착층의 경우 전류밀도의 증가에 따라서 경도값이 대체로 감소함을 발표한 바 있으며^(4,5) sulfamate 니켈 전착층의 경우에도⁽³⁾ 저전류밀도에서 최대 경도값을 나타내어 전류밀도의

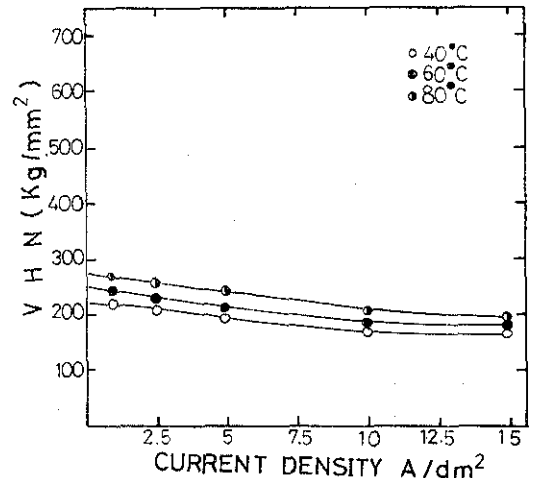


Fig. 2. Hardness vs Cathode current density for various temperatures of Watts nickel electrolyte.

증가에 따라서 그 값이 감소함을 발표하였는바 본 실험의 결과와 유사한 경향이였다. $1 A/dm^2$ 의 저전류밀도의 경우가 중 및 고전류밀도의 전해조건 의 경도값보다 현저히 증가된 결과는 Ye 등의⁽¹⁴⁾ 선행연구 결과와 연관지어 검토하였다. 왓트 니켈 전착층에 있어서 저전류밀도의 전해조건 ($1 A/dm^2$)에서의 전착층은 (210)-(110) 우선배향을 갖고 전착층 단면조직은 미세한 전계방향의 조직 (a fine fibrous structure)을 나타내었으며 높은 전류밀도 ($5-15 A/dm^2$)의 전착층조직이 (100) 우선배향의 조대한 elongated granular structure을 나타내고 있음을 조사한 바 있다.⁽¹⁴⁾

따라서 저전류밀도의 전해조건에서 형성된 미세한 전계배향조직의 특성이 조대한 granular structure에 대비하여 높은 경도값을 나타낼 것으로 해석된다. Fisher⁽¹⁵⁾ 등은 銅 電着層에서 전계배향 조직 (a fine grained fibrous structure)를 가진 전착층이 최대의 인장강도를 나타내고 있음을 발표한 바 있으며 Evans⁽¹⁶⁾는 (110) 우선배향을 가진 전착층의 경우 보다 높은 내부응력 및 경도를 나타내고 있음을 보고한 바 있다. 온도변화에 따른 경도의 변화는 Fig. 2에서 나타난 바와같이 $40^\circ C$ 이상의 전해온도에서 온도가 $80^\circ C$ 로 증가함에 따라서 경도가 다소 증가하였다. 이 결과는 니켈전착층에 대한 Marti⁽³⁾ 및 Kendrick⁽⁴⁾의 실험결과와 동일한 경향이였다.

3-2 광택니켈 전착층의 경도 및 항복강도

광택니켈 전착층의 경도는 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 왓트니켈 전착층의 경도값에 비교하여 크게 증가하였다. 특히 $40\sim 60^\circ C$ 의 온도에서는 $1\sim 15 A/dm^2$ 의 전전류밀도영역에 걸쳐 경도값이 왓트니켈 전착층의 값의 2배이상으로 크게 증가하였다. $80^\circ C$ 의 고온의 경우에는 낮은 온도에 비하여 그 값이 현저하게 저하되었다. 전류밀도의 증가에 따라서 경도값은 왓트니켈 전착층의 경우와 유사하게 완만하게 감소하는 결과를 알 수 있었다. 광택니켈 전착층의 항복강도의 변화는 Table 2 및 Fig. 4와 같은 결과로서 이들 전착층의 전해조건의 변화에 따른 경도값의 변화와 대체로 일치되는 경향을 나타내었다. 전류밀도가 감소함에 따라서 항복강도가 증가하여 $60^\circ C$ 의 경우 $1 A/dm^2$ 의 저전류밀도에서 최대값 ($80 kg/mm^2$)

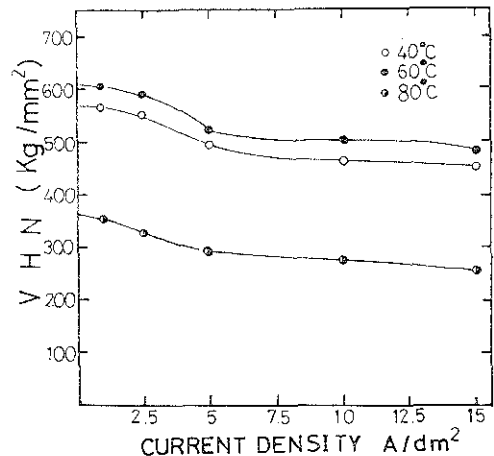


Fig. 3. Hardness vs Cathode current density for various temperatures of bright nickel electrolyte.

을 나타내었다.

한편 $80^\circ C$ 의 높은 온도에서는 전착층의 항복강도는 $40^\circ C$ 및 $60^\circ C$ 의 경우보다 현저히 감소된 결과를 나타내고 있다.(Fig. 3)

니켈 전해용액에 sulfur를 함유한 유기화합물

Table 2. Elong. and Y.S. at various electrolysis conditions

T($^\circ C$)	C.D. (A/dm^2)	Y.S. (Kg/mm^2)	Elong. (%)
40	1	75	0.7
	2.5	64	1.0
	5	55	—
	10	43	—
	15	46	0.8
60	1	80	1.2
	2.5	83	3.5
	5	64	3.0
	10	58	2.5
	15	40	2.4
80	1	50	2.5
	2.5	44	1.5
	5	33	2.3
	10	36	2.0
	15	32	2.2

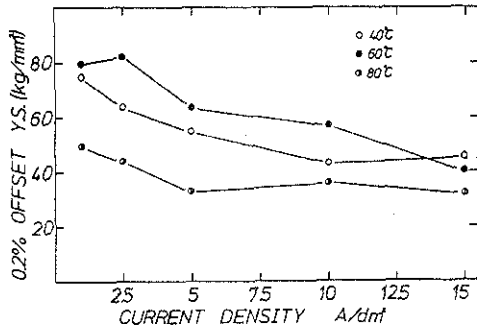


Fig. 4. Variations of 0.2% offset Yield strength with Current density for nickel deposits from bright nickel electrolyte.

을 미량 첨가함으로써 전착층의 경도(2,7,17) 및 인장강도값(12,13)이 크게 증가함을 발표한 바 있다. 본 실험에서 광택니켈 전착층의 경도가 왓트니켈 전착층의 경우보다 크게 증가한 결과는 다음과 같은 몇가지 요인에 기인하는 것으로 생각된다. 전해시 동시에 전착된 유기화합물은 정상적인 결정성장을 크게 억제함으로써 광택니켈 전착층의 결정립이 매우 미세화되는 바(18-20) 동시에 많은 전위결함을 형성시킨 것으로(20) 판단된다. 또한 sulfur를 포함하는 유기화합물이 음극표면에서 분해되어 NiS를 미세하게 형성 분포시킴으로써 전착층의 경도가 증가되는(8) 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

전해액의 온도가 80°C로 증가함에 따라서 전착층의 경도 및 항복강도가 40 및 60°C의 경우보다 현저히 감소한 결과는 온도의 증가에 따른 유기화합물의 흡착량이 상당히 감소한데(2) 기인하는 것으로 판단된다. 40°C의 경우 60°C의 전해 조건에 비하여 온도감소로 인한 유기물의 흡착량이 다소 증가함에도 불구하고 경도 및 항복강도가 다소 낮아진 결과는 온도의 감소에 따른 전류효율의 저하(14)에 기인한 것으로 생각된다. 전류효율의 저하에 의해 전착층에 vacancy 및 미세한 pore 등의 결함이 도입됨으로써 그 값이 낮아진 것으로 판단되며 Table 2.에서 40°C의 경우 연신률이 1% 이하로 감소된 사실이 전착층에 결함이 상대적으로 많이 형성된 것을 암시하고 있다고 생각된다.

전류밀도의 증가에 따라서 광택니켈 전착층의 항복강도 및 경도가 감소한 결과는 전류밀도의 증가에 따른 유기물흡착량의 상대적 감소(니켈이온의

전착속도에 대비한)가 하나의 주요 원인이 된 것으로 생각된다. 또한 Ye 등(14)의 선행연구에 의하면 전류밀도가 감소할수록 유기화합물의 농도가 높은 Lamellae(층상조직)층이, 조밀하게 되고 그 간격이 미세하게 됨을 보고한 바 있다. 따라서 전류밀도가 감소함에 따른 층상조직의 조밀화에 의한 fibrous structure의 형성이 전착층을 강화하는 하나의 인자로 작용할 가능성이 있다고 판단된다.

3-3 아닐링 열처리에 따른 전착층의 경도변화 아닐링 열처리에 의한 왓트 및 광택니켈 전착층의 경도변화는 각각 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다.

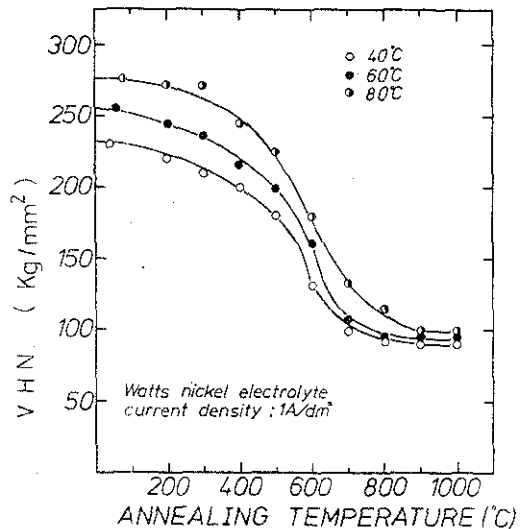


Fig. 5-1. Variations of Hardness with Annealing temperature for nickel deposits from Watts nickel electrolyte (C.D. 1A/dm²).

이들 결과에서 측정된 재결정온도(50% Softening temperature)는 Table 3과 같다. 왓트 및 광택니켈 전착층의 경우 각각 520-580°C 및 350-410°C의 온도영역에서 전착층의 경도는 열처리전의 값과 완전 아닐링된 상태의 최저값과의 중간경도값을 나타내었다. 광택니켈 전착층의 재결정온도가 왓트니켈 전착층보다 현저히 감소된 결과는 유기화합물의 동시 전착에 의한 광택니켈 전착층의 stored energy의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 전착층은 통상 심하게 냉간 가공된 금속

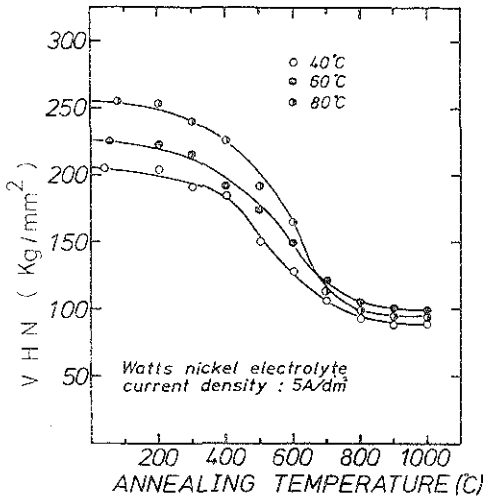


Fig. 5-2. Variations of Hardness with Annealing temperature for nickel deposits from Watts nickel electrolyte (C.D. 5A/dm²).

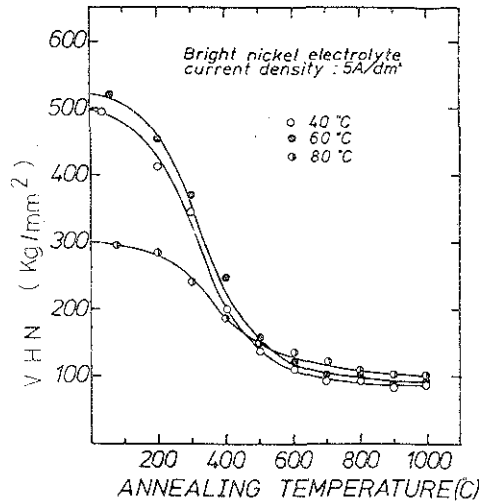


Fig. 6-2. Variations of Hardness with Annealing temperature for nickel deposits from bright nickel electrolyte (C.D. 5A/dm²).

과 유사한 상태로서 열처리에 의하여 재결정이 이루어짐이 알려져 있다.⁽²¹⁻²³⁾ 또한 은(Ag) 전착층에서 높은 경도값을 가진 전착층이 낮은 값을 가진 경우에 비교하여 보다 낮은 온도에서 연화(softening)가 이루어짐을 발표할 바 있다.⁽²¹⁾

Fig. 5와 Fig. 6에서 알 수 있는바와 같이 왓트 니켈전착층의 경도는 아닐링 온도 300°C -

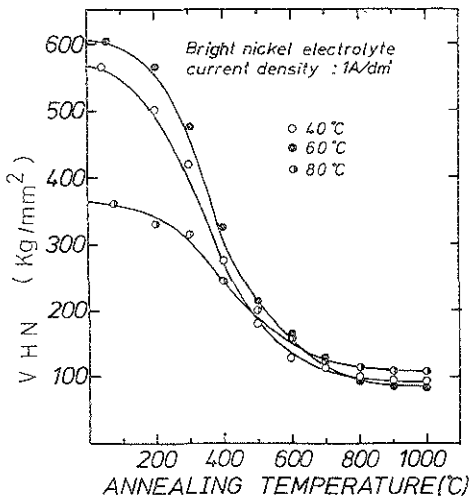


Fig. 6-1. Variations of Hardness with Annealing temperature for nickel deposits from bright nickel electrolyte (C.D. 1A/dm²).

Table 3. Recrystallization temperature (°C) (50% softening temperature)

C.D. (A/dm)	1			5		
	40	60	80	40	60	80
Electrolytes						
Watt nickel electrolytes	560	570	580	520	560	580
Bright nickel electrolyte	360	380	410	360	350	370

700°C의 범위에서 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에 초기의 경도가 매우 높은 광택니켈 전착층(40-60°C의 전해조건)의 경우에는 300°C-400°C의 낮고 좁은 온도범위에서 급격한 정도의 감소가 일어남을 보여주고 있다.

유기 첨가제를 함유한 Ag 및 Cu 전착층의 경도가 유기물질의 분해에 의하여 개스가 발생하기 시작하는 아닐링온도에서 급격히 감소함을 발표할 바 있다.⁽²⁴⁾ 본 실험의 결과 광택니켈 전착층의 아닐링처리에 따른 정도의 급격한 감소현상도 동시 전착된 유기 첨가제의 분해 및 개스발생 등의 현상과 연관된 가능성이 있다고 생각되나 정확한 원인분석은 열처리시의 개스성분의 분석 등

자세한 조사가 더 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

1. 왓트 니켈 전착층의 경도는 전류밀도가 1-15 A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 감소하였으며 미세한 전계배향의 조직이 형성되는 저 전류밀도 (1 A/dm²) 에서 최대 경도값을 나타내었다. 또한 전해액의 온도가 40 °C에서 80 °C로 증가함에 따라서 경도가 완만하게 증가하였다.

2. 왓트 전해액에 광택제 (Udylite # 61, # 63) 를 첨가한 광택니켈 전착층의 경도는 40-60 °C 온도에서 왓트 니켈 전착층의 경도값보다 2 배이상으로 현저하게 증가하였다. 이 결과는 유기물질의 흡착에 의한 결정립의 미세화, 높은 전류밀도의 형성 및 유기물의 분해에 의한 NiS의 형성이 주요 요인이 된 것으로 생각된다.

광택 니켈 전착층의 경도 및 항복강도가 전류밀도의 감소에 따라서 현저히 증가하여 1 A/dm² 의 저 전류밀도에서 VHN 600 및 80 kg/mm² 의 항복강도의 최대치를 나타내었다. 이 결과는 전류밀도의 감소에 따른 유기물질의 흡착량이 증가한 것이 주된 요인으로 생각되며 동시에 전착층 단면의 층상조직 (lamellae structure) 의 미세화도 전착층 강화의 인자가 될 가능성이 있다고 판단된다.

전해액의 온도가 80 °C로 증가한 경우 경도 및 항복강도가 40-60 °C의 경우에 비하여 현저히 감소한 결과였는데 이것은 온도 증가에 따른 유기화합물의 흡착량이 감소하여 강화효과가 저하된 데 기인하는 것으로 판단된다.

3. 왓트 및 광택니켈 전착층의 재결정온도 (50% softening temperature) 는 각각 520-580 °C 및 350-410 °C 의 범위로서 광택 니켈 전착층의 경우가 현저히 저하된 결과였다. 이 결과 역시 광택 니켈 전착층의 경우 유기물 흡착에 의한 전착층의 stored energy가 크게 증가함으로써 재결정에 의한 연화현상이 촉진된 것으로 생각된다.

參 考 文 獻

1. B.E. Jacobson and J.W. Sliwa, *Plating and surface Finishing*, 68, 42 (1979).
2. J.K. Dennis and T.E. Such, *Nickel and chromium plating*, 147, Newnes-Butterworths Co., (1972).
3. J.L. Marti and G.P. Lanza, *Plating*, 56, 377(1969).
4. R.J. Kendrick, *Trans., Inst. Metal Finishing*, 42, 235(1964).
5. A. Brenner, V. Zentner and C.W. Jennings, *plating*, 39 (8) 865-894, 899-927, 933(1952).
6. E.J. Roehl, *Monthly Rev., Am. Electroplaters' Soc.*, 34 1129-1140 (1947)
7. S.A. Watson, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 40, 41-47 (1963).
8. S. Konishi, *J. of the Metal Finish. Soc. of Japan*, 15 (12) 479-484(1964).
9. Metzger, W.H., P.A. Krasley and F. Ogburn, *Plating*, 47 (3), 285-287 (1960).
10. H.J. Read and R. Weil, *Plating*, 37 (12), 1257-1261 (1950).
11. N.P. Fedot'ev, *Plating*, 53 (3), 309-317 (1966).
12. J. Edwards, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 36 (3), 86-92 (1959).
13. H.J. Read, *Plating*, 49 (6), 602-606 (1962).
14. G.C. Ye and D.N. Lee, *Plating and Surf. Finish.*, 68 (11), 46-50 (1981).
15. H. Fisher, P. Huhse, and F. Pawlek, *Z. Metall.*, 47, 43(1956).
16. D.J. Evans, *Trans. Faraday, Soc.*, 54, 1086 (1958).
17. E. Raub, *Metall Oberflache*, 5, B17, (1953).
18. W.L. Cotton, *Plating*, 47, 169(1960).
19. J.J. Dale, *Metal Finishing*, 52, 67 (1954).
20. R. Weil, *Plating*, 63, 654 (1974).
21. R. Bilfinger, and A. Strauch, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule fur Electrotechnik, Ilmenau*, 8 (4), 327-335 (1963).
22. E. Calderon, *American Machinist*, 101 (22), 154-155 (1957).
23. A.T. Vargramyan and Z.A. Solov'eva, *Technology of Electrodeposition Robert. Draper Ltd., Teddington* (1961), 398 pp.
24. O.S. Zheiwite, A.I. Bodnevas, *Electrodeposition of Metals proceedings of the 10th Lithuanian Conference of Electrochemists*, 19-21 (1970).