

전해조건에 따른 Sn-Ni 합금도금층의 조성 및 조직 특성

예길춘, 문근호, 채영욱

영남대학교 금속공학과

Composition and Microstructure of Sn-Ni alloy Electrodeposits according to the Electrolysis conditions

G. C. Ye, G. H. Moon and Y. W. Chae

Dept. of Metallurgical Eng., Yeungnam University

Abstract

The composition and the microstructure of the Sn-Ni alloys electrodeposited in pyrophosphate bath were investigated according to the electrolysis conditions. The cathode current efficiency increased with the addition of NH_4Cl and glycine, while it decreased with the increase of current density. The Sn content of the alloy deposits increased with the increase of glycine content and Sn/(Sn+Ni) ratio in the bath, while it decreased with the increase of NH_4Cl in the bath.

The alloys with 51~71wt.% Sn had the NiSn single phase structure. The preferred orientation of the single phase alloy changed from (110) to (110)+(101) with the increase of current density and cathode overpotential. The single phase alloys with 50~60wt.% Sn had the smooth surface structure with fine crystallite, while the multiphase alloy showed the surface structure with non-uniform crystal size and some cracks at high current density.

1. 서 론

Sn-Ni 합금도금은 우수한 내식성, 내마모성 및 접합성 등으로 인하여 자동차 및 전기전자부품 등의 코팅기술에 널리 이용되고 있다¹⁻³⁾. Sn-Ni 합금도금은 염화불화물욕^{3, 4)}, 산성염화물욕^{5, 6)} 등을 사용하여 연구 개발되어 왔으나, 최근에는 공해문제가 최소화된 피로인산염욕을 사용하여 양호한 내식성 및 외관을 갖는 Sn-Ni 합금도금에 관한 연구가 이루어지고 있다⁷⁻¹³⁾. 이들 연구는 육조

성(첨가제 등) 및 전해조건이 Sn-Ni 합금의 조성^{7, 8, 12, 13)}, 조직^{10, 11)}(상구조 등) 및 물성^{8, 10)}(기계적 성질, 내식성 등)에 미치는 영향을 연구하였다.

그러나 Sn-Ni 합금의 조성에 미치는 피로인산염욕의 조성(Sn 함량비) 및 그리신 이외의 첨가제의 영향에 대한 연구가 더욱 요망되고 있으며, 전해조건이 현미경 조직과 우선방위의 변화에 미치는 영향에 대한 체계적 조사 및 검토가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 피로인산염욕⁷⁾을 기본으

로 하여 육조성, 첨가제(그리신, 염화암모늄) 및 전류밀도 등의 전해조건이 Sn-Ni 합금의 조성과 조직(우선방위, 상구조, 표면조직 등)에 미치는 영향을 조사하고, 또한 전류효율 및 분극곡선 측정을 통하여 조성변화 등의 결과를 검토하고 전해조건과 합금조직의 연관성을 연구함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

Sn-Ni 합금도금은 피로인산염욕(Table 1)을 사용하여, 욕 중의 Sn 함량비(Sn/(Sn+Ni), 몰%)는 0.1~0.6 범위로 변화하였고, 이때 금속염의 선체함량은 0.25M로 유지하였다. 또한 첨가제로서 그리신과 염화암모늄을 각각 0.4~0.8M 및 0~0.6M 범위에서 변화시키고 전류밀도 등 기타 전해조건을 Table 1과 같이 설정하여 도금층 두께(이론)가 15 μ m가 되도록 전해하였다. 그리신 첨가의 영향을 조사한 경우를 제외하고는 욕 중의 그리신 첨가량은 0.4M로 고정하였다. 전해조는 700ml 용량의 아크릴 조를 사용하고 액 교반은 교반 봉을 400rpm으로 회전 교반시켰다. 합금의 조성분석은 원자흡광분석법을 사용하여 각 성분을

무게분율로 측정하였다. 합금의 분극곡선은 기록계와 디지털 전압계를 사용한 정전류법을 이용하였으며, 이때 양극 및 참조전극은 백금판과 포화 칼로멜전극을 사용하였다. 합금의 각 성분금속의 분극곡선은 해당되는 단일성분 금속만 포함된 전해액을 사용하여 측정하였다. Sn-Ni 합금의 상구조 및 우선방위는 X-선 회절장치(Regaku, D/Max-2500, CuK α)를 사용하여 결정격자면의 적분강도를 측정 결정하였으며 우선방위는 격자면의 집합조직 계수¹⁴⁾로 환산하여 표시하였다. 표면조직은 S.E.M.을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 음극전류효율

전해액 중의 Sn 함량비와 전류밀도의 변화에 따른 음극전류효율의 변화는 Fig. 1의 결과와 같다. 전류밀도가 0.25에서 2.0A/dm²으로 증가함에 따라서 전류효율은 Fig. 1(a)와 같이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 Sn 함량비가 0.1~0.2 범위로 낮은 조건에서는 전류효율이 94~95%에서 68~75% 범위로 현저히 저하되었다. 이 결과는 Sn 함량비가 낮은 조건에서는 전류밀도의 증가에 따라 Sn 성분의 석출전압이 농도과전압에 기인하여 현저히 증가함으로써 Sn 금속이온의 전착이 현저히 억제된 때문이라 생각된다. H. Enomoto 등⁶⁾은 피로인산염욕 중의 Sn 함량비가 0.5인 경우 교반된 전해조건에서는 전류밀도가 1.0~3.0A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 전류효율은 90% 정도로 거의 일정한 값을 나타낸 반면에 무교반 조건에서는 완만히 감소됨을 발표한 바 있다.

한편 Fig. 1(b)의 결과와 같이 Sn 함량비가 0.1에서 0.6으로 증가함에 따른 전류효율의 변화는 전류밀도의 변화에 따라서 상이한 경향을 나타내었다. 0.5A/dm²이하로 낮은 전류밀도의 조건에서는 94~87% 범위에서 완만히 감소하였으며, 비교적 양호한 전류효율을 나타내었다. 반면에 전류밀

Table 1 Composition of bath and Electrolysis conditions

Composition (mol/L)	SnCl ₂ · 2H ₂ O	0.025~0.150
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.225~0.100
	K ₄ P ₂ O ₇	0.500
	Glycine	0.400~0.800
	NH ₄ Cl	0~0.600
Electrolysis conditions	pH	8.5±0.1
	Temperature	50±1℃
	Cathode	Copper sheet
	Anode	Platinum sheet
	Electrode area	4cm × 4cm
	Electrode distance	5.5cm
	Current density	0.25~2.00A/dm ²
Agitation speed	400rpm	

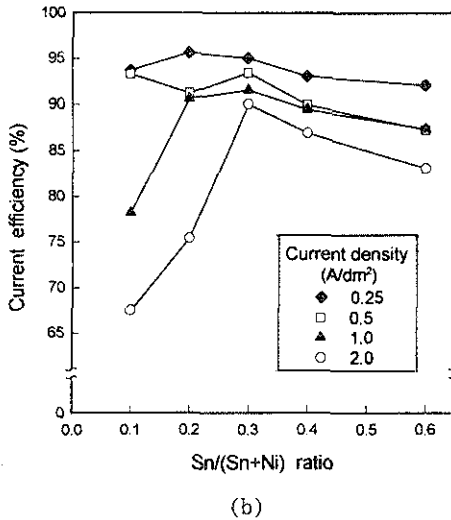
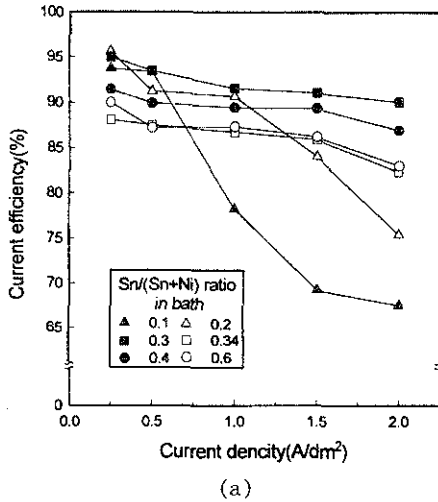


Fig. 1 (a) Cathode current efficiency vs. current density
(b) Cathode current efficiency vs. Sn/(Sn+Ni) ratio in bath

도가 1.0~2.0A/dm² 범위로 증가한 조건에서는 Sn 함량비가 0.3인 조건에서 그 효율이 90% 이상으로 가장 양호하였으며, 이 함량비를 전후로 하여 전류효율이 감소되었다.

Fig. 2와 같이 전해액에 염화암모늄을 0.2~0.6M 범위로 첨가함에 따라서 음극전류효율은 첨가하지 않은 조건에 비하여 3~5% 정도 다소 향

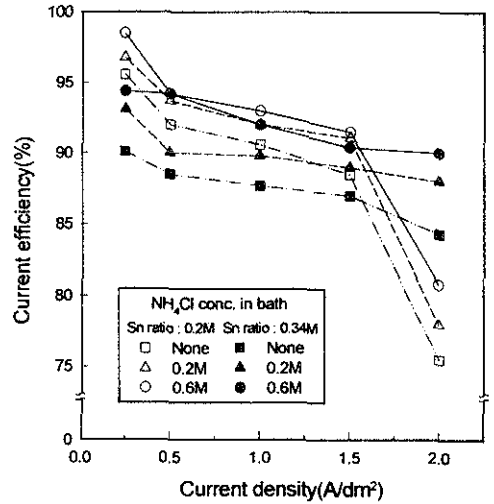


Fig. 2 Cathode current efficiency vs. NH₄Cl concentration in the bath of 0.2, 0.34 Sn ratio and current density

상된 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 그리신 첨가량을 0.4~0.8M로 증가시키에 따라서 전류효율은 Fig. 3과 같이 76~95% 범위에서 85~98% 범위로 뚜렷이 향상되는 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

3.2 Sn-Ni 합금의 조성

3.2.1 액 중의 Sn 함량비 및 전류밀도에 따른 합금 조성

전해액 중의 Sn 함량비 및 전류밀도에 따른 합금의 Sn 조성변화는 Fig. 4의 결과와 같다. Sn 함량비가 0.1에서 0.6으로 증가함에 따라서 합금 중의 Sn 함량은 0.25~2.0A/dm² 전류밀도 범위에서 28~50에서 79.6~84.7wt.% 범위로 현저히 증가하였다. 특히 2.0A/dm²의 높은 전류밀도 조건에서는 그 증가 경향이 보다 현저하였다. 한편 전류밀도가 0.25~2.0A/dm² 범위에서 증가함에 따른 합금의 Sn 함량의 변화는 액 중의 Sn 함량비에 따라서 상이한 변화경향을 나타냄을 알 수 있었다. Sn 함량비가 0.3~0.34인 조건에서는 합

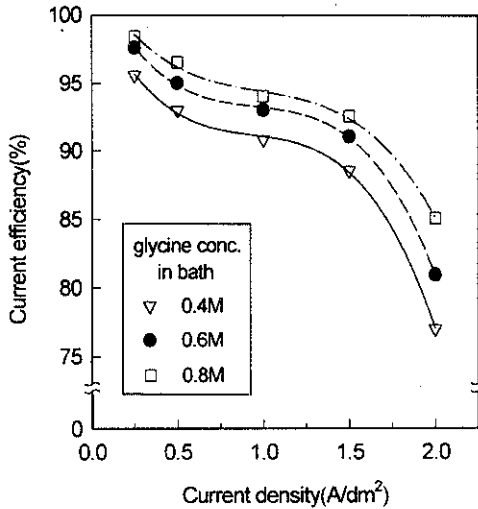


Fig. 3 Cathode current efficiency vs. glycine concentration in the bath and current density

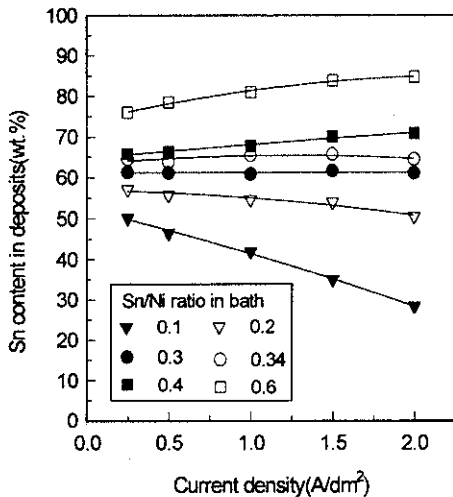


Fig. 4 Sn content of Sn-Ni alloys vs. current density and Sn ratio in the bath

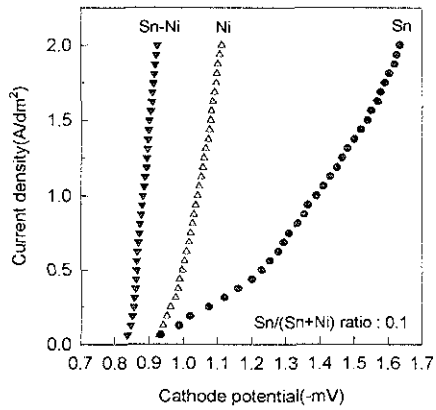
금의 Sn 조성은 본 전류밀도 범위에서 65wt.%로써 거의 일정한 값을 나타내었다.

반면에 Sn 함량비가 0.4~0.6 범위로 증가하거나 0.1~0.2 범위로 감소한 경우는 전류밀도 증가에 따라서 합금의 Sn 조성은 각각 증가하거나 감

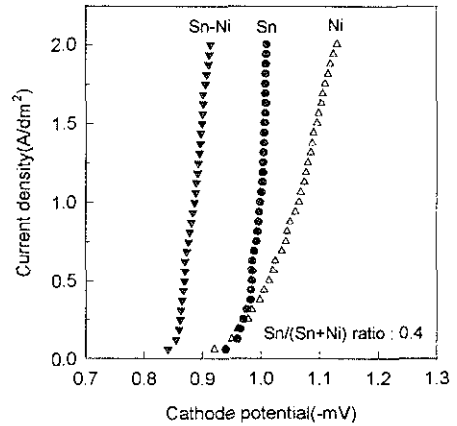
소하는 경향을 나타내었다. 이상의 합금층 조성변화의 결과는 Fig. 5의 분극곡선 측정 결과로부터 설명될 수 있었다. Sn 함량비가 0.1~0.2 범위로 낮은 조건에서는 Fig. 5 (a, b)와 같이 전류밀도 증가에 따른 Sn 이온의 석출전위의 증가가 Ni의 경우보다 현저함으로써 일정 석출전위에서 합금 전해시 Sn 성분의 부분전류밀도가 Ni의 경우에 비해 감소되고 따라서 Sn 함량이 전류밀도 증가에 따라서 감소된 것으로 판단된다. Sn 함량비가 0.3인 경우는 Fig. 5 (c)와 같이 Sn 및 Ni 성분금속의 분극곡선이 거의 일치된 결과를 나타냄으로써 합금의 Sn 함량이 일정한 결과를 나타낸 것으로 해석된다. 반면에 Sn 함량비가 0.4~0.6으로 증가된 조건에서는 분극곡선 Fig. 5 (d, e)와 같이 Ni 성분의 분극곡선이 Sn 경우보다 더 비한 방향으로 이동되어 합금층의 Sn 함량이 증가되는 결과를 나타낸 것으로 해석된다. Enomoto 등⁸⁾은 피로인산염욕의 합금에서 Sn 함량비가 0.5인 조건에서 전류밀도(1~3.0A/dm²)의 증가에 따라서 합금의 Sn 함량이 다소 감소되는 결과를 발표한 바 본 연구는 이에 상이한 결과임을 알 수 있었다.

3. 2. 2 첨가제의 변화에 따른 합금조성

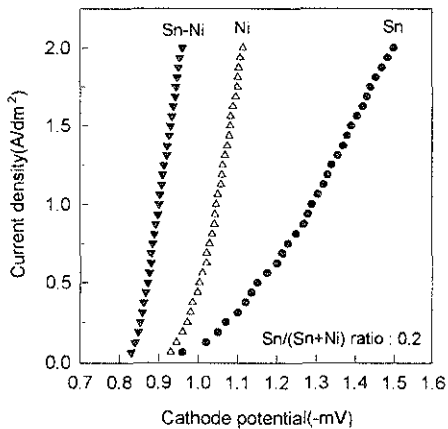
전해액에 그리신 첨가량이 0.4~0.6 범위에서 0.8M로 증가함에 따라서 Sn-Ni 합금층의 Sn 함량은 Fig. 6(a)의 결과와 같이 미소하게 증가되는 경향을 나타내었다. 피로인산염욕에 그리신을 첨가하면 Ni이온은 Ni(gly)₂P₂O₇⁴⁻착염을 형성함으로써 Ni의 석출전위는 보다 귀한 방향으로 변화되고 따라서 Sn의 석출전위에 근접함으로써 합금도금의 가능한 것으로 해석되고 있다¹²⁾. 그러나 그리신 첨가량이 과잉일 경우는 GlyH의 해리가 억제되고 따라서 Ni 착염의 형성이 억제됨으로써 Ni 이온의 석출이 감소되거나 Sn 함량이 증가하게 됨을 Enomoto 등⁷⁾이 해석한 바 있다. 본 실험의 그리신 첨가량이 0.4에서 0.8M로 증가한 조건은 Ni 착염 형성을 다소 억제시키는 과잉 첨가의



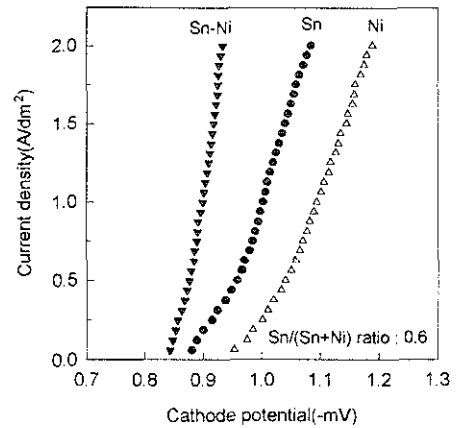
(a)



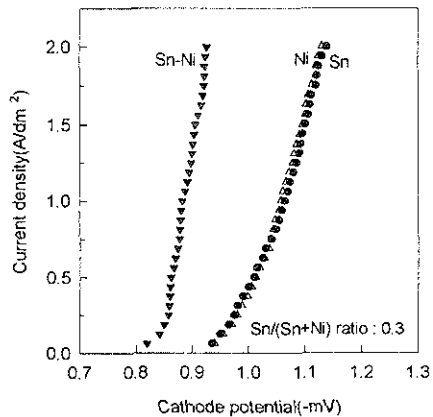
(d)



(b)



(e)

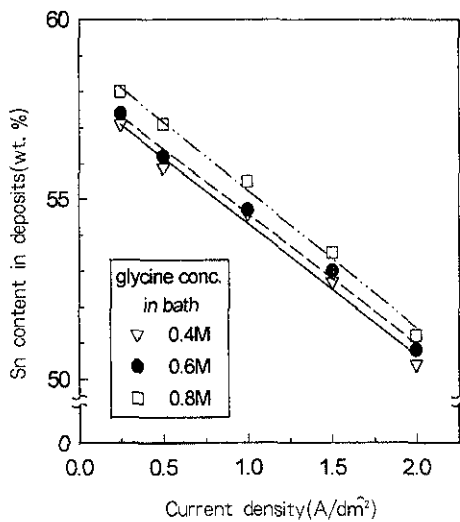


(c)

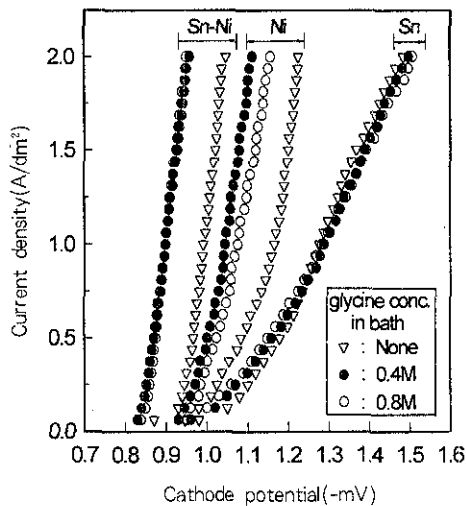
Fig. 5 (a~e) Partial current density of single metals and alloy deposition vs. cathode potential in the baths with Sn/(Sn+Ni) ratio of 0.1~0.6

조건에 상당한 것으로 판단된다.

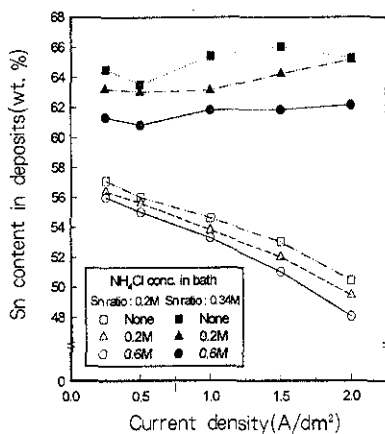
또한 위의 결과는 Fig. 7(a)의 분극곡선으로부터 알 수 있는 바와 같이 그리신이 0.4에서 0.8M로 증가됨에 따라서 Ni 성분의 분극곡선이 Sn의 경우에 비해 보다 비한 방향으로 이동함으로써 Ni 함량이 다소 감소되고 따라서 합금층의 Sn 함량이 미소하게 증가한 것으로 판단된다. Enomoto 등의 연구결과⁸⁾에 의하면 그리신량이 0.25M 이하



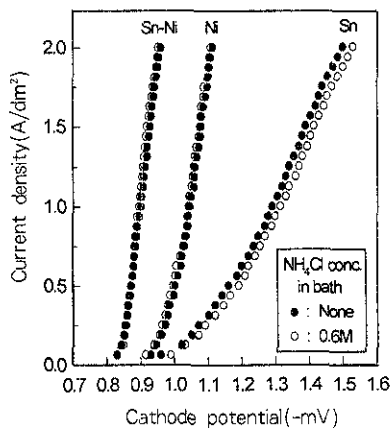
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6 (a) Sn content of Sn-Ni alloy vs. glycine concentration in bath of 0.2 Sn ratio and current density

(b) Sn content of Sn-Ni alloy vs. NH₄Cl concentration in bath of 0.2 and 0.3 Sn ratio and current density

Fig. 7 (a) Partial current density of single metal and alloy deposition vs. cathode potential in bath with 0.2 Sn ratio and glycine conc. of 0~0.8M

(b) Partial current density of single metals and alloy deposition vs. cathode potential in the bath with Sn ratio of 0.2 and NH₄Cl concentration of 0.6M

범위에서는 그 첨가량의 증가에 따라서 Sn-Ni 합금의 Sn 조성은 감소되고 그 이상의 첨가범위(0.3~0.5M)에서는 Sn 함량이 거의 일정함을 발표한 바 있다.

한편 염화암모늄의 첨가에 따른 합금의 Sn 조성은 Fig. 6(b)와 같이 첨가량이 0에서 0.6M로

증가함에 따라서 1.0~3.0wt.% 정도 감소되는 결과를 나타내었다. 이 결과는 Fig. 7(b)의 분극곡선과 같이 염화암모늄의 첨가 경우, 첨가되지 않은 조건에 비하여 Sn 성분의 분극곡선이 다소 비한 방향으로 이동된 반면 Ni의 경우는 거의 일정하게 유지됨으로써 합금의 Sn 조성이 감소된 것으로 해석될 수 있었다.

3.3 합금의 상구조, 우선방위 및 표면조직

Sn-Ni 합금도금층의 상(phase)은 Fig. 8의 X-선 회절시험 결과와 같이 Sn 함량에 따라서 변화되었다. Sn 함량이 28~42wt.%로써 합금의 Ni 함량이 보다 많은 조건에서는 Sn-Ni 합금은 Ni, Ni₃Sn₂ 및 NiSn으로 구성된 3상 혼합조직을 형성하였으며, 이 결과는 과포화된 Ni 원자에 의해 Ni 상 및 과포화 Ni₃Sn₂ 상의 핵생성이 조장되어 NiSn 준안정상과 혼합조직을 나타낸 것으로 생각된다. 합금의 Sn 함량이 46~50wt.% 범위로 증가한 조건에서는 Ni+NiSn 2상 조직이 형성되었으며, Sn 함량이 51~71wt.% 범위로 증가된 경

우는 NiSn 단일상의 조직을 나타내었다. 또한 본 실험결과 옥 중의 Sn 함량비가 0.1로 낮은 조건에서는 Ni+NiSn 2상 또는 Ni+Ni₃Sn₂+NiSn 3상 혼합조직을 형성하였으며, 함량비가 0.2~0.4 범위로 증가한 조건에서는 NiSn 단상조직을 형성함을 알 수 있었다. NiSn 및 Ni₃Sn₂의 결정구조는 NiAs형의 육방정으로써 특히 NiSn은 평형상태도에 나타나지 않고 전착시에 형성되는 준안정상으로써 판명되고 있다^{4, 9, 15}). Enomoto 등⁸⁾은 피로인산 염욕 중의 Sn 함량비가 0.2~0.5 범위에서 NiSn 단상조직을 나타냄을 발표한 바 있으며, Izaki 등¹⁰⁾은 Sn-Ni 합금의 Sn 함량이 44~53, 55~71 및 73~76wt.% 범위에서 각각 Ni+NiSn 2상, NiSn 단상 및 Ni+Ni₃Sn₄ 2상 조직을 형성함을 조사하였다.

따라서 본 연구에서는 3상이 형성된 낮은 Sn 함량비의 조건 이외에는 이들 연구와 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

Sn-Ni 합금도금층의 우선방위는 Table 2와 같이 옥 중의 Sn 함량비 및 전류밀도 등의 전해조건에 따라서 변화되는 경향을 나타내었다. Sn 함량비가 0.1로써 낮은 조건에서는 2상 및 3상 혼합조직의 합금 경우에 Ni(200)+NiSn(110) 및 Ni(200)+Ni₃Sn₂(102)+NiSn(110) 등과 같은 각상의 우선방위를 나타내었다. Sn 함량비가 0.2~0.4 범위로 증가하여 NiSn 단상조직을 형성한 합금층의 경우는 0.5A/dm² 이하의 저 전류밀도 조건에서 (110) 프리즘면의 우선방위를 뚜렷이 나타내었다. 그러나 전류밀도가 1.0~2.0A/dm² 범위로 증가함에 따라서 (101) 격자면의 집합조직계수(T.C.)가 1.0~1.6 범위로 증가되고 (110)의 경우가 감소함으로써 합금층은 (110)+(101) 혼합조직을 형성하는 경향을 나타내었다. 이상의 우선방위의 변화는 NiSn 단상합금의 우선방위(T.C. 값)와 음극과전압의 관계를 나타낸 Fig. 9의 결과로부터 해석될 수 있었다. 음극과전압이 380~440mv 범위로 낮은 조건에서는 (110) 격자면의

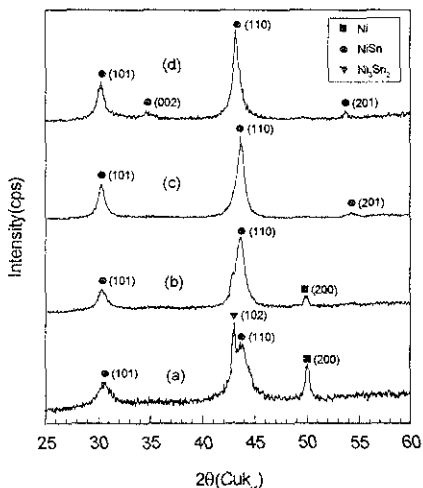


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Sn-Ni alloy deposits at various Sn content :
(a) 28~42wt.%, (b) 46~50wt.%,
(c) 51~54wt.%, (d) 61~71wt.%

Table 2 Texture coefficient of Sn-Ni alloy deposits according to the electrolysis condition

Sn ratio in bath	Current density (A/dm ²)	Sn content of alloy (wt. %)	Texture coefficient of reflection planes					
			(101) ●	(002) ●	(102) ▲	(110) ●	(200) ☆	(201) ●
0.1	0.25	50.2	0.29	—	—	3.71	4.00	—
	0.50	46.5	1.06	—	—	2.94	4.00	—
	1.00	42.0	1.16	—	4.00	2.84	4.00	—
	1.50	35.0	1.35	—	4.00	2.65	4.00	—
	2.00	28.4	1.43	—	4.00	2.57	4.00	—
0.2	0.25	57.1	—	—	—	4.00	—	—
	0.50	55.7	—	—	—	4.00	—	—
	1.00	54.6	—	—	—	4.00	—	—
	1.50	53.9	1.31	—	—	2.27	—	0.42
	2.00	51.0	0.95	—	—	2.75	—	0.30
0.3	0.25	61.3	0.95	0.70	—	2.09	—	0.26
	0.50	61.1	0.87	0.76	—	1.96	—	0.41
	1.00	60.8	1.18	0.63	—	1.88	—	0.31
	1.50	61.6	1.06	0.80	—	1.73	—	0.40
	2.00	61.0	1.26	0.65	—	1.78	—	0.31
0.4	0.25	65.8	—	—	—	4.00	—	—
	0.50	66.3	—	—	—	4.00	—	—
	1.00	67.8	1.21	0.53	—	2.01	—	0.25
	1.50	70.1	1.49	0.45	—	1.81	—	0.25
	2.00	70.8	1.56	0.43	—	1.76	—	0.26

● : NiSn(hcp) ▲ : Ni₃Sn₂(hcp) ☆ : Ni(fcc)

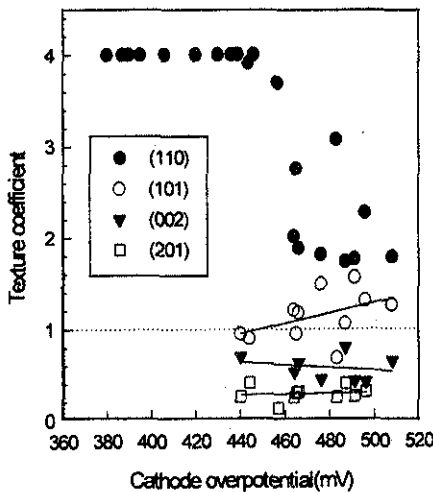


Fig. 9 Texture coefficient of Sn-Ni alloy deposits with NiSn phase vs. cathode overpotential

T.C.값이 4.0으로 (110) 우선방위를 뚜렷이 형성하였고, 과전압이 440~510mv 범위로 증가함에 따라서 (110) 및 (101) 격자면의 T. C.값이 각각 감소하거나 증가한 경향을 나타내었으며, 특히 490mv 이상의 과전압 조건(1.5~2.0A/dm²의 전류밀도)에서는 (110)+(101) 혼합방위의 조직을 형성함을 알 수 있었다.

Lee 등¹⁰⁾은 전착층의 우선방위는 음극과전압이 낮은 전해조건에서는 격자표면에너지가 가장 높은 격자면의 우선방위가 형성되고 과전압의 증가에 따라서 낮은 격자표면에너지의 격자면의 우선방위로 변화됨을 해석하였다. 따라서 본 실험결과와 같이 음극과전압이 낮은 전해조건에서 격자표면에너지가 가장 높은 (110) 프리즘면의 우선방위가 형성되었으며, 과전압이 보다 증가됨에 따라서 격자표면에너지가 (110)면 다음으로 높은 (101) 격자면의 결정성장이 촉진되고 따라서 (110) 우선방위의 조직에 (101) 격자면의 결정이 함께 성장됨으로써 혼성방위가 형성된 것으로 해석되는 바 이 결과는 Lee 등의 우선방위 형성이론에 대체로 부합됨을 알 수 있었다. Izaki 등¹⁰⁾은 퍼로인산염을 사용한 NiSn 단상합금의 Sn 함량이 57~68 범위에서 70wt.% 이상으로 증가함에 따라서 우선방위는 (110)에서 (101) 또는 무질서 조직으로 변화됨을 발표하였으며, Cuthbatson⁹⁾은 불화물용을 사용한 NiSn 단상 합금의 경우 (110) 우선방위를 나타냄을 조사한 바 있으나 NiSn 상의 우선방위에 대한 연구자료는 부족한 실정이다.

Sn-Ni 합금의 표면조직은 Fig. 10과 같이 합금의 상구조 및 전해조건에 따라서 상이한 특징을 나타내었다. 합금의 Sn 조성이 50wt.% 이하로써 2상 또는 3상 조직의 합금은 Fig. 10(a~c)와 같이 결정립 크기가 비교적 미세하나 균일하지 않은 표면조직을 나타내었으며, 전류밀도가 1.5~2.0A/dm²으로 증가된 조건에서는 표면균열이 다수 발생되었다. 결정립의 불균일성은 합금조직이 2상 또는 3상의 혼합성장에 의해 형성된 때문이라 판

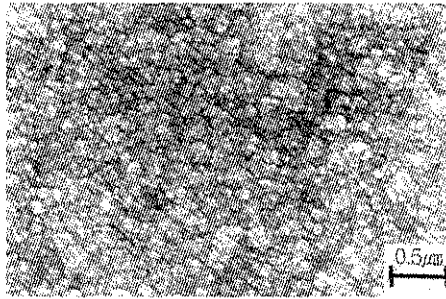
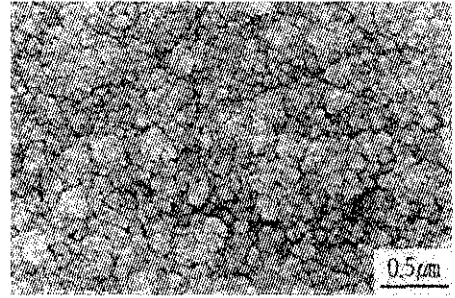
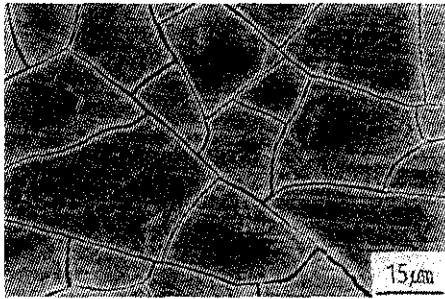
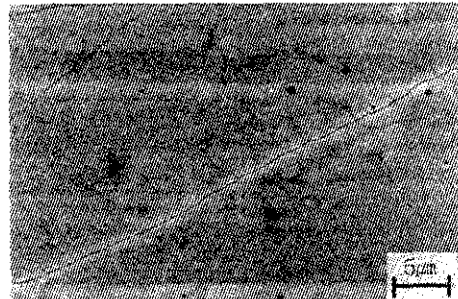
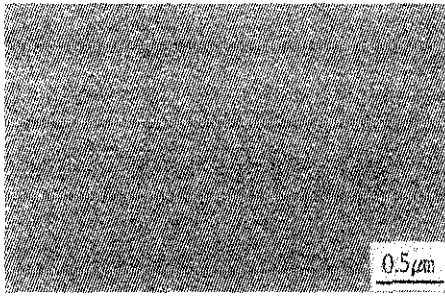
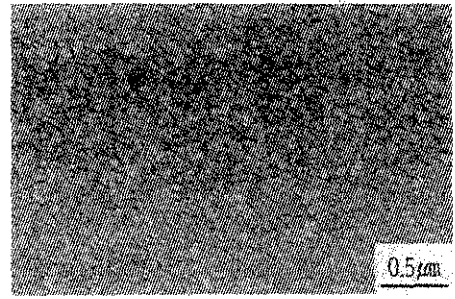
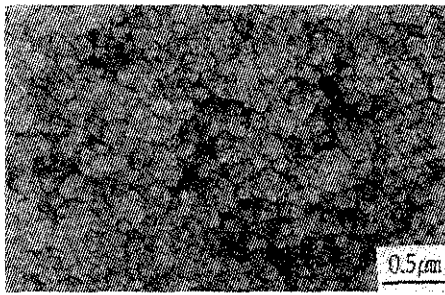
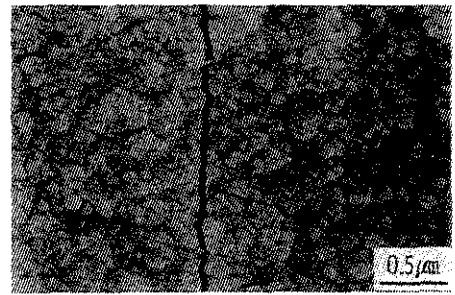
(a) Sn ratio(0.1) - 0.5A/dm²(b) Sn ratio(0.1) - 1.0A/dm²(c) Sn ratio(0.1) - 2.0A/dm²(d) Sn ratio(0.2) - 2.0A/dm²(e) Sn ratio(0.2) - 2.0A/dm²(f) Sn ratio(0.3) - 0.5A/dm²(g) Sn ratio(0.4) - 1.0A/dm²(h) Sn ratio(0.4) - 1.5A/dm²

Fig. 10 Scanning Electron Micrographs of Sn-Ni alloy deposit

단된다. 반면에 NiSn 단상의 합금은 Sn 조성이 50~60wt.%인 경우 Fig. 10(e~f)와 같이 매우 미세한 결정립의 평활한 조직을 나타내었으며, Sn 함량비가 0.2로써 고 전류밀도(2.0A/dm²) 조건의 경우는 Fig. 10(d)와 같이 역시 표면균열이 발생하였다. Sn 조성이 66~71wt.% 범위로 증가된 단상합금은 Fig. 10(g~h)와 같이 다소 조대한 구상의 결정립으로 구성된 표면조직을 나타내었으며, 1.5A/dm² 이상의 전류밀도에서 미세균열이 약간 발생함을 알 수 있었다. 위와 같이 1.5~2.0A/dm²의 높은 전류밀도의 조건에서 표면균열이 발생한 결과는 합금의 인장 내부응력의 발생에 기인된 것으로 판단되며, 균열이 형성된 전해조건은 Fig. 1과 같이 음극전류효율이 매우 저하된 전해조건에 상응함을 알 수 있었다. Enomoto 등⁸⁾은 0.5A/dm²의 저 전류밀도 조건에서 Sn 함량비가 0.2에서 0.3~0.5 범위로 증가함에 따라서 칩상의 석출물 조직에서 미세한 결정립의 평활한 표면조직으로 변화됨을 발표한 바, 저 전류밀도 조건에서의 본 실험결과는 이와 유사한 경향임을 알 수 있었다.

4. 결 론

피로인산염욕을 사용한 Sn-Ni 합금 도금층의 조성 및 조직특성에 미치는 전해조건(욕조성, 첨가제, 전류밀도 등)의 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 음극전류효율은 전류밀도(0.25~2.0A/dm²)의 증가에 따라서 감소하였으며, 그리신 및 염화암모늄의 첨가에 의해 그 효율은 다소 향상되었다.

2) 전류밀도의 증가에 따른 Sn 합금의 조성변화는 욕 중의 Sn 함량비가 0.3을 전후로 하여 증감하는 특징을 나타내었으며, Sn 함량비가 0.3~0.34인 조건에서 합금의 Sn 조성이 65wt.%로써 일정한 값을 나타내었다. 또한 그리신 첨가량의

증가 및 염화암모늄을 첨가한 경우 합금의 Sn 함량은 각각 미소하게 증가하거나 감소하였다.

3) 욕 중의 Sn 함량비가 0.2~0.4 범위의 조건에서는 합금층은 NiSn 단일상 조직을 형성하였고, 이 때 합금의 Sn 조성은 51~71wt.% 범위였다.

Sn 함량비가 0.1인 경우 합금의 Sn 함량은 28~42wt.%로써 Ni+Ni₃Sn₂+NiSn 3상 또는 Ni+NiSn 2상 혼합조직을 나타내었다.

4) NiSn 단상 합금의 우선배향은 대체로 (110) 우선배향을 형성하였으나, 전류밀도의 증가에 따라서 (110) 격자면의 T. C.값이 감소하여 (110)+(101) 혼합배향을 형성하였다. 이 결과는 Lee의 우선배향 이론에 부합되었다.

5) Sn-Ni 합금의 표면조직은 상구조 및 전해조건에 따라서 상이한 특징을 나타내었다. 2상 및 3상 조직의 합금은 크기가 미세하나 균일하지 않은 결정립으로 구성된 표면조직을 형성하였다.

한편 NiSn 단상의 합금은 Sn 조성이 50~60wt.%인 조건에서 매우 미세한 결정립의 평활한 조직인 반면에 Sn 조성이 66~71wt.%로 증가된 경우는 둥근모양의 조대한 결정립의 표면조직을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. V. N. Kudryavtsev, K. M. Tyutima, and A.N. Popov, *Plating and Surface Finishing*, 79 (1992) 57.
2. Dr. Marvin Rubinstein and Al Rosen, *Plating and Surface Finishing*, 75 (1988) 34.
3. S. K. Jalota, *Metal Finishing*, 44 (1988) 51.
4. J. W. Cuthbertson, *J. Electrochemical Society*, 100 (1953) 129.

5. Tamura and S. Yasuda, *Metal Finishing*, 44 (1988) 51.
6. E. B. Lehman, *Surface Technology*, 15 (1982) 191.
7. H. Enomoto and A. Nakagawa, *Metal Finishing*, 76 (1982) 34.
8. H. Enomoto, M. Ishikawa, and Y. Fujiwara, *J. Met. Finish. Soc. of Japan*, 33 (1982) 332.
9. H. Enomoto, Y. Fujiwara, and T. One, *Plating and Surface Finishing*, 33 (1982) 369.
10. M. Izaki, H. Enomoto, and T. Omi, *Plating and Surface Finishing*, 76 (1987) 84.
11. V. V. Orekhova and I. D. Roi, *Soviet Electrochemistry*, 27 (1991) 638.
12. H. Enomoto and A. Nakagawa, *Metal Finishing*, Aug., (1978) 34.
13. V. V. Orekhova and I. D. Roi, *Soviet Electrochemistry*, 27 (1991) 645.
14. M. H. Mueller, W. P. Chernock, and P.A. Becki, *Trans. TMS-AIME*, 212 (1958) 39.
15. C. C. Lo, *J. Applied Physics*, 51 (1980) 2007.
16. G. C. Ye and D. N. Lee, *Proc. Chemical Metallurgy-A Tribute to Carl Wagner*, A Gokcened. TMS AIME, (1981) 493.