J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 2, April 2008, 228-235

니켈 표면처리공정에서 전류밀도 효과분석

김용운 · 정구형 · 홍인권†

단국대학교 공과대학 화학공학과
(2008년 1월 28일 접수, 2008년 3월 25일 채택)

Effect of Current Density on Nickel Surface Treatment Process

Yong-Woon Kim, Koo-Hyung Joeng, and In-Kwon Hong†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Kyueonggi-do 448-701, Korea
(Received January 28, 2008; accepted March 25, 2008)

니켈 표면처리 공정에서 전류밀도에 따라 니켈의 전착두께가 증가되었으며, 증가폭은 6～10 A/dm^{2}에서 저전류보다 높게 나타났다. 전류밀도를 측정하기 위해 Hull-cell 분석을 수행 하였다. 최적 공정온도는 60 ℃, pH는 3.5～4.0이었고, 전해용액 중 니켈이온의 농도는 300 g/L 이상에서 농도에 따라 전착두께가 증가되었다. 전류밀도에 따라 용액 중 니켈이온 감소 속도가 증가되었는데, 이는 음극표면에서 니켈 전착 량에 따른 전착두께의 증가를 나타낸다. 그러나 전착속도가 빠를 경우 니켈 전착 층의 치밀성은 저하되며, 표면의 상태는 불규칙하게 변화된다. 니켈이온의 전착과정이 불규칙하게 일어나 조직의 pin hole 등을 야기해 표면특성을 저하시키는 것으로 확인되었다. 광택니켈 전착 후 25 h 내식을 유지한 결과, 낮은 전류밀도를 유지하는 것이 내식특성이 우수한 것으로 나타났다. 프로그램모사 결과, 전류밀도가 높아질수록 확산 층의 두께는 증가하며, 음극표면의 농도는 낮아진다. 농도분포는 낮은 전류밀도에서 고른 분포를 나타내었으며 이는 일정한 전착두께를 예측할 수 있다. 생산성 저하를 예방하기 위해 공정시간은 크게 변화시키지 않았으며, 전류밀도와 전착두께를 변화시키면서 공정변수를 조절하였다. 본 연구의 표면분석 결과 조직특성이나 내식성 등의 표면 물성이 낮은 전류밀도를 사용할 경우에 더욱 우수한 것으로 나타났다.

Nickel plating thickness increased with the electric current density, and the augmentation was more thick in 6～10 A/dm^2 than low current. Hull-cell analysis was tested to evaluate the current density. Optimum thickness was obtained at a temperature of 60 ℃, and the pH fluctuation of 3.5～4.0. Over the Nickel ion concentration of 300 g/L, plating thickness increased with the current density. The rate of decrease in nickel ion concentration was increased with the current density. The quantity of plating electro-deposition was increased at the anode surface, which was correlated with the increase of plating thickness. The plating thickness was increased because of the quick plating speed. However, the condition of the plating surface becomes irregular and the minuteness of nickel plating layer was reduced with the plating rate. After the corrosion test of 25 h, it was resulted in that maintaining low electric current density is desirable for the excellent corrosion resistance in lustered nickel plating. According to the program simulation, the thickness of diffusion layer was increased and the concentration of anode surface was lowered for the higher current densities. The concentration profile showed the regular distribution at low electric current density. The field plating process was controlled by the electric current density and the plating thickness instead of plating time for the productivity. The surface physical property of plating structure or corrosion resistance was excellent in the case of low electric current density.

Keywords: *nickel plating process, current density, Hull-cell test, concentration profile, corrosion resistance*

1. 서　　론

금속 표면 특성은 표면처리 기술에 의해 기능이 결정된다. 표면처리기술은 금속의 내식성, 내마모성, 내열성 등의 기능을 향상시키는 동시에 표면의 색채와 광택특성을 개선하여 소재의 가치를 높이는 고도의 정밀기술이다. 표면처리기술은 크게 습식법과 건식법으로 분류될 수 있다. 표면처리 대상기지에 액상의 전해질로부터 금속이온을 환원시키는 습식법은 전해법과 무전해법이다. 건식법은 진공기술을 이용하여 반응성이 좋은 기체 분위기에서 전착하는 chemical vapor deposition (CVD)와 plasma vapor deposition (PVD)가 있다[1-3].

습식 전해법을 이용한 니켈 표면처리는 내식성이 우수하며, 광택성이 좋고, 비교적 변색이 적으며, 경도가 적당하여 자동차 부품의 표면처리 공정으로 많이 이용되고 있다. 자동차부품 중 휠 너트(wheel nut)의 표면처리에 이용되는 니켈-크롬 전해법은 니켈의 두께를 30 μm 이상, 크롬의 두께를 0.15 μm 이상으로 규정하고 있으나, 최근의 해외기술 경향이 내식성을 유지하면서 니켈두께를 20～25 μm 정도로 낮게 처리하고 있다. 또한 세계적으로 소재부품 중 비철금속의 가격이 계속 상승하는 추세로

† 교신저자 (e-mail: khong@dankook.ac.kr)

표면처리 규격을 만족시키는 제품을 생산하기에 원가 부담이 커지는 추세이다. 비철금속 중 니켈은 선박 및 스테인레스 제조 등 다양한 용도로 쓰이고 있지만 표면처리용 니켈금속의 경우 순도 99.8%에 이르는 고 순도 사양이 요구된다[4]. 또한 전해 표면처리의 특성상 저 전류 부분의 두께를 30 μm 정도로 유지할 경우 고 전류 부분의 두께는 대략 45～50 μm가 된다.

본 연구에서는 전류밀도에 따른 니켈 표면처리 특성을 파악하였다. 이를 위해 Hull-cell 실험을 실시하여 기본적인 니켈 표면처리공정의 특성 데이터를 산출한 후, pilot 공정을 구성하여 기존공정을 해석하고 대량생산 공정에 적용할 수 있는 최적조건을 찾고자 하였다. 산출된 공정조건을 전해조 내에서 소재의 위치나 걸개 형태 등을 수정하여 일정한 물성을 얻었다. 실제공정 전체의 전류밀도를 프로그램 시뮬레이션을 통하여 파악하고, 일정한 전착두께 데이터를 도출한 후 scale-up된 실제 공정에 타당한 공정변수를 재설정 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 전처리

니켈 표면처리를 위한 전해액은 일반적인 Watt액으로 황산니켈($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 염화니켈($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), 붕산(H_3BO_3)을 300 g/L, 55 g/L, 45 g/L로 각각 첨가하였다. 전해액의 pH 조절을 위해 황산(H_2SO_4)과 탄산니켈($NiCO_3$)을 사용하였으며, 광택제와 착화제를 첨가하였다. 하지금속으로는 10 × 6.5 cm인 구리판을 사용하였으며, 전처리 과정으로 초음파 장치를 사용하여 탈지하였다. 초음파 탈지법은 탈지액에 40 kHz의 초음파를 가해주어 고형물이나 불순물도 쉽게 제거하는 방법이다. 세정과정 후 금속을 다시 산성 수용액으로 세정하여 소재표면에 남아있는 알칼리를 중화하고, 세정과정 동안 생긴 얇은 산화층을 제거함으로써 전착금속의 밀착상태를 양호하게 해주는 표면 활성화과정(activation)을 거친다.

2.2. Hull-cell 분석

Hull-cell 분석은 1935년 R. O. Hull에 의해 개발되었다. 267 mL 전해조의 음극시험판에 넓은 범위의 다양한 전류밀도에서 전극작용상태와 전해액의 조성이 표면처리에 미치는 영향을 검사할 수 있다. Hull-cell 분석법은 음극 면에서 양극 쪽으로 거리가 가까운 부분부터 먼 부분으로 광범위하게 여러 가지의 음극전류밀도로 전착이 동시에 이루어진다. 이로부터 전해액 주성분과 광택제나 첨가제, 음극 전류밀도, 전해액 온도, 전착시간, 전전류 변화, pH 등의 조건 변화에 따른 표면처리 특성을 관찰할 수 있다. 본 실험 과정에서는 Hull-cell의 양극으로 6.5 × 6.5 × 0.5 cm 99%의 니켈금속을 사용하였고, 음극으로 10 × 6.5 × 0.5 cm의 구리판을 사용하였다. 전전류는 정류기(rectifier, Jin-sung Electronic. LTD)를 사용하여 2 A로 유지하였고, 전해액의 온도는 자동온도조절장치를 이용하여 40～80 ℃로 조절되었다. 공기교반을 통하여 용액의 상태를 균일하게 유지하고, 광택제 및 첨가제를 첨가하였다. 전착두께를 결정하는 시간은 5～20 min으로 설정하여 Hull-cell 분석 실험을 실시하였다.

2.3. Pilot 장치 표면처리공정

니켈-크롬 표면처리공정은 전처리 공정과 전착공정으로 분류된다. 전처리 공정으로 알칼리탈지, 초음파탈지, 전해탈지 등을 통해 기지 표면의 유지 성분을 제거하고, 산성용액으로 표면을 활성화한 후 전착공정이 이루어진다. 니켈 전착공정은 반광택니켈, 광택니켈, MP니켈(microporous nickel)공정을 거쳐 제품의 표면처리 공정으로 이어진다. 실험실 규모로 축소한 pilot 장치는 Hull-cell 실험데이터를 바탕으로 실제 니켈 표면처리공정을 분석한 후 제작되었다. 40 × 25 × 30 cm 크기의 20 L 용량의 전해조를 제작하고, 양극으로 2 kg의 니켈원석을 전해조 양쪽 면에 걸어주었고, 음극소재로 구리 소재의 자동차용 휠 너트를 사용하였다. 전해액의 교반을 위해 15 L/min 용량의 교반장치와 460 L/hr 용량의 여과기가 사용되었다. Pilot 실험 전 0.2 A의 저 전류로 용액 내의 불순물을 제거하였다.

2.4. 니켈 전착특성 분석

니켈의 전착두께 분석을 위해 습식 전착두께 측정 장치(coulometric thickness tester, ElecFine Ins., Japan)를 이용하였다. 측정원리는 일정한 면적을 일정한 전류로 양극전해하면, 전착금속을 용해하는 시간이 두께에 비례하는 Faraday 법칙을 응용하여 전착두께를 측정한다. 내식성 평가를 위해 KSD 9504 방법이 적용되었다. Cass 시험기를 이용하여 염화나트륨(NaCl), 염화 제2구리($CuCl_2$)를 첨가한 용액을 시험액으로 표면처리된 제품에 분무시켜 평가하였다. 분무 액의 pH 조절은 아세트산(CH_3COOH)을 이용하였으며, 제품의 부식발생 유무를 관찰하여 32 h까지 부식이 발생되지 않으면 내식성 시험을 통과한 것으로 평가하였다. 시험 장치는 분무실, 염수탱크, 압축공기 공급 장치, 분무노즐 시편지지대, 분무액 채취용기, 공기포화기, 배기장치, 분무실 가열장치 및 압력, 온도 조절 장치로 구성된다.

니켈의 전착상태를 측정하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, JEOL Co. Japan)을 이용하여 관찰하였다. SEM 분석의 경우 표면분석은 3000배의 배율에서, 수직단면 분석은 1500배의 배율에서 실시하였다. 표면 처리된 금속시편의 표면과 수직단면을 관찰함으로써 전류밀도 변화에 따른 조직의 치밀성을 파악하였다.

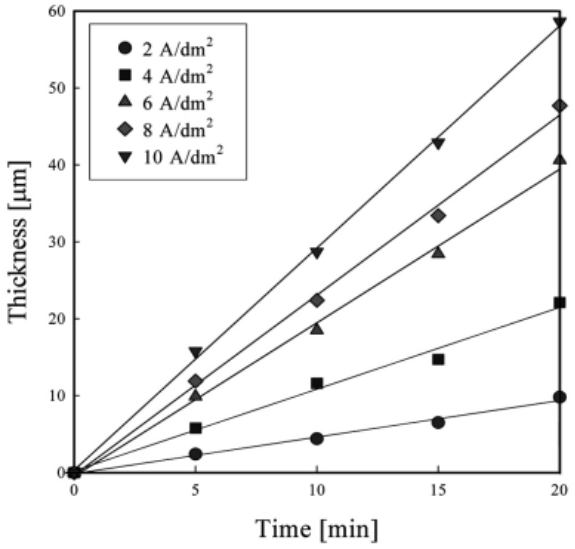
3. 결과 및 고찰

3.1. Hell-cell 분석을 통한 자료해석

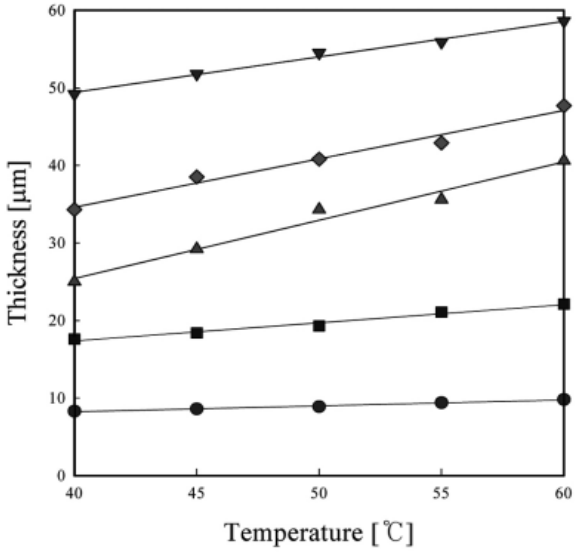
Hull-cell 조에서 공정 변수(전류밀도, 온도, pH, 전해액농도, 시간)의 변화에 따라 실험을 실시하였다. 전전류가 2 A에서 전류밀도 2 A/dm^2～10 A/dm^2 영역의 두께를 측정하였다.

Figure 1은 전류밀도에 따른 니켈의 전착두께 변화이다. 전해액의 온도는 60 ℃, pH는 4.0으로 일정하게 유지되었으며, 시간에 따른 전착두께의 변화는 전류밀도에 따라 5 min 간격으로 20 min까지 측정하였다. 니켈의 전착두께는 전류밀도에 따라 선형적으로 증가되었다. 규정두께인 30 μm에 도달하는 시간은 전류밀도가 10 A/dm^{2}에서 10.4 min, 8 A/dm^{2}에서 13.2 min, 6 A/dm^{2}에서 15.6 min이 걸린다. 그러나 저전류 영역인 4 A/dm^2, 2 A/dm^{2}에서는 각각 28 min, 63.5 min이 걸릴 것으로 예측된다. 온도변화에 따른 두께는 저전류 영역에서는 변화가 거의 없었고 6 A/dm^2 이상의 전류밀도에서 온도에 따라 두께가 증가되었다. 고전류 영역에서 온도가 10 ℃ 상승함에 따라 전착두께의 변화의 폭은 6 A/dm^{2}에서 7.52 μm, 8 A/dm^{2}에서 6.24 μm, 10 A/dm^{2}에서 4.58 μm로 나타났다. 온도효과는 낮은 전류밀도인 6 A/dm^{2}에서 더 높은 것으로 판단된다.

황산니켈의 농도변화에 따른 전착두께 영향은 Figure 2에 나타내었다. 황산니켈의 농도가 100～200 g/L일 경우 전착두께의 영향은 없었으나 니켈 양극의 소비량이 증가되었다. 용액의 농도가 작으므로 보다 많은 니켈이 전해액에 산화되어 해리된다. 황산니켈의 농도가 300 g/L일 경우 농도가 증가될수록 전착두께의 증가폭은 상승한다. 또한 니켈양극의 소비량은 농도가 100 g/L 경우 1.77 g 소비, 200 g/L일 경우 1.09 g으로

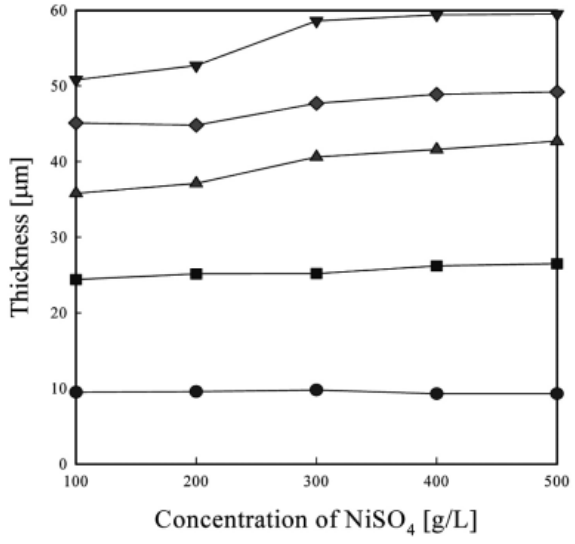


(a) Time effect

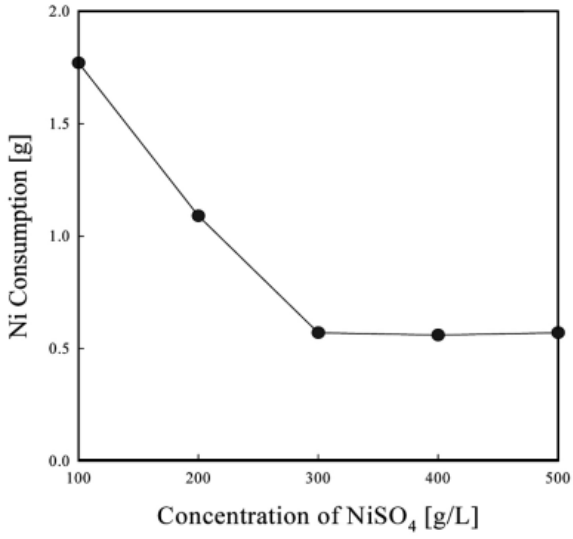


(b) Temperature effect

Figure 1. Variation of nickel thickness with time and temperature.



(a) Nickel plating thickness



(b) Consumption of nickel anode

Figure 2. Variation of nickel thickness with concentration of $NiSO_4$.

소비된 양보다 적은 양인 0.5 g 정도가 소비된다. 이 소비량은 용액자체에 해리되어 있는 니켈의 양에 비해 미비한 양이다. 전해액에서 니켈의 농도가 증가 될수록 전착두께가 두꺼워짐을 알 수 있다. 니켈양극의 소비량은 저농도일 경우 환원반응의 속도보다 산화반응의 속도가 빨라 니켈양극의 소비량이 증가하고, 고농도일 경우 니켈양극의 소비량이 일정하게 유지된다.

3.2. 반응속도상수 결정

전극표면에서의 니켈이온의 니켈금속으로 환원반응은 1차이다[5-9].

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni \quad (1)$$

$$\text{Reaction rate} = \frac{dc_i}{dt} = -kc_i \quad (2)$$

음극표면에서 전착된 니켈의 생성량은 전해액에서 감소된 니켈이온의 양과 같다. 양극표면에서 산화된 니켈이온의 양은 전해액 내의 니켈이온의 양에 비해 미비하므로 음극표면의 환원반응에 미치는 영향은 무시될 수 있다. 온도 60 ℃, pH 4.0, 황산니켈의 농도 300 g/L로 유지하고 전류밀도의 변화에 따라서 니켈의 전착량을 산출하여 전착속도 변화에 대하여 알아보았다. Figure 3은 용액 중에 남아있는 시간별 니켈의 무차원 농도(ln c/c_o) 그래프이다. 시간변화에 따라서 니켈이온의 농도는 직선적으로 감소된다. Table 1에 전류밀도에 따른 반응속도상수가 표현되어 있다. 반응속도는 전류밀도에 따라 증가함을 알 수 있고, 이에 따라 니켈의 전

Table 1. The Reaction Rate Constant with Current Density

Current density	k [s^{-1}]	r^2
2 A/dm^2	-9.8238 × 10^{-3}	0.9906
4 A/dm^2	-2.2218 × 10^{-2}	0.9885
6 A/dm^2	-4.2133 × 10^{-2}	0.9953
8 A/dm^2	-4.9623 × 10^{-2}	0.9961
10 A/dm^2	-6.1716 × 10^{-2}	0.9986

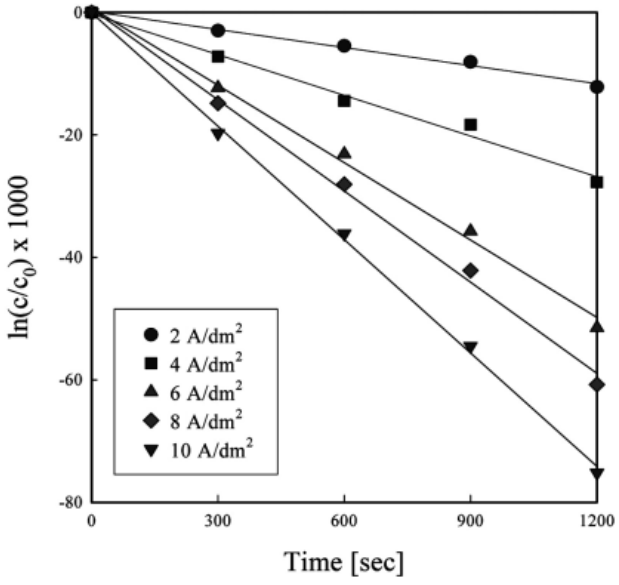


Figure 3. Variations of reaction rates of nickel with current density.

착량이 증가하여 전착두께는 두꺼워진다.

3.3. 최적 공정변수 결정

표면처리공정의 온도와 pH 변화에 따른 전착두께의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 온도가 증가할수록, 전해액의 pH가 감소될수록 반광택 니켈의 전착두께는 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 균일한 조건에서의 데이터를 얻기 위해 본 실험에서는 전해온도는 60 ℃, pH = 3.5로 일정하게 유지시키면서 표면처리공정을 수행하였다.

3.3.1. 반광택 니켈 표면처리

Figure 5는 전류밀도 변화 2.9, 3.3, 3.7, 4.1 A/dm^{2}에서 시간경과에 따른 반광택 니켈의 전착두께 측정값이다. 실험에 사용된 휠 너트는 시안화구리(CuCN)를 5.0 μm 전착한 후 사용되었으며, 전해조의 온도는 60 ℃, pH는 3.5로 일정하게 유지하였다. 기존 공정에서는 60 ℃, pH = 3.5 ± 0.1의 조건에서 4.1 A/dm^2 전류밀도에서 30 min 정도의 전착시간으로 18 μm 이상의 전착두께를 얻고 있으나, 본 실험에서는 총 니켈 전착두께를 30, 27, 24 μm로 낮추어 내식성을 평가하기 위해 30 min 내외의 전착시간으로 니켈비율 6:4로 유지하여 반광택니켈의 전착두께를 18, 16, 14 μm가 되는 전착시간을 측정하였다. 전착시간 측정결과 전착두께 14 μm가 되는 조건으로 2.9 A/dm^{2}에서 30 min, 3.3 A/dm^{2}에서 28 min을 설정하였고, 16 μm가 되는 조건으로는 3.3 A/dm^{2}에서 33 min, 3.7 A/dm^{2}에서 29 min을, 18 μm가 되는 조건으로 3.7 A/dm^{2}에서 33 min, 4.1 A/dm^{2}에서 31 min을 설정하였다. 이렇게 얻어진 공정조건을 이용하여 최종 니켈전착두께인 24, 27, 30 μm에서의 내식성을 평가하였다.

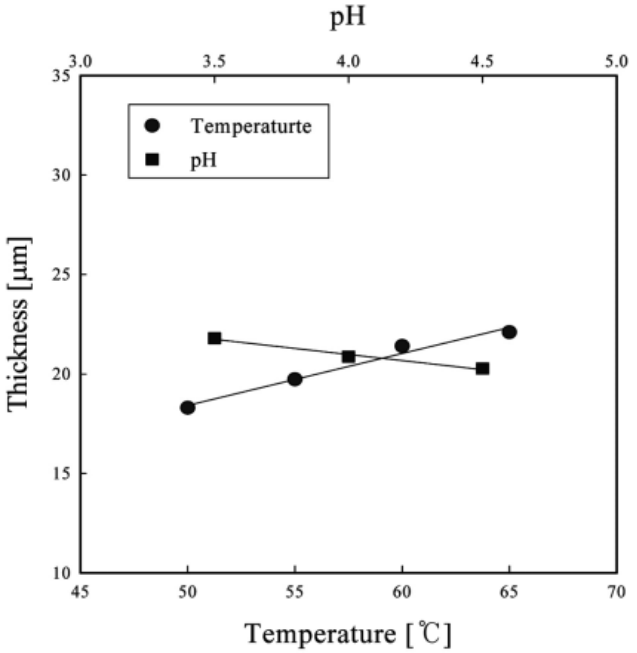


Figure 4. Plating thickness of semibright nickel with pH and temperature.

3.3.2. 광택니켈 표면처리

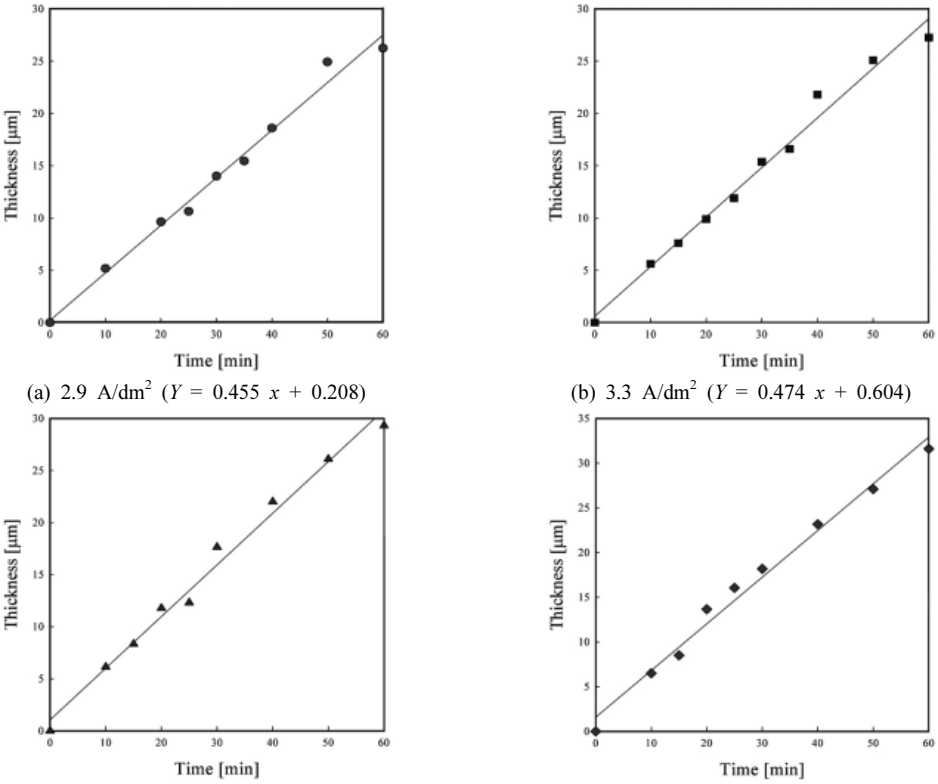
Figure 6은 전류밀도 변화에 따른 광택니켈의 전착두께 변화를 나타내었다. 전류밀도를 3.9, 4.4, 4.9, 5.4 A/dm^{2}로 변화시키면서 시간에 따른 광택 니켈의 전착두께를 측정하였다. 실험에 사용된 휠 너트는 시안화구리를 5.0 μm 전착한 후 사용하였으며, 전해액의 온도는 60 ℃, pH는 4.0으로 일정하게 유지하였다. 기존 공정에서는 60 ℃, pH = 4.0 ± 0.1의 조건에서 5.4 A/dm^{2}에서 15 min 정도의 시간으로 12 μm 이상의 전착두께를 얻고 있으나 본 실험에서는 니켈비율 6 : 4를 유지하기 위해 광택니켈의 전착두께를 12, 11, 10 μm가 되는 전착시간을 측정하였다. 실험결과에 의해 12 μm가 되는 조건으로 4.9 A/dm^{2}에서 16 min, 5.4 A/dm^{2}에서 14 min으로 설정하였고, 11 μm가 되는 조건으로는 4.4 A/dm^{2}에서 18 min, 4.9 A/dm^{2}에서 15 min을, 10 μm이 되는 조건으로 3.9 A/dm^{2}에서 18 min, 4.4 A/dm^{2}에서 16 min을 설정하였다. 이렇게 얻어진 공정조건을 이용하여 반광택 니켈 전착과 조합하여 최종 니켈의 전착두께인 24, 27, 30 μm에서의 내식성을 평가하였다. Table 2는 내식성 평가를 위한 반광택 니켈과 광택니켈의 공정조건을 나타내었다.

3.3.3. 전착된 니켈표면 관찰

SEM 분석은 3000배의 배율에서 시편의 표면을 관찰하였으며, 1500배의 비율에서 수직단면을 관찰하였다. 시편제작을 위해 60 ℃, pH 3.5의 조건에서 전류밀도를 각각 2.9, 3.3, 3.7, 4.1 A/dm^{2}로 변화시키면서 30 min간 전착공정을 수행하였다. Figure 7과 8은 전류변화에 따른 전착된 니켈의 표면 상태를 나타낸 것이다. 전류밀도가 증가할수록 전착두께는 두꺼워지나 전착표면의 상태는 불균일하게 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 강한 전류밀도로 빠른 시간에 전착이 이루어질 경우 니켈이온의 전착과정이 불규칙적으로 일어나 전착니켈 조직의 pin hole 생성 등을 야기해 표면특성을 저하시키는 것으로 사료된다.

3.3.4. 내식성 평가

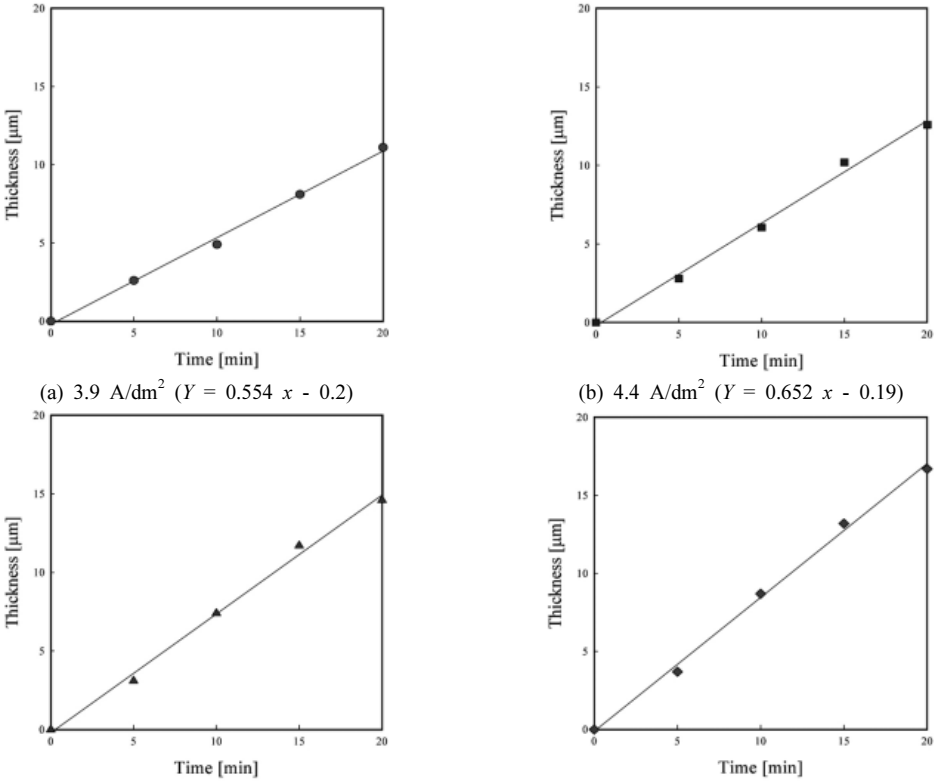
내식평가를 위해 최종 니켈의 전착두께를 24, 27, 30 μm로 설정하여



(a) 2.9 A/dm^2 (Y = 0.455 x + 0.208) (b) 3.3 A/dm^2 (Y = 0.474 x + 0.604)

(c) 3.7 A/dm^2 (Y = 0.496 x + 1.062) (d) 4.1 A/dm^2 (Y = 0.522 x + 1.583)

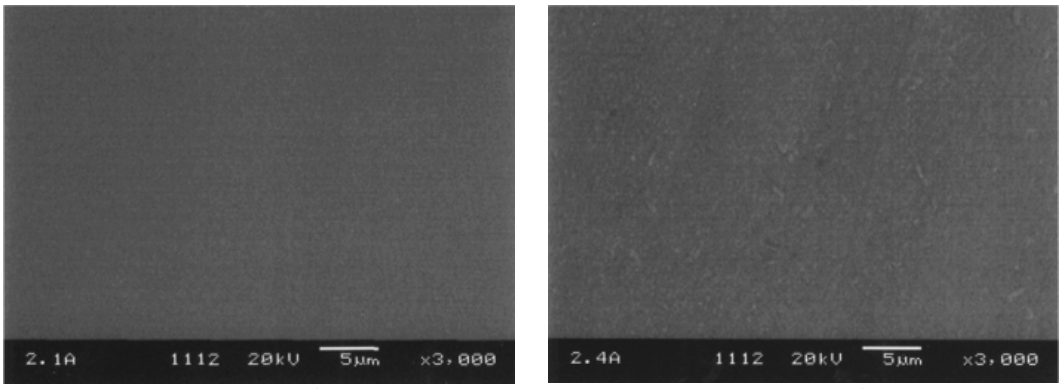
Figure 5. Variation of electroplated nickel thickness with current density in semibright plating process.



(a) 3.9 A/dm^2 (Y = 0.554 x - 0.2) (b) 4.4 A/dm^2 (Y = 0.652 x - 0.19)

(c) 4.9 A/dm^2 (Y = 0.756 x - 0.2) (d) 5.4 A/dm^2 (Y = 0.858 x - 0.212)

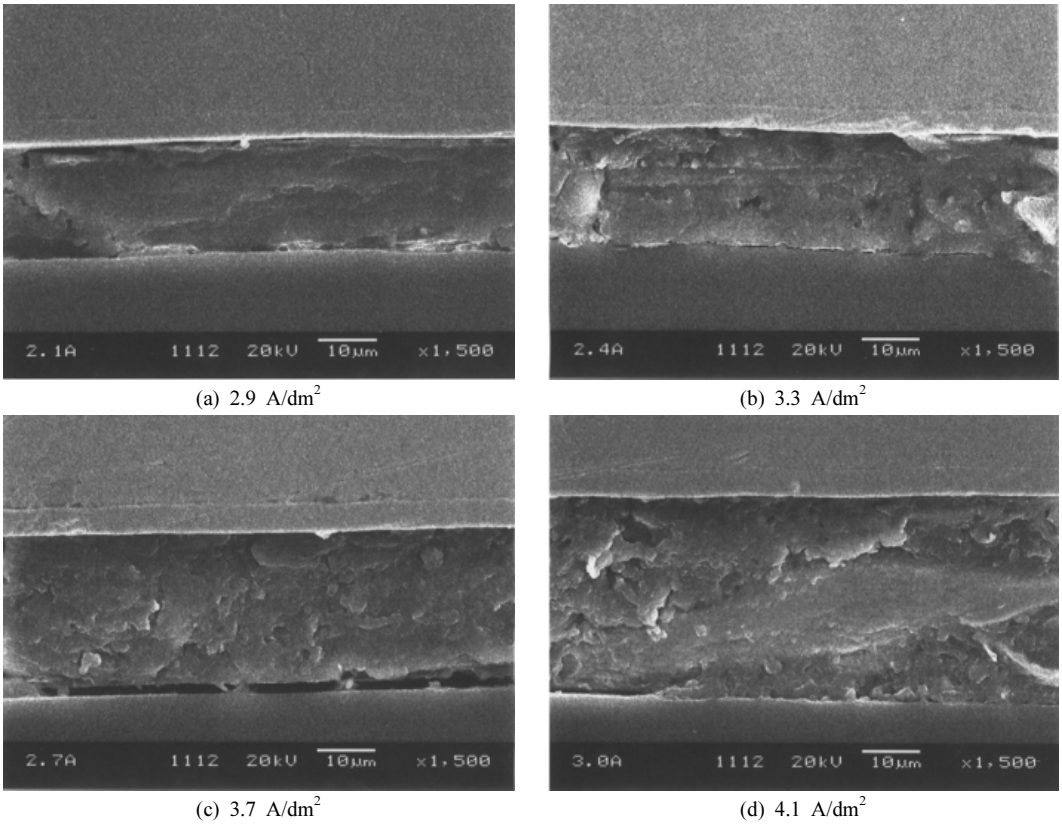
Figure 6. Variation of nickel thickness with current density in bright plating.



(a) 2.9 A/dm^2 (b) 3.3 A/dm^2

(c) 3.7 A/dm^2 (d) 4.1 A/dm^2

Figure 7. SEM micrographs of nickel surface in nickel plating.



(a) 2.9 A/dm^2 (b) 3.3 A/dm^2

(c) 3.7 A/dm^2 (d) 4.1 A/dm^2

Figure 8. SEM micrographs of nickel cross-section in nickel plating.

Table 2. Plating Time of Desired Thickness in Nickel Plating Process

SemiBright Nickel	2.9 A/dm^2	3.3 A/dm^2	3.7 A/dm^2	4.1 A/dm^2
14 μm	30 min	28 min	25 min	24 min
16 μm	35 min	33 min	29 min	28 min
18 μm	39 min	37 min	33 min	31 min
Bright Nickel	3.9 A/dm^2	4.4 A/dm^2	4.9 A/dm^2	5.4 A/dm^2
10 μm	18 min	16 min	14 min	12 min
11 μm	21 min	18 min	15 min	13 min
12 μm	22 min	19 min	16 min	14 min

Table 3. Corrosion Resistance of Nickel Plated Wheel Nuts

	SB14(2.9)	SB14(3.3)	SB16(3.3)	SB16(3.7)	SB18(3.7)	SB18(4.1)
B10(3.9)	○	○				
B10(4.4)	○	○				
B10(4.9)	○	○				
B10(5.4)	○	×				
B11(3.9)			○	○		
B11(4.4)			○	○		
B11(4.9)			○	×		
B11(5.4)			×	×		
B12(3.9)					○	○
B12(4.4)					○	×
B12(4.9)					×	×
B12(5.4)					×	×

전류밀도를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 반광택니켈 전착은 전류밀도를 2.9, 3.3, 3.7, 4.1 A/dm^{2}로 설정하였으며, 광택 니켈 전착은 3.9, 4.4, 4.9, 5.4 A/dm^{2}로 설정하였다. 반광택니켈과 광택니켈의 전착두께 비율은 6 : 4로 일정하게 유지하였다. 이들의 조합을 기준으로 최종 니켈 전착두께를 일정하게 유지하였다. 기존 공정의 경우 반광택니켈은 4.11 A/dm^2, 광택니켈은 5.49 A/dm^{2}이며, 전착시간은 45 min이다. 따라서 각 조합 별 전착시간은 40～50 min 범위로 유지하여 실제공정 조작 시 시간은 큰 변화를 주지 않았다. 휠 너트 조합 별 내식 결과는 Table 3에 나타내었으며, 광택니켈 후 바로 내식특성을 평가하였으므로 기준시간은 25 h으로 설정하여 최종 제품과의 비교분석이 용이하게 하였다. 25 h 동안 내식을 유지할 경우 이후 공정에서 MP 니켈과 크롬 표면처리 공정이 이루어질 경우 최종 기준시간인 32 h을 만족할 것으로 사료된다. 실험 결과 유사한 전착시간 동안 전류밀도를 바꾸어 측정한 결과 낮은 전류밀도를 이용하는 것이 내식특성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 본 연구의 목표와 일치하는 결과로 실제공정에 적용 시 생산량 저하를 초래하지 않고 표면처리특성을 개선할 수 있을 것으로 사료된다.

3.4. 프로그램모사 분석

Comsol multiphysics 3.2버전을 이용하여 통합 모델링 및 시뮬레이션 과정을 실시하였다. Mode 중 electro kinetic flow를 이용하여 음극표면에서의 니켈이온의 농도구배를 예측하였다. 시뮬레이션 설정은 Hull cell 크기의 조건에서 휠너트 제조 시 너트와 너트사이의 간섭효과를 예측하였다.

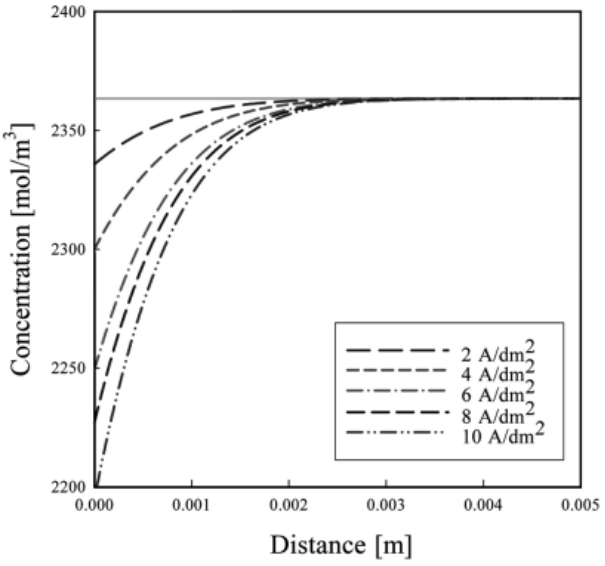


Figure 9. Variation concentration of diffusion layer in anode surface.

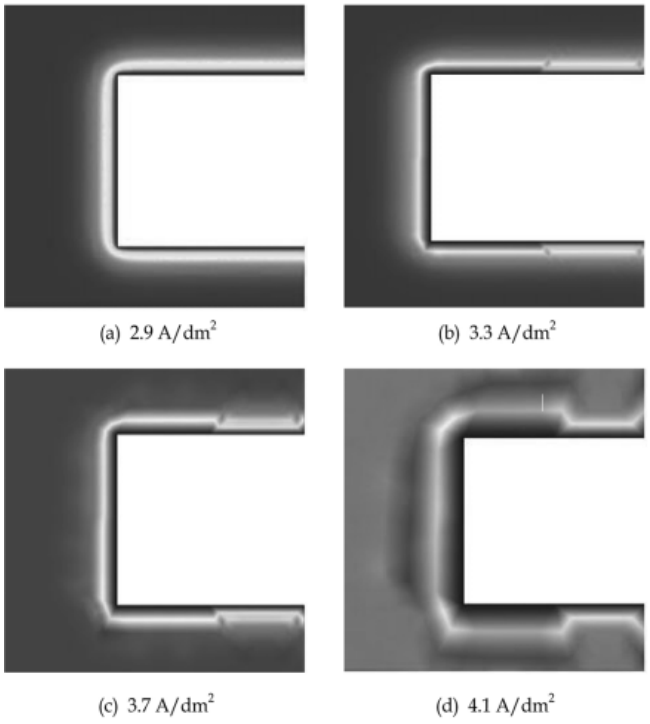


Figure 10. Program simulation image of various current density in nickel plating.

3.4.1. Sub domain settings

초기농도 $c_0(t)$는 2363.45 mol/m^{3}으로 설정하였고, 식 (3)을 적용하였다[5-9].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_{mi} F c_i \nabla \phi + c_i u) = R_i \qquad (3)$$

전해욕조 전체반응 R_i는 없고, $u_{mi} = D/RT$와 같다. V는 실험에서 측정된 전압을 사용하였다. 전착이 일어나면서 전위차의 감소는 있었으나 오

차 범위 내이므로 정전압으로 처리하였다.

3.4.2. Boundary settings

전해조는 10 × 7 cm로 설정하였고 우측은 양극, 좌측은 음극을 배치하였다. 양극의 농도는 초기농도로 설정을 하고, 음극의 농도는 시간변수에 따라 Hull cell 실험에서 주어진 반응속도상수를 사용하여 니켈이온의 반응 속도식을 사용하였다. 나머지 경계조건은 insulation/symmetry로 설정하였다.

Figure 9는 음극표면에서부터 거리에 따른 농도구배를 표현하였다. 전착시간은 20 min, 온도는 60 ℃로 설정하여 전류밀도 변화에 따른 농도변화를 나타내었다. 확산층의 두께(δ)는 전류밀도 2, 4, 6, 8, 10 A/dm^2 변화에 따라 0.005528, 0.005729, 0.006131, 0.006181, 0.006231 m 측정되었으며, 확산층의 두께는 전류에 따라 증가되었다. 음극표면에서의 농도는 2335.75, 2299.94, 2249.09, 2226.80, 2194.73 mol/m^{3}으로 전류밀도가 증가할수록 음극표면에서 니켈이온은 빨리 감소된다. 이는 음극표면에 전착되는 니켈금속의 증가를 나타낸다. 확산층까지 평균농도를 계산하여 전착량을 계산한 결과 0.4312, 0.9789, 1.7721, 2.1153, 2.6002 g으로 모두 오차범위 내에서 실제 전착된 양보다 적게 나왔다. 음극표면에서 전착두께는 알 수 없으나 표면에서의 농도분포와 전착된 니켈의 전량으로 전착두께를 예측할 수 있다. 전위차를 1～10 V로 변화를 주어 시뮬레이션을 실시하였으나 농도구배에 영향을 주지는 못하였다. 이는 니켈이온의 물질전달은 확산에 의해 지배됨을 알 수 있다.

Figure 10은 시뮬레이션 결과를 이미지 파일로 나타낸 것이다. 전류밀도는 2.9, 3.3, 3.7, 4.1 A/dm^{2}로 설정하였으며, 온도는 60 ℃, pH 4.0을 유지하였다. 고전류인 4.1 A/dm^{2}의 농도구배는 빠른 전착속도로 인하여 음극표면의 농도가 불규칙함을 알 수 있다. 이는 불규칙적인 전착두께를 예측할 수 있다. 표면농도의 불규칙성은 저전류로 갈수록 고른 농도분포를 볼 수 있다. 저전류인 2.9 A/dm^{2}의 표면처리 상태는 휠너트의 모든 면에서 고른 농도분포를 볼 수 있다. 이는 저전류일 경우 반응속도는 감소하지만 확산층의 두께감소와 음극표면에서 규칙적인 니켈이온 농도분포로 인하여 고른 두께의 표면처리공정을 실시 할 수 있음을 보여준다. 이는 본 연구의 목표와 일치하는 것으로 실제공정에 적용 시 생산량 저하를 초래하지 않고 표면처리특성을 개선할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

실험과 프로그램 모사방법을 통해 니켈전착공정의 데이터를 도출하고 pilot 공정평가를 통해 대량생산 최적공정변수를 조절하였다. Hull-cell 실험을 통해 기본적인 니켈전착공정의 데이터를 구축하였으며, 전류밀도에 따라 니켈의 전착두께가 증가되고, 두께의 증가폭은 6～10 A/dm^{2}에서 저전류의 경우보다 높게 나타나는 것을 확인하였다. 전착두께가 증가되는 임계 니켈이온 농도는 300 g/L 이상임이 확인되었고, 이때 전류밀도가 증가될수록 전해액 중 니켈이온의 감소 속도가 증가되었는데, 이는 음극표면에서 니켈의 전착량에 의한 전착두께의 증가를 나타낸다.

그러나 전류밀도가 증가할수록 니켈 전착층의 치밀성은 저하되어 전착표면 상태는 불규칙하게 변화된다. 이는 니켈이온의 전착과정이 불규칙하게 일어나 조직의 pin hole 등을 야기해 표면특성을 저하시키는 것으로 확인되었다. 프로그램모사 결과, 전류밀도가 높아질수록 확산 층의 두께는 증가되며, 음극표면의 농도는 낮아진다. 농도는 낮은 전류밀도에서 고르게 분포되며 이는 일정한 전착두께를 예측할 수 있다.

이상의 결론으로부터 생산성 저하를 예방하기 위해 전착시간은 크게 변화시키지 않았으며, 표면처리공정의 전류밀도와 전착두께를 변화시키면서 전착과정을 조절하였다. 연구결과 기준 전착두께(30 μm) 이하에서도 낮은 전류밀도로 전착표면을 균일하게 유지할 경우 더 우수한 물성을 갖는 제품을 생산할 수 있을 것으로 기대된다. 분석 결과 표면의 조직특성이나 내식성 등의 표면 물성은 낮은 전류밀도의 경우에 더욱 우수한 것으로 나타났으며, 실제공정에 적용 시 니켈의 소모량을 줄이면서 우수한 물성의 표면처리 제품을 생산할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 2006년도 단국대학교 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. György Pátzay, *Reactive & Functional Polymer*, **27**, 83 (1995).
2. Viktoria R. T. Hsu, *J. Computational and Applied Mathematics*, **183**, 1 (2005).
3. L. K. BieniaszN, *J. Electroanalytical Chem*., **565**, 273 (2004).
4. C. Xu, M. Li, X. Zhang, K.-N. Tu, and Y. Xie, *Electrochimica Acta*, **52**, 3901 (2007).
5. P. Schaetzel and B. Auclair, *Electrochimica Acta*, **43**, 3375 (1998).
6. G. Marshall, F. V. Molina, and A. Soba, *Electrochimica Acta,* **50**, 3436 (2005).
7. Y. Zhang, M. Liu, M. Wang, Q. Xie, and S. Yao, *Sensors and Actuators B*, **123**, 444 (2007).
8. B. S. Haran, B. N. Popov. G. Zheng, and R. E. White, *J. Hazardous Materials*, **55**, 93 (1997).
9. J. Lim, J. Whitcomb, J. Boyd, and J. Varghese, *J. of Colloid and Interface Science*, **305**, 159 (2007).