



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 2, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.2.62>

니켈 도금층의 기계적 성질에 미치는 전해조건의 영향

강수영^{a*}, 이정자^b, 양승기^b, 황운석^b

^a인하공업전문대학 금속재료과, ^b인하대학교 신소재공학부

Effect of Electrolysis Condition on Mechanical Property of Ni Electrodeposits

Soo Young Kang^{a*}, Jeong Ja Lee^b, Seung gi Yang^b, Woon suk Hwang^b

^aDept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

^bSchool of materials Science and engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received March 13, 2015 ; revised April 27, 2015 ; accepted April 28, 2015)

Abstract

Nickel is a commercially important and versatile element in electroplating. The applications of nickel electroplating fall into three main categories: decorative, functional and electroforming. In decorative applications, electroplated nickel is most often applied in combination with electrodeposited chromium. Nickel is deposited on surfaces to improve corrosion and wear resistance or modify magnetic and other properties. Electroforming is electroplating applied to the fabrication of products of various kinds. Nickel is deposited onto a substrate and then removed from it to create a part made entirely of nickel. In this study, mechanical property of Ni electrodeposits in various manufacturing condition such as temperature, current density, pH and electrolyte content, was investigated to understand effect of electrolysis condition on mechanical property. Vickers hardness increased as the temperature and pH increased and current density and electrolyte content decreased and pH increased. The results were explained by cathode overvoltage and hydrogen evolution.

Keywords : Ni, electrodeposits, effect of electrolysis condition, mechanical property

1. 서 론

니켈은 철속에 속하는 전이금속원소로 원자량 58.70, 비중이 8.9인 면심입방격자를 가진 은백색의 금속이며, 원자가는 2가이다. 니켈도금은 각종 금속 소지상에 직접적으로 밀착성이 양호한 도금이 가능하며 내식성이 우수하고 경도와 유연성이 양호하다. 방식이나 장식목적으로 주로 사용할 뿐만 아니라, 각종 소지금속상에 크롬, 금과 은 도금 등의 하지 도금으로 널리 사용되고 있다. 또한 전주의 목적으로도 사용되고 있다¹⁻⁵⁾.

니켈도금은 그 전착용액의 특성에 따라 기계적

성질이 크게 달라 질 수 있으며, 염화 용액, 와트 용액과 설파민산 용액 등이 있다. 여기에서 사용된 설파민산 용액의 가장 큰 특징은 전착의 내부응력이 작고, 저온에서도 고 전류밀도를 사용할 수 있다. 또한 용액의 조성이 간단하여 관리와 유지가 용이할 뿐만 아니라, 첨가제와 공정조건에 따라 니켈 전착의 물리적 성질과 전착응력을 광범위하게 조절할 수 있다⁶⁻¹³⁾.

니켈 도금층은 내식성과 기계적 성질이 우수하여 산업의 여러 분야에서 응용되고 있으며, 기계적 성질을 향상시키기 위해 다양한 연구가 이루어지고 있다¹⁴⁻¹⁷⁾. 전기 도금층의 기계적 성질은 전해조건에 따라 변화하는 것으로 알려져 있고, 그 미세조직 및 표면현상과 관계가 있다. 그러므로 전기도금층의 기계적 성질 변화에 대한 이해는 매우 중요하다.

일반적으로 금속의 변형정도에 따라 기계적 성질

*Corresponding Author : SooYoung Kang
Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College
E-mail : sykang@inhatc.ac.kr

이 변화하듯 전기도금층의 경우도 전해조건에 따라 기계적 성질이 변화한다. 여기에서는 용액조건과 전해조건의 변화에 따른 기계적 성질에 미치는 제조조건의 영향을 검토하고자 한다.

본 연구에서는 전해조건에 따라 기계적 성질을 광범위하게 조절할 수 있으며, 용액 조성이 간단하여 관리와 유지가 용이한 장점이 있는 설파민산을 기본용액으로 하여 제조하였다. 온도, 전류밀도, pH와 설파민산 농도 등의 전해조건에 따른 기계적성질의 영향을 검토하였고, 음극과전압에 기인한 수소발생과 관련하여 해석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 음극은 2 mm 스텐인레스 304를 사용하였고 도금시 노출면적은 50 mm × 90 mm 이 되도록 마스킹하여 사용하였다. 이 시험편을 알카리 탈지액에 5분간 초음파 탈지를 하고 수세한 다음, 아세톤에 3분간 침지하여 사용하였다. 도금용액의 기본조성을 표 1에 정리하였다. 니켈의 공급원으로서 설파민산을 사용하였고, 완충제로는 붕산을 사용하였다.

전해조는 15 cm × 30 cm × 12 cm의 PVC 재질로 제작하여 사용하였으며, 전극간의 거리를 10 cm로 유지하였다. 원활한 액교반을 위하여 액순환 방식의 펌프를 사용하였으며, 양극으로는 니켈을 사용하였는데, 티탄 바스켓을 제작하여 이 안에 니켈을 넣고 모직포로 바스켓 전체를 감싸 사용하였다. pH 실험시 불용성 양극을 사용하였는데, 양극은 티탄 판재에 백금 도금하여 사용하였다. 도금은 1.5 mm 두께로 제작하였고, 표 2에 기본적인 전해조건을 명시하였다.

전착층의 경도는 일본 미츠도요(모델명: MVK-E3)사의 경도기를 이용하여 측정하였고, 하중 1.0 N으로 5초간 수행 후, 압흔자국을 측정하여 경도값으로 환산하였다. 12회 측정하여 최고값과 최저값을

Table 1 Bath composition.

Bath Composition		
Ni(SO ₃ NH ₂) ₂	500 g/l	1.55 M
NiCl ₂	10 g/l	3.8 × 10 ⁻² M
H ₃ BO ₃	40 g/l	0.61 M

Table 2. Electroplating condition.

Temp.	50°C
pH	3.5
Current density	2.5 A/dm ²

제외한 나머지 10회 측정치의 평균한 값을 경도값으로 채택하였다. 전착조건에 따른 표면의 형상의 관찰 위하여 일본 케이엔스(모델명: VHX-200)사의 광학현미경을 이용하여 분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 전류밀도에 따른 경도 값의 영향

도금 층의 전류밀도에 따른 경도 값의 변화를 그림 1에 나타내었다. pH 3.5, 50°C로 고정하고 전착 전류밀도를 0.5 ~ 4 A/dm²범위에서 변화시키며 전류밀도가 전착 층의 경도 값에 미치는 영향을 분석하였다. 1 A/dm²에서 268 VHN, 2 A/dm²에서는 241 VHN, 3 A/dm²에서는 217 VHN으로 전류밀도가 증가하면 경도가 감소하였다.

일반적으로 전류밀도가 증가하면 음극과전압이 증가하여 경도 값은 증가한다. 그러나 여기에서는 반대의 현상, 전류밀도가 증가하면 경도가 감소하였다. 이를 수소발생량과 관련하여 설명하였다. 즉 전류밀도가 증가하면 음극과전압이 증가하여 수소 발생 양이 많아지고 이에 기인하여 피트의 발생이 증가하여 경도는 감소하게 된다. 순수 금속의 도금은 전류밀도가 올라가면 경도가 증가하는데 여기서는 반대의 결과가 나타났는데, 이를 수소발생에 의한 피트 발생으로 설명할 수 있다.

전류밀도가 증가함에 따라 수소의 발생이 증가하는 현상은 다음절(3.2절)에 관련한 기초적인 실험으로 설명과 해석을 추가하였다.

3.2. 전류밀도에 따른 pH (수소농도)의 영향

일반적으로 피트방지제 없는 도금에서는 음극에서 니켈이 도금되면서 수소가 발생한다. 가용성 양극의 경우는 니켈의 용출반응이 주반응으로 일어나는데

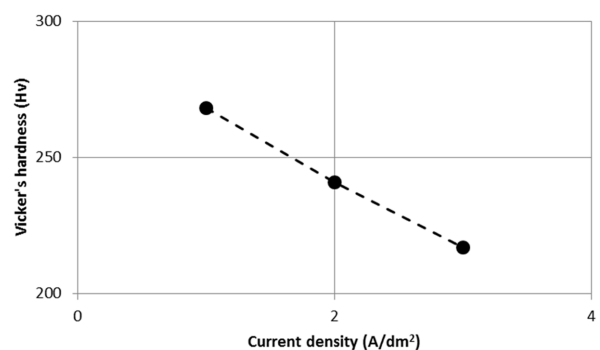
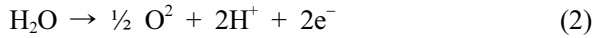


Fig. 1. Vicker's hardness at various current density.

불용성 양극에서는 위의 니켈용출반응이 전혀 일어나지 않고 산소기체가 발생한다.



즉 음극에서는 니켈이 석출하면 수소가 발생하고, 양극에서는 산소가 발생한다(그림 2). 음극에서는 수소가 발생하면서 pH는 올라가게 되고, 양극에서는 산소가 발생하면서 식 (2)에 의해 pH값은 감소한다. 음극에서는 전류 중 일부는 수소를 발생하고 나머지는 니켈을 석출하는데, 양극에서는 전류의 전량이 산소를 발생시킨다.

음극의 전류밀도에 따른 반응의 이해를 위해, 불용성 양극을 활용하여 양극에서는 산소만 발생하게 하여 실험하였다. 불용성 양극으로는 티탄판재에 백금도금을 한 전극을 사용하였다. 전기량을 21,0000 C/dm²으로 일정하게 하여 전류밀도에 따른 pH변화를 측정하여 그림 2에 도시하였다. 전류밀도가 0.5 A/dm²에서 pH 3.05, 1.5 A/dm²에서는 pH 3.16, 2.5 A/dm²에서는 pH 3.18으로 전류밀도가 증가하면 pH는 증가하였다. 즉 전류밀도가 증가하면 음극과전압이 증가한다. 이로 인해 수소가 발생 양이 증가하면 용액 내 수소이온농도의 감소로 인하여 용액의 pH가 올라간다.

12시간 연속도금을 수행하며 도금시간에 따른 pH변화를 측정하고 그 결과를 그림 4에 도시하였다. 전착 전 pH 3.5에서 전착 시간경과에 따라 pH는 연속적으로 감소하여 12시간 전착 후에는 pH가 2.54

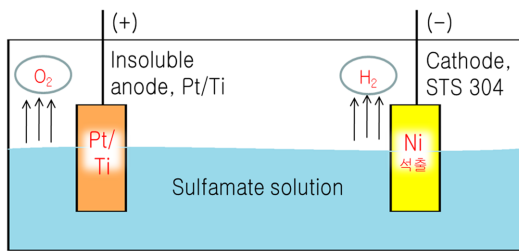


Fig. 2. Reaction in the cathode and anode.

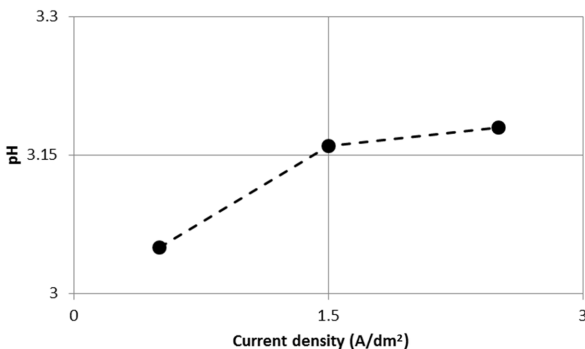


Fig. 3. The pH variation with current density change.

로 급격히 낮아졌다. 전기량을 21,0000 C/dm²으로 일정하게 하여 전류밀도의 변화를 주면(그림 4) pH가 증가하는데, 수소발생량이 증가하기 때문이다. 그림 4을 보면 도금시간이 증가하면서 pH가 감소하는데, 이는 니켈을 석출하는 전류만큼의 전류가 양극에서 산소를 발생시키고 이로 인해 pH가 계속하여 감소한다.

3.3. 설��파민산 농도에 따른 경도 값의 영향

니켈도금의 니켈 공급원으로서 가장 중요한 성분인 설��파민산 니켈의 농도가 전기 도금층의 경도에 미치는 영향을 분석하였다. 50°C, 2.5A/dm², pH 3.5의 전착조건에서 설��파민산 니켈 농도를 400~600g/l 범위에서 변화시켰으며, 그 결과를 그림5에 나타내었다. 설��파민산 니켈 농도 400 g/l에서는 203VHN, 500 g/l는 228VHN, 600g/l에서는 246VHN으로, 설��파민산 니켈 농도가 증가하면 경도는 서서히 상승하였다. 즉 니켈의 농도가 증가하면 경도가 증가하였다.

이는 3.1절에 설명하였듯이, 니켈의 농도가 증가할수록 음극 과전압이 감소하고 이에 기인하여 수소의 발생량이 감소하여 피트의 발생이 작아지기 때문이다. 순수 금속의 도금 층에서 농도가 올라가면 경도가 감소하는데 여기서는 반대의 결과가 나

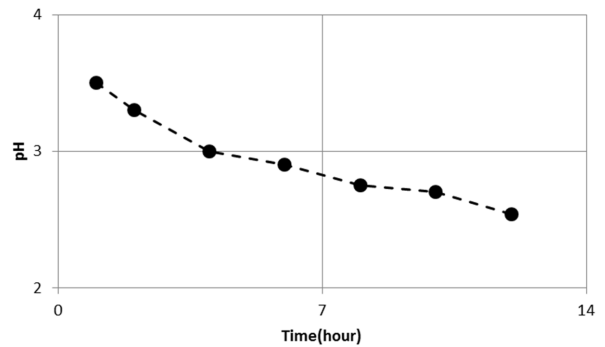


Fig. 4. The pH variation with time change.

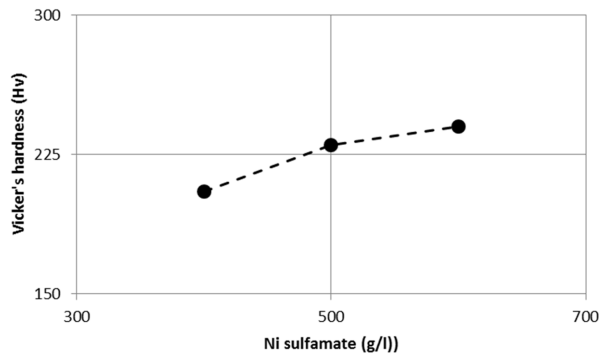


Fig. 5. The Vicker's hardness at various Ni sulfamate concentrations.

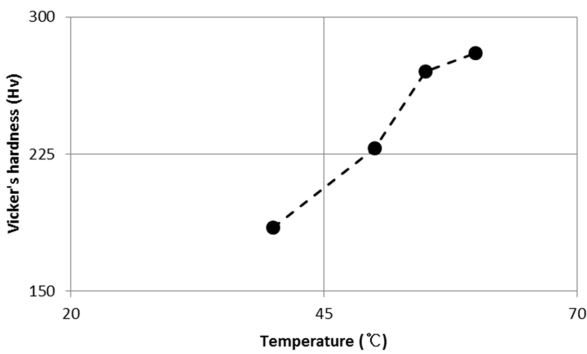


Fig. 6. Vicker's hardness at various temperature.

타났는데, 이를 수소발생 감소에 의한 피트 발생의 감소로 설명할 수 있다.

3.4. 용액온도에 따른 경도 값의 영향

전착 층의 기계적 성질은 전해액의 종류, 온도와 전류밀도 등의 도금제조조건에 의해 영향을 받기 때문에, 도금제조조건을 변화시킴으로써 피막의 기계적 성질을 조절할 수 있다.

제작된 도금 층의 온도에 따른 경도변화를 그림 6에 나타내었다. 2.5 A/dm², pH 3.5의 조건에서 40 ~ 60°C범위에서 도금 층이 경도에 미치는 영향을 검토하기 위해 전착시험을 하였다. 40°C에서는 185 VHN, 50°C는 228 VHN, 60°C에서는 280 VHN으로, 전착용액의 온도 상승에 따라 경도는 거의 직선적으로 상승하였다. 도금용액 온도의 경우가 20°C 변화에 경도는 약 100 VHN 정도 변화하였다. 즉 온도가 증가하면 경도 값이 증가한다.

온도가 증가할수록 음극 과전압이 감소하고 이에 기인하여 수소의 발생량이 감소하여 피트의 발생이 작아진다. 이로부터 온도가 증가하면 경도가 증가한다는 설명이 가능하다. 일반적인 순수 금속의 도금은 온도가 올라가면 경도가 감소하는데 여기서는 반대의 결과가 나타났는데, 이를 3.1절에서 설명하였듯이 도금온도가 올라가면 음극과전압의 증가로 수소발생에 기인한 피트 발생의 감소로 경도 값의 증가를 설명할 수 있다.

3.5. 붕산 농도에 따른 경도 값의 영향

니켈 도금 시 음극에서의 반응은 주로 니켈환원 반응과 수소생성반응이 동시에 발생한다. 일반적으로 고 전류밀도 부분에서 수소의 소모가 심하게 일어나 pH가 변하며 이로 인해 도금 층에 수산화니켈이 석출하여 정상적인 도금 층을 얻을 수 없게 된다. 이러한 pH의 변화를 완화시켜주는 역할을 붕산이 하게 된다. 도금액의 pH 변화를 완화시키는 완충제인 붕산의 농도를 10 ~ 50 g/l 범위에서 변화를 주

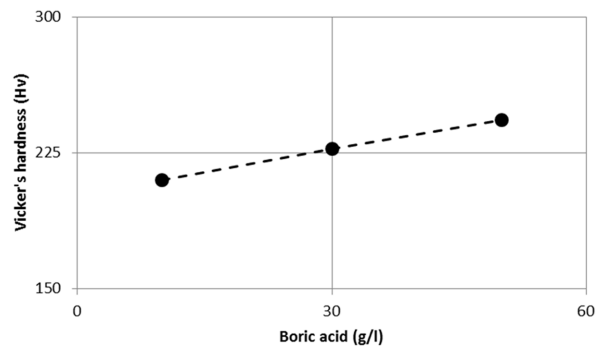


Fig. 7. Vicker's hardness at various boric acid.

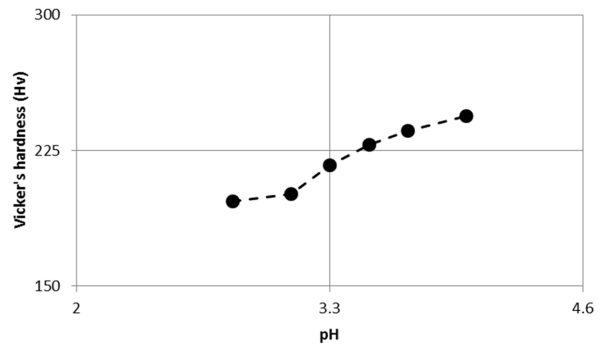
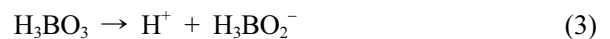


Fig. 8. The Vicker's hardness at various pH.

어 그 영향을 검토하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 전착 액 중에 붕산농도가 증가하면 경도가 상승하였다. 붕산 10 g/l에서는 경도 값이 210 VHN이었는데, 30 g/l에서는 227 VHN, 50 g/l에서는 243 VHN으로 상승하였다. 여기에서 붕산의 역할은 수소과전압을 증대시켜 수소기체의 발생을 억제하는 것이다.

그림 7을 보면 붕산의 농도가 증가하면 경도가 증가한다. 붕산의 양이 증가하면 붕산반응에 필요한 수소이온의 양이 증가한다 (식 3). 즉 붕산의 양이 증가하면 수소발생을 위한 수소이온의 양이 감소한다. 이에 기인하여 수소의 발생량이 감소하여 피트의 발생이 작아지기 때문이다.



3.6. pH에 따른 경도 값의 영향

공정조건 2.5A/dm², 50°C에서 pH범위를 2.8 ~ 4.0까지 변화시키며 pH의 변화가 전착 층의 경도에 미치는 영향을 실험하였다. 실험 결과를 그림 8에 나타내었다.

pH 2.8일때 경도는197VHN, pH 3.1은 201VHN, pH 3.3은 217VHN, pH 3.5는 228VHN, pH 3.7은 236VHN, pH 4.0에서는 244VHN으로 상승하였다. 그림 8을 보면 pH가 증가하면 경도가 증가한다. 일

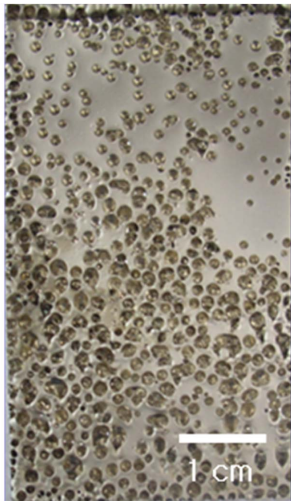


Fig. 9. Surface morphology of specimen.

정한 전류밀도에서 pH가 증가하면 상대적으로 용액 내 수소이온의 양이 적어 수소 발생량 역시 감소한다. 이에 기인하여 수소의 발생량이 감소하여 피트의 발생이 작아지기 때문이다.

3.7. 표면형상

기본조건에서 전해도금을 실시한 도금층의 표면을 보면 상당히 많은 피트가 형성되었다(그림 9). 이는 음극에서 발생하는 수소에 기인하여 생성된다. 니켈도금표면에서는 피트가 생길 경우에 이것을 방지하기 위하여 피트방지제를 첨가한다. 피트방지제가 없는 니켈 도금의 제조조건은 일반적인 제조조건과는 상반된 경향이 나타났는데 이는 수소발생에 기인한 피트의 발생에 기인한다.

3.8. 고찰

첨가제가 없는 순수 금속의 도금의 경우, 전류밀도가 증가하면 경도가 증가하고, 농도가 증가하면 경도는 감소하고, 온도가 상승하면 경도가 감소한다. 이 현상을 과전압과 연관하여 설명하는데, 전류밀도가 증가하면 과전압이 증가하여 경도가 증가하고, 농도가 증가하면 과전압이 감소하여 경도는 감소하고, 온도가 상승하면 과전압이 감소하여 경도가 감소한다. 즉 과전압이 증가하면 기계적 성질은 증가하고 과전압이 감소하면 기계적 성질이 감소한다¹⁸⁻⁹⁾.

첨가제가 없는 니켈도금의 경우는 과전압의 증감으로 설명하기에는 반대의 현상이 일어났다. 전류밀도가 증가하면 경도가 감소하고, 농도가 증가하면 경도는 증가하고, 온도가 상승하면 경도가 증가하였다. 이를 수소의 발생에 기인한 핀 홀 발생과 연계하여 설명하였다. 전류밀도가 증가하면 수소발

생이 증가하여 경도가 감소하고, 농도가 증가하면 수소발생이 감소하여 경도는 증가하고, 온도가 상승하면 수소발생이 감소하여 경도가 증가한다. 즉 수소발생이 증가하면 핀 홀의 발생이 증가하여 기계적 성질은 감소하고 수소발생이 감소하면 핀 홀의 발생이 감소하여 기계적 성질이 증가한다. pH와 봉산의 변화에 기인한 기계적 성질 역시 수소발생에 기인한 핀 홀의 대소로 설명을 하였다.

피트방지제가 없는 니켈 도금의 제조조건은 일반적인 제조조건과는 상반된 경향이 나타났는데 이는 수소발생에 기인한 피트의 발생에 기인한다. 첨가제가 없는 니켈도금의 기초 연구는 많이 존재하지 않으면 그 시험결과의 해석 또한 많지는 않다. 여기에서 첨가제가 없는 니켈도금의 이해를 기반으로 니켈 첨가제의 영향 및 니켈합금도금의 추가 연구를 진행하고자 한다.

4. 결 론

1. 온도가 증가하면 경도가 증가한다. 이를 음극과전압이 감소하고 이에 기인하여 수소의 발생량이 감소로 설명하였다.
2. 전류밀도가 증가하면 경도가 감소한다. 전류밀도가 증가하면 음극과전압이 증가하여 수소발생량이 많아짐에 기인한다.
3. 니켈의 농도가 증가하면 경도가 감소한다. 니켈의 농도가 증가하면 음극과전압이 감소하여 수소발생량이 적어짐에 기인한다.
4. 봉산의 양이 증가하면 수소발생을 위한 수소이온의 양이 감소한다. 이에 기인하여 수소의 발생량이 감소함에 기인한다.
5. pH가 증가하면 상대적으로 수소이온의 양이 적어 수소 발생량 역시 감소한다.
6. 피트방지제가 없는 니켈 도금의 제조조건은 일반적인 제조조건과는 상반된 경향이 나타났는데 이는 수소발생에 기인한 피트의 발생에 기인한다.
7. 여기에서 나온 결과물은 도금층 기계적 물성의 기본적인 이해로 관련된 산업과 도금과 소성학 등의 발전에 기여할 수 있다.

참고문헌

1. J. L. Marti, *Plating*, 53 (1966) 61.
2. A. F. Greene, *Plating*, 55 (1968) 594.
3. O. J. Klingenmaier, *Plating*, 52 (1965) 1138.
4. B. B. Knapp, *Plating*, 58 (1971) 1187.
5. G. A. DiBari, *Plating*, 79 (1992) 63.

6. G. Okamoto and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 605.
7. A. G. Sleeker and V. J. Cassidy, *Plating*, 49 (1962) 597.
8. P. Berger, *Electroplating Met. Finish.*, 16 (1963) 227.
9. T. J. Callaghan, *Galvanotechnik*, 15 (1963) 432.
10. F. X. Carlin and W. A. Sellers, *Plating*, 52 (1965) 215.
11. R. Weil, *Plating*, 57 (1970) 1231.
12. R. Weil, *Plating*, 58 (1971) 137.
13. G. Dubpernell, *Plating*, 46 (1959) 599.
14. P. C. Crouch and H. V. Hendricksen, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 61 (1983) 133.
15. J. L. Marti, *Plating*, 53 (1966) 61.
16. A. F. Greene, *Plating*, 55 (1968) 594.
17. O. J. Klingenmaier, *Plating*, 52 (1965) 1138.
18. D. N. Lee, S. Y. Kang and J. S. Yang, *plating and surface finishing*, 82 (1995) 76
19. J. S. Yang, S. Y. Kang and D. N. Lee, *Metals and Materials*, 2 (1997) 130