



<연구논문>

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

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 3, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.3.100>

니켈-인 도금 층의 기계적 성질에 미치는 아인산 농도의 영향

강수영^{a*}, 양승기^b, 황운석^b

^a인하공업전문대학 금속재료과, ^b인하대학교 신소재공학부

Effect of Phosphorous Acid Concentration on Mechanical Properties of Ni-P Electrodeposits

Soo Young Kang^{a*}, 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 30, 2015 ; revised May 11, 2015 ; accepted June 23, 2015)

Abstract

The nickel alloys gets a great deal of attention due to their good mechanical, chemical and magnetic properties. Especially Ni-P alloy systems are very attractive due to their good corrosion resistance and the wear resistance in important technological applications. In this study, the effects of phosphorus acid concentration in plating solution on composition of Ni-P alloy coatings were studied. The Ni-P electrodeposits of the various P contents were investigated in order to understand effect of the composition on mechanical properties of Ni-P electrodeposits. The mechanical properties of electrodeposits increased as the P content in electrodeposits increase. The results of mechanical properties were explained by grain size and P solid solution effect. The effects of heat treatment on mechanical properties of Ni-P alloy coatings were also studied.

Keywords : Ni-P alloy, electrodeposits, mechanical properties

1. 서 론

종래의 크롬 도금 피막은 광택성이 우수하고 경도가 높다는 장점을 가지고 있으나, 피막의 전착용력이 크기 때문에 균열이 발생하기 쉽다는 단점이 있다. 이 단점을 해결하기 위한 차원에서 사용되어진 것이 니켈 합금계 도금 기술이다¹⁾. 기존의 니켈-인 합금도금은 차아인산을 환원제로 하는 무전해도금 기술이 일반적으로 사용되어 왔다²⁻⁴⁾. 무전해 니켈-인 합금 도금은 피도금체의 형상에 관계없이 균일한 두께의 피막을 얻을 수 있다는 장점이 있으나, 그 석출 속도가 낮고, 도금 층의 인 함량을

제어하기가 어렵다는 단점이 있다. 브래너는 최초로 전기도금을 이용한 니켈-인 합금도금을 실시하여 이러한 문제점을 해결하였다⁵⁾. 이러한 니켈-인 합금 전기도금은 석출속도가 빠르며 도금 층 중의 인 함량을 용이하게 제어할 수 있는 장점이 있다.

니켈-인 도금 층의 경우 결정립의 미세화에 의하여 기계적 성질이 개선된다. 미세화된 결정립을 갖는 니켈-인 도금 피막을 얻는 방법으로는 졸겔법, CVD법, 전기도금법과 불밀법 등이 있다. 그 중에서 전기도금법은 공정이 간단하고 비용적인 측면에서도 장점이 있다. 전기도금방법은 전류밀도, 농도와 온도 등을 변화시켜 결정립 크기를 용이하게 제어할 수 있다. 합금 피막중의 인은 결정을 고용강화하고, 또한 결정립의 입계 성장을 억제한다⁶⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 전기도금조건에 따라 기계적 성질을 광범위하게 조절할 수 있으며, 도금액 조성이 간

*Corresponding Author : SooYoung Kang

Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College

E-mail : sykang@inhatc.ac.kr

단하여 관리와 유지가 용이한 장점이 있는 설파민 산계 니켈 도금액을 기본용액으로 하여, 설파민산 니켈 도금액중의 아인산 농도에 따른 합금피막의 기계적 성질과 열처리의 영향을 조사하였으며, 음극분극곡선을 활용하여 도금액 중의 아인산 농도가 도금 피막중의 인의 함량에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 음극은 인코넬 600 판재를 사용하였다. 노출면적이 20 mm × 20 mm 가 되도록 절단한 후 호마이카액으로 마운팅 처리하여 분석용 시험편을 제작하였다. 이 시험편을 알카리 탈지액에 5분간 초음파 탈지를 하고 수세한 다음, 황산 10 wt%용액에 5초간 침지하여 사용하였다. 도금액의 기본조성을 표 1에 정리하였다. 전기도금액으로는 니켈의 공급원인 설파민산니켈과 pH의 완충제인 붕산을 함유하고 있는 설파민산 니켈도금액을 기본조성으로 하여, 인의 공급원인 아인산을 0~0.018 M의 범위에서 첨가하였다.

전해조는 파이렉스 1L 크기의 전해조를 사용하였으며, 전극간의 거리를 5 cm로 유지하였다. 양극으로는 50 mm × 60 mm 백금을 사용하였으며, 전류밀도 10 A/dm², pH 1.0, 욕온 50°C의 도금조건에서 시험을 실시하였다. 표 2에 기본적인 전해조건을 명시하였다.

전기 도금 층의 경도는 일본 미츠도요사의 경도기(모델명: MVK-E3)를 이용하여 측정하였고, 하중 1.0 N으로 5초간 수행 후, 압흔자국을 측정하여 경도값으로 환산하였다. 6회 측정하여 최고값과 최저값을 제외한 나머지 4회 측정치의 평균한 값을 경도값으로 채택하였다. 전기도금조건에 따른 표면의 형상의 관찰을 위하여 일본 케이엔스사의 광학현미경(모델명: VHX-200)과 히다찌사의 주사전자현미

경(모델명: S4300)을 이용하여 분석을 하였다. 분극곡선은 EG&G(모델명 273A)의 분극측정장치(모델명 273A)를 이용하였으며, 참조전극으로 포화 카로멜 전극을 사용하였다. 피막중의 인 함량은 고주파 유도 결합 플라즈마 분광 분석(Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectrometry)을 통하여 분석하였고, 열처리는 진공로를 사용하였으며 열처리시간은 1시간으로 하였고, X회절은 필립스사의 장비(모델명: PW3040)를 활용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 아인산 농도의 영향

음극 노출면적을 1 cm²으로 하여, 음극 분극곡선을 측정한 결과를 그림 1에 나타내었다. 전류밀도 10 A/dm²에서의 분극 곡선의 값을 비교해 보면 도금액 중 아인산의 농도가 0일 때 음극 과전압이 -1.284 mV이고, 0.007 M의 경우는 -1.384 mV, 0.015 M의 경우는 -1.694 mV이었다. 도금액 중 아인산의 농도가 증가함에 따라 석출전위는 점점 비한 쪽으로 이동하였다.

도금 용액의 아인산 농도에 따른 도금 층의 인 함량 변화를 그림 2에 나타내었다. 아인산 농도

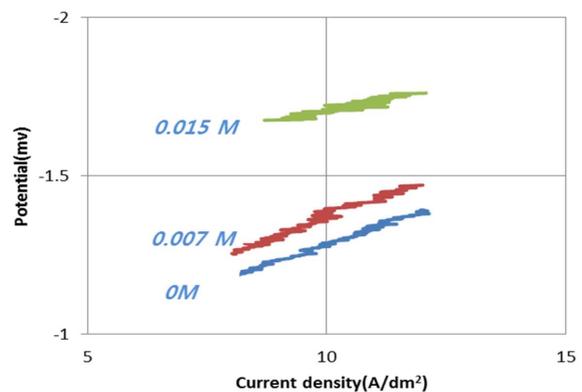


Fig. 1. Cathodic polarization curves of at various H₃PO₃ concentrations.

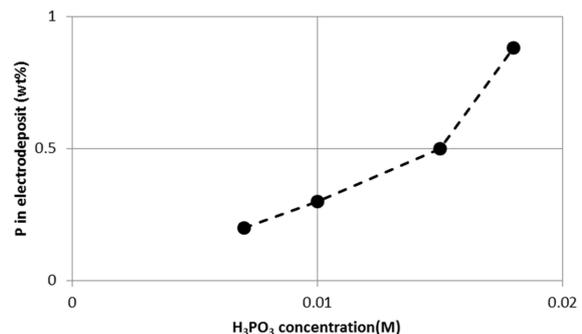


Fig. 2. P contents of electrodeposits at various H₃PO₃ concentrations.

Table 1 Bath composition.

Bath composition	
Ni(SO ₃ ·NH ₂) ₂	1.39 M
H ₃ BO ₃	0.65 M
H ₃ PO ₃	0~0.018 M

Table 2. Electroplating condition.

Temp.	50°C
pH	1
Current density	10 A/dm ²
Time	60 min.

0.007 M에서 인의 함량은 0.2 wt%, 0.01 M에서 0.3 wt%, 0.015 M에서 0.5 wt%이고 0.018 M에서 0.9 wt%이다. 도금 용액 중의 아인산 농도가 증가하면 도금 층의 인 함량은 증가한다. 이는 그림 1의 음극 분극 곡선의 결과에서 보았듯이, 아인산의 농도가 증가함에 따라 음극 과전압이 증가하여 도금 층의 니켈의 함량이 감소된다. 즉 도금 층의 인의 함량이 늘어나는 결과와 일치한다.

도금 층의 아인산 농도에 따른 전기도금효율변화를 그림 3에 나타내었다. 아인산 농도 0.007 M에서 전기도금효율은 98%, 0.01 M에서 97%, 0.015 M에서 95%이고 0.018 M에서 94%이다. 순수 니켈도금의 경우는 99%이다. 아인산의 농도가 증가하면 수소과전압의 증가에 기인하여 도금 층의 전기도금효율은 감소한다¹¹⁻¹².

3.2. 표면형상

설과민산 니켈도금액 중의 아인산 농도에 따른 도금 피막의 표면형상을 관찰하여 그림 4에 나타내었다. 아인산이 전혀 첨가되지 않은 순 니켈은 거

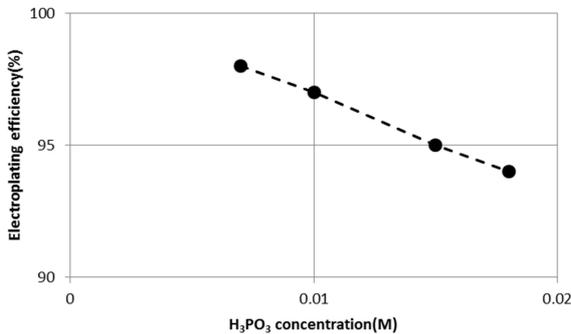


Fig. 3. Electroplating efficiency at various H₃PO₃ concentrations.

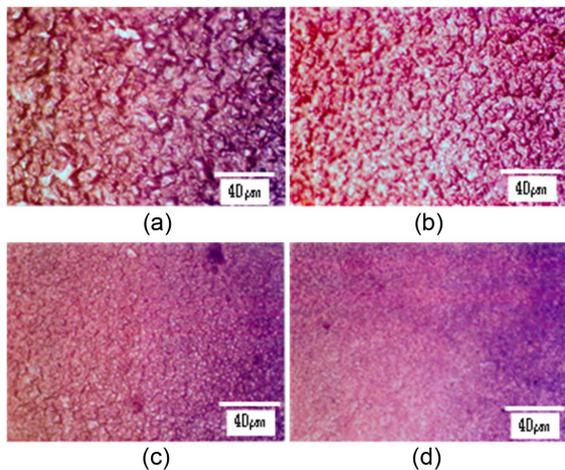


Fig. 4. Surface morphology of Ni-P alloy deposits on H₃PO₃ concentration (a) pure Ni, (b) 0.007M, (c) 0.015M and (d) 0.018M.

친 표면을 가지고 있고, 니켈 도금액 중 아인산 농도가 증가함에 따라 표면 돌기의 크기가 감소하여 표면양상이 점차 평활 해졌다. 즉 도금 층의 인의 함량이 증가함에 따라 음극과전압이 증가하여 결정 입과 표면돌기의 크기가 감소한다¹³⁻¹⁴.

3.3. 도금 층 중의 인 함량에 따른 결정립의 변화

도금 층의 인 함량에 따른 X선 시험 결과를 그림 5에 나타내었다. 도금 층의 인함량 증가함에 따라 (200)면의 피크강도가 감소하면서 반가폭이 증가하였다.

도금 층의 인 함량에 따른 결정립 크기를 그림 6에 나타내었다. 도금 층의 결정립 크기를 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{1}$$

여기서 t는 결정립 크기(Å), K는 형상계수로, λ는 타겟 구리선 파장(λ = 1.54060 Å), B는 반가폭이고 θ는 회절각이다. 형상계수(K)는 결정에 따라 달라지는 값이나 일반적으로 사용하는 0.9를 이용하였다. 순 니켈에서는 결정립 크기가 25 nm이며 인 함량 증가에 따라 결정립 크기는 감소하여 인의 함량이 0.9 wt%에서는 5 nm로 감소하였다. 도금 층

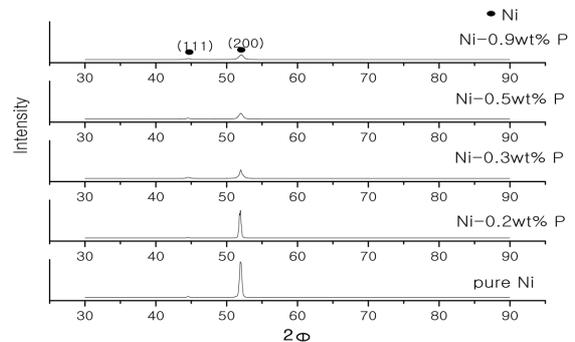


Fig. 5. XRD patterns of Ni-P deposits at various P content.

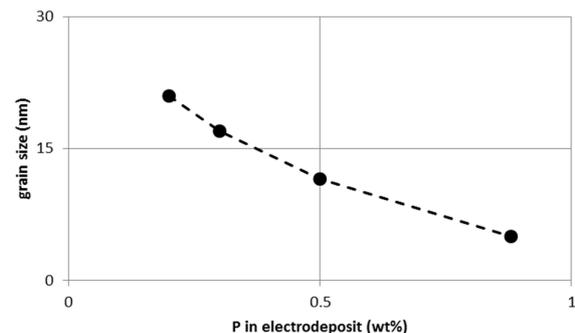


Fig. 6. Grain size at various phosphorus contents of electrodeposit.

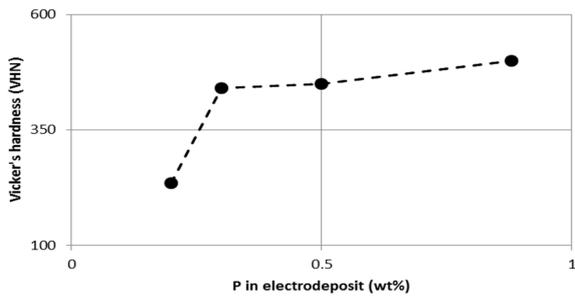


Fig. 7. Vicker's hardness at various phosphorus contents of electrodeposit

중의 인 함량이 증가함에 따라 석출되는 결정립의 크기는 감소하였다. 반가폭(B)는 결정립의 크기뿐만 아니라 내부응력 등 여러 가지 값에 의존한다. 그러므로 여기서의 결정립 크기는 절대값보다는 상대적으로 값을 비교하는 것이 합리적이다.

3.4. 도금 층 중의 인 함량에 따른 기계적 성질의 변화

도금 층의 기계적 성질은 전해액의 종류, 온도와 전류밀도 등의 도금 조건에 의해 영향을 받기 때문에, 도금액 조성 혹은 도금 조건을 변화시켜 인 함량이 다른 Ni-P 합금 피막을 형성함으로써 피막의 기계적 성질을 조절할 수 있다. 니켈 인 합금 도금의 인 공급원으로서 가장 중요한 성분인 아인산의 농도를 변화시켜 인 함량이 다른 Ni-P 합금피막을 형성하고, 도금 층의 인 함량이 경도에 미치는 영향을 비교하였다. 50°C, 10 A/dm², pH 1.0의 도금조건에서 도금 층의 인 함량은 0.2 wt%에서 0.9 wt%로 변화하였다. 도금 층의 인 함량에 따른 경도변화를 그림 7에 나타내었다. 도금 층의 인 함량이 0.2 wt%에서 경도는 235 VHN, 0.3 wt%에서 440 VHN, 0.9 wt%에서 560 VHN으로 분석되었다. 도금 층의 인 함량이 증가하면 경도 값은 상승하였다. 이는 도금 층의 인 함량이 증가하면 음극과전압의 증가로 결정립이 작아지고 인에 의한 고용강화효과에 기인한다⁶⁻¹⁰.

3.5. 열처리에 따른 기계적 성질의 영향

그림 8에 열처리온도에 따른 도금 층의 경도값을 나타내었다. 순 니켈 도금 층은 열처리온도에 따라 경도값은 거의 변화하지 않았다. 열처리된 도금 층의 경도는 300°C에서 최대를 보이며, 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 열처리 온도가 300°C에서 도금 층의 경도가 최대값을 나타내는 이유는 니켈과 인의 금속간 화합물 생성으로 인한 석출경화의 효과 때문이다. 경도가 300°C 이상에서 감소하는 이유는 열처리에 기인하여 결정립의 크기가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

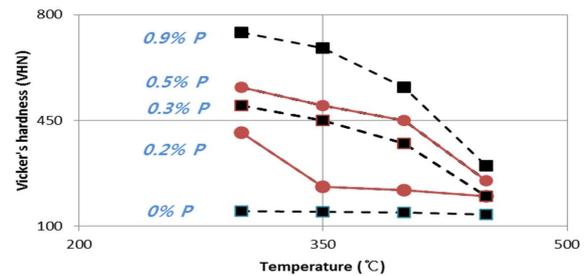


Fig. 8. Vicker's hardness at various heat treatment temperatures.

으로 생각된다. 이러한 결과는 메타¹⁰의 보고와도 일치하고 있다. 메타는 360°C에서부터 미세한 Ni₃P 석출물이 형성되며 그 이상의 온도에서는 석출물이 급격히 성장한다고 보고하였다.

4. 결 론

1. 도금액 중의 아인산 농도가 증가하면 음극분극에서 석출전위는 비한 쪽으로 이동하고, 음극과전압이 증가하여 Ni-P 합금 도금 층 중에 비한 금속인 인의 함량이 증가한다.
2. 음극과전압이 증가함에 따라 수소기체 발생량이 증가하며 도금 층의 전기도금효율은 감소한다.
3. 도금 층의 인 함량이 증가하면, 결정립 크기의 감소와 더불어 표면돌기의 크기가 감소하고 고용경화에 기인하여 Ni-P 합금 피막의 경도가 증가한다.
4. X선 시험 결과, 도금 층의 인 함량이 증가함에 따라 (200)면의 피크 강도가 감소하면서 반가폭이 증가에 기인하여 결정립의 크기가 감소한다는 것이 확인되었다.
5. 열처리 온도가 도금 층의 경도에 미치는 영향을 조사한 결과, 열처리 온도가 300°C에서 도금 층의 경도가 최대값을 나타내며, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 열처리 온도가 300°C에서 도금 층의 경도가 최대값을 나타내는 이유는 니켈과 인의 금속간 화합물 생성으로 인한 석출경화의 효과 때문이다. 경도가 300°C 이상에서 감소하는 이유는 열처리에 기인하여 결정립의 크기가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

References

1. A. Darkowski, Surface and Coatings Technology, 30 (1987) 131.
2. K. Parker, Plating and Surface Finishing, 83 (1987) 60.

3. G. Salvago, G. Fumagalli and F. Brunella, *Surface and Coatings Technology*, 37 (1989) 449.
4. J. Loranth, A. Sazsz and F. Schuszter, *Plating and Surface Finishing*, 83 (1987) 116.
5. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, vol.I Academic press (1963) 75.
6. B. Szpunar, M. Aus, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 187 (1998) 325.
7. S. kumar, C.M.S. Rauthan, P.N.Dixit, *Vacuum*, 63 (2001) 433.
8. Akhilesh K, Arora, T.R.Ravindran, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1477.
9. Y. Jiang, Y. Wu, Z. Yang, *Journal of Crystal Growth*, 224 (2001) 1.
10. S. C. Mehta, D.A.Smith, U. Erb, *Materials Science and Engineering A*, 204 (1995) 227.
11. K. Masui, T. Nomura, S.C. Kwon and D.Y. Chang, *Journal of Surface Finishing Society of Japan*, 43 (1992) 195.
12. T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto and C.Iwakura, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 115
13. D.N.Lee, S.Y.Kang and J.S.Yang, *plating and surface finishing*, 82 (1995) 76.
14. J.S.Yang, S.Y.Kang and D.N.Lee, *Metals and Materials*, 2 (1997) 130.