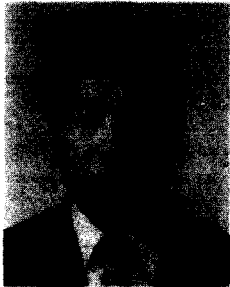


券 頭 言

鍍金技術의 新時代를 위하여

本 學 會 副 會 長 河 二 永



工業振興廳 主催 本工學會後授의 鍍金技術講演會에서 講演하는 榮光을 가졌고 또 日本人 招請講士 青谷薰博士의 安內도 一部 말을 機會를 가졌다. 이에 앞서 우리나라 세번째의 表面處理技術士로 合格된 朴光子 女史의 壯學에 祝賀式도 가졌다. 첫번째 技術士는 釜山所在 大化工商社 代表 李晉燾氏이고 두번째분이 金星社의 洪鍾善 常務理事이다.

우리나라의 表面處理技術이 落後되어 있고 또 그 業界가 零細하다고들 늘 이야기 하고 듣기도 한다. 事實 他分野에 比하여 技術士의 數로 보아도 짐작할 수 있다. 앞으로 이 榮譽로운 技術士 세분을 中心으로 새 技術士 탄생에 우리 工學會는 積極 努力해야 겠다.

15,6년 前 本人이 처음 鍍金材料商業界에 발을 들여 놓았을때 니켈鍍金液에 故障이 생겼다고 連絡이 오면 무조건 「硼酸을 더 넣으십시오」라고 對答했고 또 그로서 解決이 되었다. 即 그當時는 硼酸의 管理가 안되어 있을때 었던 것이다. 지금 生覺하면 참 우스운 이야기이다. 그러나 事實이었다. 그러면 現在는 어떤가? 硼酸管理는 잘되고 있다. 그러나 그때보다 더 많은 問題點이 나타나고 있고 그 解決과 그 管理에 더 골치를 앓고 있다. 니켈鍍金에 對해서 15年前 보다 몇 10배 더 알고 있으면서도 問題點이 많이 發生되는 理由는

첫째, 그當時는 問題가 안되었던것이 現在는 不良으로 看做되고,

둘째, 鍍金의 두께가 增加된 데서 技術的 問題가 追加되었고,

셋째, 特別히 니켈鍍金의 多層化(耐蝕鍍金)에서 오는 問題點등으로 볼수 있다.

여기서 우리의 技術向上的 焦點을 어디에 둘것인가를 檢討해볼 必要가 있다. 強調하고 싶은것은

- 1) 研磨; 研磨布, 研磨劑의 良質化, 研磨劑와 脫脂를 함께 考慮한 選擇管理
- 2) 前處理; 脫鏽, 脫스머트, 活性化處理의 技術向上
- 3) 陽極管理; 陽極의 가장 效率的인 使用(均一電着으로 陽極의 節約), 鍍金時間의 短縮, 티탄바스켓使用
- 4) 電氣 回路; 適正부스바, 良好한 接點, 鍍金에 알맞는 rack
- 5) 水洗의 完璧과 最小量의 水洗水 使用 6) 回收不可能液의 壽命長期化
- 7) 適正濁過; 濁過助劑의 必須使用 또는 카드릿지使用등을 들수 있다.

工場 鍍金責任者는 鍍金槽앞에 서있으므로 그 權威를 나타내는 時期는 지났고 지금은 오히려 前處理槽 앞에 서있어야 한다. 버프室責任者는 自己가 使用하는 버프는 自己가 만들어 가장 좋은 研磨 - 그 工場의 條件下에 얻을수 있는 - 를 해 내어야 한다. 即 問題點을 發見할수 있는 사람이 問題點 發生個所에 붙어 있어야 한다는 것이다.

人體의 病이 醫術의 發達에 따라 多稱化 되고 難治病에 끊임없이 排戡한다. 우리 鍍金도 같다고 할 수 있다. 鍍金不良이 多樣化되고 이제까지 보지못한 不良이 나타난다. 이 하나 하나를 우리는 解決해야 된다. 그러니까 우리는 鍍金管理의 基礎를 탄탄히 해서 不良原因 究明을 容易하게 해야 한다. 不良克服 뿐만 아니라 이러한 努力을 傾注하는 사이에 一石二鳥式의 原價引下 및 品質向上을 期할수 있을 것이다.

地域別로 技術者가 group化 하여 不斷히 情報交換, 研究發表 - 經驗發表라도 좋다 - 를 周期的으로 行하는 것은 매우 바람직하다. 첫 몇회의 모임에서 成果를 期待하기는 쉽다. 그러나 回數가 늘어가면 우리도 사람이니까 사람의 天賦的 適應性으로 그 모임이 有益하게 뜻이 있게 되어 갈것이다. 이와는 다르지만 로타리가 그렇고, 라이온스가 그러하다.

이제까지 工業振興廳 技術指導局이 우리 鍍金技術向上에 큰 도움을 年間에 걸쳐 주신바 있다. 우리는 이에 感謝해야 하며 또 이 感謝를 實踐으로 報答해야 한다. 언제까지나 이 恩澤을 期待해서도 안된다. 우리들 스스로가 뭉쳐 合心하고 새마음을 새決意로 지금의 時代가 要求하는 新時代로 한거름 한거름 큰 발자국을 내디디어야 할때가 왔다고 본다.

다같이 손잡고 우리의 義務를 完遂합시다. 그리고 다음 世代에 무엇인가 남깁시다.

< 研究論文 >

연강에서의 니켈 - 주석과 주석 - 아연합금 전착층의 우선배향과 미소경도에 관한 연구

안택수* 변수일**

An Investigation of Preferred Orientation and Microhardness of
Nickel - Tin and Tin - Zinc Alloy Electrodeposits on Mild Steel

Deog - Su Ahn, Su - Il Pyun

Department of Materials Science, Korea Advanced Institute of Science

ABSTRACT

The effects of various electrodeposition conditions (deposition temperature and cathode current density) on preferred orientation and microhardness of electrodeposited Ni-Sn and Sn-Zn alloys were studied. At deposition temperatures from 25° to 95°C and constant cathode current density of 270 and 530 A/m² Ni-Sn and Sn-Zn were codeposited in chloride-fluoride acid and stannate-cyanide alkaline electrolyte bath respectively.

Ni-Sn alloy deposited at temperatures from 25° to 35°C was composed of single phase of Ni₃Sn₄ with 73 wt.% Sn and the one deposited at temperatures from 45° to 95°C was made of multiphase mixture of NiSn, Ni₃Sn₂ and Ni₃Sn₄ with nearly equiatomic composition (65.5 wt.% Sn). The random orientation of thermodynamically metastable NiSn phase (hexagonal structure) predominated at deposition temperature range 25°-45°C, and the strong (110) preferred orientation was found at 65°-85°C and then disappeared again at 95°C. The microhardness of Ni-Sn deposits increased with deposition temperature up to 85°C, and then decreased at constant cathode current density. The preferred orientation and the maximum microhardness were discussed in terms of lattice contractile stress which results from desorption of hydrogen atom absorbed in deposit lattice.

The Sn content of Sn-Zn alloy deposits increased with deposition temperature up to 75°C, and then decreased at constant cathode current density of 530 A/m². It also decreased with cathode current density up to 530 A/m², and then increased at constant deposition temperature of 25°C. Sn-Zn alloy deposits were composed of two-phase mixture of β-Sn and Zn. The preferred orientations of β-Sn (tetragonal structure) changed with deposition temperature. The microhardness of Sn-Zn deposits decreased with deposition temperature. It also increased with cathode current density up to 530 A/m², and then decreased at constant deposition temperature of 25°C. The microhardness of Sn-Zn deposits was observed to be determined more by the Sn content than by the preferred orientation.

국 문 초 록

본 연구에서는 Ni - Sn 과 Sn - Zn 의 합금전착

에서 여러가지 전착조건 (전착온도와 음극전류밀도)이 전착층의 우선배향과 경도에 미치는 영향을 조사하였다. 전착온도는 25°C - 95°C 로, 음극전류밀도는 270 과 530 A/m² 로 하고 Ni-Sn 과 Sn-Zn 합금전착은 각각 chloride - fluoride 산

* 한국 과학원 재료공학과 대학원생 (출업)

** 한국 과학원 재료공학과 부교수

성 전해액과 stannate - cyanide 알카리 전해액에서 시행되었다.

25°-35°C 범위 내에서 형성된 Ni - Sn 전착층은 Ni_3Sn_4 을 나타내었으며, 45° - 95°C 에서는 Ni Sn, Ni_3Sn_2 과 Ni_3Sn_4 의 혼합체를 보여주었다. 25° - 45°C 에서는 준안정상 NiSn 의 무질서 배향이 나타났으며, 65° - 85°C 에서 강한 (110) 의 우선배향이 나타났다가 95°C 에서 없어졌다. Ni - Sn 전착층의 정도는 전착온도에 따라 증가하다가 85°C 부터는 약간 감소하였다. 우선 배향과 미소경도의 최대치를 전착층에 흡수된 수소원자의 desorption 에 의한 압축응력으로 설명하였다.

Sn - Zn 합금 전착층의 Sn 함량은 전착온도에 따라 증가하다가 75°C 부터는 감소하였다. Sn 함량은 또한 전류밀도에 따라 감소하다가 $530A/m^2$ 부터 증가하였다. Sn - Zn 전착층은 β -Sn 과 Zn 의 혼합체로 되어있다. β -Sn 의 우선배향은 전착온도에 따라 변화되었다. Sn - Zn 전착층의 정도는 전착온도에 따라 감소하였으며, 음극전류밀도에 따라 증가하다가 $530A/m^2$ 부터 감소하였다. Sn - Zn

전착층의 정도는 우선배향보다는 Sn 함량에 따라 결정된다고 생각된다.

1. 서 론

합금 전착층 (alloy electrodeposit) 은 보통의 용해주조방법 (conventional metallurgical technique) 에 의하여 얻어진 합금의 특성뿐만아니라 가끔 열역학적으로 준안정상과 우선배향 preferred orientation 또는 "집합조직 (texture)" 라고도 한다. 을 가지기 때문에 기초과학적으로 연구대상이 될 뿐만아니라 공업적으로 매우 중요한 역할을 한다. 특히 Ni - Sn 2元素¹⁾와 Sn - Zn 2元素²⁾ 합금 전착은 각각 chloride - fluoride 산성용액과 stannate - cyanide 알카리 전해액으로 부터 1950년대초 Tin Research Institute 에 의하여 개발된 이래 1951년 Rooksby³⁾가 처음으로 X선회절분석으로 부터 Ni - Sn 합금 전착층이 NiSn 의 준안정상과 우선배향을 갖고있음을 관찰하였다. Ni - Sn

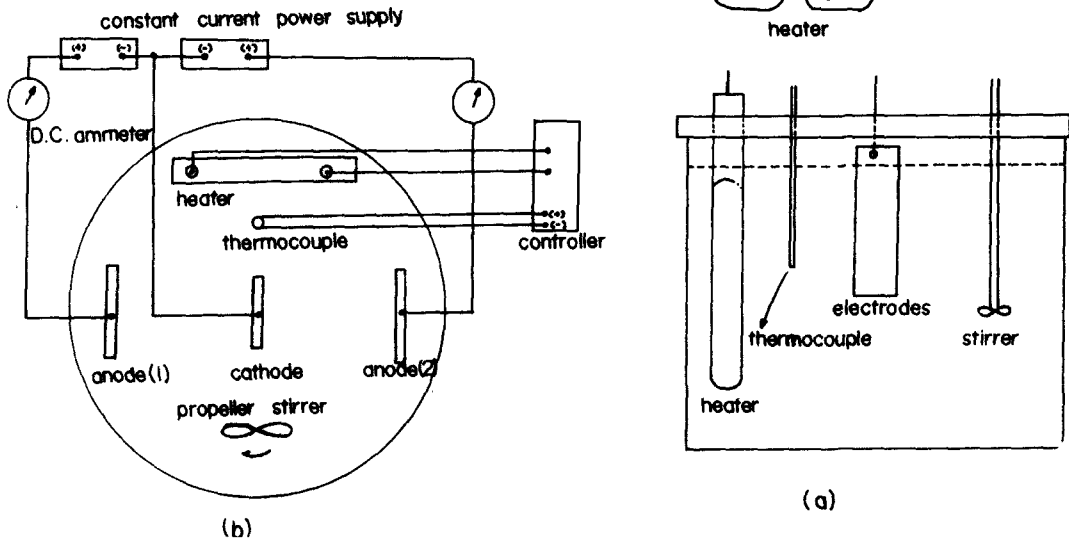


Fig. 1. Alloy electroplating apparatus
(a) side view, (b) top view

합금 전착층에서 NiSn의 준안정 단일상의 상변태^{4~7)}와 미소경도⁸⁾에 관하여 여러 사람들이 연구 발표하였으나 Ni-Sn과 Sn-Zn의 2元系 전착층의 우선배향과 특성(경도, 잔류응력, 광택도) 사이의 관계에 대하여 연구보고된 것을 거의 찾아볼 수 없었다. Wyllie⁹⁾는 수소이론을 이용하여 Cr 전착층의 우선배향과 특성과의 관계를 규명하였다.

본 연구에서는 두개의 합금 금속을 두개의 양극으로 서로 분리시키고 음극전류밀도가 일정하도록 chloride-fluoride 산성 (PH=4.2-4.6)과 stannate-cyanide 알카리 전해액욕탕 (PH=12-12.6)²⁾에서 모두 연강의 소지에다 각각 Ni-Sn과 Sn-Zn의 합금을 전착시켰다. 여기서 전해액의 조성을 일정하게 하고 여러가지 전착조건(욕탕의 온도, 음극전류밀도)이 Ni-Sn과 Sn-Zn 합금 전착층의 우선배향과 경도에 미치는 영향을 조사하여 우선배향과 경도와의 관계를 밝히고저 한다.

2. 실험 방법

Ni-Sn계와 Sn-Zn계 합금전착에 있어서 도금조는 PVC를 사용하여 2ℓ(내경 16cm, 높이 10cm)의 크기가 되도록 Fig. 1과 같이 설계하였다.

5mm 두께의 베이크라이트판 뚜껑에 8mm의 크기의 구멍을 뚫어 전극, heater, 교반기, 열전대등을 설치하였다. 온도조절은 K-type 열전대와 on-off type controller를 사용하였으며 ±1℃의 온도변화의 범위에 있도록 하였다. 교반기의 회전속도는 1600 rpm으로 전실험에 있어서 일정하게 하였으며, constant current power supply(자체제작)를 사용하였다. 합금전착에 있어서 도금되는 소지금속은 음극에, 용액속으로 금속 이온을 계속하여 공급하고저 하는 금속은 양극에 각각 분리하여 연결하였다. 음극은 포항종합제철제품의 저탄소강(0.048% C)의 두께 2.5mm, 크기 15×50mm의 냉연 압연판이었다. 양극(anode)으로써 순수한 Ni, Sn, Zn을 각각 두께 2mm, 크기 50×80mm를 사용하였다. 양극의 크기를 결정하기 위하여, 예비실험에서 비교적 양호한 경도를 얻을 수 있었던 도금욕탕의 온도(Ni-Sn계에서는 75℃, Sn-Zn계에서 25℃)에서 정전위방법(potentiostatic

method)에 의하여 Fig. 2와 같은 분극곡선(polarization curve)을 얻었다.

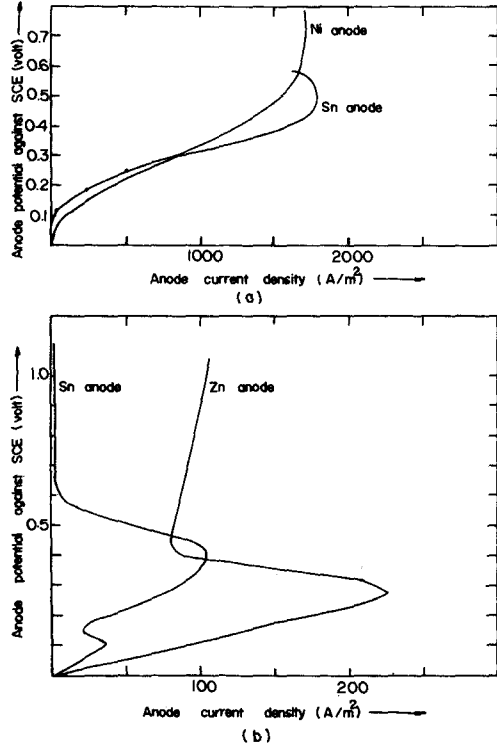


Fig. 2. Current density vs anode potential of
 (a) Ni and Sn anode from chloride-fluoride acid electrolyte bath at temperature of 75°C
 (b) Sn and Zn anode from stannate-cyanide alkaline electrolyte bath at temperature of 25°C

Fig. 2.a 와 2.b 는 각각 chloride-fluoride 산성 전해액에서의 Ni, Sn anode와 stannate-cyanide 알카리 전해액에서의 Sn, Zn anode에 대한 분극곡선을 표시하는데 열거한 양극(anode) 금속에 대하여 각각 차례로 1700, 1750, 100, 225A/m²의 전류밀도에서 부동태 현상이 일어난다. anode의 크기는 실험과정에서 필요한 최대의 전류를 음극에 흐르게 할 때 양극에서 부동태가 일어나지않는 범위의 전류밀도값이 되도록 선택하였으며, 본 연구에서는 편리상 모두 100A/m²(±0.8A)와 50A/m²

($\approx 0.4 A$)의 값으로 일정하게하였으며 도금욕탕의 온도에 따라 0.5-1.0V의 전압을 나타내었다.

X선 회절분석에 있어서 Ni filter를 사용한 Cu K α 선을 사용하였으며, 작동조건은 20 mA, 35 Kv였다. 우선배향계수 (texture coefficient)는 Harris의 방법¹⁰⁾에 의하여 계산하였다.

전착층의 성분변화를 조사하기 위하여 fluorescent spectrometer와 습식화학분석방법을 사용하였다. 전자의 방법에서는 W-target와 radiator로서 LiF결정을 사용하였으며, 비교된 X선강도는 순수한 Sn (99.9%)의 K α 선 ($2\theta = 19.9^\circ$)과 합금층의 Sn의 K α 선에 의한 CPS (counter per second)의 상대적인 값을 사용하였다. X선 상대강도와 성분조성비와의 관계는 Cullity¹¹⁾에 제시되어 있다.

전착층의 미소경도는 Tukon 경도시험기의 Vickers형 indenter와 Ni-Sn계에서는 100g의 하중을, Sn-Zn계에서는 25g의 하중을 각각 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 Ni-Sn계 전착층의 특성

Fig. 3은 음극전류밀도가 530 A/m²인 경우에 있어서 도금욕탕의 온도변화에 따른 합금전착층의 Sn 함량의 변화를 표시한 것이다.

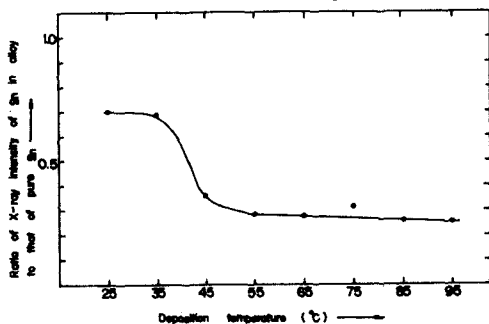


Fig. 3. Variation of Sn content of Ni-Sn deposits with deposition temperature at constant cathode current density of 530 A/m²

Sn 함량의 변화는 직접 fluorescent spectrometer의 X선 상대강도를 의미한다. 욕탕의 온도가 35° - 45°C의 범위에서 온도가 증가함에 따라 Sn의 함량이 급격하게 감소함을 보여주며 45°C 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 25°와 35°C에서 형성된 전착층의 Sn 조성은 X선 회절분석과 습식화학분석 결과 각각 Ni₃Sn₄와 27 wt% Ni-73 wt% Sn으로 똑같이 나타났다. 45°로부터 95°C까지 X선 회절분석결과 준안정상 NiSn 및 미량의 Ni₃Sn₂와 Ni₃Sn₄의 혼합체로, 또한 이것을 습식화학분석 결과 34.5 wt% Ni-65.5 wt% Sn의 똑같은 조성으로 (거의 Ni-Sn 동원자 조성) 나타났다. 음극전류밀도가 270 A/m²인 경우에서 욕탕온도에 따른 전착층의 상과 성분조성의 변화는 530 A/m²에서의 똑같은 결과를 알 수 있었다.

Ni-Sn의 전착층은 NiAs 구조를 갖는 NiSn의 준안정 단일상으로 이루어졌다는 보고¹²⁾와 NiSn과 열역학적으로 안정한 화합물 (Ni₃Sn₂와 Ni₃Sn₄)의 다상 혼합체로 이루어졌다는 상반된 보고¹³⁾가 있다.

전착층에서만 나타나는 NiSn은 hexagonal 구조를 갖는 준안정상으로서 본 연구에서 500°C, 1시간 동안 수소분위기에서 가열하였더니 모두 Ni₃Sn₂와 Ni₃Sn₄로 분해되었다. 이와같이 상변태온도가 여러 연구자에 따라 달라지는 것은 전착조건이 서로 다르기 때문이다.

35° - 45°C에서 전착층의 Sn 함량이 크게 감소한 것은 25° - 35°C에서 도금욕탕에서 석출되어 있던 NiF₂·4H₂O의 결정이 (X선회절분석에 의하여 확인되었음) 온도가 증가함에 따라 녹아남으로서 생기는 F⁻이온이 이미 용액중에 녹아있는 Sn²⁺이온과 결합하여 SnF₆²⁻의 착이온을 형성하여 Sn²⁺의 활동도가 감소하고, 상대적으로 Ni²⁺의 활동도는 NiF₂·4H₂O가 녹아남에 따라 증가하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 음극에서 금속이온의 석출속도는 각 금속이온의 활동도에 비례하는 것으로 알려져 있다.

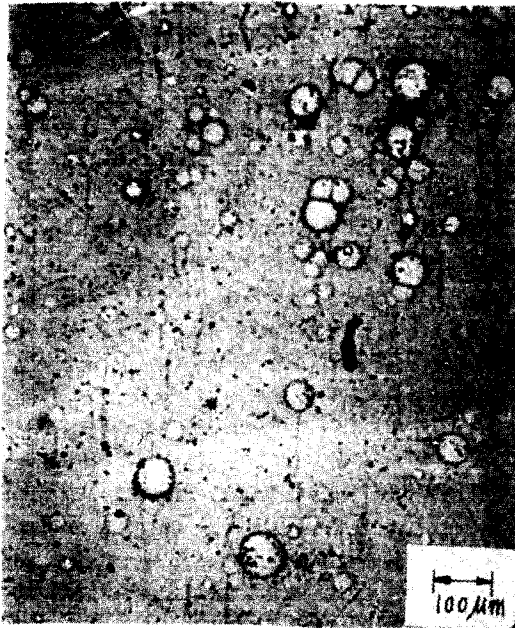
음극전류밀도가 530 A/m²로 일정하게 하고 도금욕탕의 온도가 25°에서 95°C까지 변화할 때 어떻게 우선배향이 나타나는지 살펴본다. 25°와 45°C에서는 우선배향이 전혀 관찰될 수 없었고 65°와 75°C에서는 똑같은 정도로 NiSn상의 우선배향을 나타내었다. 각 결정면에 대한 우선배향계수를 계산하여 Table 1에 표시하였다.

Table 1. X-ray diffraction data and texture coefficient on NiSn phase (hexagonal structure) of Ni-Sn alloy deposited at temperatures of 65° and 75°C, and constant cathode current density of 530 A/m²

hkl	2θ	I/Im (deposit)	I/Im (powder ASTM)	texture coefficient
101	30.60	4	80	0.17
002	34.35	0	10	0.00
102	43.30	12	100	0.41
110	44.60	100	100	3.42

(11 $\bar{2}$ 0)면이 현저하게 강한 우선배향을 나타내고 있다. 즉 (11 $\bar{2}$ 0)면에 약 86% (각면의 우선배향계수의 총합에 대한 (11 $\bar{2}$ 0)면의 우선배향계수의 백분율)의 결정입자들이 우선배향을 보이고 있다. 동시에 우선배향을 나타내는 전착층의 표면은 아주 우수한 광택성을 보여주었다. 이와같은 우선배향을 나타내는 전착층을 약 10 μm의 분말로 만들어 X선회절분석한 결과 우선배향이 무질서배향으로 바뀌어지고 NiSn 상과 아주 미량의 Ni₃Sn₂와 Ni₃Sn₄의 혼합체로 되어있음을 관찰하였다. 95°C에서는 NiSn 상에 대한 우선배향이 나타나지 않았다.

음극전류밀도가 270 A/m²인 경우에서 욕탕온도에 따른 우선배향의 경향은 530 A/m²에서와 비슷하였다. 즉 25°-35°C의 범위에서 우선배향이 나타나지 않았으며 65°-85°C의 영역에서



(a) X 100



(b) X 100

Photo. 1. Optical micrograph of Ni-Sn alloy surface deposited at cathode current density of 530 A/m² and

(a) deposition temperature of 75°C (X 100)

(b) deposition temperature of 95°C (X 100)

형성된 전착층에서만 NiSn의 (1120)면의 우선배향이 관찰되었다. 95°C에서 다시 우선배향이 무질서배향으로 바뀌어졌다.

이상과 같이 우선배향이 65°-85°C의 범위에서 강하게 나타나는 것은 음극에서 발생하는 H₂ 가스에 기인하는 것으로 생각된다. 음극에서 금속석출의외에 수소이온이 H₂ 가스로 환원하게 된다. 환원된 H₂ 가스는 전착층의 격자에 흡수되었다가 전착이 진행됨에 따라 흡수된 원자상태의 수소가 전착층 격자에서 빠져나오게되면 격자에 압축응력 (contractile stress)이 생겨나게 되고, 이 응력이 몹시 커서 마치 냉간가공에서 격자들이 우선배향의 위치로 slip 하듯이, 전착층의 결정들을 일정한 방향으로 slip을 일으키게 하여 우선배향이 나타나게 된다.

실제로 Photo. 1에서 볼 수 있듯이 음극전류밀도가 530 A/m²이고, 욕탕의 온도가 75°C일 때 미세한 수소기포가 전착층 표면에서 발생하기 시작하여 95°C가 되면 아주 커다란 수소기포가 발생하는 것을 관찰할 수가 있다. 음극전류밀도가 270 A/m²이고, 욕탕의 온도가 75°와 95°C인 경우에서 530 A/m²에서와 비슷한 수소기포의 발생을 관찰하였다.

Rooby³⁾에 의하면 Ni-Sn계 합금전착층이 광택성을 나타내는 것은 구리소지표면에 거의 평행인 NiSn상의 (1120)면의 우선배향이 나타나기 때문이라 보고하였으며 본 연구결과와 일치한다.

Fig. 4와 Fig. 5는 음극전류밀도가 각각 270과 530 A/m²의 조건에서 도금욕탕의 온도에 따른 Ni-Sn계 합금전착층의 미소경도의 변화를 나타낸 것이다.

온도가 증가함에 따라 미소경도는 85°C까지 증가하여 최대값을 보이다가 감소하게 된다. 온도가 증가함에 따라 45°C 이상에서는 Ni과 Sn의 조성이 일정하기 때문에 경화현상은 순전히 수소원자의 전착층 속으로의 doping (solid solution hardening) 효과에 의한 것으로 생각된다. 85°C에서 부터 연화되는 것은 doped된 수소원자가 전착층으로부터 빠져나와 기체상태의 기포를 형성하기 때문이라 생각된다. 이것은 Cr 전착층에서 현저하게 강한 우선배향과 광택성이 나타나는 전착온도에서 경도의 최대치가 나타나는 연구결과⁹⁾와 일치한다. 내부응력과 수소원

자의 전착층 격자에의 doping 효과와의 관계는 Smith의 단행본¹⁴⁾에 상세하게 서술되어 잘 알려져 있으나 수소원자에 의한 내부응력이 전착층의 경도에 미치는 영향에 대하여 아직 체계적으로 알려져 있지 않다.

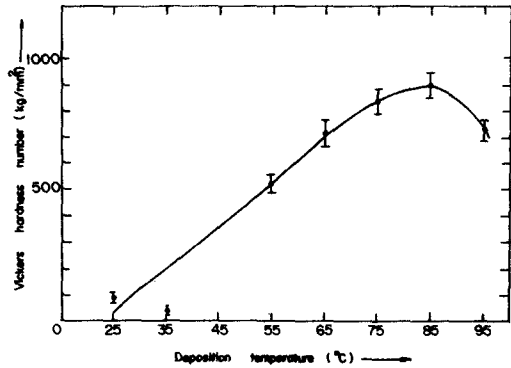


Fig. 4. Vickers hardness of Ni-Sn alloy deposited at constant cathode current density of 270 A/m² vs deposition temperature

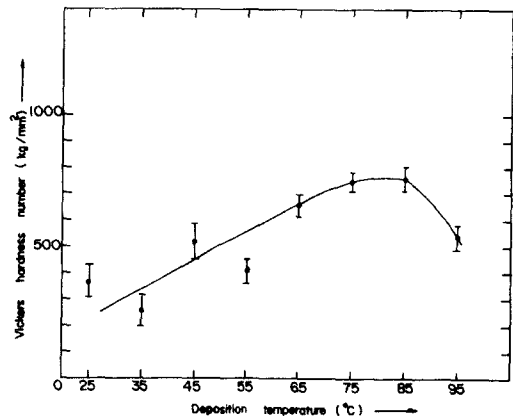


Fig. 5. Vickers hardness of Ni-Sn alloy deposited at constant cathode current density of 530 A/m² vs deposition temperature

3-2 Sn-Zn계 전착층의 특성

Fig. 6a는 음극전류밀도를 530 A/m²으로 일정하게 하고 욕탕의 온도에 따른 Sn-Zn합금 전착층의 Sn 함량의 변화를, Fig. 6b는 욕탕의

온도를 25°C로 일정하게 하고 음극전류밀도의 변화에 따른 전착층의 Sn 함량의 변화를 각각 표시하였다.

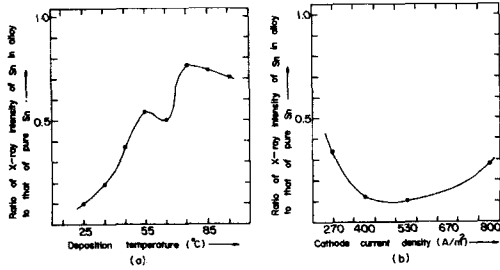


Fig. 6. Variation of Sn content of Sn-Zn deposits

- (a) with deposition temperature at constant cathode current density of 530 A/cm²
- (b) with cathode current density at constant deposition temperature of 25°C.

욕탕의 온도가 증가함에 따라 Sn 함량이 증가하다가 75°C에서 최대치를 보이고 그 후부터 약간 감소하였다. 음극전류밀도가 증가함에 따라 Sn 함량이 감소하다가 530 A/cm²에서 최소치를 보이고 그 후부터 증가하였다.

X선 회절분석 결과 Sn-Zn 합금 전착층은 모두 β-Sn (tetragonal structure)과 Zn (hexagonal structure)의 혼합물로 나타났으며 음극전류밀도 530 A/cm²와 욕탕의 온도 25°C에서 형성된 전착층의 조성은 습식화학분석 결과 76.7wt% Sn-23.3wt% Zn의 합금으로 되어있었다. 합금전착층의 조성의 변화는 욕탕의 온도와 음극전류밀도에 따라 Sn과 Zn의 석출효율이 달라지는 것을 의미한다.

음극전류밀도가 530 A/cm²이고, 욕탕의 온도가 25°와 75°C인 경우에 각각 서로 다른 β-Sn의 우선배향을 나타내었다. Table 2a와 2b는 각각 25°와 75°C에서 전착된 β-Sn의 각 결정면에 대한 우선배향계수를 계산하여 표시한 것이다.

25°C의 경우에 β-Sn의 결정입자의 약 32%

Table 2. X-ray diffraction data and texture coefficient on β-Sn phase (tetragonal structure) of Sn-Zn alloy deposited at constant current density of 530 A/cm² and

(a) deposition temperature of 25°C

hkl	2θ	I/Im (deposit)	I/Im (powder ASTM)	texture coefficient
200	30.66	65	100	0.69
101	32.30	100	90	1.18
220	43.90	19	34	0.59
211	44.90	19	74	0.27
301	55.35	18	17	1.13
112	62.60	55	23	2.54
400	63.85	11	13	0.90
321	64.65	13	20	0.69

(b) deposition temperature of 75°C

hkl	2θ	I/Im (deposit)	I/Im (powder ASTM)	texture coefficient
200	30.66	100	100	1.45
101	32.30	22	90	0.35
220	43.90	0	34	0.00
211	44.90	18	74	0.35
301	55.35	35	17	2.99
112	62.60	16	23	1.00
400	63.85	0	13	0.00
321	64.65	0	20	0.00

(전체 결정면의 우선배향계수의 합에 대한 어떤 특정한 면의 우선배향계수의 백분율)가 소지금속의 표면에 평행인 (112)면의 우선배향을 보여주며, 75°C에서는 β-Sn 결정입자들의 49%가 소지금속의 표면에 평행한 (301)면의 우선배향을 나타내고 있다. 이와같이 욕탕의 온도에 따라 우선배향이 변화되는 것은 몹시 흥미있는 일이라 생각되며 이러한 전착층의 결정성장기구에 대하여 앞으로 연구되어야 할 것이다.

Ni - Sn계에서와는 달리 전착층 표면에서 H₂ 가스 발생 흔적을 관찰할 수가 없었다. 이것은 Sn과 Zn이 Ni과 함께 음극에서 H₂ 가스를 발생시키지만, Ni격자와는 달리 상온에서 수소원자를 금속격자내로 흡수하는 정도가 적기 때문이라 생각된다.

Fig. 7 a는 음극전류밀도를 530 A/m²로 일정하게 하고 욕탕의 온도에 따른 Sn-Zn전착층의 미소경도변화를, Fig. 7b는 욕탕온도를 25°C로 일정하게 하고 음극전류밀도의 변화에 따른 전착층의 미소경도변화를 나타낸 것이다.

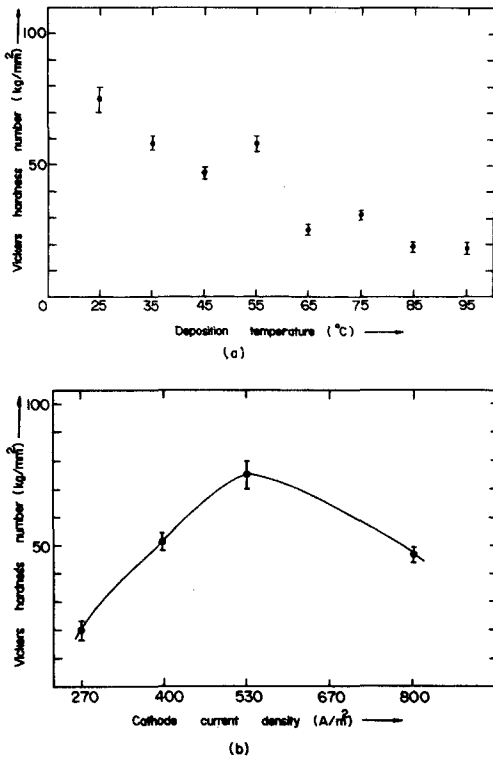


Fig. 7. Variation of Vickers hardness of Sn-Zn alloy deposits

- (a) with deposition temperature at constant cathode current density of 530 A/m²
- (b) with cathode current density at constant deposition temperature of 25°C.

전류밀도가 일정한 경우 온도가 증가함에 따라 미소경도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라 Zn에 비해서 경도가 훨씬 낮은 β-Sn의 함량이 많아지기 때문이라 생각된다. 전착온도를 일정하게 하면 음극전류밀도가 530 A/m²에서 미소경도의 최대치를 나타내고 있다. 이것 역시 530A/m²에서 β-Sn함량이 최소치를 갖기 때문이라 생각할 수 있다.

Sn-Zn계는 Ni-Sn계와는 달리 욕탕의 온도에 따라 전착층의 조성이 달라지기 때문에 우선배향보다는 조성이 경도에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1. a) Ni-Sn계 합금 전착층의 상은 욕탕의 온도에 따라 변화되며, 25°-35°C 범위에서 Ni₃Sn₄ (73 wt% Sn), 45°-95°C 범위에서 준안정상 NiSn 및 미량의 Ni₃Sn₂와 Ni₃Sn₄의 혼합체 (65.5 wt% Sn, 거이 NiSn 동원자 조성)를 보여주고 있다.
- b) 욕탕의 온도가 25°-45°C의 범위에서 우선배향이 나타나지 않았으며, 65°-85°C에서 NiSn의 (1120)면이 소지 금속의 표면과 평행인 강한 우선배향과 전착층의 강한 광택성을 관찰하였으며, 온도가 증가함에 따라 95°C에서는 우선배향이 없어졌다. 전착온도에 따라 미소경도가 증가하다가 85°C에서 최대치를 보이다가 다시 약간 감소하였다. 우선배향과 경도의 최대치가 나타나는 것을 수소원자의 desorption에 의한 전착층의 압축응력으로 설명하였다.
2. a) Sn-Zn계 합금 전착층은 온도가 증가함에 따라 Sn함량이 증가하여 75°C에서 최대치를 보인 후 약간 감소하였다. 음극전류밀도가 증가함에 따라 Sn함량이 감소하다가 530 A/m²에서 최소치를 보인후 계속 증가하였다. 합금 전착층은 β-Sn과 Zn의 2개의 혼합상으로 이루어졌다.
- b) 음극전류밀도가 530 A/m²이고 욕탕의 온도가 25°와 75°C에서 형성된 전

착층에서 β -Sn은 각각 (112)면과 (301)면의 소지금속의 표면에 평행인 우선배향을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 미소경도가 감소하는 경향을 보여주었다. 전류밀도가 증가함에 따라 미소경도가 증가하였으며 530 A/cm²에서 경도의 최대치를 보여주었다. 우선배향보다는 Sn-Zn 전착층의 조성이 미소경도에 보다 많은 영향을 주었다.

참 고 문 헌

1. N. Parkinson, "The Electrodeposition of Bright Tin-Nickel Alloy Plate", *J. Electrodepositors' Techn. Soc.*, 27 (1951) 129
2. a) R.M. Angles, *ibid*, 21 (1946) 45 cited in 2. b)
- b) J.W. Cuthbertson and R.M. Angles, "The Electrodeposition and Properties of Tin-Zinc Alloys", *J. Electrochem. Soc.*, 94 (2) (1948) 73
3. H.P. Rooksby, "An X-Ray Study of Tin-Nickel Electrodeposits", *J. Electrodepositors' Techn. Soc.*, 27 (1951) 153
4. R.F. Smart and D.A. Robins, "The Structural Stability of Tin-Nickel Electrodeposits", *Trans. Inst. Met. Finish.* 37 (3) (1960) 108
5. M. Clarke and P.K. Dutta, "The Heat of Formation of the Single-Phase NiSn Electrodeposit", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4 (1971) 1652
6. J. E. Bennett and H.G. Tompkins, "Investigations of an Electrodeposited Tin-Nickel Alloy, I. Thermal Stab-

- ility by Differential Thermal Analysis and X-Ray Diffraction", *J. Electrochem. Soc.*, 123 (7) (1976) 999
7. a) J. A. Augis and J. E. Bennett, "Sputter Deposition of a Metastable Equiatomic Tin-Nickel Alloy", *ibid*, 124 (9) (1977) 1455
- b) "Kinetics of the Transformation of Metastable Tin-Nickel Deposits, I. Determination of the Avrami Equation Parameters by DSC or DTA", *ibid*, 125 (2) (1978) 330
- c) "Kinetics of the Transformation of Metastable Tin-Nickel Deposits, II. Formation and Transformation Mechanism", *ibid*, p 335
8. V. R. Ramanathan, "Hardness of Electrodeposited Tin-Nickel Alloy on Brass", *Trans. Inst. Met. Finish.* 34 (1957) 1
9. M. R. J. Wyllie, "The Influence of Internal Stress on the Structure of Electro-Deposits", *J. Chem. Phys.*, 16 (1) (1948) 52
10. C. S. Barrett and T. B. Massalski, "Structure of Metals", McGraw Hill Book Co., New York (1966) p 204
11. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesely Pub. Co. Inc. Reading, Mass., (1967) p390
12. P. K. Dutta and M. Clarke, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 46 (1968) 20 cited in "J. Electrochem. Soc.", 124(7) (1977) 1069"
13. M. Antler, M. Feder, C. F. Horning, and J. Bohland, *Plating and Surface Finish.*, 63 (1976) 30 cited in "J. Electrochem. Soc.", 124 (7) (1977) 1069 "
14. D. P. Smith, "Hydrogen in Metals", The University of Chicago Press, Chicago Illinois USA (1948)