

〈研究論文〉

光澤니켈鍍金層에 미치는 二價鐵 이온의 影響

陰奇鎭*, 呂運寬**, 朴龍鎭***

The Effects of Ferrous Ion on Properties
of Bright Nickel Electrodeposit

K. J. Eum, W. K. Yeo and Y. J. Park

ABSTRACT

The effects of ferrous ion on the properties of bright nickel electrodeposit were examined.

Iron exists as ferrous ion (Fe^{+2}) and ferric ion (Fe^{+3}) in the bath, a portion of the former tend to be oxidized to the somewhat harmful ferric ion.

Iron was added to the bath as the ferrous sulfate, ferrous ion prevented from the oxidation with citric acid.

It was found that the hardness was increased as the concentration of ferrous ion, the ductility was slightly increased too.

The appearance can obtain the wide bright deposits within 4g/l

The corrosion resistance drastically dropped from 5g/l

In the case of considering the effect of ferrous ion on the corrosion resistance and the the appearance, the allowable limits is 4g/l, if the reductant is used.

1. 서 론

니켈도금은 색이 좋고 변색범위가 적으며, 또한 경도가 적당하고, 기계적 방청력도 크므로, 방식, 장식은 물론 그의 표면경화, 전주등 도금층의 성질이 좋아 가장 이용범위가 넓은 도금이다.

그러나, 광택니켈도금액에 함유되는 불순물은 일반적으로 도금층의 물리적 화학적 성질에 영향을 미친다.^{1),2)}

니켈도금액중의 불순물의 하나인 철은 니켈도금 초기에 있어서는 높은 pH 범위에서 작업 하였으므로 도금층의 영향에 대해서는 큰 관심이 없었으나

광택니켈도금의 발달과 더불어 도금층에 영향을 나타내게 되었다.³⁾

따라서 철은 대체로 그 허용범위가 0.005~0.15 g/l로 제한 되어졌으며,⁴⁾ 또 그 이상 범위에서의 작업은 매우 곤란한 것으로 되었다.

광택니켈도금액내의 철은 주로 도금용수 약품, 양극 또는 도금시 절소지의 pipe상 부분의 내면, 형이 복잡한 부분 등 니켈이 석출되지 않는 부분에서 녹아나와 유입되며, 제 1 철이온(Fe^{+2})과 제 2 철이온(Fe^{+3})으로 존재한다. 제 1 철이온은 도금층으로 석출되기도 하며 제 2 철이온으로 산화하는 경향이 있다. 제 2 철이온은 pH 1.5이상에서는 극히 불안정하므로 수산화 2 철($Fe(OH)_2$)을 생성하여 침전이 생기면서 광택도금으로선 외관상 가장 치명적인 거칠은 도금, 구름겉 도금 등의 불량원인으

* 홍익대학교 공과대학 대학원생

** 홍익공업전문대학 금속과 교수

*** 홍익대학교 공과대학 금속공학과 교수

로 된다.

그러므로 도금현장에서는 침전된 수산화 제 2 철을 제거하기 위해 수시로 도금액을 여과하여 사용해야 하는 불편과 액의 손실도 있게 된다.

적당한 환원제로서 제 1 철이온의 산화를 방지하면 수산화제 2 철로 인한 도금층의 결함이 발생하는 고민을 해결할 수 있으며, 또한 주로 제 1 철이온을 도금층에 석출시켰을때 나타나는 도금층의 성질에 대해서는 연구한 보고는 거의 없다.

그러나 근래에 들어 이와같은 철이 철-니켈합금도금의 도금층의 성질에 대해 많은 연구가 이루어짐에 따라 도금층에 유용한 물질로 되었고,^{6,7,8} 특히, B. A. Shenoj, 小藤秀夫 등은 도금시 철이 녹아 나올 가능성이 있는 부품 등에 니켈도금과의 대치를 권장하고 있고, 국내에서도 실용되고 있는 현상이다.

따라서 광택니켈도금액에 불순물인 철을 황산제 1 철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)로서 첨가하고 환원제로서는 시트릭산(citric acid)을 사용하여 도금액 중의 제 1 철이온의 산화를 억제한 후 도금층에 석출시켰을때 나타나는 광택니켈도금층의 성질을 검토하여 장식도금으로서의 실용 가능성을 검토하기 위해 본 연구가 행해졌다.

2. 실험 방법

2-1. 시편 제작

Hull Cell 시험용으로 $0.5 \times 67 \times 103$ mm의 강판을 사용했으며 외관의 상태를 검사한 후 내식 시험을 위한 시편으로 사용했다.

경도 및 현미경조직시험을 위해서는 $0.5 \times 50 \times 50$ mm의 강판을 사용했으며, 또한 연성시험을 위해서는 $1 \times 70 \times 150$ mm의 강판을 사용하였다.

시편은 공히 버프연마→ 전해탈지→수세→산침지→수세→도금의 공정으로 행하였다.

2-2. 표준도금액의 조성 및 조건을 Table 1. 2에 나타냈다.

사용한 시약은 일급시약이며 도금액은 증류수로서 제작했다.

2-3. 도금방법 및 장치

도금액 중에 첨가하는 철은 황산제 1 철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)을 표준도금액에 Table 3과 같이 변화시켜 첨가하고 환원제인 시트릭산을 넣은 후 5%NaOH

Table.1 Standard nickel solution composition and plating condition

Composition	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	260 g/l
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45
	H_3BO_3	40
	Addition N_1	20 cc/l
	N_2	1
Condition	Temperature	$60^\circ C \pm 2$
	pH	3.5
	Current density	4 A/dm ²
	Agitation	air

Table.2 Plating condition of Hull Cell test.

Temperature	$60^\circ C \pm 2$
Current	3 A
Time	10 min
pH	3.5

Table.3 Amount of ferrous ion added to the solution

ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	ferrous ion (Fe^{+2})	ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	ferrous ion (Fe^{+2})
0.05 g/l	0.01 g/l	10 g/l	2 g/l
0.25	0.05	15	3
0.5	0.1	20	4
2.5	0.5	25	5
5	1	30	6

로 pH를 조정했다.

pH측정은 Hillsboro (U. S. A) Type 600 pH-meter로서 행하였다.

예비실험으로 철농도 변화에 따라 제작된 도금액에 공기를 불어 넣어 산화 여부를 검토했다.

외관시험은 Hull Cell조에서 하였고 경도 및 현미경시험을 위해서 500ml 비이커를 사용했으며, 연성시험을 위해서는 1,000ml 비이커를 사용하였으며, 일정한 온도유지를 위해 항온조 내에서 행하였다. 도금양극은 전해니켈을 사용했으며 도금장치를 Fig. 1에 나타냈다.

도금시 균일한 도금층을 얻기 위해 보조물을 이용하여 고정시킴과 동시에 일정한 구간거리를 유지하였으며, 시편의 한 면만을 도금시키기 위해 한 면은 아크릴로서 절연시켜 도금하였다.

도금액의 조성변화를 없애기 위해 매 실험마다 새로운 도금액을 사용하였다.

2-4. 현미경조직 및 경도

언금한 도금조에서 도금층의 두께가 약20μ 될때 까지 도금시킨후 도금층의 다섯 곳을 선정하여 mi-

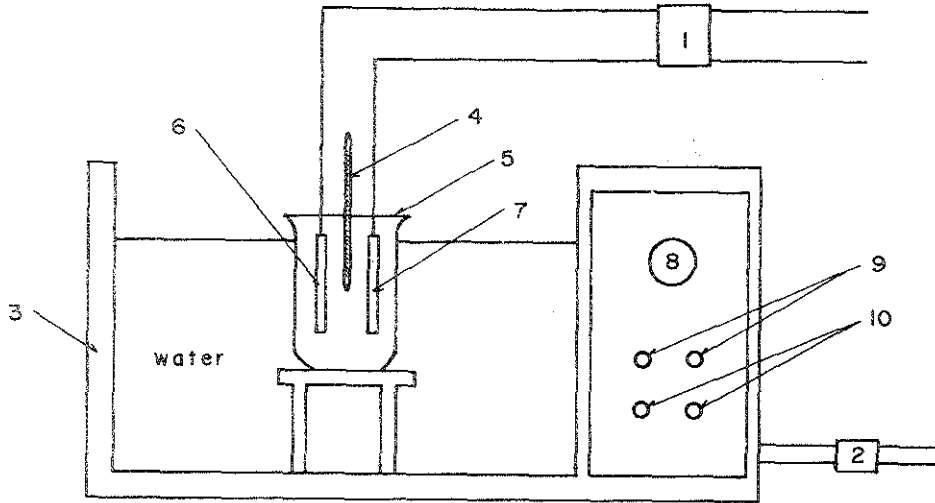


Fig.1 Schematic diagram of plating bath
 1. Rectifier 2. AC power 3. Water bath
 4. Thermometer 5. Beaker 6. Anode
 7. Cathode 8. Automatic thermostat
 9. Lamp 10. Switch

cro Vickers hardness 측정기로 측정한 후 평균한 값으로 도금층의 경도를 산출했다.

또한 경도측정 후 이 시편의 도금층의 단면을 polishing 해 부식시켜 금속현미경으로 400 배로 관찰했다.

2 - 5. 연성시험

연성시험은 ASTM489에 의거해 상기 도금조에서 약40분 도금을 행한 후에 10×130mm의 연성시험편을 채취하였다.

지름이 작거나 다른 mandrel (φ 6mm부터 3mm의 간격, 길이가 100mm)을 바이스에 붙인 다음 그 mandrel 위에 시편을 놓고 굴곡부 이외의 부분이 평형이 될때까지 구부리면서 균열이 일어날때를 10 배 확대경으로 조사하였다.

균열이 발생하지 않으면 보다 더 작은 지름의 mandrel로 바뀌가면서 되풀이 하였다.

Table . 4 The condition of salt spray test

conc. of the salt solution	5 ± 1 %
pH of the salt solution	6.5 - 7.2
air pressure	0.7 - 1.8 kg/cm ²
quantity of fog	0.5 - 3.0 cc/80cm ² /hr
temperature	35 ± 2 °C

2 - 6. 내식시험

KSD-9502의 조건 (Table 4)에 따라서 삼덕기 제제작소 제품의 연수분무시험기로서 내식시험을 행하였으며 부식면적을 Rating Number로서 평가했다.

실분무 8시간, 분무중지 16시간을 1 cycle로 했다.

3. 실험결과 및 고찰

3 - 1. 의 관

광택니켈도금액내에서 제 1 철이온 (Fe²⁺)의 농도 변화에 따른 Hull Cell Test⁽²⁾의 시험결과를 Fig. 2에 나타냈다.

제 1 철이온의 농도를 2g/l 까지 증가시켰을 때 전 전류범위에 걸쳐 균일한 광택층이 나타났으나, 3g/l 에서 부터는 고전류 부에 약간의 킷트가 발생하였으며, 5g/l 에서 부터는 고전류 부에서부터 구름진도금이 나타나기 시작하였으며, 이 범위 이상에서는 제 1 철이온의 농도가 증가할수록 광택도금으로서 외관상 가장 해로운 구름진 부분이 저전류부에 이르기까지 그 범위는 점점 확대되기 때문에 광택범위도 상당히 좁아지고 있었다.

이런 사실로 미루어 볼때, 제 1 철이온의 농도가 4g/l 까지는 광택니켈도금층에 불순물로서 함께

석출되어도 외관상 광택범위 피복력 등에 영향을 미치지 않으며, 또한 균열이나 핏트 등의 발생에 대한 원인으로도 작용하지 않고 있다.

그러나 5 g/l 농도범위 이상에서는 제 1철이온으로서 도금층에 석출되면 구름킴 등이 생겨 도금층의 결합의 원인으로 되고 있다.

광택니켈도금의 가장 중요한 성질은 무엇보다도 절으로 나타나는 외관이므로 제 1철이온의 농도가 5 g/l 이상에서 부터는 구름킴 부분이 도금층에 나타나기 시작하므로 광택도금으로서는 아무런 의미가 없다.

따라서 이러한 Hull Cell 시험의 결과를 고려하

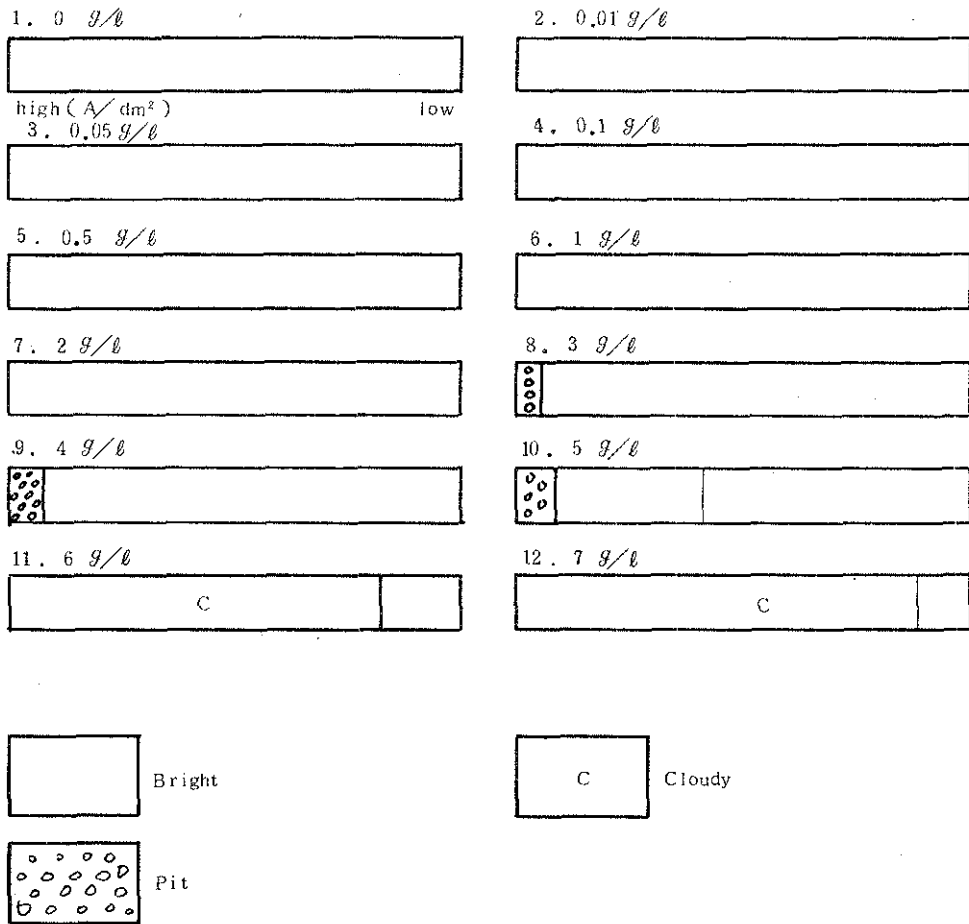


Fig. 2 Appearance of Hull Cell pannels plated from bright nickel bath containing ferrous ion

여 제 1 철이온의 농도가 4 g/l 이하에서만 농도변화에 따른 도금층의 성질을 검토하였다.

3-2. 현미경 조직
광택니켈도금층의 단면의 현미경 조직은 도금액

내의 산화가 억제된 제 1 철이온의 농도에 관계하지 않고 photo 1 과 같이 모두 층상 조직을 나타내었다.

광택니켈도금액내의 불순물인 철을 환원제에 의해 주로 제 1 철이온으로서 도금액에 존재시켜 도금층에 석출하였을때 제 1 철이온의 주어진 농도범위에서 도금층의 단면이 광택니켈도금층의 전형적인 조직인 층상조직을 나타내는 것은 순수한 광택니켈도금층과 마찬가지로 온도의 작은 주기적 변화

때문이라고¹⁾ 생각되며, 또한 이런 사실로 미루어 볼때 현미경조직상 아무런 영향을 미치지 않음을 알게 되었다.

3-3. 경도

Fig. 3 은 제 1 철이온(Fe^{+2})의 농도의 변화에 따라서 도금된 도금층의 경도를 micro Vickers hardness 측정기로 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도금액 내의 제 1 철이온의 농도가 비교적 작은 범위에서는 도금층의 경도가 크게 증가하는 현상을

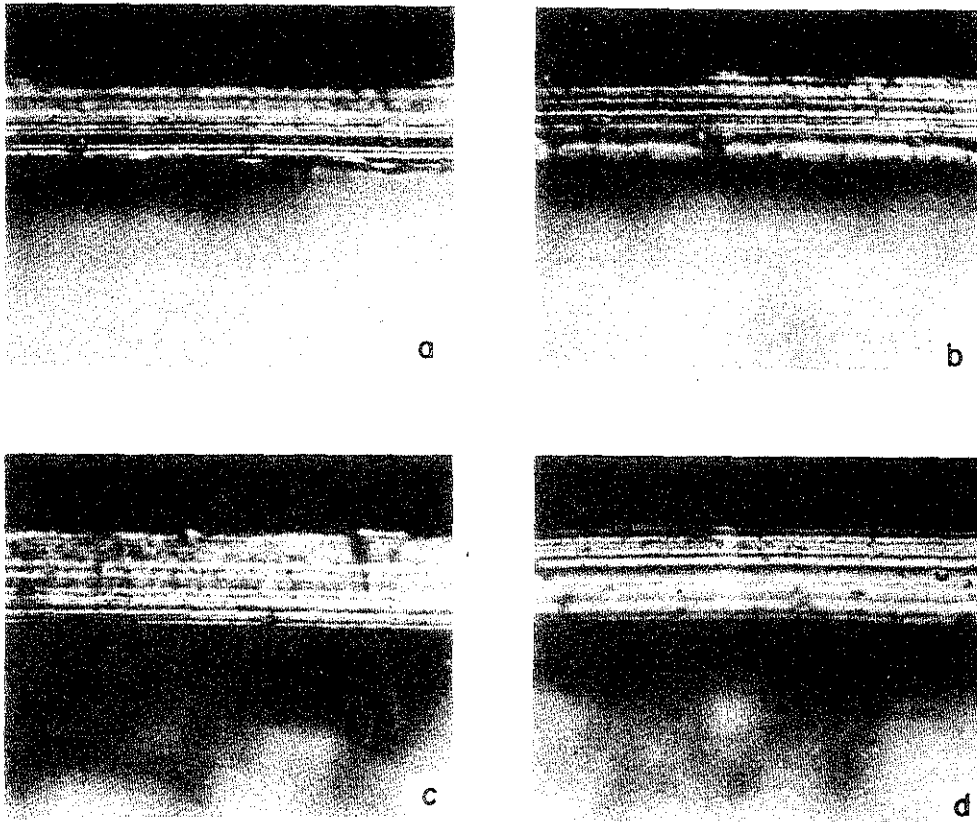


Photo. 1 Microstructure of cross section of deposits etched in a 50/50 V/V mixture of nitric and acetic acid. (400 X)

(a) 0 g/l (b) 0.05 g/l (c) 1 g/l (d) 4 g/l

나타내고 있지만 1g/l에서 부터는 도금층의 경도가 그리 큰 증가를 나타내지 않고 완만히 증가하였으며 대체로 Hv는 470~600kg/mm²의 값을 나타냈다.

도금액내의 불순물의 농도가 증가하면 할수록 불순물의 동시 도금이 증가하게 되므로 광택니켈도금액내의 불순물인 철이 환원제에 의해 주로 제1철이온으로 하여 도금을 행할 때 도금층의 철의량은 제1철이온의 농도에 따라 증가한다.

이와같은 사실은 철-니켈합금도금에서 더욱 명확히 나타나며, 도금층의 경도는 철 함량에 따라 대체로 증가하는 현상을 나타낸다.⁶⁾

광택니켈도금에 비해 철-니켈합금도금이 경도

가 더 큰값을 나타내고 있는데 이는 도금층의 철의 존재로 인한 합금의 일반적인 성질에 따라 경도가 높은 것이라 생각된다.

따라서 본 실험에서 환원제에 의해 주로 제1철이온으로 도금액내에 존재시켜 도금을 행할 때 광택니켈도금층의 경도를 높여 주게 되는 작용을 하고 있다고 생각한다.

3-4. 연 성

ASTM 489에 의거해 실시한 제1철이온(Fe^{+2})의 농도변화에 따른 도금층의 연성시험 결과값은 균열이 일어날때 사용한 mandrel지름과 이때의 시편 두께로서 (1) 식에 의해 산출한 평균값으로서 Fig. 4에 나타냈다.

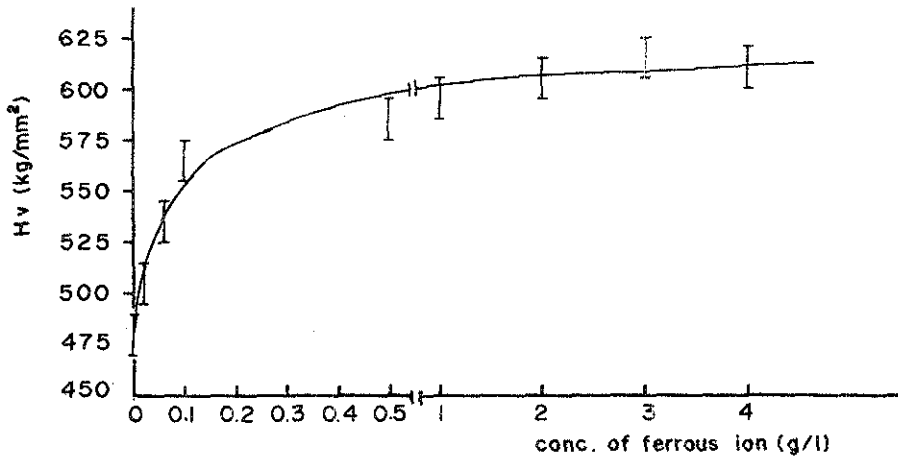


Fig. 3 Hardness vs ferrous ion concentration in bath.

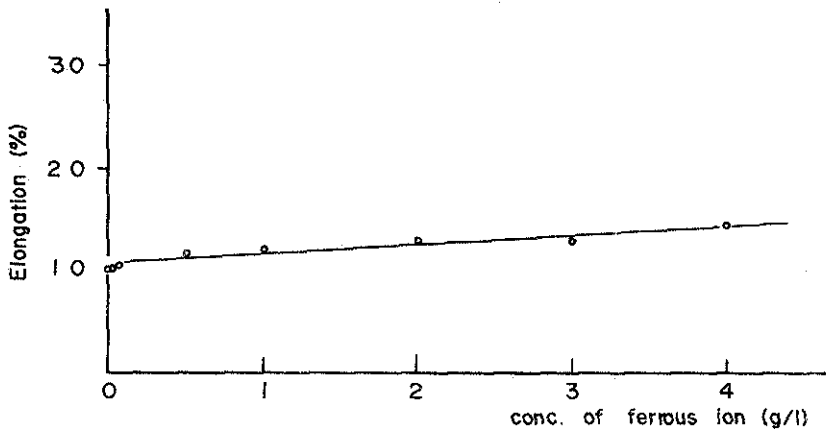


Fig. 4 Elongation vs ferrous ion concentration in bath.

$$E = \frac{T}{D+T} \times 100 (\%) \dots\dots\dots (1)$$

E : percent elongation
 T : Total thickness of the basis metal
 and deposit
 D : diameter of the mandrel

Fig. 4에서 알 수 있듯이 제1철이온의 농도가 비교적 낮은 범위에서 보다 높은 범위에서 비수하나나 높은 경향을 나타내고 있다.

대부분의 금속재료는 경도가 높으면 취약한 성질을 갖는 것이 당연하다 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 도금액중의 제1철이온의 농도가 증가함에 따라 도금층에 석출된 철 성분도 증가하여 경도가 높아지는 경향이 있었으나, 연성은 경도에 관계하지 않고 대체로 10~14% 범위의 상당히 풍부한 결과를 나타내었다.

최근에 연구가 활발한 철-니켈합금도금에서 이와같은 도금층의 성질이 가장 뚜렷하게 나타나고 있으며, 철-니켈합금도금층이 순수한 광택니켈도금층에 비해 높은 경도값을 갖는 반면에 연성은 훨씬 좋게 나타나고 있는데 그 거기에 대해서

아직 해명된 바는 없으나, 재료성질상으로 볼 때 매우 좋은 점이라 할 수 있다.^{7,10)}

따라서 연성시원 결과에서 나타난 바와 같이 불순물인 철이 도금층에 다소 존재해 있어도 연성을 감소시키지 않은 점은 재질성으로 좋은 점이기 때문에 광택니켈도금액중에 철분이 있어도 도금층의 물리적 기계적 성질의 감함을 근대하지 않고 오히려 재질 향상을 시키는 결과를 가지고 있다.

3-5. 내식성

Fig. 5는 광택니켈도금액중의 제1철이온이 내식성에 미치는 영향을 KSD 9502에 따라 실시한 연속실험시험의 결과를 나타내 것이다.

제1철이온의 농도변화에 관계없이 도금층의 내식성은 제1철이온이 함유되지 않은 광택니켈도금층과 거의 같은 정도를 나타내고 있으나, 제1철이온의 농도가 5g/l 이상에서 부터는 내식성은 현저하게 나빠져 나타나고 있다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 5g/l에서 부터는 구동전 도금이 나타났으며, 그 범위는 제1철이온의 농도 증가에 따라 점점 넓어져 가고 있었다. 연수

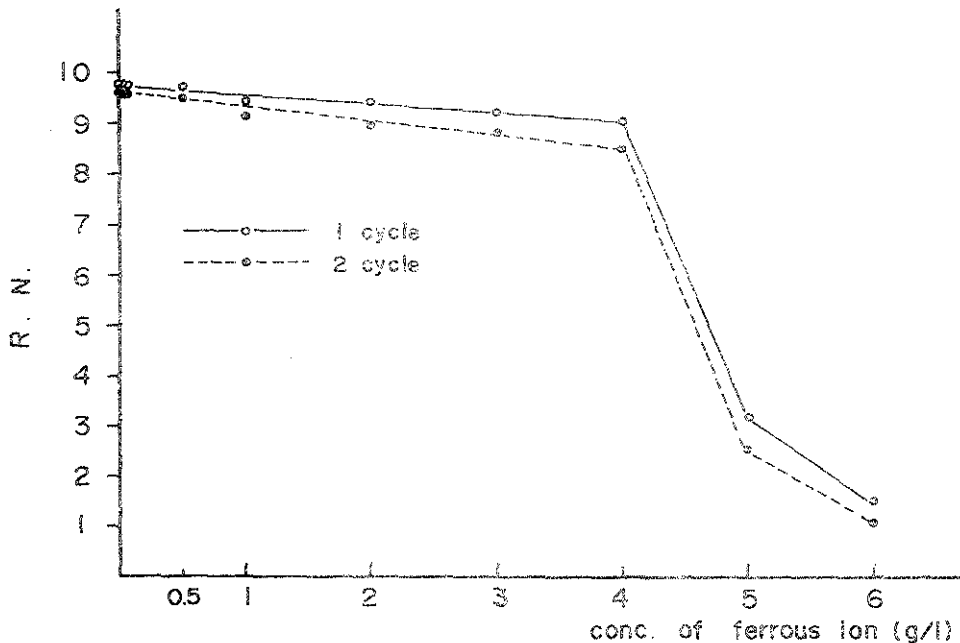


Fig. 5 Effect of ferrous ion on the corrosion resistance of nickel deposit.

분무시험결과 구름껍 부분이 녹 발생의 주요 부분이었으며 그 범위가 넓어짐에 따라 녹의 발생범위도 넓어졌다.

이와같은 관점에서, 제1철이온의 농도가 5g/l 이상에서 부터 내식성이 매우 나쁘게 된 것은 철분이 많아 구름껍 도금이 되었고, 그 결과 내식성도 나빠진 것이라 생각되었다.

그러므로 내식성 및 외관에 한정해서 제1철이온의 영향을 고려할 경우에는 4g/l 까지 허용한계로 보여지며, 장식 니켈도금용으로 충분히 사용이 가능함을 알았다.

4. 결 론

이상의 실험에서 광택니켈도금액내에 존재하는 제1철이온의 산화를 억제시켜 도금층에 석출시켰을 때 농도변화에 따른 도금층의 성질을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 외관상 제1철이온의 농도가 4g/l 까지 비교적 광택범위가 넓은 도금층을 얻을 수 있다.
2. 현미경 조직상 모든 농도범위에서 제1철이온은 영향을 미치지 않는다.
3. 도금층의 경도는 제1철이온의 농도에 따라 증가한다.
4. 제1철이온의 농도가 4g/l 이내의 모든 농도범위에서 연성은 대체로 10~14%로 양호하다.
5. 제1철이온의 농도가 4g/l 이내에서는 농도변화에 따른내식성은 거의의 같게 나타났으며 내식성 및 외관에서 볼때 제1철이온의 허용한계는 4g/l이라고 볼 수 있다.

이상의 결론에서 볼 때 광택니켈도금액중의 철은

환원제를 사용하면 4g/l 까지는 도금층의 재질에 나쁜 영향을 미치지 않아 실용이 가능하였다.

参 考 文 献

1. 柳源 護等 : 日本金屬表面技術 Vol. 21, No. 3 (1970)
2. G. A. DiBari : Metal Finishing Vol. 77, No. 13 (1979)
3. A. Brenner "Electrodeposit of Alloys", Vol. 2. New York Academic press (1963)
4. ASM Metals Handbook Vol. 2, (1964) 4379.
5. 小藤秀夫 : 金屬表面技術 Vol. 9, No. 2, (1976)
6. R. J. Clauss, R. A. Tremmel and R. W. Klein: Trans. Inst. Met. Fin. Vol. 53 (1975)
7. V. Raman, M. Pushpavanam and B. A. Shenol: Plating and Surface Finish Vol. 69, No. 5 (1982)
8. R. A. Tremmel: plating and Surface Finish Vol. 68, No. 2 (1981)
9. 東敬 濂 : 日本金屬表面技術, Vol. 23, No. 3 (1972)
10. M. OGATA : Proc. of Intertin. Japan (1980)
11. W. H. McMullen : Metal Finishing Vol. 77, No. 13 (1979)
12. 廉熙沢, 呂運寬 : 最新金屬表面處理, 東明社. (1976)
13. G. C. Ye and D. N. Lee : Plating and Surface Finishing Vol. 68, No. 11 (1981)