

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 20, No. 1, May 1987

〈연구논문〉

Ni-Zn 합금도금에 미치는 초음파의 영향(I)

양 학 회

인하공업전문대학

Effects of Ultrasonic Waves on Electrodeposition of Nickel-Zinc Alloys(I)

Hack Hui Yang

Dept. of Metallurgical Engineering
In Ha Technical Junior College, Inchon, 160, Korea

ABSTRACT

The nickel-zinc alloy depositions have been studied in nickel chloride added chloride baths, to find out the effects of ultrasonic irradiation for the electrodeposition processes.

The compositions of deposited alloys, the current efficiencies and the metallographic appearances in various conditions of Electrodeposition were investigated, in the range of ultrasonic irradiation of 50,500 and 1,000 Kc/s respectively.

The results obtained are as follows;

1. Generally the nickel deposition process is more preferably activated than that of zinc by the ultrasonic irradiation.
2. The ratios of nickel to zinc in the deposit are higher according to increase of nickel ion concentration and bath temperatures in irradiated baths.
3. The current efficiencies are also higher in the irradiated baths, so that the depolarization effect is noticeable.
4. The brightness and leveling effect of the deposits are appreciably better in the irradiated baths than in non-irradiated in 0.3M and 0.6M of nickel chloride and zinc chloride solutions and the current density of $3A/dm^2$.
5. The mechanism of alloy deposition has been tentatively suggested in the case of ultrasonic irradiations.

1. 서 론

Ni-Zn 합금전착은 합금피막중에 Ni의 량이 약 10~16% 함유될 때에 순Zn보다 6배 이상의 내식성을 갖는 특성이 있어서 공업적으로 이용도가 크게 인정되고¹⁾ 있으며 특히 전착시에 갖는 이상형석출(Anomalous Codeposition)에 관해서 많은 연구²⁻⁷⁾가

있었다. 최근 각 산업분야에서 높은 전기전도성, 자성, 강도, 내마모성, 고도의 내식성 등에 적응될수 있는 금속표면의 특성을 얻기 위해 많은 합금도금의 연구가 이루어지고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 특히 국내에서는 자동차공업이 활기를 띠어 보다 우수한 차량을 개발하는데 있어서 기관 개발 위주에서 차체의 수명과

외관쪽으로 많은 관심을 갖게 되었으며 따라서 보다 우수한 내식성을 갖는 Ni-Zn 합금도금 강판의 사용과 장식용 Ni-Zn 도금의 부품개발에 역점을 두게 되었다. A. Brener¹²⁾에 의하면 매우 밝은 광택전착면은 염화물욕(40% Zn)에서 얻을 수 있으며, acid sulfate욕에서 Ni 전착비율이 20~50%인 경우, 검은색과 분말상태(black and powdery)의 전착면인 반면 염화물욕에서는 은백색과 암색(dark color)을 얻을 수 있다고 보고했다. 한편, 동, 니켈, 아연 등의 도금욕에 ultrasonic waves를照射하면 전류효율의 증가, 광택의 개량, 음극 및 양극부근의 분극작용과 이온농도구배의 감소를 얻을 수 있으며¹³⁻¹⁵⁾ Cr 도금인 경우도 전착면의 결정구조, 도금속도, 전착성 및 피부력등의 향상에 대해 많은 연구가 보고되었다.^{6, 17)} 또한 진동자와 음, 양극간의 방향에 대해 Muller와 Kuss⁸⁾에 의해 연구되었으며 특히 서로 직각으로照射되었을때 미세한 결정립을 얻을 수 있었다고 한다.

본 실험에서는 양호한 전착면을 얻기 쉬운 염화물욕으로부터 전해액내에서 초음파 진동자로부터, 음극면에 초음파를照射시켜 얻은 전착물의 전류효율, 전착층조성비, 균일전착성, 전착층의 결정 및 표면상태등을 비교조사하고, 특히 초음파照射에 따른 음극분극을 검토하여 Ni-Zn 합금도금의 전착기구를 규명코져 하였다.

2. 실험방법

전해욕 조성 및 전해조건은 Table 1, 2와 같으며, 도금장치는 Fig 1. 과 같다. 전착에 사용한 시약은 1급시판용 시약을 사용하였으며 욕의 pH조절은 NH₄OH를 사용하였다. 시편은 전착유효면적이 4cm²가 되도록 epoxy수지로 도포한 100^(mm) × 100^(mm) × 0.5^(mm) 시판용 순알연동판을 사용하였다. 초음파의 사용주파수와 출력 및 음극면의 음압강도는 Table 3과 같고 音圧強度(intensity of soundpressure)는 Model MS-1120 DIGITAL STRAIN METER (TOYO BALDWN, CO LTD)에 의해 Fig. 2로서 간접측정하여 결정하였다. 진동자는 음극면과의 거

리, 25mm, 45° 위치에서 수직으로 고정해서 초음파를照射시켰다. 전류효율은 동전량계로 석출량은 시편을 건조로에서 충분히 건조한 후 화학칭칭으로 측정하였으며, 전착조성비는 atomic absorption and flame emission spectrophotometer로서 분석하였고 각 실험치는 3회 시행 후 그 평균치로 값을 결정하였다.

전착층의 표면상태를 조사하기 위해 Σ80 Color measuring system(Nippon Den Shokw IND. Co.

Table 1. Bath composition for Nickel-Zinc alloy electrodeposition

Sample solutions Bath compositions (mol/liter)	A	B	C	D	E
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
ZnCl ₂	0.6				
NH ₄ Cl	3.4				
NH ₄ OH	1.4~1.7				

Table 2. The conditions for electrodeposition

Cathode current density (A/dm ²)	Condition for deposition			
	0.5	1	2	3
Temperature (°C)	20	40	60	
pH	5.5			

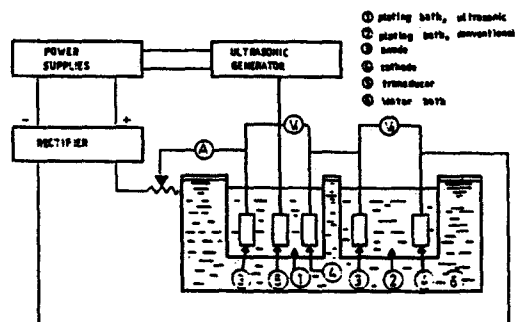


Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

Table 3. The conditions of ultrasonic irradiation

Frequencies (Kc/s)	Power(W)	Intensity of sound pressure (dyne/cm ²)	Wave length of sound(cm) (Velocity of sound=1.5 × 10 ⁴ cm/sec)
50	40	31.66	3
500		53.75	0.3
1,000		102.57	0.15

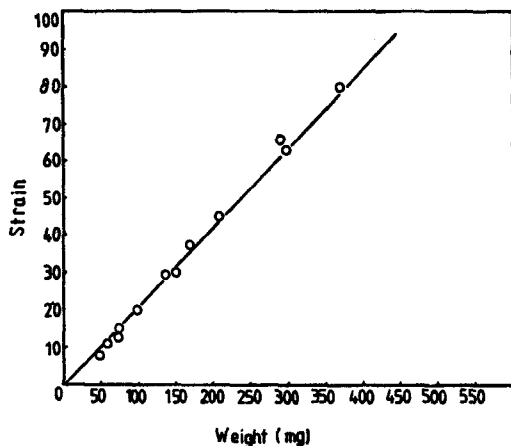


Fig. 2 Relation between strain and weight according to irradiation of ultrasonic waves

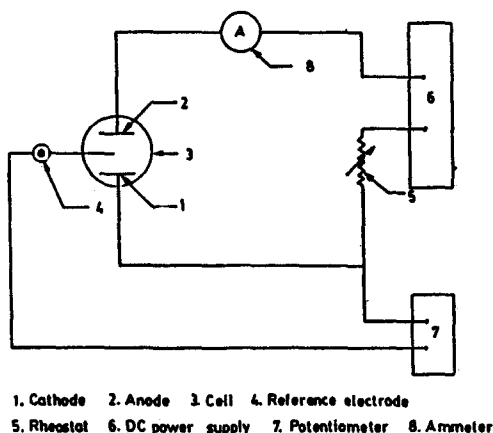


Fig. 3 Schematic diagram of galvanostatic measuring apparatus

LTD)으로 whiteness test를 하였고 SURF TE-ST-Ⅲ(MITUTOYO MFG Co.LTD)로 surface roughness의 결과를 얻었다. 전착층의 결정구조에 관한 조직관찰은 주사전자현미경(scanning electron microscope)에 의해 배율 3,000배로 일정하게 관찰하였으며 정전류법에 따른 음극전위 측정은 Fig. 3의 장치에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전착조성과 전류효율

Table 1의 각 욕을 사용하여 전착층조성비의 변화가 큰 전류밀도 범위내에서 주파수 50kc/s, 500 kc/s, 1,000Kc/s의 초음파를 照射하여 온도의 변화에 따른 전착층조성 및 전류효율에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 4(a)는 도금욕중 NiCl₂ 0.1(M)의 조성에서 각 주파수별로 초음파를 照射한 경우(초음파욕: ultrasonic plating)와 초음파 照射를 하지 않은 경우(보통욕: conventional plating), 전착층의 니켈함유량(wt.%)을 조사비교하였다. 보통욕인 경우, 전류밀도 0.5A/dm²에서 14.01%로 가장 높게 나타났으며 1A/dm²로 상승될 때 12.03%로 약간 감소되어 점차 전류밀도가 증가됨에 따라 니켈 함유량이

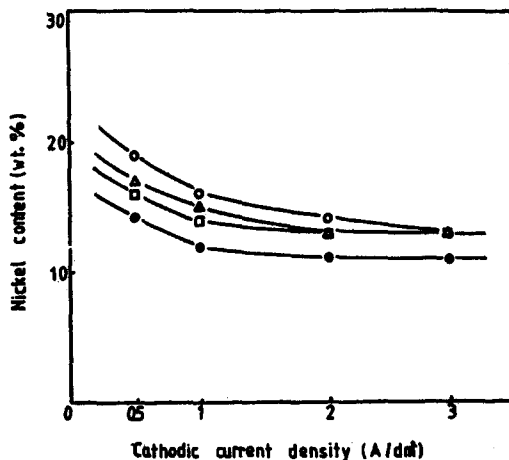


Fig. 4 (a) Bath A

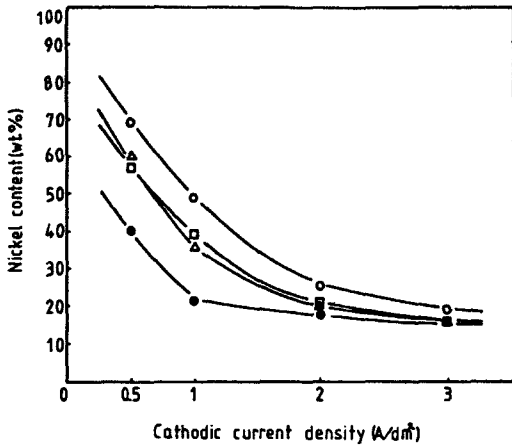
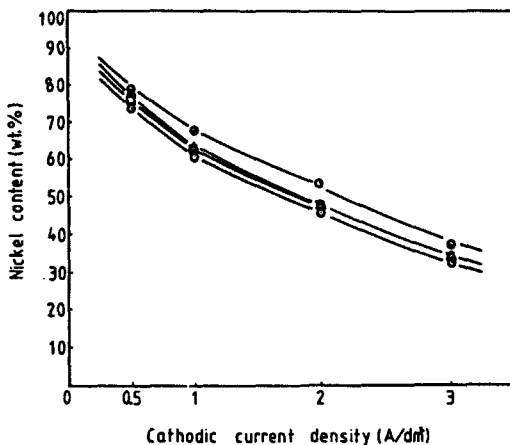


Fig. 4 (b) Bath C



(c) bath E

○—○ : frequency (50 kc/s)
 △—△ : frequency (500 kc/s)
 □—□ : frequency (1000 kc/s)
 ◆—◆ : without ultrasonic waves

Fig. 4 Effects of ultrasonic waves on nickel content in deposit, in bath of A, C and E (pH 5.5, 40°C) quantity of electricity consumed is 24 ampere-minute.

약간 감소되면서 안정되어간다. 반면 초음파속 50 Kc/s의 주파수에서는 보통욕에 비해 전류밀도에 따라 니켈함유량이 2~5% 증가됨을 보여주었으며 초음파속 500Kc/s, 1,000Kc/s의 주파수인 경우도 소폭증가를 보여준다. 일정한 온도와 pH에서 니켈

함유량의 증가를 보여준 것은 초음파照射에 의해 음극부근(전기 이중층)에서 음극분극의 감소효과가 아연에 비하여 니켈층이 크게 일어나는 전기화학적 인 효과때문이라 생각되며 이것은 니켈함유량이 증가됨에 따라 음극분극이 귀한 쪽으로 이동된다는 보고¹⁹⁾와 잘 일치된다.

Fig. 4 (b)와 (c)는 욕조성이 NiCl_2 0.3(M) 및 0.5(M)인 도금욕의 조사결과이며 보통욕인 경우 전류밀도 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 니켈함유량이 각각 40% (NiCl_2 0.3(M), 74.41% (NiCl_2 0.5(M))이며 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 에서는 21.53% (NiCl_2 0.3(M)), 61.06% (NiCl_2 0.5(M))로 감소되고, 전류밀도가 상승됨에 따라 점차 니켈함유량도 감소됨을 볼 수 있다. 초음파속 50Kc/s (NiCl_2 0.3(M))의 주파수에서는 보통욕에 비해 전류밀도 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 이하에서 니켈함유량이 8~29% 크게 증가했으며, 특히 전류밀도 0.5~1 (A/dm^2)에서는 평균 29% 증가함을 보여주었다. 초음파속 500Kc/s, 1,000Kc/s인 경우 서로 비슷한 증가폭을 나타냈으나 주파수 50kc/s인 경우보다 대체로 4~12% 정도 낮은 값을 보여주었다. 이것은 주파수 500kc/s, 1,000kc/s은 같은 범주의 고주파이며 대체로 초음파 특성인 캐비테이션(cavitation)의 효과에 있어서 높은 주파수보다 낮은 주파수 쪽이 강하고 입자이동에 있어서도 고주파보다 저주파 쪽이 더 크다고 주장한 R. Rich¹⁶⁾의 이론과 고주파 보다는 저주파(20kc/s) 쪽에서 전기화학적인 영향이 크며 가장 적절한 주파수는 20kc/s~50kc/s인 조건이라고 보고한 Masazi Suzuki²⁰⁾와 잘 일치한다.

Fig. 5는 도금욕중 니켈농도(0.1~0.5(M))를 변화시켜 보통욕과 초음파속(50kc/s)에 대한 전착층의 니켈함유량(wt.%)를 비교검토하였다. 니켈농도가 증가됨에 따라 공히 니켈함유량이 크게 증가했으며, 초음파속이 보통욕에 비해 4~27%의 증가됨을 보였다. 특히 NiCl_2 0.3(M)인 경우 증가폭이 가장 크게 나타났다. 이것은 NiCl_2 0.1(M)에서는 니켈이온의 몰비($\text{Ni}^{++}/\text{Zn}^{++} = 0.17$)가 매우 작아 욕중 니켈이온이 희박하여 니켈이온의 음극방전여 어렵게 되고, 반대로 NiCl_2 0.5(M)에서는 음극부근

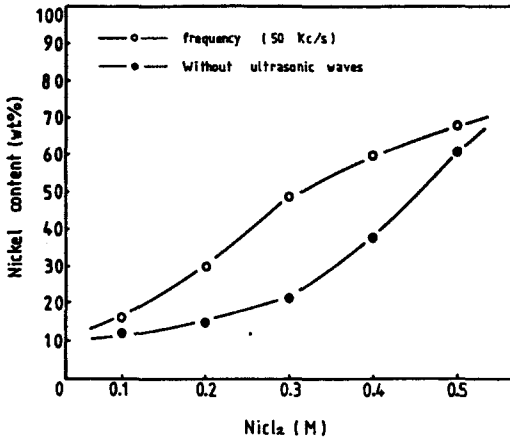


Fig. 5 Relation between nickel content in deposit and nickel ion concentration in solution according to irradiation of ultrasonic waves (pH 5.5, 40°C, 1A/dm²)

에 니켈이온이 충분해 니켈이온의 석출전위가 낮아 보통욕에서도 높은 니켈함유량을 얻기에 용이하였기 때문에 초음파 영향이 적다고 생각되며 대체로 초음파 영향이 극대화되는 니켈이온의 몰비는 $Ni^{++}/Zn^{++} = 0.5$ 이다.

Fig. 6은 온도변화에 따른 전착물의 니켈함유량을 보통욕과 초음파욕으로 비교검토하였다. 온도가

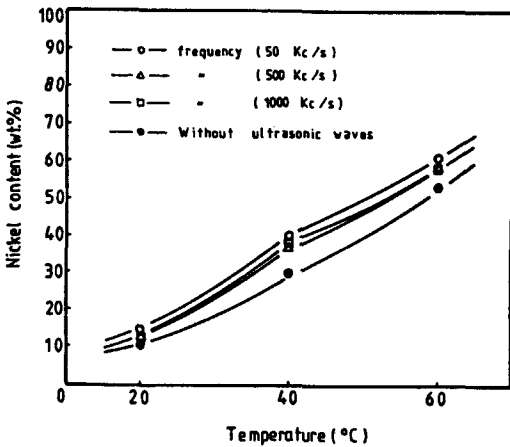


Fig. 6 Relation between deposited nickel content and temperature, with and without the irradiation of ultrasonic waves (pH 5.5, 2A/dm², NiCl₂ 0.4 (M)).

증가함에 따라 니켈함유량도 공히 증가하며, 초음파 50kc/s욕이 보통욕에 비해 4~10%정도 증가함을 보여주었고, 초음파 500kc/s, 1,000kc/s욕인 경우도 보통욕에 비해 2~7%정도 증가하였다. 이것은 온도가 상승함에 따라 금속이온의 확산속도가 빨라지고 과전압이 감소되어¹⁹⁾ 니켈함유량이 증가되는 것이라 생각되며, 초음파욕인 경우는 초음파의 진동과 캐비테이션(cavitation)작용으로 그 효과가 극대화된 결과라 생각된다.

Fig. 7은 도금욕중 NiCl₂ 0.1(M)에서 음극전류 효율을 보통욕과 초음파욕에서 비교검토하였다. 보통욕인 경우 전류밀도 0.5A/dm²에서 94%의 높은 전류효율을 나타냈으며 전류밀도가 상승함에 따라 점차 감소되어 3 A/dm²에서는 81%의 값을 갖는다. 초음파욕에서는 보통욕보다 공히 3~6% 높은 전류효율을 얻었고, 특히 1 A/dm²이상에서 그 차가 두드러졌으며, 전류밀도의 상승에 따라 전류효율은 감소되었다. 이러한 현상은 전류밀도가 커짐에 따라 음극방전이 활발해 음극부근의 음금이온이 급격히 소모되어 이온결핍의 원인으로 음극분극이 비(卑)해지므로 전류효율이 낮아지는 것이며, Larissa Domnikov²¹⁾의 보고와 잘 일치된다. 초음파욕이 보통욕보다 훨씬 높은 전류효율을 갖는 현상은 이온이 부

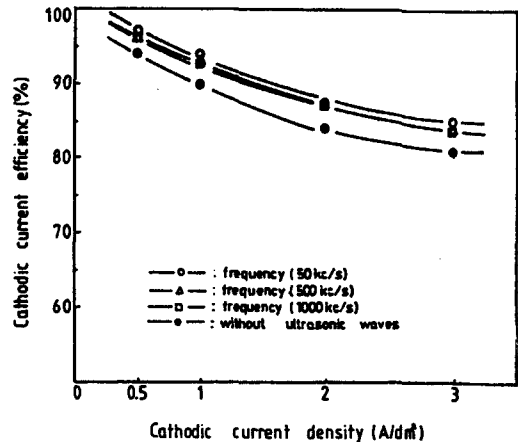


Fig. 7 Effects of ultrasonic waves for current efficiency in bath of A (pH 5.5, 40°C). Quantity of electricity consumed is 24 ampere-minute.

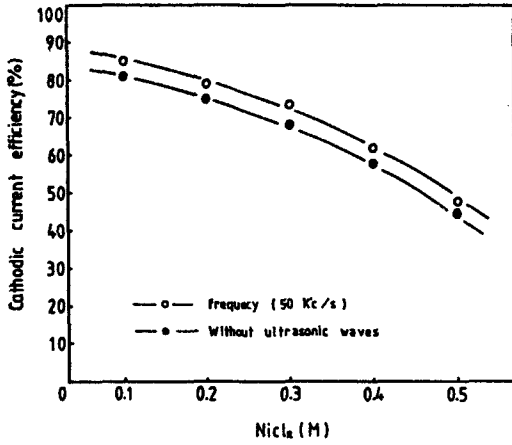


Fig. 8 Relation between cathodic current efficiency and nickel ion concentration in solution according to irradiation of ultrasonic waves. (pH 5.5, 40°C, 3A/dm²)

족한 음극부근에서 초음파의 진동과 캐비테이션의 작용이 이온이동을 촉진시키고 따라서 농도분극을 감소시킨²³⁾ 결과라고 생각된다.

Fig. 8은 도금욕중 NiCl₂ 조성이 0.1(M) ~ 0.5 (M) 범위에서 변화함에 따른 전류효율의 변화를 보통욕과 초음파욕에서 비교 검토하였다. 초음파욕은 보통욕보다 NiCl₂ 농도에 따라 4 ~ 5% 정도 높은 전류효율을 나타내며 NiCl₂ 농도가 증가됨에 따라서 서히 감소한다. 이러한 현상은 일정한 전류밀도하에서 NiCl₂ 농도가 커짐에 따라 아연이온 및 수산화아연과의 간섭효과가 커져서 석출전위가 높아지므로 전류효율이 감소된다고 생각되며, LarissaDomnikov²¹⁾ 보고와 일치된다.

Fig. 9는 음극부근(전기이중층)에서 초음파의 진동 및 캐비테이션(cavitation)작용을 모델화한 것이다. 음극부근에서 니켈은 니켈이온으로 아연은 아연이온, 및 수산화아연으로 확산되어 방전석출되며²⁾ 음극표면에 특히 전기금속도금에 잘 나타나는 H₂-bubble이 생기는 경우 초음파조사에 의한 방전작용은 다음과 같다.

- ① 통전직후 음극표면에 금속이온석출과 동시에 gas bubble이 생긴다.

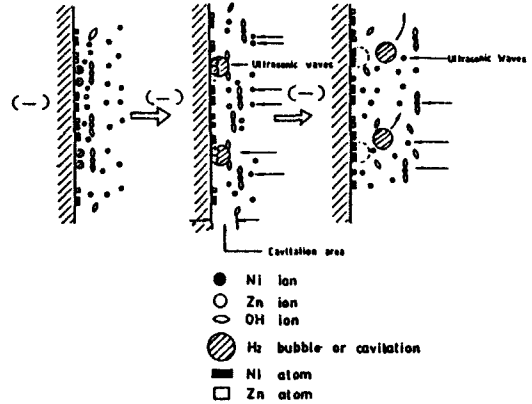


Fig. 9 Radiant Mechanism of ultrasonic waves.

- ② 초음파의 진동 및 캐비테이션에 의해 작은 bubble이 합쳐 큰 bubble로 성장한다.
- ③ 가속되는 초음파진동 및 캐비테이션에 의해 bubble이 파괴 또는 욱 표면으로 상승되어 음극부근의 수산화아연층을 파괴 교란시키고 음극면의 bubble자리에 니켈이온을 공급시킨다. (수산화아연층의 파괴로 니켈이온의 석출이 용이해짐)
- ④ 음극표면의 bubble 생성자리에 니켈원자를 석출시킨다. 또한 음극면에 gas bubble이 생기지 않는 경우는 초음파의 진동 및 캐비테이션 생성에 의해 음극부근에 가장 가까운 거리의 수산화아연층이 파괴, 교란되어, 니켈이온에 대한 수산화아연의 간섭이 극소화되므로 니켈석출량이 높아진다고 생각된다. 이것은 초음파의 진동 및 캐비테이션이 고액간의 활성화화를 크게 해주고 활성화표면면적을 작게 해주는 흡착물질을 제거하며, 고분자첨가제를 파괴하는 경향²⁴⁾과 전극표면에 고갈된 이온을 해소하는 특성¹⁶⁾이 있다고 알려져 왔으며 A. Roll¹⁴⁾에 의하면 초음파의 효과가 명백히 기계적교반의 경우보다 더 효과적임을 보고한 것 등에 의해 잘 설명된다.

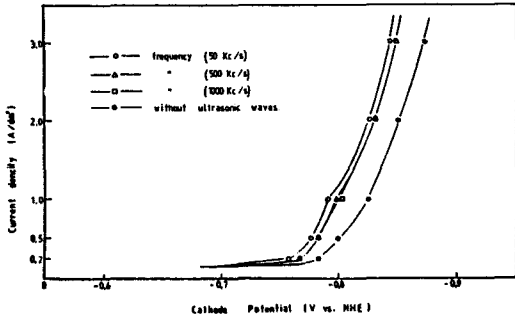


Fig. 10 Effects of ultrasonic waves on cathodic polarization. (bath A)

3 - 2. 음극분극에 대한 초음파의 영향

Fig.10은 Bath A에서 초음파욕과 보통욕의 음극분극을 비교 검토하였다.

보통욕의 음극분극은 대체로 순아연의 분극에 비슷한 값을 나타내었고, 초음파욕의 음극분극은 전류밀도 0.2A/dm²에서 1 A/dm²까지는 보통욕의 음극분극보다 42~80mV까지 점차로 貴한 쪽으로 이동되었으며, 1 A/dm²에서부터는 비교적 일정하게 60~80mV의 분극차를 보여주었다.

초음파욕중 500kc/s, 1,000kc/s인 경우 50kc/s에 비해 0.5~1 A/dm²의 전류밀도에서 음극분극이 약간 卑한 값을 갖지만 보통욕에 비해 공히 貴한 값을 보여주었다. 이런 현상은 음극부근에서 전이원 소인 니켈이온이 아연이온 및 수산화아연에 의해 간섭을 받게 되고 수산화아연층이 형성되면 더욱 더 니켈이온의 음극방전을 방해해서 결국 음극부근에 니켈이온의 결핍을 초래하여 음극분극이 상승한다. 이때 초음파를 음극면에 照射하면 진동 및 캐비테이션에 의해 음극면이 기계적충격¹⁴⁾을 받게 되어 Fig. 9에서 보여준 작용이 일어나 음극분극이 감소되는 것이라고 생각된다. 초음파에 따른 음극분극의 감소현상에 대해서는 이미 많은 연구자^{13, 14, 15, 24)}들에 의해 밝혀졌으며, 특히 니켈도금에서 음양극부근의 분극작용과 이온농도구배의 감소에 대해서는 L. Domnikov²⁵⁾에 의해 규명되었으며, Fig.7의 전류밀도에 따른 전류효율의 비교치와 잘 일치됨을 알 수있다.

3 - 3. Whiteness test

Fig. 11은 전착층의 니켈함유량(wt. %)에 따른 whiteness을 보통욕과 초음파욕에서 각각 비교검토하였다. 니켈함유량 10% 이하에서는 순아연값과 비슷한 외관의 회색을 이루며, 10~18% 니켈함유량에서 은백색 및 은회색의 미려한 외관이 나타난다. 이 조성비는 결정구조의 γ 상태에 해당되며 따라서 내식성 역시 뛰어나 장식 및 방식효과가 크리라 예상되며 표면상태는 결정구조에 지배를 받는다고 주장한 S. R. Rajacopalon, 倉知三夫²³⁾의 보고에 대략 일치된다. 보통욕과 초음파욕의 비교에 있어서 일반적으로 같은 결정구조상에서는 그 차가 크게 구별되지 않지만 γ 상에서 보통욕인 경우 니켈함유량이 10~15%에서 집중적으로 은백색 및 은회색의 외관을 갖는 반면 초음파욕에서는 10~17%로 보다 더 넓은 범위를 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 초음파의 진동과 캐비테이션작용이 기계적교반보다 더 큰 교반효과²⁵⁾로 보다 미세하고 치밀한 전착층을 조성하여 평활한 전착면을 얻게하는 결과라고 생각된다.

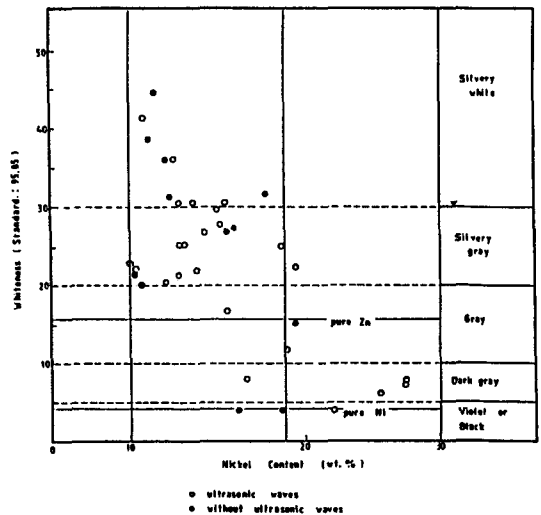


Fig. 11 Effects of ultrasonic waves on whiteness and appearance.

3 - 4. 도금피막의 외관과 평활성 검사

Table 4는 각 도금욕과 전류밀도에 따라 보통욕과 초음파욕(50kc/s)에서 각각 전착면의 평활성과 외관을 검사비교하였다. 도금욕중 NiCl₂가 0.1(M), 0.5(M)일때보다는 0.3(M)에서 평활성과 광택도가 우수하게 나타났으며 전류밀도 역시 니켈농도와 관계없이 1 (A/dm²) 보다는 3 (A/dm²)에서 평활도 및 광택성이 양호했다. 전착면의 평활성에 있어서 Ra (average roughness)치가 0.120~0.060(μm) 로서 surface profile로 비교하기 어려울 정도로 극히 균일했으며, 초음파욕이 보통욕에서보다 Ra 0.05~

0.040(μm) 정도 양호한 평활성을 나타내고 특히 bath 1(A/dm²)에서 Ra 0.04(μm)차로서 가장 큰 평활성의 효과를 보여주고 있다. 또한 외관을 보면 보통욕에서 전도금욕에 걸쳐 주로 전류밀도 1 (A/dm²)에서 핏트(pit)가 발생된 반면, 초음파욕에서는 전혀 발견되지 않았으며, 이러한 현상은 Fig. 9에서 밝힌 바와 같은 초음파작용의 효과에 기인한 것이라 생각된다.


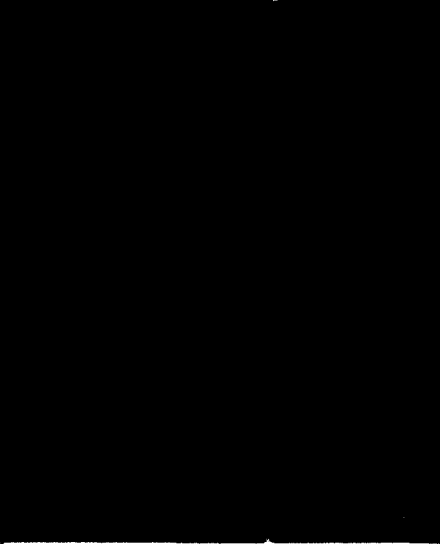

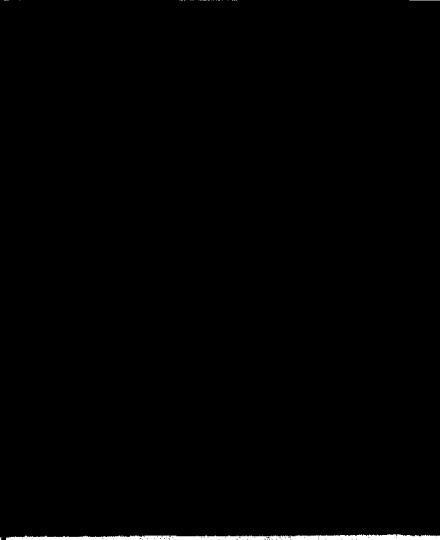
광택도에 있어서도 초음파욕이 보통욕보다 대체로 양호했으며, 특히 bath E.에서 가장 우수했다. 이는 전착층의 니켈함유량이 높아진 까닭이며, 음극부근에서 초음파의 진동과 캐비테이션(cavitation)이 기계적 교반 이상의 작용으로 농도분극을 감소시키며 계면활성을 크게 하여 보다 높은 전류밀도(3A/dm²)에서 양호한 전착조건을 만들어 핵성장속도보다 핵생성속도를 크게 해주므로서 평활한 전착면을 얻는 것이다. 니켈도금에 있어서 초음파에 의한 평활성 효과는 이미 Masazi Suzuki⁽²⁰⁾ 등에 의해 보고됐으며 본 실험에서도 비슷한 결과를 보여주었다.

Table 4. Effects of ultrasonic wave (50kc/s) on surface and roughness surface appearance

Sample Solution	Dk	plating condition	surface profile	RA (μm)	surface appearance	
A	1	without ultrasonic waves		0.120	Mat and powdery pitted	
		with ultrasonic waves		0.080	semibright and gray	
	3	without ultrasonic waves		0.070	gray and dull	
		with ultrasonic waves		0.060	semibright and gray	
	C	1	without ultrasonic waves		0.070	semibright and gray pitted
			with ultrasonic waves		0.045	semibright
3		without ultrasonic waves		0.060	semibright and gray	
		with ultrasonic waves		0.040	semibright	
E	1	without ultrasonic waves		0.060	semibright and fuzz pitted	
		with ultrasonic waves		0.050	semibright and burnt	
	3	without ultrasonic waves		0.060	bright pitted	
		with ultrasonic waves		0.050	bright	

3 - 5. 전착피막의 조직상태

도금욕의 니켈농도에 따른 전착층의 니켈함유량과 결정상태를 보통욕과 초음파욕에서 비교검토하여 photo. 1에서 나타내었다. 도금욕의 니켈농도가 증가됨에 따라 전착층의 니켈함유량도 증가되며, NiCl₂ 0.1(M)에서 0.3(M)로 증가될때 증가폭은 5~6%인 반면, 0.3(M)에서 0.5(M)로 증가됨에 따라 17~18%로 대폭 증가하였으며, 渋谷教義⁽¹⁾의보고와 잘 일치된다. 이것은 니켈 함유량 10~20% 영역에서는 금속간 화합물로서 핵생성속도가 커서 미세하고 치밀한 γ상이 석출되기 때문이며, 그 이상의 영역에서는 핵성장속도가 빨라짐으로 결정입이 성장해 α+γ 또는 α상으로 변화되며 따라서 니켈농도의 의존성이 큰 이유라고 생각된다. 초음파욕과 보통욕에서 전착결정상태를 비교해 보면 NiCl₂ 0.1(M)에서 보통욕인 경우 (photo 1-a) 조대화한 결정입을 갖는 반면 초음파욕에서는

sample solution	without ultrasonic waves	with ultrasonic waves (50Kc/s)
photo. 1-a (bath A)	 11.01 wt. % Ni	 13.15 wt. % Ni
photo. 1-b (bath C)	 16.04 wt. % Ni	 19.10 wt. % Ni

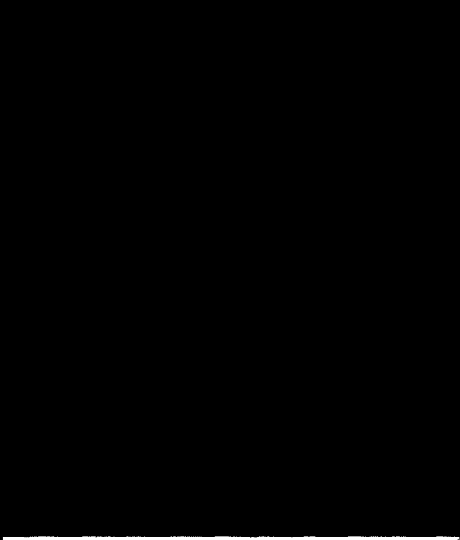
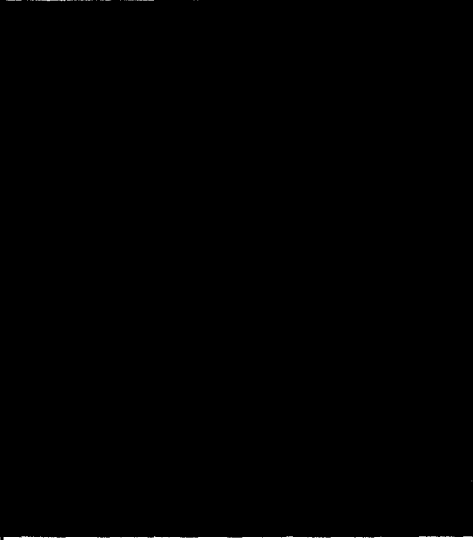
sample solution	without ultrasonic waves	with ultrasonic waves (50Kc/s)
photo.1-c (bath E)		
	33.19 wt. % Ni	37.19 wt. % Ni

Photo. 1 Crystallography of electrodeposited Ni-Zn by SEM(x 3,000).

미세한 4각판상 형태의 결정화된 조직을 나타내며 보통욕인 경우보다 내식성 및 평활성에서 우수하리라고 생각된다. NiCl_2 0.3(M)에서는 니켈함유량이 높아짐에 따라 보통욕의 결정정도 미세하고 치밀한 조직을 갖게되며 초음파욕 역시 대체로 내식성이 강한 미세하고 치밀한 조직을 갖는다. 그러나 보통욕보다 다소 결정입이 성장되었으며 이것은 초음파작용으로 인해서 도금욕의 이온확산이 커져서 핵성장속도가 빨라진 원인과 전착층의 니켈함유량(wt. 19.10%)이 상변화에 접근되었기 때문이다.

NiCl_2 0.5(M)에서는 초음파욕이 니켈함유량(wt. 37.19%)에 있어서 보통욕보다 큼에도 불구하고 보통욕의 결정상태보다 미세하고 치밀한 조직변화를 보여주었다. 이것은 초음파의 가속화된 이온확산에 따라서 도금욕의 니켈농도가 적당히 증가되어 핵생성속도가 빠른 도금조건이 되었기 때문이다. 대체로 초음파를 照射한 경우 니켈함유량이 10~20% 이의

의 영역에서 전착조직이 보다 더 바람직한 결과를 얻었다. 따라서 내식성 및 장식용의 양호한 전착층을 갖는 니켈조성범위를 보통욕에 비해 초음파욕에서 다소 넓힐 수 있으리라고 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

- ① 염화물욕을 사용하여 니켈, 아연의 합금도금을 실시함에 있어서 전해욕에 초음파를 照射하여 그의 효과를 여러모로 조사한 결과 아연에 비하여 니켈조성의 전착이 더욱 활성화된 것을 알 수 있었다.
- ② 니켈농도와 온도가 증가함에 따라 전착층의 니켈함유량도 증가했으며 $\text{Ni}^{++}/\text{Zn}^{++}=0.5$ 일 때 초음파 영향이 가장 크고 전착면의 평활성 및 광택도가 우수했다.

- ③ 전착층의 니켈 함유량 10~20%에서 치밀하고 미세한 전착조직과 은백색의 장식용 전착층을 얻었으며 낮은 니켈농도의 욕에서도 고함유량의 니켈전착층을 얻기에 용이했다.
- ④ 전류효율은 NiCl_2 0.1(M) 일때 전류밀도 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 초음파(50kc/s)욕인 경우 97%로 가장 높게 나타났으며 보통욕보다 2~5% 정도 증가되었다.
- ⑤ 보통욕에 비해 초음파(50kc/s)욕에서 60~80 mV음극분극의 감소가 나타났다.
- ⑥ 양호한 전착층을 갖는 니켈함유량은 보통욕에 비해 초음파욕에서 10~20%로 다소 넓은 범위를 가지며 전류효율, 전착층의 평활성 및 외관 등에서 개선됨을 보여주었다. 특히 음극면에 나타나는 핏트를 완전히 제거할 수 있었으며 NiCl_2 0.3(M), 전류밀도 $0.5\sim 1\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 초음파의 이온충교란작용이 가장 활발해 아연이온의 우선석출을 크게 억제하였다.
7. 涉谷敦義, 栗本樹夫: 金屬表面技術, 33(1982) 106.
8. 齋藤隆穂, 和氣亮介, 岡襄二, 北山実: 製鉄研究 315(1984) 6.
9. Grace F. Hsu: Plating & Surface Finishing, Apr. (1984) 5.
10. D. E. Hall, Plating & Surface Finishing, Nov. (1983)59.
11. 入江泰佑, 中川善隆, 渡辺幸一: 日新製鋼技術, 49(1983) 21.
12. A. Brenner: Electrodeposition of Alloys, 2 (1963)206, 207.
13. W. R. Wolfe, H. Chessin, E. Yeager & F. Hovorka: Electrochem. Soc, 101(1954)590.
14. A. Roll: Metall Finishing, (1957)55~58, 63.
15. L. Dommikov: Metal Finishing, (1960) 59.
16. S. R. Rich: Plating, (1955)1407.
17. D. J. Fishlock: Metal Ind, 93(1958)109.
18. Fr. Muller & H. Kuss: Helv. Chim. Acta, 33 (1950)217.
19. 차승수, 신준영, 김재원: 대한금속학회지, 23 (1985) 590~595.

참고문헌

1. 涉谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66(1980) 771.
2. S. R. Rajagopalan: Metal Finishing, Dec. (1972) 52.
3. S. Glasstone: J. Chem. Soc, 129(1926)2887.
4. Von. A. Knödler: Metalloberfläche, 21(1967) 321.
5. 今井庸二, 渡辺津之, 倉知三夫: 電気化學, 46 (1978) 202.
6. 今井庸二, 渡辺津之, 倉知三夫: 電気化學, 47 (1979) 89.
7. Genrokuro Nishimura, Masazi Suzuki, Seiken Shimakawa: Bull. Fac. Sci. and Eng. Chuo. Univ., 8 (1965)71.
8. Larissa Dommikov: Metal Finishing, Mar. (1965)63.
9. B. Brown: Machinery, 99(1961) 415.
10. 倉知三夫: Denki Kagaku, 38(1970) 600.
11. 西村源六郎, 鈴木正治, 島山正憲: 精密機械, 32 (1966) 108.
12. Larissa Dommikov: Metal Finishing, July (1966) 68.