

실온 펄스도금법을 이용한 STS 316L 표면의 Ni 도금 저가형욕 연구

정세진, 조계현

영남대학교 재료금속공학부

Study of Ni-coating on 316L Stainless Steel by Pulse Electroplating in Various Bath Conditions at Room Temperature

S. J. Jung, K. H. Cho

School of Metallurgy and Materials Engineering, Yeungnam University,
Kyungsan 712-749

Abstract

Ni coating was carried out by pulse plating at room temperature. So, experimental conditions for Ni-coating were based on Watt's bath, and new additives (propionic acid) were introduced in the Watt's bath electrolyte as H_3BO_3 alternatives. By adding propionic acid, coating layer demonstrated a good adhesion and uniformity without special pre-treatment of the 316L stainless steel at room temperature. With a decrease of amount of propionic acid and applied average current density, cathode current efficiency increased. Also, edge effect was decreased with decreasing a peak current and increasing a pulse frequency in the same bath condition. It was found that the optimum condition for Ni coating was a current density of $10 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ at below 500 mA peak current in the 5 ml/l propionic acid solution.

1. 서 론

니켈 도금은 색상, 기계적 특성, 내식성 등이 우수하여 장식과 장식 등의 목적으로 사용되어 왔으며, 각종 소지 금속 상의 장식목적 외에 하지도금으로 이용되고 있다. 이러한 니켈 도금은 와트 욕, 염화물 욕, 설페이트 욕 외에도 다양한 니켈 도금법이 개발되어 왔다.¹⁻³⁾ 그 중 Ni 스트라이크는 스테인리스강이나 기타 소지금속으로서 최종 도금에 밀착력이 문

제가 되는 경우에 기지금속과 최종 도금층의 밀착력을 향상시키기 위해 실시하는 도금법이다.⁴⁾ 특히 스테인리스강의 부동태 피막은 코팅 점착성을 저하시키므로 반드시 하지 도금이 필요하며 이를 위해 Ni-욕(Watt's bath)이 개발되어 적용되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 니켈도금에 사용되고 있는 기본적인 watt's 욕을 사용하여, 생산 단가를 감소시키기 위해 도금 욕의 성분 중 염화니켈과 황산니켈의 양을 감소시키고, pH 완충제로 사용되는 붕산대

신에 아세트산의 일종인 propionic acid를 소량 첨가하여 새로운 저가형 도금욕 제조를 시도하였다. 특히 실온에서 펄스도금을 이용한 최적 도금조건을 제시하고, 음극전류효율의 측정과, 도금층의 밀착상태, 두께의 균일성 등을 측정하여 실온 알루미늄 펄스 도금이 하지도금으로 적합성 평가를 시도하였다. 현재 사용되는 도금공정 조건은 전처리 과정이 복잡하여 대체되는 공정이 필요한데, 펄스 도금법을 사용하면 상온에서 stainless steel 위에 특별한 전처리 없이도 도금하고자 하는 금속을 전착시킬 수 있다는 장점이 있다.⁵⁾

펄스도금방법은 일반적인 단락 전류를 사용하여 목적금속을 전착시키므로 도금층의 결정립 미세화, 밀착력 및 피복력의 향상, 내부 응력과 미세 균열 감소 등으로 도금층의 기계적 성질이 향상된다.⁵⁻⁶⁾ 펄스도금의 경우에는 실제 펄스전류가 흐르는 시간 (pulse-on time)과 흐르지 않는 시간 (pulse-off time) 및 펄스전류의 세기 (peak current)를 각각 독립적으로 변화시켜 가면서 도금을 할 수 있는데, 본 연구에서는 도금욕 변화 외에도 펄스도금을 위한 최적조건인 peak current, t_{on}/t_{off} 등을 제시하였다.

2. 실험방법

Fig. 1는 실온 Ni 코팅에 사용된 실험장치를 간략히 나타낸 것이다. 실험장치는 크게 펄스전원장치 (pulse plating power source), 전해조 (electrolysis cell), 교반장치 (stirrer)의 3부분으로 나뉘어진다. 펄스전원장치는 일본의 HOKUTO DENKO 회사의 제품으로 peak current가 최고 100,000mA까지 공급 가능하고 pulse-on/off time이 0.01mm까지 조절할

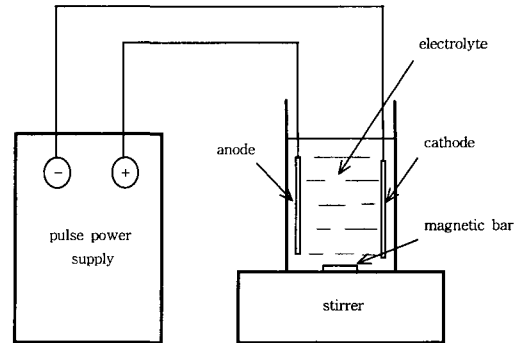


Fig. 1. Experimental set-up of pulse plating at room temp.

수 있다. 전해조는 800ml 용량의 유리로 제작한 용기로서 한쪽 면에는 양극을 고정시키고 반대쪽 면은 음극시편을 부착시켜 전해조 내에 삽입할 수 있는 홀더부분으로 구성된다. 교반장치는 전해조의 아래에 위치하며 도금욕 내부의 테프론 코팅된 자석을 사용한 저반 교반 방식을 사용하였다.

실험에 사용된 양극은 도금시 전해질 내의 Ni 이온의 고갈을 보충하기 위해 순도 99.9%의 Ni 판을 사포 #2000까지 연마하여 사용하였으며, 음극으로는 일본의 Nilaco 회사에서 실험용으로 제조한 두께 0.1mm의 압연된 스테인리스강 316L을 적당한 크기로 절단하여 사용하였다. Table 1은 실험에 사용된 스테인리스강 316L의 조성을 나타내었다.

전기 도금시 발생하는 불량률의 대다수가 시편의 전처리과정에서 발생하므로 이러한 문제를 최소화하기 위해 다음과 같은 음극시편의 전처리를 실시하였다. 먼저 트리클로로에틸렌을 사용하여 10분간 초음파 세척기로 유기용제탈지를 실시하고 다시 아세톤으로 10분간 초음파 세척을 실시하여 수세한 후에 10% HCl 수용액에서 10분간 산세처리를 실시하였다. 도금시 불필요한 부분의 금속 전착을 방지하기

Table 1. Chemical composition of stainless steel 316L

	Weight % (Fe balance)							
	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo
STS 316L	16-18	10-14	0.03	2.0	1.0	0.045	0.03	2.0-3.0

위해 시편의 한쪽 면은 마운팅 (mounting) 을 실시하여 전착반응을 방지하였다.

와트 욕은 보편적으로 전기도금에서 사용되는 욕이고, 보통 40~50°C 범위를 갖는데 본 연구에서는 실온에서 펄스도금법을 이용하여 Ni 코팅에 적용하기 위한 연구이기에 도금욕 후보제 중 기준을 삼기 위해서 실온에서 실시하였다. Table 2은 실온 Ni 코팅에 사용된 도금욕의 조성과 전해조건을 나타내었다. 와트 욕을 기본 욕으로 하여 기본욕 조성에서 NiSO₄·6H₂O와 NiCl₂·6H₂O의 양을 감소시키고 pH 완충제로 첨가된 H₃BO₃ 대신에 카르복실산의 일종인 propionic acid (CH₃CH₂COOH) 를 첨가한 새로운 조성의 전해액을 제조하여 실온 Ni 코팅을 실시하였다. propionic acid의 양이 증가할수록 음극전류밀도가 감소하고 또한 20ml/ℓ 이상일 경우 급격히 감소하기 때문에 propionic acid의 양을 15ml/ℓ로 정하였다. 임의로 간격을 5ml/ℓ로 하여 peak current가 1000mA일 경우 음극전류효율의 차이가 대략 5%정도 차이로 비례관계를 나타내었기 때문에 propionic acid의 양의 조절도 5ml/ℓ로 실시하였다. 전해질의 일정한 조건을 유지하기 위해 항상 실험 전에 전해질을 제조하여 사용하였으며 한 조건의 실험이 끝나면 사용한 전해질을 폐기하고 다시 제조하여 사용하였다. 전해질의 온도는 실온으로 유지시키고 펄스도금의 세 가지 변수 (t_{on}, t_{off}, i_p) 를 적당히 조절하여 5~20mA/cm²의 전류밀도에서 교반속도를

0rpm, 500rpm, 1000rpm으로 변화시켜가면서 Ni 코팅을 실시하였다.

도금에 사용될 전해질의 전도도는 Accumet AR50 전도도 측정기 (conductivity meter) 를 사용하여 측정하였으며, 이러한 전해질을 사용하여 실온 Ni 코팅을 실시하면서 전해조건에 따른 도금층의 가장자리 영향 (edge effect: burning) 발생 정도를 양호한 경우, 시편 모서리 부분이 약하게 타거나 벗겨진 경우 그리고 심하게 타거나 벗겨진 경우의 3단계로 비교 관찰하였다.

도금시 음극전류효율은 10⁻⁴g까지 측정 가능한 Micro balance (Mettler AE200) 로 실험 전후의 음극시편 무게를 측정하여 얻어진 도금된 Ni의 양과 패러데이 법칙으로부터 계산된 이론적인 전착량으로 다음 식에 의해 계산되어졌다.

$$Current\ efficiency\ (\%) = \frac{GzF}{iAtM} \times 100$$

여기서, G는 Micro balance를 사용하여 측정된 전착된 Ni의 양(g)이고, z는 Ni의 전자가 수, F는 Faraday 상수, i는 전류밀도 (A/cm²), A는 시편의 면적 (cm²), t는 도금시간 (sec), M은 Ni 원자의 밀도 (g/cm³) 를 나타낸다.

실험에서 얻어진 Ni 도금층의 단면과 표면형상을 관찰하기 위해 시편을 절단하여 마운팅을 실시하고 알루미늄 분말 0.3μm까지 연마한 후에 광학현미경과

Table 2. Bath composition and electrolysis conditions of Ni coating

	Watt's bath	candidate A	candidate B	candidate C
Component	NiSO ₄ ·6H ₂ O 330g/ℓ NiCl ₂ ·6H ₂ O 45g/ℓ H ₃ BO ₃ 30g/ℓ	NiSO ₄ ·6H ₂ O 330g/ℓ NiCl ₂ ·6H ₂ O 45g/ℓ propionic acid 5ml/ℓ	NiSO ₄ ·6H ₂ O 330g/ℓ NiCl ₂ ·6H ₂ O 45g/ℓ propionic acid 10ml/ℓ	NiSO ₄ ·6H ₂ O 330g/ℓ NiCl ₂ ·6H ₂ O 45g/ℓ propionic acid 15ml/ℓ
pH	3.64	2.81	2.64	2.58
Temp	room temp. (25±3°C)			
Anode	99.9% Nickel plate			
Cathode	stainless steel 316L			
catho area	2cm×2cm			
Current density	5~20mA/cm ²			

주사전자현미경(SEM) 관찰을 통하여 도금층의 두께 분포와 밀착상태 및 전해조건에 따른 도금층의 변화경향을 비교 분석하였다. 또한 3M tape법을 사용하여 각각의 전해질에서 얻어진 도금층의 밀착력을 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

실험에 사용된 도금욕의 전도도를 측정하기 위해 도금욕을 제조하고 도금욕 내의 첨가물이 완전히 해리 되도록 24시간 충분히 교반을 실시한 후, 도금욕의 전도도를 측정하였다. 와트 욕의 전도도는 80mS/cm로 나타났고, propionic acid가 서로 다르게 첨가된 전해액 A, B, C의 전도도는 propionic acid의 첨가량이 증가할수록 61mS/cm, 58mS/cm, 57mS/cm로 전도도가 약간의 감소를 나타내었으며, Watt's bath보다 약 20mS/cm 정도 낮게 나타났다.

Table 3는 서로 다른 전처리 공정을 거친 시편을 사용하여 기본욕으로 사용된 와트욕의 propionic acid가 첨가된 전해액에서 Ni 코팅을 실시하여 얻어진 도금층의 밀착력을 3M tape법을 이용하여 비교 분석한 실험데이터이다. 일반적으로 도금층의 밀착력을 향상시키기 위해 시편의 전처리 공정에서 연마나 산세처리를 실시하기도 한다. 그러나 propionic acid가 첨가된 전해액을 사용한 경우에는 연마나 산

Table 3. Adhesion of plating layer with differential specimen pre-treatment

	I	II	III
adhesion (%) (Watt's bath)	0	0	2~3
adhesion (%) (A electrolyte)	100	100	100

- ▶ I : ultrasonic cleaning (trichlene) → ultrasonic cleaning (acetone)
- II : polishing (emery paper #1500) → ultrasonic cleaning (trichlene) → ultrasonic cleaning (acetone)
- III : polishing (emery paper #1500) → ultrasonic cleaning (trichlene) → ultrasonic cleaning (acetone) → pickling (10% HCl solution)

세처리와 같은 시편의 전처리를 실시하지 않아도 와트 욕을 사용한 실온 Ni 도금층에 비해 훨씬 우수한 100%의 밀착력을 나타내었다.

일반적으로 펄스도금을 이용한 Ni 도금시 pulse duty cycle이 40% 이상인 경우에는 우수한 음극전류효율을 나타내지만, pulse duty cycle이 40% 미만인 경우에는 음극전류효율이 감소되는 경향을 보인다.⁹⁾ 그러나 낮은 음극전류효율에도 불구하고 이러한 duty cycle에서는 peak current를 직류도금보다 상당히 증가시킬 수 있어 도금층의 결정립 미세화가 가능하고 도금층의 물성을 향상시킬 수 있기 때문에 상업적으로 40% 미만의 duty cycle에서 펄스도금이 많이 이루어지고 있다.⁶⁾

Fig. 2와 3는 펄스도금법을 이용한 Ni 코팅에서 전해조건에 따른 음극전류효율을 측정된 실험데이터이다. 평균전류밀도 10mA/cm²에서 t_{on}이 1mm로 고정된 경우에 propionic acid의 첨가량이 서로 다른 A, B, C 도금욕을 사용하여 각각의 peak current에서 Ni 코팅의 음극전류효율을 비교하여 보면, 도금욕의 propionic acid 첨가량이 감소함에 따라 음극전류효율은 증가하였고 동일한 전해질에서는 peak current가 감소할수록 음극전류효율이 증가하였다. 이러한 실험결과로부터 도금욕에 첨가된 propionic acid가 펄스도금시 Ni 이온을 포집한 형태로 물질이

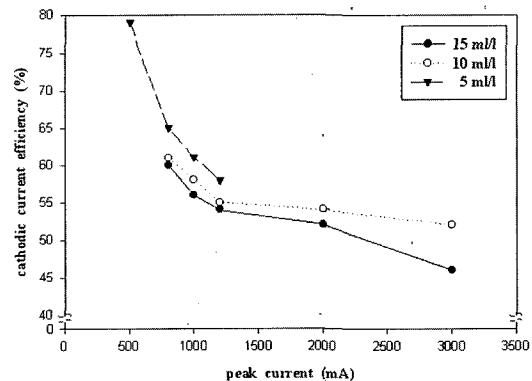
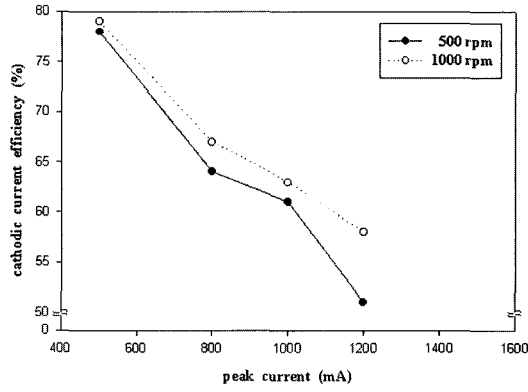
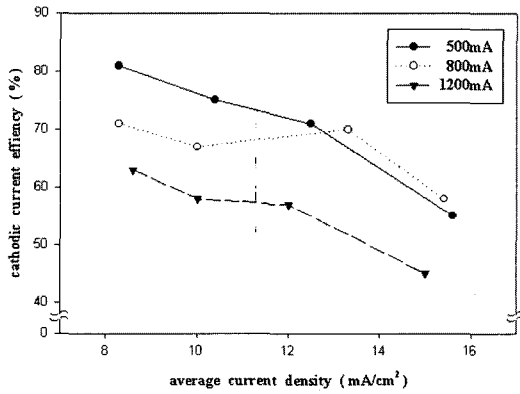


Fig. 2. Cathodic current efficiency with electrolysis condition (current density = 10mA/cm², t_{on} = 1mm)



(a)



(b)

Fig. 3. Cathode current efficiency with variations of (a) stirring and (b) cathode current density

동에 직접적으로 참여하기 때문에 이러한 음극전류효율의 저하를 초래한 것으로 사료되며, 이에 관한 반응식이나 반응 메카니즘에 관한 연구가 더 필요하다.

일반적으로 전해는 전류나 전압의 조절에 의해 조절되어질 수 있다. 전류조절모드(정전류법)에서는 반응속도는 일정하고 전위는 시간의 함수로 변화하지만 전압조절모드(정전위법)에서는 반응에 대한 구동력이 일정하게 유지되고 반응속도가 시간의 함수로 변화한다.

정전류법의 평균증착속도는 다음의 식으로 간단히 할 수 있다.

$$i_a = i_p \left(\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \right)$$

반면에, 정전위 모드에서는 단지 이론적인 특성의 계산으로부터 예상할 수 있다. 정전위법의 주요 장점은 전류효율의 조절과 합금조성의 조절이 용이하다는 것이며 농도의 고갈로부터 나타나는 높은 과전압은 피해야 한다. 적당한 전압 조절을 위해서는 참조전극이 시스템에 첨가되어야 하므로, 대부분의 응용에서는 정전류법이 선호되어진다.

결과적으로 propionic acid가 5ml/l 첨가된 도금욕에서 Ni 코팅시 음극전류효율이 가장 우수하게 나타났고, 이러한 도금욕을 사용하여 도금시 교반속도와 평균전류밀도에 따른 음극전류효율을 측정하였다. 그 결과, 동일한 전해조건 하에서는 교반속도가 증가할수록 음극전류효율이 증가하였으며, Fig. 2에서와 유사하게 동일한 평균전류밀도에서는 peak current가 감소할수록 음극전류효율은 증가하였다. 또한, 동일한 peak current에서는 평균전류밀도가 감소할수록 음극전류효율이 82%까지 증가하였다. 이러한 80% 정도의 음극전류효율은 펄스도금시 음극표면에 존재하는 확산층의 심한 농도구배에 의해 발생한다. 펄스도금시에는 일반적인 직류도금과는 다르게 음극표면에 두 개의 확산층(diffusion layer)이 존재하고 이러한 확산층은 교반속도가 증가할수록 그 두께는 감소하고, 전류밀도가 낮을수록 pulsating diffusion layer에서의 농도 구배가 완화된다.⁶⁾ 따라서 실험결과에서와 같이 교반속도가 증가하거나 저전류밀도에서 도금시에는 음극전류효율의 증가하게 된다. 이에 비해 높은 peak current는 과도한 수소발생을 야기시켜 이로 인한 수소 과전압의 증가와 pulsating diffusion layer에서 농도구배의 심화로 인한 확산 과전압의 증가로 음극전류효율이 현저히 감소하게 된다. 이는 평균전류밀도가 증가하여도 동일한 경향을 나타내었다. Devaraj 등은 Ni 펄스도금에서 duty cycle이 감소함에 따라 음극전류효율이 감소되지만 도금층의 물성이 향상됨을 보고한 바 있다.¹⁰⁾

이와 같이 음극전류효율의 측면에서는 와트 욕을 사용한 경우보다 약 16% 정도 효율이 저하된 80% 정도의 음극전류효율에도 불구하고 propionic acid를 첨가한 도금욕에서의 실온 Ni 코팅은 와트 욕에서의 Ni 코팅층보다 월등히 우수한 밀착력을 나타내었고, 도금층의 두께분포도 비교적 균일하였다. 그리고 펄스도금법을 이용함으로써 얻어지는 결정립의 미세화로부터 도금층의 물성이 향상된다는 장점을 보여주고 있다.

일반적으로 부동태 피막 위에 전해 석출물을 밀착성 있게 코팅시킨다는 것은 불가능하다고 알려져 있다. 본 연구에서 사용하고 있는 316L 스테인리스강의 표면은 얇고 투명한 다양한 금속의 산화피막인 부동태 피막(passive film)으로 덮여 있는데, 이러한 부동태 피막은 벗겨지거나 침투되더라도 다시 형성하므로 많은 부식성 물질에 대하여서는 금속을 보호하는 역할을 한다. 특히 가장 외곽 산화층의 치밀성은 Cr₂O₃층에 의해 구성이 되고 이러한 산화층은 확산장벽을 위한 완충층(buffer layer)으로 잘 알려져 있다. 따라서 코팅처리는 이 막이 제거되고 표면이 전해 석출물로 덮여질 때까지 피막의 재형성을 막기만 한다면 어떤 종류의 금속도 스테인리스강 위에 전해 석출시킬 수가 있다. 이와 같이 스테인리스강 위에 다양한 코팅을 위한 전기도금을 실시할 때는 일반적으로 특별한 전처리가 요구된다.¹⁰⁾ 그러나 펄스도금법을 사용한 경우에는 특별한 전처리 없이도 스테인리스강 상에 Ni 코팅이 가능하다고 보고되어 있다.⁶⁾ 특히 Kollia와 Kim 등은 펄스도금법을 이용한 Ni 도금의 경우에는 Ni 전착물의 미세조직과 물성을 효과적으로 조절할 수 있다고 보고한 바 있다.^{7,8)} 이상과 같이 본 연구의 결과도 스테인리스강 표면에 특별한 전처리 없이도 Ni 도금을 펄스도금을 이용하여 유효하게 적용할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 4은 A 전해질에서 전해조건에 따른 도금층의 edge effect의 발생정도를 비교 분석한 실험데이터로 도금에 있어서 edge effect는 음극시편의 edge

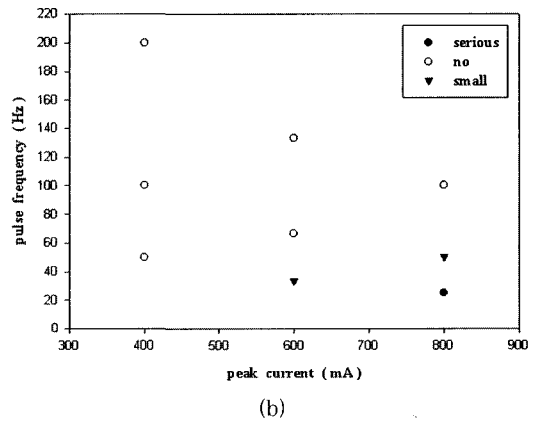
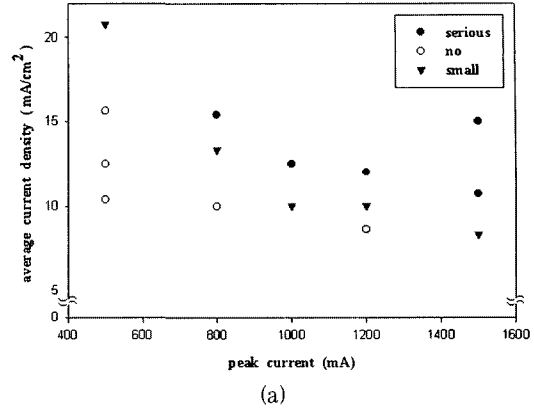


Fig. 4. The Edge effect of plating layer with variations of electrolysis condition (a) current density vs peak current (b) pulse frequency vs peak current

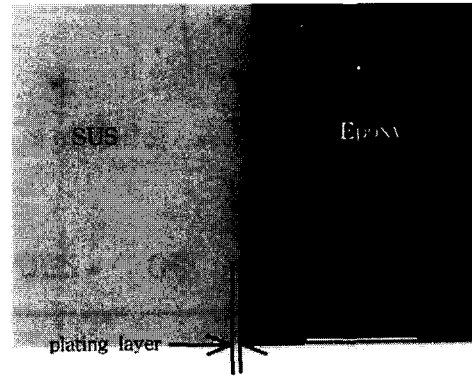
부분에 국부적인 전류밀도의 증가와 전착금속의 증가로 인해 도금층이 타거나 벗겨지는 현상이다. Propionic acid가 첨가된 도금욕에서 이러한 edge effect는 동일한 전류밀도에서 peak current가 증가할수록 더욱 심각하게 발생하였으며, 500mA 이하의 peak current에서는 비교적 높은 전류밀도에서도 edge effect가 발생하지 않았다. 그러나 peak current가 증가하면 낮은 전류밀도에서도 edge effect가 발생하기 시작하였다. 이는 높은 peak current에서는 t_{on} 동안에 시편 edge 부분에 순간적인 전류밀도가 너무 높아지기 때문이다. 또한, peak current가 증가하면 한번의 t_{on} 동안 음극에 전착되는 Ni의

양과 음극표면에 발생하는 수소의 양이 동시에 증가하고, 이때 음극표면에 발생한 수소는 도금욕의 교반에 의해 대부분이 도금욕 내로 탈착되어 나가지만 이러한 수소의 탈착속도가 금속의 전착속도에 비해 느려지면 수소가 오랫동안 흡착되어있는 도금층 부분에 얼룩이 발생하기도 하였다.

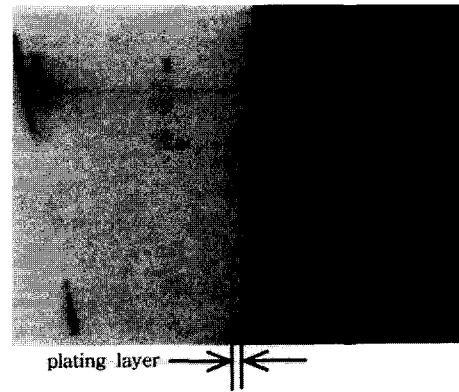
동일한 전해 조건 하에서 duty cycle ($t_{on}/(t_{on} + t_{off})$)의 비를 일정하게 두고 pulse frequency의 변화에 따른 edge effect의 발생정도를 비교하여 보면, 낮은 peak current에서는 t_{on} 이 증가하여도 edge effect가 발생하지 않았지만, 적용된 peak current가 증가함에 따라 t_{on} 이 증가하면 edge effect가 심하게 발생하였다. 펄스도금에서 duty cycle의 비가 일정하게 유지되는 경우에 pulse frequency가 증가하면 t_{on} 과 t_{off} 는 더 짧아지게 되어 높은 peak current에서도 t_{on} 동안에 소량의 금속만이 계속적으로 전착되므로 edge effect의 발생정도는 감소하게 되고, 이와 반대로 pulse frequency가 감소하면 t_{on} 과 t_{off} 는 더 길어지게 되므로 실제 금속전착이 진행되는 t_{on} 동안에 다량의 금속이 비교적 전류밀도가 높은 시편의 edge 부분에 전착되어 pulse frequency가 큰 경우보다 edge effect가 더 쉽게 발생하였다. 실험 데이터에 의하면, 1200mA의 peak current에서 t_{on}/t_{off} 를 0.1mm/2.9mm로 유지한 경우에는 도금층에 edge effect가 발생하지 않았지만 t_{on}/t_{off} 가 0.5mm/14.5mm보다 길어지게 되면 서서히 edge effect가 발생하기 시작하는 것이 관찰되었다.

Fig. 5~8은 propionic acid의 첨가량이 서로 다른 A, B, C 도금욕에서 실은 Ni 코팅을 실시하여 얻어진 도금층의 단면과 표면사진들이다.

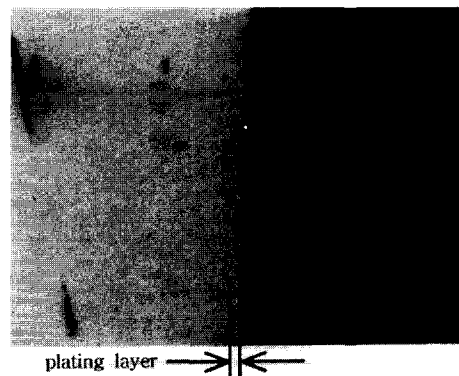
펄스도금시 duty cycle을 일정하게 유지하면서 pulse frequency를 변화시켜 Ni 코팅을 실시하여 얻어진 도금층 사진 (Fig. 6) 으로부터 적용된 펄스 전류밀도가 동일하다고 할지라도 pulse frequency에 따라 도금경향이 변화하는 것을 알 수 있다. t_{on} 이 1mm인 경우에는 한번의 펄스전류에 의해 전착되는 Ni의 양이 t_{on} 이 0.5mm인 경우에 비해 이론상 2 배



a) $i_p=1200mA$, $t_{on}/t_{off}=1mm/29mm$, $t=300s$



(b) $i_p=1200mA$, $t_{on}/t_{off}=0.5mm/14.5mm$, $t=300s$



(c) $i_p=1200mA$, $t_{on}/t_{off}=0.1mm/2.9mm$, $t=300s$

Fig. 5. Optical microscope images of pulse-plated Ni-coating by different pulse frequency ($\times 400$)

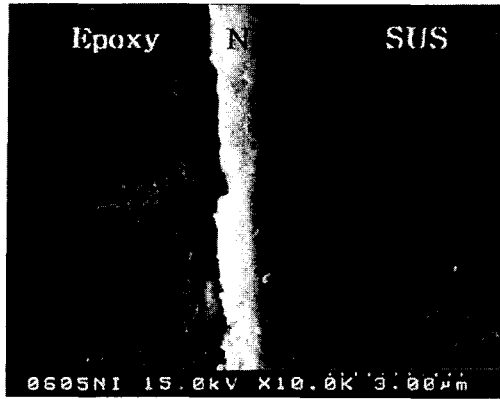
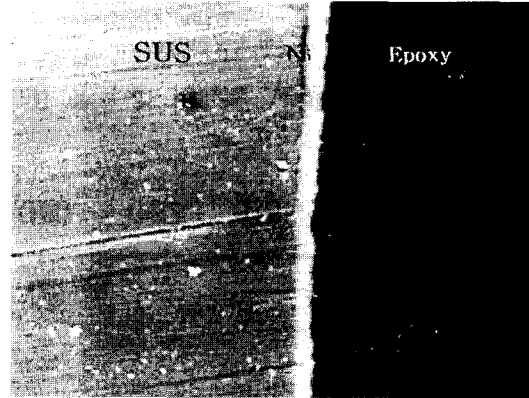
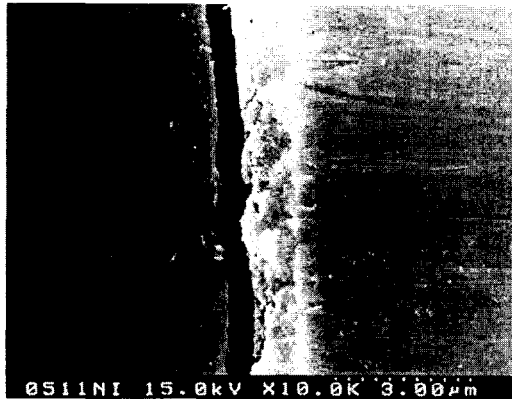
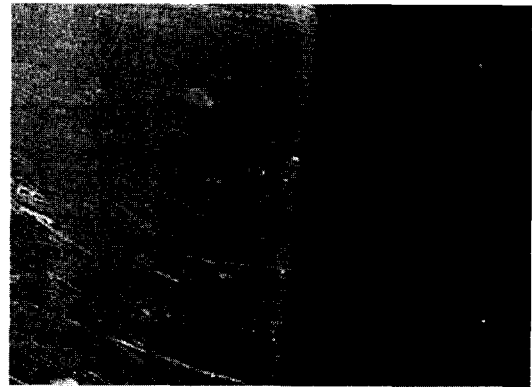
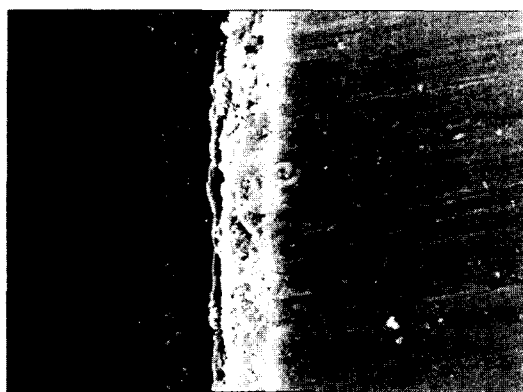
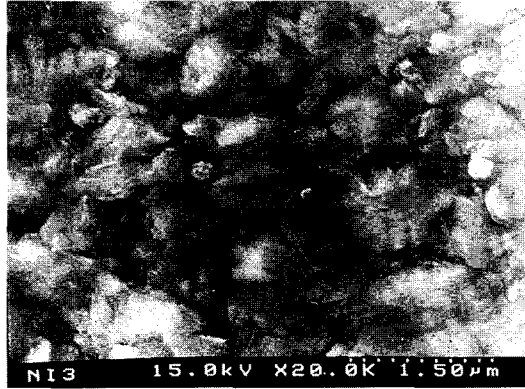
(a) $i_p=1200\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/29\text{mm}$ (a) $i_p=500\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/4\text{mm}$ (b) $i_p=1200\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/29\text{mm}$ (b) $i_p=600\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/4\text{mm}$ (c) $i_p=800\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/34\text{mm}$

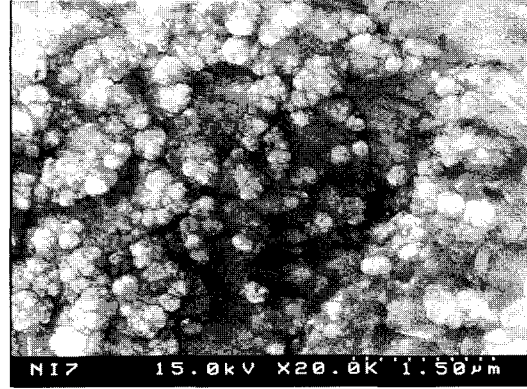
Fig. 6. Cross-section image of pulse-plated Ni-coating in the (a) B electrolyte and (b), (c) A electrolyte (500 rpm)

Fig. 7. Cross-section image of pulse-plated Ni-coating by different peak current in A electrolyte (1000 rpm)

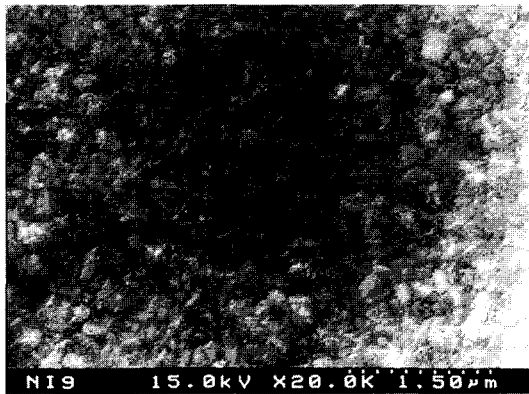
가되고 금속전착의 구동력도 더 크기 때문에 도금층이 다소 무질서하게 성장하지만, 0.5mm의 t_{on} 동안에 전착된 Ni는 비교적 균일하게 성장하였다. 그러나 t_{on} 과 t_{off} 가 감소하면 잦은 금속전착과 확산층의 농도구배 완화로 인해 음극전류효율은 증가하지만, t_{off} 동안에 전착금속의 충분한 재결정화가 이루어지지 않아 사진 (c)에서와 같은 매우 porous한 도금층을 형성하였다. Devaraj 등은 pulse frequency가 증가함에 따라 Ni 도금층의 porosity가 증가하지만 직류도금에서 얻어진 도금층의 porosity보다는 훨씬 우수하다고 보고한 바 있다.¹⁰⁾



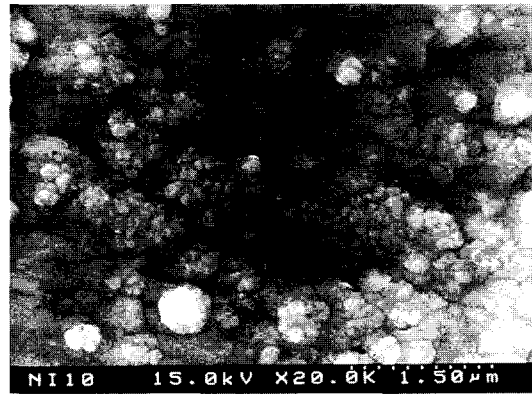
(a) $i_p=500\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/11\text{mm}$



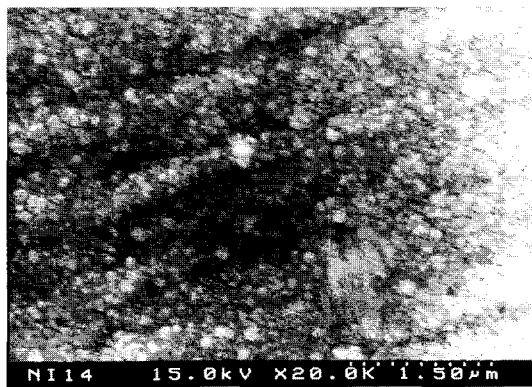
(b) $i_p=1000\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/24\text{mm}$



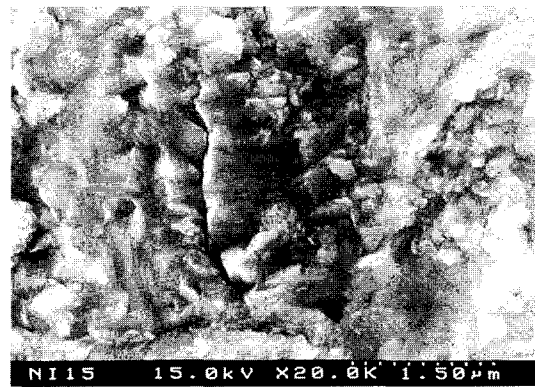
(c) $i_p=1200\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/24\text{mm}$



(d) $i_p=1200\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=1\text{mm}/29\text{mm}$



(e) $i_p=1200\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=5\text{mm}/170\text{mm}$



(f) $i_p=1200\text{mA}$, $t_{on}/t_{off}=0.2\text{mm}/6.8\text{mm}$

Fig. 8. Surface morphology of pulse-plated Ni-coating in the various pulse condition

Fig. 6과 7는 교반속도에 따른 도금층의 단면사진들이다. Fig. 6은 A와 B 도금욕을 각각 500rpm으로 교반하면서 Ni 코팅을 실시한 도금층의 단면사진이다. Propionic acid가 더 많이 첨가된 도금욕에서는 전류효율이 더 낮기 때문에, 동일한 전해조건에서는 A 도금욕에서 얻어진 Ni 도금층이 더 두껍게 도금되는 것이 관찰되었다. 또한 동일한 전해질에서는 peak current가 감소할수록 전류효율이 증가하여 Ni 도금층의 두께는 더욱 증가하였다. 또한 이러한 도금층은 Devaraj의 연구내용(10)과 유사하게 다소 porous한 형태를 나타내었다. 이와 대조적으로 Fig. 7는 A 전해질을 1000rpm으로 교반하면서 Ni 코팅을 실시한 경우의 도금층 단면사진으로 도금층의 밀착상태가 우수하며 500rpm으로 교반하여 얻어진 도금층에 비해 매우 조밀하고 균일하게 전착된 것으로 관찰되었다. 이는 교반속도의 증가로 음극표면에서의 확산층의 두께 감소에 기인한 것으로 판단된다. Chan 등은 Ni 펄스도금시 전류밀도가 감소할수록 도금층의 표면 조도가 향상된다고 보고하였다.¹¹⁾

Fig. 8은 실온에서 propionic acid가 5ml/l 첨가된 도금욕을 1000rpm으로 교반하면서 Ni 코팅을 실시하여 얻어진 도금층의 표면형상을 보여주고 있다. 사진 (a), (b), (c)는 유사한 평균전류밀도(10mA/cm²) 부근에서 peak current의 변화에 따른 Ni 입자 크기의 변화경향을 보여주는 사진으로, peak current가 증가할수록 수소발생이 증가하여 음극 과전압이 증가하며, 이로 인해 도금층 표면에 핵생성 사이트가 증가하고 핵생성 속도가 증가하여 Ni 코팅 도금층의 입자가 보다 미세화 되었다. 사진 (c), (d)는 동일한 peak current에서 t_{on} 을 1mm로 일정하게 유지하고 t_{off} 를 변화시켰을 때의 도금층의 Ni 입자의 크기 변화를 비교 관찰한 사진으로, t_{off} 가 증가할수록 평균전류밀도가 감소하고 상대적으로 음극 과전압이 감소하여 도금층의 입자가 조대해지는 것이 관찰되었다. 사진 (e), (f)는 동일한 peak current에서 duty cycle의 비를 일정하게 유지하고

pulse frequency를 변화시켜가면서 도금층의 입자 크기를 비교 관찰한 사진으로, 도금시 t_{on} 과 t_{off} 가 너무 짧아지면 전착된 금속이 성장하기도 전에 소량의 금속이 연속적으로 전착되기 때문에 단면사진에서와 유사하게 도금층의 표면사진도 porous한 구조와 조대한 입자로 이루어진 것이 관찰되었다. 그러나 동일한 전해조건이라고 할지라도 t_{on} 과 t_{off} 가 증가하면 사진 (e)에서와 같이 도금층의 입자가 매우 미세화 되었다. 이는 Bakonyi 등의 연구내용¹²⁾과 유사하게 나타났다. 특히 이들은 펄스 도금시 이러한 도금층 결정립의 성장은 직류도금과는 대조적으로 우선방위가 없이 무질서하게 성장한다고 보고한 바 있다.¹²⁾

따라서 peak current가 증가하거나 평균전류밀도가 증가할수록 결정립 크기가 보다 미세한 도금층을 얻을 수 있었고 동일한 조건에서는 t_{on} 과 t_{off} 가 증가할수록 결정립이 미세화되는 경향이 관찰되었다. 그러나 t_{on} 과 t_{off} 의 무리한 증가는 오히려 edge effect를 조장할 수 있다는 것을 고려해야 한다.

4. 결 론

저가형 욕의 개발을 위해 스테인리스강의 표면에 실온 Ni 코팅을 적용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 와트 욕 실온 코팅에서는 peak current에서 1000mA 이고 t_{on}/t_{off} 비가 1mm/19mm의 조건에서 300 초 동안 펄스 도금을 실시하였을 때 균일한 두께 분포와 양호한 밀착상태를 가진 도금층을 얻을 수 있었다.

2) Propionic acid가 첨가된 전해질을 사용한 Ni 코팅은 propionic 산의 첨가량이 감소하거나 교반속도가 증가할수록 음극전류효율이 증가하였다. 또한, 동일한 전해조건에서는 peak current가 감소하거나 pulse frequency가 증가할수록 edge effect가 발생하지 않았다.

3) 실온 Ni 코팅에는 propionic 산이 5ml/l 첨가된 전해질이 가장 적당하였으며, 이러한 전해질을 사용하여 500mA 미만의 peak current에서 10~20 mA/cm²의 전류밀도에서 밀착력이 우수한 Ni 코팅 도금층을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. E. Toth-Kadar, Hungarian Patent, 195 982 (1984)
2. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York, p 230, 1963
3. O.P. Watts, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 29 (1916) 187
4. M. Hiramatsu, M. Hino, T. Omi, J. Surface Sci. Finish. Soc. Japan, 48 (1997) 687
5. J.-C. Puipe, F. Leaman ; "Theory and Practice of Pulse Plating", American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1987) 255
6. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York, (1963) 235
7. C. Koltia, Z. Loizos and N. Spyrellies, Surf. Coat. Technol., 45, (1991) 155
8. W. Kim and R. Weil, Surf. Coat. Technol., 31, (1987) 1
9. G. Devaraj and S. K. Seshardri, Plat. & Surf. Finish., June, 62 (1996) 140
10. 李熙雄, 금속표면처리, 13, 244 (1980)
11. K. C. Chan and D. Zhn, Surf. Coat. Technol., 91, (1997) 220
12. I. Bakonyi et al, Surf. Coat. Technol., 88, (1996) 57