

〈總 論〉

무전해 니켈도금에 대하여 (II)

池泰求* 呂運寬**

Electroless Nickel Plating

T. K. Chee and W. K. Yeo

ABSTRACT

Electroless Ni-plating is often utilized in industries due to its physical and mechanical characteristics in contrast to conventional electroplatings.

Thus, electroless Ni-plating will be broadly applied in many fields. However, The physical and mechanical properties of this deposits depend largely on the structure and P content of film and heat treatment. And here discussed about the important results of those past research.

1. 서 론

무전해 니켈도금막의 물리적 및 기계적 성질은 도금층의 구조, 도금층의 P함량 및 열처리에 따라 크게 달라진다. 도금층의 P함량은 前 편에서 언급한 바와 같이 도금공정 즉, 용액의 종류 pH, 및 첨가제의 영향을 많이 받는다. 그리고 도금층의 도금한 상태에서의 구조 및 열처리에 의한 상 변화는 P함량에 따라 다르며 그에 대한 많은 연구가 있었으나 서로 견해가 일치하지 않은 것이 많다. 따라서 이들 연구에 대한 중요한 결과에 대한 고찰과 몇가지 중요한 기계적 성질의 중요한 결과에 대해 검토하였다.

2. 無電解니켈鍍金被膜의 構造

2-1. 次亞磷酸鹽을 사용한 鍍金被膜

차아인산염을 환원제로 사용한 무전해 니켈도금은 pH 및 환원제의 농도에 의해 P의 함량을 3~15% 범위로 조절할 수가 있다. 일반적으로 산성용액에서 얻어진 도금층이 암모니아 알칼리성 용액에서 얻어진 도금층보다 더 치밀하고 광택도

양호하며 P함량이 약 10% 정도로^{1,2)} 비교적 많으며 이것은 pH가 높아짐에 따라 더 크게 변화한다. 암모니아 알칼리성 용액에서 얻어진 도금층은 P함량이 약 5% 정도로 낮으며 도금 피막은 외관상 산성용액에서 얻어진 것 보다 좋지 않다.³⁾

鍍金被膜의 構造는 電子回折, X線回折, 電子顯微鏡 등에 의하여 측정되는데 A. W. Goldenstein⁴⁾은 산성도금 용액으로부터 얻은 피막을 X선회절로 관찰한 결과 非晶質이라고 보고 하였으며 V. P. Moiseev⁵⁾은 HCP (조밀육방격자), 그리고 A. H. Graham⁶⁾은 산성용액과 암모니아 알칼리성 용액에서 P의 함량이 다른 피막에 대해 전자 현미경으로 조사한 결과 모두 FCC의 微晶質이라고 보고 하였다. 浦井, 田辺⁷⁾ 등은 도금 상태의 니켈피막은 층상 구조를 가지며 P함량이 약 4% 정도로 낮은 경우에는 니켈피막 생성중에 P가 치환형으로 고용하여 니켈의 면심입방 구조로 되며 P함량이 약 7.4%로 많아짐에 따라 니켈피막은 상당히 많은 결정결함의 집합체 즉, 비정질 상태로 된다고 보고 하였다. Fig. 1은 도금층의 P함량이 7.4% 일때 도금 상태에서 전자회절상을 나타낸 것이며 Fig. 2는 P함량이 4% 일때의 전자회절상이다.

* 弘益工學專門大學 金屬科 專任講師

** 弘益工學專門大學 金屬科 教授

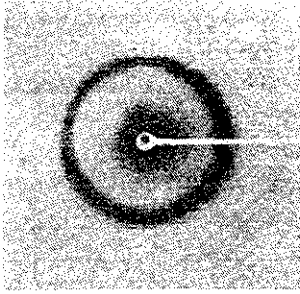


Fig. 1. Transmission electro diffraction pattern of Ni deposit state (7.4wt% P)

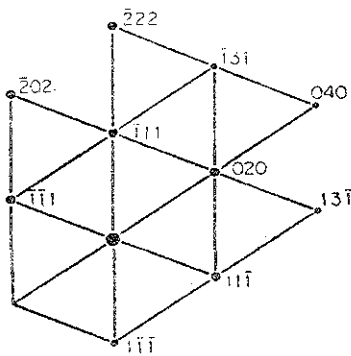
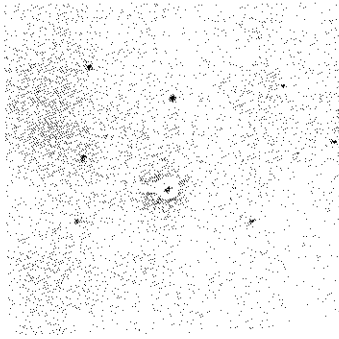


Fig. 2. Transmission Electro diffraction pattern of Ni deposit state (4% P)

Fig. 1 · 2에서 와같이 P 함량이 4% 정도에서

는 회절상이 반점으로 나타나 Ni의 결정으로 되어 있음을 나타내고 있으며 P 함량이 7.4%로 많아짐으로 회절상은 diffuse 한 형으로 되어 비정질임을 나타내고 있다.

한편 J. P. Randin⁹⁾은 도금 피막중의 P는 니켈중에 고용한 일종의 과포화 고용체로 되어 Ni_2P 형으로 화합물을 형성하고 있다고 하였으며佐田¹⁰⁾은 차아 인산염에서 환원한 微粉末이 비정질의 니켈상과 $NixP$ ($x=1.8\sim 2.2$)로 된 인화 니켈상과의 혼합체로 되어 있다고 보고하고 있다. 그리고 青木¹¹⁾은 인 화합물의 존재를 전자현미경으로 전자회절에 의해 검토한 결과 도금상태에서 P는 P의 함량이 많은 경우에는 니켈상중에 P가 고용하는 양이 적고 니켈과 화합물을 만들기 쉽기 때문에 대부분 Ni_3P_3 형으로 존재 한다고 보고 하였다. 이와 같이 도금 피막중의 P의 상태에 대해서는 니켈중에 과포화되어 있다는 설과 니켈상과 Ni-P 화합물이 공존하고 있다는 설이 있으나 정확한 결론은 앞으로 더 연구되어야 할 것이다.

무전해 니켈도금에 있어서 흥미있는 특징 중의 하나는 열처리에 의해 도금층의 경도가 증가한다는 것이다. 즉 이것은 가열에 의해 상의 변화가 일어난다고 할 수 있다. Ziehlke¹²⁾에 의하면 가열에 의해 우선 도금층의 총상 구조가 Ni_3P 와 같은 석출물에 의해 displace 되고 온도가 상승함에 따라 도금층은 서로 응집을 한다. 이러한 석출물은 $600^\circ C$ 에서 응집되고 $750^\circ C$ 이상에서는 용해성 입자가 나타난다고 보고 하였다. 이것은 浦井, 田辺¹³⁾ 등의 보고에서도 Fig. 3과 같은 결과를 나타내고 있다.

Fig. 3. a는 도금한 상태의 도금피막 구조로 Ni 피막은 새로운 용액의 침가로 육조성이 규면함에 따른 총상구조로 되어 있음을 알 수 있다. b는 $300^\circ C$ 에서 1시간 가열한 것으로 a와 큰 차이는 없으나 곳곳에서 석출이 일어나는 것을 볼 수 있다. c는 $500^\circ C$ 에서 1시간 가열한 것으로 총상구조는 거의 없어지고 석출물의 성장이 일어나고 있으며 d는 $700^\circ C$ 에서 1시간 가열한 것으로 석출물이 성장 응집하고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 4¹⁴⁾는 각각의 온도에서 가열한 Ni 피막의 구조를 X선 회절 곡선으로 나타낸 것으로 여기서 보면 Ni_3P 화합물이 석출을 일으키고 있는 것이 명백히 나타나 있다.

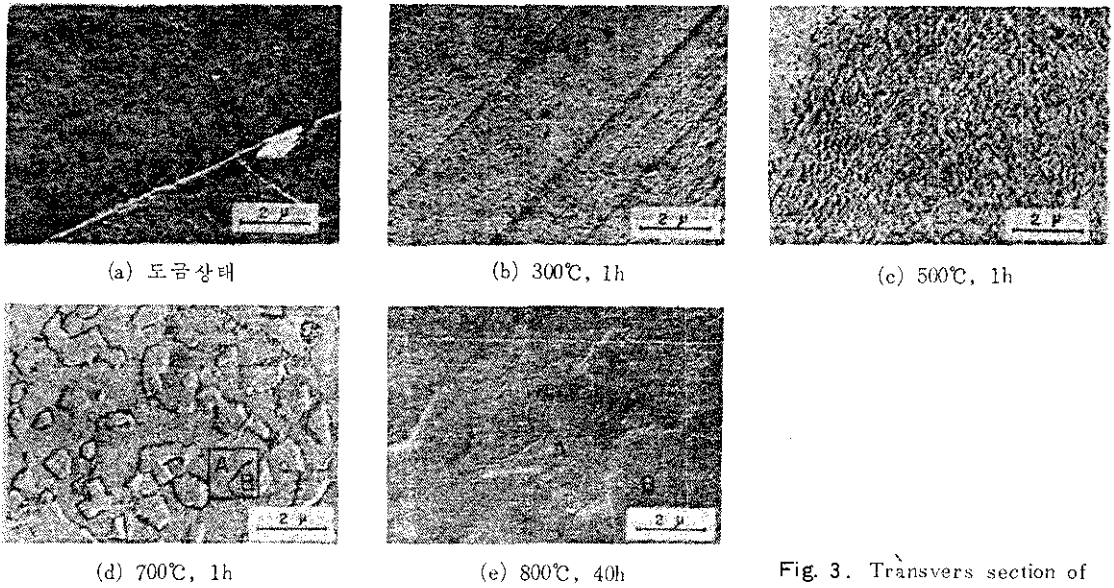


Fig. 3. Transvers section of deposit layer by refrica

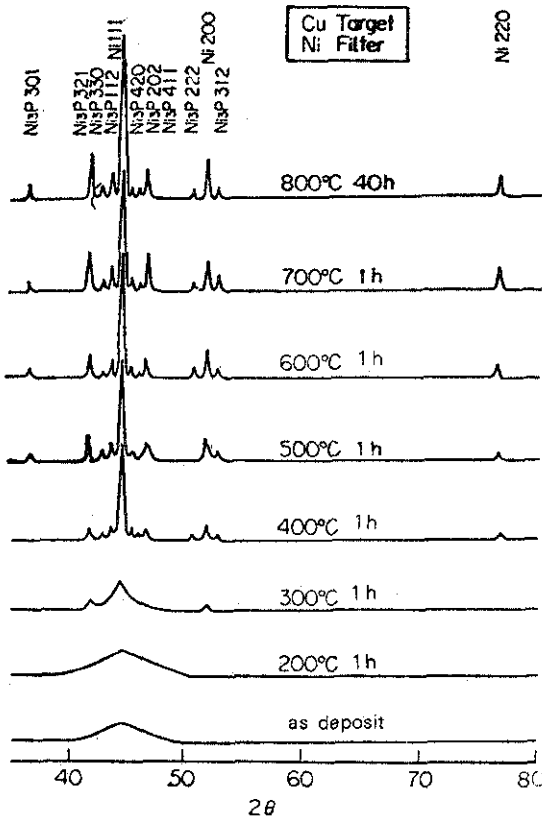


Fig. 4. X-Ray diffraction pattern of Ni deposit for various heating temperature.

또 도금 피막의 열적변화를¹³⁾ 검토한 바에 의하면 Fig. 5와 같이 270°C 부근에서 급격히 발열을 시작하여 315°C 부근에서 peak를 갖으며 변화한다. 가열중에 나타나는 이러한 발열 현상은 니켈과 P의 합성에 의한 Ni-P 화합물의 생성열이라 예상되며 이것은 Fig. 6¹³⁾의 X-선 회절곡선과 잘 일치되고 있다. Fig. 6은 무전해 니켈분말의 X선회절 곡선으로 a는 니켈의 (111)을 peak로 하는 불선명한 회절상을 나타내고 있다. 이것은 浦井⁷⁾의 설명과 같이 결정내부 결함이 많아 micro한 내부 응력에 의한 것이라 생각된다. b는 Ni-P 화합물이 생성되고 있는 것을 알 수 있으며 이때 Ni-P 화합물은 체심입방정의^{5, 13)} Ni₃P 형이라고 보고하였다. c는 이 화합물의 성장이 상당히 진행되고 있음을 나타내고 있다.

한편 J. P. Randin^{8, 9)}, 佐田¹⁰⁾ 등도 도금한 상태에서 P가 Ni₃P 형으로 존재하던 것이 가열에 의해 Ni₃P + Ni → Ni₃P 반응을 일으켜 Ni₃P로 변화된다고 보고 하였으며 靑木¹¹⁾은 Ni₃P₃가 가열에 의해 Ni₃P로 변화된다고 보고하였다. 이와같은 결과로 볼때 무전해 니켈 도금층은 가열 하게 되면 P가 Ni₃P 화합물로 존재하게 되며 이것이 경화의 원인이 되는 것이라 할 수 있다.

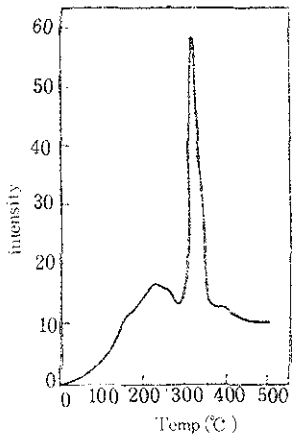


Fig. 5. DTA of Ni deposit powder

2-2. 수소화붕소 화합물을 사용한 도금피막

수소화 붕소나트륨을 환원제로한 무전해 니켈 도금은 도금 피막중에 수%의 붕소를 함유하고있다. 그리고 도금한 상태에서 도금 피막은 거의 비정질 형태로 되어 있는 것으로 알려졌다. 田辺, 液辺^{14) 15)} 등에 의하면 알루미늄의 접촉이나 3 V의 순간 통전 inoculation으로 석출시킨 도금층은 초기에 150Å 이하의 粘狀晶이 석출하여 이것이 300~1,300Å 정도의 다일정의 粒狀晶으로 성장한다고 하며 또 입상정과는 관계없이 星雲狀晶이 석출하여 시간이 경과함에 따라 針狀晶으로 成長한다고 보고 하였다.

Fig. 7은 도금 피막의 전자현미경 조직과 星雲狀晶의 전자회절 상을 나타낸 것이다. 전자회절

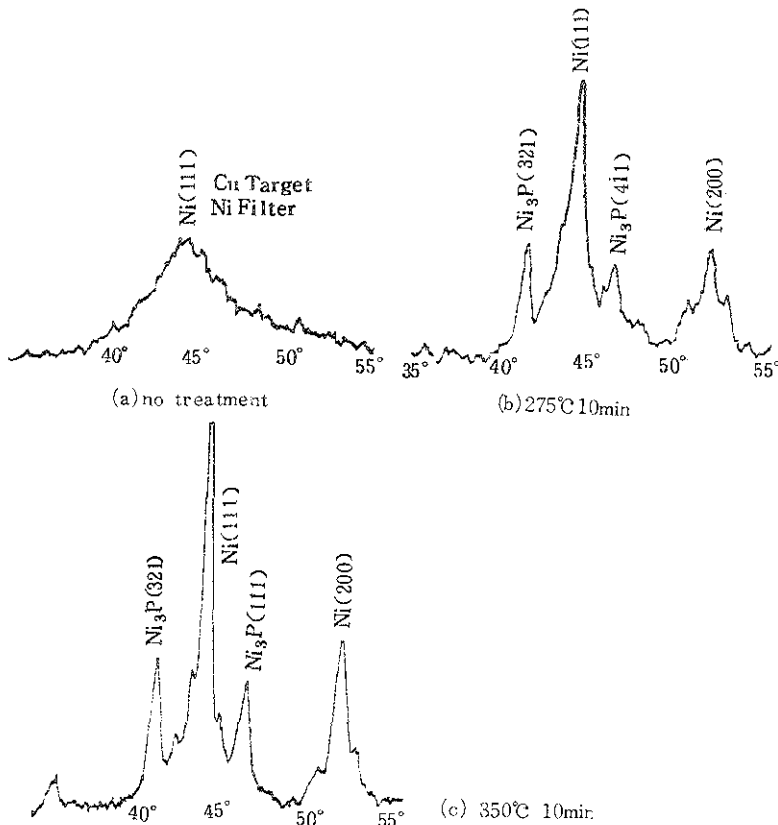


Fig. 6. Difference of X-Ray diffraction pattern of Ni deposit powder by heat treatment. (8.5% P.)

상에서 부분적으로 spotty한 부분을 나타내고 있는데 이것은 어느 정도 결정성을 갖는 것이라 할 수 있다. 그리고 N. Hedgecock¹⁶⁾에 의하면 플라 스틱과 같은 비전도체에 대한 도금층은 비정질 혹은 근본적으로 장범위 규칙격자와 다른 미세 다 결정 질로 되며 improved sensitizer(SnCl_2/HCl + aged SnCl_4)를 이용하여 얻은 도금층의 diffraction pattern은 sharp한 ring을 나타내고 있다. 이것은 어느 정도 FCC 구조를 갖는다고 보고하였다.



Fig. 7. Initial structure of Ni deposit by TEM

Ni-B 피막을 가열할때의 상변화는 Fig. 8 과¹⁷⁾ 같다. 여기서 보면 Ni- 화합물의 생성이 명확히 나타나고 있으며 이 화합물은 Fig. 9에서 알수있 드시 Ni_3B 형임을 알 수 있다. 또한 이 피막은 Fig. 10에서와 같이 가열하게 되면 280°C 부근에서 급격한 발열 반응을 수반한다. 이 피막의 열 적변화(Fig. 10)과 X선회절 상을 비교해 보면 니 켈화합물이 나타나는 온도와 급격한 발열 반응을 하는 온도가 일치함을 알 수 있으며 Ni_3B 의 생 성에 의한 발열이라 생각할 수 있다.

2-3. 히드라진을 사용한 도금 피막

환원제로 히드라진을 사용한 무전해 니켈 도금 은 차아 인산나트륨 및 수소화 붕소나트륨을 사 용한 도금 피막에 비해 순도가 높고 불순물도 2 % 정도의 窒素를 함유하고 있어 다른 니켈 피막 보다 우수한 磁氣的 성질을 가지고 있다. 이피막 의 자성은 피막 두께에 관계되며 10,000Å 정도 두께에서 保磁力 14~220. 정도이다. 피막의 性 状은 無光沢 暗灰色이고 경도는 Hv 400 정도이며

300°C 부근까지 열처리에 의해서도 경도는 거의 변화되지 않으며 400°C를 넘으면 경도는 급격히 저하한다. 인장응력은 차아 인산염을 사용한 경 우의 1,600psi에 비해 약 20배 정도 높아30,000 psi 정도이며 내식성은 좋지 못하다.

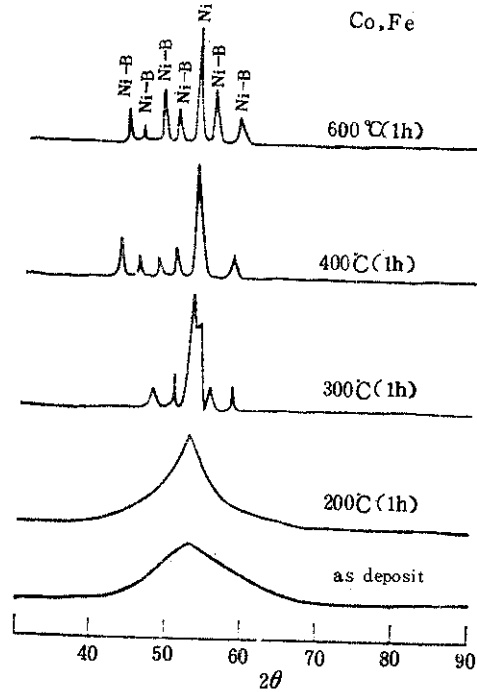


Fig. 8. Structure change by heattreatment

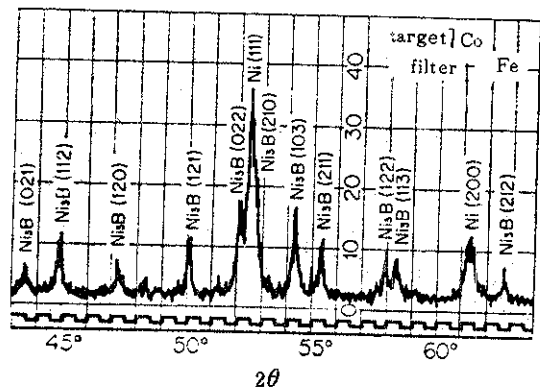


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of Ni, B deposit powder after sintering

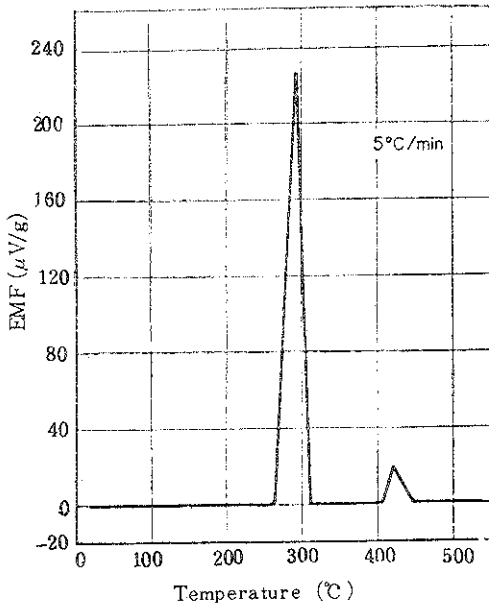


Fig. 10. DTA of electroless Ni, B deposit

3. 鍍金皮膜의 기계적 성질 (Mechanical Properties of deposits)

3-1. 경도 (Hardness)

무전해 니켈 도금피막은 니켈중에 P나 B를함

유하고 있어 열처리에 의해 상당히 높은 경도를 얻을 수 있다. 도금 피막의 열처리에 따른 경도의 변화에 대해서 많은 연구^{11) 12) 13) 18)}가 되어 왔으며 이들 결과를 종합해 보면 일반적으로 Fig. 11과 같이 나타낼 수 있다. 피막의 경도는 400°C에서 가열할 때 가장 높은 경도는 Hv 1,000 이상으로 되며 그 이상 온도에서는 온도가 증가함에 따라 감소한다. 이것은 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6에서 볼때 Ni₃P 화합물이 300°C에서 생성되기 시작하여 400°C에서 완전히 Ni₃P가 석출하여 이 온도에서 최대 경도값을 가지며 그 이상의 온도에서는 이 석출물이 서로 응집하여 경도가 감소하게 된다. 즉, 경화 원인에 있어서는 종래 여러가지 전해가 많았으나 위에 설명과 같이 무전해 니켈피막중에 P가 니켈과 혼재하여 열처리중에 P가 석출하여 이것이 경화에 기인하는 것이다.

경도는 도금층내의 P의 양, pH등 여러가지 요인에 영향을 받기 때문에 단적으로 설명할 수는 없지만 K. T. Ziehlke¹²⁾ 등에 의하면 도금층의 P를 7.2%, 8.2%, 10.3%로 변화시킬때 P의 양에 따라 경도는 별 영향이 없으나 그 이하로 P의 양이 감소함에 따라 감소한다고 보고하였다. 한편 고온 경도에 대한 연구^{16) 19) 20) 21) 22)}에 의하면, 도금층의 고온 경도는 미리 400°C에서 열처리 한쪽이 열처리 하지 않은 것보다 훨씬 높다. 그리고 열처리 한것은 400°C까지는 경질 Cr도금층보다 경도가 높으나 그 이상 온도에서는 경질 Cr도

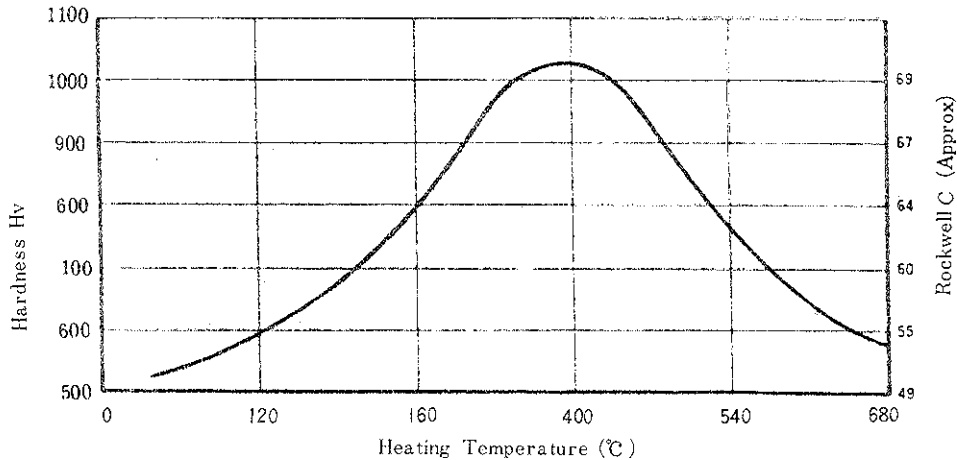


Fig. 11. Final vickers hardness number measured at room temperature hardness Hv

금층보다 낮다고 보고²¹⁾ 하였다.

수소화붕소 화합물을 사용한 도금 피막도 환원제로 차아인산염을 사용한 도금 피막과 마찬가지로 열처리에 의해 Fig. 12²¹⁾ 와 같이 경도는 400°C에서 Hv 1,000 이상으로 되며 그 이상의 온도에서는 감소한다. 이것은 Fig. 8 및 Fig. 9에서 알 수 있듯이 Ni₃B의 석출물에 의해 경도는 400°C에서 peak를 갖으며 그 이상의 온도에서는 감소한다. 이 경우의 경화도 Ni₃B의 석출에 의한 것이라 생각된다.

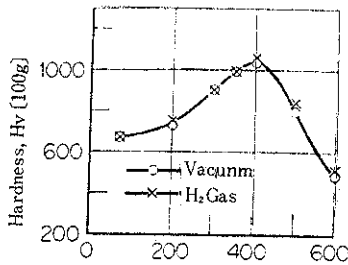


Fig. 12. Hardness of Ni₃B deposit at various heating temperature

한편 열처리 온도는 소지의 재질에 따라 선택해야 한다. 즉, Al이나 Mg같은 재질은 200°C정도에 열처리 하는 것이 좋다. 따라서 도금층의 경도는 시간과 온도에 의해 변화 되므로 재질에 따라 열처리 온도와 시간의 선택이 중요하다. Fig. 13²²⁾은 그 관계를 나타낸 것이다.

3-2. 인장강도 (Tensile strength)

무전해 니켈도금은 비교적 취성이 커서 鋼의도금층에 균열이 발생하지 않을 정도의 하중하에서는 전체 변형량이 약 2.2%²⁴⁾에 불과하며 인장강도는 45kg/mm² 정도이다. 그러나 700°C 이상에서 열처리 함으로서 이 변형량은 상당히 증가 하는 것으로 보고되고 있다.^{21) 22) 25) 26) 27)} A. H. Graham⁶⁾ 등에 의하면 도금층의 P함량이 6%일때 400°C에서 열처리 함으로서 인장강도는 감소하며 P함량이 8~9% 일때는 단지 7kg/mm² 정도밖에 되지 않으며 그리고 도금층의 P함량이 5~6% 일때는 750°C에서 열처리 함으로서 인장강도는 71~79kg/mm²으로 증가하나 P함량이 8% 일때는 31kg/mm²으로 감소한다고 보고하였다. 한편 ductility는 400~600°C 범위에서 열처리 함으로서 감소되나 P함량이 5~6% 일때는 750°C 이상에서 열처리 할때는 증가하고 P함량이 8~9% 일

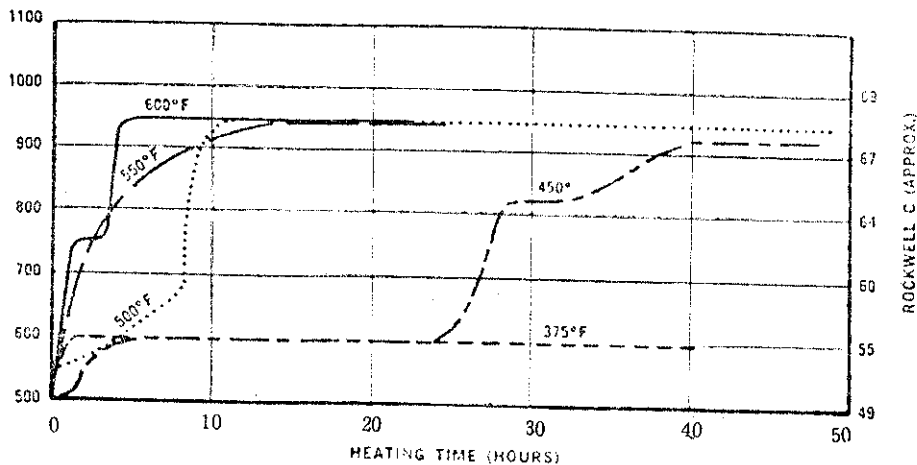


Fig. 13. Final vickers hardness number measured at room temperature

때는 감소한다고 보고하였다.

위와같은 결과를 Fig. 14²⁸⁾에 나타내었다. 여기서 열처리온도 750°C를 기준으로 해서 도금층의 P함량에 따라 강도/인성의 변화관계는 조직의 변화에 기인되는 것이라 생각된다. 즉, P함량이

5~6%일 때는 750°C에서 열처리에 의해 니켈내에 Ni₃P가 분산되는 반면 P함량이 8~9% 일 경우에는 Ni₃P내에 Ni가 분산되기 때문이라고 설명할 수 있다. Fig. 14에서 파괴변형량(strain of fracture)는 bulge test²⁸⁾에 의해 구한것이다.

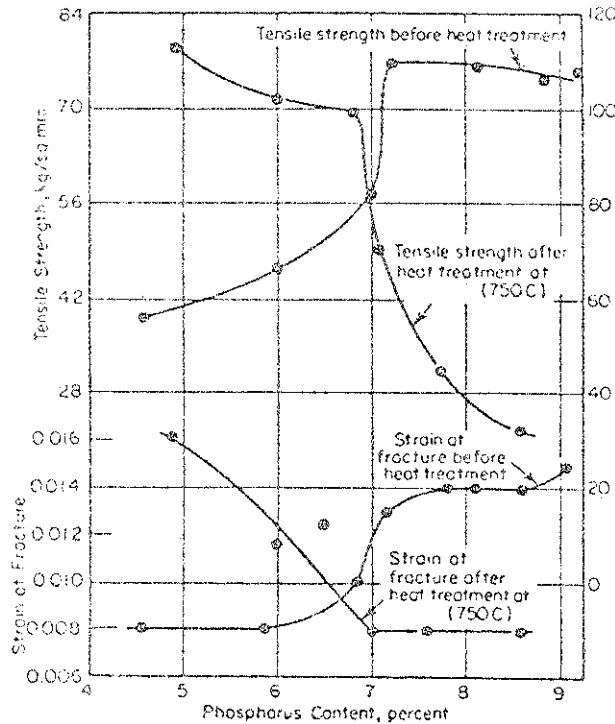


Fig. 14

Fig. 14. Change of tensile strength and strain of fracture of Ni-P deposits

3-3. 내마모성(wear resistance)

무전해 니켈도금층은 열처리함에 따라 경도가 증가되므로 그에 따라 내마모성도 증가^(8) 25) 27) 29)된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 내마모성에 영향을 미치는 요인은 상당히 많고 복잡하므로 실험체로 사용조건에서 내마모성을 관찰하는 것이 타당하다고 하겠다.

그러나 실험적으로 무전해 니켈도금층은 전해 니켈도금층과 내마모성이 상당히 크며, 열처리에

의해 내마모성이 증가되어 경질크롬층과 같은 마모지수를 갖는다고 보고^(8) 25)하고 있다. 무전해 니켈도금층은 열처리에 의해 마찰계수 변화가 상당히 적으며 650°C 이상에서 열처리 할 경우 내마모성은 경질 Cr도금층과 비슷^(8) 21) 25)하다고 보고하고 있다. 최근에는 기계공구나 부품등에 分散鍍金을하는 방법이 이용되고 있다.

分散鍍金은 전해도금액에 비전도성 금속산화물, 탄화물, 분화물등의 미세한 입자를 分散共析시킨

分散強化鍍金으로 내마모성, 내식성이 크게 향상되는 것으로 알려졌다. G. Growrilov^{30, 31, 32)} 등은 무전해 도금법으로 비교적 균일한 분산도금을 처음 성공하였으며 本間³³⁾은 각종 비금속 微粒子를 사용하여 무전해 니켈도금을 한 결과 내마모성이 크게 향상된다고 보고하였다. Fig. 15는 그 결과를 나타낸 것이다.

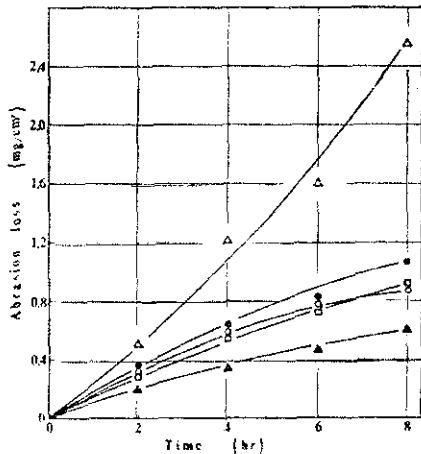


Fig. 15. Abrasion resistance of electroless deposited dispersion coatings.

▲ : SiC ● : TiO₂ □ : Al₂O₃
○ : CeO₃ △ : Ni-P

3-4. 잔유응력 (residual stress)

도금층 내의 잔유응력 특성은 도금층의 여러 성질에 중요한 영향을 미치고 있다. 즉, 도금층에 인장응력이 잔유하면 까지거나, 균열, 부풀음 등을 일으키기 쉬우며 고장력강의 피로강도가 감소

하고 기공성이 증가되어 응력부식을 일으키기 쉽게 된다.

그리고 도금층에 압축응력이 잔유하게 되면 도금층의 부착력이 증가된다. 따라서 무전해 니켈 도금층과 같이 비교적 인성이 낮은 도금층은 부착력과 도금층의 건전성을 개선하기 위해서는 약한 압축응력을 갖게하는 것이 좋을 것이다. 그러나 도금층내의 잔유응력 특성과 응력의 세기는 도금 작업공정 도금층의 두께 및 조직 그리고 素地 금속에 따라 크게 변화된다. Table 1은 도금층의 잔유응력에 대한 data^{21, 25, 33, 34, 35, 36, 37)}를 나타낸 것이다.

황동, 알루미늄과 같은 열팽창계수가 높은 재료에 대한 무전해 니켈 도금층은 압축응력이 발생하는 경향이 있으며 반면 티타늄과 베릴륨과같은 열팽창계수가 낮은 재료에 대한 도금층은 인장응력이 발생하는 경향이 있다.³⁸⁾ 그리고 열처리에 의해 티타늄과 베릴륨에 대한 도금층은 인장응력이 더 증가하고 알루미늄 황동에 대한 도금층은 압축응력이 더욱 증가한다고 보고하고 있다.

무전해 도금층의 P함량은 잔유응력에 큰 영향을 미친다. 즉, P의 함량이 증가함에 따라 인장응력은 감소하고 압축응력은 증가하는 경향이 있다.³⁹⁾ 그런데 도금층의 P함량은 주로 PH에 기인되기 때문에 그에따라 잔유응력을 조절할 수 있을 것이다. Fig. 16³⁸⁾은 P함량에 따른 몇몇 素地 금속에 대한 도금층 내부응력을 나타낸 것이다.

한편 saccharin(4g/l) 이나 organic-sulfur compound를 첨가하면 무전해 니켈도금층의 잔유응력이 감소한다는 보고^{39) 40)}도 있으며 Parker, Shah³⁸⁾은 saccharin은 도금층의 인장응력을 압축응력으로 바꿔준다고 보고하였다.

Table 1. Internal Stress Data for Electroless Nickel

Phosphorus Content, percent	Stress		Solution Composition		Operating Conditions	
	Before Heat Treatment	After Heat Treatment (190°C)	NiSO ₄ , M	Mall ₂ PO ₂ , M	pH	Temperature °C
	kg/sn mm	kg/mm ²				
0.03	14.7	No. data	0.34 (b)	(b)	10.9	90
4.5	14.2	No. data	0.027	0.19	6.0	82
6.0	6.6	No. data	0.027	0.19	5.5	82
6.9	2.7	80	0.08 (d)	0.23	5.0	82
7.0	1.6	7.3	0.08 (d)	0.23	5.0	88
7.2	0.8	6.6	0.08 (d)	0.23	4.9	94

Table. 1 (continued)

8.0	3.8	No. data	0.27	0.19	5.0	82
8.1	1.9	6.9	0.08 (d)	0.23	4.5	93
8.4	14.7	14.2	0.08 (d)	0.23	4.5	93
9.0	-- 1.4	No. data	0.27	0.19	4.5	82
10.0	-- 5.3	No. data	0.27	0.19	4.0	82
10.7	-- 5.5	0.0	0.28 (d) 08	0.23	4.0	97
11.6	-- 9.0	0.0	0.08 (d)	0.32	4.0	94
12.2	-- 7.4	-- 0.8	0.08 (d)	0.23	4.0	93
12.4	-10.8	-- 2.7	0.08 (d)	0.23	4.0	91

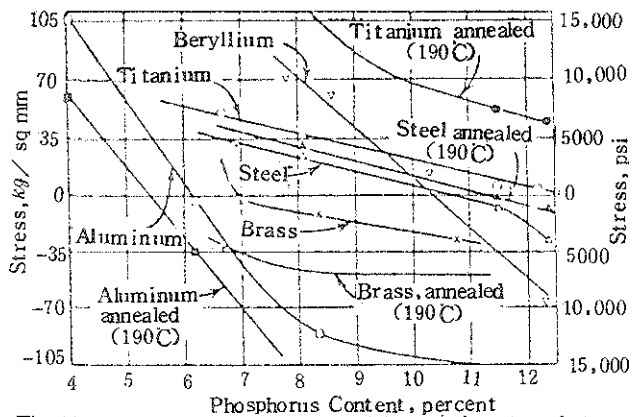


Fig. 16 Internal stress in electroless nickel as a function of phosphorus content on metals with a high expansion coefficient (aluminum and brass) or a low expansion coefficient (steel, beryllium, and titanium).

3-5. 내식성 (corrosion resistance)

보통 전해 니켈도금층의 부식시약에 의해 무전해 니켈 도금층도 부식된다. 그러나 같은 부식에 대해서 무전해 니켈 도금층은 전해니켈 도금층보다 부식저항이 더 크다. 이것은 도금층의 두께가 전해도금층보다 동일하고 공공이나 기공 등 다른 결함이 작기 때문이다. 그리고 무전해 니켈도금층에 발레산을 첨가하면 pin hole이 상당히 감소하여 내식성이 좋아진다는 보고⁴¹⁾도 있다. 알칼리 용액에서 얻어진 무전해 니켈도금층은 산성용액에서 얻어진 도금층보다 표면상태가 양호 하지만 부식저항은 더 나쁜 것으로⁴¹⁾⁴²⁾알려졌다.

그리고 일반적으로 무전해 니켈도금층은 600°C 정도에서 열처리 함으로서 부식저항이 상당히 증

가한다고 보고⁴²⁾⁴³⁾하고 있다. 이때 열처리는 공기중이나 혹은 질소 가스 분위기에서 하는 것이 좋으며 수소 분위기에서는 미세균열을 일으켜 수소가 확산해 들어감으로서 부식저항을 감소시킨다.

清水; 石橋⁴⁴⁾ 등은 산성도금용액에서 pH변화로 도금층의 P함량을 변화시켜 1N 황산용액 중에서 용해감량을 측정한 결과 무전해 니켈도금층의 내식성은 P 함량에 따라 다르며 일반적으로 P 함량이 증가함에 따라 내식성이 상당히 증가한다고 보고하였다. Fig. 17은 그 결과를 나타낸 것이다.

그리고 철소지에 무전해 니켈도금을 할때 錫⁴⁵⁾이나 구리⁴⁶⁾ 등과 함께 동시 석출시키면 부식저항이 크게 증가되는 것으로 알려졌다.

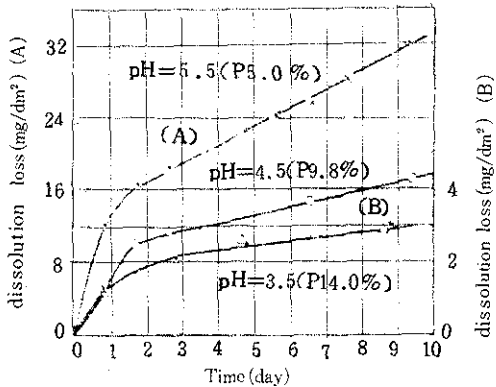


Fig. 17. Dissolution loss of electroless Ni deposit at 1N-H₂SO₄ solution

4. 결 언

도금한 상태의 무전해 니켈층은 생성과정에 있어서 도금액 조성의 급격한 변화 즉, 새로운 용액의 첨가로 Ni도금층은 층상구조로 된다. Ni도금층의 구조는 P 함량에 따라 변화된다. 그러나 구조는 P 함량에 따라 Ni 중에 p가 파괴화된 고용체 상태로 존재한다는 설과 니켈과 P 화합물로 존재한다는 설이 있으나 앞으로 더 연구되어야 할 것으로 생각된다.

Ni도금층은 가열에 의해 P 원자의 확산으로 안정한 Ni₃P를 생성하여 경도를 증가시킨다. 경도는 400°C에서 1hr 가열함으로써 최대 Hv 1,000 이상으로 되며 그 이상의 온도에서는 감소한다. 그리고 P 함량이 7% 이상에서는 경도에 영향을 미치지 않는다.

그밖의 기계적 성질은 피도금물의 종류 및 상태에 따라 크게 달라지므로 무전해 니켈 도금의 독특한 여러가지 기계적 성질들 중에 다른 재료에 비해 경제적으로 이용할 수 있는 성질들을 선택하여 사용해야 할 것이다. 즉, 경질크롬 도금 대신 무전해 니켈 도금을 이용하거나 stainless steel을 사용하는 대신 mild steel에 무전해 니켈 도금을 하여 사용하는 경우 상당히 경제적이다.

- 이 밖에 응용될 수 있는 몇가지 예를 보면
- 알루미늄, 마그네슘 및 베릴륨의 soldering 이나 절강재료를 brazing 할때
 - 전해도금시 전해액에서 galvanic 작용을 방지하기 위해 도금할때
 - 마모된 pump의 impeller에 다시 무전해 니켈 도금을 하는 경우와 금형등에 무전해 니켈도금

을 함으로서 경제적으로 이용될 수 있다.

- 알루미늄이나 구리에 무전해 니켈도금을 하여 열처리를 함으로서 자성을 갖게되므로 전자 및 통신기기에 이용할 수 있다.

Reference

- 1) G. Gutzeit; Plating, 46, 1158, 1275 (1959)
- 1) J. P. Randin; H. E. Hintermann; Plating 54, 523, (1967)
- 3) 石橋, 手塚, 神原; 金屬表面技術, 13, 307 (1962)
- 4) A. W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schrosberger and G. Gutzeit; J. of Electrochem. Soc., 104, 104 (1957)
- 5) V. P. Moiseev; Izv. Acad. Nauk. S. S. S. R., 26, 384 (1962)
- 6) A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read; J. of Electrochem. Soc., 112, 401 (1965)
- 7) 浦井茂雄, 田辺良美; 金屬表面技術 18, 435 (1967)
- 8) J. P. Randin, P. A. Maire, E. Sauver, H. E. Hintermann; J. of Electrochem. Soc., 114, 442 (1967)
- 9) J. P. Randin, H. E. Hintermann; J. of Electrochem. Soc., 115, 480 (1968)
- 10) 佐田進, 白岐高保, 森田青; 工化誌, 71, [5], 626 (1968)
- 11) 青木公二, 鷹野修, 石橋知, 林忠夫; 金屬表面技術, 28, 1, 13 (1977)
- 12) K. T. Ziehlke, W. S. Pritt, C. H. Mahoney; Metal progress, 77, 84, Feb (1960)
- 13) 三谷裕康, 庄司啓一郎, 神戸徳藏; 金屬表面技術, 17, 379 (1966)
- 14) 田辺良美, 渡辺徹; 金屬表面技術, 21, 12, 665 (1970)
- 15) 田辺良美, 渡辺徹; 金屬表面技術, 23, 1, 39 (1972)
- 16) N. Hedgecock, P. Tung, and M. Schlesinger; J. of Electrochem. Soc. 122, 7, 867 (1975)
- 17) 神戸徳藏; 金屬表面技術; 20, 6, 279 (1969)
- 18) 神戸徳藏; " ; 16, 106 (1965)
- 19) 青木公二, 石橋知; 金屬表面技術, 20, 115, (3) (1969)

- 20) L. Domnikov; Metal Finishing, 60, 67, Nov.(1962)
- 21) H. Wiegand, G. Heinke, & K. Schwitzgebel; Metaloberflaeche, 22, 304(1968)
- 22) M. G. Lozinskiy, G. G. Zusmanovich; V. S. Mirotvorskii; Metal Sci, Heat Treat. Metals (7-8), 363-364(1961)
- 23) F. Spencer; Metal Finishing; 12, 58(1974)
- 24) C. Baldwin, T. K. Such Trans Inst Metal Fin., 46, 73(1968)
- 25) G. Gutzeit; Trans Inst Metal finsih., 33, 383(1956)
- 26) G. Gutzeit, E. T. Mapp; Corrosion Technology 3, 68(1956)
- 27) G. Fitzgerald-Lee; Product Finishing(London) 13, 68(May 1960)
- 28) H. J. Read, T. J. Whalen; Proc Amer Electropl Soc, 46, 318(1959)
- 29) K. Parker; Plating, 61, 834(1974)
- 30) G. Gawrilov, E. Owtscharova; Galvanotechnik, 64, 23(1973)
- 31) G. Gawrilov, E. Owtscharova; Metaloberfl, Angewandte, Electrochemie, 27, 41(1973)
- 32) G. Gawrilov; Galvanotechnik, 65, 858(1974)
- 33) 木間英夫, 三井秀雄, 水島信也; 金属表面技術, 28, 539(1977)
- 34) J. W. Dini, P. R. Coronado; Plating, 54, 385(1967)
- 35) K. Parker, H. Shah; J. Electrochem. Soc., 117, 1091(1970)
- 36) R. M. Shemanski, J. G. Beach, R. E. Maringer; J. Electrochem Soc., 116, 402(1969)
- 37) N. Spahn; Trans. Inst Metal. Fin., 42, 364(1964)
- 38) K. Packer, H. Shah; Plating, 58, 230(1971)
- 39) V. V. Dvysyanin, V. N. Novikov, A. V. Ryabchenkov; Protection Metal, 3, 496(1967)
- 40) B. C. Bartlett, L. Cann, J. L. Hayward; Plating, 56, 168(1961)
- 41) Hitachi Limited, Japan Kokai 7,509, 536 Jan(1975)
- 42) C. H. De Minjer, A. Brenner; Plating, 44, 1294(1957)
- 43) W. H. Metzger; A. S. T. M. Special Technical Publication 1959, No. 265, 13
- 44) 清水泰, 石橋知; 金属表面技術, 19, 419(1968)
- 45) P. Cavallotti, G. Salvago; Electrochemica Metallorum, 3, 23(1968)
- 46) A. Buneekas; Zashchita Metallov (Protection of Metals), 4, 338(1968)

* 질 의 응 답 *

○ 수철부품에 $30A/dm^2$ 으로 1분간 양극처리 한 후 $30A/dm^2$ 으로 정질부품을 하고 있으나 피부력이 나빠 문제를 겪고 있다. 어떻게 하는 것이 좋은가?

○ 일반적으로 수철은 양극처리를 하면 노후의 피부력이 매우 나빠진다. 이때는 필수 있을때도 양극처리 시간을 짧게하는 것이 필요하다. 그러나 주철의 제철에 따라 최적의 처리시간이 크게 달라지므로 사용하는 재질에 합당한 가장 짧은에 정시간을 정확하게 알아두는 것이 중요하다. 또한 예칭의 관계상태가 욱온에 따라 상당히 영향을 받으므로 도금조건에 관해서는 전류밀도만 국

한하지 말고 욱온의 관리를 엄밀히 해야 한다. 한편 예칭시간을 너무 짧게하면 밀착불량이 생기기 쉬우므로 이를 방지하기 위해서는 하지에 액체오오닝, 샌드블라스트 등을 시행하여 요철을 만들어 주므로써 기계적인 부착력을 크게하는 것도 하나의 방법이다.

도금의 피부력을 좋게 함에는 도금조기에 커다란 스트라이크 전류를 걸어주는 방법이 일반적으로 시행되고 있는데 특히 주철이나 구리합금과같은 피부력이 나쁜 재질에 도금할때는 정상전류의 2배이상의 스트라이크도 가끔 쓰여지고 있다.