

무전해 Ni 복합도금 과정에서 분말의 공석 기구에 대한 연구 (I)

이원해 · 이승평

A Study on the Mechanism for the Formation of Particles in electroless Ni Composite Coating (I)

Won-Hae Lee · Seung-Pyoung Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang, University

Seoul. 133-791

Codeposition of inert particles in a metallic matrix by electroless plating process involves two phenomena. Firstly, the adsorption of ionic species on the inert particles and secondly, the adsorption of inert particles on the cathode. In the present paper the first adsorption phenomenon and in the next paper the second one are studied in greater detail for the Ni-SiC, Ni-Al₂O₃ and Ni-WC systems. Measurements of the zeta potentials for the SiC and Al₂O₃ particles have been made in different electrolyte solutions and the ionic species adsorbed on the particles studied. The addition of sodium acetate, trisodium citrate and sodium phosphinate to nickel sulfate solution promotes the zeta potential of SiC and Al₂O₃ particles, but zeta potential of SiC particles is more positive than Al₂O₃ particles although the amount of nickel ion adsorbed on the Al₂O₃ particles become greater than that of the SiC particles. It is suggested that this is due to adsorption of Na ion onto the surface of SiC particles.

1. 서 론

복합도금 (composite coating) 하면 전착면에 분말들이 균일하게 분산되어 공석하므로, 분말과 소재금속을 적당히 조합하여 표면의 내마모성¹⁾²⁾, 내마찰성³⁾을 향상시킬수 있고 또한 분산강화⁴⁾ 합금도금, 방식⁵⁾ 작색표면⁶⁾도 제조할 수 있다. 이와 같이 금속과 비금속의 표면을 특수하게 처리하여 금속의 광택과 내식성을 유지하면서도 다양한 기능성

을 부여하는 것이 복합도금의 목적이다. 복합도금은 1950년대 후반에 전기도금법으로 처음 개발된 후 많은 연구가 행해지고 있으나 그 대부분은 여러 종류의 소재⁷⁾ 금속(Ni, Co, Cr 등)에 각종의 분말을 공석하는 방법, 복합도금층의 물리, 화학, 기계적인 특성 및 응용 결과에 대한 것들이었고, 분말이 소재금속에 공석하는 반응기구(mechanism)를 연구한 논문은 많지 않았다. 더욱이 이 반응기구에 대한 논문들도 모두 전기도금법으로 제조한 복합도금에 대

한 것들이었고 부전해 복합도금의 반응기구를 연구한 논문은 거의 없다. 그러므로 본 연구에서는 부전해법으로 복합도금이 되는 과정을 조사하고 그 과정을 검토하여 부전해 복합도금의 반응기구를 밝히고자 한다.

지금까지 발표된 반응기구는 1972년 Guglielmi¹⁾의 2단계 흡착이론과 3단계²⁾ 공석이론 및 기계적인³⁾ 메립론의 3종류가 있으나, 이 이론들이 모두 공통적으로 주장하고 있는 것을 간단히 요약하여 보면 다음과 같다.

1단계 : 도금액 속에 현탁하여 있는 분말은 도금액에 존재하는 여러 종류의 ion이나 용매 분자를 흡착하여 +나 -의 표면전하, 즉 ζ 전위(zeta potential)를 갖는 분말로 된다 (loose adsorption).

2단계 : +의 ζ전위를 가지고 있는 분말만 정전기적인 작용으로 -의 전극에 매달려 있는 동안, 계속 도금되고 있는 소재금속에 의하여 매립된다(strong adsorption).

그러므로 본 연구에서도 (가) 도금액에 현탁하여 있는 분말의 표면에 흡착한 +ion과 ζ전위와의 관계, (나) 이 -ion과 ζ전위가 공석에 미치는 영향의 두 부분으로 나누어서 부전해 복합도금의 반응기구를 연구하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시료와 복합도금액

복합도금층은 사용하는 분말의 종류에 따라서 그 특성이 변하나, 본 실험에서는 내마모성의 복합도금층을 제조하기 위하여 초경 분말인 WC, SiC, Al₂O₃분말을 사용하였다. WC분말은 한국의 신생공업사, SiC와 Al₂O₃분말은 일본의 昭和電工에서 제조한 연마재이다. 이 분말들을 탈지액, 0.1M HCl, 0.1M NaOH용액으로 불순물을 제거한 후 온수와 증류수로 반복하여 세척하였고, 증류수에서 수선(elutriation)하여 -3μ인 분말만을 회수하여 시료로 사용하였다.

공석의 초기 과정을 현미경으로 조사할 때, 전극에 내재되어 있는 불순물, 조직과 공석하여 있는 분말의 혼동을 피하기 위하여 전극은 순동판을 사용하였으며, 크기는 100mm × 10mm × 0.2mm인 직사각형의 형태로 제작하였다. 이 전극을 액체 연마재(PIKAL CARE, 일본 磨料 공업사 제품)로 경면처리한 후 알칼리 탈지→수세→5% H₂SO₄용액→수세→0.1% PdCl₂용액에 3~5sec 침지→수세→약 차아인산나트륨 용액에 보관한 다음 필요할 때 수세하지 않고 도금액에 넣어 실험하였다.

차아인산염¹⁰⁾을 환원제로 하는 산성 무전해 Ni 도금액은 황산 니켈계 도금액과 염화 니켈계 도금액을 사용하고 있으나, 부전해 Ni 복합도금액에 Cl⁻ion¹¹⁾이 존재하면 분말의 공석에 나쁜 영향을 주기 때문에 무전해 Ni 복합도금액은 대부분 황산계 Ni 도금액을 사용한다. 그러므로 본 실험에서도 다음과 같은 조성의 황산계 도금액을 사용하였으며, 공석 초기의 현상을 용이하게 관찰하기 위하여 도금속도가 느린 이¹²⁾ 조성의 도금액을 선택하였다. 이 도금액은 일본제 1급 시약으로 제조하여 사용하였다.

황산니켈(NiSO ₄ · 6H ₂ O)	35(g/l)
차아인산나트륨(NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)	10(g/l)
초산나트륨(NaC ₂ H ₃ O ₂ · 3H ₂ O)	7(g/l)
구연산나트륨(Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O)	10(g/l)
pH	5.6~5.8.
도금온도	85 °C.
도금속도	6μm/h.

2-2 ζ전위의 측정

ζ전위는 현미경¹³⁾ 전기영동법으로 측정하였고, 측정장치의 模式圖와 cell을 Fig.1에 나타내었다.

이 cell에서 전극 사이의 거리¹⁴⁾는 75mm로 하였고, cell내부의 측면으로 인하여 생기는 전기 침투효과를 최소화 하기 위하여 깊이 1mm 폭 30mm인 장방형 cell을 투명한 아크릴로 만들었다.

ζ전위를 측정하려고 하는 용액에 -3μ의 분말을 약 10mg/l의 비율로 현탁시키고, 자석 교반기로 대략 30분 정도 교반하면서 용액의 종류에 따라 NaOH,

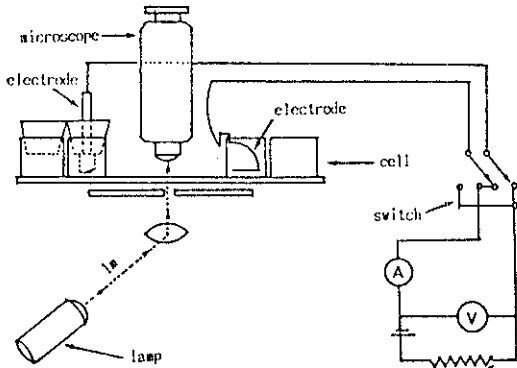


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for measurement of zeta potential.

HCl, H₂SO₄로 pH를 조정하였다. 이 현탁액을 기포가 생기지 않도록 천천히 cell에 넣은 후, cell의 오른쪽 cylinder는 고무 마개와 전극이 끼워져 있는 고무 마개로 막아서 현탁액이 cell속에서 움직이지 않도록 하였다. 이 cell을 현미경의 stage위에 올려 놓은 다음, 적정 전위(DC 50 volt)를 걸면서, cell깊이의 10%, 20%, 50%, 80%, 90% 되는 위치를 통과하는 분말을 추적하였다. 이 분말이 일정한 거리(μm)를 지나는 시간(sec)을 stopwatch로 재어서 분말의 이동 속도를 측정하였다. 현미경의 배율은 대안렌즈 10 \times , 대물렌즈 20 \times 로 하였으며 배회 전극의 극성을 바꾸면서 20회 측정하여 그 평균치를 취하였다.

본 연구에서 사용한 cell 내부에 있는 용액의 이동속도가 zero로 되는 위치는⁽¹⁶⁾ cell 깊이의 21%와 79%인 상부 정지대와 하부 정지대이므로, WC 분말과 SiC 분말처럼 이동속도 분포가 cell 깊이에 대칭인 경우(Fig.2과 Fig.3)에는 상부 정지대와 하부 정지대를 통과하는 분말의 이동속도를 평균하여 그 분말의 이동속도로 하였다. 그러나 Al₂O₃ 분말과 같이 비대칭인 경우(Fig.4)에는 상부 정지대만을 통과하는 속도를 그 분말의 이동속도로 취하였다. 이와 같이 하여서 측정된 WC, SiC, Al₂O₃ 분말의 이동속도를 Smoluchowski식에⁽¹⁷⁾ 대입하여 각 분말의 ζ 전위를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Cell깊이에 대한 분말의 이동속도 분포

현미경 전기영동도 측정범으로 분말의 ζ 전위를 측정할 때 분말의 이동속도는 분말의 종류에 따라서 cell 깊이의 중심에 대칭 또는 비대칭인 2차 곡선으로 된다. 그러므로 본 연구에서 사용한 cell속에서 각 분말의 거동을 알기 위하여 WC, SiC, Al₂O₃분말을 증류수에 현탁한 후, 현탁액의 pH에 따라 각 분말의 이동속도를 측정하였고 그 결과를 Fig.2, Fig.3, Fig.4에 나타내었다.

WC 분말과 SiC 분말의 이동속도 분포는 cell 깊이의 중심에 대칭인 2차곡선이었으나, Al₂O₃ 분말은 산성역과 중성역에서 약간 비대칭인 곡선으로 되었다. 다시 말하면 Al₂O₃ 분말의 이동속도는 cell의 상부보다 하부에서 약간 느리다. 이와 같은 현상이 나타나는 원인은⁽¹⁵⁾ 아직까지 명백하게 밝혀지지

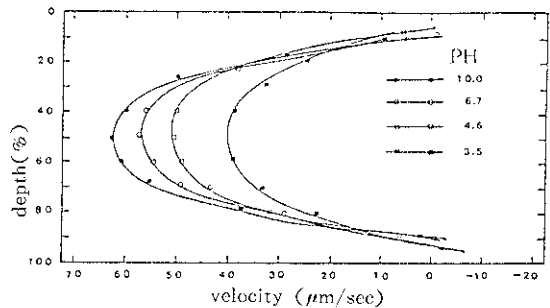


Fig. 2 Distribution curves of electrophoreties for WC particle in proportion to depth of cell.

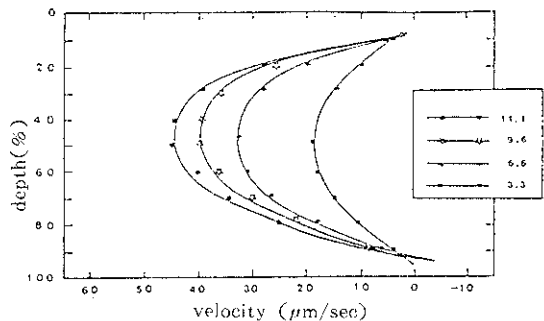


Fig. 3 Distribution curves of electrophoretic velocities for SiC particle in proportion to depth of cell.

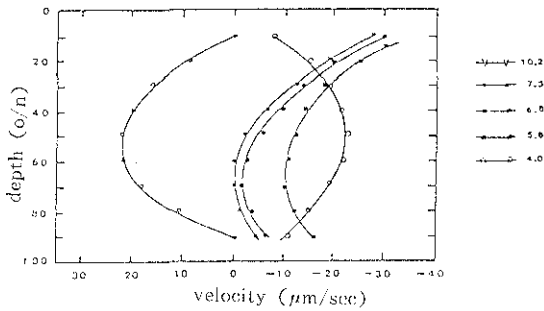


Fig. 4 Distribution curves of electrophoreties for Al_2O_3 particle in proportion to depth of cell.

않았지만, 분말이 cell 의 밑면에 침적, 부착되어 상부 벽면과 하부 벽면의 대전 상태가 다르기 때문이라고 생각된다.

3. 2 흡착된 Ni^{2+} 이온과 ζ 전위

본 실험에서 사용한 부전해 Ni 도금액에 Al_2O_3 분말을 현탁하였을 때, Al_2O_3 분말의 표면에 흡착되어 있는 Ni^{2+} 이온의 종류와 ζ 전위의 관계를 알기 위하여, 다음의 각 용액에서 Al_2O_3 분말과 SiC 분말의 ζ 전위를 측정하였고, 또 각 용액에 Al_2O_3 분말을 첨가한 다음, 용액의 pH 변화와 Ni이온의 흡착량을 조사하였다.

Al_2O_3 분말과 SiC 분말에 흡착되어 있는 Ni^{2+} 이온의 흡착속도와 pH 변화를 측정하기 위하여 각 분말을 500g 씩 1ℓ의 NiSO_4 용액(50g/ℓ, pH 5.8)에 넣고 일정한 시간마다 용액의 pH 변화와 Ni^{2+} 이온의 흡착량을 측정하여 그 결과를 Fig.5에 나타내었다. Al_2O_3 분말의 경우 pH는 거의 변하지 않았으나 Ni^{2+} 이온의 흡착량은 시간이 경과함에 따라 증가하며 약 1시간후에는 대략 일정한 값에 도달하였고 그 이후에는 거의 변화하지 않았다. 그러나 SiC 분말은 흡착속도가 매우 빨라서 본 실험에서는 흡착하는 과정을 측정할 수 없었다. 즉 SiC 분말을 용액에 넣는 순간 이미 용액의 pH는 0.5정도 감소하였고 Ni^{2+} 이온의 흡착량도 거의 일정한 값에 도달하였다. 그러므로 본 실험에서는 Al_2O_3 분말과 SiC 분말의 표면에 각 이온들이 충분히 흡착되어 있도록 24시간 후에 Ni^{2+} 이온의 흡착량과 pH변화를

측정하였다.

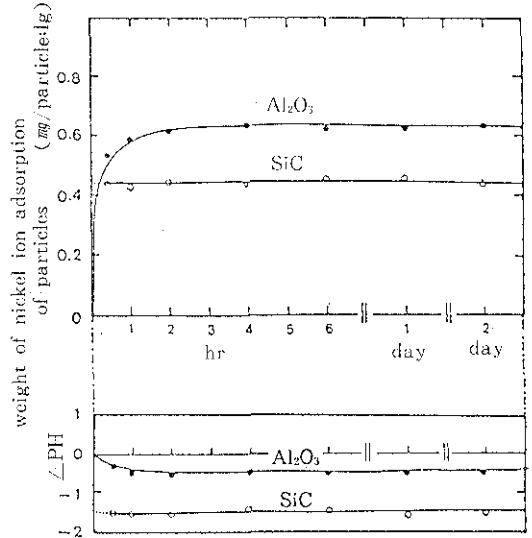


Fig. 5 Weights of nickel ion adsorption and ΔPH with time on particles in NiSO_4 solution.

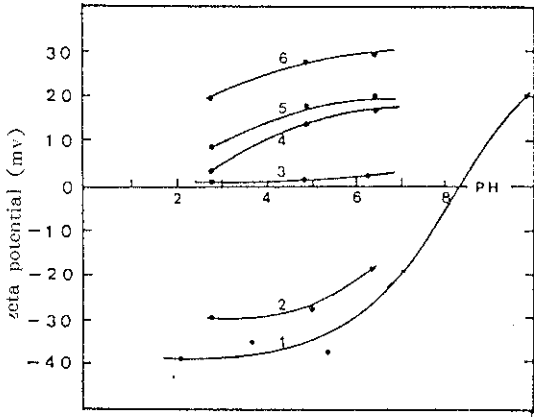
(1) 증류수에서의 ζ 전위

증류수의 pH를 변화 시키면서 WC, SiC, Al_2O_3 분말의 ζ 전위를 측정하여 Fig.6의 (a)와 (b) 나타내었다.

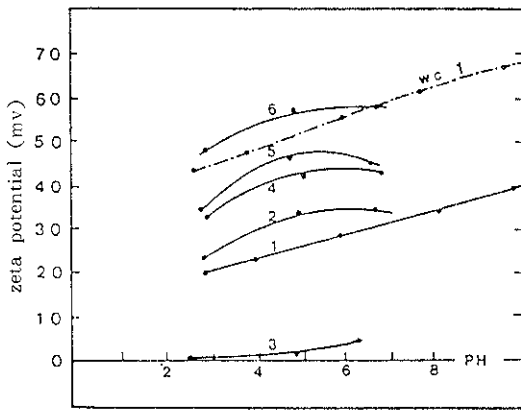
WC와 SiC 분말의 ζ 전위는 모든 pH에서 $-$ 이었고 pH가 증가함에 따라 증가하였고, Al_2O_3 분말은 등전점인 pH 8.5이하에서는 $-$ 이었으나 그 이상에서는 $+$ 이었다. 그러므로 증류수에 현탁하여 있는 WC와 SiC 분말은 항상 OH^- 이온을, 그 이상에서는 H^+ 이온을 더 많이 흡착한다는 것을 알 수 있다.

(2) NiSO_4 용액에서의 ζ 전위

현미경 전기영동도 측정법으로 분말의 전위를 측정하는 경우, 전해액의 농도가 0.01M 이상이면 음극에서 수소 gas가 발생하면서 cell속에 있는 용액이 움직이기 때문에 ζ 전위를 측정할 수 없었다. 그러므로 본 실험에서는 이 농도보다 낮은 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 NiSO_4 용액에서 SiC, Al_2O_3 분말의 ζ 전위를 측정하였다. 차아인산나트륨을 환원제로 사용하는 부전해 Ni 도금액의 pH가 대략 3이하이면 도금상태가 불량하고, 또 pH가 6.5 이상이면 수산화 Ni($\text{Ni}(\text{OH})_2$)가 생성되어 도금층의



(a) Al₂O₃



(b) SiC and WC

Fig. 6 Change of zeta potential with PH for Al₂O₃, WC and SiC particles.

- 1. in pure water
- 2. in NaH₂PO₄ solution
- 3. in NiSO₄ solution
- 4. in NiSO₄ + NaH₂PO₄ solution
- 5. in NiSO₄ + NaH₂PO₄ + sodium acetate solution.
- 6. in NaHO₂ + NaH₂PO₄ + sodium acetate + trisodium citrate solution

(OH)₂, $K_{sp}^{(20)}$: 2.0×10^{-15} 의 백색 침전이 생겨서 도금 할 수 없기 때문에 일반적으로 약 4.5 ~ 6의 pH 범위에서 하여야 하므로 이 범위에서 ζ전위를 측정하여 그 결과를 Fig.6에 나타내었다.

NiSO₄용액에서 SiC와 Al₂O₃ 분말의 ζ전위는 모두 + 이었고 pH가 증가함에 따라 약간 증가하였으나 거의 zero에 가깝다. 증류수에서 Al₂O₃ 분말의 ζ전위는 이 pH범위에서 모두 - 이었으나 NiSO₄용액에서는 + 이었으며 증류수에서는 H⁺ 이온보다 OH⁻ 이온을 더 많이 흡착하고, NiSO₄용액에서는 anion (OH⁻, SO₄²⁻) 보다 cation (H⁺, Ni²⁺)이 더욱 많이 흡착되어 있을 것으로 생각된다. 이 H⁺ 이온과 Ni²⁺이온의 cation중에 어느 이온이 더 많이 흡착되어 있는가를 알기 위하여 증류수에 NiSO₄를 5, 10, 30, 50(g/l)씩 용해하고, 각 용액의 pH를 3, 5.5, 6, 5 정도로 조정 한 후, Al₂O₃ 분말을 각 용액에 500 g/l씩 넣었다. 분말의 표면에 각 이온들이 충분히 흡착하여 있도록 약 24시간 방치한 다음, Al₂O₃ 분말과 상등액을 분리하였다. 이 상등액에 함유되어 있는 Ni²⁺이온의 양을 EDTA로 용량분석(상등액에 MX지시약을 넣고 진한 암모니아수로 pH 7을 조정하면서 0.01M EDTA표준액으로 적정하였다.) 하여 Al₂O₃ 분말의 표면에 흡착한 Ni²⁺이온의 양을 측정하고, 또한 이 상등액의 pH를 측정하여 pH의 변화량을 조사하였다.(Fig.7과 Fig.8)

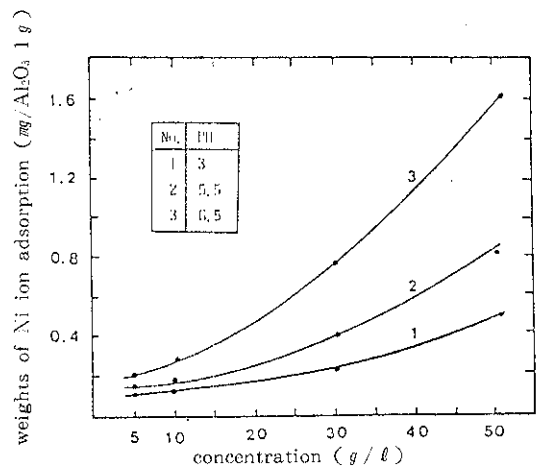


Fig. 7. The relationship between Ni ion adsorption on alumina and pH at various nickel sulphate concentrations.

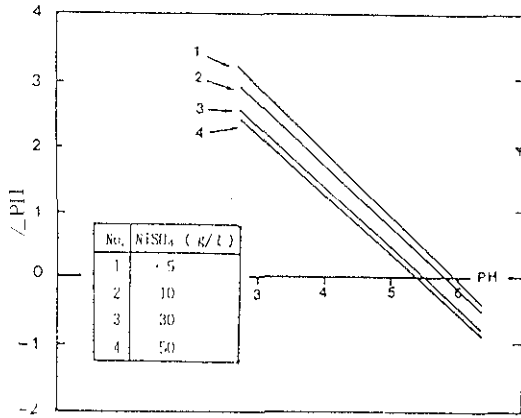


Fig. 8. pH-pH diagram in different nickel sulphate concentrations.

가 용액에 현탁하여 있는 Al_2O_3 분말은 모두 Ni^{2+} 이온을 흡착하였으나 그 흡착량은 용액의 pH와 $NiSO_4$ 농도에 따라 큰 차이가 있었고, 또한 H^+ 이온과 OH^- 이온의 흡착량도 용액의 pH에 크게 영향을 받았다. 즉 pH 3의 경우, pH가 대략 3정도 증가하였으므로 Ni^{2+} 이온보다는 H^+ 이온을 많이 흡착하였으나, pH 5.5일 경우에는 pH의 변화가 거의 없었으므로 H^+ 이온이나 OH^- 이온은 거의 흡착하지 않고 Ni^{2+} 이온만 흡착하였다는 것을 알 수 있다(이 두 경우 ζ전위의 값은 거의 같다). 그리고 pH 6.5에서는 pH가 약 0.5정도 감소하였으므로 Ni^{2+} 이온과 약간의 OH^- 이온도 흡착하였다. 이와 같이 pH가 낮은 영역에서는 Ni^{2+} 이온보다 H^+ 이온을 많이 흡착하고 pH가 높은 영역에서는 H^+ 이온보다 Ni^{2+} 이온이 많이 흡착하여서 증류수에서 있었던 ζ전위가 +로 변화하였다는 것을 알 수 있다.

(3). NaH_2PO_2 용액에서의 ζ전위

무전해 Ni복합도금할 때 환원제로 사용하는 NaH_2PO_2 의 용액(2×10^{-3} mole/l)에서 SiC와 Al_2O_3 분말의 ζ전위를 측정하여 Fig.6에 나타내었다. SiC 분말의 ζ전위는 -하였으나 Al_2O_3 의 ζ전위는 +이었고, 모두 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다. 또한 SiC와 Al_2O_3 분말의 ζ전위는 증류수에 현탁

하여 있을 때보다 더 + 하였으므로, 더 많은 양의 cation이 흡착된 것을 알 수 있다. 즉 NaH_2PO_2 를 증류수에 용해하면 ($H_2PO_2^-$ 의 해리상수¹⁹⁾ pK... 1.00(1단해리, 25°C), Na^+ 이온의 농도가 증가하기 때문에 이 Na^+ 이온을 흡착하여 ζ전위가 증가한 것으로 생각된다.

(4). $NiSO_4 + NaH_2PO_2$ 용액에서의 ζ전위

증류수에 $NiSO_4$ 와 NaH_2PO_2 를 함께 용해(각각 2×10^{-3} mole)한 용액에서 SiC와 Al_2O_3 분말의 ζ전위를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 각 분말의 ζ전위는 모두 +이었고 용액의 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있으며, 또 SiC 분말의 ζ전위가 Al_2O_3 분말의 ζ전위보다 더욱 -하였다.

이 용액에서 각 분말의 ζ전위는 증류수와 $NiSO_4$ 용액 및 NaH_2PO_2 용액에서의 ζ전위보다 +하므로 더 많은 양의 cation이 흡착되어 있을 것으로 생

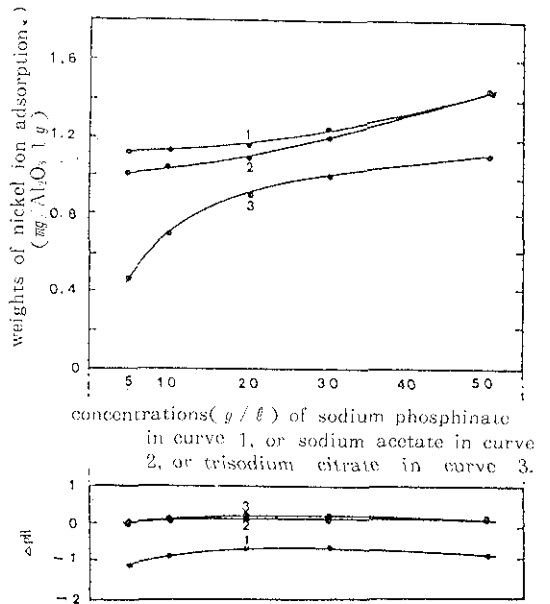


Fig. 9 Weights of Ni^{2+} ion adsorption on alumina particles and ζ-pH in various solutions.
 1. $NiSO_4 + NaH_2PO_2$ solution.
 2. $NiSO_4 + NaH_2PO_2 +$ sodium acetate solution.
 3. $NiSO_4 + NaH_2PO_2 +$ sodium acetate + trisodium citrate solution.

각된다. 그러므로 Al_2O_3 분말의 표면에 흡착한 이온의 종류를 알기 위하여, 50 g/l의 $NiSO_4$ 용액에 NaH_2PO_2 를 5, 10, 30, 50 g/l 씩 용해한 용액에 500 g/l의 Al_2O_3 분말을 현탁한 다음, 24시간 후에 상등액의 pH를 측정하고 Ni의 흡착량을 조사하였다.

$NiSO_4$ 용액에서 NaH_2PO_2 의 농도가 증가할수록 Al_2O_3 분말의 표면에 흡착한 Ni^{2+} 이온의 양은 증가하였으나, $NiSO_4$ 용액 ($NiSO_4$: 50 g/l, pH: 6)에서의 흡착량보다 적었다. 그러므로 $NiSO_4$ 용액에 NaH_2PO_2 를 첨가하면 Ni^{2+} 이온의 흡착량이 감소한다는 사실을 알 수 있다.

이와 같이 Ni^{2+} 이온의 흡착량이 감소하여도 이 용액에서 Al_2O_3 분말의 ζ 전위는 $NiSO_4$ 용액에서 보다 증가하였다. 그 이유는 이 용액에 존재하고 있는 cation (Ni^{2+} , H^+ , Na^+) 중에 Ni^{2+} 이온이 흡착하였기 때문이라고 생각된다. 그러므로 $NiSO_4 + NaH_2PO_2$ 용액에서는 Al_2O_3 분말의 표면에 Ni^{2+} 이온과 Na^+ 이온이 흡착하여 전위가 1 값이 된다고 생각된다.

(5). $NiSO_4 + NaH_2PO_2 + sodium\ acetate\ (CH_3COONa)$ 용액에서의 ζ 전위

$NiSO_4 + NaH_2PO_2$ 의 무전해 Ni 도금액에서 완충제로 사용하는 sodium acetate가 SiC와 Al_2O_3 분말의 ζ 전위에 미치는 영향을 조사하였다. 즉 $NiSO_4$ 와 NaH_2PO_2 가 각각 $2 \times 10^{-3}M$ 의 sodium acetate를 첨가한 후, pH에 따른 각 분말의 ζ 전위를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다.

이 도금액에서 SiC와 Al_2O_3 분말의 ζ 전위는 모두 +하였고 SiC의 ζ 전위가 Al_2O_3 의 ζ 전위보다 더 크다. 또한 도금액의 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있고, 종류수, $NiSO_4$ 용액, $NiSO_4 + NaH_2PO_2$ 용액에서의 ζ 전위보다 +하였다. $NiSO_4 + NaH_2PO_2 + sodium\ acetate$ 도금액에서 Al_2O_3 표면에 흡착한 이온의 종류를 알기 위하여 $NiSO_4$ 50 g/l + NaH_2PO_2 40 g/l 용해되어 있는 도금액 (pH: 5.8~6.2)에 5, 10, 20, 40, 60 (g/l)의 sodium acetate를 각각 용해하고, 500 g/l의 Al_2O_3 를 첨가한 다음,

24시간 후에 각 상등액의 pH와 Ni^{2+} 이온의 변화량을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다.

$NiSO_4$ 50 g/l + NaH_2PO_2 40 g/l 도금액 (Ni^{2+} 이온의 흡착량은 680mg)에 sodium acetate를 첨가하면 Ni^{2+} 이온의 흡착량은 감소하였다. 그러나 $NiSO_4 + NaH_2PO_2 + sodium\ acetate$ 도금액에 현탁한 Al_2O_3 분말의 ζ 전위는 $NiSO_4 + NaH_2PO_2$ 도금액에서의 값보다 +하였다. 그러므로 sodium acetate를 첨가하면 도금액에 Na^+ 이온의 농도가 증가하기 때문에 Al_2O_3 분말의 표면에 더 많은 Na^+ 이온이 Ni^{2+} 이온과 함께 흡착되어서 ζ 전위가 더욱 +하게 된 것이라고 생각된다.

(6). $NiSO_4 + NaH_2PO_2 + sodium\ acetate + trisodium\ citrate$ 도금액에서의 ζ 전위

$NiSO_4$ (30 g/l) + NaH_2PO_2 (10 g/l)의 도금액에 완충제로 10 g/l의 sodium acetate를 첨가하고 pH 6, 85°C에서 순동의 전극에 무전해 도금한 결과, 전극의 표면에 H_2 gas가 심하게 발생하였고 Ni도금면이 평활하지 않은 뿐만 아니라 도금을 시작한 후 20~30분경부터 도금액에 흑색의 아인산나켈이 생겨서 도금을 계속할 수 없었다. 즉 도금이 진행됨에 따라 아인산 이온이 증가하여 일정농도²¹⁾ (0.03~0.07 mole/l) 이상이 되면 불용성의 아인산나켈이 생긴다.

착화제인 trisodium citrate(구연산 나트륨)를 첨가하여 무전해 Ni 도금과 복합 도금을 한 결과, sodium acetate만 첨가하였을 때의 결점들을 모두 해결할 수 있었다.

$NiSO_4$, NaH_2PO_2 , sodium acetate가 각각 $2 \times 10^{-3}M$ 씩 첨가한 용액에 같은 양 ($2 \times 10^{-3}M$)의 trisodium citrate를 첨가한 후, pH를 변경하면서 SiC와 Al_2O_3 분말의 ζ 전위를 측정하였다. (Fig. 6) 그 결과 지금까지 사용한 모든 용액에서 측정된 각 분말의 ζ 전위보다 가장 +하였고 또한 SiC 분말의 ζ 전위가 Al_2O_3 분말의 ζ 전위보다 +하였다. 그러므로 지금까지 연구한 각 용액에서 공통적으로 나타나는 현상을 종합하면 다음과 같은 사실을 알 수 있다, 즉 무전해 Ni

복합도금액의 기본 조성인 Ni염에 환원제, 완충제, 착화제를 순차적으로 첨가하였을 경우 각 용액에 존재하는 +이온의 양은 점점 증가하기 때문에 SiC 분말과 Al_2O_3 분말은 이 +이온을 흡착하여 ζ전위가 점진적으로 증가하였고 또한 SiC 분말의 ζ전위는 Al_2O_3 의 ζ전위보다 모든 용액에서 항상 높았으므로 SiC 분말은 Al_2O_3 보다 더 많은 양의 +이온의 흡착하였을 것으로 생각된다.

$NiSO_4 + NaH_2PO_2 + sodium\ acetate + trisodium\ citrate$ 도금액에서 Al_2O_3 분말에 흡착한 +이온의 종류를 추정하기 위하여 $NiSO_4$ 50 g/l + NaH_2PO_2 40 g/l + sodium acetate 30 g/l 의 도금액 (Ni^{2+} 이온의 흡착량은 약 1.1mg/ Al_2O_3 g, pH : 5.8~6.2)에 5, 10, 20, 30, 50 (g/l)의 trisodium citrate를 각각 용해하고 500 g/l의 Al_2O_3 를 첨가한 다음, 24시간 후에 각 상등액의 pH와 Ni^{2+} 이온의 변화량을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다.

Al_2O_3 분말은 이 도금액에서 가장 적은 양의 Ni^{2+} 이온을 흡착하였으므로 $NiSO_4$ 용액에 NaH_2PO_2 , sodium acetate, trisodium citrate을 첨가함에 따라 Ni^{2+} 이온의 흡착량은 점점 감소한다는 것을 알았다.

그러나 Al_2O_3 분말의 ζ전위는 점점 증가하였으므로 Al_2O_3 분말은 Ni^{2+} 이온 이외의 다른 +이온, 즉 Na^+ 이온을 흡착하여 ζ전위가 증가 하였을 것으로 생각된다. 다시 말하면 이 도금액에 첨가된 trisodium citrate가 해리하여 다른 첨가제보다 다량의 Na^+ 이온이 생성되므로 Na^+ 이온의 총량이 증가하였고, 또한 pH 6에서 citrate는 Ni^{2+} 이온과 결합하여 주로 $NiHL$ 과 NiL^{2+} 의 착화합물을 형성하므로 유리되어 있는 Ni^{2+} 이온($NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 와 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 의 당량점은 대략 1:1)의 양이 감소하여 Al_2O_3 분말의 Ni^{2+} 이온 흡착량은 감소하고 Na^+ 이온의 흡착량이 증가한 것으로 생각된다.

3-3. Al_2O_3 분말과 SiC 분말의 Ni^{2+} 이온 흡착량 비교

$NiSO_4$ 용액, $NiSO_4 + NaH_2PO_2$ 도금액, $NiSO_4$

+ $NaH_2PO_2 + sodium\ acetate$ 도금액 및 $NiSO_4 + NaH_2PO_2 + sodium\ acetate + trisodium\ citrate$ 도금액에 현탁하여 있는 SiC분말의 ζ전위는 Al_2O_3 분말의 ζ전위보다 항상 더 높았으므로, SiC 분말의 표면에 흡착한 각 이온의 양과 종류는 Al_2O_3 분말과 다를 것으로 예상된다. 이와 같은 현상을 밝히기 위하여 위의 각 도금액에 500 g/l의 SiC와 Al_2O_3 분말을 현탁한 다음, 24시간 후에 상등액의 pH변화와 Ni^{2+} 이온의 변화량을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

Table. 1 Comparison of H^+ and Ni^{2+} adsorption on SiC and Al_2O_3 particles in various solutions

comopitions	concentration (g/l)	PH	Al_2O_3 (-3 μ m)		SiC (-3 μ m)	
			Δ PH	weight of Ni^{2+} adsorption (mg/ Al_2O_3 1g)	Δ PH	weight of Ni^{2+} adsorption (mg/SiC:1g)
$NiSO_4$	40	5.8~6.0	-0.2	0.61	-1.6	0.46
$NiSO_4$ NaH_2PO_2	40 10	5.8~6.0	0.5	0.53	-1.3	0.38
$NiSO_4$ NaH_2PO_2 sodium acetate	40 10 7	5.8~6.0	-0.1	0.51	-0.7	0.31
$NiSO_4$ NaH_2PO_2 sodium acetate trisodium citrate	40 10 7 10	5.8~6.0	-0.2	0.31	-0.5	0.23

SiC와 Al_2O_3 분말에 Ni^{2+} 이온의 흡착량은 $NiSO_4$ 용액에 NaH_2PO_2 , sodium acetate, trisodium citrate를 첨가함에 따라 감소하였다. 즉 용액에 Na^+ 이온의 양이 증가함에 따라서 Na^+ 이온의 흡착량이 증가한 것으로 생각된다. 그리고 위의 모든 용액에서 SiC 분말의 Ni^{2+} 이온의 흡착량은 Al_2O_3 분말보다 적었고, 또 pH도 감소하였으므로 H^+ ion보다 OH^- ion이 흡착되는 것으로 생각된다. 이와 같이 SiC 분말은 Al_2O_3 분말에 비하여 cation인 Ni^{2+} 이온의 흡착량은 적고 anion인 OH^- 이온의 흡착량이 증가 하였음에도 불구하고 각 용액에서 SiC의

ζ 전위는 Al_2O_3 보다 항상 1 하았다. 그러므로 SiC 분말의 표면에는 Al_2O_3 보다 cation인 Na^+ 이온이 더 많이 흡착하여서 이와 같은 현상이 생긴 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 증류수에 현탁하여 있는 WC 분말과 SiC 분말의 이동속도 분포곡선은 cell 깊이의 중심에 대칭이었으나 Al_2O_3 분말은 비대칭이었다. 이와같은 현상은 Al_2O_3 분말이 cell의 밑면에 침적, 부착되어 cell의 밑면과 윗면의 대전상태가 다르기 때문에 생긴 것으로 추측된다.

2. 증류수에 Ni염, 환원제, 완충제, 착화제를 순차적으로 첨가할수록 SiC분말과 Al_2O_3 분말의 ζ 전위는 점점 더 높아 지는 경향이 있었고, 또한 각 용액에서 SiC분말의 ζ 전위는 Al_2O_3 의 ζ 전위보다 항상 더 높았다. 그러므로 SiC분말은 Al_2O_3 분말보다 더 많은 양의 양이온을 흡착한다는 것을 알았다.

3. 위의 각 용액에서 SiC분말은 Al_2O_3 보다 적은 양의 Ni^{2+} 이온과 소량의 OH 이온을 흡착하였으나, ζ 전위는 항상 Al_2O_3 분말보다 높았다. 그러므로 SiC분말은 용액에 존재하는 Ni^{2+} , H^+ 이외의 양이온인 Na^+ 이온을 Al_2O_3 분말보다 다량으로 흡착하여 ζ 전위가 높아진 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Erhart Broszeit : Thin Solid Films, **95**, (1982), 133.
2. K. Parker : Plating, sept., (1974), 834
3. Mihammad Ghause, M. Viswanathan and E. G. Ramachandran : Met. Fin. , Aug. , (1980), 57
4. 林 忠夫 : 金屬表面技術, **28**, (1977), 490
5. Dr. M. Viswanathan : Met, Fin. ,Dec. , (1975), 38.
6. 古川直治, 林 忠夫 : 金屬表面技術, **31**, (1980), 66
7. 松本誠臣, 秋山 美智子 : 金屬表面技術, **31**, (1980) 685.
8. M. J. Bhagwat, J. P. Delis and J. R. Roos : Trans. Inst. Met. fin., **61**, (1983), 72.
9. D. W. Snaith and P. D. Groves : Trans. Inst. Met. Fin. , **50**, (1972), 92
10. 神戸徳藏 : 無電解 めつきね, 14.
11. C. White and J. Fosteer : Trans. Inst. Met. Fin. , **56**, (1978), 95.
12. 池泰求, 呂運寬 : 금속표면처리, **15**, (1982), 1.
13. 青木 幸一郎, 永井 欲 : 最新 電氣 泳動法, 47.
14. 문헌 13, 90.
15. 參祐行, 原剛, 麻生欽次郎 : 浮選, **27**, (1980), 171.
16. 문헌 13, 90.
17. 문헌 13, 63.
18. 上野景平 : キレート滴定法, 358.
19. 日本化學會編 : 化學便覽, 基礎編 II, 994.
20. Robert C. Weast : DRC Gandbook of Chemistry and physics, D-202.
21. 呂成辰 : 플라스틱의 도금, 112.
22. Anders Ringbom : Complexation in analytecal chemistry, 270 and 302.