

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea

Vol. 22, No. 2, June 1989

<연구논문>

무전해 Ni 복합도금 과정에서 분말의 공석 기구에 대한 연구(Ⅱ)

이원해 · 이승평

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

Won-Hae Lee · Seung-Pyoung Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University
Seoul. 133-791

Mechanism of formation of electroless composite coatings is similar to that of electrodeposited composite coatings, but the amount of particles entrapped in electroless coating is higher than the one of electrodeposited coatings. The method of entrapment by the metal for SiC and Al_2O_3 particles is different from that for WC particles. In the former case the particles are gradually engulfed by the depositing metal, whereas with WC a metal envelope is rapidly formed around each particles. This difference can be attributed to the difference in electrical resistivity of the particles. Inclusion density of SiC and Al_2O_3 particles during codeposition depend on the particle size, agitation conditions, vibration conditions and electrolyte temperatures.

1. 서 론

무전해법으로 복합도금한 경우 분말이 소재화속에 공석하는^{1) 2) 3)} 반응기구는 도금액에 현탁하여 있는 분말의 표면에 각종의 이온들이 흡착하는 현상과 이 분말이 전극에 공석하는 과정의 두 부분으로 나누어 생각할 수 있다. 그러므로 前報에서 NiSO_4 용액에 화원제로 차이인 산나트륨, pH 조절제로 sodium acetate, 작화제로 구연산나트륨을 순서대로 각각 첨가하면서, Al_2O_3 분말과 SiC 분말의 표면에 각 용액에서 흡착하는 이온들과 C전위에 대하여 조사하였다. 그 결과 SiC 분말은 Al_2O_3 분말보다 더 ·의 값을 나타내었다. 이 현상은 Ni 이온

이외의 다른 +이온인 Na 이온을 흡착하고 있기 때문으로 생각된다. 그러므로 本報에서는 이 결과들이 분말의 공석에 미치는 영향을 검토하여 무전해 복합도금하는 과정에서 분말이 전극에 공석하는 반응기구를 규명하려고 한다.

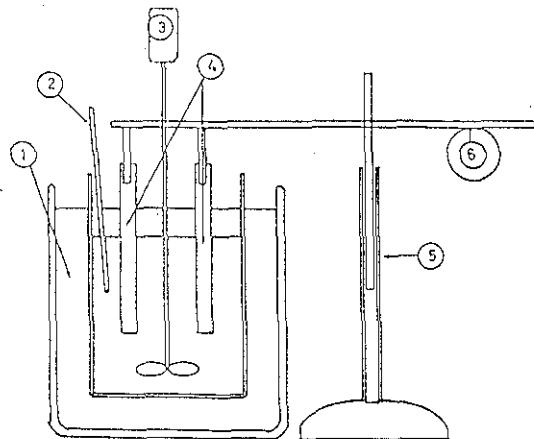
2. 실험 방법

2-1 실험 장치

복합도금하는 분말과 도금액은 前報와 같다. 전극은 공석의 초기 과정을 현미경으로 조사할 때, 전극에 내재되어 있는 불순물, 조직과 공석하여 있는 분말의 혼동을 피하기 위하여 순동판을 사용 하였으며, 크기는 $100\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 인 직사각형의 형태

로 제작하였다. 이 전극을 액체연마제 (PIKAL CARE, 일본 磨料공업사제품)로 경면처리한 후 알카리 탈지 \rightarrow 수세 \rightarrow 5% H_2SO_4 용액 \rightarrow 수세 \rightarrow 0.1% $PdCl_2$ 용액에서 3~5 sec 침지 \rightarrow 수세 \rightarrow 약 차아인산나트륨 용액에 보관한 다음 필요할 때 수세하지 않고 도금액에 넣어 실험하였다.

도금조는 2ℓ의 경질비커나 범낭처리된 용기를 사용하였고, 실험중에 전극의 표면에서 발생하는 기포를 방지하기 위하여 전극을 1회/sec정도 상하운동하였다. 교반은 기계적인 교반을 하였고, 실험장치는 다음과 같다.



① thermostat, ② thermometer, ③ motor.
④ electrode, ⑤ vibrator, ⑥ motor.

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for the code position of electrode less Ni composite coating.

2 - 2 실험 방법

도금조에 1ℓ의 도금액을 넣고 1g / ℓ의 분말을 첨가한 후, 교반하면서 상온에서 1시간 정도 유지하여 도금액 속에 있는 이온들이 분말에 충분히 흡착하도록 하였다. 이 도금조를 항온조에 넣고 도금액의 온도가 85°C로 될 때까지 교반하면서 가열한 다음, 차아인산나트륨의 용액에 보관 중인 전극을 꺼내서 상하로 움직이고 있는 clip에 물려서 도금액에 넣어 복합도금을 시작하였다. 이 도금액 1ℓ의 가공 면적은 약 100㎟ 정도이므로 표면적이 대략 20㎟인 전극을 최대 5개까지 동시에 도금액에 넣고

도금하였다. 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60분 동안 복합도금한 후 꺼내서 수세, 건조한 다음 현미경에서 200×와 800×의 배율로 도금 표면을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3 - 1 C전위와 분말의 공식

(1) 전기 도금법에 의한 복합도금

前報의 실험 결과, 이 도금액에 혼탁하여 있는 SiC, WC, Al_2O_3 분말의 C전위는 SiC분말이 가장 높고, 그 다음이 WC분말, Al_2O_3 분말이 가장 낮다는 것을 알았다. 이와 같은 표면 전하를 가지고 있는 분말이 복합도금의 과정에서 공식에 미치는 영향을 조사하기 위하여 먼저 전기 도금법(전류밀도 1A / d㎟)으로 Ni복합도금을 하여 C전위의 음극에 각 분말이 공식하는 현상과 공식이 진행되는 과정을 관찰하였다. (사진1)

표면 전하가 +인 이 분말들이 정도의 차이는 있어도 모두 -로 대전되어 있는 전극에 공식하였으나, 가장 많이 공식한 분말은 SiC분말보다 C전위가 낮은 WC분말이었다. WC분말은 도금을 시작한 후 2~3분경부터 전극에 공식하기 시작하여, 약 20분 후에는 공식한 분말의 일부분이 탈락할 정도로 왕성하게 복합도금되었다. 이 현상은 시간이 경과함에 따라 더욱 심하였으므로 특수한 처리³⁾를 하지 않는 한 복합도금이 불가능하였다.

SiC 분말은 도금을 시작한 후 약 5분부터 공식하기 시작하여 시간이 지남에 따라 순조롭게 진행되었으나, Al_2O_3 분말은 잘 되지 않았고 15분경부터 약간 공식되기 시작하였다. 이와 같이 SiC 분말과 Al_2O_3 분말의 공식 현상이 다른 것은 C전위의 차이에 원인이 있는 것으로 생각된다. 즉 분말의 C전위가 높을수록 -전극에 흡착하여 있는 힘이 강하므로 Ni 도금층에 매립될 때까지 전극에 공고히 매달려 있을 수 있기 때문이다. 그러나 Al_2O_3 분말은 C전위의 값이 낮기 때문에, 강하게 교반되고 있는 도

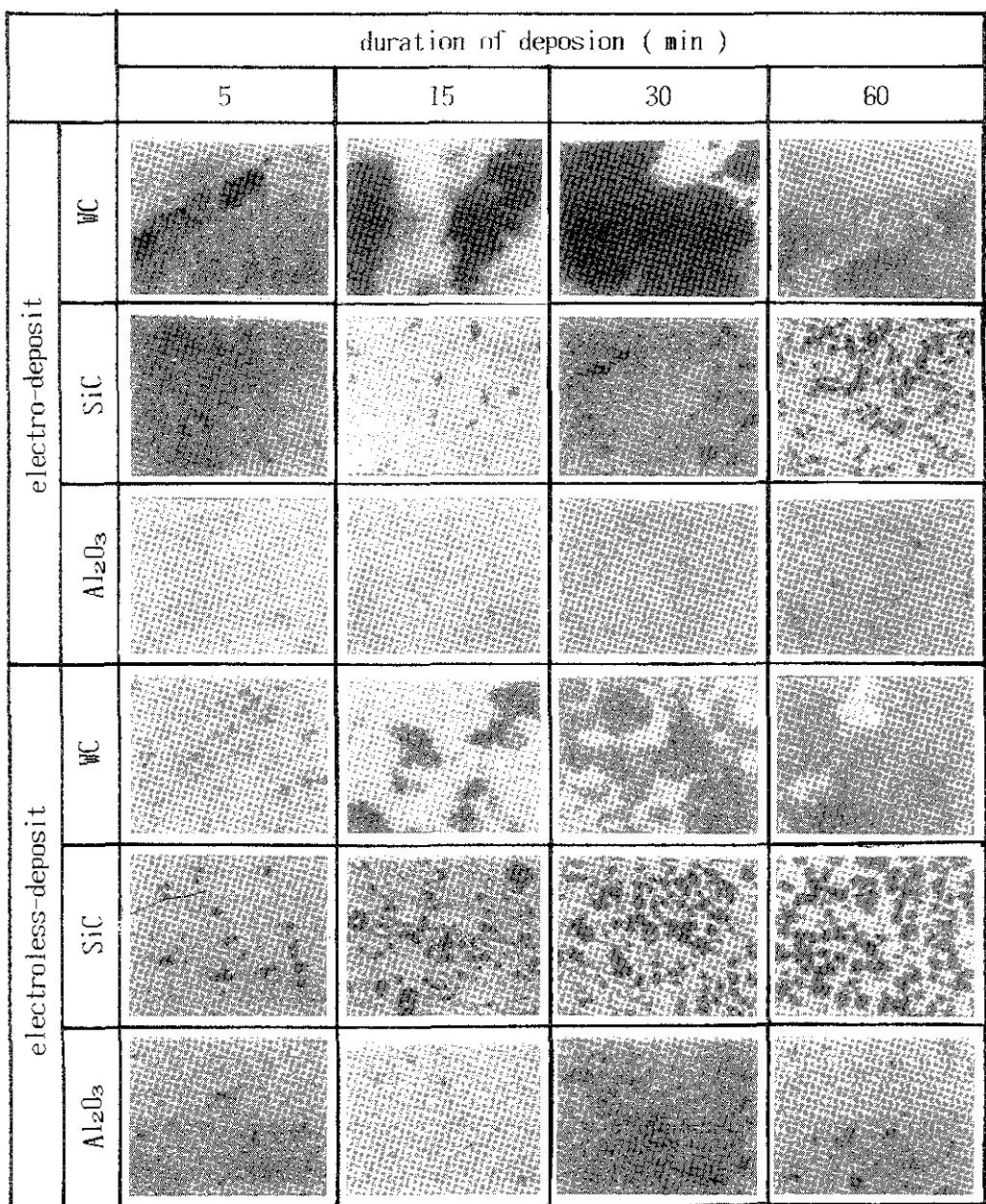


Photo. 1 Distribution of particles on surface of electro and electroless composite coatings.

금액에서 Ni 도금층에 매립된 때까지 전극에 매달려 있지 못하고 떨어져서 공석이 잘 되지 않는 것으로 생각된다. 이와 같이 복합도금 과정에서 분말의 C전위는 공석에 직접 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

(2) 무전해 도금법에 의한 복합도금

전기 도금법으로 복합도금 하였을 때와 동일한 조건으로 무전해 복합도금을 하여 각 분말들이 공석하는 현상을 조사하였다.(사진1)

각 분말의 공석 개시 시간, 공석량, 공석과정등이 전기 도금법으로 복합도금 하였을 때와 거의 일치하였으므로 무전해 도금법과 전기 도금법으로 제조한 복합도금은 같은 원리로 복합도금 된다는 것을 알 수 있다. 즉 무전해 도금법에서도 C전위가 양의 값일 때 분말이 전극에 공석하며, 또한 이 값이 클수록 공석이 잘되므로 C전위가 공석에 가장 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그러나 무전해 도금법의 경우, SiC와 Al₂O₃ 분말의 공석량은 전기도금법으로 하였을 때보다 약간 증가하였으며 이 원인은 다음과 같이 생각된다. 즉 전기도금법으로 제조한 복합도금은 Ni이온의 환원제인 차아인산나트륨이 첨가되어 있는 무전해 복합도금액에서 1A/dm²의 전류밀도로 도금하였으므로 단순히 무전해 도금법으로 복합도금한 것보다 단위 시간당 많은 양의 Ni이 도금되었다. 그러나 이 두 복합도금은 동일한 조건에서 하였으므로 단위 시간당 충돌하는 분말의 수는 같기 때문에 도금속도가 빠른 전기도금으로 만든 복합도금층에는 분말이 성기계 공석하였을 것이고 도금속도가 느린 무전해 복합도금층에는 분말이 촘촘하게 공석하였을 것으로 생각된다. 이 현상은 전기도금법으로 복합도금하였을 때 전류밀도⁶⁾가 클수록 공석량이 감소하는 사실과 유사한 것으로 추정된다.

3 - 2 도금층의 두께측정과 단면 조사

무전해 Ni 복합도금한 시료의 일부를 절단하여, 도금한 표면을 10μm⁷⁾ 이상 동 도금한 후 복합도금

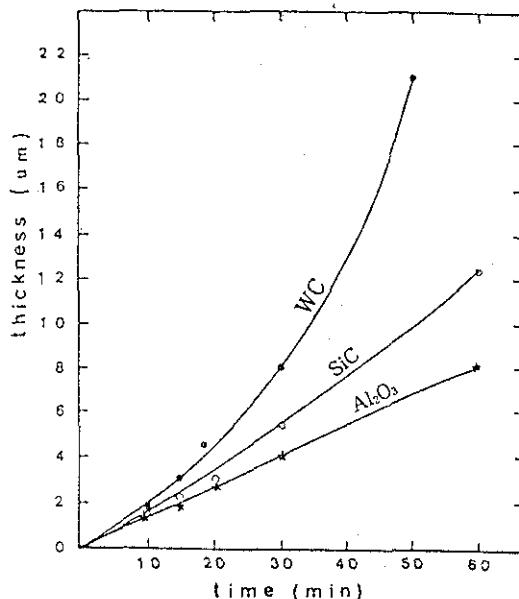


Fig. 2 Thickness of composite coatings containing various particles codeposited in nickel sulphate electrolyte.

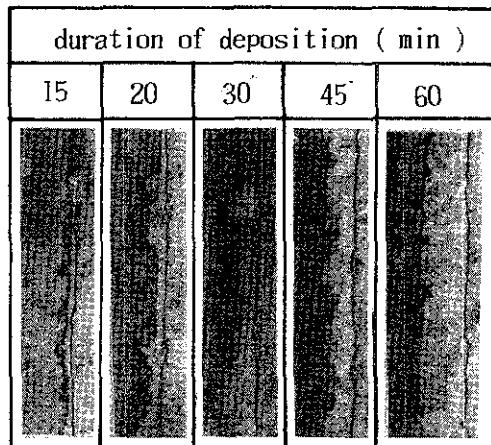


Photo. 2 Cross sections of electroless composite coatings containing WC particles ($\times 200$)

층의 두께를 현미경으로 측정하여 그 결과를 Fig. 2와 사진 2에 나타내었다.

금속 광택인 무전해 Ni 도금 표면에 SiC와 Al₂O₃ 분말의 공석량이 증가함에 따라서 반광택, 무광택인 표면으로 변하였고, WC분말의 공석량이 증가하

면 검은 색의 표면으로 되었다.

단순히 Ni만 도금한 것보다 복합도금한 도금층의 두께가 더 증가하였으며, WC분말을 공식한 것의 두께가 가장 많이 증가하였고 Al_2O_3 분말을 공식한 것이 가장 작았다. 이와 같은 현상은 부전해 Ni 도금층에 분말이 공식하였기 때문에 공식된 분말만큼 두께가 증가한 것으로 생각된다. 특히 WC 분말을 공식한 것은 30분 이상 도금하였을 때 두께가 예상 외로 급속히 증가하였다. 그 원인을 알기 위하여 도금층의 단면을 현미경으로 관찰한 결과, 15분 도금하였을 때부터 Ni 도금층에 WC 분말이 응집하여 둘기의 형태로 공식하기 시작하였고 도금 시간이 증가함에 따라 그 둘기가 성장하면서 주위의 둘기와 합쳐져서 해면 구조로 되어 두께가 급속히 증가한다는 것을 알았다. 그러나 SiC와 Al_2O_3 분말의 경우에는 응집 현상이나 둘기 부분이 생기지 않고 평활하게 Ni 도금층에 배립되었다.

3 - 3 Na 이온과 공식

부전해 Ni 도금액에 Na^{+} 이온이 존재하면 Ni의 석출 속도가 향상 되기 때문에 본 실험에서 사용한 복합도금액의 환원제, 완충제, 치화제는 모두 나트륨의 화합물을 혼탁하여 제조하였다. 이 도금액에 혼탁하여 있는 분말은 Na이온을 흡착하여 그 분말의 ζ 전위가 더욱 +하게 되었을 것으로 前報의 실험 결과 간접적으로 추측할 수 있었다. 그러므로 Al_2O_3 분말의 ζ 전위에 미치는 Na이온의 영향을 조사하기 위하여, 2×10^{-3} mole의 Na_2SO_4 용액에서 Al_2SO_4 분말의 ζ 전위를 측정하여 Fig.3에 나타내었다.

pH 8이하의 중류수에서 ζ 전위가 +이었던 Al_2O_3 분말은 Na_2SO_4 용액에서 +로 되었으므로, Al_2O_3 분말은 Na 이온을 흡착하여 ζ 전위가 변한다는 것을 직접 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Snaith와 Groves³⁾의 실험 결과, 즉 분말의 ζ 전위는 흡착하여 있는 이온의 종류에 관계없이 흡착하는 각종 이온의 합에 비례한다고 하는 사실과 일치하고 있다. 그러나 Celis²⁾와 Roos의 3단계 공식이론에서는

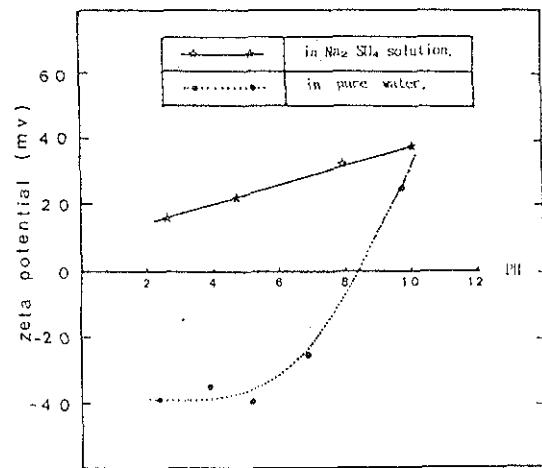


Fig. 3 Change of zeta potential with pH for Al_2O_3 particles in Na_2SO_4 solution.

ζ 전위가 +인 분말 중에 Ni이온이 다량으로 흡착되어 있는 분말만 공식된다고 하였다. 다시 말하면 분말이 전극에 도달하는 순간에 흡착되어 있는 Ni이온이 환원되면서 이 환원된 Ni 금속이 분말과 전극을 강하게 결합하고 있는 동안 분말 주위에서 도금되고 있는 소재금속에 배립된다고 하였다. 이에 반하여 2단계²⁾ 흡착이론에서는 흡착되어 있는 Ni이온의 이와 같은 현상을 인정하지 않고 ζ 전위가 +한수록 -의 전극에 경전기적인 힘에 의하여 강하게 매달려 있으면서 소재금속에 배립된다고 하였다. 본 연구에서 前報의 실험 결과, SiC 분말의 ζ 전위는 Al_2O_3 분말보다 +하였으므로 SiC 분말은 Na이온을 Al_2O_3 분말보다 다량으로 흡착하고 있음을 알 수 있다. Na 이온의 공식에 대한 영향을 조사하기 위하여, 150(g / l)의 Na_2SO_4 만 용해되어 있는 용액에 150(g / l)의 SiC와 Al_2O_3 분말을 각각 혼탁한 후 2A/dm²의 전류밀도로 상온에서 전해하여 전극에 각 분말의 흡착 상태를 조사하였다. (사진3)

SiC와 Al_2O_3 분말은 모두 전해를 시작한 후 1분 이내에 물로 세척하여도 떨어지지 않을 정도로 강하게 -전극에 흡착하여 있었으나, Al_2O_3 분말보다 다량의 SiC 분말이 흡착되어 있었다. 또한 전해를

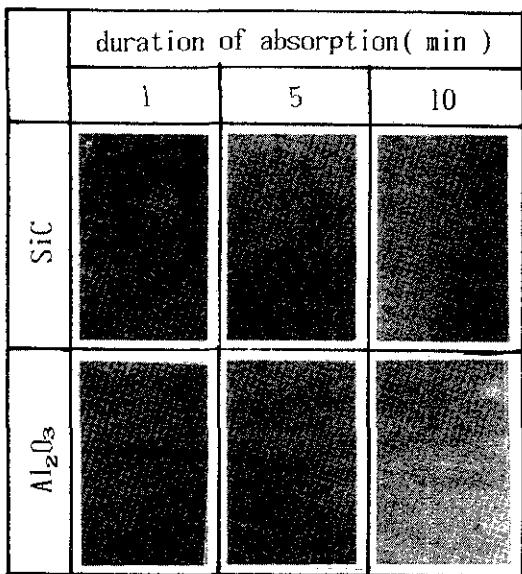


Photo. 3 Distribution of SiC and Al_2O_3 particles absorbed in Na_2SO_4 solution ($\times 800$).

계속하고 있는 동안 교반되고 있는 용액에 혼탁되어 있는 분말과 충돌하여 흡착되어 있던 분말이 점차로 탈락하였으나 그 양은 SiC보다 Al_2O_3 분말이 심하였다. 이 현상은 sodium sulphate 용액에서 BaSO_4 분말의 흡착 실험을 한 Tomaszewski⁸⁾와 Brown의 결과와도 일치하는 것으로써, 이와 같은 사실로부터 Na 이온만 흡착하여 있는 분말도 공석할 수 있고, Na이온이 많이 흡착되어 있을수록 다양으로 강하게 전극에 매달려 있다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 무전해 복합도금할 때, 각 분말은 전위가 끌수록 공석이 용이하다고 하는 2단계 흡착 이론에 의하여 공석된다고 생각된다.

3 - 4. 도금 온도와 교반속도의 영향

원통형의 전해조 (밑넓이 170cm, 높이 15cm)에 SiC 분말의 복합도금액을 넣고 4개의 날개 (날개 하나는 넓이는 약 6cm) 가 달린 프로펠러로 교반하면서, 70°C, 80°C, 85°C에서 복합도금 하였을 때, 도금 온도와 교반속도가 분말의 공석에 미치는 영향을 조사하였다.

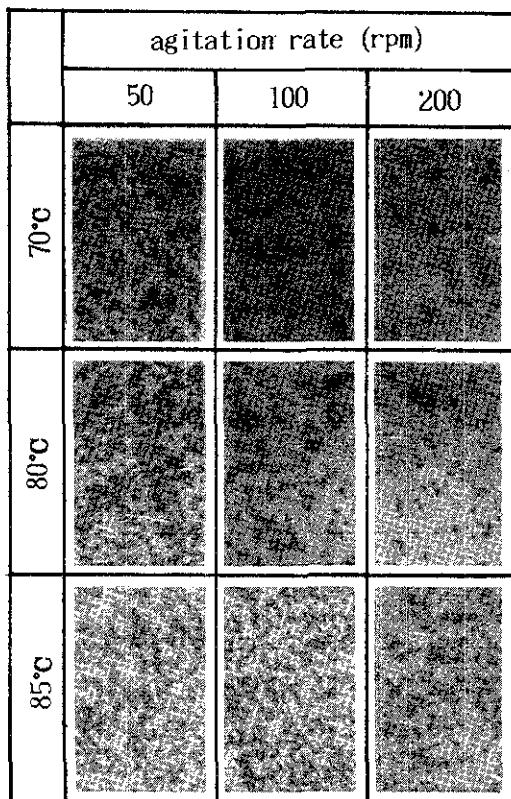


Photo. 4 Distribution of SiC particles deposited at various temperatures and agitation rates. ($\times 200$).

도금액을 교반하지 않으면 혼탁되어 있는 분말이 가라앉기 때문에 복합도금액 자체를 펌프¹⁰⁾로 이동하든지 또는 여러가지^{6), 7)} 방법으로 교반하여야 한다. 본 실험에서는 위의 프로펠러를 사용하여 기계적으로 교반하였으며, 각 온도에서 분말이 가라앉지 않을 정도의 교반속도 (약 50rpm), 중간속도 (100rpm), 절렬한 속도 (200rpm)로 교반하면서 20분동안 도금하였다. 그 결과, 각 온도에서 교반속도가 가장 느렸을 때 많은 분말이 공석하였으나 속도가 빠를수록 탈락하는 분말의 양이 증가하여 공석이 잘 되지 않았다. 그러므로 복합도금할 때는 분말이 가라앉지 않을 정도로 느리게 교반할수록 공석양이 증가한다는 것을 알 수 있다.

前報에서 설명한 바와 같이 SiC 분말은 도금액

속에서 온도가 상승할수록 ζ 전위의 양이 감소하기 때문에 그 분말의 ζ 전위가 감소할 것으로 예상된다. 그리고 온도 변화에 대한 Smoluchowski 식의 multiplication factor⁽¹⁾은 70°C , 80°C , 85°C 에서 각각 6.6, 6.3, 6.2로 감소하였으므로 이 세 종류의 ζ 전위는 온도가 상승함에 따라서 감소할 것으로 생각된다. 그러나 각 온도에서 SiC 분말의 공석량은 온도가 상승함에 따라 반대로 증가하였다. 또한 ζ 전위가 가장 큰 70°C 에서는 교반속도가 빠를수록 분발이 쉽게 떨어져서 공석량이 크게 감소하였으나, ζ 전위가 가장 적은 85°C 에서는 공석량도 가장 많았을 뿐만 아니라 교반속도에 의한 감소량도 매우 적었다. 그러므로 공석량에 미치는 온도의 영향은 ζ 전위의 차이 보다는 소재금속의 도금속도의 차이로 인해서 생기는 것으로 생각된다. 다시 말하면 도금온도가 10°C 증가하면 도금속도는 대략 2배씩⁽²⁾ 증가하므로 85°C 에서는 70°C 에 비하여 약 3배의 속도로 소재금속이 도금된다. 그러므로 전극에 흡착되어 매달려 있던 분말은 온도가 높을수록 쉽게 소재금속에 포획되어 전극에 매립되기 때문에 교반속도의 영향을 적게 받아서 공석량이 증가한 것으로 생각된다.

3 - 5 전동속도의 영향

형상이 복잡한 부품을 복합도금할 때, 도금액의 이동방향 즉 분말의 이동방향과 부품의 형상, 위치에 따라서 분발이 편중하여 공석하는 이른바 그림자⁽³⁾ 효과(shadow effect)가 심하게 발생한다. 이 현상을 방지하기 위하여 부품의 각 부분에 도금액이 균일하게 공급되도록 교반 방법을 조정하거나 또는 부품을 도금액 속에서 적당한 속도로 회전시켜야 한다. 이와 같이 부품이 도금액 속에서 운동할 때 분발의 공석에 미치는 현상을 조사하기 위하여, 시편을 도금액 속에서 정지, 40회/min, 80회/min 상하 운동하도록 하면서 85°C , 100rpm의 교반속도로 복합도금하였다.(사진 5)

시편을 정지하고 도금하였을 때 가장 많은 분발이 공석하였고, 상하 운동속도가 빠를수록 분발이

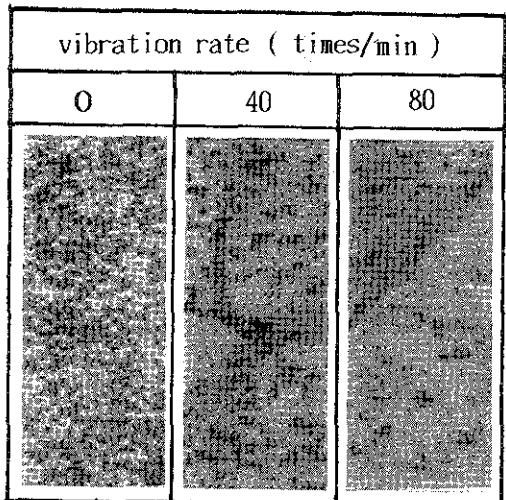


Photo. 5 Distribution of SiC particles deposited at various vibration rates ($\times 200$).

시편에서 탈락하여 공석량이 감소하였다. 이 사실은 도금액의 교반속도가 빠를수록 흡석량이 감소하는 것과 같은 원리로 생기는 현상으로 생각되며, 원통형의 시편을 도금액에서 회전하면서 분발의 흡착강도와 회전속도를 측정한 增子⁽³⁾⁽⁴⁾ 昇씨의 결과와도 일치하고 있다. 그러므로 공석량을 향상하기 위해서는 도금액의 교반속도와 시편의 전동속도(또는 회전속도)를 가능한 한 최소로 하는 것이 좋다는 것을 알았다.

3 - 6 분말의 크기의 영향

$10\mu\text{m}$ 의 SiC 분발을 혼탁한 복합도금액을 100rpm과 200rpm으로 교반하면서 70°C 와 85°C 에서 20분 동안 복합도금하였을 때 분발의 공석 상태를 사진 6에 나타내었다.

지금까지는 $3\mu\text{m}$ 인 SiC 분발을 사용하였으나 이번에는 $10\mu\text{m}$ 정도의 분발을 공석한 결과, 도금온도와 교반속도의 영향은 $3\mu\text{m}$ 의 경우와 유사하였으나 공석량은 현저하게 감소하였다. 이 현상은 도금온도가 낮을수록, 교반속도가 빠를수록 심하였으며 70°C 에서 200rpm의 교반속도로 복합도금하였을 때는 거의 공석되지 않았다. 그러므로 공석초기의 과

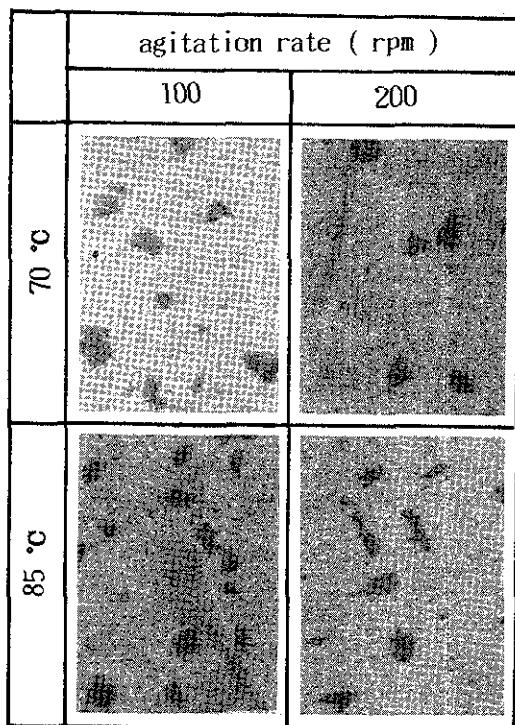


Photo. 6 Distribution of SiC particles ($10 \mu m$) being sited at various temperatures and agitation rates ($\times 200$).

정에서 전극에 흡착하여 있던 분말이 교반되고 있는 도금액에 의하여 $3\mu m$ 인 분말보다 쉽게 휩쓸려 탈락하기 때문에 생기는 현상으로 생각된다. 다시 말하면 $3\mu m$ 와 $10\mu m$ 인 SiC분말의 ζ전위는 같으므로 단위면적당 전극에 흡착하는 힘은 같으나, $10\mu m$ 인 분말은 $3\mu m$ 의 분말에 비하여 전극에 흡착하는 힘보다 도금액에 휩쓸리는 힘을 크게 받기 때문에 $3\mu m$ 의 분말보다 쉽게 탈락하는 것으로 추측된다. 이 사실은 Snaith³⁾와 Groves의 공석 이론인 기계적인 매립론과도 일치하므로 무전해 복합도금의 공석 현상도 전기 도금법의 공석 현상도 유사하다는 것을 증명하고 있다.

3 - 7 무전해 Ni 복합도금의 공석 mechanism

(1) 전도성 분말의 공석 mechanism

복합도금에 사용되는 초경분말은 전도성 분말과

비전도성 분말로 대별할 수 있다. WC분말 (전기비저항 : $20\mu\Omega \cdot m$)¹⁵⁾은 전도성 분말이고 SiC 분말 (전기비저항 : $1.1 \times 10^8 \mu\Omega \cdot m$)¹⁶⁾과 Al_2O_3 분말 (전기비저항 : $1.2 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^6 \mu\Omega \cdot m$)은 비전도성 분말이다.

비전도성 분말을 공석한 복합도금층의 표면은 비교적 평활하였으나 전도성분말인 WC분말을 공석한 경우에는 공석량이 증가할수록 표면이 거칠하였고 검은 색으로 변색 되었다. 무전해 도금법이나 전기 도금법으로 이 WC분말을 공석한 복합도금층의 단면을 현미경으로 조사한 결과, 표면에 WC분말이 응집하여 생긴 돌기 부분이 발생하였고 이 돌기 부분은 도금하는 시간에 비례하여 점점 성장하여 30분 이상 도금하였을 때는 인접한 돌기들이 서로 합쳐졌다. 이 돌기들이 합친 사이에는 작은 공간들이 형성되어서 마치 스폰지와 같은 구조로 되면서 도금층의 두께가 급격히 증가하였고, 무전해 도금법보다 전기도금법으로 복합도금하였을 때 더욱 심하였다. 이와 같은 현상은 전도성 분말을 공석하였을 때만 나타나므로 분말의 전기전도도^{5) 6) 17) 18)}의 영향때문에 생기는 것으로 생각된다. 즉 도금액에 혼탁되어 있던 WC분말이 전극에 흡착되어 매달려 있으면, WC분말은 전도성 물질이므로 전극의 표면 뿐만 아니라 WC분말의 표면에도 Ni이 도금된다. 이 분말과 전극에 다른 WC분말이 공석되고, 전극의 표면보다 돌출되어 있는 분말에 또 다른 분말이 공석되는, 이런 현상이 반복되어 WC분말의 돌기가 형성되어 성장하면서 인접하여 있는 돌기와 합쳐어서 마침내 WC분말이 응집된 땅어리로 되어 전극에서 탈락하였다. WC분말 이외의 전도성 분말인 Cr_3C_2 ⁶⁾ (전기전도도 : 50 microhm·m)과 ZrB_2 (전기전도도 : 30microhm·m) 대하여 연구한 Foster와 Cameron의 연구 결과도 이와 유사하므로, 전도성 분말은 복합도금에 사용할 수 없다는 것을 알았다.

(2) 비전도성 분말의 공석 mechanism

지금까지 발표된 전기 도금법의 복합도금과 본 연구에서 한 무전해 복합도금에서 비전도성 분말의

공석 mechanism에 대한 결과를 종합하여 비교학 결과, 거의 유사하였으므로 무전해 복합도금은 전기 도금법의 복합도금과 같은 mechanism으로 분말이 공석된다는 것을 알았다. 다시 말하면 무전해 복합도금에서도 도금액에 혼탁된 분말은 여러 종류의 이온을 흡착하여, C전위가 +한 분말만 전극에 매달려 있는 동안, 분말 주위에서 계속 도금되고 있는 소재금속에 의하여 매립되어 공석하는 것이다. 그리고 이 C전위가 +할수록 전극에 매달려 있는 힘이 강하여 전극에 공석이 잘 되었으므로 2단계 흡착이론이 타당한 것으로 생각된다. 그러나 3단계 공석이론에서는 C전위가 -한 모든 분말이 공석하는 것이 아니라, 소재금속 이온이 환원되면서 분말과 전극을 강하게 결합하기 때문에 공석이 된다고 하였으나, 본 연구에서는 소재금속인 Ni 이외의 Na 이온이 흡착하여 있는 분말도 공석이 용이하였으므로 2단계 흡착 이론에 의하여 공석된다고 생각된다.

기계적 매립분에서는 C전위의 영향 이외에 시편의 중심부보다 가장자리에 공석되어 있는 분말이 많고, 크기가 작은 분말이 공석되기 쉬우며, 공석되어 있는 분말과 소재금속 사이에는 화학반응이 일어나지 않고 단순히 기계적으로만 매립된다고 하였다. 본 실험에서도 이 현상이 관찰되었으므로 이 이론을 인정하나, 이 이론 중에 시편의 위치와 분말의 크기에 따라 공석량이 다른 것은 분말의 공석 mechanism에 의하여 생기는 현상이 아니라 교반되고 있는 도금액과 분말에 의하여 일어나는 교반 효과 때문에 나타나는 현상으로 추측된다.

결론적으로 무전해 Ni 복합도금에서 비전도성 분말이 공석되는 mechanism은 2단계 흡착이론에 의하여 일어나는 것으로 생각된다.

4. 결 론

- 전기전도성 분말을 복합도금하면 전극과 분말의 표면에 소재금속이 동시에 쌓이하여 불기와 공간이 생기기 때문에 내마모성의 복합도금층을 만들 수

없다.

- 비전도성 분말을 사용하여 무전해 복합도금하는 경우, 분말의 공석 mechanism은 전기도금법의 복합도금과 유사하였으며, 2단계 흡착이론에 의하여 공석하였다.

- 복합도금액의 온도가 높을수록 소재금속이 분말을 포획하기 쉽기 때문에 공석이 잘 되었다.

- 도금액의 교반속도와 시편의 전동속도는 가능한 한 최소로 하여서 공석하는 과정에서 분말의 탈락을 방지하여야 하며, 분말의 크기가 작을수록 공석량이 증가하였다.

참 고 문 헌

- 林忠夫：金屬表面技術, 28, (1977), 490.
- M. J. Bhagwat, J. P. Celis is and J. R. Roos : Trans. Inst. Met. Rin., 61, (1982), 72.
- D. W. Snaith and P. D. Groves : Trans. Inst. Met. Fin., 50, (1972), 95.
- 呂戊辰：プラス틱의 도금, 112.
- Yu. A. Guslienko and A. P. Epik : Inst. of materials science, academy of sciences of the Ukrainian SSR.
- J. foster and B. Cameron : Trans. Inst. Met. Fin., 50, (1972), 95.
- 中小企業事業團, 金屬表面技術協會4(日本)：表面處理の計測技術, 105.
- T. W. Tomaszewski : Trans. Inst. Met. Fin., 54, (1976), 45.
- J. K. Dennis, S. T. Sheikh and E. C. Silverstone : Trans. Inst. Met. Fin., 59, (1981), 118.
- W. Metzger and Th. Florian : Trans. Inst. Met. Fin., 54,(1976), 174.
- Zeta - meta, Ins : Zeta - maul, 78.
- 김용대, 이준 : 금속표면처리, 19, (1986), 109.
- 増子昇：金屬表面技術, 28, (1977), 534.
- 増子昇：金屬表面技術, 29, (1978), 646.

15. 新日本鑄鐵協會 : 超高融點材料編覽, 12.
16. McGraw-Hill : Chemical engineering hanbdbook, 23.
17. C. White and J. Foster : Trans. Inst. Met. Fin., 56, (1978), 92.
18. D. W. Snaith and P. D. Groves : Trans. Inst. Met. Fin., 55, (1977).