

## 무전해 Ni 복합도금에서 분말의 공석에 미치는 Na 이온의 영향

이 원 해 · 이 승 평  
한양대학교 금속공학과

### A Study of the Effects of Na Ion on Codeposition of Particles in the Formation of Electroless Ni Composite Coatings

Won-Hae Lee · Seung-Pyoung Lee

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

Effects of  $\text{Na}^+$  ion on zeta potential of SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles suspended in nickel sulfate and nickel chloride solutions were investigated. various complexing agents for  $\text{Ni}^{2+}$  ion were added to electroless Ni composite bath and the effects of the complexing agents on zeta potential and codeposition of the particles from the baths were studied.

It was confirmed that  $\text{Na}^+$  ion was absorbed on the particles bringing about the positive surface charge and thus they promoted the entrapment of the particles into the nickel deposit.

On the basis of these results it was possible to deposit SiC particle in nickel chloride electrolyte containing complex agent such as trisodium citrate + sodium succinate.

### 1. 서 론

차아인산나트륨을 환원제로 사용하는 산성 무전해 니켈 도금액은 황산니켈이나 염화니켈 용액에 환원제, 완충제, 착화제등을 첨가한 것이다. 그러나 무전해 니켈 복합도금액은 거의 대부분 염화니켈을 사용하지 않고<sup>1),2),3)</sup> 황산니켈을 용해하여 제조하고 있다. 전기 복합도금액에 염소 이온이 존재하면 도금액에 현탁된 분말의 ζ 전위가 낮아지거나, 또한 금속이온의 흡착량을 감소하여 분말의 공석에 나쁜 영향을 준다고 여러<sup>4),5),6)</sup> 문헌에서 보고하고 있기 때문이다.

전보<sup>7),8)</sup>에서 황산니켈계 무전해 니켈 복합도금액

에 현탁된 SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , WC 분말이 전극에 공석하는 현상은 도금액에 존재하는 양이온이 분말의 표면에 흡착하여 양의 ζ 전위를 가지며 이 상태의 분말이 정전기적인 힘에 의하여 전극에 매달려 있는 동안 소재금속에 포획되어 공석된다는 사실을 알았다. 또한 도금액에 존재하는 양이온인 니켈이온과 수소이온 이외에도, 나트륨염인 환원제, 완충제, 착화제가 용해될 때 생성되는 나트륨이온도 분말의 ζ 전위를 높이는 작용을 하여서 공석에 기여하였다.

본 연구에서는 황산니켈계와 염화니켈계의 도금액에서 SiC와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 ζ 전위에 미치는 나트륨이온의 영향과 공석현상을 비교 검토하였고, 황산니켈계와 염화니켈계 도금액에서 많이 사용하고

있는 몇 종류의 착화제가 SiC분말의 ζ 전위와 공석에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2-1. ζ 전위 측정장치와 방법

ζ 전위는 현미경<sup>9)</sup> 전기영동법으로 측정하였고, cell은 1mm 두께의 투명한 아크릴을 사용하여, 길이 185mm 이고 전극 사이의 거리는 75mm이며, 내부의 세척을 용이하게 하고 측벽에서 생기는 전기 침투효과를 최소로 하기 위하여 깊이 2mm, 폭 30mm인 장방형으로 제조하였다. 측정장치의 모식도와 측정방법은 전보<sup>7)</sup>와 같다.

#### 2-2. 복합도금 장치와 방법

본 연구에서 사용한 분말은 비전도성 분말인 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (일본, 소화전공의 연마제)이며, 이 분말을 탈지액, 0.1M의 HCl, NaOH용액으로 세척한 후 온수와 증류수로 반복하여 씻은 다음, 증류수에서 수선(elutriation)하여 3μm 이하의 분말만을 시료로 사용하였다.

복합도금액은 공석 초기의 현상을 용이하게 관찰하기 위하여 도금속도가<sup>10)</sup> 비교적 느린 다음과 같은 조성의 황산니켈 도금액을 사용하였고, 염화니켈도금액은 황산니켈 대신에 같은 농도의 염화니켈을 첨가하였고 그 이외의 성분은 두 도금액 모두 동일하다. 이 도금액은 일본제 1급 시약으로 제조하여 사용하였다.

황산니켈(NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O) 또는

- 염화니켈(NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) . . . . . 35 (g/l)
- 차아인산나트륨(NaH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) . . . . . 10 (g/l)
- 초산나트륨(NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O) . . . . . 7 (g/l)
- 구연산나트륨(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O) . . . . . 10 (g/l)
- pH . . . . . 5.6~5.8
- 도금온도 . . . . . 85°C
- 도금속도 . . . . . 6μm/h

이와 같은 조성의 도금액에 1g/l의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(밀도 D=4), 또는 0.8g/l의 SiC(밀도 D=3.2) 분말을

현탁하여 복합도금 하였으며, 도금 장치와 도금 방법은 전보<sup>8)</sup>와 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. ζ 전위에 대한 니켈과 나트륨 이온의 영향

도금액에<sup>7),8)</sup> 현탁한 분말의 표면에 여러 종류의 이온이 흡착하여 생기는 ζ 전위는 분말의 공석에

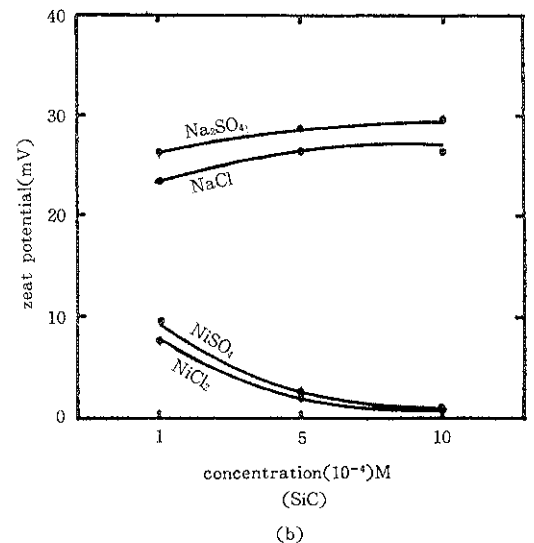
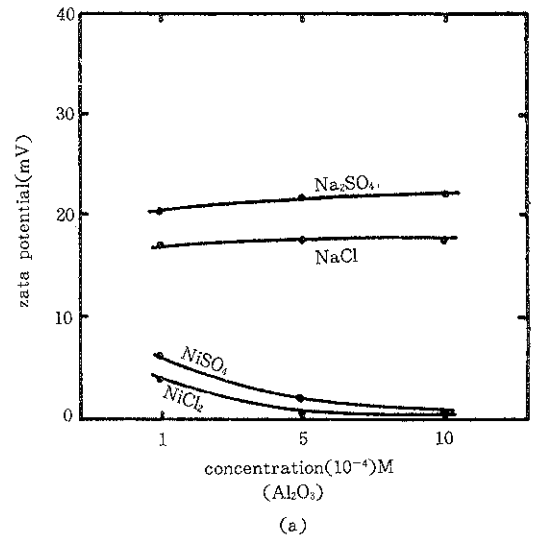


Fig. 1 Effect of concentrations on the zeta potentials of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a) and sic (b)

가장 큰 영향을 주었고, 또한 pH 5~6의 범위에서는 분말에 흡착한 양 이온의 종류에 관계 없이  $\zeta$  전위가 높을 수록 공석이 잘 되었다. 니켈 이온과 나트륨 이온이 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의  $\zeta$  전위에 미치는 영향을 조사하기 위하여 니켈과 나트륨의 황산염 및 염화물 수용액에서 각 분말의  $\zeta$  전위를 측정하여 Fig.1에 나타내었다.

SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 공통적으로 나타나는 현상은 나트륨염 용액에서  $\zeta$  전위가 니켈염 용액의  $\zeta$  전위보다 항상 높았고 또한 염화물의 경우보다 황산염으로 첨가하였을 경우가 더욱 높았다. 이 현상으로 양이온 뿐만 아니라 음이온도 분말의  $\zeta$  전위에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

니켈 이온이나 나트륨 이온의 경우 각 농도에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의  $\zeta$  전위는 SiC분말의  $\zeta$  전위보다 항상 낮았고 또 다음의 여러 실험에서도 동일한 현상이 반복되므로 이 현상은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말과 SiC 분말의 흡착특성 차이로 인하여 생기는 것으로 생각된다.

### 3-2. 황산니켈 용액과 염화니켈 용액에서 나트륨 이온의 영향

양이온인 니켈 이온과 나트륨 이온이 함께 존재하고 있는 용액에서 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의  $\zeta$  전위를 알기 위하여 0.001M NiSO<sub>4</sub> 용액과 0.001M NiCl<sub>2</sub> 용액에 나트륨 이온을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NaCl 및 환원제인 차아인산나트륨(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)의 형태로 첨가한 후  $\zeta$  전위를 측정하였다. (Fig.2)

니켈 이온의 용액에 나트륨 이온을 첨가하였으므로 양이온의 농도가 증가하였음에도 불구하고,  $\zeta$  전위는 니켈 이온과 나트륨 이온이 단독으로 존재하였을 때의 평균값에 대략 일치하였다. 그리고 이 현상은 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말 모두 동일하였으나 SiC 분말의  $\zeta$  전위가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의  $\zeta$  전위보다 높았다.

나트륨 이온을 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 첨가하였을 경우 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의  $\zeta$  전위는 NaCl과 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>로 첨가하였을 때보다 약간 높게 나타나는 경향은 있었으나, Cl<sup>-</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 존재하였을 때의  $\zeta$  전위는 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 모두 구별할 수 없었다.

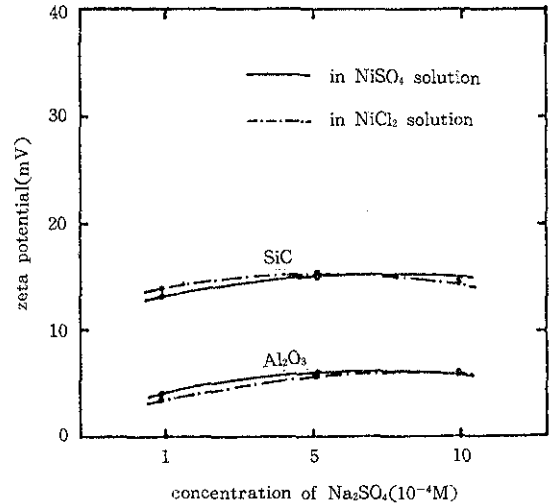


Fig. 2 Effect of sodium sulfate concentrations on the zeta potentials of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in nickel sulfate and nickel chloride solutions.

### 3-3. 구연산 나트륨 영향

산성 무전해 Ni 도금액에서 착화제로 사용하는 구연산 나트륨(trisodium citrate, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O)을 0.001M NiSO<sub>4</sub>와 NiCl<sub>2</sub> 용액에 각각 첨가하면서 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의  $\zeta$  전위를 측정하여 Fig.3에 나타내었다.

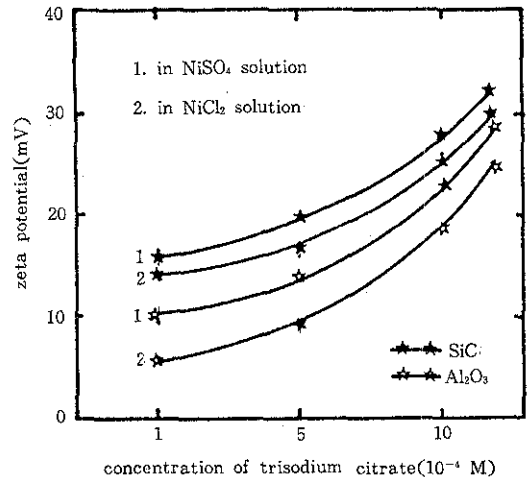


Fig. 3 Effect of trisodium citrate concentrations on the zeta potentials of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in nickel sulfate and nickel chloride solutions.

SiC와  $Al_2O_3$  분말의  $\zeta$ 전위는 모두 구연산 나트륨의 농도가 증가함에 따라 높았고, 또한 황산니켈 용액에서의  $\zeta$ 전위가 염화니켈 용액에서의 값보다 높았다. 이와 같은 현상은 pH5~6의 범위에서 대부분의 니켈 이온은 구연산과 결합하여  $NiHL^-$ 과  $NiL^{2-}$ 의 착화물을<sup>11)</sup> 형성하므로 유리 니켈 이온의 농도는 매우 낮으므로 각 분말의 표면에 니켈이온의 흡착량은 무시되고 나트륨 이온의 흡착량이 증가하기 때문에 구연산 나트륨의 첨가량이 증가할 수록  $\zeta$ 전위가 높아진 것으로 생각된다. 또한 황산니켈 용액과 염화니켈 용액에 나트륨 이온을  $Na_2SO_4$ 나  $NaCl$ 의 형태로 첨가한 경우와는 다르게 각 분말의  $\zeta$ 전위가 더욱 높아진 것은 구연산이 이와 같이 니켈이온과 착체를 형성하기 때문으로 생각된다.

### 3-4. 황산니켈 복합도금액과 염화니켈 복합도금액에서의 $\zeta$ 전위

현미경 전기영동도 측정법에서는 용액의 농도가  $5 \times 10^{-3}M$  이상이면 전극에서 가스가 발생하여  $\zeta$ 전위를 측정할 수 없으므로, 본 연구에서 사용한 황산니켈과 염화니켈 복합도금액의 농도를 약 1/100로 희석하여 SiC와  $Al_2O_3$  분말의  $\zeta$ 전위를 측정하였다. (Fig.4)

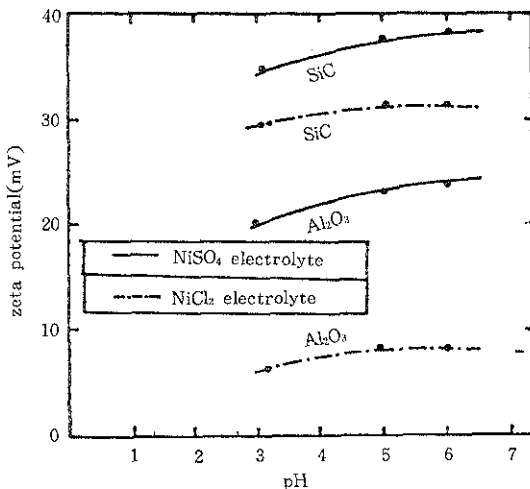


Fig. 4 Effect of pH on zeta potentials of SiC and  $Al_2O_3$  particles in nickel sulfate and nickel chloride electrolytes.

이 도금액은 황산니켈 용액이나 염화니켈용액에 환원제, 완충제, 착화제를 첨가하였으므로 양이온의 농도가 증가하였기 때문에 지금까지 실험한 용액보다도 각 분말의  $\zeta$ 전위가 가장 높았고, 도금액의 pH가 증가함에 따라서  $\zeta$ 전위도 더욱 양의 값을 나타내었다.

지금까지 여러 종류의 전해질 용액에서 나타난 바와같이 각 복합도금액에서도 SiC분말의  $\zeta$ 전위가  $Al_2O_3$  분말의  $\zeta$ 전위보다 항상 더 높았고, 또 각 분말의  $\zeta$ 전위는 염화니켈 복합도금액에서 보다 황산니켈 복합도금액에서 더 높았다. 그러므로  $\zeta$ 전위는 Fig. 4에서 처럼 황산니켈 복합도금액에서의 SiC 분말이 가장 높았고, 그 다음이 염화니켈 복합도금액에서의 SiC, 그 다음이 황산니켈 복합도금액에서의  $Al_2O_3$ 이고, 염화니켈 복합도금액에서의  $Al_2O_3$  분말이 가장 낮았다.

### 3-5. 각 복합도금액에서 SiC와 $Al_2O_3$ 분말의 공식

$\zeta$ 전위가 분말의 공식에 미치는 영향을 명확하게 하기 위하여 복합도금액을 격렬하게 교반 (200rpm) 하고 전극을 심하게 상하 운동 (80회/분)하면서, 위의 각 복합도금액에서 SiC와  $Al_2O_3$  분말을 공식하였다. 5, 10, 20, 30, 60분 복합도금한 후 시편을 꺼내서 복합도금의 초기 상태에서부터 공식이 진행되는 과정을 조사하였다.(Fig. 5)

황산니켈 복합도금액에서 SiC분말은 5분 이내에 공식하기 시작하여 시간이 지남에 따라 치밀하게 공식되었으나  $Al_2O_3$  분말은 SiC 보다 공식개시 시간도 약간 늦고 공식량도 적었다. 염화니켈 복합도금액에서도 SiC 분말은 5분 이내에 공식하기 시작하였으나  $Al_2O_3$  분말은 공식이 잘 진행되지 않았다. 각 도금액에서 SiC 분말은  $Al_2O_3$  분말보다 용이하게 공식하였고 또 각 분말은 염화니켈 복합도금액에서 보다 황산니켈 복합도금액에서 공식이 잘 되었다. 이와 같이 각 도금액에서 SiC와  $Al_2O_3$  분말이 공식되는 현상은 Fig.4에서  $\zeta$ 전위가 높은 순서대로 공식이 잘 되었으므로,  $\zeta$ 전위가 공식에 가장 큰 영향을 미치고 또 공식은 2단계로<sup>12)</sup> 진행되는 것을 알 수 있었다.

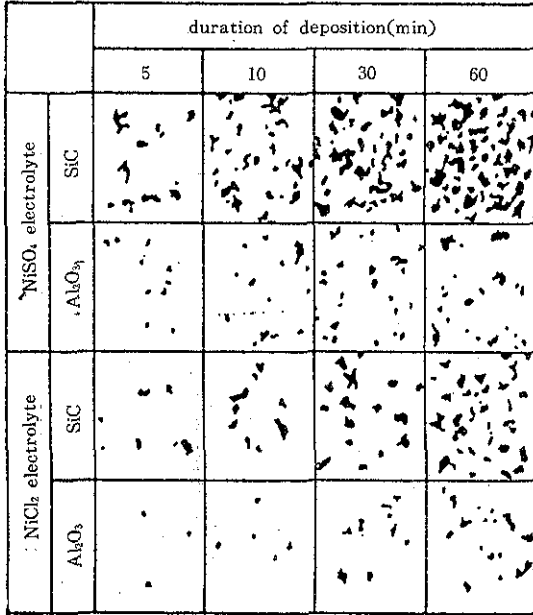


Fig. 5 Sketches for the distribution of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles codeposited in nickel sulfate and nickel chloride electrolytes.

3-6. 착화제의 영향

지금까지 황산니켈 용액과 염화니켈 용액에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 구연산 나트륨등을 첨가하면서 분말의 ζ 전위를 측정할 결과, 착화제인 구연산 나트륨이 ζ 전위를 가장 높힌다는 것을 알았다. 그러므로 구연산 나트륨 이외의 착화제에 대하여 조사하였다.

일반적으로 산성 무전해 Ni 도금액에서 많이 사용하는 착화제는<sup>13)</sup> 구연산 나트륨(trisodium citrate, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O), 호박산 나트륨(sodium succinate, Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O), 초산나트륨(sodium acetate, NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O)등이므로, 이 착화제 용액에서 SiC분말의 ζ 전위를 측정하였다.(Fig.6)

구연산 나트륨의 ζ 전위가 가장 높았고, 그 다음이 호박산 나트륨, 초산 나트륨이 가장 낮았다. 이 순서는 각 착화제 1mole 중에 함유하고 있는 나트륨의 몰 수가 많은 착화물질수록 ζ 전위가 높았으므로 착화제의 용액에서도 나트륨이온이 ζ 전위에 직접 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 그러므로 이

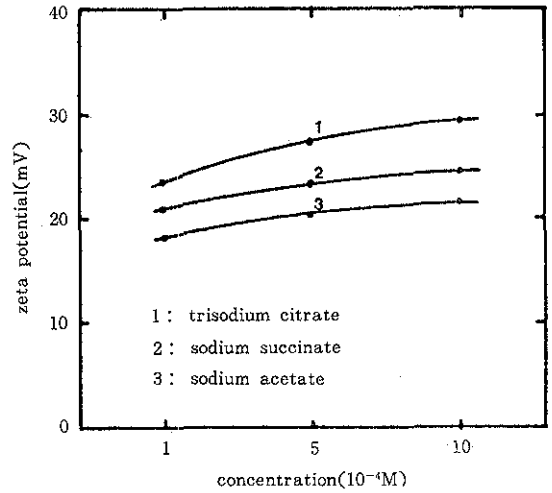


Fig. 6 Effect of various complexes on zeta potential of SiC particle.

사실을 다시 확인하기 위하여, 5×10<sup>-4</sup>M의 구연산 나트륨 용액에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NaCl의 형태로 나트륨을 첨가한 후 SiC분말의 ζ 전위를 측정하였다.(Fig.7)

나트륨 이온의 농도가 증가할수록 ζ 전위가 높아 지었으며, NaCl보다 나트륨이온이 두배나 많이 생성하는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 나트륨 이온을 첨가했을 때 ζ 전위가 더욱 높아지었으므로 나트륨을 많이 함유한 착화물을 사용할수록 분말의 ζ 전위가 높아질 것으로 생각된다.

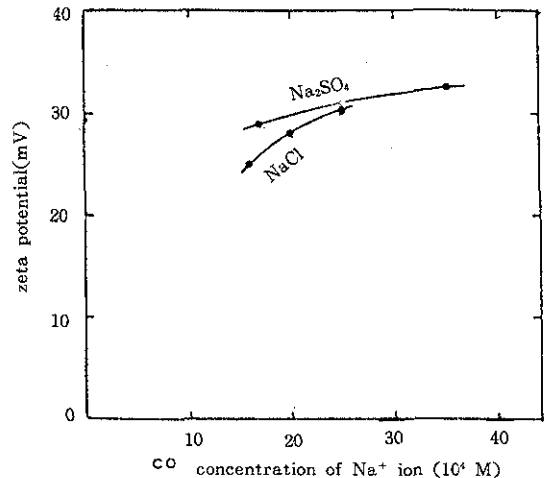
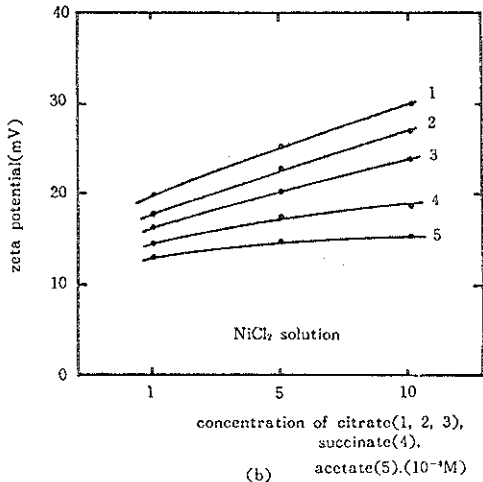
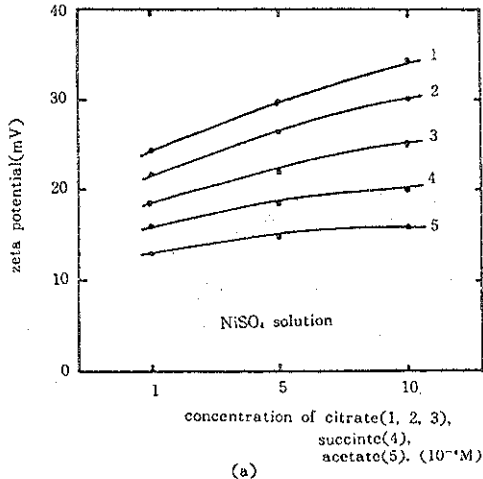


Fig. 7 Effect of Na<sup>+</sup> ion concentrations on zeta potential of SiC particle in trisodium citrate solution.

3-7. 조합한 착화제의 영향

무전해 Ni 도금액에서 사용하는 착화제는 위에서 설명한 착화제 이외에도 두 종류의 착화제를 조합하여 사용하기도 하므로, 본 연구에서도  $2 \times 10^{-4}M$ 의  $NiSO_4$  용액과  $NiCl_2$  용액에 여러 종류의 착화제를 단독으로 또는 조합하여 첨가하면서 SiC 분말의  $\zeta$  전위를 측정하였다.(Fig.8)



- 1: trisodium citrate + sodium succinate ( $2 \times 10^{-4}M$ )
- 2: trisodium citrate + sodium acetate ( $2 \times 10^{-4}M$ )
- 3: trisodium citrate.
- 4: sodium succinate
- 5: sodium acetate.

Fig. 8 Effect of various complexes on zeta potential of SiC particle in nickel sulfate(a) and nickel chloride solutions(b)

$NiSO_4$  용액과  $NaCl$  용액에서 SiC 분말의  $\zeta$  전위는 착화제의 첨가량, 즉 생성하는 나트륨의 농도가 증가할 수록 높았고, 또한 나트륨 이온을 많이 생성하는 착화제 일수록  $\zeta$  전위가 높았다. 다시 말하면 두 종류의 착화제를 조합하여 나트륨 이온이 5몰 생성하는 호박산 나트륨 + 구연산 나트륨의 착화제가 가장 높았고 그 다음이 나트륨 이온을 4몰 생성하는 초산 나트륨 + 구연산 나트륨의 착화제이었다. 그 다음은 나트륨 이온이 3몰, 2몰, 1몰 생성하는 구연산 나트륨, 호박산 나트륨, 초산 나트륨의 순서였다. 그러므로 착화제를 조합하여 사용하거나 또는 단독으로 사용하여도 SiC 분말의  $\zeta$  전위는 나트륨의 몰 수가 많을 수록 높아진다는 것을 알았다, 그리고 각  $\zeta$  전위의 값은  $Na_2SO_4$  용액보다  $NaCl$  용액에서 조금 낮아지므로  $SO_4^{2-}$  음이온 대신에  $Cl^-$  음이온이 존재하면  $\zeta$  전위가 약간 낮아진다는 것을 알 수 있다.

지금까지 설명한 것처럼 착화제로 구연산 나트륨 + 호박산 나트륨을 사용하였을 때 SiC 분말의  $\zeta$  전위는 염화니켈 용액 보다 황산니켈 용액에서 더 높았으나, 황산니켈 용액과 염화니켈 용액에서 다른 착화제를 사용하였을 때보다 가장 높은  $\zeta$  전위를 나타내었다. 그러므로 이 착화제를 사용하여 복합도금하면 공석이 매우 잘 될 것으로 예상되므로, 다음과 같은 황산니켈 복합도금액과 염화니켈 복합도금액에 이 조성의 착화제를 사용하여 SiC 분말을 복합도금하였다.

- 황산니켈 또는 염화니켈 . . . . . 0.1M
- 차아인산 나트륨 . . . . . 0.1M
- 구연산 나트륨 . . . . . 0.05M
- 호박산 나트륨 . . . . . 0.05M
- 도금온도 . . . . .  $85^\circ C$
- pH . . . . . 5.6~5.8

복합도금액을 100rpm으로 교반하면서 5, 10, 20, 30, 60분 동안 복합도금한 후 꺼내서 공석 상태를 현미경으로 관찰하였다. (사진1)

황산니켈 복합도금액의 경우 SiC 분말은 5분 이내에 이미 치밀하게 공석하였고 공석시간이 길어짐

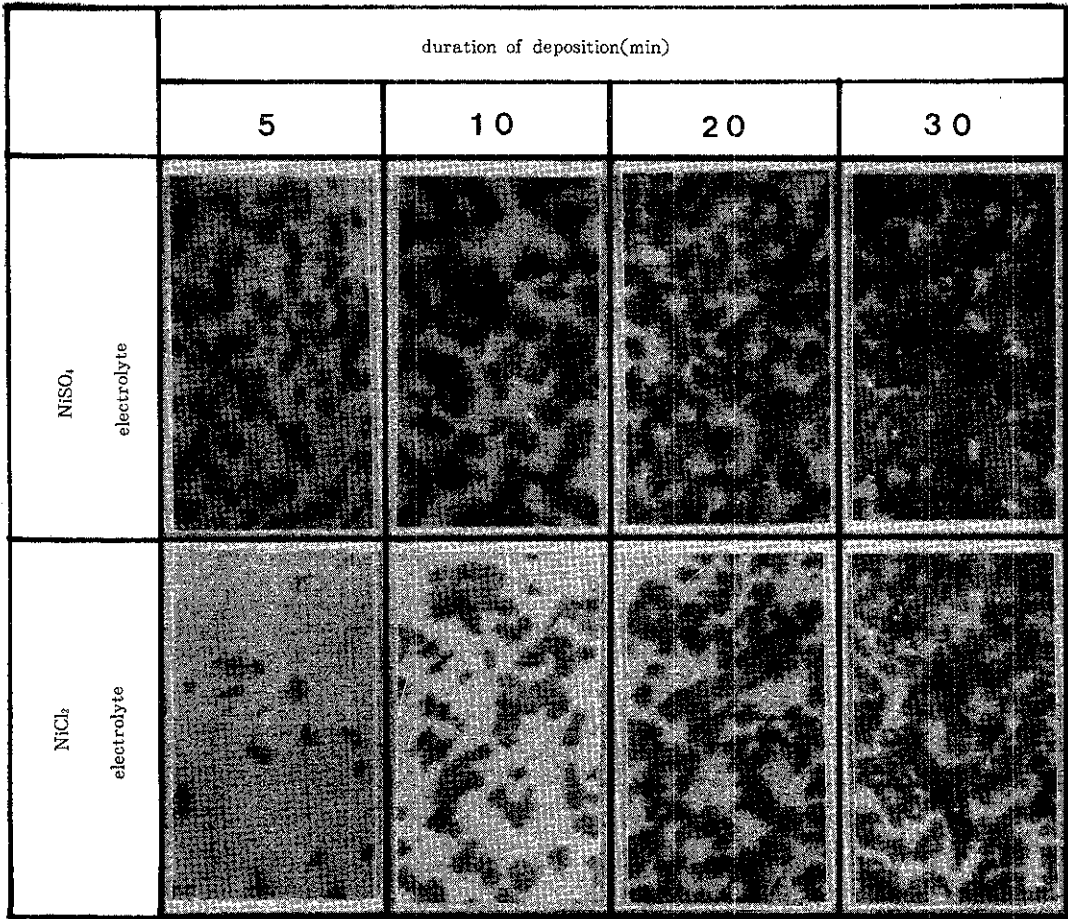


Photo. 1 Distribution of SiC particle codeposited in nickel sulfate and nickel chloride electrolytes containing trisodium citrate and sodium succinate.

에 따라 공석량이 점차 증가하였으며, 30분 이상에서는 광택의 도금 표면이 약간 회색으로 변하면서 공석량이 최대가 되었고 그 이후에는 일정하였다. 그러나 염화니켈 복합도금액의 경우 5분경에 분말이 약간 공석하였고 대략 10분에서 20분 사이에 황산니켈의 5분에 해당하는 상태로 되었다. 공석시간이 길어짐에 따라 공석량이 증가하여 60분경에 최대가 되었다. 결론적으로 염화니켈 복합도금액보다 황산니켈 복합도금액에서 공석이 더 잘 되었으나 염화니켈 복합도금액에서도 공석 상태는 매우 양호하였으므로 염화니켈 복합도금액에서도 SiC 분말의 복합도금이 가능함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1. 황산니켈 용액과 염화니켈 용액중에 현탁된 분말의 ζ 전위는 나트륨 이온이  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 와 같은 단순염으로 존재하는 것보다 니켈과 착체를 만드는 착화제의 형태로 존재할 때 훨씬 큰 값을 갖는다.
2. 본 연구에서 사용한 모든 용액에서 SiC 분말의 ζ 전위는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 ζ 전위보다 항상 높았으며 SiC 분말이  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말보다 공석 상태가 양호하였다.
3. 황산니켈 복합도금액과 염화니켈 복합도금액에 구연산 나트륨과 호박산 나트륨의 착화제를 동시에

첨가하였을 때 SiC 분말의  $\zeta$  전위가 가장 높았고 또한 공석도 잘 되었다.

### 참 고 문 헌

1. 本間 英夫, 三井 秀雄, 水島 信也 : 金屬表面技術, 28, No. 10, (1977), 51.
2. F.N. Hubbell : Trans. Inst. Met. Fin. 56, (1978), 65.
3. F.K. Safina, R.S. Saifullin, N.V. Tremasov, and A.A. Sairanova. : Zashchita Metallov, Vol. 14, No.4, July-August(1978), 504.
4. C. White and J. Foster : Trans. Inst. Met. Fin. , 56, (1978). 92.
5. T.W. Tomaszewski : Trans. Inst. Met. Fin. ,54, (1976), 45
6. C. White and J. Foster : Trans. Inst. Met. Fin. , 59, (1981). 8.
7. 이원해, 이승평 : 금속표면처리, vol.22, No.2 (1989), 69
8. 이원해, 이승평 : 금속표면처리, vol.22, No.2 (1989), 78.
9. 青木 幸一郎, 永井裕 : 最新 電氣泳動法, 47
10. 神戸徳藏, 伊勢秀夫 : 無電解 めつき・電鍍, 10.
11. 田中信行, 杉晴子 : 錯形成反應, 302
12. 林 忠夫 : 金屬表面技術, 28, (1977), 490
13. 神戸徳藏 : 無電解 めつき, 18