

〈연구논문〉

트리에탄올아민을 착화제로 사용한 무전해 니켈도금욕에서의
석출물의 조성 및 기계적 성질

여 운관* · 문 인형

* 홍익공업전문대학 금속과

한양대학교 공과대학 재료공학과

Composition and Mechanical Properties of Nickel Deposit
Obtained from Electroless Nickel Plating Bath Contained
Triethanolamine as Complexing Agent.

Woon-Kwan Yeo* · In-Hyung Moon

* Dept. of Metallurgy

Hong-ik Technical College, Seoul 121

Dept. of Material Engineering

College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133

ABSTRACT

The properties of the electroless nickel deposit mainly depends on the pH of the bath, the plating temperature, and the molar ratio of nickel to hypophosphite but they are also affected by its formulation and concentration of complexing and buffering agents.

According to changing the concentration of triethanolamine and boric acid, phosphorous contents, microstructure, crystalline, hardness and wear resistance of deposits obtained from ammoniacal alkaline bath were investigated by EPMA, differential thermal analyser, X-ray diffractometer and wear tester. The results are as follows;

- (1) Increasing concentration of triethanolamine in the bath, the deposit is slightly inclined to increase its phosphorous content (3.7% P).
- (2) In the as-plated state, the deposits are not crystallized state but they are thermally unstable phase, and they are crystallized with precipitating Ni_3P at $400^{\circ}C$.
- (3) The deposit containing 2.3% P has higher hardness value in the as plated and heat treated state at below $300^{\circ}C$ than those of 3.7% phosphorous deposit (1090Hk). But in the case of heat treating at $400^{\circ}C$, the former has lower hardness value (1000Hk) than the latter and has remarkably Ni(III) orientation by heat treatment.
- (4) The 3.7% phosphorous deposit heat treated at $400^{\circ}C$ has better wear resistance than hard chromium plating.

1. 서 론

무전해 니켈도금은 열처리에 의해 피막의 경도 및 내마멸성이 향상되어 롤러, 베어링, 밸브등에 많이 이용되고 있다.¹⁻³⁾

경질피막으로 종래 많이 쓰이던 경질 크롬도금은 균일전착성과 작업성이 떨어져 점차 무전해 니켈도금 및 무전해 니켈 복합도금으로 대체되고 있다.⁴⁻⁷⁾

무전해 니켈 (Ni-P) 도금이 열처리에 의해 경화되는 것은 니켈과 인의 금속간 화합물 (Ni₃P)의 석출에 의한다고 하는 석출경화설⁸⁾이 지배적으로 P 함유량

이 많은 산성욕에서 석출시킨 무전해 니켈도금에 대한 연구는 많으나⁹⁻¹¹⁾ 알칼리욕에서 석출시킨 P 함량이 적은 무전해 니켈 (Ni-P) 도금에 대한 경도, 및 내마멸성에 대한 연구는 적다. 또한 금속염과 환원제의 농도에 대한 영향 및 pH와 온도에 대한 영향은 많이 연구된바 있으므로¹²⁻¹⁴⁾ 본 연구에서는 암모니아성 알칼리 용액에서 triethanolamine과 붕산의 농도변화에 따른 도금피막 조성과의 관계와 생성된 피막의 현미경 조직, 결정성, 경도 및 내마멸성과의 관계를 검토하였다.

Table 1. Composition of electroless Ni plating baths.

No of bath Composition	A - 1	B - 1	B - 2	T - 1	T - 2
NiSO ₄ · 6 H ₂ O (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O (M)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
H ₃ BO ₃ (M)	0.5	0.25	1	0.5	0.5
Triethanolamine (ml/l)	50	50	50	25	100

2. 실험방법

2-1 도금액

시험에 사용된 도금액의 조성을 Table 1에 나타낸다. 도금액 작성에 있어서는 1급 시약과 증류수를 사용하였다.

욕의 온도는 온도의 영향을 검토하는 경우의에는 항온조를 사용하여 50±2°C로 유지하였으며 욕의 pH의 영향을 검토하는 경우 외에는 NH₄OH로 조정하여 모든 욕을 pH 9로 하였다.

2-2 분석용 시료 제작 및 분석

분석용 시료는 경면광택의 얇은 스테인레스 강판을 탈지 수세, 5% 황산 산세, 수세과정을 거쳐 진한 질산에 침지하여 부동태화 처리를 하고 증류수에 수세하여 무전해 도금을 하였다.

스테인레스 강판에 무전해 도금을 시동시킴에 있어서는 3V 전지를 사용하여 양극에 니켈판을, 음극에 스테인레스 강판을 걸어 약 1초간 통전하여 주었다. 스테인레스 강판위에 석출된 피막은 기계적으로 굴곡시켜 박리하여 사용하였다. 피막중의 P의 함량은 Spectrometrics (U. S. A) Span III B Argon Plasma Emission Spectrometer를 사용하여 분석하였다.

2-3 EPMA 및 현미경 조직 관찰

시료는 진공중에 400°C에서 어닐링한 0.3mm 구리판을 무수크롬산 125g 중크롬산 375g 황산 100g 아세트산 125g 증류수 1ℓ로 이루어진 전해연마액에서 온도 30°C 전류밀도 30A/dm²으로 전해연마하여 3시간동안 도금한 것을 일부 진공중에서 열처리하여 도금피막의 표면은 도금한 그대로 관찰하였으며 단면

은 연마후 농질산 10ml, 농인산 90ml 순수 50ml의 혼합액으로 부식하여 Union(Japan) Versamet-2 현미경을 사용하여 800배 배율로 관찰하였다.

Ni과 P의 분포상태를 알기위한 EPMA 관찰은 JS-M 35(U.S.A)를 사용하여 가속전압 25KV로 하였다.

2-4 시차열분석시험, X선 회절시험 및 경도 시험

시차열분석시험용 시료는 분석시료와 같은 것을 사용하였으며 경도시험과 X선 회절시험용 시료는 현미경 조직 관찰용과 같은 것을 사용하였다. 이때 도금두께는 25~30 μ 정도로 일정하게 하였다.

시차열분석은 Rigaku(Japan) Thermoflex를 사용하여 시료량 20mg 승온속도 10 $^{\circ}$ C/min으로 질소 gas중에서 측정하였고

X선회절은 Rigaku(Japan) D/max IIIA Geigerflex를 사용하여 Cu target, Ni filter를 써서 30KV 15mA의 조건으로 하였다.

경도는 Akashi(Japan) MVK-E Vickers micro hardness tester를 사용하여 하중 50g으로 하고 Knoop indentor로 측정하였다.

경도치는 8개소 이상 측정하여 그 평균치를 사용하였다.

2-5 내마멸성시험

내마멸성시험 시편의 치수는 Fig. 1과 같다.

소지의 재질은 기계구조용 탄소강 SM50C(C 0.50% Si 0.26% Mn 0.60%)을 사용하였으며, Fig. 1과 같은 시편을 용제탈지, 침지탈지, 수세, 10% 황산 산세, 수세의 과정을 거쳐, Na OH 10% Na₂CO₃ 20g/l, Cu CN 10g/l, NaCN 20g/l의 액에서 온도 70~80 $^{\circ}$ C 전류밀도 10A/dm²으로 음극전해 10초간, 3 A/dm²으로 양극전해 3초간씩 약 4분간 PR전해하여 분부수세하고 이어 증류수에 수세하여 무전해 도금을 하였다. 무전해 도금의 시동은 구리선에 무전해 니켈도금을 한 선을 1~2초간 접촉시켜서 하였다.

시편의 도금두께는 40 μ 내외로 일정하게 하여 Toyo Baldwin Co. (Japan) EFM- III-E wear tester를 사용하여 thrust load 10kg, speed 50mm/sec 시간 1hr.

로 윤활제 없이 실온에서 하였다.

상대 시편은 소지와 같은 SM 50C를 사용하였다.

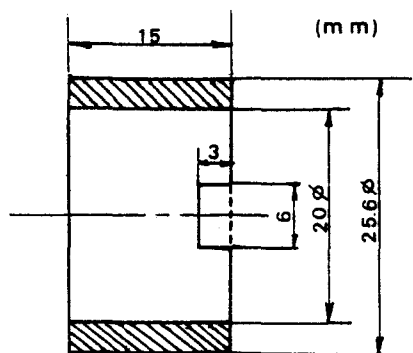


Fig. 1 The specimen of wear test

3. 결과 및 고찰

3-1 도금피막중의 인의 함유량

Fig. 2는 triethanolamine(이하 TEA)을 각각 25, 50, 100ml/l로 변경하여 얻은 도금피막의 P분석 결과이다.

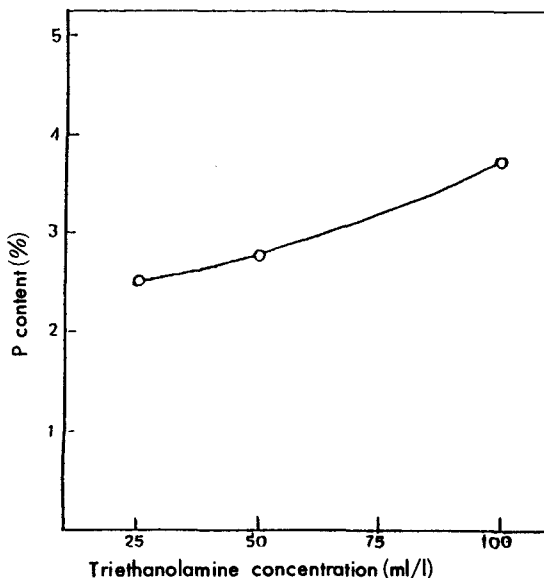


Fig. 2 Effect of triethanolamine concentration on phosphorous content of deposits.

피막중의 P함유량의 변화는 2.5~3.7%의 범위로 도금액중에 TEA 농도가 증가할 수록 도금층의 P함량을 약간 증가되는 경향이 보였다.

Fig. 3은 붕산의 농도를 0.25, 0.5, 1M로 변경하여 얻은 도금피막의 P분석 결과로서 붕산농도의 변화에 따른 피막중의 P함량의 변화는 별로 크지않은 P 2.3~3.0%의 범위로 도금액중에 붕산의 농도가 증가할수록 도금피막중의 P함량은 다소 감소되는 경향을 보였다.

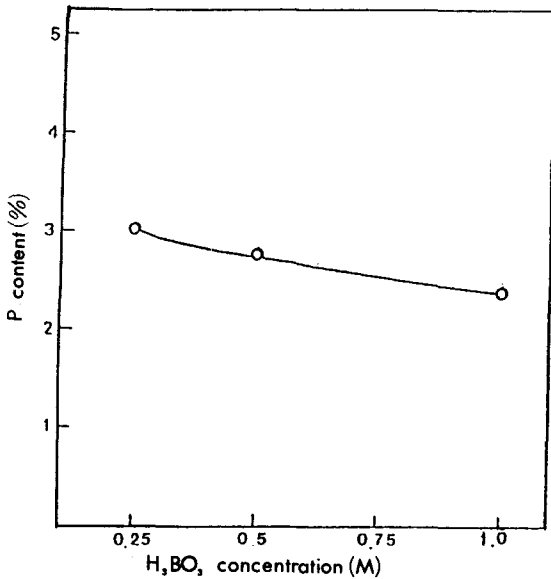


Fig. 3 Effect of H₃BO₃ concentration on phosphorous content of deposits.

Fig. 4는 A-1욕에서 pH를 8, 9, 10으로 변경하여 얻은 도금피막의 분석결과이다.

pH가 높을수록 도금피막중의 P의 함량은 감소하고, pH가 낮을수록 P의 함량이 증가하는 경향이 있음을 볼 수 있다.

이는 pH가 증가할 수록 R.M. Lukes⁽¹⁾가 제안한 $2PO_4^{3-} + 6H^+ + 4H_2O \rightarrow 2P + 3H_2 + 8OH^-$(1)의 반응, 혹은 G.Gutzeit⁽²⁾가 제안한 $H_2PO_4^- + H^+ \rightarrow H_3PO_4 + OH^- + P$(2)의 반응을 억제하기 때문이라고 생각된다.

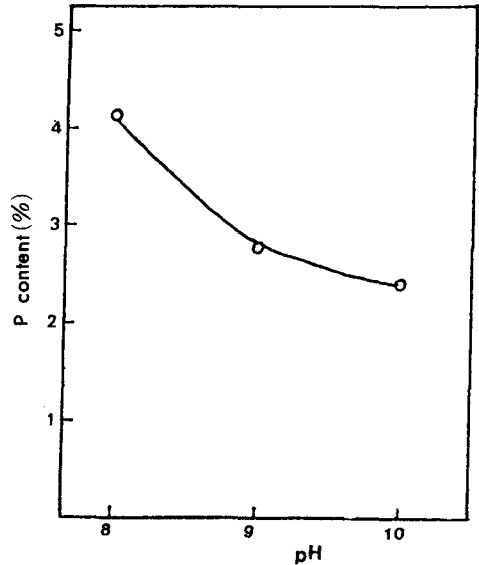


Fig. 4 Effect of pH on phosphorous content of deposits.

Fig. 5는 온도를 변경하여 얻은 도금피막의 분석 결과로서 온도, 상승에 따라 도금피막중의 P의 함량은 증대되는 경향을 나타내었다.

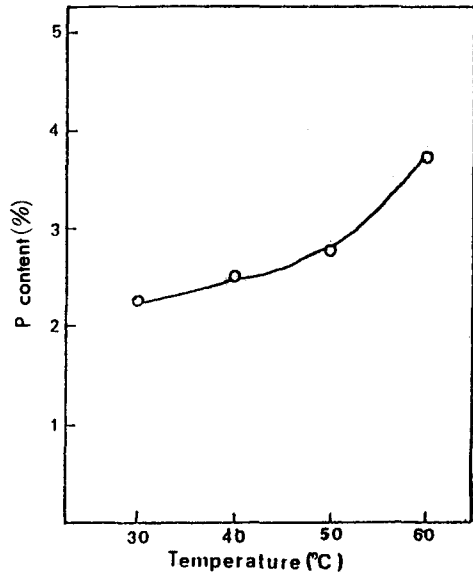


Fig. 5 Effect of temperature on phosphorous content of deposits.

Photo 1은 도금 진행경과에 따른 도금층의 Ni 및 P성분의 분포상태 변화여부를 관찰하고자 electron probe microanalysing을 한 결과이다.

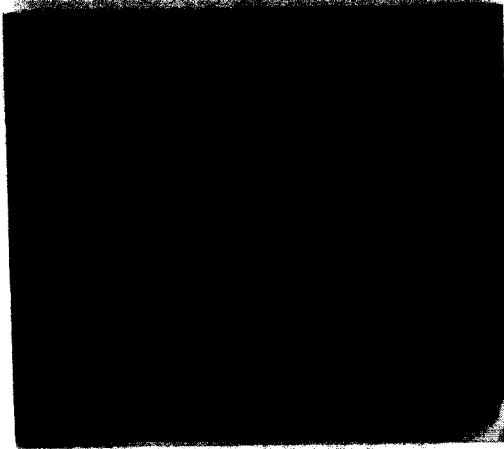


Photo. 1 EPMA scanning profiles of the cross section of the electroless Ni deposited film obtained from A-1 bath. (X1000)

도금액량과 시료 표면적의 관계를 $1dm^2/l$ 로 하고 A-1액에서 초기 PH 9. 욕온 $50 \pm 2^\circ C$ 로 유지하고 용액의 보충 및 조정없이 구리판 위에 5시간도금하여 얻은 피막을 절단하여 도금층의 단면을 probe한것으로서 Ni은 소지 부근에서 함량이 크고 석출표면에 가까울수록 즉 무전해 도금이 진행되는 시간에 따라 Ni의 함량이 약간 감소되고, P의 함유량은 약간 증가되는 경향을 볼수 있으나 그 정도는 아주 미미함을 알수 있다.

3-2 현미경 조직

본 시험에서 얻은 도금피막의 표면은 광택이 양호하였으나 봉산의 농도가 큰 액(B-2)에서 온도 $70^\circ C$ 이상에서 얻은 피막은 무광택을 나타내었다.

Photo 2는 도금피막의 표면 상태를 나타내는 현미경 사진이다.

a)는 A-1욕, b)는 B-2욕, c)는 T-2욕에서 얻어진 피막의 표면 사진으로 TEA가 큰 농도의 액(T-2)

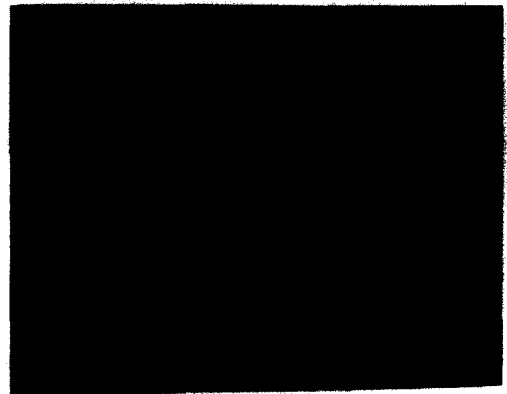
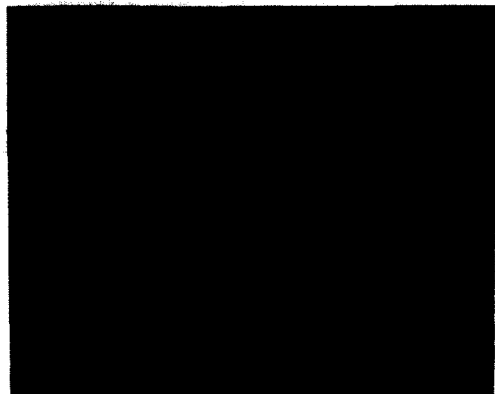


photo. 2 Photomicrographs of the surface appearance of the electroless Ni deposits as plated. (X800)

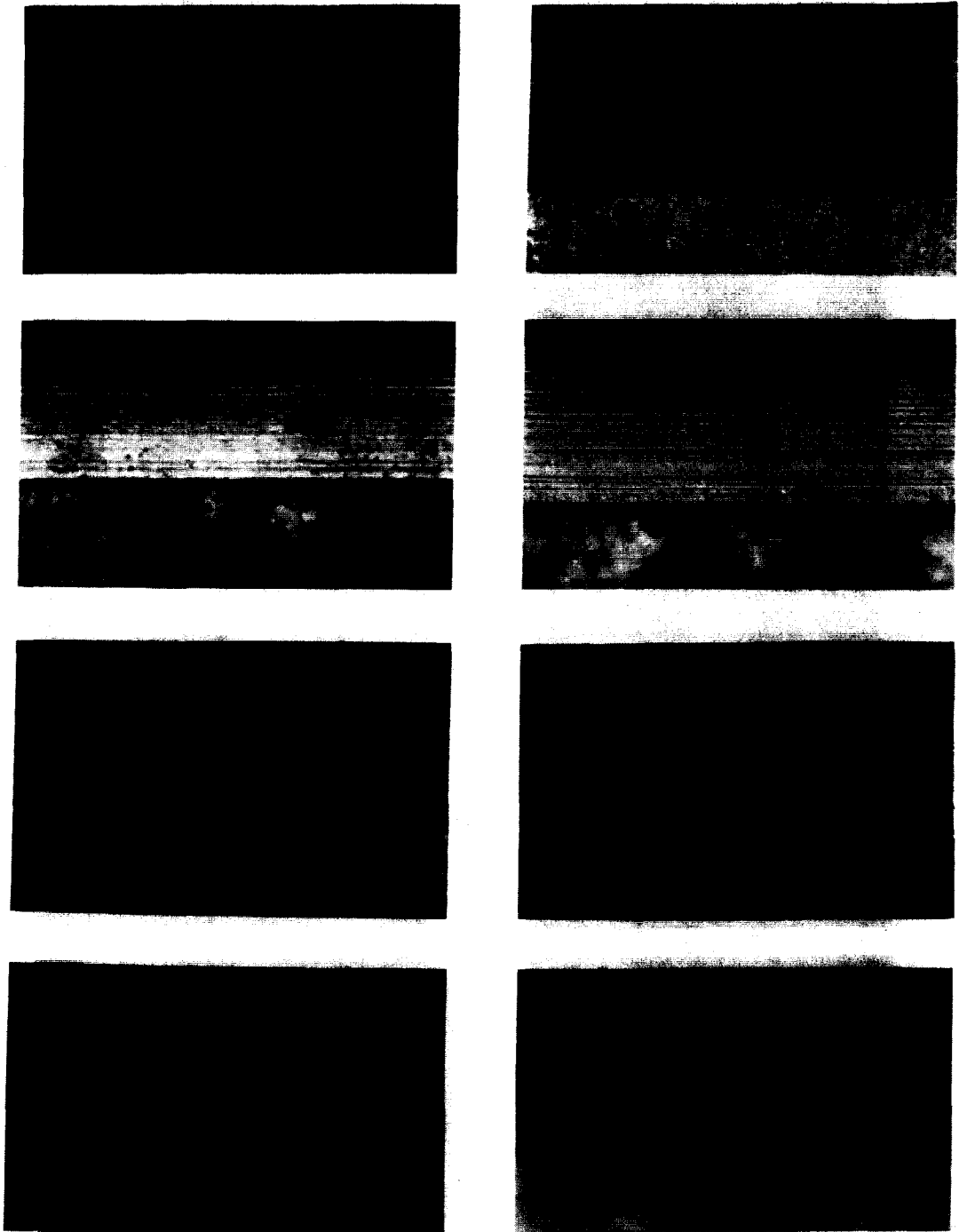


Photo. 3 Photomicrographs of the cross section of the electroless Ni deposits heat treated for 1 hour (X800)

에서 얻은 피막이 봉산의 농도가 큰 액(B-2)에서 얻은 피막보다 좀더 평활해 보였다.

d)는 B-2욕에서 70°C의 높은 온도에서 얻어진 무광택피막의 표면 사진으로 봉산의 농도가 크고 TEA의 농도가 적을때 거친표면을 나타내는 경향이 있었다.

Photo 3는 도금한 그대로의 것과 200°C 300°C 400°C에서 열처리 한것들을 절단하여 그 단면을 연마한 후 부식시켜 얻은 사진이다.

각욕별로 현저한 특징적인 차이는 볼 수 없었으나 열처리 온도에 따른 차이는 현저하게 나타났다.

a-1)은 B-2욕에서, a-2)는 T-2욕에서 도금한 그대로의 도금층 단면을 온도 20°C에서 30초간부식시킨 것으로 모두 증상조직을 나타냈다. b-1)은 B-2욕에서, b-2)는 T-2욕에서 얻은 피막을 200°C로 열처리 한것의 도금층 단면을 부식온도 20°C에서 90초간 부식시켜 얻은 사진으로 a-1), a-2)와 비슷한 조직을 얻었으나 열처리하지 않았을 때와 같이 30초간 부식하여서는 전연 부식되지 않은 광택층밖에는 얻을 수 없었다. c-1)은 B-2욕에서 c-2)는 T-2욕에서 얻은 피막을 300°C로 열처리한 후 부식온도 20°C에서 180초간 부식시켜 얻은 도금층 단면사진으로 b-1), b-2)와 비슷한 조직을 얻었으나 부식시간이 짧으면 증상조직이 나타나지 않고 역시 광택층만 나타났다. d-1)은 B-2욕에서 d-2)는 T-2욕에서 얻은 피막을 400°C로 열처리한 후 부식온도 20°C에서 240초간 부식시켜 얻은 도금층 단면사진이며 증상이 소실되는 것을 볼 수 있었다. 그 이상 부식시켜도 증상조직은 나타나지 않았으며 오히려 200°C로 열처리하였을 때와는 달리 60초정도 부식시켜도 광택층이 소실됨을 볼 수 있었는데 이는 열처리에 의해 조직상태가 상당히 변화됨을 시사해 주는 것이라고 볼 수 있다.

3-3 시차열 분석

Fig. 6은 각 도금욕에서 얻은 피막에 대한 열분석 결과이다.

모두가 같은 curve의 경향을 나타냈으며 100°C이 하에서 부터 발열반응이 일어나 계속적으로 완만한

반응이 진행되다가 400°C에서 발열 peak가 커졌다가 바로 발열이 감소되는 것을 볼 수 있다.

400°C에서의 발열 peak는 Ni,P의 석출에 의한 발열임을 X선회절 결과 (Fig. 7, 8, 9, 10, 11)와 대조할 때 명확히 인지할 수 있으나 400°C 이하의 온도에서 보여지는 완만한 curve로 나타난 발열의 원인은, 현미경조직 관찰 결과와 대조해 볼때 200°C, 300°C로 열처리 함으로써 증상 조직을 얻기 위한부식시간이 길어지며 부식도가 전반적으로 약화되는 현상 (Photo 2 참조) 및 X선회절 결과 200°C, 300°C로 열처리 한것이 Ni(111) 회절이 발달되는 경향을 보아 적층결함 및 내부의의 완화에서 오는 발열¹⁰⁾이라고 볼 수도 있겠으나, 비정질 합금에서 비정질상이 직접 단상, 또는 준 안정결정으로 결정화 하기에 앞서 비정질상이 일단 상분리를 한 후 최종 안정상으

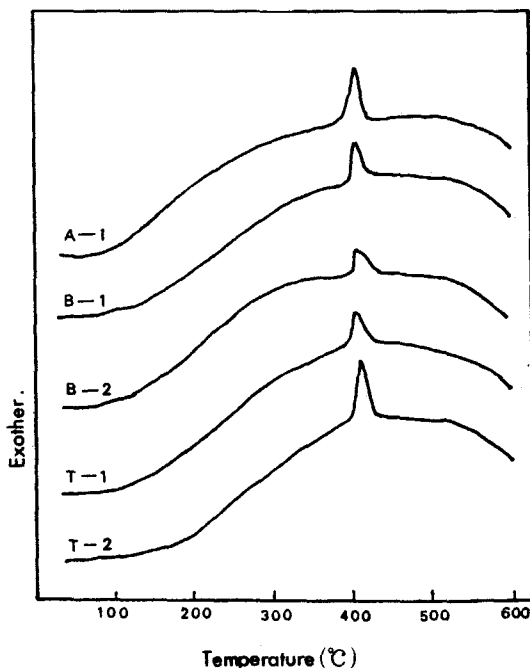


Fig. 6 Differential thermal analysis profiles of Electroless Ni deposits obtained from various baths.

로 결정화 한다는 보고^{20,21)}와 전해석출로 얻은 P9.4 % 합금에서 Spinodal 분해에 의해 비정질상이 Ni rich zone과 P rich zone의 2상으로 분리하는데서 오는 발열임을 Masui등²²⁾이 보고한바로 미루어 새로운 결정생성 이전에 Ni rich zone과 P rich zone 으로 상(phase) 분리하는 Spinodal 분리현상에서 오는 발열로 보는 것이, 200°C 300°C에서 열처리하여도 경도가 현저히 증가되는 현상과 특히 P함량이 적은 피막에서는 타당할것 같다.

도금욕 구분에 따른 열분석 결과의 차이는 별로 없으나 400°C에서의 발열 peak는 TEA의 농도가 큰 액(T-2)에서 얻은 피막이 가장 컸으며, 봉산의 농도가 큰 액(B-2)에서 얻은 피막의 발열 peak는 작았다. 이는 Ni₃P의 생성에서 오는 발열반응으로 피막 중의 P함량에 대응관계가 있었다.

이상 현미경조직 관찰과 열분석 결과를 볼때 도금 피막은 열적 비안정상으로서 준안정상을 거쳐 400°C에서 Ni₃P의 새로운 결정생성으로 결정화됨을 알수 있다.

3-4 도금피막의 결정성

Fig. 7, 8, 9, 10, 11은 황산니켈 0.1M, 차아인산나트륨 0.25M으로 고정하고 봉산농도와 TEA 농도를 변경하여 만든 도금피막의 X선회절 결과이다.

도금피막의 결정성에 대해서는 많은 보고가 있다.

비정질¹⁾ 결정질²⁰⁻²⁵⁾ 조밀육방격자²⁶⁾ FCC의 미정질^{18,20)} P함량이 낮을 때에는 면심입방구조이고 높을 때에는 결정결합의 집합체²⁷⁾와 포화고용체^{28,29)} Ni과 Ni₃P 또는 Ni₂P의 혼합체³⁰⁻³²⁾ 등 견해가 구구 하나 이는 도금욕 조성과 도금조건에 따라 결정상태가 다른데 원인이 있는것 같다. 특히 알칼리성 용액에서 얻은 P함량이 낮은 도금 피막은 결정상^{18,20-22)}이라고 하였으나 본 시험에서 얻은 도금피막은 도금한 상태 그대로에서는 2θ=45° 근처에 broad한 curve가 나타날 뿐 결정상이 아님을 알수 있었다. 그러나 200°C로 1시간 열처리 하였을 때 봉산농도가 큰 액(B-2, T-1)에서 얻은 피막에서는 Fig. 7, Fig. 8에서 나타난 바와같이 Ni(111) peak가 나타나기 시작하며, 300°C로 열처리한 것은 좀더 peak가 커, 결정화가 상당히 진행됨을 볼 수 있으나 Ni(111) 이외의 다른

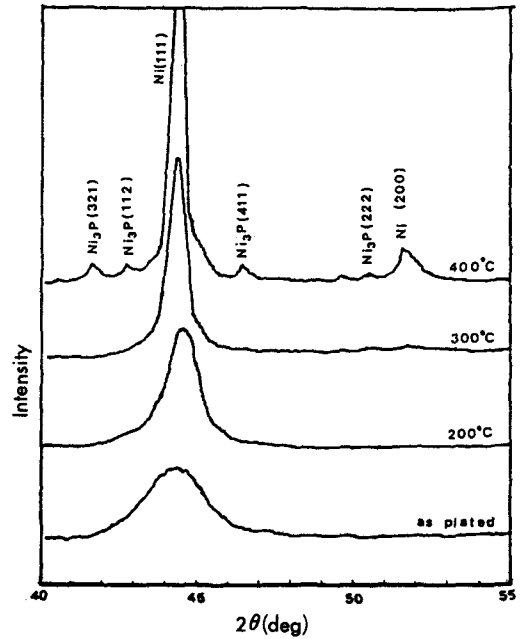


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Electroless Ni deposit (B-2) heat treated for 1 hr.

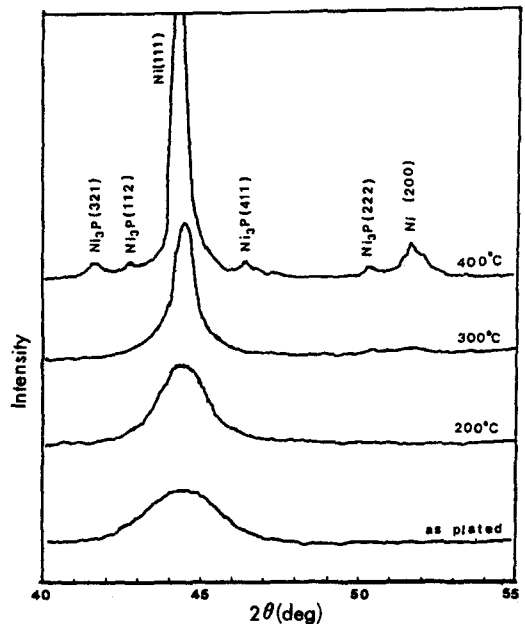


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of Electroless Ni deposit (T-1) heat treated for 1 hr.

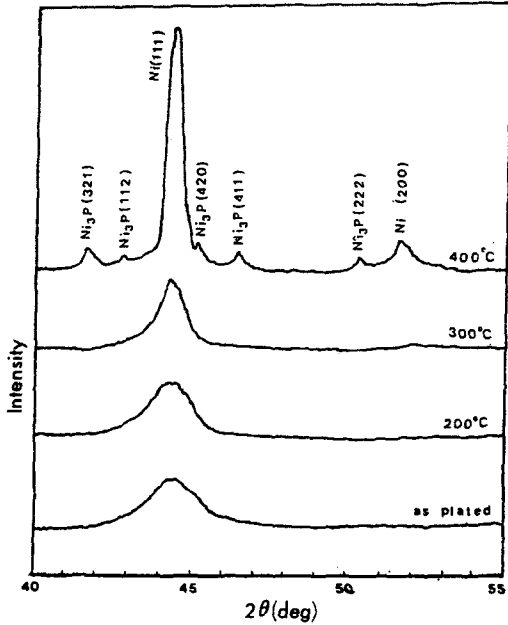


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Electroless Ni deposit(A-1) heat treated for 1 hr.

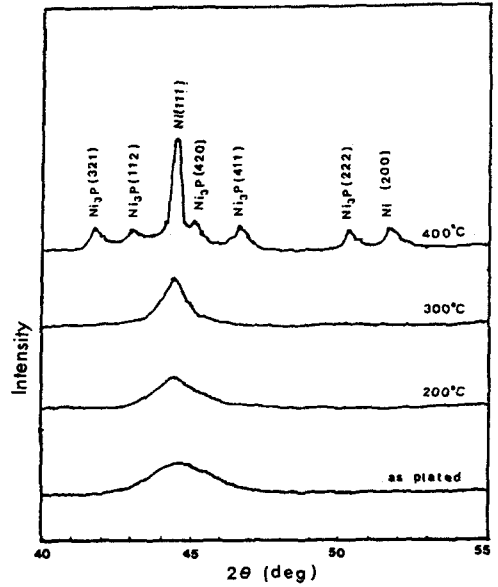


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of Electroless Ni deposit (T-2) heat treated for 1 hr.

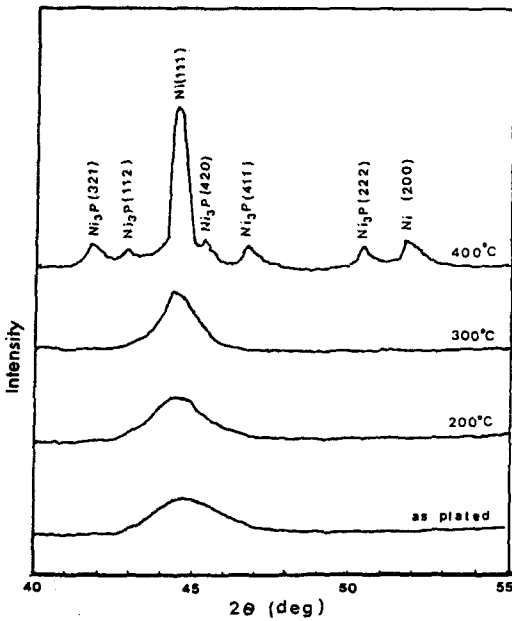


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of Electroless Ni deposit(B-1) heat treated for 1 hr.

결정 peak는 볼 수 없고, 400°C에서 열처리함으로써 $2\theta = 41.7^\circ, 42.9^\circ, 45.1^\circ, 46.6^\circ, 50.3^\circ$ 등에 Ni,P peak가 나타났고 $2\theta = 51.75^\circ$ 에 Ni (200) peak도 나타났다. 동시에 Ni(111) 회절선은 열처리 온도가 높을수록 예리하게 되어 결정성이 좋아짐을 알 수 있다.

한편 TEA농도가 큰 액 (B-1, T-2)에서 얻은 피막에서는 Fig. 10, Fig. 11에서 나타난 바와 같이 300°C에서 열처리 한 것도 $2\theta = 44.4^\circ$ 근처에서 broad한 curve만이 나타날 뿐이고 400°C에 열처리 한 것만이 비로서 Ni (111)의 예리한 peak와 Ni (200) 및 Ni,P peak가 모두 나타났다.

이상 X선회절 결과를 비교할 때 봉산의 농도가 큰 액에서 얻은 피막 (B-2, T-1)이 TEA의 농도가 큰 액에서 얻은 피막 (B-1, T-2)보다 Ni (111) 배향성이 큰, 좀더 결정성임을 알 수 있다.

3- 5 도금피막의 경도

Fig. 12는 봉산의 농도를 0.25M, 0.5M, 1M으로 변경하고 봉산이 외의 성분과 조건을 일정하게 하여 얻은 도금피막을 진공중에서 열처리하여 경도를 측정 한 결과이다.

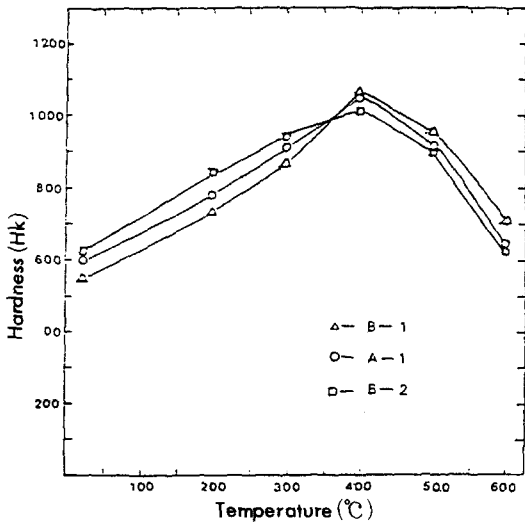


Fig. 12 Effect of heat treatment on the hardness of electroless Ni deposits obtained from various bath.

Bath composition, NiSO₄ 0.1M, NaH₂PO₄ 0.25M
H₃BO₃ variable, TEA .50ml/l
pH9, Temp. 50°C

붕산의 농도가 큰 액에서 얻은 도금피막(B-2)는 도금 그대로의 상태에서 경도가 625(Hk) 정도이나 열처리 온도 200°C에서 850(Hk) 300°C에서 900(Hk)로 경도 상승율이 다른것에 비해 컸다. 반면 400°C에 열처리 한것은 1000(Hk)로 다른 도금피막에 비해 가장 낮은 경도를 나타내었다. 결국 붕산의 농도가 높은 액에서 도금 한것일수록 열처리하지 않은상태 및 낮은 온도에서 열처리 하였을 때는 비교적 높은 경도를 나타내었으나 400°C로 열처리 하였을 때에는 비교적 낮은 경도를 나타내는 경향이 있다.

Fig. 13은 붕산의 농도를 0.5M로 고정하고 TEA의 농도를 각각 25, 50, 100ml/l로 변경하여 얻은 도금피막을 열처리하여 경도를 측정할 결과이다.

TEA의 농도가 큰 액에서 얻은 도금피막(T-2)는 P함량이 3.7% 정도의 것으로서 열처리하지 않은도금 그대로의 상태에서 570(Hk) 정도이나 400°C로 열처리 하였을 때는 1090(Hk)로 상승하였다.

한편 TEA의 농도를 25ml/l로 적게 한 T-1 옥에

서 얻은 도금피막은 열처리하지 않은 상태에서는 경도가 630(Hk)로 비교적 높았으나 400°C로 열처리 한것은 경도가 비교적 낮은 1000(Hk) 정도를 나타내었다. 중간 농도인 A-1옥에서 도금한 것은 T-1, T-2의옥에서 얻은 도금피막의 중간 정도의 경도를 나타내었다.

Fig. 14는 A-1옥에서 온도를 40, 50, 60°C로 변경하여 얻은 도금피막을 열처리하여 경도를 측정할 결과이다.

열처리 하지 않은 도금 그대로의 상태에서는 도금 온도가 낮을 수록 경도가 높았으며 200°C, 300°C에서 열처리 한것도 역시 도금온도가 낮을 수록 높은 경도를 보이나 400°C로 열처리 하였을 때에는 거의 같은 경도를 나타내었다.

열처리 온도를 400°C 보다 높은 500°C, 600°C로 한 것은 어느옥에서 얻은 것이거나 경도가 급격히 저하하는 현상을 나타내었다.

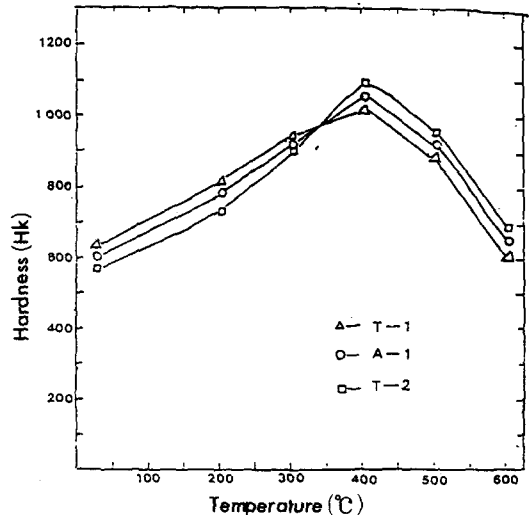


Fig. 13 Effect of heat treatment on the hardness of electroless Ni deposits obtained from various bath.

Bath composition; NiSO₄ 0.1M, NaH₂PO₄ 0.25M
H₃BO₃ 0.5M, TEA. variable
pH9, Temp. 50°C

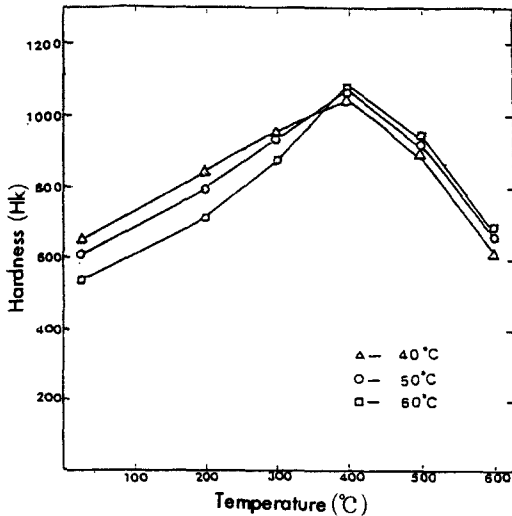


Fig. 14 Effect of heat treatment on the hardness of electroless Ni deposits obtained from various bath.

Bath composition; NiSO₄ 0.1M, NaH₂PO₄ 0.25M
H₃BO₃ 0.5M, TEA 50ml/l
pH9, Temp. variable

Fig. 12, Fig. 13과 시차열분석 결과와 대조해 볼 때 Fig. 6의 400°C에서의 발열 peak가 작은 것이 400°C에서 열처리 하였을 때 도금피막의 경도 증가율이 작은 상관 관계가 있음을 볼 수가 있으며 도금피막중의 P함량(Fig. 2, Fig. 3)과의 관계를 대조해 볼 때, P함량이 적은 것은 도금상태 그대로의 것이나 낮은 온도에서의 열처리는 경도가 높으나 400°C로 열처리하였을 때는 P함량이 많은 것에 비해 경도가 낮은 경향이 있고 P함량이 많은 것은 이와 반대의 경향을 볼 수 있다.

결국 TEA의 농도가 큰 액에서 도금한 피막(B-1, T-2)은 P함량이 조금 크며 열처리 하지 않은 상태 및 낮은 온도에서 열처리 하였을 때는 경도가 낮으나 400°C로 열처리 함으로서 경도 상승율이 커지고, 봉산의 농도가 큰 액에서 도금한 피막(B-2, T-1)은 P함량이 조금 낮고 열처리 하지 않은 상태 및 낮은 온도에서 열처리 한 상태에서는 경도가 좀 높으나 400°C로 열처리 하였을 때는 경도 상승율이 낮아 B-1, T-2욕에서 얻은 도금피막보다 낮은 경도를 나타내는 결과를 볼 수 있다.

3-6 도금피막의 내마멸성

무전해 니켈도금피막은 열처리 에 따라 경도가 증가됨으로 그에 따라 내마멸성도 증가된다는 것은 잘 알려진 사실이다.²³⁻²⁴⁾

내마멸성에 영향을 미치는 요인은 실제로 많고 복잡하므로 비교시험에 의의를 두었다. 상대 고정시편은 SM 50C 경강을 사용하였으며 대기중에서 윤활제 없이 실온에서 하였다.

Table 2는 각종 시료에 대한 마멸시험 결과를 종합한 것이며 시료의 접촉면적이 2cm²이므로 단위면적(cm²)으로 환산하여 마멸량을 그래프화 한 것이 Fig 15이다.

Table 2 및 Fig. 15에 나타낸바와 같이 무전해 니켈도금 한것만으로도 내마멸성이 상당히 증가하였으며 마찰계수도 적었다.

200°C에서 1시간 열처리하면 도금 그대로의 상태보다 마찰계수는 좀 증가하나 내마멸성은 향상되었다.

Table 2 Wear test result

test piece	surface hardness(Hk)	friction coefficient	weight loss(mg)	
			rotating	stationary
Steel	275	0.70	30.6	19.8
Brass	180	0.35	62.7	15.6
Hard Cr	1100	0.60	0.4	28.2
Electroless Ni as plated				
A - 1	600	0.52	4.6	15.6
B - 2	625	0.53	3.5	17.8
T - 2	570	0.51	4.7	14.8
Electroless Ni, 200°C lh				
A - 1	780	0.54	3.1	16.5
B - 2	850	0.55	2.5	18.0
T - 2	720	0.54	3.3	15.3
Electroless Ni 300°C lh				
A - 1	910	0.55	2.3	17.0
B - 2	940	0.55	2.1	18.0
T - 2	900	0.54	2.2	15.8
Electroless Ni 400°C lh				
A - 1	1050	0.51	0.5	16.2
B - 2	1000	0.52	0.6	17.4
T - 2	1090	0.51	0.4	15.0

Condition: Load 10Kg, Time 1h, Rotating speed 50mm/sec
Stationary SM 50C hardness 280 (Hk)

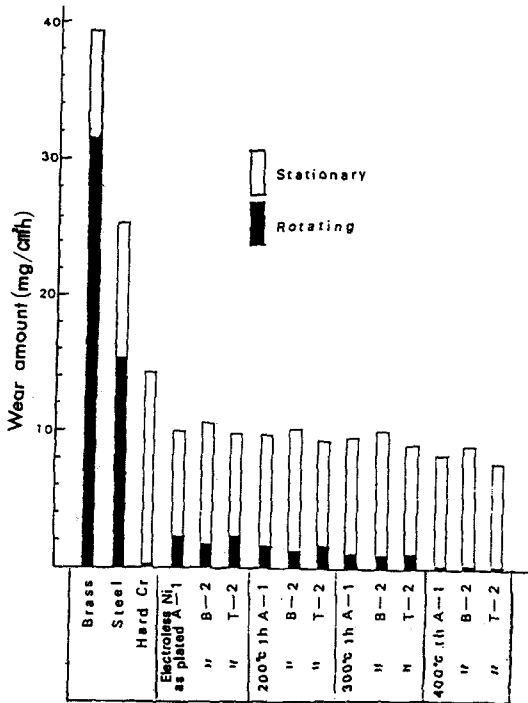


Fig. 15 Wear test results

400℃에서 열처리 한것은 내마멸성이 경질크롬도금과 같았으며 마찰계수도 적었다.

TEA의 농도가 큰 액에서 얻은 도금피막(T-2)은 붕산의 농도를 크게 한 욕에서 얻은 도금피막(B-2)보다 내마멸성이 약간 좋게 나타났다.

T-2욕에서 얻은 도금피막을 400℃로 열처리 한것은 크롬도금과 같은 마멸량을 나타내었으나 상대 시편인 경강의 고정시편(SM 50C)의 마멸량은 경질크롬도금에 비해 매우 적어 무전해 니켈도금 한 것의 내마멸성이 우수함을 알수 있었다.

4. 결 론

황산니켈 0.1M, 차아인산나트륨 0.25M, 붕산 0.25~1M, triethanolamine 25~100ml/l로 이루어진 무전해니켈도금액의 붕산농도와 triethanolamine의 농도를 변경하여 얻어지는 도금피막의 조성과 열처리에 따른 피막의 결정성, 경도 및 내마멸성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도금액중의 붕산과 triethanolamine(TEA)의 농도 변화에 따른 도금피막중의 P함량의 변화는 2.3~3.7% 범위로 큰 차이는 없으나 붕산농도가 클때는 P함량이 감소하는 경향이 있고 TEA농도가 클때는 P함량이 약간 상승하는 경향이 있다.

2) 도금한 그대로의 피막은 비결정질이며 열적 불안정상으로 열처리에 의해 준안정상을 거쳐 400℃에서는 Ni₃P가 석출되며 결정질이 된다.

3) 붕산의 농도가 큰 액에서 석출시킨 피막은 200℃, 300℃의 낮은 온도에서 Ni(111) 배향성이 커지는 경향이 현저하고 TEA의 농도가 큰 액에서 석출시킨 피막은 200℃, 300℃에서 열처리 할때 Ni(111) 배향성 증대 변화가 거의 없고 Ni(111), Ni(200), Ni₃P등으로 결정화되는 온도는 400℃이다.

4) TEA의 농도가 큰 액에서 도금한 피막은 도금 그대로의 상태 및 낮은 온도에서 열처리 한것은 붕산의 농도가 큰 액에서 도금한 피막보다 경도가 낮으나 400℃로 열처리 한것은 더 높은 경도(1090Hk)를 나타낸다.

5) TEA의 농도가 큰 액에서 얻어진 피막이 붕산의 농도가 큰 액에서 얻은 피막보다 내마멸성이 좀더 우수하며 400℃에서 열처리 한것은 경질 크롬도금보다 우수한 내마멸성을 갖는다.

참고문헌

1. C. P. Nargi; The First AES Electroless Plating Symposium (1982) 1
2. D. W. Baudrand; Plating and Surface Finishing 170 12,(1983),24
3. G. A. DiBrai; Metal Finishing 81 12,(1983),31
4. N. Feldstein, T. Lancsek, D. Lindsay, L. Salerno; Metal Finishing 81. 8,(1983),35
5. J. K. Dennis, S.T. Sheikh; Trans, Inst. Metal Finishing 56,(1980),118
6. F. N. Hubbel; Ibid. 56,(1978),65
7. F. N. Hubbel; Plating and Surface Finishing 65 12,(1978),58
8. A. W. Goldstein, W. Rostorker, F. Shossberger, and G. Gutzeit; J. Electrochem. Soc. 104,(1957),104

9. J. P. Randin & H. E. Hintermann; *Plating* 54, (1967), 523
10. H. Wiegand, G. Heinke, & K. Schwitzgebel; *Metall-oberflaeche* 22(1968), 304
11. W. G. Lee; *Plating* 47, (1960), 288
12. L. Dominikov; *Metal Finishing* 60. 11, (1962), 67
13. C. E. Johnson & F. Ogburn; *Surface Technology* 4. 2 (1976), 161
14. K. T. Ziehlke, W. S. Dritt, & C. H. Mahoney; *Metal Progress*. 77, (1960), 84
15. 三谷, 庄司, 神戸; *日本金屬表面技術* 17, (1966) 379
16. 青木, 石橋; *日本金屬表面技術* 20, (1969), 115
17. R. M. Lukes; *Plating* 51, (1964), 969
18. G. Gutzeit; *ibid* 46, (1959), 1158
19. 増井, 丸野, 山田; *日本金屬學會誌*, 41, (1977), 1130
20. P. Chou & D. Turnbull; *J. Non Crystal Solids* 17 (1975), 169
21. H. S. Chen, & D. Turnbull; *Acta Metallurgy* 11, (1969), 1021
22. 増井, 立原, 山田, 辻本; *日本金屬學會誌* 44, (1980), 125
23. A. H. Graham, R. W. Lindsay, & H. J. Read; *J. Electrochem. Soc.* 112, (1965), 401
24. K. Sugita, & N. Ueno; *ibid* 131, (1984), 11
25. S. L. Chow, N. E. Hedgecock, M. Schlesinger & J. Rezek; *ibid* 119, (1972), 1614
26. V. P. Moiseev; *Izv. Acad. Nauk. USSA* 26, (1962), 384
27. 浦井, 田辺; *日本金屬表面技術* 18, (1967), 435
28. H. Mashall; *Electroplating & Met. Fin.* 28, (sept 1975) 2
29. J. P. Randin, H. E. Hintermann; *J. Electrochem. Soc.*, 115, (1968), 480.
30. 佐田, 白岐, 森川; *工化誌* 71, (1968), 626
31. 青木, 鷹野, 石橋, 林忠夫; *日本金屬表面技術* 28, (1977), 13
32. J. P. Randin, P. A. Maire, E. Sauver & H. E. Hintermann; *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967), 442
33. G. Gutzeit; *Trans. Inst. Metal Finishing* 33, (1956), 383
34. G. Fitzgerald-Lee; *Product Finishing* 13, (May 1960), 68
35. G. Gawrilov, E. Owscharova; *Galvanotechnik*. 64, (1973), 23