

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 19, No. 4, Dec. 1986

〈총 설〉

무 전 해 도 금 (II)

김 만, 권식철
한국기계연구소

Review on Electroless Plating (II)

Man Kim, Sik-Chol Kwon

Korea Institute of Machinery and Metals.

3. 무전해 도금의 종류

무전해 도금은 니켈도금이 실용화 된후 동, 코발트, 크롬, 아연, 주석, 금, 파라듐 등 전기도금에서 할 수 있는 거의 모든 금속을 도금할 수 있으나 아직 일부를 제외하고는 실용화되어 있지 않으며 많은 연구가 이루어져 있지 않은 실정이다. 따라서 여기서도 현재 연구되어진 문헌을 중심으로 해서 기본 목적성 및 조건을 제시하고 일부 도금에 대해서만 실제 현장에서 이용되고 있는 현황 및 상태를 자세하게 언급하고자 한다.

3.1 무전해 동도금³⁰⁻⁴⁰

니켈도금 다음으로 많이 연구되고 개발된 도금으로 주로 현장에서는 부도체 표면에 전도성을 부여할 목적으로 많이 사용되며 국내의 경우 대부분이 plastic 수지 및 P. C. B (printed circuit board) 에 널리 사용된다. 동은 표준단극전위가 상당히 noble한 관계로 용액중에 존재하는 동이온은 강력한 환원제가 아니더라도 쉽게 석출한다. 무전해 동도금 욕성분은 Table 5³⁵⁾와 같다.

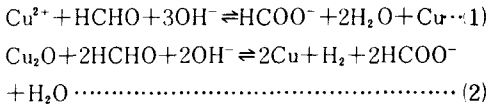
Table 5. Typical Components for Electroless Copper Baths. ⁽³⁵⁾

| | |
|-------------|----------------------|
| Temperature | 26°-70°C (79°-158°F) |
| pH | 9.0-13.0 |

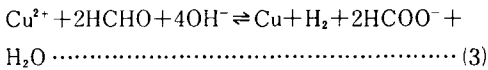
| | |
|-----------------------------------|---|
| Deposition in one hour | 1-7.5 μ m (0.04-0.3 μ m) |
| metal salt(s) | Copper sulfate Copper acetate Copper carbonate Copper formate Copper nitrate |
| Reducing agent(s) | Formate Formaldehyde DMAB Sodium hypophosphite Hydrazine sulfate |
| Complexing agent(s) (chelator) | Rochelle salt EDTA Ammonium hydroxide Pyridium-3-sulfonic acid Potassium tartrate |
| Stabilizer(s) | Thiodiglycolic acid MBT Thiourea Cyanide Vanadium oxide |
| pH adjustment | Hydrochloric acid Sulfuric acid Sodium hydroxide Potassium hydroxide |

*前號 (19권 3호) 의 계속임.

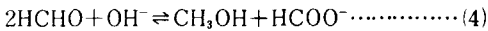
위의 도금욕에서 환원제를 포름알데히드로 사용할 경우 등이 환원되는 반응은 다음과 같이 생각된다.



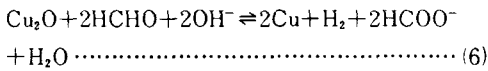
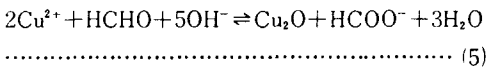
위의 두 반응식은 같은비로 진행하므로 이 경우 반응식은 다음과 같다.



그 외의 반응으로는



로 되어 포름알데히드와 수산화이온이 소비된다. 또



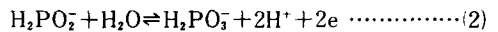
로 되어 표면에 석출될 가능성이 있다.

3.2 무전해 코발트도금⁴¹⁻⁴⁶⁾

코발트의 표준단극전위는 -0.28V로 니켈보다 약간 base하지만 니켈과 거의 같은 석출속도를 가진다. 환원제도 니켈과 같이 차아인산 나트륨, 수소화붕소 나트륨, 히드라진 등이 사용된다. 최근 전자부품에 무전해 도금이 많이 응용되면서 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

특히 computer memory disk, magnetic tape 등 고도의 기술을 요구하는 첨단분야에 코발트를 주성분으로 하는 무전해 도금기술이 실용화되고 있다. 따라서 국내에서도 시급하게 개발해야 할 과제이다 무전해 코발트도금의 대표적인 욕조성 및 석출속도는 Table 6과 같다.

차아인산 나트륨으로 환원하는 코발트의 석출기구는 수용액중의 Co^{2+} 이온이 환원제에 의해 금속 코발트 상태로 소지표면에 석출하게 된다. 그 반응식은 다음과 같이 표시된다.



1)식과 (2)식을 더하면

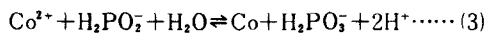


Table.6. Bath Composition and Deposition Rate of Electroless Cobalt Plating.

| 성분 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | mol/l | mol/l | mol/l | mol/l | mol/l | mol/l | mol/l |
| 염화코발트 | 0.6 | 0.17 | 0.15 | - | - | - | - |
| 황산코발트 | - | - | - | 0.07 | 0.08 | 0.1 | 0.08 |
| 차아인산나트륨 | 0.26 | 0.25 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 주석산나트륨 | 0.9 | - | - | - | 0.5 | - | 0.5 |
| 구연산나트륨 | - | - | 0.4 | 0.2 | - | 0.2 | - |
| 황산암모늄 | - | - | - | 0.6 | 0.6 | - | - |
| 염화암모늄 | 1.3 | 5 | - | - | - | - | - |
| 붕산 | - | - | - | - | - | 0.5 | 0.5 |
| pH | 8-10 | 8-10 | 8-10 | 9-10 | 9-10 | 7 | 9 |
| 온도 (°C) | 90-100 | 90-100 | 90-100 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| 속도 (μ/hr) | 5 | 10 | 7 | 15 | 16 | 10 | 15 |

로 되고 1)(2)식의 반응에서 일부의 H⁺ 이온의 환원은



로 되어 수소가스를 방출한다.

3.3 무전해 크롬도금

크롬은 표준단극전위가 -0.74V로 니켈이나 코발트, 금, 은 등과 같은 금속보다 상당히 base하기 때문에 촉매활성이 적어 석출이 일어나기 곤란하므로 환원제의 양을 약간 증가시킬 필요가 있으며 크롬의 석출을 원활하게 하기 위하여 크롬보다 표준단극전위가 더 base한 알루미늄과 같은 금속을 도금물체에 접촉시켜 주는것이 바람직하다. 도금욕은 철강 제품에는 초산을 함유하는 욕을, 동 및 동합금에는 초산을 함유하지 않는 욕을 사용한다. 무전해 도금에 의한 크롬의 석출물은 회갈색으로 전기 크롬도금 보다 광택이 떨어지지만 buff연마에 의해 광택면이 얻어지며 이 광택은 전기도금 한것과 거의 유사하다. 그리고 전기도금에서는 심한 요철부분에 보조양극을 사용하지만 무전해 크롬도금에서는 요철부분에 균일한 도금이 가능하다. 그러나 석출속도가 낮고 액관리가 힘들어 현장에서는 거의 사용하지 않는다. 대표적인 크롬도금의 욕조성 및 조건은 다음과 같다.

동 및 동합금용

| | |
|---------|---------|
| 불 화 크 롬 | 17g/l |
| 염 화 크 롬 | 1g/l |
| 구연산나트륨 | 8.5g/l |
| 차아인산나트륨 | 8.5g/l |
| 온 도 | 71~88°C |
| pH | 8~10 |

철 강 용

| | |
|---------|-------|
| 불 화 크 롬 | 17g/l |
| 염 화 크 롬 | 1g/l |

| | |
|-------------|---------|
| 구연산나트륨 | 8.5g/l |
| 차아인산나트륨 | 8.5g/l |
| 빙 초 산 | 10cc/l |
| 수산화나트륨(20%) | 10cc/l |
| 온 도 | 71~90°C |
| pH | 4~6 |

3.4 무전해 아연도금¹⁴⁾

무전해 아연도금은 현장에서는 거의 응용되고 있지 않고있는 실정이다. 욕조성은 크게 두가지가 사용되어지고 있다.

| | |
|-----------|---------|
| 황 산 아 연 | 30g/l |
| 구연산나트륨 | 60g/l |
| 차아인산나트륨 | 60g/l |
| 산 화 비 소 | 30g/l |
| 수산화나트륨 | 7.5g/l |
| 암 모 니 아 수 | 60cc/l |
| 청 화 나 트 륨 | 60g/l |
| 온 도 | 80~98°C |
| pH | 11.5 |

위 욕에서 생성된 도금층은 회색으로 광택을 가지며 비소-아연의 합금이다. 이 합금과 순 아연도금의 내식성을 비교하면 순 아연 보다는 못하지만 pin hole이 없다.

| | |
|-----------|---------|
| 청 화 아 연 | 60g/l |
| 청 화 나 트 륨 | 80g/l |
| 구연산나트륨 | 60g/l |
| 차아인산나트륨 | 60g/l |
| 온 도 | 80~90°C |
| pH | 11.5 |

위의 욕조성에서 생성된 도금층은 P를 수% 함유하고 있으며 밀착성이 우수하여 방식용에 사용된다.

3.5 무전해 주석도금⁴⁸⁻⁴⁹⁾

주석은 화학적으로 내식성이 강한 금속으로 아름다운 은광택을 띄며, 수소과전압이 높고, 촉매활성이 낮기때문에 동이나 니켈에 사용되는 환원제로는 계속적으로 안정한 자기촉매석출이 곤란하므로 니켈등과 합금으로서 도금이 가능하다, 대표적인 욕조성은 Table 7 과 같다.

Table 7. Composition of Sn Plating Bath.

| Components | Concentration |
|---|---------------|
| Na ₃ citrate-2H ₂ O | 0.34 mol/l |
| Na ₂ EDTA | 0.04mol/l |
| SnCl ₂ | 0.04 mol/l |
| TiCl ₃ (HCl soln.) | 0.029mol/l |
| Na acetate | 0.12 mol/l |
| Benzenesulfonic acid | 0.32 g/l |
| pH | 8-9 |
| Temperature | 70-90°C |

위의 욕조성을 이용해서 폴리프로필렌판에 1 시간마다 욕을 교환해서 5시간을 도금한 결과, 두께로 환산해서 약 5 μ m의 도금층을 얻었다.

3.6 무전해 금도금⁵⁰⁻⁵⁶⁾

금은 표준단극전위가 1.68V로 상당히 noble하기 때문에 용액중에 존재하는 금이온을 환원하기 용이하다. 환원제로는 주석산염, 포르말린, 글리세린, 과산화수소 등의 환원력이 약한 환원제로도 환원석출이 가능하다. 무전해 금도금은 주로 semiconductor devices, connector tabs, chips, ceramics 등 전자부품에 많이 사용되며 수요가 증가추세에 있다. 대표적인 금도금 욕조성을 열거하면 Table 8⁵⁶⁾ 과 같다.

3.7 무전해 파라듐도금⁵⁷⁻⁵⁸⁾

파라듐의 표준단극전위는 0.987V로 noble하기 때문에 치환석출 및 환원석출이 용이하게 일어난다. 또 파라듐은 연하고 flexible한 곳에도 접착성이 양호하므로 P. C. B의 end-connector, electronic switch

Table 8. Typical components for Electroless Gold Baths.⁽⁵⁶⁾

| | |
|------------------------------------|--|
| Temperature | 65°-88°C (149-190°F) |
| pH | 10.0-13.0 |
| Deposition in one hour | 2-5 μ m (0.08-0.2mil) |
| Metal salt(s) | Gold cyanide Gold chloride Potassium aurate |
| Reducing agent(s) | DMAB Sodium hypophosphite Potassium borohydride Potassium cyanoborohydride |
| Complexing agent (s) (chelator) | Sodium phosphate Potassium citrate Sodium borate Potassium tartrate EDTA |
| Stabilizer(s) | Alkali metal cyanide Alkali hydrogen fluoride Acetylacetone |
| pH adjustment | Potassium hydroxide Phosphoric acid Sulfuric acid |

contacts에 많이 사용된다. 특히 파라듐은 금보다 저렴하기 때문에 변색방지와 solderability를 향상시키기 위하여 금 대용으로 많이 사용되고 있다. 무전해 파라듐도금욕의 대표적인 성분을 열거하면 Table 9⁵⁸⁾ 와 같다.

Table 9. Typical Components for Electroless Palladium Baths.⁽⁵⁸⁾

| | |
|------------------------|---|
| Temperature | 45°-70°C (113°-158°F) |
| pH | 10.0-12.0 |
| Deposition in one hour | 2-5 μ m (0.08-0.2 mil) |
| Metal salt(s) | Palladium chloride Palladium bromide |
| Reducing agent(s) | Sodium hypophosphite Hydrazine |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Complexing agent(s) (chelator) | DMAB |
| | Triethylamine borane |
| | Ammonia |
| | Methylamine |
| Stabilizer(s) | EDTA (ethylene dinitrilo tetraacetic acid) |
| | Thioorganic compounds Organic cyanides Thiourea Thiocyanates |
| pH adjustment | Ammonium hydroxide |

3.8 무전해 합금도금⁵⁹⁻⁷²⁾

무전해 도금법에 의한 도금층의 석출물은 Ni-P의 이원합금이 석출되나 용도에 따라 Ni-X-P 또는 Ni-X-B등의 삼원합금으로 도금하여 사용한다. 대표적인 첨가제는 코발트, 철, 텅스텐, 동, 아연 등의 금속과 P. T. F. E (poly tetra fluoro ethylene), MoS₂, SiC, Al₂O₃ 등의 비금속, 금속황화물, 금속산화물을 첨가한다. 이들의 육조성 및 도금조건을 열거하면 다음과 같다.

i) Ni-Co-P욕

| | 구연산욕 | 주석산욕 |
|------------|----------|----------|
| 황산니켈+황산코발트 | 0.1mol/l | 0.1mol/l |
| 차아인산나트륨 | 0.2mol/l | 0.2mol/l |
| 구연산나트륨 | 0.2mol/l | — |
| 주석산나트륨 | — | 0.5mol/l |
| 황산암모늄 | 0.5mol/l | 0.5mol/l |
| pH | 9 | 9 |
| 온도 | 90℃ | 90℃ |

ii) Ni-Fe-P욕

| | |
|----------|---------------|
| 염화니켈 | 0.056mol/l |
| 황산제1철암모늄 | 0.020mol/l |
| 주석산나트륨칼륨 | 0.1~0.35mol/l |
| 차아인산나트륨 | 0.094mol/l |
| 암모니아수 | 3.6mol/l |
| 온도 | 75℃ |

iii) Ni-W-P욕

| | |
|---------|-------|
| 황산니켈 | 7g/l |
| 텅스텐산나트륨 | 35g/l |
| 구연산나트륨 | 15g/l |
| 차아인산나트륨 | 10g/l |
| 온도 | 95℃ |
| pH | 9.8 |

iv) Ni-Cu-P욕

| | |
|---------|-----------------|
| 황산니켈 | 0.085~0.1mol/l |
| 황산동 | 0.01~0.015mol/l |
| 차아인산나트륨 | 0.2mol/l |
| 구연산나트륨 | 0.2mol/l |
| 온도 | 80℃ |
| pH | 10 |

특히 Ni-Co-P삼원합금은 현재 자기자력에 의한 고기록밀도화를 달성하기 위하여 매체의 박막화, 고보자력화에 반해 출력의 저하를 보완하기 위하여 높은 잔류자석 밀도화에 필요한 thin film에 사용되는 연구가 되어지고 있다.

또 내마모성 및 윤활성 향상을 위하여 SiC, Al₂O₃, CaF₂, P. T. F. E, BN 등을 첨가한 연구가 진행되고 있다. Table 10⁷³⁾과 Table 11⁷³⁾은 무전해 복합도금한 제품에 대하여 내마모성과 윤활성을 비교한 것으로 내마모 및 윤활면에서도 전기도금한 것에 비교해서 우수한 것을 알 수 있다. 특히 경질크롬도금과 비교해서 특징이 우수하여 경질크롬 대응으로 많은 연구가 되어지고 있다.

3.9 무전해 니켈도금

3.9.1 역사적배경

무전해 도금은 1845년 A. Wrtz⁷⁴⁾가 nickel hypophosphite의 수용액을 100℃로 가열할 때 부분적으로 니켈이온이 환원되어 금속니켈이 석출됨을 발견한 이래 많은 연구가 이루어졌다. 1911년 P. Breteau⁷⁵⁾는 이 반응이 자촉반응(auto-catalytic reaction)이며 석출물은 P를 함유하고 있음을 발견하였으며

Table 10. Cross Cylinder Wear Test Program.⁷³

| Coating Stationary Cylinder | Coating Rotated Cylinder | Weight Loss (mg) per 1000 Cycles Rotated | Weight Loss (mg) per 1000 Cycles Stationary | Total Weight Loss |
|---|---|--|---|----------------------|
| None | None | 280.40 | 120.00 | 402.40 |
| None | Chromium plate | 0.40 | 4.50 | 4.90 |
| None | Electroless Nickel(EN 650°C) | 1.40 | 3.00 | 4.40 |
| None | EN+SiC | 0.12 | 0.31 | 0.48 |
| None | EN+Al ₂ O ₃ | 0.41 | 2.85 | 3.26 |
| None | EN+Al ₂ O ₃ +CaF ₂ | 0.54 | 1.19 | 1.73 |
| None | EN+CaF ₂ | 0.61 | 0.72 | 1.33 |
| None | EN+SiC+CaF ₂ | 0.36 | 1.66 | 2.02 |
| None | EN(550°F) | 7.45 | 3.85 | 11.30 |
| None | EN+PTFE | 19.75 | 1.45 | 21.20 |
| Chromium plate | Chromium plate | 5.80 | 0.92 | 6.72 |
| EN(650°F) | EN(650°F) | 0.64 | 0.10 | 0.74 |
| EN+SiC | EN+SiC | 0.08 | 0.02 | 0.10 |
| EN+Al ₂ O ₃ | EN+Al ₂ O ₃ | 0.11 | 0.03 | 0.14 |
| EN+Al ₂ O ₃ +CaF ₂ | EN+Al ₂ O ₃ +CaF ₂ | 0.03 | 0.08 | 0.11 |
| EN+CaF ₂ | EN+CaF ₂ | 0.00 | 0.08 | 0.08 |
| EN+SiC+CaF ₂ | EN+SiC+CaF ₂ | 0.02 | 0.01 | 0.03 |
| EN(550°F) | EN(550°F) | 27.4 | 5.0 | 32.4 |
| EN+PTFE | EN+PTFE | 30.6 | 2.9 | 33.5 |
| D2 tool steel | D2 tool steel | 0.46 | N/A | N/A |
| Stellite 6B | Stellite 6B | 1.00 | N/A | N/A |
| Inconel 718 | Inconel 718 | 9.44 | N/A | N/A |

Test Parameters

15 lb load

100 rpm

10,000 cycles except :

No coating, Self mated -250 Cycles

PTFE both couples-1000 Cycles

EN (550F) both couples-1000 Cycles

Heat treat condition :

EN-550°F (288°C) /1 hr. as indicated

EN-650°F (343°C) /2 hr. as indicated

EN+particles other than PTFE-650°F (343°C) / 2hr.

EN+PTFE 550°F (260°C) /2 hr.

1914년 Roux⁷⁶⁾가 citrate와 ammonium ion이 존재하는 용액에서 차아인산에 의한 니켈도금에 대하여 특허를 얻었다. 차아인산염에 의한 니켈환원의 공업적인 응용은 1946년과 1947년에 A. Brenner와 G. E. Riddell⁷⁴⁾이 강에 니켈 전기도금에 관한 연구중

소극제에 관한 연구를 하던중 차아인산 나트륨을 사용한 결과 전류효율이 100%를 상회하여 조사한 결과 차아인산에 의해 니켈이 환원됨을 발견하였다. 이것에 대한 특허⁷⁷⁾를 1950년에 획득하였다. 또 1953년 Brenner는 차아인산염에 의한 니켈의 환원시

용화된 것으로 대표적인 것은 차아인산 나트륨을 환원제로 사용하는 방법이 널리 알려져 있다. 이러한 무전해 니켈도금의 목적성은 크게 금속염, 환원제, 완충제의 3 종류로 구성되어 있다.

금속염 : 황산니켈, 염화니켈, 초산니켈, 탄산니켈, 청화니켈

환원제, 차아인산 나트륨, 차아황산 나트륨, 무수아황산 나트륨, 염화히드라진, 포름알린, 수소화붕소 나트륨

완충제 : 초산 나트륨, 낙산, 길초산, 주석산, 구

연산나트륨

또 철강관계 합금에는 산성욕, 비철합금 또는 동 및 동합금에는 염기성 욕이 사용된다. 그 대표적인 욕성분 및 작업조건은 Table 12⁽⁸⁰⁾와 같다.

i) 차아인산 나트륨을 환원제로 사용하는 니켈도금 차아인산 나트륨을 환원제로 하는 니켈도금의 이론적인 반응식은

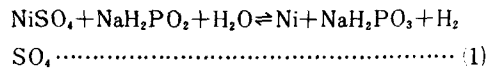
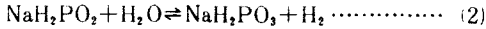
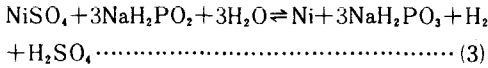


Table. 12. Typical Components for Electroless Nickel Baths.⁽⁸⁰⁾

| | Acid | Alkaline |
|-----------------------------------|---|---|
| Temperature | 77-93°C (170-200°F) | 26-95°C (79-205°F) |
| pH | 4.4-5.2 | 8.5-14.0 |
| Deposition in one hour | 12.7-25.4µm (0.5-1mil) | 10-12.7µm (0.4-0.5mil) |
| Metal salt(s) | Nickel sulfate Nickel chloride | Nickel sulfate Nickel chloride |
| Reducing agent(s) | Sodium borohydride Sodium hypophosphite Dimethylamineborane (DMAB) Hydrazine | Sodium borohydride Sodium hypophosphite DMAB, Hydrazine Diethylamineborane (DEAB) |
| Complexing agent(s) (Chelator) | Citric acid Sodium citrate Succinic acid Propionic acid Glycolic acid Sodium acetate | Citric acid Sodium citrate Sodium acid Lactic acid Glycolic acid Sodium acetate |
| | | Sodium pyrophosphate |
| Stabilizer(s) | Fluoride compounds Heavy metal salts Thiourea Thioorganic compounds (i. e., mercaptobenzothiazole, MBT) Oxy anions (i. e., iodates) | Thiourea Heavy metal salts Thioorganic compounds Triethanolamine Thallium salts Selenium salts |
| pH adjustment | Ammonium hydroxide Sulfuric acid | Ammonium hydroxide Sulfuric acid Caustic soda Sodium hydroxide |



1)식과 (2)식을 합하면 (3)식과 같다.



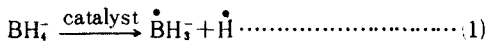
ii) 수소화붕소 나트륨을 환원제로 하는 니켈도금 수소화붕소 나트륨을 환원제로 하는 도금욕은 1950년경 부터 각국에서 연구되어 니켈도금욕에 많이 사용되었다. 특히 이 도금욕은 저온에서의 석출이 차아인산 나트륨 보다 우수하기 때문에 플라스틱에 전도성을 부여하는 무전해 도금에 장래성이 기대된다. 대표적인 욕 조성은 Table 13과 같다.

Table. 13. Composition and Operating Conditions of a Typical Borohydride Reduced Electroless Nickel Solution.

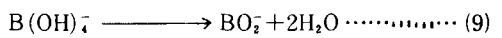
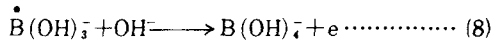
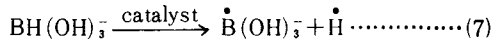
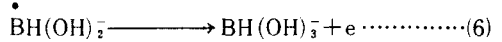
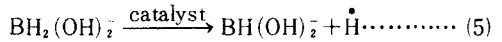
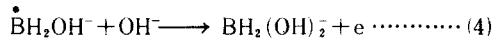
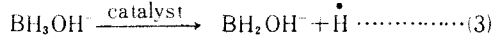
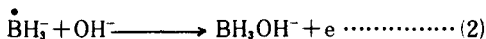
| | |
|----------------------|-----------|
| Nickel Chloride | 20g/l |
| Sodium Borohydride | 0.4g/l |
| Sodium Hydroxide | 90g/l |
| Ethylenediamine, 98% | 90g/l |
| Thallium Sulfate | 40mg/l |
| pH | 14 |
| Temperature | 95°C |
| Plating Rate | 15-20μm/h |

특히 NaBH₄는 산화속도가 차아인산 보다 크며 산성용액에서는 반응속도가 커서 자연분해를 일으키기 쉬우므로 사용하지 않는다. 알카리 용액에서 일어나는 anode 반응 및 cathode반응은 다음과 같다.

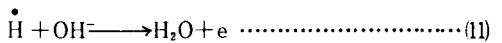
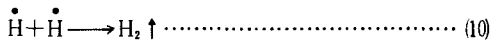
anode반응 :



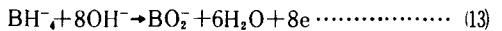
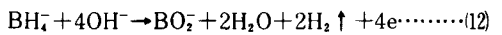
우선 촉매 표면에서 borohydride ion이 탈수소 하는 반응이 일어난다.



또 이 반응에서 수소이온이 서로 결합해서 수소 가스를 형성하는 반응과 수소 이온이 OH⁻ ion과 결합해서 물과 여분의 전자를 형성하는 반응이 가능하다 즉

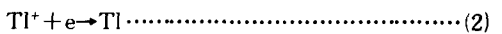


따라서, 전반적인 anode반응은 아래와 같이 표시된다.

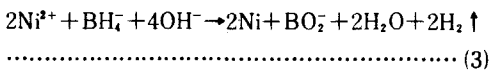


cathode반응 :

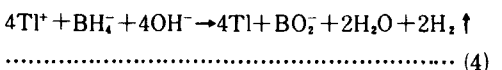
니켈이나 탈륨과 같은 안정제는 직접적인 환원에 의해 석출된다.



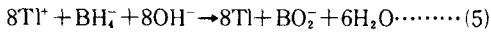
니켈이 석출되는 전체반응은



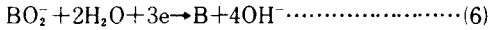
안정제인 탈륨의 석출반응은



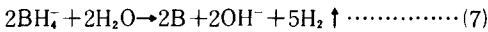
註 : symbol, unstable, intermediate chemical species



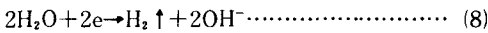
B의 석출도 비슷하며 BO_2^{-} ion의 환원에 의해 비정질B가 석출된다.



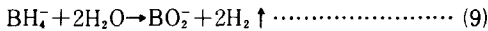
전체반응은



금속표면에서 물의 환원은 알카리 분위기에서 일어날 수 있다.



또 반응식 (9)는 욕의 자연분해로



BH_4^{-} 이온이 용액중에서 금속을 환원시키지 않아도 자체로 산화하여 환원력을 상실하는 반응으로 무전해 도금의 효율을 떨어뜨리는 주원인이 되며 산성 용액에서 BH_4^{-} ion의 가수분해 반응과 비슷하다.

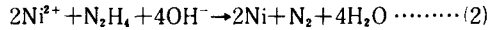
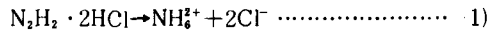
위의 반응에서 생성된 니켈도금층은 Ni-B의 이원합금이며 비정질상태를 유지하다가 400°C에서 열처리하면 결정상의 Ni_3B 가 생성되어 경도 및 내마모성이 우수하다. 특히 경도는 경질크롬도금이 800~1000Hv이고 Ni_3P 가 900~1100Hv정도인데 비하여 1100~1300Hv까지 상승한다. 따라서 우수한 내마모성을 요구하는 정밀부품 및 gear, shaft, roller, cutter 등에 많이 사용되고 있다.

iii) 히드라진을 환원제로 하는 니켈도금

히드라진은 차아인산 나트륨이나 수소화붕소 나트륨 보다는 환원력이 약하지만 이 방법에 의해 석출된 피막은 순도가 양호하며 2%이하의 질소를 함유한다. 대표적인 욕조성은 다음과 같다.

| | |
|--------|-----------|
| 염화니켈 | 0.02mol/l |
| 주석산나트륨 | 0.02mol/l |
| 히드라진 | 1 mol/l |
| 온도 | 90~95°C |
| pH | 10 |

염화히드라진을 환원제로 사용하는 경우에도 pH가 10이하에서는 석출이 잘 일어나지 않는다. 염화히드라진에 의해 일어나는 환원반응은 아래와 같이 된다.



위 반응식에 의해 생성된 피막은 암회색으로 경도는 400Hv 전후이며 300°C 부근까지는 열처리에 의해 변화가 거의 없고 400°C를 넘으면 급격하게 저하한다.

3.9.3 무전해 니켈도금의 전처리

i) 철 및 강

트리클렌 탈지 → 알카리 탈지 (70~80°C) → 수세 → 산세 (10% HCl, 실온) → 수세 → 전해연마 (30~40°C) → 수세 → 활성화처리 (20% HCl, 실온) → 수세 → 중화 (10~20% NaOH, 실온) → 탱세 (70~80°C) → 건조 → 도금

ii) 동 및 동합금

트리클렌 탈지 → 알카리 탈지 (70~80°C) → 수세 → 화학연마 → 수세 → 활성화처리 (20% HCl, 실온) → 수세 → 중화 (10~20% NaOH, 실온) → 탱세 (70~80°C) → 건조 → 도금

iii) 알루미늄 및 알루미늄 합금

트리클렌 탈지 → 알카리 탈지 (70~80°C) → 수세 → 산세 (질산 3 : 불산 1) → 수세 → 아연치환 → 수세 → 산세 (5% HNO₃) → 아연치환 → 수세 → 건조 → 도금

iv) 플라스틱 및 세라믹

표면조정 → 화학�칭 (크롬산 + 황산) → 감수성 부여 → 활성화 처리 → 수세 → 건조 → 도금

3.9.4 연속작업

Fig. 5⁸¹¹는 무전해 도금을 연속작업 하기위한 장치를 나타낸 것으로 저장탱크에서 도금액 온도인 90~100°C로 가열하여 도금탱크에 공급하고 도금용액은 다시 50~60°C로 냉각하여 분석한 후 부족한 용액을 공급하고 여과하여 다시 저장탱크에 보내진다. 무전해 도금의 경우에는 전기도금과 달리

상호간의 평행이 상당히 중요하므로 연속작업시 용액의 첨가에 각별한 주의가 요구되며 용액의 관리에도 신경써야 한다.

Fig. 6은 이들 연속장치를 사진으로 나타낸 것이다.

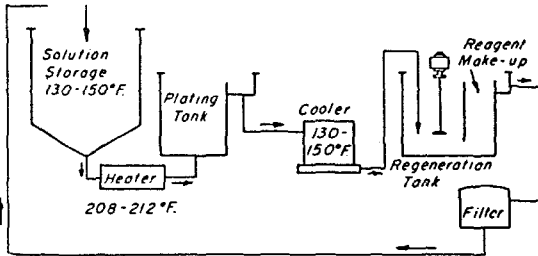


Fig. 5. Schematic Diagram of Equipment for Maintaining Continuous Circulation, Filtration and Regeneration of Bath. (81)



Fig. 6. General View of Continuous Electroless Plating Plant.

3. 9. 5. 석출에 영향을 미치는 인자

i) pH

$H_2PO_4^-$ 이온의 산화는 pH에 크게 영향을 받는다. $H_2PO_4^-$ 이온은 $pH \geq 3$ 일때 산화반응이 일어나면서 니켈을 환원시킨다. 또 $H_2PO_4^-$ 의 산화속도와 니켈 이온의 환원속도는 산성용액의 경우 용액의 불안정화가 일어날때 까지 pH가 증가함에 따라 증가한다. pH는 침적하는 인의 양과 차아인산 효율에 크게 영향을 미친다. Fig 7(82)은 산성용액에서 초기pH를 변

화시켰을 때 석출량의 변화를 나타낸 것으로 pH가 증가함에 따라 석출량은 증가함을 알 수 있다. 그러나 pH가 너무 높게되면(일반적으로 6 이상)용액의 혼탁을 가져와 오히려 석출량이 떨어지는 경우가 있으므로 각별한 주의가 요구된다.

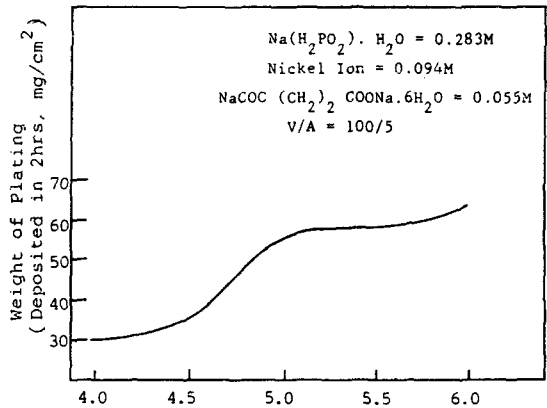


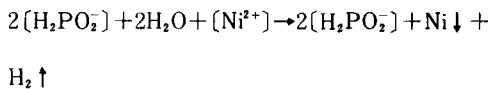
Fig. 7. Rate of Deposition from Succinate Bath as a Function of Initial pH. (82)

일반적으로 무전해 니켈도금은 목의 형태에 따라 pH가 3 ~ 4의 범위에서 일어나기 시작하며 최적 pH는 용액내에 존재하는 음이온과 첨가제에 의존한다. 반응이 일어나는 pH범위는 니켈이온의 가수분해 반응이 일어나는 것과 밀접한 관계가 있고 가수분해 pH범위에서와 마찬가지로 변화한다. 또 가수분해 된 것들은 수용액에서 기계철금속의 전기화학적 거동에 중요한 역할을 한다. Zhurin과 Shoikhet⁷⁾는 빗회절 측정으로 pH 3에서 NaOH증가에 따른 황산니켈 용액의 혼탁도를 결정했다. pH 5까지 알카리 농도를 증가시킴으로서 혼탁도가 증가하고 니켈 hydroxide hydrosol의 형성에 관련되어 있음을 보여주었다. 만약 pH가 더 증가하면 colloid가 형성되고 혼탁도가 감소한다. 그리고 pH 6.5~7 까지는 colloid입자의 수와 크기가 증가함으로써 혼탁도가 더욱 증가한다. ammonium sulfate의 첨가는 변형 pH값과 gel화를 증가시킨다. (pH 7.2에서) Zhukov

와 Pigareva⁽⁷⁾는 양·음 전하를 띤 니켈 hydroxide gel을 준비해서 colloid를 실온에서 pH 3에서 10까지 변화시키면서 NaH_2PO_2 의 0.1M 혹은 그 이상의 용액에서 니켈의 환원을 관찰한 결과 colloidal hydroxide가 양전하를 띤면 니켈로 환원되고 음전하를 띤면 니켈로 환원되지 않음을 발견하였다.

ii) 니켈농도와 차아인산 농도

매우 낮은 차아인산 농도에서 pH를 일정하게 하고 옥의 다른성분의 농도도 일정하게 유지할 때 니켈의 석출속도는 산성옥이나 알칼리성옥 모두 차아인산 농도에 비례한다. 그러나 차아인산 농도가 대단히 증가하면 속도는 오히려 떨어진다. 또 낮은 니켈농도에서 pH와 차아인산 농도를 일정하게 유지할때 차아인산의 산화속도와 석출속도는 거의 니켈농도에 비례한다. 차아인산 이온으로 니켈을 환원할 경우 그 반응식은 아래와 같이 표시된다.



위의 반응식에서 니켈 1mol을 환원하는데 필요한 차아인산의 양은 2mol로 2배가 필요하다. 그 mol비에 대해서 니켈이 환원되는 범위는

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{2[\text{H}_2\text{PO}_2^-]} = 0.25 \sim 1.6$$

으로 표시되며 그 범위에서 니켈의 석출속도를 표시하면 Fig. 8⁽⁸⁾과 같다.

니켈이온과 차아인산 이온의 농도비가 0.67까지는 농도비가 커질수록 석출량은 증가하며 그 이상에서는 석출량이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와같이 농도비가 낮을 때는 액중에 니켈이온의 양보다 환원제인 차아인산 이온의 농도가 높으므로 환원력이 강력하기 때문에 용기의 벽이나 용액중의 불순물 표면에서 쉽게 석출하여 흑색침전물로 되어 용액이 노화된다. 또 농도비가 높으면 니켈이온에 비하여 환원제의 부족으로 석출속도가 떨어지며 석출된 도금층도 회백색이 되며 광택도 떨어진다.

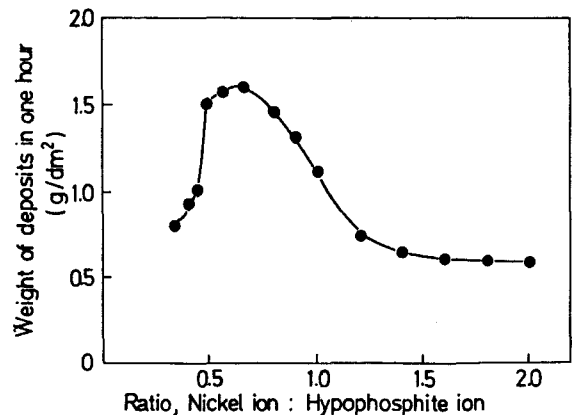


Fig. 8. Rate of Chemical Nickel Deposition from a Sulfate Bath as a Function of the Nickel to Hypophosphite Ratio.⁽⁸⁾

iii) 온도

무전해 니켈도금에서 pH와 함께 옥의 안정성 및 석출속도에 크게 영향을 미치는 인자로서 온도에 대한 석출속도는 지수적(exponential) 변화를 갖는다. 일반적으로 무전해 니켈도금에서는 70°C 이하에서는 석출이 거의 일어나지 않으며⁽⁹⁾ 온도가 10°C 증가할 때마다 석출속도는 거의 2배씩 증가하는 경향을 보여준다. Fig. 9⁽⁹⁾는 온도를 90°C에서 100°C까지 변화시켰을 때 석출량을 나타낸 것으로 90°C에서 도금한 것은 100°C에서 도금한 것의 약 52.5%에 지나지 않는다.

그러나 액온도가 너무 높으면액의 증발이 너무 심하여 도금액 조성이 변화게되며 활성화 energy의 과한 상승으로 액이 불안정하여 액의 혼탁을 가져오기 쉬우므로 각별한 주의가 필요하다.

iv) 첨가제

무전해 니켈도금의 결점중의 하나는 전기도금에 비하여 석출속도가 느다는 점이다. 그러므로 석출속도를 빨리하기 위하여 고온에서 작업해야 하지만 액이 불안정하므로 첨가제를 첨가한다. 즉 액의 안정화를 위한 안정제, 석출속도를 빨리하기 위한 촉진제, 그리고 pH변화를 방지하기 위한 완충제, 광택을 향상시키기 위한 광택제 등이 있다.

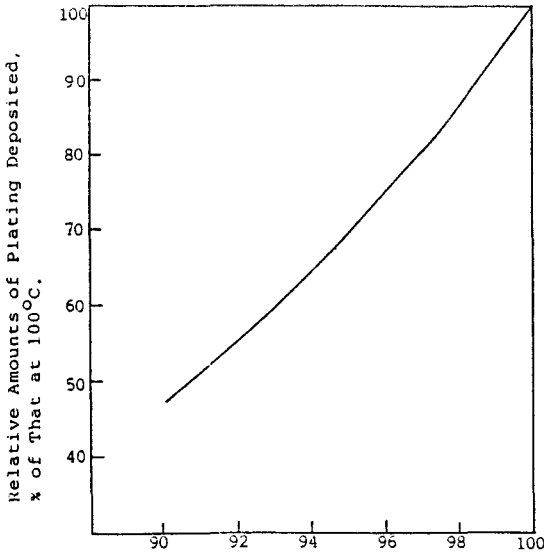


Fig. 9. Relative Rate of Deposition (in percent of maximum) as a Function of Temperature. (81)

① 안정제 (stabilizer)

1951년 Gutzeit와 Ramirez^(84, 85)가 처음으로 석출 속도를 개선하고 욕을 안정화시키기 위하여 succinic

and malic acid로 네개의 carbon dicarboxylic acid buffer compound를 사용하였다. 이러한 방법은 주어진 온도에서 석출속도를 증대시키고 낮은 온도에서 조업이 가능하게 되어 욕수명을 연장시켰다.

1960년대초 비전도체인 ABS수지 (acrylonitrile butadiene styrene) 표면에 무전해 도금시 금속colloidal 파라돌이나 파라돌 이온이 무전해 도금욕에 첨가됨으로써 무전해 니켈도금욕의 안정성이 급격하게 감소함을 발견하였다. 이것은 파라돌이 활성화 비전도체 표면에 고용되기 때문이다. 무전해 니켈도금욕의 안정성을 감소시키는 두가지 요소로는 높은 작업 온도와 colloidal파라돌 금속 또는 파라돌 이온의 존재 때문이다. 무전해 도금욕에 사용되는 안정제는 일반적으로 3가지 형태로 분류되며 작동양상은 모든 화학반응을 단계별로 방해해서 석출속도를 빨리 혹은 느리게 조절한다. 대표적인 안정제를 요약하면 Table 14와^(84, 85, 86) 같다.

또 Table 15⁽⁸²⁾는 여러가지 stabilizer를 첨가한 경우의 효과를 나타낸 것으로 stabilizer가 첨가됨으로써 도금액의 수명을 연장시키고 아울러 광택효과도 얻을 수 있다.

Table 14. Electroless Nickel Stabilizers Commonly Employed

| Codeposition type | Thio compounds type | Precipitation type |
|-------------------|-------------------------|--------------------|
| lead | 2 mercaptobenzothiazole | iodide ion |
| arsenic* | sulfide ion** | |
| bismuth* | thiodiglycolic acid | |
| antimony* | | |

* (84, 85) ** (86)

codeposition stabilizer - 도금되고 있는 표면의 수소과전압 상승

organic thiocompounds stabilizer - 전기도금된 니켈의 촉매표면을 약화시킴

precipitation stabilizer - 용액으로부터 불필요한 이온제거

② 촉진제 (accelerator)

니켈의 석출속도는 수소발생 속도에 의존한다. 수소발생에 따른 니켈의 석출량을 표시하면 Fig 10⁽⁸⁷⁾ 및 Fig 11⁽⁸⁷⁾ 같다. Fig 10은 시간에 따른 수소발생

량과 석출량을 나타낸 것으로 시간이 경과함에 따라 수소발생량은 거의 직선적으로 증가하나 니켈석출량은 parabolic하게 증가함을 알 수 있다. 또 수소발생량이 많을수록 석출량이 많아지고 있다.

Table 15. Stabilizing Effect of Trace Ions. (82)

| A-First group(thio-compounds) | | | | | | | | | |
|---|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Stabilizer ppm of S ₂ O ₃ | None | 0.5 | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 50.0 | 100.0 | 5.0 | 10.0 |
| Plating rate | 4.59 | 4.53 | 4.63 | 4.90 | 4.92 | 4.55 | 4.26 | stable | stable |
| Time to black precipitate(minutes).... | 20 | 30 | D-S | B-S | B-R | D-S | B-S | B-S | D-R |
| Sample appearance after 60 minutes.... | B-SR | D-S | | B-S | B-R | D-S | B-S | B-S | D-R |
| Stabilizer ppm of ethylxanthate | None | 1 | 5.0 | 10.0 | 50.0 | 100.0 | 5.0 | 10.0 | 250.0 |
| Plating rate..... | 4.59 | 4.76 | 4.90 | 4.92 | 4.55 | 4.26 | stable | stable | 0.01 |
| Time to black precipitate(minutes).... | 20 | 45 | Stable | B-R | D-S | B-S | B-S | stable | stable |
| Sample appearance after 60 minutes.... | B-SR | B-S | B-S | B-R | D-S | B-S | B-S | D-S | D-R |
| Stabilizer ppm of thiomalic acid..... | None | 0.5 | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 50.0 | 100.0 | 5.0 | 10.0 |
| Plating rate | 4.59 | 3.87 | 4.50 | 4.51 | 4.60 | 4.55 | 4.26 | stable | 0.02 |
| Time to black precipitate(minutes).... | 20 | 5 | 10 | Stable | Stable | Stable | Stable | stable | stable |
| Sample appearance after 60 minutes.... | B-SR | D-SR | B-S | B-S | B-S | B-S | B-S | B-S | D-R |
| B-Second group(heavy metal cations) | | | | | | | | | |
| Stabilizer ppm of Pb ⁺⁺ | None | 0.01 | 0.04 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.0 | 1.0 | 50.0 |
| Plating rate..... | 4.59 | 4.94 | 4.93 | 4.54 | 4.97 | 4.49 | 4.69 | 4.69 | None |
| Time to black precipitate(minutes).... | 16 | 37 | 43 | stable | stable | stable | stable | stable | stable |
| Sample appearance after 60 minutes.... | B-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S |
| Stabilizer ppm of Sn ⁺⁺ | None | 0.1 | 0.5 | 2.0 | 10.0 | 50.0 | 100.0 | 5.0 | 10.0 |
| Plating rate | 4.59 | 5.32 | 5.36 | 5.68 | 4.99 | 4.56 | 4.26 | stable | stable |
| Time to black precipitate(minutes).... | 16 | 40 | 40 | Stable | Stable | Stable | Stable | stable | stable |
| Sample appearance after 60 minutes.... | B-S | B-S | B-S | B-S | B-S | B-S | B-S | B-S | B-S |
| Stabilizer ppm Te ⁺⁺⁺⁺ | None | 0.1 | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 50.0 | 100.0 | 5.0 | 10.0 |
| Plating rate | 4.59 | 3.33 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.34 | 2.15 | 2.34 | 2.15 |
| Time to black precipitate(minutes).... | 16 | stable | stable | stable | stable | stable | stable | stable | stable |
| Sample appearance after 60 minutes.... | B-S | B-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | VB-S |
| C-Third group(long-chain organic dipoles) | | | | | | | | | |
| Stabilizer ppm of potassium oleate... | None | 10.0 | 25.0 | 50.0 | 75.0 | 100.0 | 100.0 | 50.0 | 75.0 |
| Plating rate | 2.98 | 10 | 2.89 | 2.71 | 2.71 | 2.71 | 2.71 | 2.71 | 2.71 |
| Time to black precipitate(minutes).... | 10 | 10 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Sample appearance after 60 minutes.... | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S |
| Stabilizer ppm of Armac T | None | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 25.0 | 50.0 | 100.0 | 50.0 | 50.0 |
| Plating rate | 3.25 | 3.29 | 1.46 | 0.89 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| Time to black precipitate(minutes).... | 13 | 13 | stable | stable | stable | stable | stable | stable | stable |
| Sample appearance after 60 minutes.... | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | BB-S | Sp-S |

B : Semi-Bright(satin) BB:Bright VB : Very Bright
 S : Smooth SR : Slightly Rough R : Rough D : Dull Sp : Spotted

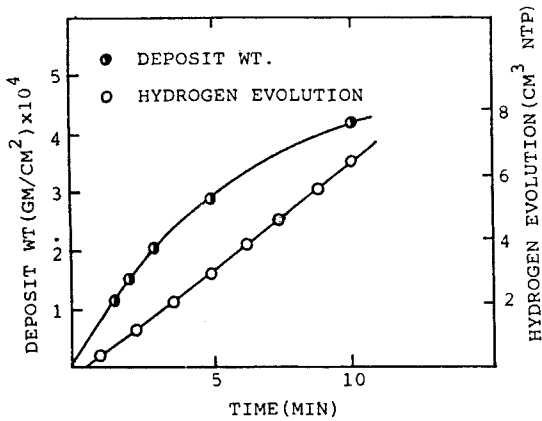


Fig. 10. Plating Rate and Rate of Hydrogen Evolution as a Function of Time.⁽⁸⁷⁾

Fig 11은 염화니켈 농도에 따른 수소발생량과 석출 속도를 나타낸 것으로 염화니켈량이 증가함에 따라 수소발생량은 거의 일정하지만 석출속도는 급격히 증가하다가 서서히 감소함을 알 수 있다.

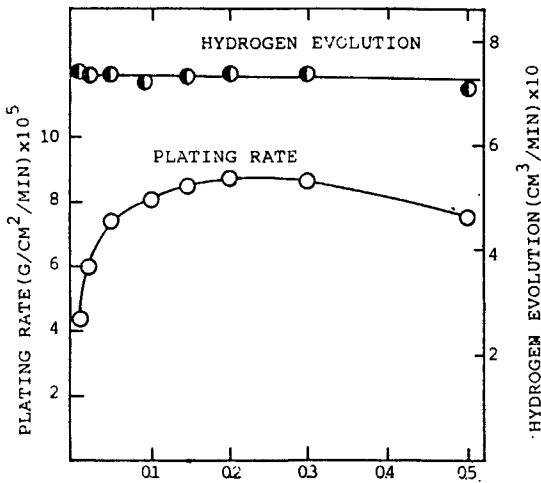


Fig. 11. Plating Rate and Rate of Hydrogen Evolution as a Function of Nickel Chloride Concentration.⁽⁸⁷⁾

Fig. 12⁽⁸⁷⁾와 Fig. 13⁽⁸⁷⁾은 각각 욕중에 sodium succinate와 glycine을 첨가하였을 때 수소발생량과 석출 속도를 나타낸 것으로 sodium succinate는 욕중에 0.03mol/l까지는 석출속도가 증가하며 그 이상 첨가되면 석출속도가 급격하게 감소함을 알 수 있다. 그러나 glycine은 0.05mol/l까지는 석출속도가 증가하나 그 이상에서는 서서히 감소한다.

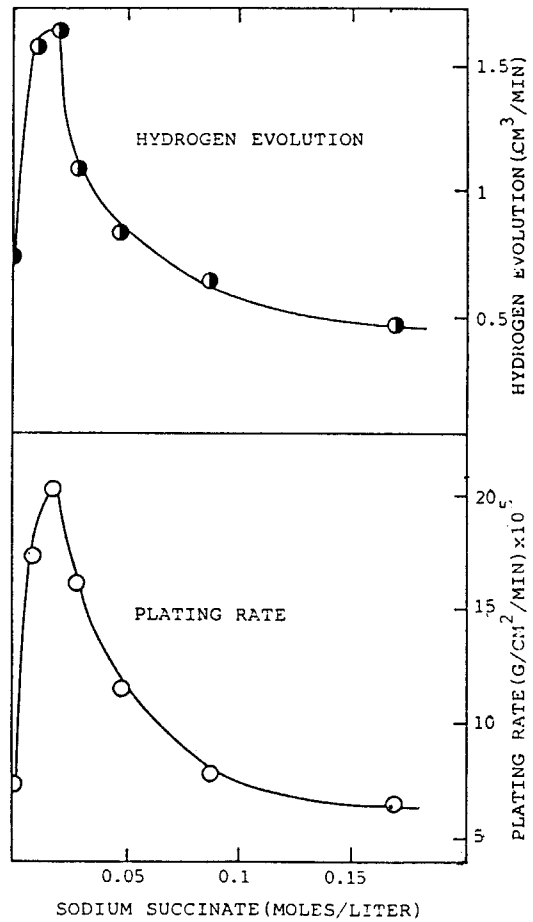


Fig. 12. Plating Rate and Rate of Hydrogen Evolution as a Function of Sodium Succinate Concentration.⁽⁸⁷⁾

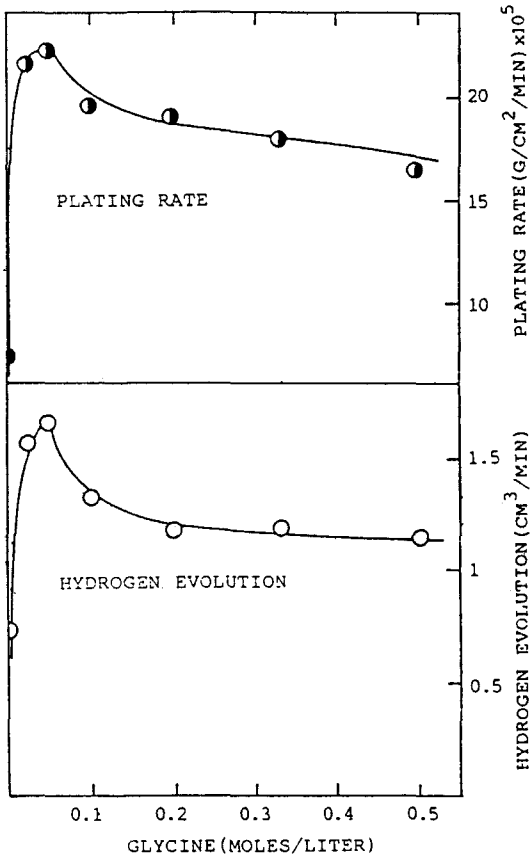


Fig. 13. Plating Rate and Rate of Hydrogen Evolution as a Function of Glycine Concentration.⁽⁸⁷⁾

또 Brenner와 Minjer⁽⁸⁸⁾가 조사한 여러가지 유기산염들에 대하여 석출속도를 조사한 결과는 Fig. 14⁽⁸⁸⁾와 같다. 무전해 니켈도금욕에 유기산이 첨가되면 석출속도는 증가하다가 일정농도 이상에서는 오히려 감소하고 있다. lactic acid를 20g/l 정도 첨가하였을때 최대 석출속도를 얻을 수 있다.

반면에 몇몇 첨가제들은 니켈의 석출속도에 억제제로 작용하며 특히 thiourea와 potassium thiocyanate를 첨가한 경우에는 석출속도가 급격하게 감소하는 경향을 나타낸다. Fig 15⁽⁸⁸⁾는 억제제로 작용하는 첨가제를 나타낸 것이다.

이와같이 유기산이 첨가됨으로 석출속도가 증가 또는 감소하는 것은 욕중에 존재하는 니켈이온 및 차아인산이온과 복합물을 형성해서 석출속도를 빨리 혹은 느리게 조절하며 완충제로 작용하여 pH의 급격한 변화를 방지하여 석출이 지속적으로 일어나게 한다.

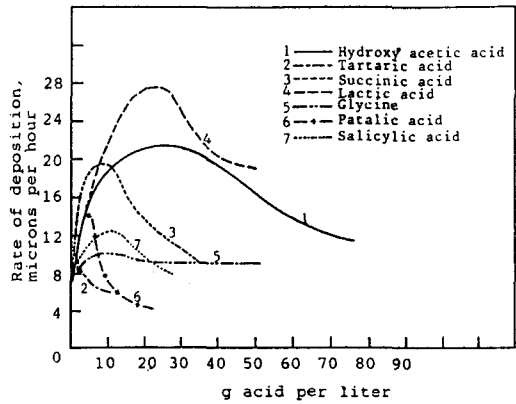


Fig. 14. Relationship between Concentration of Organic Acid and Rate of Deposition of Electroless Nickel.⁽⁸⁸⁾

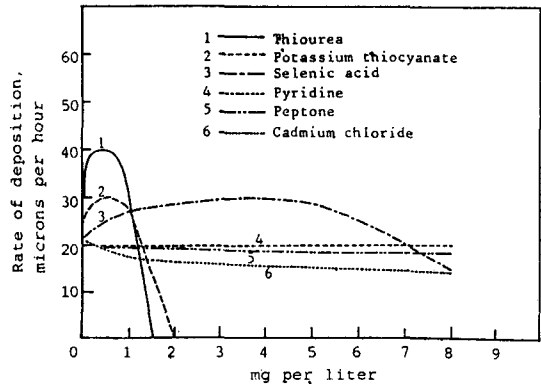


Fig. 15. The Influence of Some Inhibitors on the Rate of Deposition of Electroless Nickel.⁽⁸⁸⁾

Fig 16⁽⁸⁸⁾은 유기산이 첨가된 경우 pH의 변화를 나타낸 것으로 유기산이 첨가되지 않은 경우에는 pH가 급격하게 감소하지만 유기산이 첨가되면 완충작용을 일으켜 급격한 pH의 변화를 방지한다.

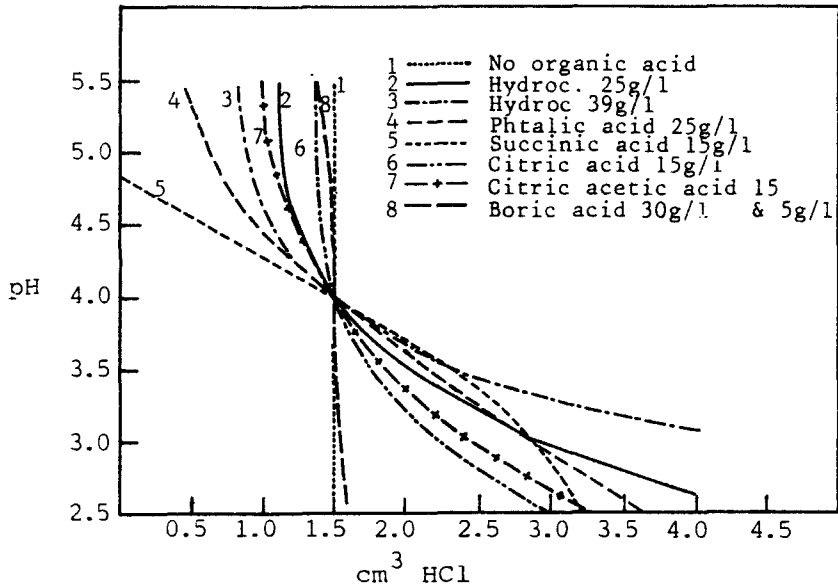


Fig. 16. Variation of pH of Various Electroless Nickel Baths on Addition of Acid.⁽⁸⁸⁾

3.9.6. 무전해 도금의 문제점과 해결방안

| 문 제 점 | 원 인 | 해 결 방 안 |
|-----------------|--|--|
| 욕 분 해 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 고 온 ○ 국부적으로 가열 ○ 탱크벽에 도금 ○ 석출된 박판이 존재할 때 ○ 안정제 결여 ○ 환원제 과다 ○ 염의 석출을 일으키는 높은 pH ○ 촉매인입 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 온도를 낮춤 ○ 낮은 비율로 온도 상승 ○ 액 여과 ○ 액 여과 ○ 안정제 약간 증가 ○ 분석후 첨가율 감소 ○ 액 여과, pH 측정후 조정 ○ 도금전 침지 향상 |
| 석 출 이 안 될 경우 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 저 온 ○ 낮은 pH ○ 낮은 환원제 ○ 금속오염 ○ 유기체오염 ○ 비활성화 표면 ○ 비촉매 표면 ○ 부적절한 첨가에 의한 욕의 불안정 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 조업온도를 상승 ○ 측정후 조절 ○ 분석후 조절 ○ 큰 표면적으로 교체 ○ 활성화된 탄소구러미를 통과하여 여과 ○ 표면전처리 과정 향상 ○ 표면촉매화 ○ 욕의 일부제거 |

| 문 제 점 | 원 인 | 해 결 방 안 |
|------------------------|--|---|
| <p>낮 은 석출속도</p> | <ul style="list-style-type: none"> ○ 낮은 환원제 ○ 낮은 니켈농도 ○ 낮은 pH ○ 낮은 온도 ○ 금속오염 ○ 높은 차아인산 농도 ○ 부적절한 첨가에 의한 욕의 불안정 ○ 비활성화표면 ○ 낮은 부하 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 분석후 조절 ○ " " ○ 측정후 조절 ○ " " ○ 큰 표면적으로 교체 ○ 용액전부 혹은 일부교체 ○ 용액의 부분적인 교체 ○ 표면전처리 과정 향상 ○ 도금되는 표면적 증가 |
| <p>회 색 침 전</p> | <ul style="list-style-type: none"> ○ 낮은 환원제 ○ 낮은 금속 농도 ○ 금속불순물 ○ 유기체 오염 ○ 부적절한 표면준비 ○ 도금후 부적당한 침지 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 분석후 조절 ○ " " ○ 큰 표면적으로 교체 ○ 활성화된 탄소꾸러미를 통하여 여과 ○ Cleaning, Pickling, Rinsing향상 ○ 침지향상 |
| <p>석출물이 흐린경우</p> | <ul style="list-style-type: none"> ○ 낮은 환원제 농도 ○ 유기체 오염 ○ 낮은 금속농도 ○ 낮은 pH ○ 금속오염 ○ 광택제 결여 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 분석후 농도조절 ○ 활성화된 탄소꾸러미를 통과하여 여과 ○ 분석후 조절 ○ 측정후 조절 ○ 큰 표면적으로 교체 ○ 용액화학작용 평형 |
| <p>부 풀 음 발 생</p> | <ul style="list-style-type: none"> ○ 부적절한 표면준비 ○ 부적당한 Zincating ○ 유기체 오염 ○ 금속오염 ○ 높은 pH ○ 부적절한 열처리 | <ul style="list-style-type: none"> ○ Cleaning, Pickling, Rinsing향상 ○ Zincate시간측정, rinsing향상 ○ 활성화된 탄소꾸러미를 통과하여 여과 ○ 큰 표면적으로 교체 ○ 측정후 조절 ○ 열처리온도, 시간측정 |
| <p>Pitting 발 생</p> | <ul style="list-style-type: none"> ○ 유기체 오염 ○ 중금속 오염 ○ 낮은 complexor농도 ○ 부적당한 교반 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 활성화된 탄소꾸러미를 통과하여 여과 ○ 큰 표면적으로 교체 ○ Complexor약간첨가 ○ 교반향상 |
| <p>낮 은 밀 착 력</p> | <ul style="list-style-type: none"> ○ 부적절한 표면준비 ○ 부적절한Zincating ○ 산억제제 오염 ○ 유기체 오염 ○ 금속 오염 ○ 부적절한 열처리 | <ul style="list-style-type: none"> ○ Cleaning, Pickling, Rinsing향상 ○ Zincate 시간측정 ○ Rinsing향상, 억제하지 않은산 사용 ○ 활성화된 탄소꾸러미를 통과하여 여과 ○ 큰 표면적으로 교체 ○ 적절한 열처리 시간, 온도 |

| 문 제 점 | 원 인 | 해 결 방 안 |
|---------|--|--|
| 거칠기 발생 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 녹지 않은 물질 유입 ○ 수세불량 ○ 높은 pH용액 ○ 높은 인산 농도 ○ 저순도 약품사용 ○ 오염된 물사용 ○ 오염전 tank lining | <ul style="list-style-type: none"> ○ 여과한 액 사용 ○ 수세횟수 증가 ○ 측정후 조절 ○ 용액의 전부 혹은 일부교체 ○ 고순도 약품사용 ○ 여과, 증류 혹은 탈이온된 물 사용 ○ 우수한 것 사용 |
| 줄무늬 발생 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 부적절한 표면준비 ○ 금속불순물 ○ 교반불량 ○ 적은 표면적 ○ Silicate유입 | <ul style="list-style-type: none"> ○ Cleaning, Pickling, Rinsing ○ 큰 표면적으로 교체 ○ 교반향상 ○ 추천범위 향상 ○ non-silicate cleaner사용 rinsing향상 |
| 금속산화 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 완충범위 아닌 용액 ○ 높은 작업 load ○ 불순물 유입 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 측정후 직접 pH조절 ○ 도금되는 표면적 감소 ○ Rinsing향상 |
| 니켈소모 심함 | <ul style="list-style-type: none"> ○ Tank에 도금 ○ 높은 작업 load ○ 육분해 ○ 니켈의 많은 유출 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 액 여과 ○ 표면적 감소 ○ 석출된 염, 측정 여과 ○ Rinsing 향상 |

3.9.7 열처리에 따른 도금층의 물성변화

무전해 니켈도금에서 환원제를 차아인산 나트륨 또는 borohydride를 사용하여 환원한 니켈도금층은 Ni-P, 또는 Ni-B의 2원합금으로 석출되며, 도금층의 조직도 비정질의 준안정한 상태이다. 이러한 비정질 상태의 도금층을 열처리하면 준안정상에서 안정상이 되며 결정화가 일어난다. 즉 Ni₃P 또는 Ni₃B의 금속간 화합물이 생성되어 경도 및 내식성이 크게 향상된다. 따라서 니켈의 무전해 도금층은 도금한 그대로 사용하는 경우도 있지만 용도에 따라 적당한 온도에서 열처리하는 경우가 많다.

Fig. 17⁸³⁾과 Fig. 18⁸⁴⁾은 각각 Ni-P, Ni-B도금층을 400°C에서 1시간 열처리 하였을 때 X-ray 분석한 결과로 200°C에서 열처리한 경우에는 결정화

가 일어나지 않으며 400°C에서 완전하게 결정화가 일어났다.

이러한 결정화에 따른 경도값의 변화를 조사한 결과는 Fig. 19¹¹⁾와 같다.

200°C에서는 장시간 열처리 하더라도 경도값은 일정하나, 300°C에서 열처리할 경우 경도값이 서서히 높아지기 시작하여 400°C에서 최대경도를 나타내고 있다.

Fig. 20⁸¹⁾은 열처리시간을 1시간으로 유지하면서 온도를 변화시켰을 때 경도값의 변화를 조사한 것으로 400°C까지는 서서히 증가하지만 400°C 이상에서는 오히려 감소함을 알 수 있다. 400°C 이상의 온도에서 열처리하면 생성된 석출물들이 서로 응집하여 조대화하기 때문이다.

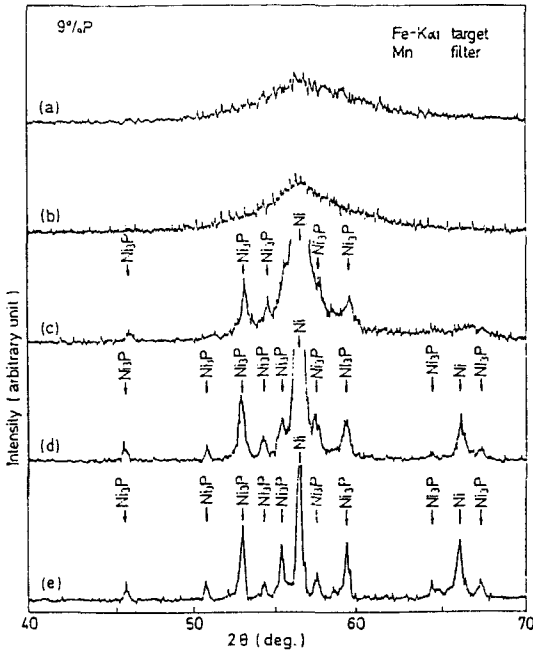


Fig. 17. X-ray Diffraction Patterns of the Chemical Nickel Deposits Containing 9%P (Fe-K α_1 Radiation)⁽⁸³⁾

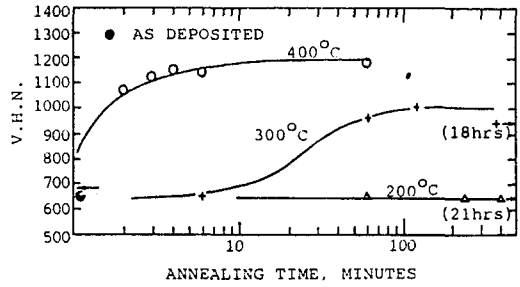


Fig. 19. Dependence of Hardness of Chemically Reduced Ni on Time and Temperature of Heat Treatment.⁽¹¹⁾

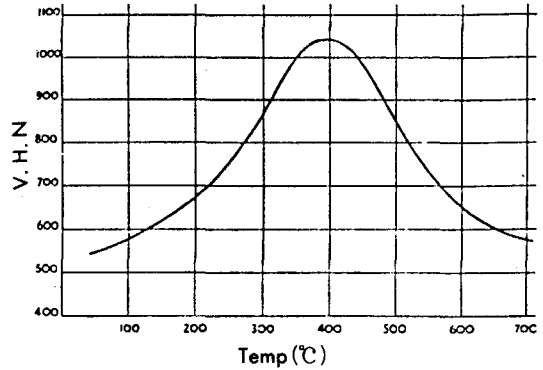


Fig. 20. Heat Treatment Curve of Electroless Nickel Plating⁽⁸¹⁾

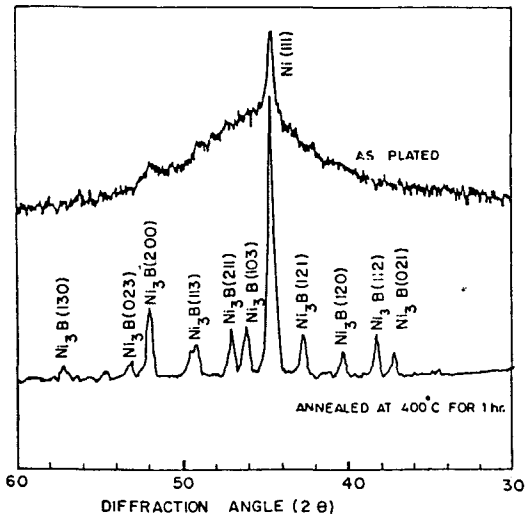


Fig. 18. X-ray Diffraction Pattern of Autocatalytic Ni-B Deposits.⁽⁸⁹⁾

이러한 석출물의 조직변화를 주사전자 현미경 (SEM)을 사용하여 관찰한 결과는 Fig. 21⁽⁸³⁾과 같다.

Fig. 21에서와 같이 도금한 그대로의 상태와 200°C에서 열처리 했을 경우에는 표면에 석출 물이나 결정입계 등이 보이지 않지만 400°C에서 열처리한 경우에는 미세한 Ni₃P가 생성되어 경도에 기여함을 알 수 있다.

i) 경도

Table. 16은 무전해 니켈도금과 주요금속의 경도 값을 비교한 것으로 석출물 중에 들어있는 인의 양에 따라 또 열처리 온도에 따라 경도값의 차이가

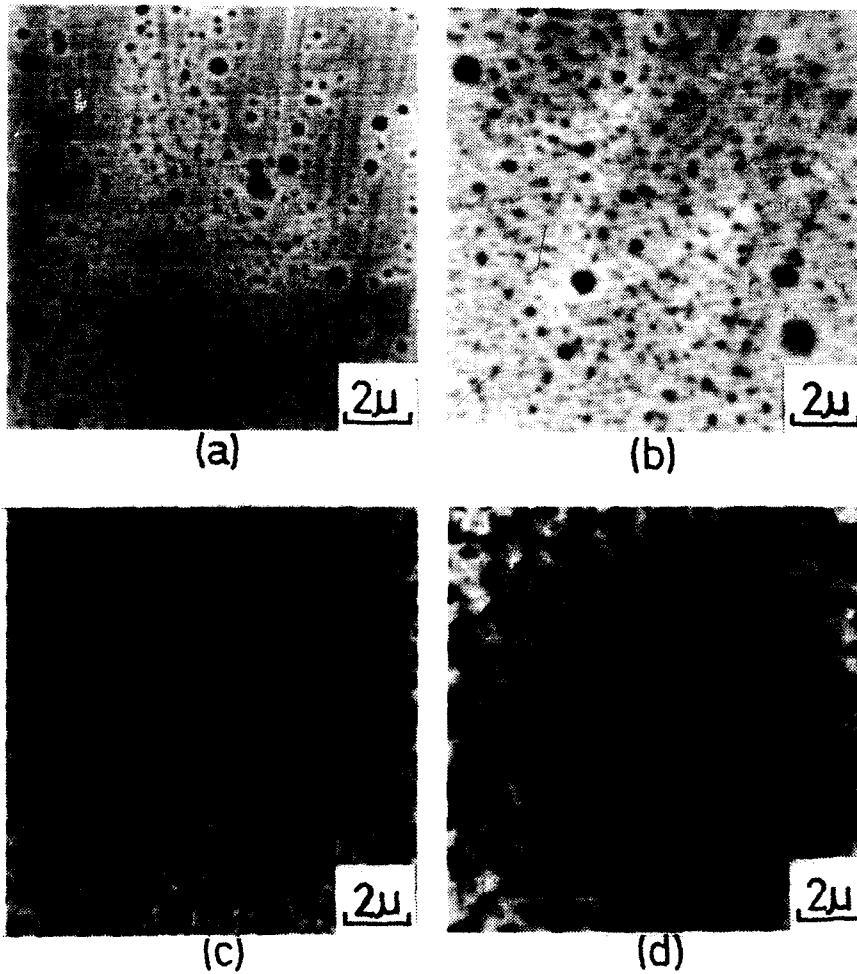


Fig. 21. SEM Morphology of Electroless Nickel Deposits.⁽⁸³⁾

- a) as deposited
- b) heat-treated at 200°C for an hour.
- c) heat-treated at 300°C for an hour.
- d) heat-treated at 400°C for an hour.
- e) heat-treated at 600°C for an hour.

많으므로 각 용도에 따라 인의 양을 조절 또는 열처리 온도를 조절하여 사용한다.

Fig. 22⁽⁸⁴⁾는 Ni-B도금에서 열처리 온도변화에 따른 경도값과 마모량을 비교한 것으로 Ni-P 도금에

서와 같이 400°C에서 열처리한 경우가 경도값이 가장 높으며 마모량이 가장 적음을 알 수 있다. 또 최대경도값은 Ni-P의 1100Hv에 비해 1200Hv까지 높아진다.

Table. 16 Comparison of VHN in Principle Metals.

| | VHN | |
|--------------------------------------|------|--|
| Electroless Nickel (heat treated) | 1100 | 9%P alloy electro-deposited Ni (heat treated 400°C) |
| Hard chrome | 1000 | 3%P alloy electro-deposited Ni (heat treated 400°C) |
| Hard facing alloy | 900 | Electroless plating(heat treated 400°C) |
| | 800 | 9%P alloy electro-deposited Ni (heat treated 600°C) |
| Martensite | 700 | |
| Tool steel(hardened) | 600 | 9%P alloy electro-deposited Ni (as deposited) |
| | | 3%P alloy electro-deposited Ni (as deposited) |
| Electroless Nickel | 500 | Electroless plating(as deposited) |
| Stellite(as deposited) | | |
| | | Electroless plating(heat treated 600°C) |
| Sorbite | 400 | 3%P alloy electro-deposited (heat treated 600°C) |
| Tool steel(annealed) | | |
| Duriton | 300 | |
| Monel metal | | |
| Cast iron, Ni resist | 200 | |
| Stainless steel | | |
| Nickel | | |
| Mild steel, Bronze | 100 | |
| Soft copper | | |
| Aluminum | | |

ii) 도금의 균일성

무전해 도금의 장점 가운데 edge, screw 등 복잡한 형상의 물체를 도금할 경우 전기도금과는 달리 균일한 도금층을 얻을 수 있다. 특히 die casting용 mould의 경우 복잡한 형상을 크롬도금하여 사용하

고 있으나 정밀한 제품을 생산하기는 어려운 실정이다. Fig. 23은 무전해 도금과 크롬전기도금의 도금두께를 나타낸 것으로 무전해 도금은 두께가 균일한 반면 크롬도금층은 큰 불균일성을 보이고 있다.

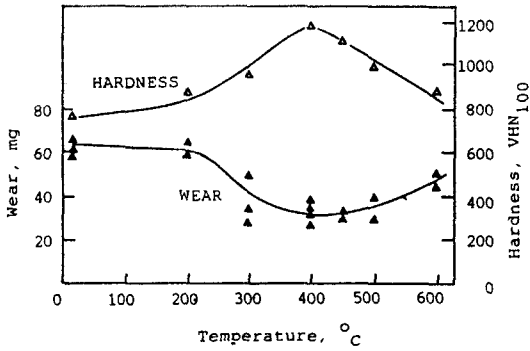


Fig. 22. Effect of Different 15 minutes Heat Treatments on the Hardness and Wear Resistance of Borohydride-reduced Electroless Nickel.⁽⁹⁰⁾

iii) 내식성

철강표면에 석출된 무전해 니켈 도금층은 우수한 방식작용으로 철강의 표면보호에 유리하다. 즉 철강표면이 고온의 공기 또는 습기의 응축에 의해 붉은 녹이 생기는 것을 방지해서 철에 의한 오염을 방지한다. 그리고 내식성이 pure nickel에 비해 우수하므로 철강제품에 도금해서 stainless steel대용으로 널리 사용되며 특히 valve 등 제작이 곤란한 제품에 유용하게 이용된다. Table. 17⁽⁹¹⁾은 내식성을 목적으로 무전해 도금해서 널리 사용되는 것을 분야별로 정리한 것이다.

Table. 18⁽⁹²⁾은 무전해 도금한 제품을 여러가지 부식성 분위기에서 노출시켰을 때 부식량을 측정 한 결과로 산 및 알카리에 대해서도 내식성이 우수함을 알 수 있다.

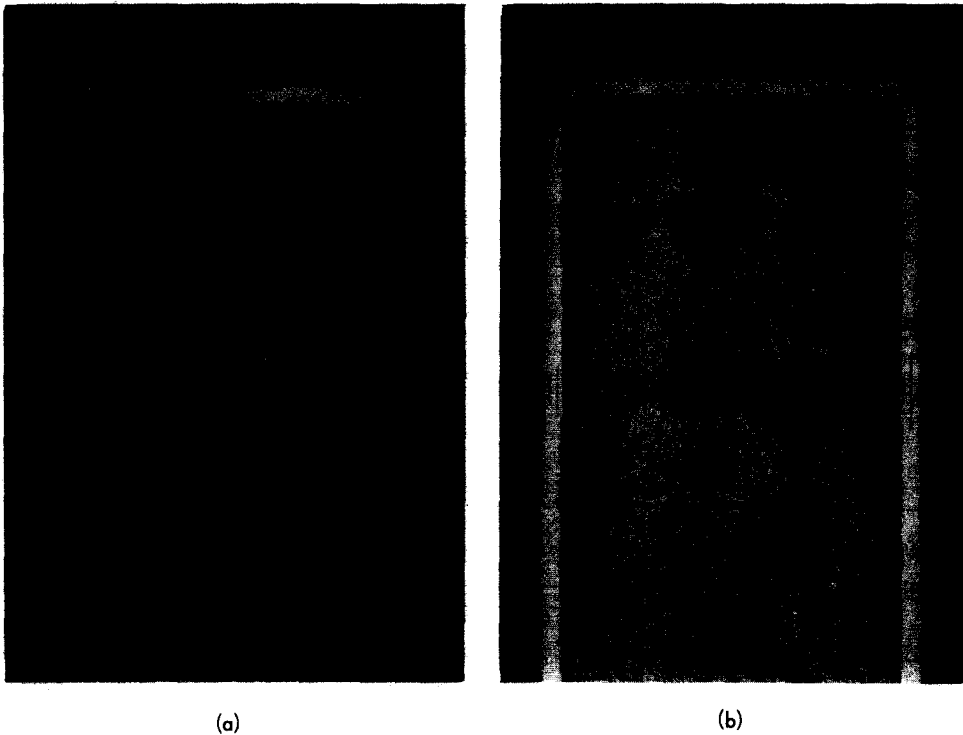


Fig. 23. Comparison of Hard Chromium and Electroless Nickel Plating in the Thread Carriers.
 a) Hard Chromium Plating
 b) Electroless Nickel Plating

Table 17. Examples of Electroless Nickel Applications for Corrosion Resistance.⁽⁸¹⁾

| Industry | Part | Basis material | Coating thickness (mils) |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Aircraft | Clevis, lever | 5334 Alloy steel | 0.5 |
| Aircraft | Drum shafts | 245 Aluminium | 3.0 |
| Aircraft | Fitting | 61S-T6 Aluminium | 3.0 |
| Aircraft | Piston assembly | 4130 Alloy steel | 1.5 |
| Aircraft | Plunger | 3312 Alloy steel | 0.5 |
| Aircraft | Electric motor parts | Carbon steel | 0.5 |
| Chemical | Column support | C-1141 Alloy steel | 3.0 |
| Chemical | Filter | Carbon steel | 3.0 |
| Chemical | Valve | 356-T6 Aluminium | 3.0 |
| Chemical | Valve | Carbon molybdenum, cast steel | 5.0 |
| Chemical | Vessel | Cast iron | 5.0 |
| Electronics | Locating pin | Hardened steel | 0.2 |
| Food processing | Agitator blade | Carbon steel | 5.0 |
| Food processing | Centrifuge component | Carbon steel | 3.0 |
| Food processing | Drier manifold | Cast iron | 5.0 |
| Food processing | Filter | Carbon steel | 3.0 |
| Food processing | Heat exchanger | Carbon steel | 1.0 |
| Food processing | Pump | Carbon steel | 3.0 |
| Food processing | Valves | Cast iron | 2.0, 3.0 |
| Instrument | Gears | Sintered iron | 0.75 |
| Liquefied petroleum gas | Valve discs | Aluminium bronze | 0.75 |
| Oil well | Plunger | 4130 Alloy steel | 2.0 |
| Paper | Drum | Cast iron | 5.0 |
| Printing | Cylinder | Cast iron | 0.5 |
| Printing | Type beds | Carbon steel | 0.5 |
| Soap | Die parts | Carbon steel | 2.0 |
| Water softener | Automatic valve components | Aluminium, brass, steel | 0.5 |
| General | Chain belt parts | Malleable iron | 2.0 |
| General | Gas regulator parts | Brass | 1.0 |
| General | Instrument component | Meehanite | 5.0 |
| General | Steriliser shell | Carbon steel | 2.0 |

| | | | |
|---------|--------|------------------|-----|
| General | Tubes | Stainless steels | 3.0 |
| General | Valves | Steel | 1.0 |
| General | Valve | Carbon steel | 0.5 |
| General | Valve | Cast steel | 2.0 |

Table 18. Corrosion Rate of Electroless Nickel Coatings in Various Environments.⁽⁹⁰⁾

| Environment | Temperature ℃ | Corrosion Rate, $\mu\text{m}/\text{y}$ | |
|---|------------------|--|------------|
| | | Ni-10½%P | Ni-5%B |
| Acetic Acid, Glacial | 20 | 0.8 | 84 |
| Acetone | 20 | 0.08 | Nil |
| Ammonia, 25% | 20 | 16 | 40 |
| Ammonium Nitrate, 20% | 20 | 15 | Very rapid |
| Ammonium Sulfate Saturated | 20 | 3 | 3.5 |
| Benzene | 20 | Nil | Nil |
| Carbon Tetrachloride | 20 | Nil | Nil |
| Citric Acid, Saturated | 20 | 7 | 42 |
| Ethylene Glycol | 20 | 0.6 | 0.2 |
| Formic Acid, 88% | 20 | 13 | 90 |
| Phenol, 90% | 20 | 0.2 | Nil |
| Phosphoric Acid, 85% | 20 | 3 | Very rapid |
| Potassium Hydroxide, 50% | 20 | Nil | Nil |
| Sodium Carbonate, Saturated | 20 | 1 | Nil |
| Sodium Hydroxide, 45% | 20 | Nil | Nil |
| Sodium Sulfate, 10% | 20 | 0.8 | 11 |
| Water, Distilled, N ₂ Deaerated | 100 | Nil | Nil |

iv) 내마모성

무전해 도금은 표면의 경도가 높고 특히 열처리
에 의해 상당히 경화되므로 마모방지의 목적으로
널리 사용된다. 특히 항공기 부품에서는 알루미늄
표면을 경화해서 내식성과 내마모성을 함께 부여
한다. Table 19⁹⁰⁾는 전기니켈, Ni-P, Ni-B무전해
도금과 경질크롬도금의 내마모성을 비교한 것으로
Ni-P, Ni-B무전해 도금으로서 우수한 내마모성을
얻을 수 있다.

종합적으로 Ni-P, Ni-B무전해 도금과 경질크롬
도금의 차이점을 비교하면 Table 20⁹⁰⁾과 같다.

v) 밀착력

저탄소강에 무전해 도금을 한 경우 밀착력은 전
기니켈도금보다 훨씬 우수하며 그 밀착강도는
55000 psi⁽⁹¹⁾⁽⁹²⁾로 전기도금의 약 2배에 해당한다.
특히 알루미늄합금에 무전해 니켈도금을 할때 밀착
력은 173℃에서 1시간 열처리 함으로써 더 향상되
는 것으로 알려졌다.

Table 19. Comparison of The Taber Abraser Resistance of Different Engineering Coatings.⁽⁹⁰⁾

| Coating | Heat Treatment | Table Wear Index, MG/1000 Cycles(1) |
|--------------------------|----------------|-------------------------------------|
| Watts Nickel | None | 25 |
| Electroless Ni-10½ %P | None | 19 |
| Electroless Ni-10½ %P | 400°C/1hr | 10 |
| Electroless Ni-5 %B | None | 9 |
| Electroless Ni-5 %B | 400°C/1hr | 3 |
| Hard Chromium | None | 3 |

1) Taber Wear Index, CS-10 abraser wheels, 1000gram load, determined as average weight loss per 1000 cycles for total test of 6000 cycles.

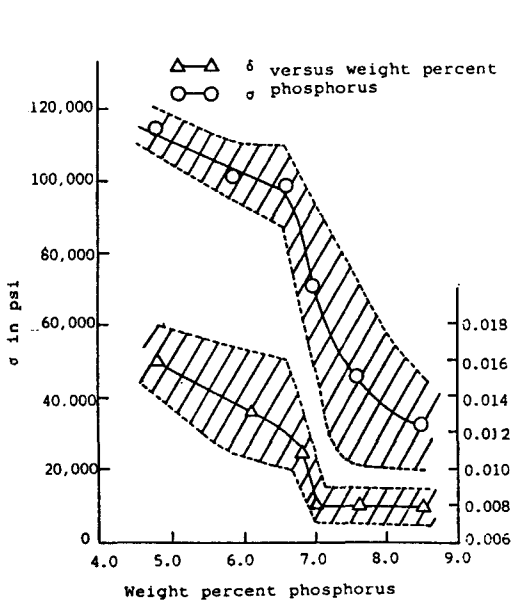


Fig. 24. Effect of Phosphorus Content on Mechanical Properties of As-plated Electroless Nickel Alloys.⁽¹⁰⁾

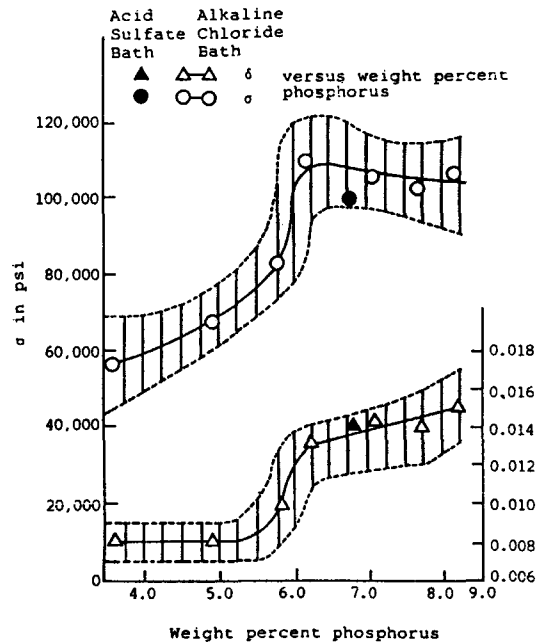


Fig. 25. Effect of Phosphours Content on Mechanical Properties of Electroless Nickel Alloys Deposited from the Alkaline Chloride Bath and Heat-Treated at 750°C for 120min.⁽¹⁰⁾

Table 20. Comparison of the Properties of Borohydride and Hypophosphite Reduced Electroless Nickel and Hard Chromium. ⁽⁹⁰⁾

| Property (1) | Borohydride Reduced Deposits | Hypophosphite Reduced Deposits | Hard Chromium Deposits |
|---|--------------------------------------|---|------------------------------|
| Composition, Structure | 90Ni/5Ti/5B Partly crystalline | 89 $\frac{1}{2}$ Ni/10 $\frac{1}{2}$ P Amorphous | 99Cr Crystalline |
| Internal Stress, MPa | 110 tensile | 20 compressive | 200 tensile |
| Density, g/cm ³ | 8.25 | 7.75 | 6.9-7.2 |
| Melting point, °C | 1080 | 890 | 1610 |
| Electrical Resistivity, $\mu\Omega$ - cm | 89 | 90 | 14-66 |
| Thermal Conductivity, W / cm-°C | --- | 0.08 | 0.67 |
| Coefficient of Thermal Expansion (22° -100°C) $\mu\text{m} / \text{m} / ^\circ\text{C}$ | 12.1 | 12 | 6 |
| Magnetic Properties | Very weakly ferro-magnetic | Non-magnetic | Non-Magnetic |
| Tensile Strength, MPa | 110 | 700 | 200 |
| Ductility, % elongation | 0.2 | 1.0 | 0.1 |
| Modulus of Elasticity, GPa | 120 | 200 | 100-200 |
| Hardness, As-Deposited, VHN ₁₀₀ | 700 | 500 | 800-1000 |
| Hardness, heat Treated (400°C / 1 hr), VHN ₁₀₀ | 1200 | 1100 | --- |
| Coefficient of Friction vs. Steel (lubricated) | 0.12 | 0.12 | 0.16 |
| Wear Resistance, As- Deposited, Taber, mg/1000 cycles | 9 | 18 | 2-3 |
| Wear Resistance Heat Treated (400°C / 1 hr), Taber, mg/1000 cycles | 3 | 9 | ---- |
| Corrosion Resistance | Moderated | Excellent | Poor |

(1) Properties are for coatings in the as-deposited condition, unless noted.

vi) 기계적 성질

A. Graham¹⁰⁾ 등은 무전해 니켈도금층의 기계적 성질을 조사하였다. Fig. 24¹⁰⁾는 인의 함량에 따른 ductility와 strength를 조사한 것으로 인의 양이 증가함에 따라 strength와 ductility가 증가하며 strength는 인의 함량이 7%에서 최대값을 나타내고 있으며, Fig. 25에서와 같이 750°C에서 열처리 했을 경우에는 인의 양이 증가함에 따라 strength와 ductility가 서서히 감소하다가 7%에서 급격하게 감소하였다.

vii) 전기도금과 경제성 비교

일반적으로 무전해 니켈도금의 가격은 전기니켈도금의 가격보다 약간 비싼 편이지만 전기도금으로 할 수 없는 비전도체, plastic, winding, tube의 내면에는 특히 유리하다. Table. 21은 무전해 도금과 전기도금의 가격을 비교한 것이다.

Table. 21에서 보는 바와 같이 가격은 무전해 도금이 30~40%정도 비싸지만 작업공간의 축소, 자동화, 적절한 약품의 선정등으로 차이를 줄일 수 있다.

4. 국내외 연구동향

4.1 국 내

국내의 무전해 도금은 아직 기술적인 수준이 외국에 대한 크게 뒤져있다. 외국에서는 이미 1960년대 무전해 니켈도금에 대한 이론 및 활용방안을 정립하여 많은 연구가 이루어졌지만 국내에서는 무전

해 도금에 대한 연구는 불과 몇편에 지나지 않는 실정이다. 단지 몇몇 기업들이 외국에서 도금액을 수입하여 제품의 생산에 약간 이용하고 있을 뿐이다. 또 각업체에서는 이론적인 뒷받침이 없이 액을 관리하고 있어 불량률이 많고 원가절감에 막대한 영향을 미친다. 특히 국내의 경우 금속위에 무전해 도금을 하는 경우는 드물고 단지 plastic이나 P.C.B 기판에 무전해 동도금으로 표면에 전도성만 부여하고 전기도금으로 도금한다. 무전해 도금액은 대부분 일본이나, 영국, 미국의 제품으로 상당히 비싼 가격으로 공급되고 있다. 또 기술자들이 무전해 도금에 대한 지식의 결여로 조업때마다 제품의 품질에 차이가 있고 철저한 액분석과 관리를 하지 않으므로 액의 노화를 초래한다.

국내에서는 무전해 도금에 대한 인식이 점차 높아지고 있으며 현재 많은 연구가 이루어지고 있다.

4.2 국 외

미국이나 일본의 무전해 도금은 상당히 많은 분야에 걸쳐 이용되고 있다. 내마모, 내식, 윤활성을 목적으로 하는 것과 전기, 전자제품에 이용되는 분야까지 상당히 진보된 기술을 확보하고 있다. 특히 연속작업시 컴퓨터를 도입하여 액 관리를 하고 있어 균일한 제품의 생산에 심혈을 기울이고 있다. 현재 외국에서 무전해 도금이 이용되는 분야와 실예를 열거하면 Table 22, Table 23⁹³⁾ Table 24⁹⁰⁾와 같다.

Table. 21. Comparative Estimated Costs for Deposition of 11b of Nickel.

| fixed costs | electrolytic nickel | electroless nickel |
|--|---------------------|--------------------|
| \$40,000 investment (amortized over 10 years) | \$ 3.00— 4.00 | \$ 3.00— 400 |
| labor costs | 10.00—12.00 | 10.00—12.00 |
| raw-material costs | 1.50— 2.00 | 9.00—12.00 |
| total cost | \$14.50—18.00 | \$22.00—28.00 |

Table 22. Present Markets for Electroless Nickel.

| | |
|---------------------|-----|
| Aerospace | 9% |
| Automotive | 5% |
| Electronic | 25% |
| Food, Medical | 5% |
| Machinery | 10% |
| Oil, Gas production | 9% |
| Pumps, Valves | 10% |
| Plastics | 9% |
| Printing | 2% |
| Textile | 2% |
| Others | 14% |

Fig. 26은 무전해 도금된 제품들을 열거한 것으로 다양한 분야에 응용되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 27⁹⁴⁾은 65ft의 분류탑에 사용되는 것으로 내면을 무전해 도금하여 사용하고 있다.

5. 앞으로의 연구과제

무전해 도금법을 이용하여 새로운 소재에 피막의 성질을 향상시킬 수 있는 가능성은 무한하다. 과거에는 도금피막이 장식, 방식을 목적으로 사용되었지만 현재에는 피막의 특성을 이용하는 것이 많아지고 있다. 특히 무전해 도금은 소재의 기능화, 예를 들면 도체화, 자성화, 내마모성 등의 특성을 이

Table 23. Growth Areas for Electroless Nickel⁹³⁾

I. Electronics

- 1) For solderability and corrosion resistance(connectors).
- 2) For wear resistance(rollers, trays).
- 3) Replacement for gold, silver, etc. (lead frame).
- 4) Metalizing non-conductors(capacitors, resistors).
- 5) Magnetic applications(memory discs).

II. Aircraft(Original Equipment and Overhaul Applications)

- 1) For corrosion resistance(stators, spacers).
- 2) For wear resistance(bearings, fuel lines).
- 3) For orazing(air seals).
- 4) For repair(heavy buildup).

III. Power Generation

- 1) For corrosion resistance(turbine components, nuclear plants).

IV. Food and Medical Applications

- 1) Corrosion resistance(medical equipment, food processors).
- 2) Sanitary coatings(meat and candy processing).

V. Oil and Gas production

- 1) Corrosion resistance(tubes, pipes, valves, s parators).
- 2) Wear and abrasion resistance(valves).

VI. Energy Conservation

- 1) Weight reduction (protecting light metals)
- 2) Friction reduction.

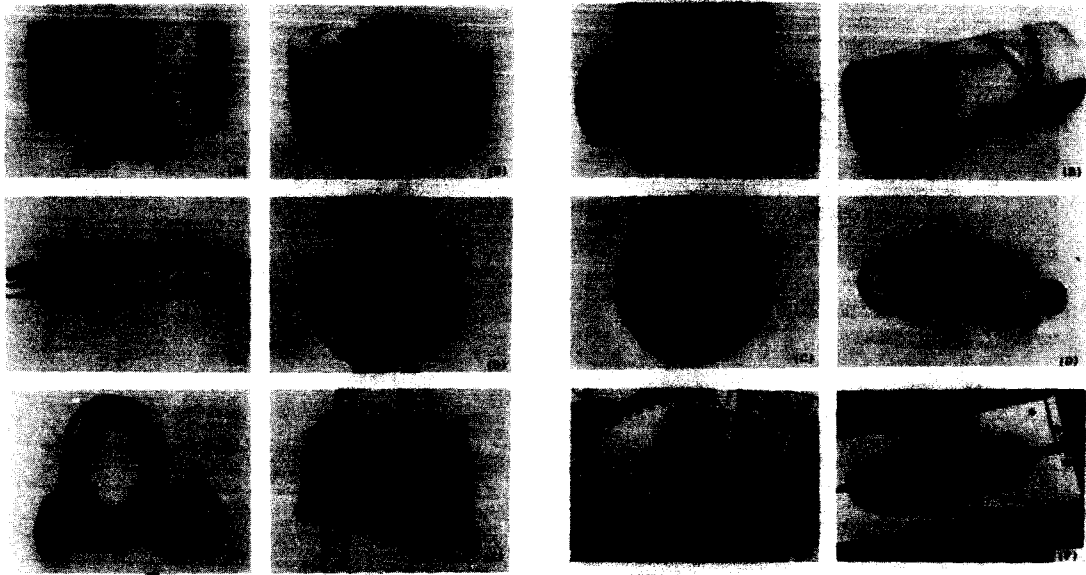
Table. 24. Typical Applications of Borohydride-Reduced Electroless Nickel.^{9,10}

| Industry | Type and Use of Parts | Industry | Type and Use of Parts |
|----------------------|---|---------------------|---|
| Aerospace | Hydraulic and fuel-line components and pressure tanks | Mining | Hydraulic components for frame derricks, frame shields and other timbering and walling components; connectors and components for jetting pumps |
| Automotive | Pad holders for disc brakes and brake cylinders; synchromesh gears and lock components; piston rods, shock absorbers and steering assemblies; mufflers, exhaust pipes and exhaust manifolds | Molding and casting | Molds and dies for plastics, concrete, glass and lens stamping; extrusion mold tubes and mold plates for steel |
| Chemical | Valves, piping, connectors, immersion tubing, stirrers, extruders, blenders, ventilators, granulators, grinding rolls and reaction vessels | Optical | Parts for optical equipment and camera housings |
| Electrical | Contacts, springs, magnets, contactor and relays, rotors for electric motors, solenoids and heating elements | Pulp and paper | Knife holder cover plates and abrading plates for wood cutting and chopping machines; fluted rolls, cutting blocks, knife carriers and glue ducks for packaging equipment |
| Mechanical equipment | Pistons and cylinders for electromagnets; couplings and venturi tubes, valve parts; camshafts, gear wheels, filters and shafts; slotted screens; compressor, pump and turbine components | Textiles | Combs, spools, nozzles, thread carriers, stretching pegs, spinning cable feeds and parts for thread machines |
| | | Weapons | Barrels, lock components and breakdown frames for drop-barrel guns |

용하는 분야가 개발되고 있다. 최근 첨단기술로 새로운 ceramic, engineering plastic 등이 소재에 표면처리를 요구하고 있어 무전해 도금은 빠른 속도로 개발된 것으로 생각된다. 앞으로 소재의 다양화에 따른 무전해 도금 피막의 다양한 기능을 이용하는 것이 기대되며 동 및 니켈의 석출속도를 더 증가시키는 방법과 자성재료로 니켈 및 코발트를 도금하는 삼원합금도금법, 내마모성 피막으로서 니

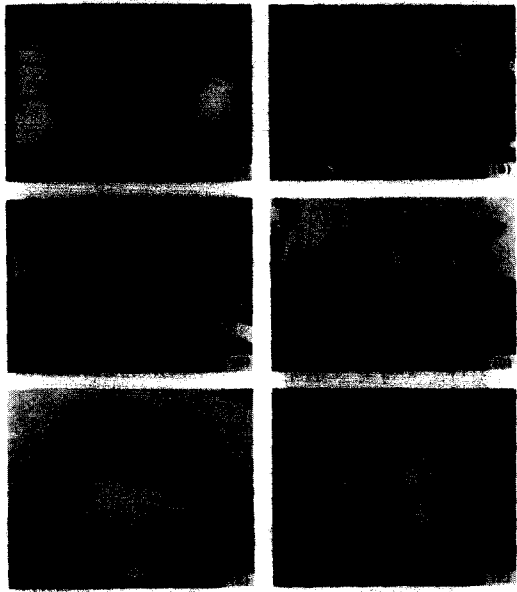
켈분산도금법 등이 이용되며 프린트기판에 고속도금이 응용되어 자동차, 전자부품, 정밀기계 등에 이용되고 있다.

앞으로 무전해 도금의 석출거동과 욱조건을 철저히 규명하여 수명을 연장하고 피막층의 물성을 향상시킬 뿐 아니라 도금욕의 자동관리로 욱변화에 따른 피막층의 물성변화를 최소한 억제하여 균일한 품질의 제품이 대량생산 될 수 있도록 해야겠다.



(A) PISTON RING GROOVE (B) MULTI-IMPRESSION MOLD (C) PRESS CYLINDER (D) SHELL (E) COMPRESSION BLOWER (F) COOLING COIL

(A) MILLING CUTTER (B) THREAD GUIDE (C) IMPELLER COMPRESSOR (D) MISCELLANEOUS GOODS (E) REACTING BATH (F) PLASTIC



(A) CONCAVE GLASS FITTING (B) POWER-PROPELLED VEHICLE GEAR UNIT (C) AUTOMOBILE RADIATOR (D) PLASTIC WORKING TOOL (E) COMPRESSOR CASING (F) PLATE CARRIER

Fig. 26. Practical Applications of Electroless Plating.

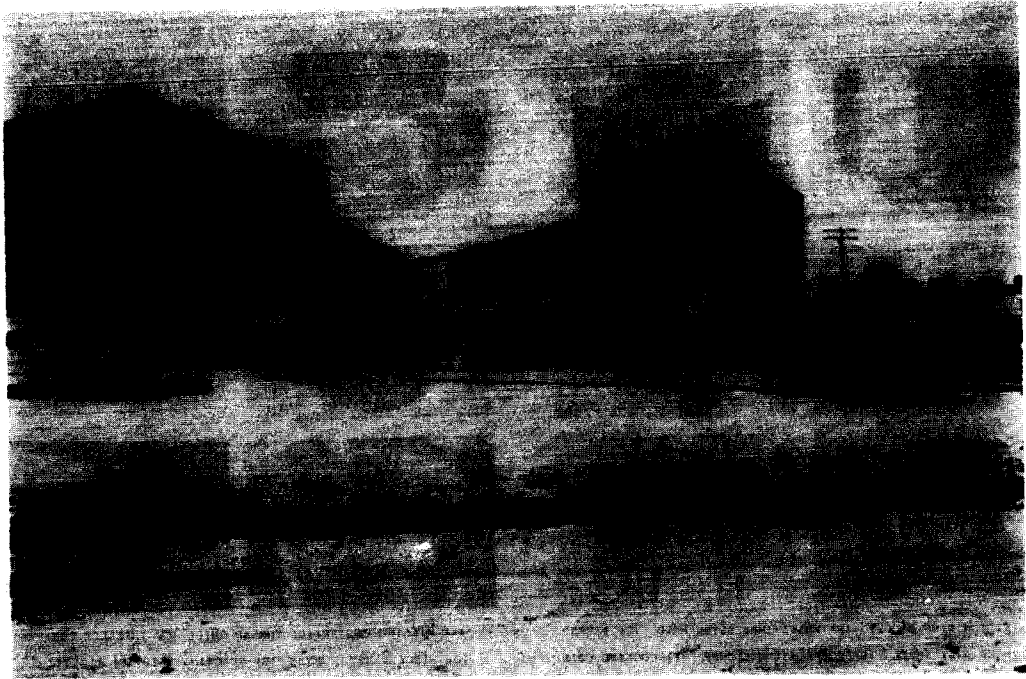


Fig. 27. This 65-ft-long Fractionating Tower was Plated with 0.004 Inches of Electroless Nickel on the inside Diameter.⁽¹⁴⁾

6. 결 언

무전해 도금은 전기도금에 비하여 짧은 역사를 가지고 있지만 내식성, 내마모성, 자기적 성질 등의 우수한 물성을 나타낼 수 있고 금속소재이외 다양한 재료를 사용할 수 있는 까닭에 앞으로 그 용도는 날로 증가할 것으로 예측된다. 국내의 도금업계에서도 기존 전기도금의 대체 기술로써 부분적으로 활용을 검토할 필요가 있으리라 생각되며 이미 활용하고 있는 plastic업계나 전자업계에서도 보다 많은 기술이해와 개발을 위한 노력이 증진되어야 할 것으로 사료된다.

마지막으로 본고가 무전해도금에 관심있는 표면처리 업계의 회원에게 조금이나마 무전해도금에 관한 전반적 이해에 초석이 되길 바라는 바이다.

참 고 문 헌

1. M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (1966) Pergamon Press.
2. W. M. Latimer : Oxidation Potentials, 2nd ed. (1952).
3. A. Brenner and G. E. Riddell : J. Res. Natl. Bur. Stds. 37(1946).
4. G. Gutzeit : Plating, 46(1959) 1158, 1275, 1377, 47(1960) 63.
5. R. M. Lukes : Plating, Oct. (1964) 969
6. A. Brenner and G. E. Riddell : J. Res. Natl. Bur. Stds., vol. 39(1947) 385
7. G. Salvago and P. L. Cavallotti : Plating, July (1972) 665
8. K. M. Gorbunova et al.: J. Electrochem. Soc., May(1973) 613

9. S. F. Smith : Metal Finishing, May(1979) 60
10. A. Graham et al.: J. Electrochem. Soc., Apr. (1965) 401
11. A. W. Goldenstein et al.: J. Electrochem. Soc., Feb(1957) 104
12. J. P. Marton and M. Schlesinger : J. Electrochem Soc. Jan(1968) 16
13. J. P. Randin et al.: J. Electrochem, Soc., May (1967) 442
14. J.P. Randin and H. E. Hintermann : ibid , May (1968)
15. V. A. Lloyd and G. O. Mallory : The 1st AES Electroless Plating Symposium, Mar. (1982)
16. L. E. Fosdick : The 2nd AES Electroless Plating Symposium, Feb. (1984)
17. 田辺良美, 松林宏 : 金屬表面技術, vol. 21, No. 6 (1970) 335
18. 浦井茂雄, 田辺良美 : ibid, vol, 23, No. 6 (1972) 325
19. 浦井茂雄, 田辺良美 : ibid, vol. 25, No. 5 (1974) 251
20. R. Nesbitt: The 1st AES Electroless Plating Symposium, Mar(1982)
21. S. Nakahara : The 1st AES Electroless Plating Symposium, Mar(1982)
22. S. A. Schubert : The 2nd AES Electroless Plating Symposium, Feb(1984)
23. J. Duffy et al: The 2nd AES Electroless Plating Symposium, Feb(1984)
24. J. Wynschenk : Plating and Surface Finishing, Jan(1983) 28
25. D. Vitkavage and M. Paunovic : Plating and Surface Finishing, Apr(1983) 48
26. F. M. Donahue : J. Electrochem Soc., Jan(1980) 51
27. F. M. Donahue et al : J. Electrochem. Soc., Nov. (1980) 2340
28. F. M. Donahue : J. Electrochem. Soc., Nov.(1981) 2366
29. M. Paunovic : J. Electrochem. Soc., Mar. (1977) 350
30. F. Pearlstein : Electronic Industries, Sep(1962) 117
31. H. Honma and S. Mizushima : Metal Finishing, Jan(1984) 47
32. F. L. Shippey and F. M. Donahue : Plating, Jan. (1973) 43
33. S. M. El-Raghy and A. A. Abo-Salama : J. Electrochem. Soc. Feb(1979) 171
34. R. M. Lukes : Plating, Nov(1964) 1066
35. J. Henry : Metal Finishing, Nov. (1984) 47
36. 広幡兵伍 等 : 金屬表面技術, vol. 21, No. 1 (1970) 20
37. 広幡兵伍 等 : 金屬表面技術, vol. 21, No. 2 (1970) 73
- 38 : 広幡兵伍 : 金屬表面技術, vol. 21, No. 9 (1970) 485
39. 広幡兵伍 等 : 金屬表面技術, vol. 21, No. 10 (1970) 550
40. 齋藤脛 等 : 金屬表面技術, vol. 29, No. 8 (1978) 403
41. O. Takano and H. Matsuda : Metal Finishing, Jan(1985) 63
42. J. R. Depew and D. E. Speliotis : Plating, June (1967) 705
43. 大野渙 等 : 金屬表面技術, vol. 32, No. 2 (1981) 75
44. 逢坂哲弥 等 : 金屬表面技術, vol. 32, No. 6 , (1981) 309
45. 松田均 等 : 金屬表面技術, vol. 32, No. 12 (1981) 610
46. 春山志郎 等 : 金屬表面技術, vol. 30, No. 6 (1979) 289
47. 金子富士男 等 : 金屬表面技術, vol. 32, No. 2 (1981) 89
48. 青木公二 等 : 金屬表面技術, vol. 31, No. 11 (1980) 555
49. 小幡恵吾 等 : 金屬表面技術, vol. 33, No. 8 (1982) 375
50. M. F. El-Shazly et al : The 1st AES Electroless Plating Symposium, Mar, (1982)

51. Y. Okinaka : Plating, Sep, (1970) 914
52. E. A. Efimov et al : Zashchita Metallov, vol. 12 No. 6(1976) 724
53. Y .Okinaka : J. Electrochem. Soc., June (1973) 739
54. R. Sard et al : Plating, Sep. (1971) 893
55. 田辺良美 : 金屬表面技術, vol. 21, No. 6 (1970) 335
56. 田辺良美 : 金屬表面技術, vol. 21, No. 8 (1970) 436
57. R. N. Rhoda : J. Electrochem. Soc , July (1961) 707
58. J. Henry : Metal Finishing, Dec , (1984) 17
59. F. Pearlstein et al : Metal Finishing, Nov. (1963) 77
60. G. O. Mallory : Plating and Surface Finishing, June. (1976) 34
61. J. H. Kefalas : Plating, May. (1967) 543
62. R. D. Fisher : IEEE Transactions on Magnet-ics, Dec. (1966) 681
63. M. S. Hussain and T. E. Such : Surface Tech-nology, vol. 13 (1981) 119
64. 本間英夫 等 : 金屬表面技術, vol. 31, No. 10 (1980) 536
65. 松岡政夫 等 : ibid, vol. 31, No. 10 (1980) 567
66. 逢坂哲弥 等 : ibid, vol. 31, No. 12 (1980) 661
67. 逢坂哲弥 等 : ibid, vol. 32, No. 1 (1981) 13
68. 松田均 等 : ibid, vol. 34, No. 4 (1983) 148
69. 鷹野修, 青木公二 : ibid, vol. 34, No. 6 (1983) 316
70. 本間英夫 等 : ibi d, vol. 28, No. 10(1977) 539
71. 青木公二 等 : ibid, vol. 28, No. 12 (1977) 629
72. 青木公二 等 : ibid, vol. 30, No. 3 (1979) 126
73. D. J. Kenton. et al : The 1st AES Electroless Plating Symposium Mar. (1982)
74. A. Wurtz : Compt. Rend. Acad. Sci, vol. 21. (1845) 145
75. P. Breteau : Soc. Chim, Mem., May. 10 (1911) 89
76. F. A. Roux : U. S. Patent 1, 207, 218 (1914)
77. A. Brenner and G. E. Riddell : U. S. Patent 2, 532, 283 (1950)
78. H. J. West : Metal Finishing, Sep. (1953) 68
79. F. Pearlstein : Metal Finishing, vol. 53 (1955) 59
80. J. Henry : Metal Finishing, Oct. (1984) 45
81. G. Gutzeit and E. T. Mapp : Corrosion Technology, Oct. (1956) 331
82. G. Gutzeit : Plating, Jan. (1960) 63
83. Man Kim et al : The J. of the Metal Fin. Soc., of Korea, vol. 15 (1982) 127
84. E. R. Ramirez et al : U. S. Patent 2, 658. 842 (1951)
85. E. R. Ramirez : U. S. Patent 2, 884, 344 (1957)
86. P. Talmey and G. Gutzeit : U. S. Patent 2, 762, 723 (1953)
87. K. A. Holbrook and P. J. Twist : Plating, May (1969) 523
88. C. H. Minjer and A. Brenner : Plating, Dec, (1957) 1297
89. P. B. Shrivastava et al : Metal Finishing, Feb (1985) 65
90. R. N. Duncan and T. L. Arney : Plating and Surface Finishing, Dec. (1984) 53
91. T. Dickinson : Sheet Metal Ind., vol. 31, No. 321 (1954) 19
92. W. Wesley : Plating, vol. 37, No. 7 (1950) 732
93. C. P. Narg : The 1st AES Electroless Plating Symposium, Mar. (1982)
94. A. Brenner : Plating and Surface Finishing, July, (1984) 24