



## 무전해 Ni-P 도금의 공정조건에 따른 도금피막 특성변화

이흥기<sup>a</sup>, 전준미<sup>a\*</sup>, 박해덕<sup>b</sup>

<sup>a</sup>한국생산기술연구원, <sup>b</sup>해송P&C

## Electroless Ni-P layer Characteristics in accordance with the plating process conditions

Hong-Kee Lee<sup>a</sup>, Jun-Mi Jeon<sup>a\*</sup>, Hae-Duck Park<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Korea Institute Of Industrial Technology, Incheon, 404-254 Korea

<sup>b</sup>Hae Song P & C, Shiheun, 429-849 Korea

(Received 26 May 2003 ; accepted 17 June 2003)

### Abstract

Optimal conditions of electroless nickel plating in acid baths has been studied for industrial applications of a developed EN solution. The phosphorus content in the deposition ranges from 8 to 12 wt.%. The investigated EN plating parameters are ion concentrations of nickel and hypophosphite, concentration of reducing and complexing agent, temperature, and pH. The average plating rate of Ni-P deposition was ca. 14 $\mu$ m/h. The EN solution used shows a deposition rate of 10 $\mu$ m/h up to seven metal turnovers.

*Keywords* : Electroless Ni-P, Hypophosphite, Plating conditions, Metal turnover

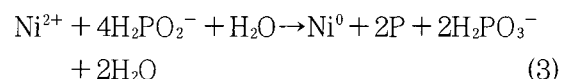
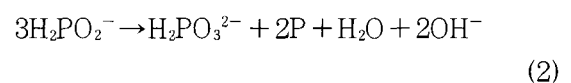
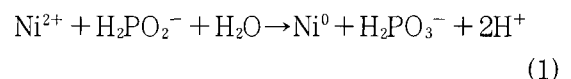
### 1. 서 론

무전해 도금이란 금속 이온을 화학적으로 환원하여 피도금 물질의 표면에 피막을 석출시키는 방법으로 1844년 Würtz에 의해 니켈 용액상의 니켈을 차아인산을 이용하여 금속상태로 환원되는 원리를 발견한 이후<sup>1)</sup>, 1846년 Brenner와 Riddell 이 차아인산나트륨을 환원제로 사용하여 여러 금속에 치밀한 니켈과 코발트 피막을 석출시킬 수 있는 가능성을 열어주었다<sup>2, 3)</sup>.

무전해 도금은 전원과 전극을 사용하지 않기 때문에 피도금 물질의 형상에 관계없이 밀착성이 좋고 균일한 피막을 얻을 수 있다. 이러한 특성 때문에 무전해 도금은 부도체의 표면에 금속성을 부여하여 전도성, 광택, 내부식성, 강도 등을 높이는 데 많이 이용되어 왔으며 특히 플라스틱이나 무기

분말에 무전해 도금을 행하여 각종 도전재료, 대전 방지재료, 전자파 차폐재료 및 착색재료와 내열재료로 쓰이고 있다.

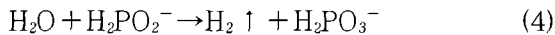
무전해 니켈 도금액은 pH 또는 환원제 용액 중 첨가되는 착화제, 조정제, pH 완충제 등에 따라 도금욕의 종류가 나뉜다. 차아인산을 환원제로 하는 도금반응식은 다음과 같다.



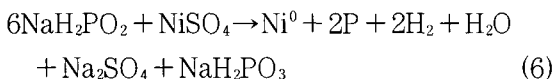
수소 발생 및 인 석출에 대한 부분반응은 다음과

\* Corresponding author. E-mail : mi95@kifechl.re.kr

같다.



일반적으로 니켈석출 반응식 (1)은 인 석출과 관련된 반응식 (2)와 (5)보다 빠르게 진행되므로 인 석출반응을 율속반응으로 간주 할 수 있다. 따라서 니켈 석출이 빠른 고속 무전해 니켈욕 (~20  $\mu\text{m}/\text{h}$ )의 경우 인의 함량(5~9 wt.%)이 낮고, 니켈 석출반응이 느린 저속 무전해 니켈욕 (~10  $\mu\text{m}/\text{h}$ )은 대부분 인함량(10~13 wt.%)이 높은 경향을 보인다. 그러나 pH값이 낮아 질 수록 인 석출을 주도하는 반응식인 (2)과 (5)는 다른 반응에 비해 빠르게 진행 하게 된다. 따라서 반응식 (1)에 따라 pH가 감소함으로써 니켈 석출속도가 시간에 따라 감소하고 동시에 인의 함량은 증가하게 된다.



반응식 (6)과 같이 니켈공급원으로 황산니켈 ( $\text{NiSO}_4$ ), 환원제로서 차인산소다 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )을 사용하는데 부산물로  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  등의 부산물과 금속염의 축적으로 인하여 반응속도가 시간에 따라, 즉 금속니켈의 소모기간이 (MTO : Metal Turn Over) 늦어지게 된다. 이때 부산물로 인해 도금액의 밀도 및 전기전도도는 상승하게 된다.

Ostwald의 연구에 의하면 무전해 Ni-P의 피막은 인의 함량이 8.5wt.% 를 초과하면 결정질구조에서 비정질 구조인 금속 유리 조직을 보인다고 발표한 바 있다<sup>4)</sup>. 그러나 Kreye et al.<sup>5)</sup>과 Tyagi et al.<sup>6)</sup>은 인함량이 11wt.%에 비정질 구조를 가지고 있다고 발표하였고, 10wt. %에서 그 경계농도를 보인다는 연구결과를 발표하였다<sup>7, 8)</sup>.

일반적으로 니켈은 코발트와 철과 함께 자성재료로 알려져 있으나 인의 함량이 8~11wt.% 이상인 무전해 Ni-P 피막층이 되면 자성특성을 잃게 된다. 또한 인의 함량의 증가에 따라 피막층의 밀도는 감소하게 된다. 무전해 도금은 전기도금피막에 비하여 핀홀이 적고 내식성<sup>9)</sup>이 우수하며 경도에 대해서도 도금피막중 인, 붕소를 함유한 것은 400°C이상에서 열처리함으로써 1,000이상의

비커스 경도를 나타내며 이것은 경질 크롬에 필적할 정도의 경도를 가지는 것으로 뛰어난 내마모성을<sup>10)</sup> 가지고 있다고 알려져 있다.

본 연구는 8~10%의 중인 무전해 니켈도금액을 개발하여 이 무전해 도금액 상에서 도금액에 함유된 환원제와 니켈 금속염, 등의 영향에 따른 도금속도와 도금표면의 특성에 관해 연구하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 도금조는 용량 1 l의 bath를 사용하였고, 도금액의 온도는 항온조를 사용하여 일정 온도를 유지하였다. 또한 반응물(금속이온)의 물질전달 향상, 용이한 수소가스 방출을 위하여 공기 교반을 동시에 수행하였다. 실험에 사용된 시편은 Hull Cell 시편용(75×100mm) 철소지로 0.5~0.8mm 두께의 금속판을 사용하였다.

본 실험에서 금속의 안정한 석출에 영향을 미치는 차아인산 나트륨(SHP : Sodium Hypo-phosphate)의 양의 변화에 따른 도금속도 및 P의 함량을 관찰하기 위해 니켈금속과 환원제의 농도 비율을  $[\text{Ni}^{++}]/[\text{SHP}]$  0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5로 변화시키며 실험을 수행하였다.

현재 사용되어지는 대부분의 산성 무전해 Ni-P 도금액의 니켈 농도를 근거로 니켈의 이온 농도를 4.0, 4.5, 5, 5.5, 6.0 g/l로 각각 변화시키면서 실험을 수행하였고, 착화제로는 Malic, Adipic, L-Lactic을 사용하였다. 니켈 도금용액의 pH의 경우도 일정한 니켈농도 및 온도에서 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5로 각각 변화시키면서 실험을 수행한 후 도금피막의 형성속도 및 P의 함유량을 관찰하였다. 무전해 Ni-P 도금액의 최적 공정온도를 도출하기 위하여 도금용액의 온도를 75°C, 80°C, 85°C 및 90°C로 변화시키면서 도금 속도를 측정하였다.

도금액의 성능 평가 방법으로는 도금액의 수명(MTO)과 도금조에 대한 시편의 표면적(Bath loading)의 변화에 따른 니켈의 석출속도변화를 이용하여 무전해 Ni 도금액의 성능을 평가하고자 하였으며, 또한 도금제품의 특성 평가를 위하여 도금된 표면에 함유되어 있는 P함량에 따라 내식성을 측정하였다.

### 3. 특성평가 방법

실험한 시편의 두께 및 석출 속도는 증량변화와 XRF 도금두께측정기 (CMI 900) 를 이용하여 각각 시료의 두께를 측정하여 비교하였다. Ni-P 도금액의 표면장력값은 SITA 160 모델의 Maximum Bubble Pressure Tensiometer를 이용하여 측정하였고, 도금액의 점도는 Brookfield Viscosimeter를 이용하여 측정하였다.

한편 도금된 도금 표면의 경도를 측정하기 위해 비커스 경도계를 이용하여 측정하였다. 도금표면의 피막 사진은 모델명 JSM-6335F FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 을 사용하여 가속전압 15kV하에서 관찰하였으며, Ni-P 합금도금층의 P 함량은 EDX를 이용하여 분석하였다. Ni-P 도금표면의 상태를 관찰하기 위해 XRD를 사용하여 표면의 결정상태를 관찰하였다. 이때 Power는 6kw, Scan speed는 4도/min으로 측정하였다.

내식성 시험은 EG&G사의 Potentiostat/Gavanostat 263A 측정기로 분석하였으며 이때 3.56wt % NaCl 용액을 사용하여 Tafel plot으로부터 금속이 부식될 때의 전위값 (기준전극 : Ag-AgCl electrode) 인 부식 전위값을 측정, 비교하여 도금층의 내식성을 평가하였다. 또한 Salt spray를 이용하여 시간 변화에 따라 도금 표면의 부식성을 관찰하였다.

### 4. 실험 결과.

#### 4.1 도금속도

무전해 니켈 도금은 니켈 성분뿐만 아니라 환원제, 착화제 등에 따라 도금용액을 구분 할 수 있다. 특히, 환원제의 종류 및 첨가량에 따라서 니켈 도금의 특성이 크게 변화하게 된다. 따라서 무전해 Ni-P 합금도금 속도에 대한 도금액 중 환원제 농도의 영향에 대해 실험을 수행하였고, 그 결과를 그림 1에 나타내었다.

이 실험을  $[Ni^{++}]/[SHP]$ 의 비율이 0.2의 영역까지 Ni-P 합금의 석출 속도는 약 15 $\mu$ m/h 로 증가하다가 그후 급격히 감소함을 알 수 있었다. 따

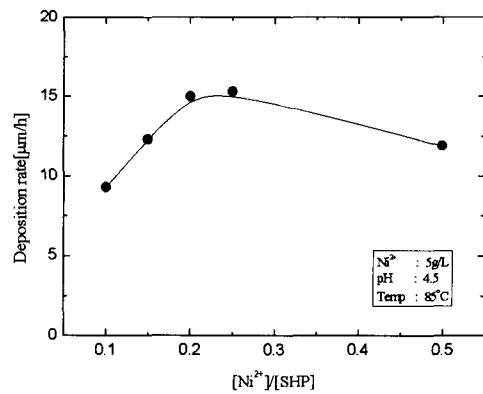


Fig. 1. Variation of deposition rate of Ni-P as a function of sodium hypophosphite, (substrate : Fe).

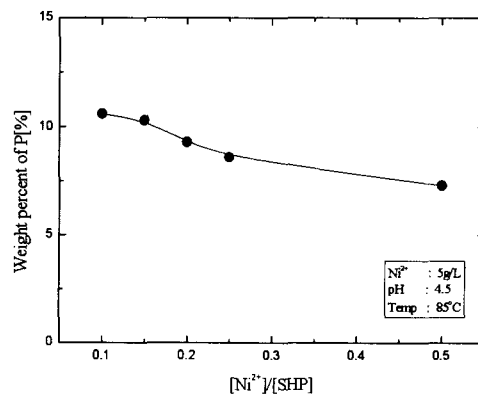


Fig. 2. Variation of weight percent of P as a function of sodium hypophosphite, (substrate : Fe).

라서 니켈농도가 5g/l 인 경우 차아인산염의 농도가 약 25~30g/l 일 때 석출 속도는 가장 이상적인 조건인 것으로 판단되었다.

그림 2는 도금액 중 환원제의 변화에 따른 도금 피막의 인 함유량을 나타낸 결과이다. 이 그림을 보면 도금액 중 환원제의 양이 증가할수록 도금피막 중 함유되어 있는 인 함유량은 11%에서 7.5%로 서서히 감소한다는 것을 알 수 있었다.

도금피막의 기계적 특성은 도금욕의 조성에 의해 좌우되는데 그림 3은 무전해 Ni 도금액 중 니켈 농도를 변화시키며 실험한 결과를 나타낸 것이다. 실험 조건은 도금용액의 온도를 85°C ± 2, pH는 4.5 ± 0.1로 고정하였고 니켈이온 농도를 각각 변화시키면서 석출속도를 측정하였다. 본 연구결과에서 Ni-P의 석출속도는 니켈농도가 증가할수록 석출속도는 비례하여 증가하였으며, 4.5~5g/l

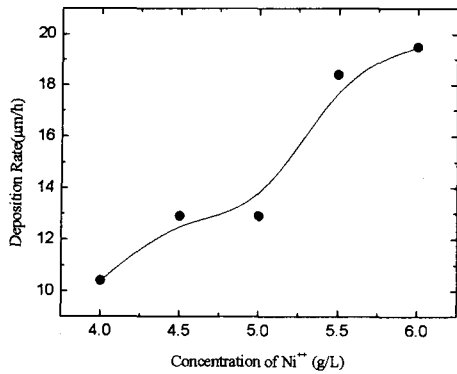


Fig. 3. Variation of deposition rate of Ni-P as a function of Ni<sup>2+</sup> concentration, (substrate : Fe).

l 니켈 농도 영역에서 석출속도가 둔화되어, 5g/l 이상에서는 도금속도가 다시 증가함을 나타내고 있다. 따라서 니켈이온의 석출속도는 니켈이온의 농도와 비례함을 알 수 있었다.

그림 4는 니켈 농도에 따른 Ni-P 합금 도금피막 층에서 인 함량의 변화를 나타낸 것으로서, 도금액 중에 니켈농도가 증가할수록 도금층 내의 인 함량은 약 11wt.%에서 8wt.%로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 한편 니켈 농도가 5.5g/l 이상일 때 인 함량은 8%정도로 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 따라서 실험을 통해 얻어진 무전해 니켈 용액은 니켈 농도가 5.5g/l 일때까지는 반응식 (1)이 반응식(2)와 (5) 보다 빠르게 진행되다가 그 이상 일 때는 공석속도가 평형상태를 유지하고 있음을 나타내고 있다.

니켈이온 농도를 5g/l, 도금액의 온도를 85°C로 고정한 후 도금액의 pH를 변화시켜 석출속도를 측정하여 그림 5에 나타내었다. pH를 변화시

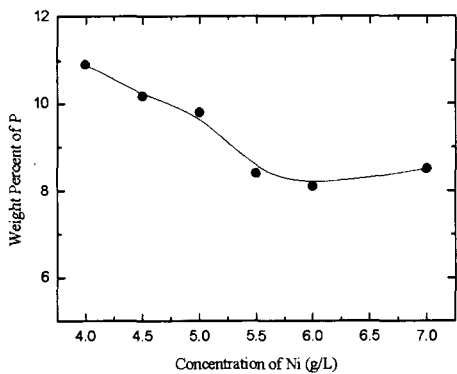


Fig. 4. Variation of weight percent of P as a function of Ni<sup>2+</sup> concentration, (substrate : Fe).

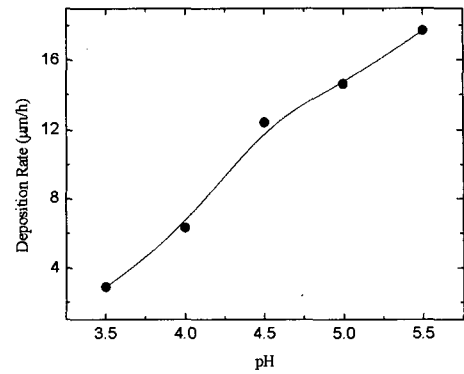


Fig. 5. Variation of deposition rate of Ni-P as a function of pH, (substrate : Fe).

키기 위해서 황산과 암모니아수를 이용하였으며 pH의 증가에 따라 Ni-P 합금의 도금속도는 직선적으로 증가함을 나타내고 있다. 따라서 무전해 Ni-P 합금도금에서 도금속도는 도금액의 pH 변화에 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

그림 6은 도금액의 pH 변화에 따른 도금층 내의 인 함량 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 pH 3.5에서 인 함량은 약 12wt.%, pH 4.5일 경우 9wt.%, pH 5.0이상일 경우 인 함량이 8wt.%이하로 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 인 공석속도가, 반응식 (2)와 (5), pH의 증가에 따라 감소하게 되는데 그 이유는 반응식 (1)이 pH가 증가 할수록 빠르게 진행되기 때문이다. 따라서 무전해 Ni-P 합금 도금층 내의 인 함량은 pH에 많은 영향을 받는다는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

무전해 니켈 도금 용액에 제공되는 에너지는 도

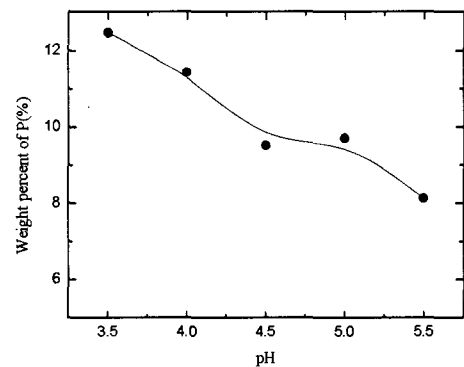


Fig. 6. Variation of weight percent of P as a function of pH, (substrate : Fe).

금속도에 영향을 미치는 가장 중요한 변수로 도금액에서 에너지 함유량은 온도로써 측정되어 진다. 따라서 도금액 중 Ni의 농도를 5g/l로 유지시키고 pH를 4.5로 고정시킨 후 온도의 증가에 따른 Ni-P 합금 도금속도를 실험하였다. 그림 7을 보면 알 수 있듯이 도금액의 온도를 증가시킬 경우 석출속도는 직선적으로 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

이 실험을 통해 얻어진 도금시편의 표면 관찰을 통해 인 함유량을 분석하여 그림 8에 나타내었다. 이 그림을 보면 도금액의 온도가 증가함에 따라 인 함유량은 증가하였다. 그러나 온도가 75°C~90°C로 증가하여도 도금 피막중에 함유된 P 함유량은 9~11%로 인 함유량의 변화는 그다지 크지 않은걸 알 수 있었다. 이 실험결과를 통해 P 함유량은 온도의 변화보다 pH나 니켈의 농도의 변화에 의해 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

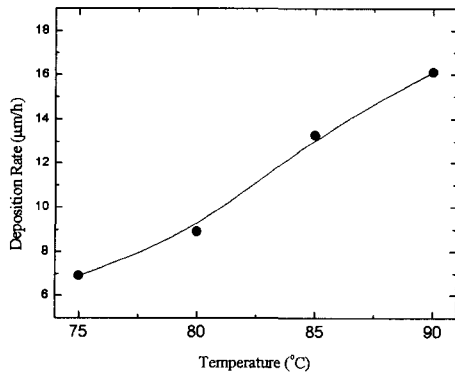


Fig. 7. Variation of deposition rate of Ni-P as a function of temperature, (substrate : Fe).

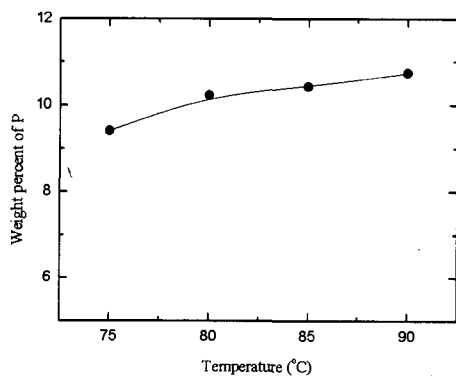


Fig. 8. Variation of weight percent of P as a function of temperature, (substrate : Fe).

#### 4. 2 무전해 Ni-P 도금액의 물성

무전해 니켈용액의 물성을 측정하는데 사용된 도금액은 니켈 농도 5g/l, pH 4.5, 니켈이온과 환원제 비율  $[Ni^{++}]/[SHP]$ 이 0.2인 도금액을 사용하였다. 도금액의 물성인 점도, 전기전도도, 표면장력 등은 용액내의 물질전달, 피도체와 도금액과의 반응, 도금액의 시간에 따른 상태 등을 평가하는데 유용한 자료가 될 수 있다. 점도는 유체의 점성의 크기를 나타내는 것으로 유체의 흐름방향 x축에 직각인 y축 방향에서 유속  $v$ 에 변화가 있을 때 x축에 평행인 면 안에 유체의 속도 기울기에 비례하는 변형력  $X = \eta \partial v / \partial y$ 이 작용하는데 이때의 비례상수  $\eta$ 가 점성이다. 액체의 표면장력은 용액내 분자간 상호인력에 의해 존재하는 물질의 고유물성이며, 단위면적당 작용하는 에너지를 표현 할 수 있는데 모든 물질은 자신의 비표면적을 최소화하여 에너지를 최소화 하려는 경향이 있다. 이러한 표면장력은 도금액의 피도체와의 접촉에서 발생하는 계면에너지에 커다란 영향을 미치게 된다.

무전해 Ni-P 도금액의 점도를 측정하여 그림 9에 나타내었다. 일반적인 액상물질의 특성과 유사하게 도금액의 점성을 측정 한 결과 온도가 올라갈수록 점성은 감소하나 60°C이상에서는 그 감소폭이 매우 작음을 알 수 있었다. 그림 10은 도금액의 표면장력을 측정 한 결과로서 온도 증가에 따라 용액의 표면에너지는 감소하는 경향을 보이고 있다.

무전해 도금은 도금공정이 주기적으로 반복되는

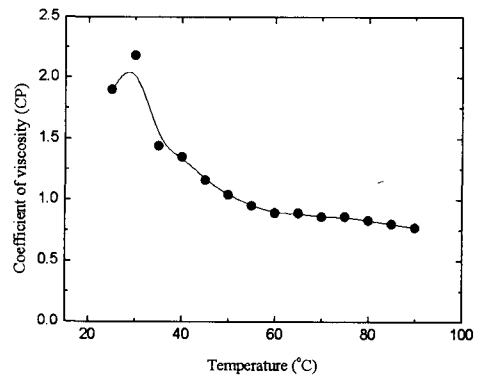


Fig. 9. Coefficient of viscosity of electroless Ni-P plating solution.

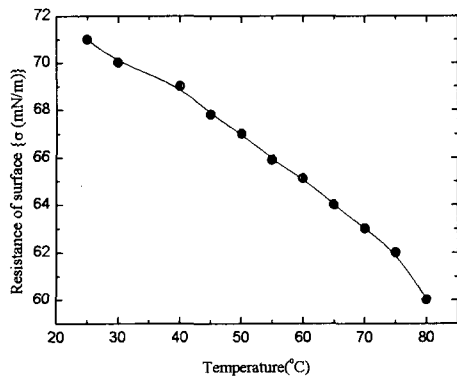


Fig. 10. Resistance of surface of electroless Ni-P plating solution.

동안 도금액의 분해 및 도금속도의 저하가 일어날 수 있으므로 무전해 Ni-P 도금액의 수명(MTO)과 Bath Loading에 관한 실험을 수행하였다. 무전해 Ni 도금액의 수명 평가는 1L 도금조에 1.4dm<sup>2</sup>/ℓ의 시편을 이용하여 도금액의 온도를 85°C, pH를 4.5, Ni의 이온농도를 5g/ℓ로 하여 MTO 변화가 도금속도에 어떠한 영향을 미치는지 관찰하였다. 이 MTO에 나타난 결과를 그림 11에 나타내었다. 이 그림을 보면 알 수 있듯이 도금액의 MTO가 증가할수록 도금속도는 감소하였으나 7 Turn 까지도 도금속도는 시간당 10μm 이상의 두께가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 또한 일반적인 도금 공정에서는 도금이 계속 진행 될수록 온도와 pH를 약간씩 증가시킨다면 본 실험 결과보다도 더 높은 도금속도를 나타낼 것으로 사료된다.

도금공정에 있어 일정한 도금조 내에서 시편의 표면적 크기에 따른 도금 속도가 매우 중요하다. 따라서 시편의 크기에 따른 적절한 도금속도를 얻

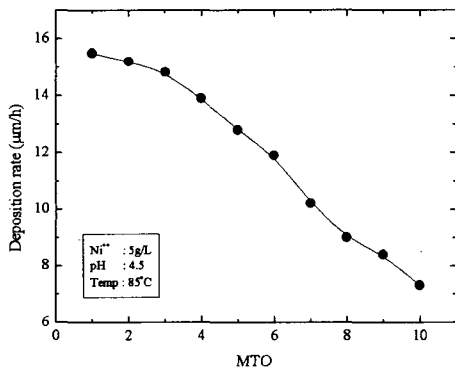


Fig. 11. Variation of deposition rate of Ni-P in dependence of MTO, (substrate : Fe)

기 위해 Bath loading에 대한 실험을 수행하여 그림 12에 나타내었다. 실험에서의 도금액 부하는 0.5dm<sup>2</sup>/ℓ, 1.0dm<sup>2</sup>/ℓ, 2.0dm<sup>2</sup>/ℓ, 3.0dm<sup>2</sup>/ℓ로 변화시켜 1시간 2시간 3시간씩 각각 도금하였다. 1시간 도금하였을 경우 0.5dm<sup>2</sup>/ℓ의 시편을 사용하면 15μm/h의 도금두께였으나 3.0dm<sup>2</sup>/ℓ 시편을 사용하면 시간당 10μm/h의 도금 두께를 얻을 수 있었다. 0.5dm<sup>2</sup>의 시편을 이용하여 3시간 도금하였을 경우 직선적으로 증가하여 시간당 15μm의 도금속도를 얻을 수 있었다. 그러나 3.0dm<sup>2</sup>의 시편을 3시간 도금하였을 경우 시간당 약 9μm 정도로 1시간 도금하였을 경우보다 약간 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 도금조에 대한 시편의 크기가 커질수록 도금속도는 감소한다는 것을 알 수 있었다. 도금액 부하에 따라 도금속도가 상이하므로 실 도금공정에서는 적절한 시편의 표면적과 도금시간 등을 고려하여 작업조건을 설정 할 필요가 있다.

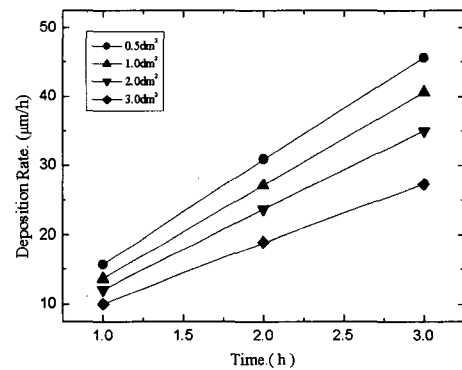


Fig. 12. Variation of deposition rate of Ni-P as a function of bath loading. (substrate : Fe).

#### 4.3 무전해 Ni-P도금 피막의 내식 특성.

본 연구에서 무전해 Ni-P 도금층의 내식성 평가는 염수 분무 시험기와 potentiostat/Gavano-stat 263A 측정기를 이용한 도금층의 부식전위 (Corrosion Potential) 측정을 통해 수행하였다.

그림 13은 Fe, Al, Cu 소지위에 무전해 니켈 도금한 후 Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 얻어진 Tafel plot으로부터 구한 각 도금조건에 대한 부식 전위값을 나타낸 것이다. 무전해 Ni-P 도금층 내의 인 함량이 증가함에 따라 부식 전위값이 약간 증가함을 알 수 있고, 이는 내식성이 향

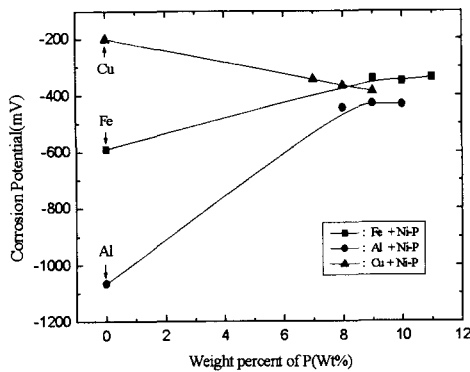


Fig. 13. Variations of corrosion potentials of Ni-P as a function of weight percent of P.

상됨을 나타낸다.

염수 분무시험방법은 중성염수 분무 시험 방법을 사용하였으며 염화나트륨을 분무한 분위기에서 도금의 내식성을 조사하였다. 본 실험에서는 시험 시간을 24시간, 48시간, 72시간, 96시간, 168시간 실험을 수행하였다. 96시간 동안 염수 분무실험한 시편 피막은 부식이 전혀 되지 않았으나 168시간이 흐른 시편 상에서는 많은 얼룩과 피트 형상의 부식이 발생하였다.

Ni-P 도금층의 내식성 향상의 원인은 P 함량의 증가에 따라 비정질이 이루어지며 이 비정질의 균일한 조직이 표면에서의 국부 부식 발생을 억제하고 또한 Ni의 부식으로 표면에서의 P의 농도가 증가하여 이것이 내식성 보호피막을 형성하기 때문이라고 알려져 있다. 또한 Masui등은 Ni의 d-band의 빈자리를 채워 표면의 활성이 저하되기 때문에 부식전위가 상승하고 부식전류는 감소하여 내식성이 증가되는 것이라고 하였다. 도금층의 인 함량이 증가할수록 산성이나 중성의 부식성 분위기에서 잘 견딘다고 알려져 있다. 한편 도금피막에 P 함유량이 10%를 초과하는 경우 인 함량이 낮은 도금층에 비해 산성 분위기에 대한 내식성이 증가한다.

#### 4. 4 무전해 Ni-P도금 피막의 경도 특성

무전해 니켈 도금층의 기계적 특성은 강도가 높고 연성이 낮으며 탄성계수가 높다. 무전해 니켈 도금층의 경도는 도금층 내의 P의 양, pH 등 여러 요인에 의해 영향을 받는다. 무전해도금법에

의해 만들어진 Ni-P 도금 피막은 함유된 P의 양에 따라 비정질이 되어 우수한 내식성과 광택을 갖으며 또 적당한 열처리를 하면 산업용 크롬도금과 맞먹는 높은 경도를 갖는다고 알려져 있다.

니켈 도금층의 경도는 Micro Vickers Hardness Tester 기를 이용하여 10gf/10sec의 힘으로 측정하였으며 인 함유량 변화에 따른 경도값을 그림 14에 나타내었다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 인 함유량이 증가하면 Hardness는 약간 증가한다는 것을 알 수 있었으나 이 값은 실험 오차 범위로 거의 동일한 경도를 나타내고 있다.

도금 피막 중 함유되어 있는 P의 양이 10%인 Ni-P 도금 시편을 이용하여 200°C, 400°C, 600°C로 열처리하여 열처리에 따른 경도를 측정하여 그림 15에 나타내었다. 이 그림을 보면 열처리하지 않은 피막과 200°C로 열처리 한 피막의 경도는 거의 동일하였으나 열처리 온도를 400°C로 증가

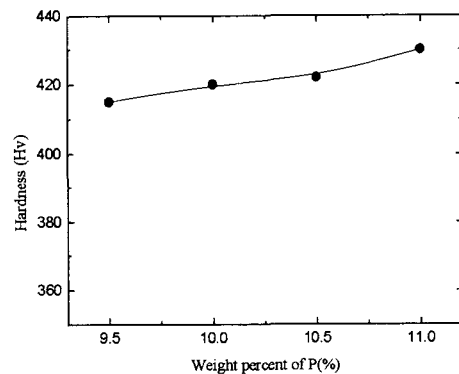


Fig. 14. Variation of hardness(Hv) of Ni-P as a function of weight percent of P, (substrate : Fe).

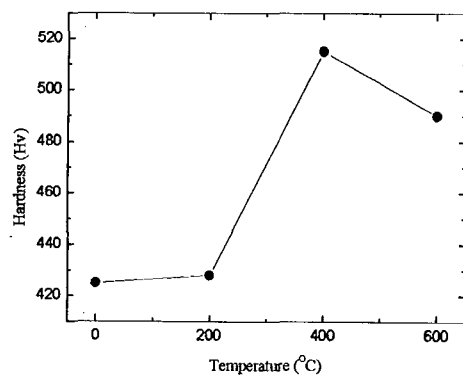


Fig. 15. Variation of hardness(Hv) of Ni-P as a function of heat treatment, (substrate : Fe).

시켰을 경우 경도는 급격히 증가하였고 600°C 이상에서 열처리를 수행하였을 경우 경도는 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 열처리시 경도가 증가하는 것은 비결정질의 니켈 도금 피막이 열처리를 함으로써 결정화 되어 초기Ni-P 도금층의 Ni<sub>2</sub>P 조성이 Ni 중에 과포화 되어 P가 Ni과 반응하여 Ni<sub>3</sub>P상을 생성하기 때문인 것으로 알려져 있고 이러한 반응은 P의 함량에 따라 상이한 과정을 거쳐 결정질을 만들기 때문이다. 이러한 상변화에 대한 확인은 뒤에서 설명한 XRD 측정을 통해 알 수 있었다. 본 실험값에서는 나타나지 않았으나 약 400°C에서 열처리한 상태의 경도는 경질 크롬 도금층 이상으로 경도가 1,100HV 정도의 값을 나타낸다고 알려져 있다.

4.5 무전해 Ni-P 도금 피막의 Mophology

이 실험에서 얻어진 시편의 도금층에 대한 XRD 분석을 통해 도금층이 비정질(amorphous)임을 확인 할 수 있었으며, 열처리에 따른 도금 표면의 결정 상태의 변화를 관찰하였다.

XRD 분석한 시편은 10μm 두께의 시편으로 10%의 인 원소가 함유되어 있다. 이 시료를 각각 200°C, 400°C, 600°C로 열처리하여 측정한 XRD

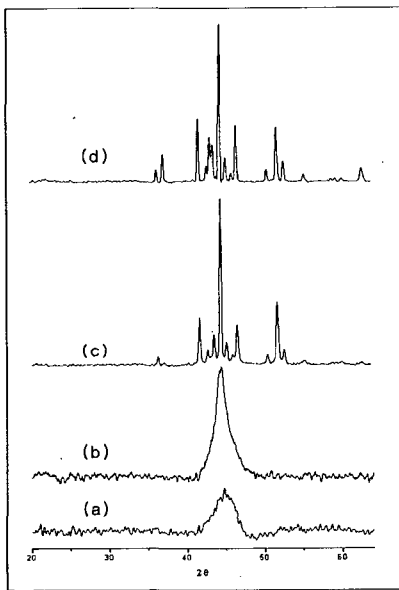
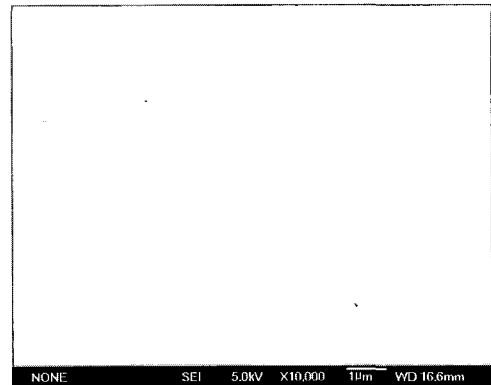
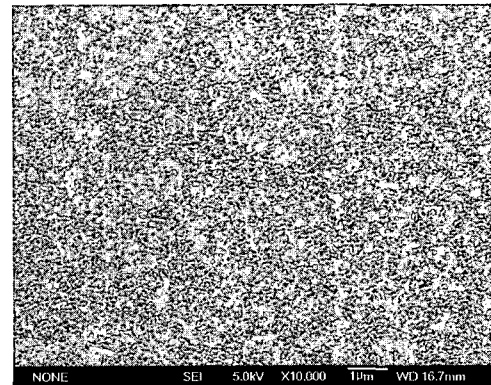


Fig. 16. XRD diffraction patterns of electroless Ni-P alloy, a) as-deposited b) 200°C, 1hr c) 400°C, 1hr d) 600°C, 1hr.

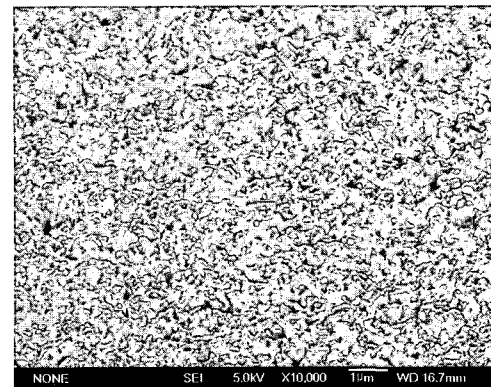
그림을 그림 16에 나타내었다. 본 그림을 보면 열처리하지 않은 무전해 도금시편 그림 16 (a)은 Peak의 형태가 전형적인 비정질구조의 스펙트럼을 나타냈으며 열처리 온도가 200°C에서 부터 스펙트럼의 간격이 좁아지면서 비정질에서 결정으로 천이하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었으며 특히 200°C에서 열처리하였을 경우 peak의 폭이 좁



a) 200°C, 1hr



a) 400°C, 1hr



c) 600°C, 1hr

Fig. 17. SEM images of surface of electroless Ni-P alloy after heat treatment.



아지며 강도는 높아지고 있다. 이것은 니켈 결정이 비정질 기지위에 부분적으로 석출되기 때문으로 사료된다. 또한 열처리 온도를 400°C, 600°C로 증가시켰을 경우 Ni<sub>3</sub>P 회절 피크의 폭은 감소하고 전형적인 결정구조를 가진 Peak의 형태를 보이고 있고, 그것에 비례하여 강도는 매우 증가하였고 결정화가 완료된 결정립들은 온도 증가에 따라 매우 조대해 짐을 알 수 있었다.

열처리한 시편을 5.0kV의 에너지로 측정하였으며 표면을 10,000배로 확대하여 관찰한 SEM 사진은 그림 17에 나타내었다. 이 그림은 Fe 소지에 Ni-P 도금한 시편으로 200°C, 400°C, 600°C에서 각각 열처리한 시편이다. 본 그림에서 보면 알 수 있듯이 열처리 온도가 증가할수록 도금표면은 결정질로 바뀌며 그 조성이 조대해짐을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

무전해 Ni-P도금액 중 환원제 및 첨가제, pH 온도 농도의 변화에 따라 도금 속도 및 P의 함량을 측정하였으며 P의 함유량 변화에 따라 도금 피막의 내식성 및 경도를 관찰하였다.

1) 도금속도는 평균 14 $\mu$ m/h를 얻을 수 있었으며, 이때 용액조건은 니켈 농도가 5g/l, pH 4.5~5 온도는 약 85°C 이었다.

2) Ni-P 합금도금층 내의 P의 함유량은 8~12wt%의 값을 보였으며, 도금용액의 pH 변화가 인원소의 함량에 가장 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

3) 도금액의 욱수명(MTO)는 약 9회 까지 가능한 것으로 보이나, MTO가 7까지만이 도금 속도는 10 $\mu$ m/h를 유지 할 수 있었다.

4) 10 $\mu$ m의 Ni-P 도금층의 내식성은 염수분무 시험결과 96시간까지 부식이 일어나지 않는 양호한 내식성을 나타내었다.

5) 인이 10wt% 함유된 시편을 이용하여 열처리하지 않은 시편과 200°C로 열처리 한 피막 경도는 거의 동일하였으나 400°C로 증가시켰을 경우 경도는 급격히 증가하였고 600°C이상에서 열처리를 수행하였을 경우 경도는 감소한다는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. A. Wurtz, C.R. hebd. Seances Acad. Sci. 18 (1844) 702
2. A. Brenner, G.E. Riddell, J. Res. Nat. Bur. Stand. 37 (1946) 31-34.
3. A. Brenner, G.E. Riddell, J. Res. Nat. Bur. Stand. 39, (1946) 385~395.
4. R. Ostwald, Metalloberflache 35 (1981) 222~223.
5. H. Kreye, H.H. Muller, T. Petzel, Galvanotechnik, 77 (1986) 561~567.
6. S.V.S. Tyagi, Zeitschrift Metallkunde, 76 (1985) 492~495.
7. H. Yamasaki, H. Izuni, H. Sunada, Scripta Met. 15 (1981) 177.
8. R.M. Allen, J.B. Van der Sande, Scripta Met., 16 (1982) 1161.
9. F. keller, W. G. Zelle, J. Electrochem. Soc., 97 (1950) 143.
10. 김남일, 장시성, 무전해 도금, 동화출판 (1996).