
무전해 Ni-P 도금막의 형성과 Turn over에 따른 막의 특성비교

이영호 · 윤용섭 · 장지연 · 문경만 · 이명훈

Properties Comparison by Observing Metal Turn over of
Electroless Plated Ni-P Films

Yeong-Ho Lee · Yong-Sup Yun · Ji-Yon Jang · Kyung-Man Moon · Myeong-Hoon Lee

Abstract

Electroless Nickel(EN) plating method among the surface modification techniques is today one of the most fastly growing sectors in the material surface finishing industry. EN plating, in general, provides high precision functional coatings for industrial applications requiring ; corrosion protection, high hardness, uniform thickness, less porosity, increased lubricity and wear resistance, etc. During EN plating, however, by-products of the chemical reaction, including orthophosphite, sodium sulfate, and ammonia, build up and decrease bath performance. As the concentrations of by-products increase, the nickel deposition rate decreases. In addition, the nickel plating becomes more porous and intrinsic-stressed, and its appearance becomes less lustrous. Physical properties such as magnetics and solderability may also be adversely affected.

With the increase of metal turn over, the deposition rate, hardness and bath performance in the electroless plating are decreased, however, the corrosion behaviors of the electroless plated Ni-P films showed nearly low corrosion tendency. And the film morphology became from columnar to granular structure and the surface grain size decrease with the increase of metal turn over. On the other hand, the phosphorous content of electroless plated Ni-P films becomes increase, and the films tend to show more porous. Eventually, the properties comparison of the electroless plated Ni-P films can be explained by analyzing the content ratio of nickel and phosphorous, the grain size of surface, the morphology of cross section in the plated film in relation with metal turn over.

* 한국해양대학교 대학원

1. 서론

각종 산업의 발전과 더불어 그 기초를 지탱하는 재료의 사용환경은 더욱 가혹화되며 다양화되고 있다. 이에 따라 기계, 자동차, 전자, 해양선박, 항공우주 산업 등에서는 내식성을 기본으로 한 고성능 재료의 개발이 요구되고 있으며,¹⁾ 선박용엔진에 있어서도 대형화, 고성능화가 요구되어져 재료의 개발에 대한 필요성이 높아지고 있으며 현재 국내에서 건조중인 6400TEU급 컨테이너 선박에는 9만 마력이 넘는 초대형 엔진이 탑재되고 있는 실정이다. 초대형 엔진의 저연비 및 고성능 특성을 실현하기 위해서는 기본적으로 이를 지지하는 재료에 대해 경도, 내마모 및 Tribology 특성 등의 기능을 부여하여 사용하지 않을 수 없다. 따라서 조선기자재 분야에도 소지금속에 각종 재료의 특성을 살린 표면처리²⁾를 하여 보다 나은 재료를 개발하고 있는 추세이며 현재 엔진의 피스톤, 피스톤 링, 실린더 라이너, 커넥팅 로드, 베어링 등 많은 부품에 표면처리 기술이 적용되고 있다.³⁾

최근 많은 분야에 이용되어지고 있는 무전해 도금법(Electroless plating)⁴⁾은 도금막의 균일성, 높은 경도, 우수한 내식성 및 내마모성 등 공업적 피막특성이 우수하여 경질 크롬도금을 병행하여⁵⁾ 기능도금으로서 활용되며 전자공업, 자동차산업, 항공기산업, 화학공업 등의 분야에 급속히 수요가 증대하고 있어 중요한 요소기술로 되고 있다.⁶⁾ 그러나 무전해도금액의 대부분은 환원작용에 화학약품을 이용하기 때문에 도금처리에서 생긴 반응생성물의 축적 문제 등 종래 전기도금법에 비해 액수명이 짧고 단기간에 액을 교환할 필요가 있다. 즉, 반응 생성물의 축적에 의한 영향이 석출속도의 저하, 피막특성의 변화 및 작업성의 저하 등을 초래한다. 정기적

인 액변경이 필요한 큰 원인이 되고 있다.⁷⁾ 또한 요즘은 환경문제로 인하여 수명이 다한 도금욕의 폐액 처리에도 어려움이 있고 생산 원가가 상승하는 요인이 되고 있다.

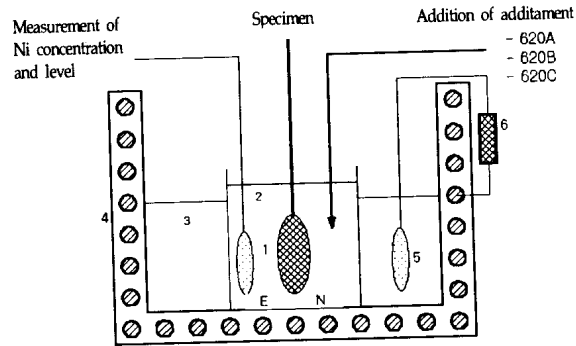


Fig. 1 Experimental apparatus

따라서, 본 연구에서는 무전해 니켈도금에 있어서 도금욕의 Turn over에 따른 도금욕의 조성변화와 Ni-P도금 생성막의 성분 및 구조 등의 상관관계를 분석 관찰하고, 이에 따른 특성 평가를 수행하였다. 이상과 같은 연구를 통하여 엔진부품의 내구성 향상을 위한 무전해 Ni-P 도금 Process에 실용적이고 기초적인 방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 도금장치와 도금조건

실험에 사용된 시험편은 100mm × 50mm × 4mm의 철(Fe)을 사용하였고 도금전 전처리를 하였다⁹⁾. 도금욕은 일본금속화학약품회사에서 제공된 무전해 니켈 도금액으로 모델명은 Nipron 620 EN solution이다 도금욕의 건육은 건육용 Nipron 620M 외에 보금액 620A(니켈

염), 620B(환원제), 620C(pH조정제)가 사용되었다. 도금조건 및 방법은 $90 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH}4.5 \pm 0.5$ 에서 30분간 도금 하였으며 10분단위로 도금욕의 니켈 농도를 분석하여 보급액 A, B, C를 순서적으로 보충해 가면서 도금하였다. 실험에 사용된 도금장치는 Fig.1과 같다

2.2 도금욕의 분석8)

도금이 진행되면서 도금액의 변화되는 특성을 분석하기 위하여 Turn수 별로 사용된 도금액을 채취하였다. 채취한 도금액을 대상으로 도금욕내의 니켈염 및 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 농도 변화와 산화되어 욕내에 축적된 $\text{NaHPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이온의 농도 변화를 측정하기 위하여 한국화학시험연구원에 의뢰하여 분석하였다. 또한 유도 결합 Plasma 방출분광기(ICP, Model: OPTIMA 3300XL)를 이용하여 도금욕 중의 무기이온농도를 분석하였고, pH측정기를 이용하여 도금욕 중의 pH를 측정하였다.

2.3 막의 구조분석

원소조성 분석은 에너지 분산형 스펙트로메타 (EDS, Energy Dispersive Spectrometer, Model ; ISIS)를 이용하여 Turn 수에 따라 제작된 도금막 각각에 대하여 행하였으며 도금후, 분극실험후, 염수분무 실험 후 각각의 표면 및 단면 Morphology 분석은 주사형 전자 현미경 (SEM, Scanning Electron Microscopy, model : Jeol Jem-5410)을 사용하여 500배 및 2000배에서 관찰하였다.

또한 도금막의 결정구조를 해석하고 결정배향을 측정하기 위해 X선회절장치를(XRD, X-ray diffractor, model : D/MAX-2000, Rigaku coporation dmax)를 이용하였다.

2.4 경도 측정

막의 경도 측정을 위해 Diamond pyramid 형 압자를 이용한 하중 인가방식으로 압흔의 가로와 세로 방향의 대각선의 길이를 측정하는 압흔의 투사 면적당의 압력으로 경도를 측정하는 Knoop 경도기를 사용했으며, 경도 측정시 하중의 인가는 20g이었고 3번 측정하여 평균값을 채택하였다.

2.5 막의 내식성 평가

Turn over에 따라 제작된 막의 내식 특성 및 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 침지시험, 분극측정 및 염수분무시험을 하였다. 침지시험은 상온 30°C 에서 3.5% NaCl 용액중에 500시간 침지 시킨 후 침지시간에 따른 자연전위 변화 거동을 측정 하였다. 분극측정은 0.5N H_2SO_4 용액과 3.5% NaCl 수용액 중에서의 양극분극 시험을 통하여 부식거동을 살펴보았다.

염수분무시험은 pH 6.5~7.2의 3.5%NaCl 용액을 사용하여 분무실내의 온도는 $35 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도는 평균 80%정도를 유지하여 72hrs동안 염수분무실험을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 도금욕의 분석결과

도금욕의 니켈 농도를 분석하여 보급액 A, B, C를 순서적으로 보충해 가면서 도금하였기 때문에 pH, Nickel ion 및 Sodium hypophosphite 이온의 양은 Fig. 2와 같이 큰 변화없이 분자량에 따라 계산한 값과 거의 일치하고 있음을 알 수 있었지만, 도금반응이 진행되면서 아인산나트륨($\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)의 농도 및 Fig. 3 및 4와 같이 도금용액중의 Mg, Al, Fe, Cu, Zn, Pb,

Si 및 Na 등 무기이온의 농도는 Turn over가 진행되면서 증가한 것으로 나타났다. 이것은 Turnover에 따라 도금이 진행되면서 도금액 중의 반응 생성물이 급격히 증가하여 도금액의 성능을 저하시킨 것으로 판단된다. 또한 Fig. 5와 같이 Turn over에 따라 금속의 석출속도는 점차 감소하였고, 5-6 Turn에서는 초기보다 거의 40% 정도 감소함을 알 수 있었다.

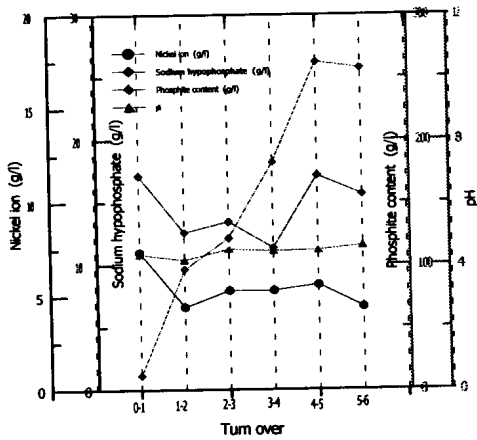


Fig. 2 Various of nickel ion, sodium hypophosphite, pH in relation with NTO in plating bath

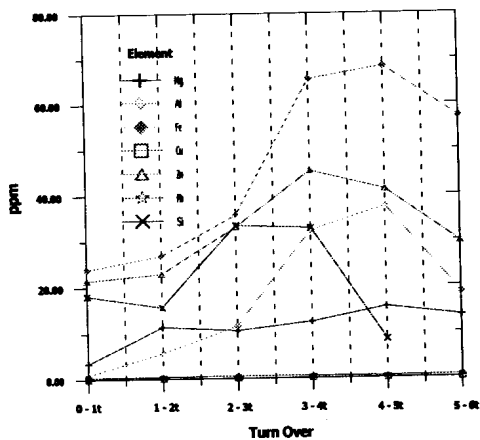


Fig. 3 Variation of the concentration of by-product on MTO in plating bath (Mg, Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Si)

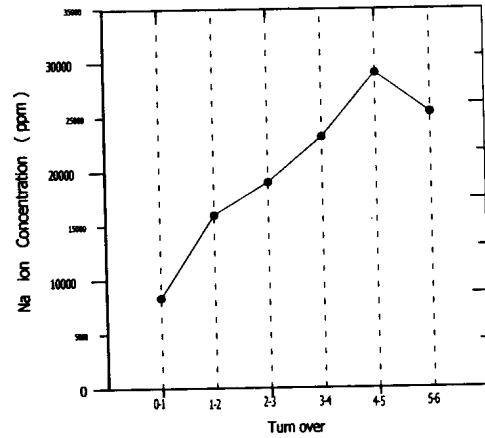


Fig. 4 Na concentration of the electroless Ni-P plating bath at various turn overs.

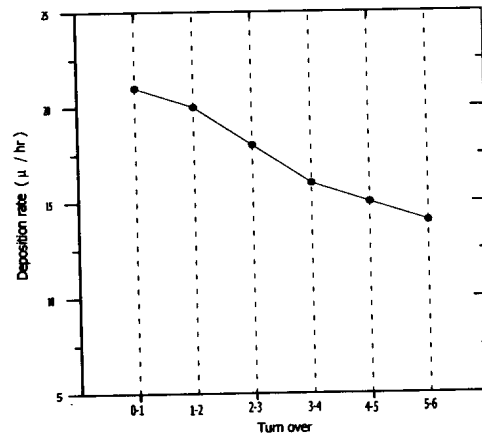


Fig. 5 Effect of MTO on plating rate

3.2 막의 조성특성

EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 도금막 각각에 대하여 원소조성을 정량적으로 분석한 결과 Fig 6과 같이 Turn over에 따라 P의 함량은 증가하고, Ni의 함량은 감소하는 경향을 보였다. Turn over가 증가됨에 따라 차아인산나트륨의 산화반응에 따라서 H이온의 농도가 증대하고 도금액의 pH가 감소하여 도금속도가 감소한다⁹⁾. 이때 발생된 수소이온은 차

아인산나트륨과 반응하여 인을 석출한다. 즉, 수 소이온의 증대는 인의 석출을 증대시킨다.

즉, 환원제인 차아인산나트륨이 용액내에 존 재하는 H이온과 반응하여 인을 석출하게 되며, 또한 Turn over가 증가됨에 따라 Ni의 석출에 동반하여 H₂SO₄의 증가에 의해 pH가 낮아지고 석출속도가 둔화되는 것에 의해 P의 함량이 증 가한다.

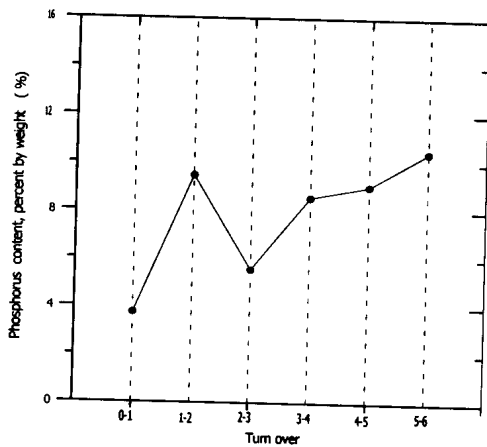


Fig. 6 Phosphorous content for electroless plated Ni-P films by EDS analysis

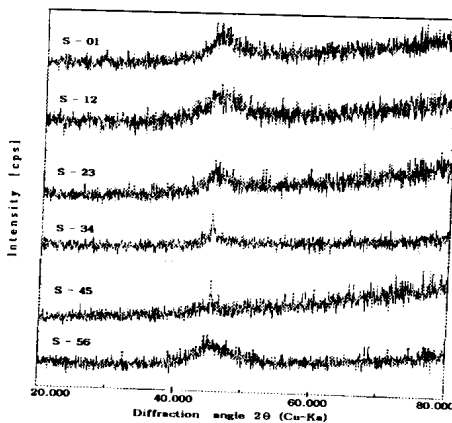


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the electroless plated Ni-P films at various turn overs.

3.3 막의 구조 및 Morphology 분석

Fig. 7과 같이 Turn over에 따라 제작된 모든 시험편은 결정성을 나타내지 않고 비정질로 나타났으며, 도금표면은 편홀이 적고 균일한 조직을 나타내고 있었다. Fig. 8은 Ni-P도금막의 Turn over에 따른 표면의 Morphology를 SEM을 이용하여 2000배로 관찰한 것으로 도금막은 비정질 구조의 거동을 보이고 있다. 이것은 막에 형성되는 니켈 결정의 입자크기가 100~200 Å 정도의 미결정으로 이루어졌기 때문이다. 막 두께 증대에 따라 결정입자도 또한 성장하여 약간 표면이 거칠어진다. 도금속의 반응이 진행됨에 따라 환원제인 차아인산나트륨이 산화되어 아인산이온으로 되고, 유리의 니켈이온과 결합하여 아인산니켈이 형성되고, 황산나트륨과 아인산니켈의 침전물이 증가 되므로 1~3Turn과 비교하여 4~6Turn의 조직은 증가된 침전물과 더불어 표면이 거칠고 표면의 Grain size가 미세화 되는 경향을 갖고 있었고 일부 편홀 등의 결합을 나타내고 있었다. 또한 무전해 Ni-P 도금막의 Ni에 흡착인히비터와 같은 효과를 내는 P의 함량이 증가됨에 따라 Ni결정이 성장되기 보다는 핵의 생성이 촉진되는 결과로 Grain size가 미세화 되는 경향을 나타내고 있다고 판단된다.

Fig. 9는 Turn over에 따른 무전해 Ni-P 도금막의 SEM단면의 Morphology 사진을 보여주고 있다. 이들 구조를 살펴보면 대체적으로 층상구조를 보이고 있다. 층상구조로 된 것은 도금막 중의 P 분포의 불균일성 및 무전해 Ni-P 도금시에 발생하는 수소가스가 시험편 표면상을 상승할 때 전극표면에 형성되어 있는 표면 확산층을 파괴하거나, 그 석출상의 기구가 변화해서 석출막의 조성이 변화하게 됨으로 이들 피막이 층상구조를 갖게 되는 것으로 생각된다.

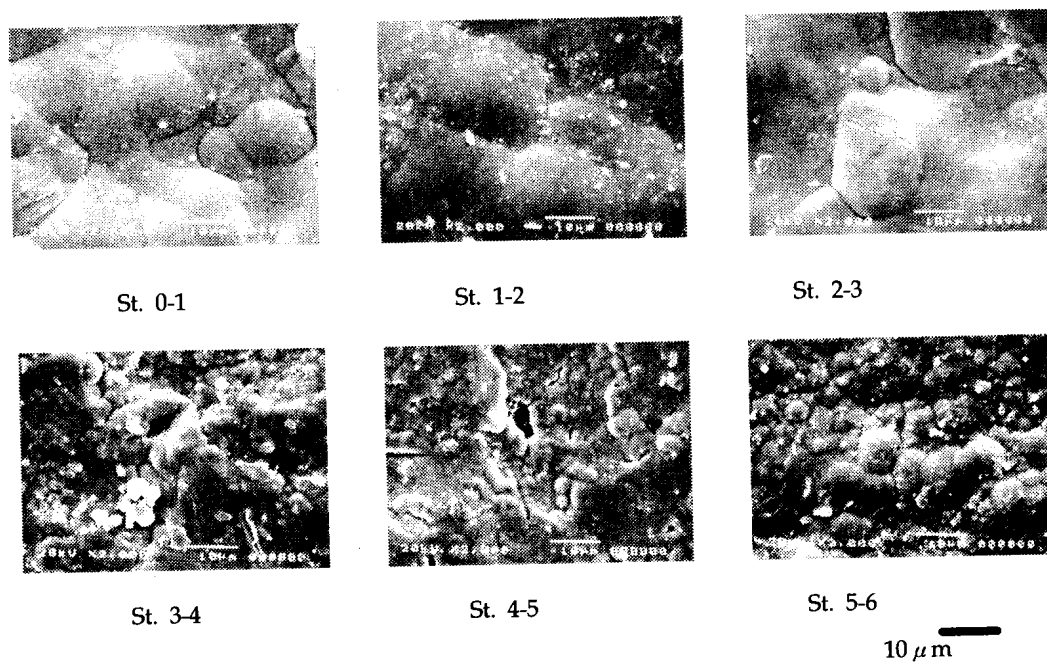


Fig. 8 SEM surface morphologies of the electroless plated Ni-P films at various turnovers ($\times 2000$)

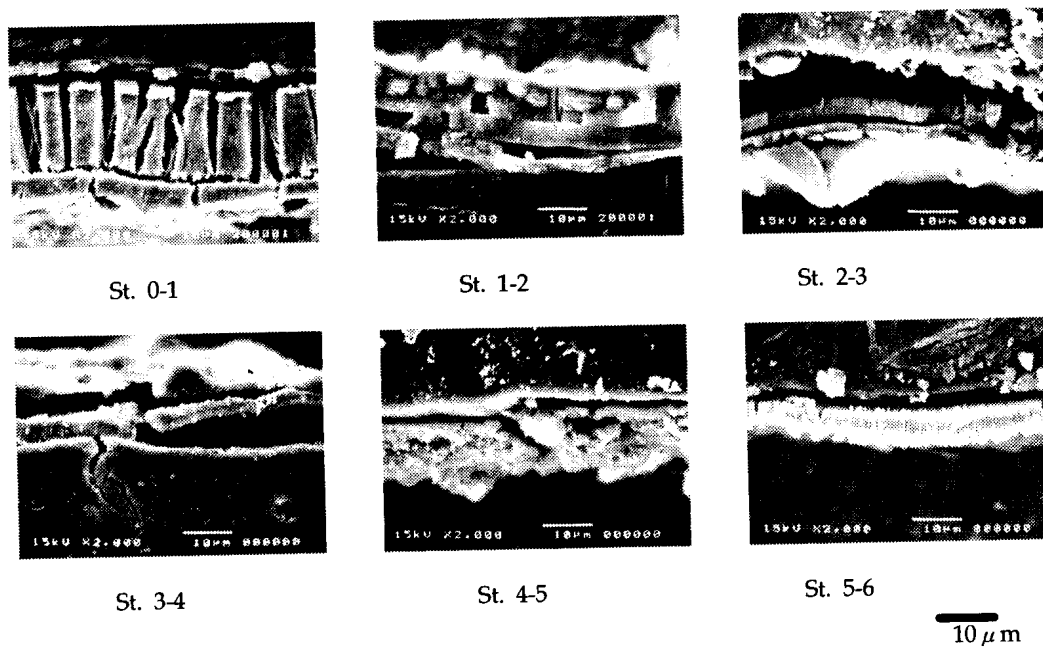


Fig. 9 SEM cross sectional morphologies of the electroless plated Ni-P films at various turnovers ($\times 2000$)

Turn over가 진행됨에 따라 도금막의 두께는 SEM단면 사진에서 알 수 있듯이 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 Turn over에 차아인산나트륨의 산화에 의해 생성된 아인산이온의 농도가 증가하여 도금속의 성능이 떨어져, Fig. 5와 같이 석출속도가 감소한 것으로 판단된다.

0-1Turn의 단면조직이 주상정 형태를 나타내고 있는 것은 인의 함량이 상대적으로 적어 인의 방해 없이 핵이 생성된 후 성장하여 층상상태가 주상정 형태를 나타내고 있다.

반면에 인이 상대적으로 증가됨에 따라 인이 흡착인히비터와 같은 역할을 하게 됨으로서, Fig. 8 및 Fig. 9에서 설명된 것과 같이 표면이 미세하게 되고 단면의 구조는 상대적으로 다소 치밀해지고 입상정 형태를 취하게 된다. 반면에 3-4Turn, 4-5Turn등 Turn over가 큰 경우에 있어서는 상대적으로 증가된 불순물의 영향으로 인해 다소 거칠고 결함이 있는 형상을 보여주고 있다.

3.4 막의 경도 특성

Fig. 10과 같이 막의 경도는 Turn over가 증가됨에 따라 경도 값이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 P 함량이 증가(Ni의 감소)되어 경도가 감소한 것으로 볼 수 있다. 결정질은 고용한계가 있으나 비정질은 공식상태로 각각 공존하고 있다. Ni와 P가 공식상태로 존재하면서 원자들의 배열이 일정하게 되지 않는 비정질을 갖게된다.

따라서 열처리전 초기 무전해도금 된 상태에서는 경도가 낮은 인의 함량이 증가되면 될수록 경도가 낮아지게 되는 결과를 갖게 되었다. 그러나 5-6Turn의 경도가 높게 나타난 것은 도금이 진행되면서 아인산의 양이 증가하고 P의 함

량이 증가하여 아인산이온이 니켈 및 인과 함께 석출하여 도금막 중에 Ni₃P가 일부 형성된 것으로 판단된다.

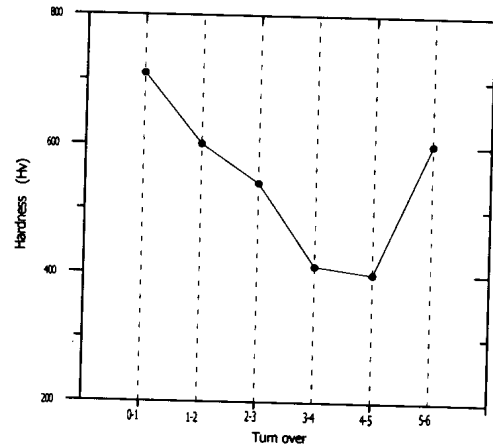


Fig. 10 Vickers hardness values of electroless plated Ni-P films

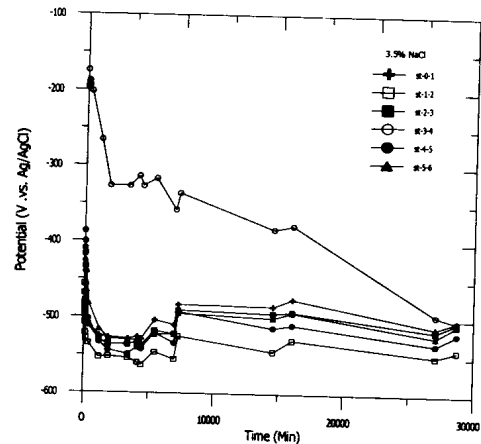


Fig. 11 Variation of natural potential of electroless plated Ni-P films with immersed time in 3.5% NaCl Solution

3.5 막의 내식 특성

Fig. 11은 3.5% NaCl 용액 중에서의 침지시험 결과이며, 침지후 초기의 자연전위는 -180mV/SCE ~ -470mV/SCE를 나타내었고 시간 경과와

더불어 400시간 후에는 그 자연전위가 약 -470mV/SCE에서 -530mV/SCE 범위내의 값을 유지하고 있었다. 이것은 Fig. 6의 Turn over에 따른 막의 P 함유량의 변화 및 Fig. 8 및 Fig. 9 에서 보여 주었던 막의 표면 및 단면의 Morphology의 차이와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각되어진다. 즉, P함유량이 큰 막일수록 침적초기 자연전위는 대체적으로 P함유량에 비례 하듯이 초기에는 귀한 전위값을 보이다가 비한 전위값으로 진행되었고 또다시 귀한 전위값을 보이며 안정된 자연전위값을 지속하며 변화하고 있었다. 이들 막은 초기에는 활성태로 부식되어 귀한 전위값이 비한 전위값으로 진행되었으며 도금막내의 P는 불활성되기 쉽기 때문에 용액 중에서 시간경과와 더불어 Ni_xP_y 화합물의 부동태 피막을 생성하게 되면서 다시 안정된 귀한 전위값으로 진행된 것으로 생각된다. 그러나 침지시간이 지속됨으로서 막의 인함유율에 의한 영향뿐만 아니라 막 표면의 Morphology에 편향 등의 결함이 있거나 단면구조의 형상에 따라 자연전위의 변화가 가감되는 것으로 생각된다.

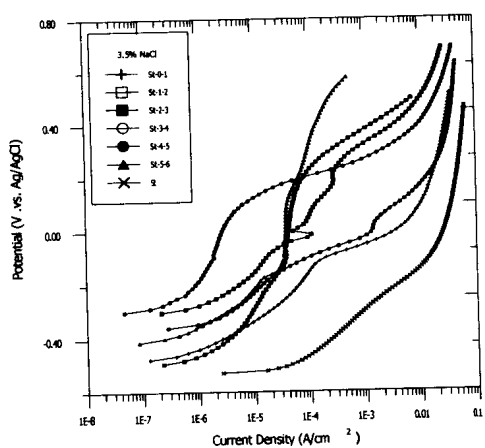


Fig. 12 Anodic polarization curves of electroless plated Ni-P films at various turnovers, measured in 3.5% NaCl solution

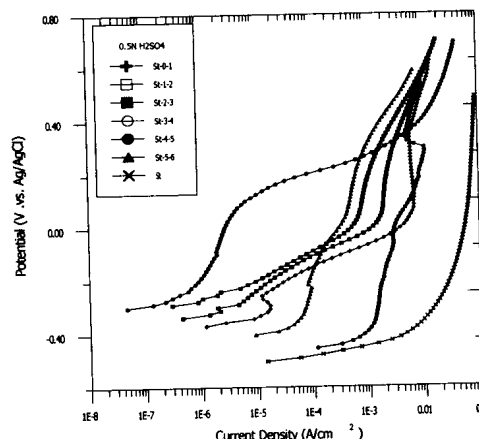


Fig. 13 Anodic polarization curves of electroless plated Ni-P films at various turnovers, measured in 0.5N H₂SO₄ solution

3.5% NaCl 용액 및 0.5 N H₂SO₄ 용액 중에서 양극분극을 측정을 한 결과를 Fig. 12 및 Fig. 13에서 살펴보았다. 우선 본 실험에서 제작한 Ni-P도금막 모두는 기판으로 사용한 Steel plate 보다 우수한 내식 특성을 보이고 있었다. 이들 막은 초기에는 다소 다른 자연전위값과 부동태화 거동을 보이며 부식전류밀도 값의 차이를 나타내고 있었으나 일정시험 후에는 전체적으로 유사한 부식경향을 나타내고 있었다. 대체적으로 불활성이 되기쉬운 P를 많이 포함한 막일수록, 또한 막의 표면에 편향등의 결함이 적거나 단면의 형상이 층상조직이라 하더라도 주상정조직(Columnar structure) 보다는 결함이 없이 치밀한 입상정조직(Granular structure)일수록 부식전류밀도가 낮은 우수한 내식성을 나타내고 있었다. 즉, P함유율이 가장 높고 표면의 결함이 없이 치밀한 입상정 단면조직을 가진 St.5-6막은 가장 내식성이 우수하였던 반면, P함유율이 가장 낮고 주상정 단면조직을 가진 St.0-1막, 그리고 단면조직이 치밀하지 못한 St.4-5막이 가장 내식성이 좋지 않았다.

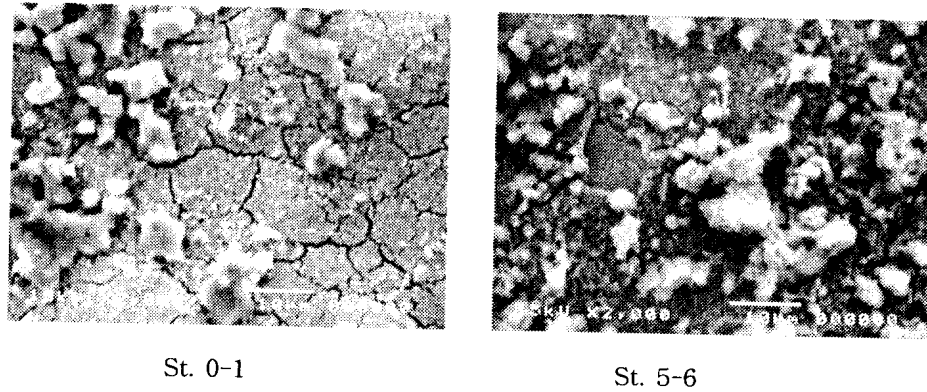


Fig. 14 Corroded morphologies of the electroless plated Ni-P films at various turn overs, after anodic polarization in 3.5% NaCl solution (SEM×2000)

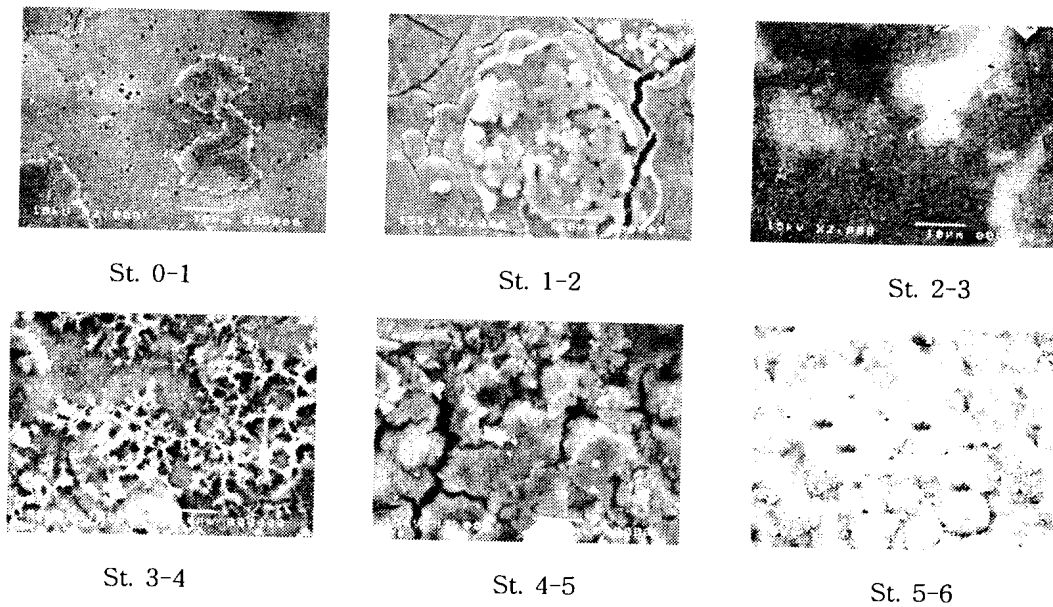


Fig. 15 Corroded morphologies of the electroless plated Ni-P films at various turn overs, after anodic polarization in 0.5N H₂SO₄ solution (SEM ×2000)

단면이 주상정 조직일 경우는 입상정 조직인 것에 비해 먼저 표면이 부식되어 수직단면으로 까지 진행하게 되면 결국 용액에 노출되는 양극

면적이 상대적으로 커지게 되므로 부식 전류밀도가 커지게 되면서 내식성이 좋지 않은 것으로 생각된다.

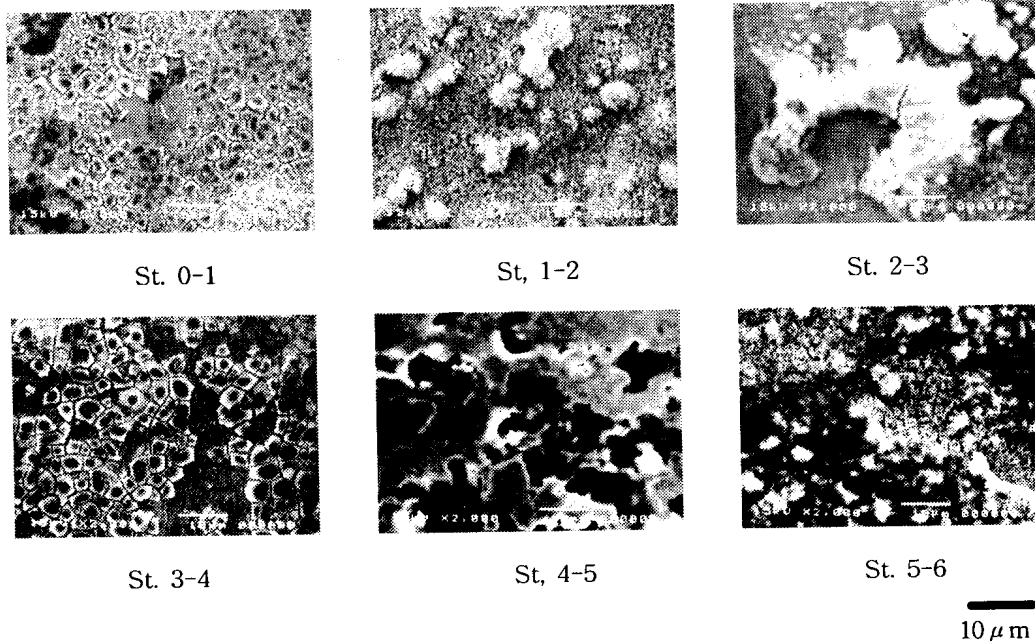


Fig. 16 SEM photographs of the electroless plated Ni-P films at various turn overs, after salt sprayer test for 72 hrs ($\times 2000$)

Fig. 14는 양극분극 측정된 후의 부식된 표면의 Morphology 사진을 보여주고 있다. 내식성이 가장 양호한 St.5-6은 부분적으로 부식되어 있는 것을 알 수 있었으나, 내식성이 좋지 않는 St.0-1의 경우는 전체적으로 부식되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 15 및 Fig. 16은 본 실험에서 각 Turn over에 따라 제작한 무전해 도금 Ni-P막들을 72 시간 동안 염수분무에 의해 가속 시험한 후의 표면 Morphology의 SEM 사진을 나타내고 있다.

사진상으로는 명확하게 구분하기 어렵게 되어 있으나 역시 Fig. 12의 3.5% NaCl 용액 중에서 측정된 양극분극 거동의 경향과 마찬가지로의 부식경향을 보이고 있다. 특히 St 4-5막은 현저하게 부식되어 있음을 비교 확인할 수 있었다.

4. 결론

무전해 Ni-P도금막의 Turn over에 따른 육의 성능 및 도금막의 특성연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 도금조건을 일정히 하였으나 Turn over에 따라 도금욕중의 아인산나트륨 이온의 농도는 급격히 증가하여 도금속 성능이 저하되어 석출속도가 현저히 떨어졌고 도금막의 P 함량이 증가함을 확인 할 수 있었다.
- 2) 무전해 도금막은 비정질(Amorphous)구조를 나타내었다. 또한 Turn over가 진행됨에 따라 도금막 표면의 Grain size는 점점 미세화 되었으며, 도금막 단면의 구조는 층상형태의 주상정 조직에서 입상정 조직으로 나타났다.

이것은 Turn over가 진행됨에 따라 Ni에 대해 상대적으로 증가한 P성분이 막석출과정 중 흡착인hibiter(Adsorption inhibitor)와 같은 역할을 했기 때문으로 생각된다.

- 3) Turn over가 진행됨에 따라 도금막의 경도는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 Turn over가 진행됨에 따라 Ni에 대해 상대적으로 연질 P성분이 불균일하게 분포되며 증가한 것에 따른 영향으로 생각된다.
- 4) Turn over에 따른 무전해 도금막의 내식성 시험결과 St.5-6이 가장 부식전류밀도가 낮게 나타났다. 즉, 도금막에 불활성으로 작용하는 P의 함유율이 높고, 핀홀 등의 결함이 적은 것일수록 또한 단면의 형상이 상대적으로 양극용해노출면적이 크게되는 주상정보다는 치밀한 입상정 조직이 우수한 내식성을 나타내는 것으로 생각된다.
- 5) 이상의 실험결과를 향후 무전해 Ni-P도금을 필요로 하는 각종 엔진부품의 제작 그리고, 무전해도금의 가장 큰 과제인 욱의 장수명화를 위한 설계에 있어서 기초적인 지침을 제시할 것으로 기대된다. 한편 향후에는 본 실험에서 충분히 수행하지 못했던 내용 즉, Turn over에 따른 도금막의 내마모성, 밀착성시험 및 반응진행에 따라 욱 중에 침전되는 황산나트륨, 아인산니켈 등의 침전량의 변화 등을 추가적으로 분석하여 확인할 필요가 있다고 생각된다.

참고문헌

- [1] 精密工學會編, 表面改質技術, 日刊工業新聞社 p1 (1988年)
- [2] 材料技術研究協會編, 實用 表面改質技術 總攬, 美巧社, p31(1993)
- [3] 蛭田純正, 最新 無電解めっき技術, 綜合技術センター、p145, (1988年)
- [4] A. Brenner, G.Riddel ; J.Res.NBS, 39, 385 (1947)
- [5] 蛭田純正, 最新 無電解めっき技術, 綜合技術センター、p125, (1988年)
- [6] 無電解めっき 基礎と應用, 電氣鍍金研究會編, 日刊工業新聞社, p17 (1998)
- [7] 久保井 義 夫; 表面技術 Vol 49, No.5 (1998)
- [8] 金南一, 張時性 著, 無電解鍍金, 圖書出版東和機術, p19~21, (1996年)
- [9] Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu, Electroless Plating: Fundamentals And Applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society, p58,193 (1990)
- [10] 逢坂哲彌, 二瓶公志, 編集, 最新機能成膜プロセス技術, 廣信社, p734 (1989)
- [11] 丸 山 著, 初級めっき, 日刊工業新聞社, p57, (1995)
- [12] 山名 武雄 著, めっき作業入門, 理工學社, p153, (1991)

