

알루미나 분체에의 니켈 무전해도금

박희재 · 오의경 · 김선근[†] · 여태환

중앙대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 10월 4일 접수, 1994년 1월 17일 채택)

Electroless Nickel Plating on Alumina Powders

Hee Jae Park, Eui Kyeong Oh, Sun-Geon Kim[†] and Taewhan Yeu

Department of Chemical Engineering, Chung Ang University
(Received 4 October 1993; accepted 17 January 1994)

요 약

평균크기 60 μm 의 활성화된 알루미나 분체의 표면을, 반응물질인 니켈염과 차아인산나트륨 용액을 느린 속도로 반응기에 공급하여, 무전해도금하여 니켈-인 피막을 얻었다. 이같은 반회분식 도금으로 도금속도를 쉽게 제어할 수 있었으며 더 넓은 도금조건하에서 분체표면과 도금피막의 부착성을 좋게 하고 반응기내에서의 입자생성을 억제할 수 있었다. 또 이 방법에 의해 인 함량을 줄이고 전기적 성질 및 자기적 성질이 우수한 도금 피막을 얻을 수 있었다. 반응계의 pH, 반응기에 공급되는 반응물질의 농도비와 유입속도가 도금속도, 피막의 체적 고 유저항, 화학조성 및 자기적 성질에 큰 영향을 주었다.

Abstract—The activated surface of 60- μm alumina powders was chemically plated to form nickel-phosphorous films by slow addition of the reactants-nickel salt and sodium hypophosphite solutions-. This semibatch type of reaction mode could control the plating rate easily and guarantee the adhesion of the film to the powder surface and the suppression of the undesirable particle production in broader range of the plating conditions. The semibatch type also made it possible to prepare the plated powders with better chemical, electrical and magnetic properties. The pH of the reacting system, the molar ratio and the input rate of the reactants had great effects on the rate of plating, the electrical resistivity, the chemical composition, the adhesion and the magnetic property of the film.

1. 서 론

일반적으로 전기분해에 의해 음극의 기판에 금속피막을 석출시키는 전기도금은 도금액의 관리가 간단하고 그 수명이 길며 비용이 적게 드는 장점이 있다. 그러나 전기를 흘릴 수 없는 비금속이나 분체의 도금에는 전기도금 대신 전기를 쓰지 않는 이른바 무전해도금이 이용되고 있다. 무전해도금이란[1,2] 금속이온을 환원제에 의해 화학적으로 환원하여 피도금 물질의 표면에

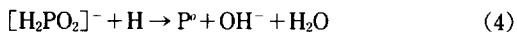
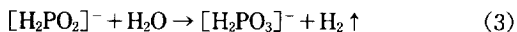
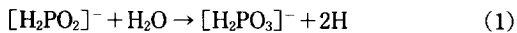
임의의 두께로 피막을 석출시키는 방법을 말한다. 무전해 도금을 이용하면 전원과 전극을 사용하지 않고 단지 도금액중에 피도금물질을 담그어 그 표면의 형상에 관계없이 밀착성이 좋고 균일한 피막을 얻을 수 있으며, 도금액(plating bath)의 조건에 따라 도금막의 물성을 제어하기 쉽다. 이러한 특성 때문에 무전해도금은 부도체의 표면에 금속성을 부여하여 전도성, 광택, 내부식성, 강도 등을 높이는데 많이 이용되어 왔다. 특히 플라스틱이나 무기분말에 무전해도금을 행하여 각종

도전재료, 대전방지재료, 전자파 차폐(shield)재료 및 착색재료와 내열성재료로 쓰고 있다[3-5].

분체를 무전해도금하는데는 전통적인 회분(batch)식 방법이 있으나 본 연구에서는 분체 도금의 특수성을 살리기 위해 반회분(semibatch)식[3]으로 알루미늄 분체[5]에 니켈 무전해도금을 실시하여 반회분식의 특징을 살피고, 도금에 미치는 여러 공정변수들의 영향을 체계적으로 살펴 보았다.

2. 도금반응과 반회분식 도금

무전해 니켈도금은 차아인산나트륨(NaPH_2O_2)을 환원제로 하는 니켈-인(Ni-P) 도금과 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 등을 환원제로 하는 니켈-붕소(Ni-B) 도금을 들 수 있는데, 본 연구에서는 현재 많이 쓰이고 있는 니켈-인(Ni-P) 도금[2]을 그 대상으로 선택하고 금속염으로 황산니켈을 사용하였는데 그 주요 반응기구는 다음과 같다[6, 7].



환원제의 차아인산이온이 반응 (1)에 의해 아인산이온과 원자상수소로 분해된다. 원자상수소는 입자표면에 흡착 및 활성화되어 반응 (2)에 의해 수용액속의 니켈이온을 환원하고 금속니켈을 입자표면에 석출시킨다. 반응 (3)은 차아인산이온의 수화반응으로서 이 반응이 일어나는 만큼 환원제인 차아인산나트륨의 이용효율(소비된 환원제에 대해 실제 니켈환원에 사용된 환원제의 비율)은 떨어진다. 실제 반응 (3)의 반응속도가 반응 (1) + (2)의 반응속도에 비해 2배 이상 빠르므로, 차아인산나트륨의 이용효율은 33% 이하이다. 따라서 니켈 1몰의 석출을 위해서는 차아인산 3몰 이상 필요하게 된다. 또한 반응 (4)로 원자상수소에 의해 인이 석출되고 니켈과 함께 니켈-인의 합금을 만든다. 니켈의 도금은 반응 (2)에서 보는 것처럼 낮은 pH에서 그 속도가 억제되고 실제 pH=3에서는 도금반응이 거의 중단되는 것으로 알려져 있다. 반면 pH가 증가되면 도금속도는 빨라지나 이 때는 기관표면 뿐만 아니라 도금액속에서도 반응이 일어나 아주 미세한 니켈입자를 만들게 되고 이 표면이 촉매역할을 하여 걸잡을 수 없는 도금액의 자기분해를 일으킨다. 실제 도금에서는 도금이 진행되면서 반응 (2)에 따라 수소이온이 계속 만들어져 pH의 저

하를 가져오므로, 이를 방지하기 위하여 NaOH 등의 pH조정제, H_3BO_3 와 같은 pH완충제 등을 첨가하고 반면 pH나 반응물질의 농도가 높으면 도금액의 자기분해를 막기 위해 안정제를 도입하기도 한다. 또 반응 (1)과 (3)에 의한 차아인산이온의 산화로 형성된 아인산이온이 니켈이온과 반응하여 아인산니켈의 침전이 발생하므로 착화제를 가하여 이를 방지하고 있다.

회분식 도금은 이미 반응액이 들어있는 반응기내에 분체를 넣어 분체표면에 금속을 석출시키는 방법이다. 이 방법에서는 일반적으로 눈에 띄는 도금속도를 얻기 위하여 니켈염, 환원제의 농도를 높이고(이에 상응하는 첨가물질의 농도 역시 높임), 온도는 90℃ 내외를 유지해 준다. 반응이 진행됨에 따라 반응물질의 농도가 떨어지며 도금액의 산성화가 일어나 도금속도가 현저히 감소하고 도금피막의 물성이 시간에 따라 크게 변한다. 도금속도를 늘리기 위해 초기농도를 더욱 높이거나 pH를 증가시키게 되면 도금액의 자기분해가 일어나거나 도금피막의 부착력이 크게 약화된다. 분체의 경우, 같은 무게에서 표면적이 크게 늘어나므로 도금 반응이 더욱 빨라질 우려가 있어 도금액내에서 반응물질의 농도 제어가 더욱 절실히 진다. 이러한 문제점은 반회분식 도금을 실시함으로써 상당부분 해소된다. 즉 반응물질을 일시에 처음부터 분체가 들어 있는 반응기에 넣지 않고 일정한 유입속도로 반응기에 도입하면 그 유입속도가 반응 속도에 비해 크지 않는 한 반응기안의 반응물질 농도가 낮게 유지되고 유입속도로 도금속도를 제어할 수 있어 일정한 도금속도의 유지가 가능해 진다. 따라서 반회분식은 반응물질을 효과적으로 이용하고 이와 함께 pH조정제, 완충제 및 착화제의 사용을 최소화하며, 이에 따른 원가절감 및 폐수를 줄일 수 있다. 뿐만 아니라 도금속도를 유입속도로 조절할 수 있으므로 반응온도를 낮출 수 있고 도금가능한 pH 영역을 넓힐 수 있어 더 높은 pH에서의 도금이 가능하여 인 함량이 현저히 낮고 자성을 띠며 체적 고유저항이 아주 낮은 피막을 얻을 수 있다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 연구를 위한 실험장치는 분체에 금속을 피복하는 도금반응장치, 도금액을 반응기에 정량적으로 공급하여 주는 도금액 공급장치, 그리고 도금반응에서 발생하는 수소 기체의 양을 측정하는 gas burette 장치로 구성되어 있다(Fig. 1).

도금반응을 실시하는 반응기로 1000 ml 삼구플라스크를 항온조에 담구어 사용하였다. 삼구플라스크에는

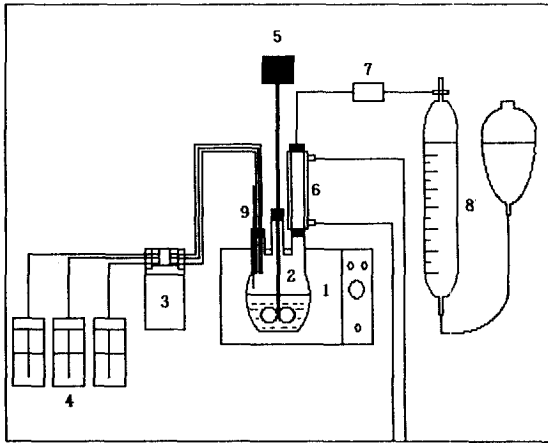


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used to produce nickel-plated alumina powders.

- | | |
|---------------|----------------|
| 1. Water bath | 6. Condenser |
| 2. Reactor | 7. Dryer |
| 3. Minipump | 8. Gas burette |
| 4. Flasks | 9. Thermometer |
| 5. Stirrer | |

분체를 교반하기 위해 테플론으로 된 프로펠러형 교반기를 설치하였고, 또한 pyrex 냉각관을 부착하였다. 금속염($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 착화제(EDTA , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)액, 환원제($\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)액, 그리고 pH 조정제액(NaOH)을 각각 미량펌프(Model HP-4, France)에 의해 반응기로 도입하였다. 도금반응에서 발생하는 수소기체의 양을 측정하기 위하여 10 ml 마다 눈금이 새겨진 1000 ml 용량의 원통형 pyrex 용기를 사용하였고, 여기에 같은 용량의 또 하나의 용기를 연결하였다. 이는 두 개의 용기내에 들어 있는 증류수의 수위를 일치시킴으로서 발생된 수소기체부피를 대기압하에서 측정하는데 있다. 또한 도금반응에서 발생하는 수증기를 제거하기 위하여 silica gel이 들어 있는 제습기를 gas burette 장치 앞에 설치하였다.

3-2. 실험방법

일반적으로 도전성이 있는 분체는 직접적으로 무전해도금을 행할 수 있지만 플라스틱이나 기타 무기물, 유기물중 도전성이 없는 분체는 미리 그 표면을 무전해도금이 가능하도록 활성화[7,8]시킬 필요가 있다. 본 연구에서는 평균크기가 $60 \mu\text{m}$ 인 단분산 알루미늄 분체를 사용하였으며, 그 표면은 우선 유기피막을 입히고 그 위에 Pd를 형성, 흡착시켜 활성화시켰다. 즉 염화팔라듐(PdCl_2) 0.1 g을 디메틸포름아미드($\text{HCO}(\text{CH}_3)_2$) 100 ml에 넣고 가열용해한 활성화 처리액에 알루미늄

Table 1. Variation in process variables

| Process variables | Range |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| Plating time | 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 30, 60(min) |
| pH in the reactor | 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 |
| Reaction temperature | 45, 55, 65, 75, 85(°C) |
| Input rate of reactants | 0.6, 1.2, 2.4, 4.0, 8.0(ml/min) |
| Molar ratio of (Ni salt/reductant) | 0.16, 0.25, 0.33, 0.5, 0.67 |

분체 5 g을 넣고 충분히 교반하였다. 그후 10분간 방치한 다음 여과해서 그대로 30분간 공기중에 두었다. 이를 건조기에서 50°C 로 1시간 동안 건조시킨 후 증류수로 씻고 같은 방법으로 다시 건조시켜 활성화된 알루미늄 분체를 얻을 수 있었다. 예비실험에 의하여 활성화되지 않은 알루미늄 분체는 전혀 도금이 되지 않고 자기분해로 인한 작은 입자들이 존재하는 반면 활성화된 알루미늄 분체는 균일하고 밀착성이 좋은 니켈피막이 얻어짐을 확인하였다.

Fig. 1에서 나타낸 장치에 활성화 처리된 3g의 알루미늄 분체와 2g의 pH 완충제(H_3BO_3)를 증류수 30 ml에 녹여 삼구플라스크에 넣었다. 교반기로 알루미늄 분체가 잘 분산되도록 교반하면서 항온조의 온도를 $65-70^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 금속염과 착화제액, 환원제액, pH 조정제액을 미량펌프를 통해 각각 2.4 ml/min로 반응기내로 주입시켰다. 도금반응이 시작되면 gas burette 장치의 콕크마개를 열고 발생하는 수소기체의 양을 측정하였다. 도금반응은 10분간 실시하였고 이어 도금된 분체를 여과분리하였다. 이를 여러 번의 세척과정을 거친 후 여과해서 $50-60^\circ\text{C}$ 로 2-3시간 건조시켜 니켈이 도금된 알루미늄 분체를 얻었다.

본 실험의 공정변수들은 Table 1에 나와 있다. Table에서 진하게 표시된 부분은 다른 변수의 영향을 살펴볼 때 고정시킨 기준조건들이다. 각 공정변수의 변화에 따른 피막의 표면상태, 화학조성과 수소발생량, 피복량 및 자성에의 영향에 중점을 두고 관찰하였다.

여기에서 pH는 공급되는 NaOH용액의 농도로 조절하였는데 반응기인 플라스크내의 pH는 이 용액이 들어오기 전 초기 pH는 3이었으나 유입이 시작된 지 30초-1분 이내에 Table에 나타난 pH에 도달하여 일정한 값을 이후에 계속 유지하였다. 금속염/환원제의 몰비는 환원제의 농도를 고정하고 금속염의 농도만 변화시켜 얻은 값이다. 또 착화제량은 소량만 가하여도 그 역할이 충분히 나타나고, 그 이상되어도 큰 영향이 없었으므로 모든 실험에서 3g으로 고정하였다.

3-3. 분석방법

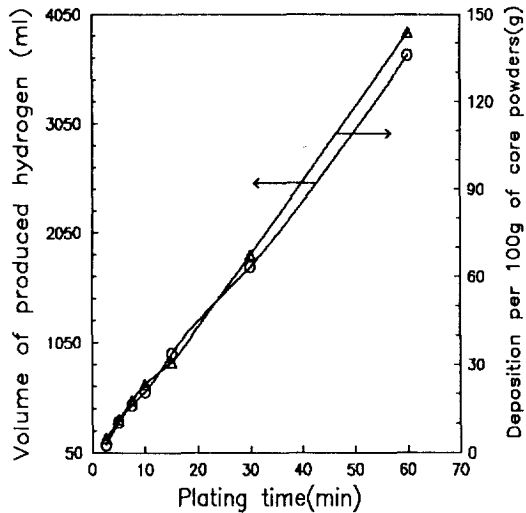


Fig. 2. Progress of plating in terms of volume of produced hydrogen and Ni-P deposition per 100 g of core powders.

도금된 알루미나 분체를 gold 코팅하여 SEM(Scanning Electron Microscope, SR-50 ISI ABT, Japan)을 통하여 도금된 피막의 표면상태를 관찰하였다. 또한 ICP (Inductively Coupled Plasma spectrometer, JY-24 Jobin Yvon, France)를 이용하여 피막의 조성과 피복량을 알 수 있었다. ICP를 사용하기 위한 시료 준비방법은 다음과 같다. 도금된 분체 0.5 g을 100 ml 비이커에 넣고 60% 질산용액을 30 ml 첨가한 다음 잘 교반한 상태에서 1-2시간 방치한다. 이 용액을 여과하여 여액을 다시 1%의 질산용액으로 희석시킨다. 분석된 결과는 농도(ppm)로 나타내는데 이것을 환산하여 니켈과 인의 함유율을 분석하고 피복량을 계산하였다.

VSM(Vibrating Sample Magnetometer)은 도금된 피막의 자성 유무 및 자화도를 측정하는데 사용하였다. 사단자법(four-point probe method)은 도금된 피막의 전기비저항을 측정하는 방법으로[3] 테플론을 재료로 한 원통형 실린더를 제작한 다음 도금된 분체를 넣고 전류계, 전압계가 부착된 사단자장치에 연결하여 체적 고유저항값을 측정하였다.

한편 도금된 분체를 binder와 잘 혼합하여 플라스틱 기관에 바른 다음 건조 후 grinder로 갈아, 도금된 분체의 단면을 금속현미경으로 살펴서 피복두께를 측정할 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

많은 예비실험을 통하여 주요 공정변수를 선택하고

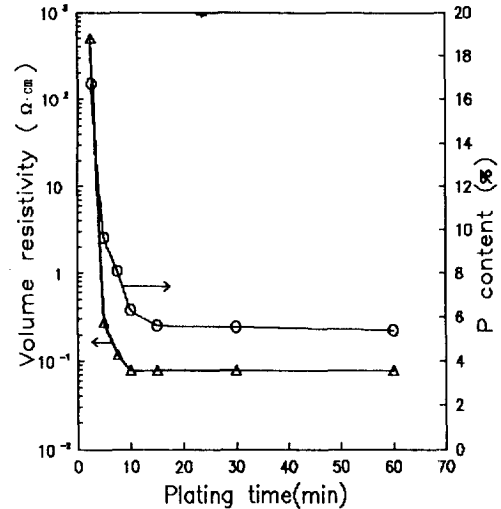


Fig. 3. Effect of plating time on volume resistivity and P content of Ni-P deposition.

그 범위를 Table 1과 같이 결정한 다음 이들의 변화가 피막의 표면상태, 화학조성과 수소발생량, 피복량 및 자성에 미치는 영향을 회분식 도금의 경우[5]와 비교하면서 아래와 같이 살펴 보았다. 예비실험에서 살펴 본 결과 착화제 및 반응기내 원래 들어 있는 pH완충제의 역할은 회분식 반응기의 경우와 일치하였다.

4-1. 반회분식 반응기에서의 도금속도

기준조건에서 도금시간에 따라 수소발생량과 피복량의 영향을 살펴 본 그림이 Fig. 2이다. 수소발생량과 피복량이 함께 증가하는 것은 도금반응 (1), (2)와 수소발생 반응 (3)이 동시적으로 진행됨을 뜻한다. 시간이 경과함에 따라 수소발생량과 피복량이 거의 일정한 증가를 보여 도금속도가 일정함을 나타낸다. 이는 회분식 도금에서는 기대할 수 없던 것으로 주어진 기준조건하에서 액 공급속도가 작아 반응속도를 조절하고 있음을 보여 준다.

Fig. 3은 도금시간에 따른 체적 고유저항값과 인(P) 함유율의 변화를 살펴 본 그림이다. 시간이 경과함에 따라 체적 고유저항값과 인 함유율이 급격히 감소하다가 7-8분 후에 일정해 지는 것으로 보아 이 시간이 도금막이 분체표면전체를 고르게 덮는데 소요되는 시간으로 보인다. 실제 피복분체의 단면을 보여 주는 금속 현미경 사진인 Fig. 13에서 분체의 표면이 균일한 두께의 피막으로 덮혀 있음이 확인되었다. 따라서 본 실험에서는 도금시간을 10분으로 고정하였다.

또한 자성은 도금초기에는 나타나지 않다가 도금막이

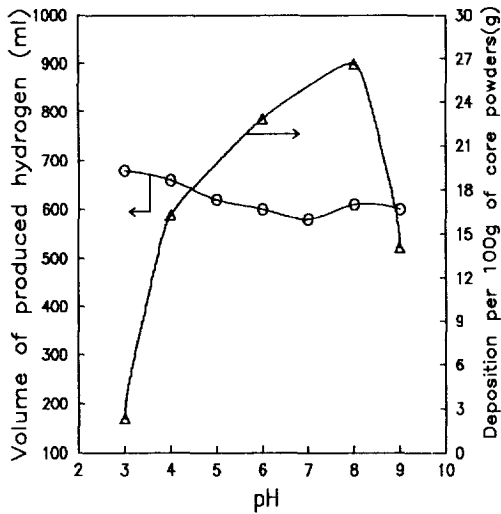


Fig. 4. Effect of pH on volume of produced hydrogen and Ni-P deposition per 100 g of core powders.

전체를 덮은 후에야 비로소 나타났다. 이는 도금액에서 분체를 회수할 때 자장을 적용함으로써 알 수 있었고 현미경에서 분체의 배열여부로도 확인되었다.

4-2. pH의 변화에 따른 영향

반응기내의 pH 변화에 따른 수소발생량과 피복량의 변화를 알아 본 것이 Fig. 4이다. 그림에 나타난 pH는 전술한 바와 같이 액공급 개시 후 30초-1분 이후 일정하게 유지되는 값을 말한다. 낮은 pH에서는 피복량이 크게 낮으나 pH가 증가함에 따라 피복량은 상당히 증가하다가 pH가 8 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 그 이유는 pH가 증가함에 따라 도금반응속도가 빠르게 되어 피복량이 증가하게 되지만 pH가 너무 높게 되면 자기분해에 의해 피복량이 감소하기 때문이다. 후자의 경우 현미경 관찰을 하면 피복분체의 표면이 거칠고 자기 분해에 의한 니켈입자의 생성을 확인할 수 있었다. 도금액의 pH의 증가에 따른 피복량과 수소발생량 사이에는 정도의 차이는 있으나 반대의 경향을 보여 낮은 pH에서 반응 (1), (2)의 반응속도가 반응 (3)의 반응속도보다 훨씬 작게 되어 전술한 환원제의 이용효율이 지극히 낮음을 보여 주고 있다.

Fig. 5는 반응기내의 pH가 증가함에 따라 체적 고유저항값과 인 함유율이 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 pH가 낮을 경우(pH 3) 2장에서 기술한 것처럼 도금반응속도가 느리기 때문에 표면의 피막이 채 고르게 입혀지지 못하여 이에 따라 체적 고유저항값이 커지고, 반응 (4)가 활발해져서 인의 함유율이 높게 되기 때문

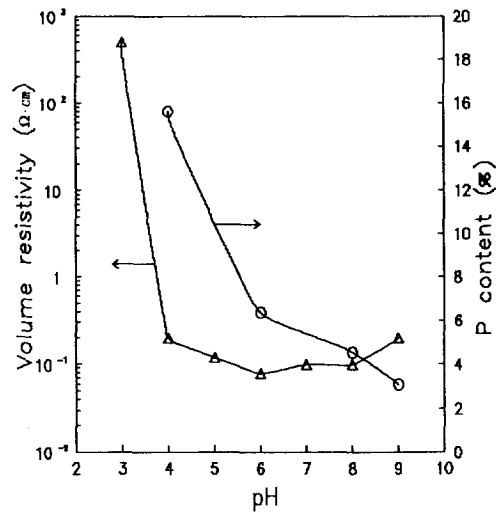


Fig. 5. Effect of pH on volume resistivity and P content of Ni-P deposition.

이다. 그러나 pH가 증가하면 도금반응속도가 빠르게 되고 인의 함유율이 낮아지면서 체적 고유저항값이 급격히 감소하다가 거의 일정하게 된다. 계속해서 pH를 증가시키면 인 함유율은 낮아지지만 급격한 도금반응속도의 증가에 따라 자기분해에 의해 피막의 형성이 원만히 이루어 지지 못하고 체적 고유저항값은 증가하게 된다. 이와 같이 인 함유율이 떨어지면 순 니켈에 가까워져 자성을 띠게 된다. 실제 VSM 측정결과 포화자화도(M_s)는 낮은 pH에서 5×10^{-2} emu/g을 가지다가 pH 상승에 따라 5 emu/g(여기서 g은 분체와 도금피막의 무게를 합한 것임)으로 높아짐을 확인하였다.

현미경으로 관찰해 보면 pH 6.5 근처에서도 그 이하의 도금막에 거의 손색이 없는 표면이 고른 피막을 얻을 수 있었다. 급격한 도금을 방지하고 이에 따라 양질의 도금피막을 얻기 위해 산성도금(pH=4.5)을 할 수밖에 없는 회분식 반응기에서는 기대할 수 없던 현상으로 반회분식 반응기를 이용하면 도금속도, 환원제의 이용효율이 크고, 체적 고유저항, 자성 모두가 우수한 피막을 얻을 수 있음을 보여 준다.

4-3. 반응물 유입속도(ml/min)의 변화에 따른 영향

Fig. 6은 반응물 유입속도에 따른 수소발생량과 피복량의 변화를 살펴 본 그림이다. 이 결과는 유입속도는 달리 하였으나 궁극적으로 기준 유입속도인 2.4 ml/min로 10분 유입하였을 때와 같은 양이 유입되도록 유입시간을 변화시켜 얻은 데이터이므로 단순히 유입속도만의 영향이 나타난다고 볼 수 있다. 그림을 보면 유

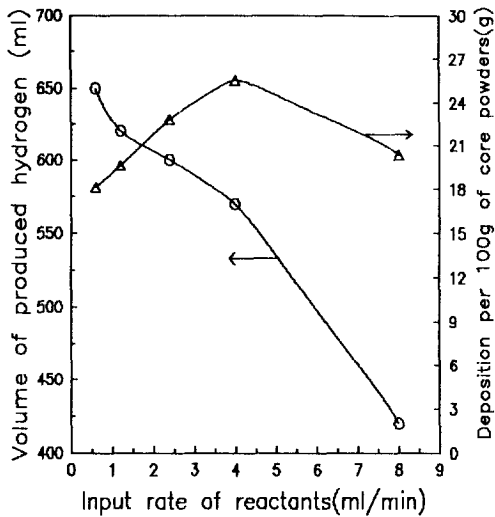


Fig. 6. Effect of input rate of reactants on volume of produced hydrogen and Ni-P deposition per 100 g of core powders.

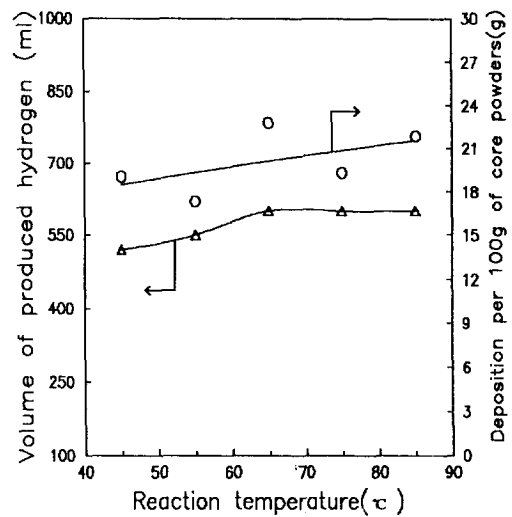


Fig. 8. Effect of reaction temperature on volume of produced hydrogen and Ni-P deposition per 100 g of core powders.

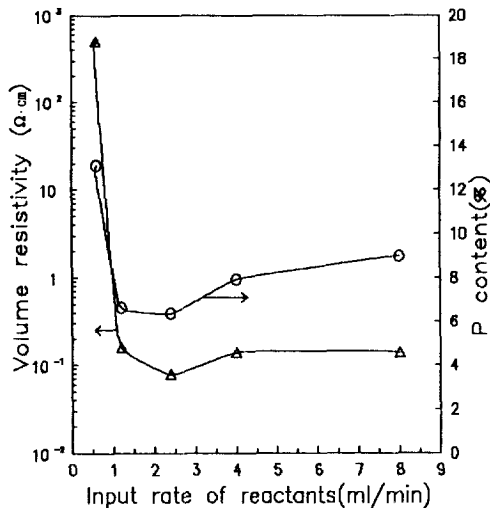


Fig. 7. Effect of input rate of reactants on volume resistivity and P content of Ni-P deposition.

입속도를 증가시키에 따라 수소발생량은 감소하고 피복량은 꾸준히 증가하다가 다시 감소하게 된다. 그림에 나타난 모든 경우에 최종 pH는 모두 6.5내외를 나타냈으므로 pH의 영향은 크지 않은 것으로 보인다. 유입속도가 증가하면 도금액은 탁해 지지 않고 수소발생량이 약간 감소하는 대신 피복량이 증가하여 효과적인 환원이 이루어 지고 있음을 알 수 있다. 이는 이 영역에서 반응속도가 유입속도보다 크게 되어 유입속도가

도금속도를 조절하는 것으로 보인다. 그러나 유입속도가 더욱 높아지면 상응한 반응이 채 일어나지 못해 반응물질의 농도가 높아져서 회분식 반응기의 상황에 가까워지기 때문에 도금액의 자기분해가 일어나 피복량의 감소가 일어난다. 이 때 도금피막은 거칠고 많은 미세입자들을 관찰할 수 있었다. 다만 8 ml/min의 유입속도에서 얻은 수소부피는 그 발생속도가 빨라 정확한 측정이 이루어 지지 않은 것으로 보인다.

Fig. 7은 체적 고유저항값과 인 함유율이 반응물 유입속도에 따라 어떤 변화를 보이는지 살펴 본 그림이다. 반응기에 투입되는 반응물 유입속도를 기준의 1/4인 0.6 ml/min로 했을 때 체적 고유저항값과 인 함유율이 매우 높으나 유입속도를 증가시키에 따라 체적 고유저항값과 인 함유율이 급격히 감소하여 거의 일정하게 된다. 반응물의 유입속도가 0.6 ml/min일 때는 초기에 도금액이 심하게 흐려지고 전술한 아인산 니켈로 보이는 백색 또는 녹색의 콜로이드가 발생하였다. 이 때의 아인산 니켈의 초기 침전은 유입속도가 낮은 만큼 상대적으로 낮은 pH의 상태가 오래 지속되어 아인산 니켈의 용해도가 지극히 낮은 조건[1]하에서 착화제가 제구실을 못하여 생기는 것이다. 이들이 급속피막에 개입되면 체적 전기저항이 급격히 커지고 인함량을 높이는 현상으로 나타나고 액중에 떠있을 때는 액의 자기분해를 촉진[1]하는 것으로 보인다.

결과적으로 유입농도가 그리 크지 않을 때는 반회분식의 잇점을 충분히 살릴 수 있으나 너무 낮을 때는

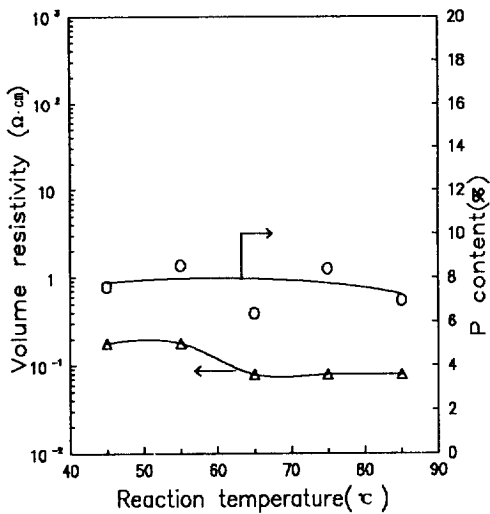


Fig. 9. Effect of reaction temperature on volume resistivity and P content of Ni-P deposition.

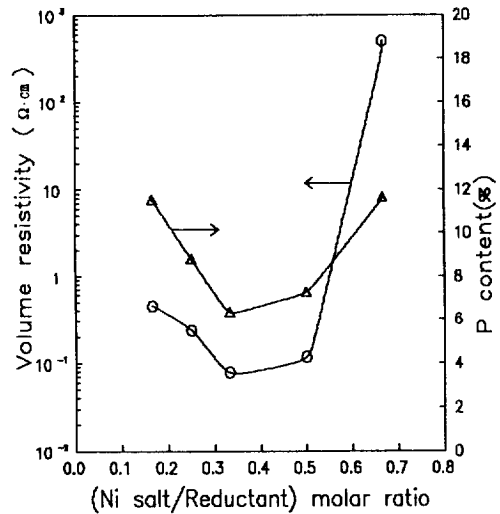


Fig. 11. Effect of molar ratio of reactants on volume resistivity and P content of Ni-P deposition.

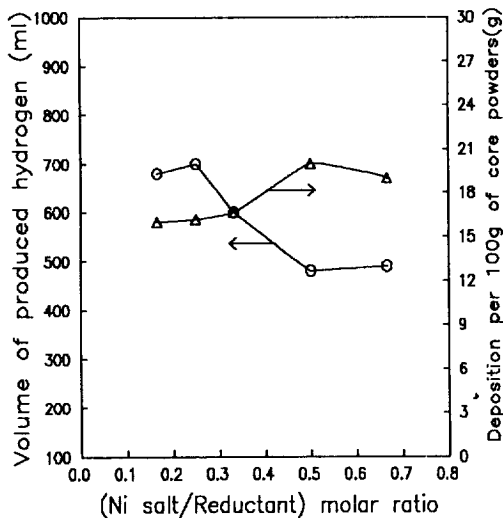


Fig. 10. Effect of molar ratio of reactants on volume of produced hydrogen and Ni-P deposition per 100 g of core powders.

콜로이드 생성을 억제하기 위해 본 실험과는 다른 용액의 농도나 그 배합이 요구된다고 볼 수 있다.

도금분체의 자성을 살펴 보면 유입속도에 관계없이 모두 자성을 가지는 것을 알 수 있었다. 인이 많이 들어 있는 저 유입속도의 경우도 자성에는 큰 차이가 없는 것은 그 피막의 조성과 관련하여 더 조사할 필요가 있다고 본다.

4-4. 반응온도의 변화에 따른 영향

Fig. 8에서 보면 반응온도가 높아짐에 따라 피복량과 수소발생량이 약간 증가함을 알 수 있다. 그러나 기대하는 바와 같이 회분식의 경우처럼 Arrhenius식의 온도 효과는 관찰되지 않아 회분식의 결과와는 큰 차이를 보이고 있다. 이는 반회분식에서 주어진 기준 유입속도는 반응속도보다 같거나 오히려 작아 전체 도금속도는 반응물질의 유입속도가 지배하고 있음을 다시 한번 보여주는 것이다.

반응온도의 변화에 따른 체적 고유저항값과 인 함유율의 영향을 살펴 본 것이 Fig. 9인데 반응온도가 증가하여도 체적 고유저항값과 인 함유율은 거의 일정하게 나타나는 것은 회분식의 경우와 차이가 없다.

온도에 관계없이 모든 분체는 자성을 띠고 있어 인 함유율이 일정한 것과 일치한다.

4-5. 반응물(금속염/환원제)의 물비에 따른 영향

공급되는 환원제 농도를 일정하게 유지하면서 니켈 염의 농도, 즉 반응물 물비를 증가시켜 얻은 수소발생량과 피복량의 변화를 살펴 본 그림이 Fig. 10이다. 물비가 증가하면 수소발생량은 1/3을 경계로 높은 값에서 낮은 값으로 떨어지고 피복량은 반대로 물비 1/3을 경계로 낮은 값에서 높은 값으로 쏠린다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 환원제의 이용효율이 니켈이온이 클 때 더 유리함을 보여 준다. 그러나 니켈이온의 최고농도가 최저농도의 4배인 것에 비해 피복량은 25% 증가에 그

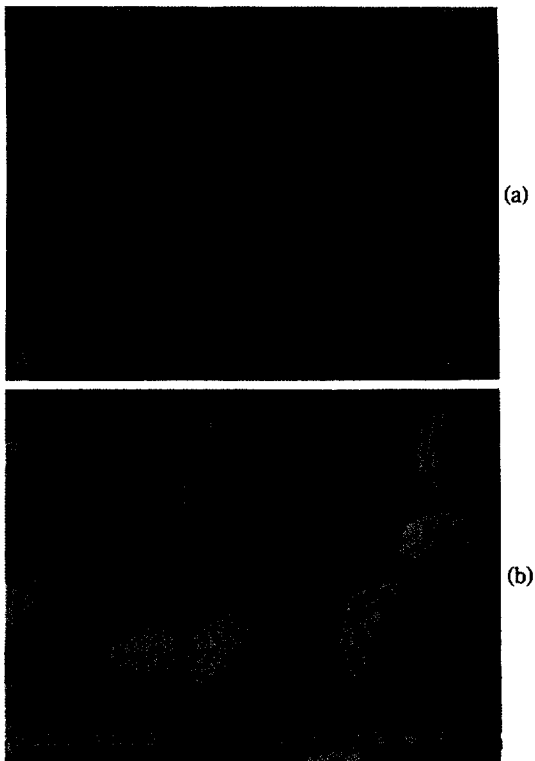


Fig. 12. Scanning electron micrographs of Ni-plated alumina powders(input rate of reactants : 2.4 ml/min, reaction temperature : 65°C).

(a) Ni/NaPH₂O₂ : 0.167, (b) Ni/NaPH₂O₂ : 0.667.

치고 있다. 특히 0.33 이하로 니켈이온 농도가 낮아져도 피복량이 거의 일정한 것은 Fig. 11에서 보는 것처럼 피복속에 니켈함량의 감소와 인함량의 증가가 균형을 이루고 있는 것으로 보인다.

Fig. 11은 반응물 물비를 증가시켜 얻은 체적 고유저항값과 인 함유율의 변화를 보이는 그림이다. 반응물의 물비가 낮을 경우 즉 니켈이온의 농도가 낮을 경우 체적 고유저항값과 인 함유율이 높고 점차 니켈이온량이 증가하면서 감소하다가 물비가 0.33일 때 최저치를 나타내고 다시 증가하고 있으며 물비가 0.67인 니켈이온 농도에서는 체적 고유저항이 매우 커진다. 니켈이온 농도가 낮아지면 상대적으로 환원제 즉 차아인산이온이 많기 때문에 반응 (3)에 따른 인 함유율의 증가로 체적 고유저항값이 증가하게 된다. 반면에 니켈이온의 농도가 높아지면 도금액은 산성화(pH=4-5)되고, 4-3절에서 기술한 바처럼 백색 또는 녹색의 콜로이드 형성을 관찰할 수 있었다. 이때문에 인 함유율이 높게 되고 체적 고유저항이 매우 높아진 것으로 생각된다. 또한 물비가

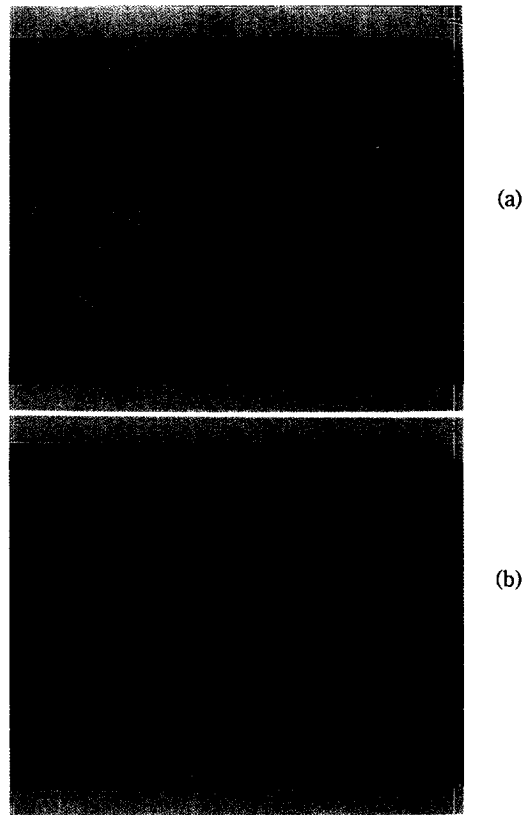


Fig. 13. The crosssectional views of the coated powders(input rate of reactants : 2.4 ml/min, NaPH₂O₂/Ni : 2/1, reaction temperature : 65°C).

(a) ×400, (b) ×1000.

0.33일 때 체적 고유저항값과 인 함유율이 최저치를 나타내는 것은 앞에서 언급한 바와 같이 이 비에서 환원제가 가장 효과적으로 이용되고 있음을 보여 준다. Fig. 12는 반응물의 물비가 0.17일 때(a)와 0.67일 때(b)의 분체의 표면상태를 비교한 SEM 사진으로 (a)에 비해 (b)의 표면이 매끄러운 것은 산성도금이 진행된 것을 뒷받침한다.

반응물의 물비가 0.67로 큰 경우 인 함량이 커지고 체적 고유저항이 커져도 자성을 띠는 것은 피막의 성분 분석으로 아인산 니켈의 역할을 더 조사할 필요가 있다고 본다.

이와 같이 반응물질의 물비에 따른 영향은 회분식의 경우와 일치하였다. 이는 반응 당시의 물비가 회분식의 경우와 같으므로 반회분식인 경우 그 농도는 희석되지만 물비의 효과는 같은 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 알루미늄 분체에 반회분식 무전해 니켈 도금을 실시함에 따라 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

(1) 도금속도는 반회분식에서 유입속도가 크게 높지 않는 한 일정하게 유지할 수 있어 도금가능 영역을 넓힐 수 있었다.

(2) 도금속도는 회분식의 경우와 마찬가지로 pH에 크게 의존하였으나 회분식도금과는 달리 pH 6.5 내외에서의 도금이 가능하여 자성을 가지며 인 함량이 크게 낮은 전도성 피막을 얻을 수 있었다.

(3) 반응물의 유입속도는 그 속도가 반응속도보다 느린 경우 유입속도가 도금속도를 조절하여 반회분식의 특징을 충분히 살릴 수 있었으나 설정된 조건하에서 너무 느릴 때는 녹색의 침전이 일어나 도금상황이 악화되었다.

(4) 유입속도가 반응속도보다 낮게 유지되면 온도는 도금속도에 크게 영향을 미치지 못하였다.

(5) 니켈염/환원제의 상대적인 공급속도는 회분식의 경우에서와 같이 1/3로 하는 것이 인 함량을 낮추고 전기전도성을 높이며 효과적인 도금속도를 얻는데 유리하였다.

(6) 분체의 전체 표면이 도금되지 못하거나 녹색의 침전이 수반되는 경우 전기저항은 급격히 커졌으며 그

외의 경우는 인 함량이 도금피막의 전기전도성을 결정하고 있음을 보여 주었다. 자성 역시 인 함량과 전기전도성에 영향받았다.

감 사

본 연구는 그 일부 한국학술진흥재단의 학술연구조성비로 이루어 졌으며 이에 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. Pearlstein, F.: "Modern Electroplating", 3rd ed., Wiley, New York, 710(1974).
2. Ronald, E. M: *Plat. and Surf. Fin.*, **74**, 52(Dec. 1987).
3. 神戸徳藏, 態谷八百三: 化學技術誌 MOL, **42**(Dec. 1987).
4. 川上浩, 竹下淳一: 表面技術, **42**, 38(1991).
5. 態谷八百三: "最新無電解めつき 技術", (株)綜合技術 センタ, 東京, 日本, p. 287(1986).
6. Salvago, G. and Cavallotti, P. L.: *Plating*, **59**, 665 (1972).
7. 秋本精匡, 増井清志: 日本 公開特許公報, 80-115961 (1980).
8. Tetsuya, O. and Hideki, T: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1021(1980).