

Al상의 무전해 Ni 도금시 시간에 따른 잔류응력의 변화 The effect of Residual Stress of Electroless Ni Deposits on Aluminum Substrate on Plating Time

민봉기* · 유종수 · 최순돈
영남대학교 금속공학 및 재료공학부

1. 서 론

Al 합금을 소지재료로 하는 무전해 Ni 도금은 내식성, 경도, 내마모성의 향상을 목적으로 주로 이용되며 특히 비자성특성을 이용하여 전자재료의 내마모재 또는 자기기록매체의 소지금속으로 이용되고 있다.⁽¹⁻²⁾ 일반적으로 도금을 할 경우 가장 큰 문제점은 도금된 도금층이 박리되거나 파괴되는 현상으로서 이 원인에 관해 많은 연구가 되어져 왔다.⁽³⁾ 도금층의 박리와 파괴의 원인은 주로 도금층과 소지금속 사이에 오염 물질 혹은 산화 피막에 의한 경우와 소지 금속 위에서 도금층의 성장과정에서 생기는 내부응력에 의한 경우가 있다. 그 중에서도 내부응력에 의한 도금층의 파괴에 관한것이 가장 큰 비중을 차지하며, 많은 연구자에 의해서 도금층과 소지 금속간의 응력에 관하여 연구되어졌다. Al상의 무전해 Ni도금을 성공적으로 수행하기 위해서는 산화피막 방지와 더불어 내부응력 제거가 중요시되고 있다.⁽⁴⁾ 산화피막을 방지하는 방법으로는 징케이트(zincate)법이 사용되고 이는 Zn을 포함한 징케이트욕에서 기전력 차이를 이용하여 Al 소지상에 Zn을 치환하는 방법⁽⁵⁻⁶⁾으로 알루미늄의 재산화를 방지하게 된다. 본 연구에서는 휨 측정 방법보다 더욱 민감한 나선형 응력 측정장치(Spiral Contractometer)를 사용하여 잔류응력을 측정하였다. 1050 Al을 소지금속으로 사용하여 차아인산나트륨을 환원제로 하는 산성용액에서 도금할 때 도금시간에 따라 도금층의 잔류응력에 미치는 착화제, 안정제의 첨가효과를 조사함으로써 적합한 도금용액의 조성 및 적정도금조건을 확립하고자 한다.

2. 실험방법

응력측정 실험에 사용된 시편은 1050 Al이며 폭 10mm, 두께 0.25mm, 길이 60mm의 냉연 판이며, 지름이 20mm의 나선형으로 가공하였다. 시편의 한쪽면은 PVC수지로 도금액을 차단하였으며 이 수지와 소지금속의 밀착성을 높이기 위하여 acetone 과 perchloro-ethylene으로 탈지하고 증류수로 세척한 후 용제에 녹여 가능한 얇은 보호막으로 하였다. Ni이 도금될 Al 소지의 산화막제거와 산화피막의 재생성을 방지하기 위해 징케이트법을 사용하였다. 무전해 Ni 도금에서 사용된 금속염으로 NiSO₄와 환원제로 차아인산나트륨(NaH₂PO₂ · H₂O) 그리고 착화제로 lactic 산과 glycolic 산, 억제제로서는 thiourea를 사용하였다. pH 3.8~5.4 범위에서 억제제 함량을 변화시켜 잔류응력을 관찰하고, pH 4.6에서 가장 많이 사용되는 농도인 1ppm으로 억제제 온도를 고정시킨 후 착화제 농도변화에 의한 잔류응력 변화를 고찰하였다. 도금욕의 온도를 90±0.05℃로 유지하며 pH 변화를 매 10분마다 NaOH를 첨가하여 조

절하였고 1시간동안 무전해 도금을 실시하였다. 도금층의 잔류응력 측정은 Stoney⁽⁷⁾에 의해 도금층의 잔류응력을 보가 응력을 받는 경우에 비유하여 도금층의 잔류응력 공식을 유도하였다. 응력 측정에 사용된 장치는 Yamamoto-Metkishikenki사의 Spiral Contractometer이며 응력측정에 많은 오차를 유발할 가능성이 크므로 3회 이상 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 실험결과

Al 소지상에 도금욕의 pH, 억제제의 농도, 착화제의 농도를 변화시키면서 무전해 Ni 도금을 실시한 후 도금시간에 따른 잔류응력을 측정하였다. 얻어진 응력은 열응력과 고유잔류응력으로 구분하였고 이중 고유 잔류응력을 고려하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째, 대체적으로 도금시간이 증가 할수록 잔류응력이 압축잔류응력쪽으로 이동하였다. 둘째, 억제제인 thiourea가 1ppm인 Bath B가 pH 변화에 따른 초기잔류응력의 변화가 가장 작았다. 특히, pH 4.6인 조건에서 도금시간의 증가에도 가장 작은 잔류응력의 변화를 보였다. 셋째, 착화제로서 lactic 산이 glycolic 산보다 작은 잔류응력의 변화를 보였다. 넷째, 밀착력이 우수한 도금조건은 도금후 도금층에 약간의 압축응력을 보이는 pH 4.2~4.6에서 0.3M lactic 산에 thiourea 1ppm을 첨가한 도금액으로 무전해 Ni 도금을 할 때이다.

Table 1. Composition of electroless nickel Solution.

Constituent	Bath A	Bath B	Bath C	Bath D	Bath E
Complexing Agent	L ; 0.3 M	L ; 0.3 M	L ; 0.3 M	L ; 0.2~0.6 M	G ; 0.1~0.5 M
Acetic Acid	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M
Sodium Acetate	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M	0.25 M
Nickel Sulfate	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M
Sodium Hypophosphite	0.3 M	0.3 M	0.3 M	0.3 M	0.1 M
Thiourea	0 ppm	1 ppm	2 ppm	1 ppm	1 ppm

← pH 4.6 →

L : Lactic Acid ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) G : Glycolic Acid (HOCH_2COOH)

참고문헌

1. N. Feldstein : J. Plating, Feb.(1974) 146
2. D. W. Baudrand: J. Plating and Surface Finishing, Dec.(1983) 24
3. Weil ; AES Project 22 ; J. Plating, 1231, Dec.(1970)
4. R. Weil: J. Plating, Dec.(1970) 1231
5. F. Keller and W. G. Zelle: J. Electrochem. Soc., 97(1950) 143
6. A. E. Wyszinski: Trans. Inst. Metal Finishing, 45(1967) 147
7. M. Gouy: Compt. Rend., 96(1983) 1495