

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 19, No. 3, Sept. 1986

〈연구논문〉

알루미늄에 니켈-질화붕소-인과 니켈-질화붕소-붕소의 3원계 복합도금

郭 雨燮 · 尹 秉河 · 金 大龍

경북대학교 공과대학

Composite Coating of Nickel-Boron Nitride-Phosphours and Nickel-Boron Nitride-Boron Ternary System on Aluminum

Woo-Sup Kuak · Byung-Ha Yoon · Dai-Ryong Kim

Department of Metallurgical Engineering
Kyung Pook National University, Daegu, 635 Korea.

ABSTRACT

Codeposited of boron nitride(BN) particle dispersed into electroless nickel-phosphours (Ni-P) and nickel-boron(Ni-B) platings were studied for the purpose of developing the wear resistance and lubricity.

BN can be codeposited from electroless nickel plating bath with NaH_2PO_2 and NaBH_4 as the reducing agents.

Most dispersoids were distributed uniformly in the Ni-P and Ni-B matrix.

Abrasion loss decreased with increasing amount of codeposits and reached a constant value 2.4 percent by volume percent of BN particle.

The wear resistance and the friction coefficient of the heat treated BN composite coatings were improved about three times than that of as-coatings.

The BN composite coatings were more wear resistance than hard chromium.

Ni-B-BN composite coatings showed lower wear resistance and friction coefficient than Ni-P-BN.

The BN content of the deposite was found to be 2.4 v/o for these optimum conditions.

1. 서 론

도금속에 미립자를 분산하여 도금층 중에 입자를
공석시키는 복합 분산도금법은 분산제의 선택에 따
라 여러가지의 기능을 갖는 피복을 얻을 수 있으

므로 최근에 이에 대한 연구가 주목되고 있다.¹⁾ 현
재 실용화되고 있는 분산도금은 대부분이 전기도금
법을^{2), 3), 4)} 이용하고 있다. 그러나 제품의 형상이 복
잡하고 정밀도가 요구되는 일부 부품들은 무전해

도금법이 이용되고 있다. Gawrilow⁵⁾ 등은 Ni-P 와 Ni-B도금욕에 분산제로서 TiO_2 , Al_2O_3 와 ZrO_2 등을 첨가하여 무전해도금으로 복합 분산도금층을 얻고 열처리를 하여 경도변화에 대한 조사를 하였다. Metzger⁶⁾와 本間⁶⁾ 등은 Ni-P-SiC피복을 무전해도금으로 얻어 기계적인 성질을 조사한 결과 내마모성은 경질 크롬도금과 유사하고 내식성도 우수하다는 보고를 하였다. 따라서 내식 및 내마모성이 요구되는 고압밸브 부품등에 이용 될 수 있다는 것을 밝혔다. Parker⁷⁾는 Ni-P도금층에 탄화물, 흑연, 다이 몬드등을 분산시켜서 경도와 내마모성을 조사한 결과 탄화물이 가장 우수하다는 보고를 했다. 최근에 와서 건설장비와 자동차부품등에는 내마모성 뿐만이 아니라 자기윤활성이 요구되는 부품들이 급증하고 있다. 특히 자동차의 piston ring 은 저온에서 시동할 때 scuffing 현상이 일어나기 때문에 자기윤활성이 동시에 요구되고 있다.

본 연구에서는 내마모성과 자기윤활성을 가지는 피막을 얻기 위해서 Ni-P와 Ni-B무전해도금욕을 택하고 분산제는 윤활성을 주는 graphite와 같은 층상구조를 가지고 있고 특히 경도가 높고 비중(2.27)이 적은 Boron nitride(BN)을 사용하여 Ni-P-BN와 Ni-B-BN의 3원계 복합도금층을 얻었다. 또한 BN의 공석량에 미치는 도금조건을 조사하고, BN의 공석량과 열처리에 따라 경도, 내마모성 및 자기윤활성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1 시편제작과 전처리

도금용 기관은 KS규격 1050알루미늄을 사용하였고 그 화학적인 조성은 table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of the Specimens

Cu%	Si%	Fe%	Mn%	Mg%	Zn%	Ti%	Al%
0.02	0.14	0.20	0.02	0.02	0.01	0.01	99.58

도금층의 석출량과 경도 및 X-ray회절용 시편은

25×40×1.5mm크기로 제작하여 상단에 1.5mm 구멍을 뚫어 사용했다.

마모시험과 동 마찰계수의 측정용 시편은 시험기기의 규격에 맞게 Fig.1 (a) (b)와 같이 제작했다.

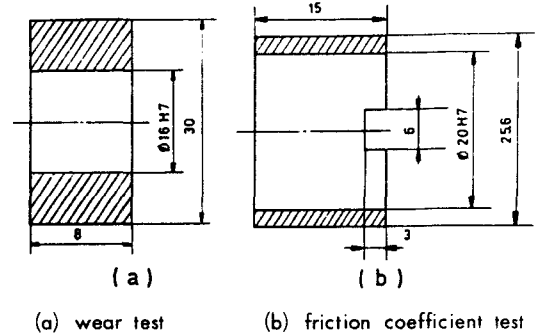


Fig. 1. Specimens for measuring wear and friction coefficient.

시편의 전처리는 연마지(400~1200번)로서 차례로 연마하고 유기용제와 알카리탈지제로 탈지를 한 다음 15% 황산용액으로 활성화 처리를 했다. 알루미늄과 이들 합금은 표면에 형성되는 산화피막 때문에 일차로 Zincate욕⁸⁾으로 아연치환을 하고 밀착성을 향상시킬 목적으로 50% 질산용액에서 30초 동안 용해한 후 2차 Zincate욕으로 처리하고 증류수로 세척한 다음 도금시편으로 사용했다.

2-2 복합분산 도금액과 도금조건

Ni-P와 Ni-B 2원계 무전해도금액을 사용하였고 도금층 중에 P와 B의 함량은 각각 9%와 11%가 되는 조건을 택했다.^{9,10)} 피막의 석출량과 공석량을 조사하기 위하여 다음과 같은 두종류의 조성 조건을 선정하여 사용하고 BN의 첨가량을 2g으로 하였다.

(A) Ni-P-BN계

$NiSO_4$, 20g/l; NaH_2PO_2 , 8.0g/l; CH_3COONa , 60g/l; BN, 2.0g/l; pH 6.0; Temp., 95°C :

(B) Ni-B-BN 계

NiCl₂, 30g/l; C₂H₄(NH₂)₂, 60ml/l; NaBH₄, 1.2 g/l; TiNO₃, 0.1g/l; BN, 2.0g/l; pH: 14;

Temp 95°C.

여기서 사용한 시약은 시판용 특급 시약을 사용했다.

도금액의 제조는 BN입자의 균일한 현탁을 위해서 환원제를 첨가하지 않은 도금액에 BN을 첨가하여 자석 교반기로 1시간 동안 교반한 후 Fig.2의 실험장치에 옮겨서 환원제를 가했다. 시편은 pyrex 유리로 가공한 겐이에 5개씩 겐이어서 넣고 실험도중에 액의 증발을 방지하기 위하여 냉각기를 연결했다.

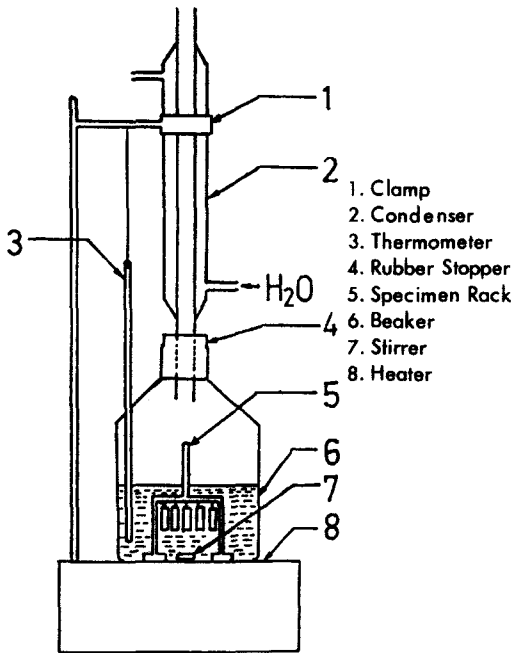


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus

도금층의 두께는 각 실험조건하에서 석출된 양을 화학천칭으로 평량하여 도금, 전후의 시편중량의 차이를 단위면적 당으로 환산하여 구했다.

BN의 공석량은 Image analyzer를 이용하여 체적분율로 구하였다.

2-3 도금층의 기계적 성질조사

도금층의 기계적인 성질을 조사하기 위한 두께는 40~50μm로 하여 사용했다. 경도값은 Micro-vickers 경도계를 사용하여 5개의 시편에 각각 5회씩 측정하고 그 평균값을 택했다. 이때하중은 100g, 측정시간은 30초로 했다.

마모시험은 리시하라식 마모시험기를 사용했다. 측정조건은 하중 10kg, 미끄럼율 20%, 마찰속도 1.26m/sec, 압축강도 1.24kg/mm²로 하여 건식으로 하였다. 이때 표준시편은 고주파 담금질 처리를 한 Hv 800강을 사용하였고 1.000 cycle마다 마모량을 화학천칭으로 측정했다.

동 마찰계수는 Friction wear tester(EFM-III, Toyo Baldwin Co)를 사용했고 시편표면에 하중을 2kg을 가한 1/8inch 강제 접촉자를 120mm/min으로 압점 이동시켜 접촉자의 저항으로 마찰계수를 구하였다. 또한 마찰계수에 미치는 열의 영향을 조사하기 위하여 동 마찰계수 측정장치의 하부에 가열장치를 설치해서 시편의 온도를 조절했다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 도금욕의 온도와 pH 및 환원제의 영향.

Ni-P와 Ni-B도금욕에 BN을 2g/l 첨가한 조건에서 석출량이 미치는 온도와 pH 및 환원제의 영향을 조사했다.

Fig.3은 도금시간을 120분으로 일정하게 하고 온도를 60~100°C까지 10°C 간격으로 설정하여 도금한 결과이다. (A) (B) 어느욕에서나 60°C 이하에서는 석출이 거의 일어나지 않고 그 이상의 온도에서는 온도가 높아짐에 따라 증가했다. 그러나 95°C 이상에서는 환원제의 분해반응이 급격히 일어나서 도금액이 불안정하게 되어 분말형태의 흑색침전물이 생겼다.

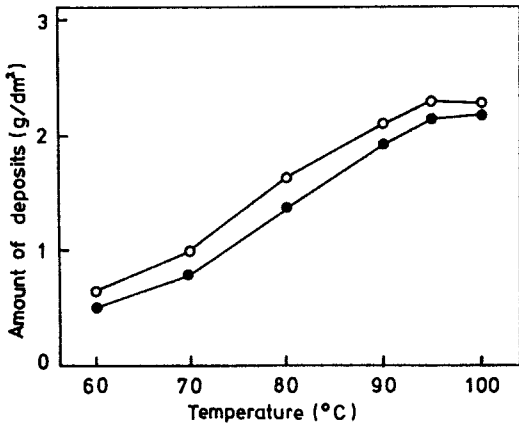


Fig. 3. Rate of deposits from electroless nickel bath as a function of temperature for 120 min.

-○- NiSO₄, 20g/l, NaH₂PO₃, 8.0g/l, CH₃COO Na, 6.0g/l, BN, 2g/l, PH, 5.5
 -●- NiCl₂, 30g/l, C₂H₄(NH₂)₂, 60ml/l, NaOH, 40g/l NaBH₄, 1.2g/l, TiNO₃, 0.1g/l, BN, 2g/l, PH, 14

Fig 4와 5는 욕의 온도를 95°C로 하고 pH에 따른 석출량을 나타낸 것이다.

Ni-P-BN계의 경우에는 pH가 6.5일때 최대의 석출량을 나타내었고 그 이상에서는 감소했다. 감소되는 원인은 NaH₂PO₃가 알칼리성 쪽에서는 환원반응이 급격하게 일어나므로 흑색분말의 니켈이 용기의 바닥과 벽에 석출되어 감소되는 것으로 생각된다.

Ni-B-BN계에서는 pH가 14에서 최대의 석출량을 나타내고 pH가 12.5이하에서는 시편의 색상이 암흑색으로 변하고 또한 석출량도 감소되었다. 이 현상은 NaBH₄가 가수분해되어 BH₄⁻와 Ni²⁺이온이 결합하여 난용성염이 침전물이 생성되는 원인으로 생각된다.

Fig 6과 7은 NaH₂PO₃와 NaBH₄의 첨가량에 따른 석출량을 나타낸 것이다. NaH₂PO₃의 경우에는 12g/l, NaBH₄에서는 1.2g/l에서 최대의 석출량을 나타내고 그 이상에서는 니켈이온과 환원제의 양적인 비가 맞지 않고 환원능이 강하게

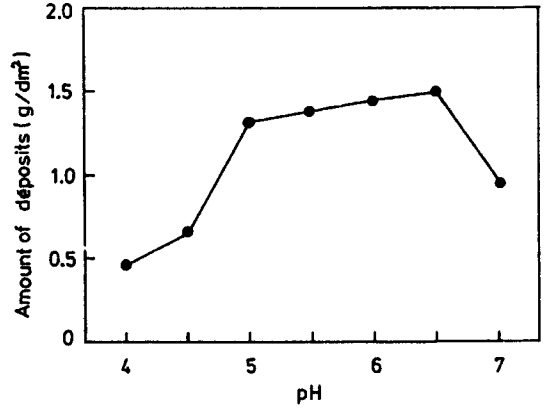


Fig. 4. Rate of nickel-phosphous-boron nitride codeposition from nickel sulfate bath as a function of the pH for 120min.

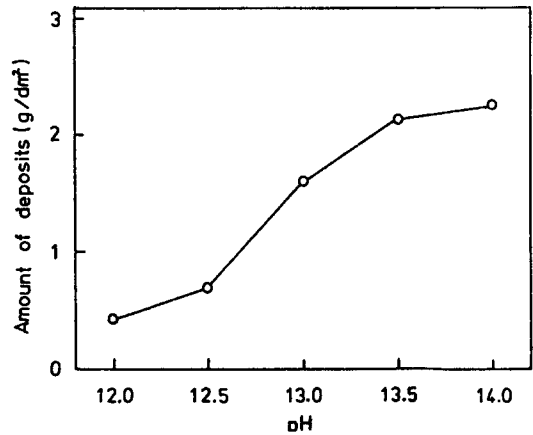


Fig. 5. Rate of nickel-boron-boron nitride codeposition from nickel chloride bath with pH for 120min.

되어 용기의 벽과 바닥에 흑색분말의 니켈이 침전되었다. 그리고 NaBH₄가 NaH₂PO₃보다 석출율이 높게 나타났다. 이것은 石橋¹¹⁾ 등에 의하면 BH₄⁻은 pH가 14에서 표준산화-환원전위가 -1.24V(NHE)이고 H₂PO₃⁻는 -1.57V(NHE) 이라는 보고와 일치하고 있다.

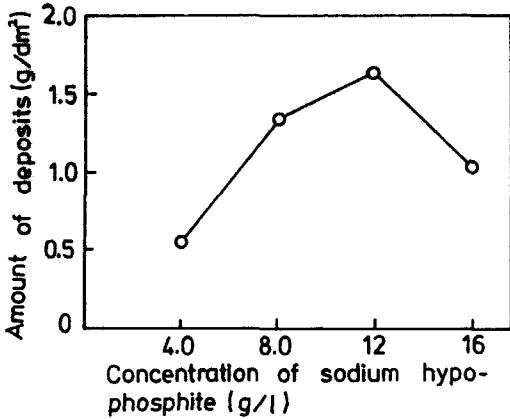


Fig. 6. Relation between amount of deposits and concentration of sodium hypophosphite (Temp.; 95°C, pH; 6.0)

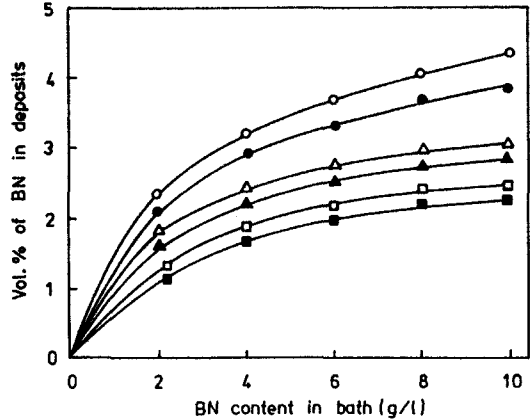


Fig. 8. BN content in the deposits with increasing BN and reducing agent in bath

- : NaBH₄, 1.5g/l
- : NaH₂PO₂, 12g/l
- △- : NaBH₄, 1.2g/l
- ▲- : NaH₂PO₂, 8.0g/l
- : NaBH₄, 0.8g/l
- : NaH₂PO₂, 4.0g/l

환원제와 BN의 첨가량이 많아지면 석출량과 BN의 공석량도 증가되었다. 도금층중에 BN 입자의 공석량은 Guglielmi¹²⁾의 흡착모델식 즉

$$\frac{c}{d} = A \left(\frac{1}{k} + c \right)$$

여기서 C : 도금욕중의 입자의 체적분율

α : 도금층중의 입자의 체적분율

A, k : 입자의 흡착에 관계되는 상수이고

C/α와 C를 plot하면 직선관계가 성립된다는 모델식에 적용될 것으로 생각된다.

본 실험의 결과를 적용하면 BN의 첨가량이 4 g/l 이상에서는 C/α와 C와의 관계가 거의 직선적인 형태를 나타내었다. 따라서 BN의 공석과정은 BN입자가 시편에 충돌하는 물리적인 흡착과 입자가 니켈 석출부위에 휩싸여 석출층에 끼워지는 화학적인 흡착에 의해 공석되는 것으로 생각된다.

Photo. 1은 Ni-P-BN계의 복합도금층의 단면현미경 조직이다. (a)는 BN가 1.2 v/o이고 (b)와 (c)는 각각 3.0 v/o, 9 v/o이다. 조직사진 중에

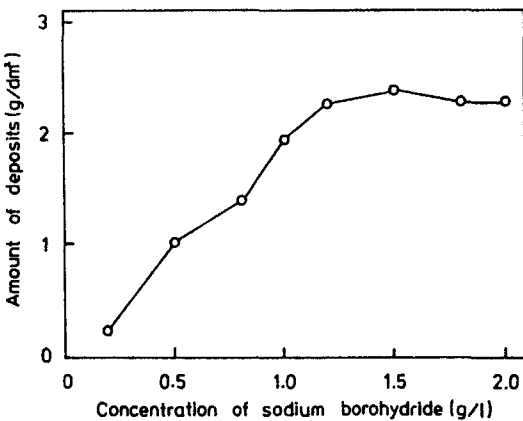


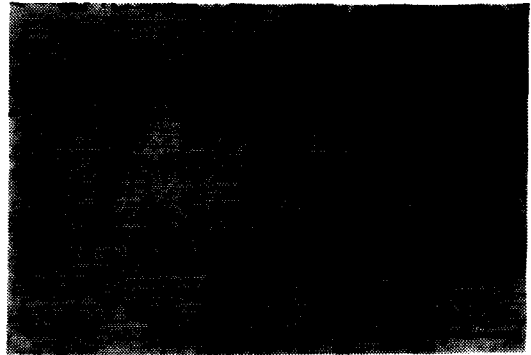
Fig. 7. Relation between amount of deposits and concentration of sodium borohydride. (Temp.; 95°C, pH; 14)

3-2 도금욕중에 BN의 첨가량과 공석량과의 관계.

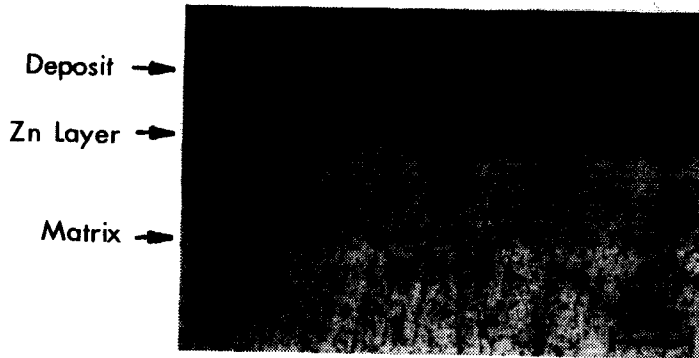
도금욕의 온도와 pH를 최적의 조건으로 하고 욕의 교반속도를 일정하게 하였을 때 환원제와 BN의 첨가량에 따른 BN의 공석량을 조사한 것이 Fig. 8이다.



(a) Ni-P-1.2v/oBN



(b) Ni-P-3.0v/oBN



(c) Ni-P-9.0v/oBN

Photo. 1 Cross-section of Ni-P-BN Composites.

검은 점이 BN입자이고 평균입자크기를 $1.34\mu\text{m}$ 로 고려하면 비교적 균일하게 분산된 것으로 보인다. Photo. 2는 주사전자현미경으로 관찰한 조직사진이다. (a)는 BN가 첨가되지 않은 경우이며 (b)는 3.0v/o 공석된 것이다. 결정입체와 Ni-P matrix 위에 둥근 점으로 보이는 것이 BN입자이다. 또한 Ni-B-BN계에서도 이와 유사한 결과를 보였다.

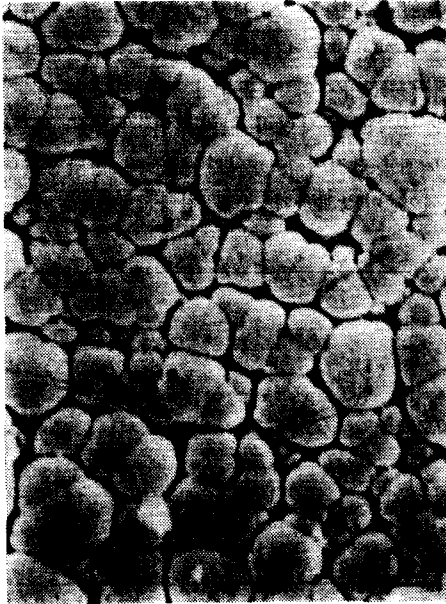
4. 열처리에 따른 기계적인 성질

4-1 열처리에 대한 조직과 경도변화.

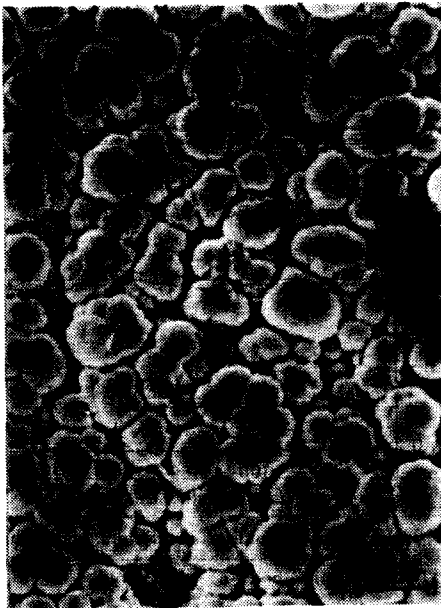
열처리 시편은 NaH_2PO_4 와 NaBH_4 의 환원제를 각각 $12\text{g}/\ell$, $1.2\text{g}/\ell$ 로 첨가하여 도금층중에 P와 B의 함량이 9%와 11%정도가 되는 비정질 조직에

BN을 첨가한 것이다. Ni-P-BN와 Ni-B-BN 계를 각 온도에서 1시간 동안 열처리한 결과는 Fig. 9와 같다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 경도가 증가하여 400°C 에서 최대의 경도값을 나타내었다. 400°C 에서 Ni-9%P-2.9v/o BN의 경도값은 $H_v 980$ 이었고 Ni-11%B-3.0v/oBN의 경우에는 $H_v 1,100$ 이었다. 이들 경도값은 2원계의 경우보다 약간 높은 값이 되고 경질 크롬도금과 대등한 값을 나타내었다. 또한 열처리에 따른 조직을 조사하기 위하여 Ni-P-2.9v/oBN 시편을 택하여 열처리-전후의 X-ray 회절시험을 한 결과는 Fig. 10과 같다.

X-ray 회절결과와 비교하면 300°C 까지는 비정질 조직의 내부응력이 생겨서 경도가 점차 증가하는 것으로 생각되고 300°C 에서 400°C 까지의 범위에서



(a) Ni-P



(b) Ni-P-3.0v/oBN

Photo. 2 Scanning electron micrographs of Ni-P and Ni-P-BN composites.

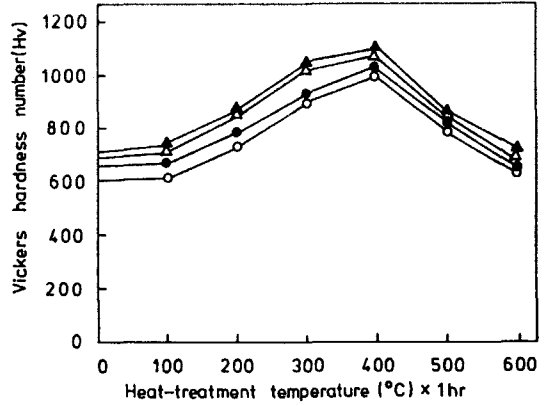


Fig. 9 Effect of the heat-treated temperature on hardness of deposits

○ - : Ni-9%P-1.7v/oBN △ - : Ni-11%B-1.8v/oBN
 ● - : Ni-9%P-2.9v/oBN ▲ - : Ni-11%B-3.0v/oBN

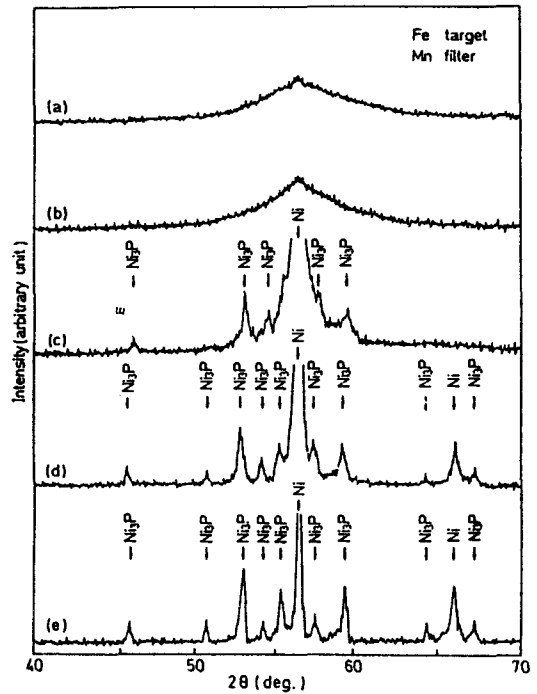


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of Ni-9%P-2.9v/oBN codeposits. (as-coatings and after heat-treatment for 1 hour)

(a) as-coating (b) 200°C (c) 300°C
 (d) 400°C (e) 600°C

는 Ni_3P 와 Ni_3B 의 미세한 석출물이 생성되며 400°C 이상에서는 석출물들이 조대화되면서 내부응력⁽¹⁾의 소멸이 일어나는 것으로 생각된다.

4-2 내마모성과 자기윤활성.

$Ni-P-BN$ 와 $Ni-B-BN$ 계의 도금층의 내마모성에 미치는 BN공석량에 대하여 조사한 결과를 Fig.11에 나타내었다.

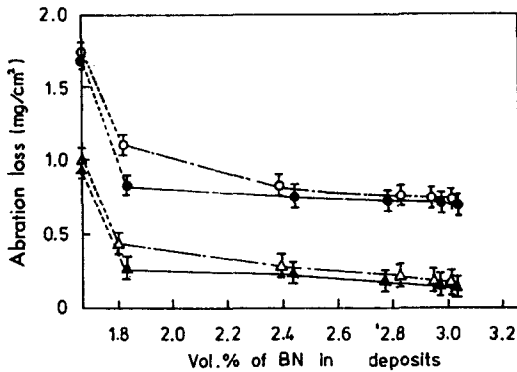


Fig. 11. Effect of abrasion loss on codeposition of BN.

(as-coating; -○- Ni-P-BN, -●- Ni-B-BN after heat treatment; -□- Ni-P-BN, -▲- Ni-B-BN)

마모량은 4 개의 시편을 리시하라식 마모시험기로 1,000cycle동안 마모한 량을 평균치로 하였다. $Ni-P-1.8v/oBN$ 경우에는 마모량이 1.2mg이었고 2.4v/o이상에서는 거의 변화가 없었다. 그러나 $Ni-P-BN$ 계에서는 1.8v/o에서 0.8mg을 나타내고 그 이상의 공석량에서도 변화는 거의 없었다. 이들 마모성은 경질도금의 내마모성과 대등함을 알 수 있다. 400°C에서 1시간 동안 열처리한 경우에는 열처리하기전의 내마모성에 비해 3배 정도가 향상되었다. 이것은 공석된 BN입자 주위의 $Ni-P$ 와 $Ni-B$ matrix가 비정질조직에서 부터 결정화가 일어나므로서 석출경화 현상을 나타냄과 동시에 BN입자를 치밀하게 에워싸기 때문으로 생각된다.

BN의 공석량이 자기윤활성에 미치는 영향을 Fig.

12에 나타내었다. 공석량이 2.4v/o일 때 가장 양호한 윤활상태로 나타나고 이 조건이 윤활작용을 위해서 BN입자의 점유율이 적합하다는 것을 알 수 있다. BN의 공석량이 많아지면 윤활에 필요한 면과의 접촉면적이 증가되기 때문에 전단응력이 크게 되어 마찰계수가 높게 된다고 생각된다.

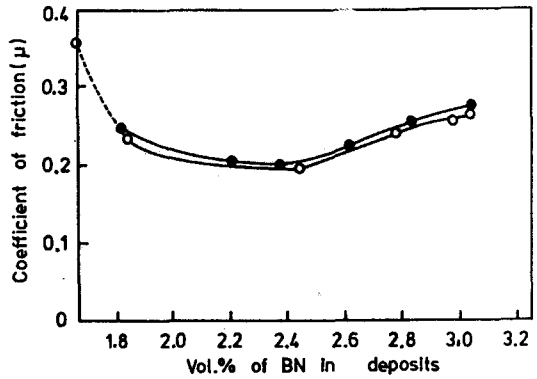


Fig. 12. Relation between friction coefficient and vol % of BN in deposit

(-●- Ni-P-BN, -○- Ni-B-BN)

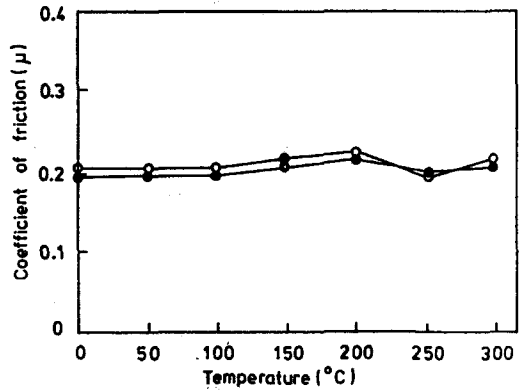


Fig. 13. Variation of friction coefficient under heating

(-●- Ni-P-BN, -○- Ni-B-BN)

일반적으로 내마모성 재료들은 열을 받으면 응착 마모의 현상이 일어난다. 따라서 본 연구에서 얻은 2.4v/o BN피막의 응착마모성에 대한 조사 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 150°C까지는 실온에서의 마

찰계수 값과 거의 동일하고 200°C 부근에서 약간 상승하는 경향을 보이지만 300°C 정도의 열에 의해서도 영향을 받지 않았다. 이 결과 비교적 고온에서도 BN의 공식피막은 자기 윤택성을 유지하고 있음을 알았다.

5. 결 론

Ni-P와 Ni-B무전해 도금욕에 BN입자를 분산제로 첨가하여 Ni-P-BN과 Ni-B-BN 3원계 복합도금을 할 때 도금조건과 도금피막의 기계적인 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ni-P-BN과 Ni-B-BN계에서 도금욕의 pH와 온도는 전자의 경우 각각 6.0, 95°C 이었고 후자는 14, 95°C였다.

2) 도금층중에 BN의 공식율은 환원제의 농도와 BN입자의 첨가량에 따라 증가되었고 내마모성은 경질 크롬도금에 대등하고 공식율이 2.2~2.4v/o가 되면 자기윤택성의 기능을 할 수 있다.

3) 열처리를 했을 때 400°C에서 최대의 경도값을 나타내었고 1시간 동안 열처리 한것은 열처리하기 전의 경우보다 3배 정도가 향상되었다. 열처리에 의한 자기윤택성의 기능은 150°C까지는 실온의 경우와 동일하고 300°C에서도 옹착현상은 없었다.

후 기

본 연구는 1983년도 한국과학재단의 학술연구 조성비 지원으로 수행 하였으므로 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 林忠夫 : 金屬表面技術, 28, 490(1977)
2. F. K. Sautter : J. Electrochem. Soc., 110, 557 (1963)
3. 山口文雄, 黒山奇重彦, 渡邊信淳 : 電氣化學會誌, 43, 57(1975)
4. P. K. Gupta, A. N. Tiwari and B. K. Agrawal : Trans. JIM, 23, 320(1982)
5. W. Metzger, Th. Florian : Trans. Inst. Metal Finishing, 54, 174(1976)
6. 本間英夫, 三井秀雄, 水島信也 : 金屬表面技術, 23, 539(1977)
7. K. Parker : Plating, 61, 834(1974)
8. D. W. Snaith, P. D. Groves : Trans. Inst. Metal Finishing, 50, 95(1972)
9. C. Minjer and A. Brenner : Plating, 44, 1297 (1957)
10. 渡辺徹, 田辺良美 : 日本金屬學會誌, 39, 831 (1975)
11. 石橋知, 鷹野修, 青木公二 : 金屬表面技術, 25, 56(1974)
12. N. Guglielmi : J. Electrochem. Soc., 119, 1009(1972)