



전기도금법에 의해 생성된 Ni-B 합금도금층의 물성에 미치는 B 함량의 영향

이규환*, 장도연, 권식철

한국기계연구원 표면연구부

Influence of B Content on Properties of Ni-B Electrodeposit

Kyu Hwan Lee*, Doyon Chang, Sik Chul Kwon

Surface Eng. Dept., Korea Institute of Machinery & Materials
 66 Sangnam-dong, Changwon, Gyeongnam 641-010, Korea

(Received 7 June 2004 ; accepted 10 August 2004)

Abstract

The influence of the boron content on the various properties of Ni-B alloy films produced by electrodeposition was investigated. The considerable reduction in grain size was observed with increasing boron content. The internal stress was tensile and increased linearly with increasing boron content. Hardness increased up to 750H_v at 2 at% boron and then kept the value to 11 at% boron for as-plated Ni-B coatings. The hardness of Ni-B films increased up to 1,250H_v due to the intermetallic Ni₃B precipitation by the heat treatment, and maximum hardness of each coating increases with boron content. Wear resistance decreased with increasing the boron content because of high friction coefficient and brittle fracture of film which has higher content of boron.

Keywords : Ni-B, Electrodeposition, Ni₃B, Codeposited boron, Hardness, Wear resistance

1. 서 론

6가크롬 대체재료로서 여러가지 니켈계 합금도금층이 주목받고 있다^{1,4)}. 그 중에서 Ni-B 합금은 표면특성과 마모특성이 크롬도금층의 특성과 유사한 것으로 알려져 있다. 도금직후의 Ni-B 합금도금층은 경도는 약 600~700 Hv이며, 열처리를 함으로써 최대 약 1,200 Hv의 경도를 얻을 수 있다^{5,6)}.

Ni-B 합금도금은 주로 borohydride, hydrazine borane, pyridine borane, dimethylamine borane과 같은 환원제를 사용하는 무전해 도금법에 의해 제조되고 있으나, 높은 도금온도(80~90°C)와 높은 pH 값 (13~14) 등으로 인해 용액의 안정성이 떨어지고 관리가 어렵다. Ni-B 합금도금은 전기도금법으로도 얻을 수가 있다. 전기도금법은 무전해도금법에 비

하여 도금공정 및 용액관리가 용이하다는 장점을 가지고 있으며, 더욱이 도금층의 물리적, 기계적, 화학적 성질을 결정짓는 B의 함량을 쉽게 조절할 수 있다. 그럼에도 불구하고 전기도금법으로 Ni-B 합금을 얻은 예는 그리 많지 않다. 보고된 대부분의 Ni-B 전기도금용액은 Ni 도금용액(주로 Watts 욕)을 기본으로 하고 무전해 도금용액에서 사용하는 환원제가 첨가되어 있다. 그러나 Ni-B 전기도금에 대한 연구가 적기 때문에 Ni-B 합금의 전착거동과 제물성에 대하여 충분히 이해되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 여러 가지 전기도금 공정을 변화시키면서 Ni-B 합금의 전착거동을 이해하고 열처리 전후의 B의 함량에 따른 Ni-B 합금도금층의 구조와 물성의 변화를 알아보하고자 하였다.

*Corresponding author. E-mail : lgh1636@kmail.kimm.re.kr

2. 실험방법

10 cm×10 cm 크기의 AISI 304 스테인레스강판을 Ni-B 합금도금의 시편으로서 사용하였다. 양극으로는 Ti 판위에 Ir/Ta이 코팅된 MMO(Mixed Metal Oxide)전극을 사용하였다. 시편은 알칼리 탈지액에서 탈지 후 수세를 하고 Ni 스트라이크 용액에서 7 A/dm²의 전류밀도로 30초간 스트라이크를 한 뒤 곧바로 도금을 하였다. 도금을 하는 동안 용액은 공기교반을 실시하였다. Ni-B 합금도금 용액의 조성은 표 1에 나타내었다.

도금 직후 도금층내에 공석된 B을 정량분석하기 위하여 유도결합 플라즈마 발광분광법(Inductive Coupled Plasma Emission Spectroscopy, ICP)을 이용하였다. 정량분석을 위한 분석 시료는 40% HNO₃ 용액에서 도금층을 완전히 용해시킨 뒤 적당히 희석을 하여 사용하였다. 도금층의 표면형상은 SEM과 AFM으로 관찰하였다.

도금 직후 과포화된 Ni-B 합금도금층으로부터 Ni와 B의 금속간화합물의 석출과 경도변화와의 관계

를 밝히기 위하여 Ni-B 도금층을 200~700°C에서 1시간동안 수소 분위기에서 열처리를 수행하였다. 도금층의 구조적 변화는 XRD, DSC 및 TEM을 이용하여 관찰하였다. 경도는 Vickers 미세 경도기를 사용하였고 하중은 50 g이었다. Spiral Contractometer를 이용하여 Ni-B 합금도금층의 내부응력을 측정하였다. 내부응력을 측정하기 위한 도금층의 두께는 20 μm로 조절하였다. 마찰계수와 마모특성을 관찰하기 위하여 Ball-on-disk 마모시험을 수행하였는데, 이 시험은 상대습도 40±5%를 유지한 상온의 대기 중에서 윤활제없이 수행되었다. 마모볼은 지름이 3 mm인 루비볼을 사용하였고 수직방향으로 30 N의 하중을 부과하였으며, 주행속도는 100 m/min이었다. Taber 마모시험도 동시에 행하였는데 마모륜은 CS-17을 사용하였고, 시험전 후의 시편의 마모량을 측정하여 1,000 cycle당 마모량(mg)을 Taber 마모지수(Taber Wear Index, TWI)로 정의하여 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni-B 전착층의 표면형상 및 구조

도금공정을 변화시키면서 도금층의 B의 함량이 각각 2, 6, 9, 11at%인 Ni-B 합금도금층을 얻었다. 그림 1은 B 함량 변화에 따른 Ni-B 합금도금층의 표면형상을 SEM 및 AFM으로 관찰한 것이다. (a)는 광택제를 첨가하지 않은 와트욕에서 얻어진 순수 Ni 도금층으로 결정립이 조대하게 성장하여 거친 표면을 이루는 것을 볼 수 있다. (b)는 Ni-2at%B 도

Table 1. Bath composition of Ni-B alloy plating

Bath Composition	
NiSO ₄ · 6H ₂ O	240 g/l
NiCl ₂ · 6H ₂ O	45 g/l
H ₃ BO ₃	30 g/l
TMAB((CH ₃) ₃ NBH ₃)	1~7 g/l
Sodium Lauryl Sulfate (C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na)	50 ppm

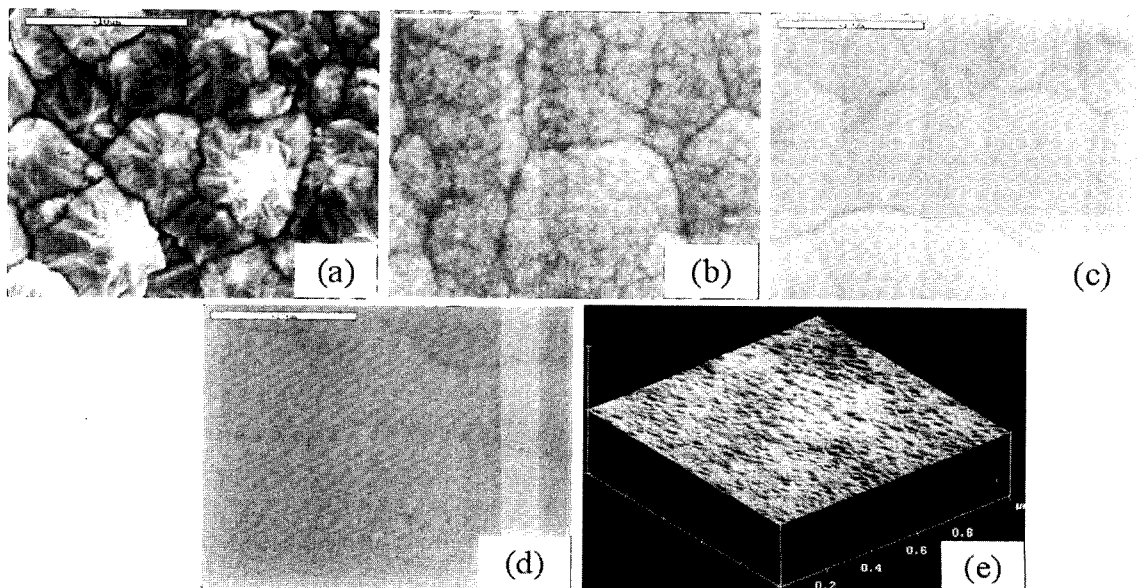


Fig. 1. The change of surface morphology of Ni-B coatings with boron content. Scanning electron micrographs of (a) Pure Ni (b) Ni-2at% B (c) Ni-6at% B (d) Ni-9at% B (e) atomic force micrographs of Ni-11at% B coating.

금층의 표면형상이다. 많은 구형의 작은 nodule로 구성된 약 10 μm 크기의 결정립으로 구성된 표면 형상을 나타내고 있으며 겉보기에 광택이 없었다. (b)는 Ni-6at%B 도금층으로 결정립의 크기가 다소 작아졌으나 결정립 내부의 nodule은 완전히 사라지고 평활해졌다. 육안으로 볼 때는 도금층이 약간의 광택을 띠고 있다. (c)의 Ni-9at%B 도금층에서는 거의 결정립을 관찰하기 어려웠으며 매우 평활하였다. (d)의 Ni-11at%B 도금층에서는 SEM으로 관찰하기 힘들 정도로 표면이 너무 평활하여 AFM으로 관찰하였다. AFM 이미지의 XY축은 각각 0.2 μm이며 Z축은 500 nm이다. AFM 이미지에서도 표면의 요철이 거의 없는 것처럼 보이며, 실제 표면의 평균 조도(Ra)는 2.47 nm로 매우 평활하였다. 육안으로는 경면의 표면을 관찰하였다. 그림 1을 종합해보면 Ni-B 합금도금층에서 B의 함량이 증가할수록 표면이 급격히 평활해져서 표면조도가 감소하고 경면을 나타내는 것을 알 수 있었다.

그림 2는 도금된 Ni-B 합금도금층의 X-ray 회절 패턴이다. 순수 Ni 도금층은 44.5°, 51.5°, 76.3°에서 (111), (002), (220)면에 해당하는 좁고 날카로운 피크가 나타났다. Ni-2at%B는 Ni 도금과 동일한 피크가 관찰되었지만 피크의 폭이 약간 넓어졌으며 44.5°의 피크만 매우 높은 강도를 나타내고 나머지 두 면에 대한 피크는 크게 감소하였다. B의 함량이 6, 9at%가 되면서 44.5°의 피크만이 지배적이며 그 폭이 점점 넓어지고 나머지 면의 피크는 급격히 감소하는 것이 관찰되었다. Ni-11at%B 도금층은 44.5°에서 매우 넓은 폭을 갖는 피크만이 관찰되면서 나머지 면의 피크는 사라졌다. 일반적으로 결정면의 피크의 폭이 넓어지는 것은 결정립의 크기가 작아진다는 것을 뜻하므로 Ni-B 합금도금층에서 B의

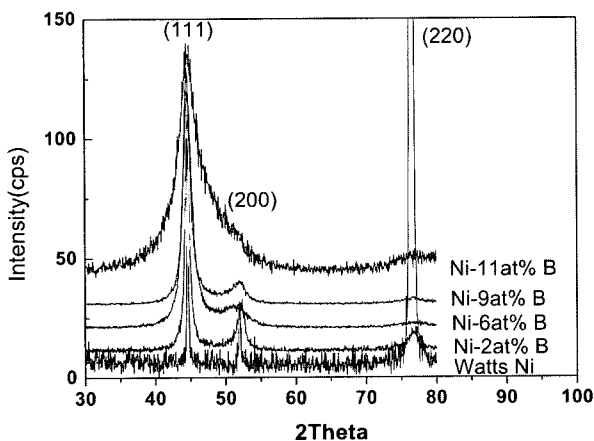


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-deposited Ni-B alloys for various content of boron.

함량이 증가함에 따라 Ni 결정립이 작아져서 나노 결정립 혹은 비정질화 되는 것으로 해석할 수 있다. 이것은 그림 1에서 보았듯이 B의 함량이 증가함에 따라 결정립이 작아지고 표면이 경면화되는 현상과 잘 일치하는 것이다. 또한 합금원소의 함량 증가로 인한 결정립 미세화 및 비정질화 거동은 Ni-P, Ni-W 및 Co-P와 같은 유기공석형 합금도금에서 잘 알려진 현상이다^{7,8}. 그러나 TEM의 관찰한 결과 Ni-11at%B도 1~3 nm의 크기의 등방형 결정립을 갖는 나노결정구조를 하고 있었다.

3.2 열처리된 Ni-B 합금층의 구조

그림 3의 (a)는 B의 함량이 각각 2, 6, 9, 11at%인 Ni-B 합금 도금층의 DSC 곡선이다. DSC 곡선에서는 각각 370, 363, 292 및 290°C에서 한 개의 발열반응 피크가 관찰되었다. 이들 피크온도를 B 함량에 따라 도식화하면, 그림 (b)와 같이 B의 함량이 증가함에 따라 피크의 온도가 낮아짐을 알 수 있다.

DSC 데이터를 근거로 B함량이 다른 4가지 Ni-B

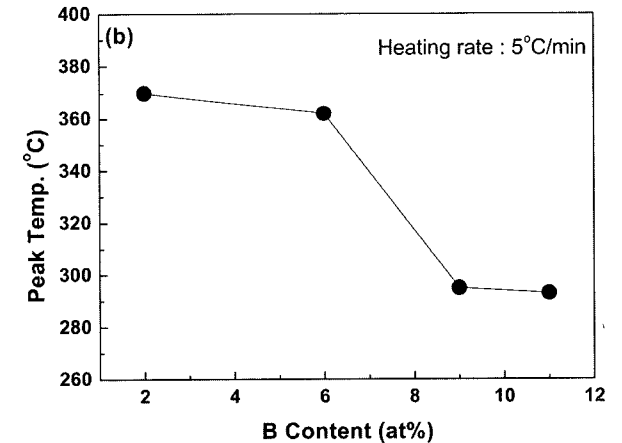
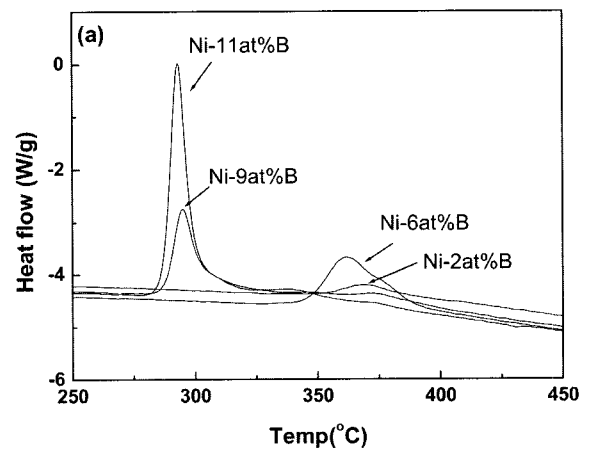


Fig. 3. Differential scanning calorimetry (DSC) curves of electrodeposited Ni-B coatings (a) and DSC peak temperature as a function of boron content (b).

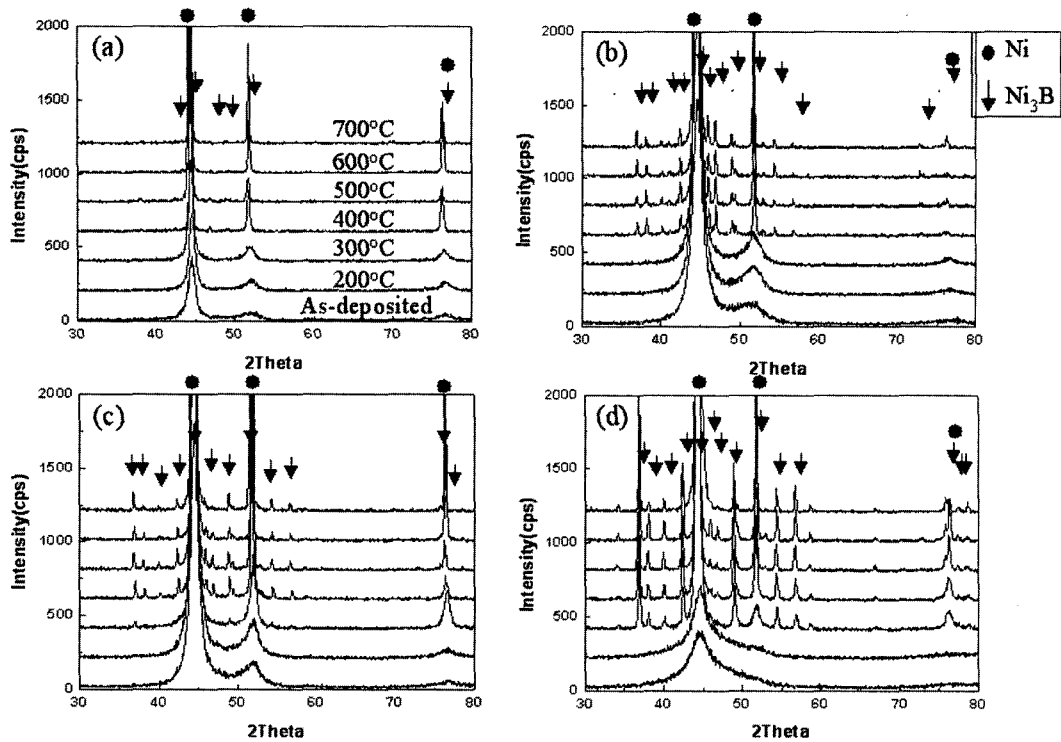


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of heat-treated Ni-B alloy coatings at various temperatures (a) Ni-2at% B (b) Ni-6at% B (c) Ni-9at%B (d) Ni-11at%B.

도금층을 200°C에서 700°C까지 100°C 간격으로 수 소분위기 하에서 1시간 동안 열처리한 뒤 X-ray 회 절패턴을 측정하였다. 그림 4는 X-ray 회절패턴을 보여준다. (a)의 Ni-2at%B 도금층을 보면, 200°C와 300°C에서는 회절 피크에 큰 변화가 없으나 400°C 에서는 Ni의 (111), (200) 및 (220)면에 해당하는 44.5°, 51.5°, 76.3°에서 날카로운 피크가 나타나면서 강도는 작지만 Ni 이외의 새로운 피크가 나타나는 것이 관찰되었다. 이것은 B이 과포화되어 있는 Ni-B 합금도금층에서 금속간 화합물인 Ni₃B의 석출에 따른 Ni의 피크와 Ni₃B 피크로 확인 되었다. (b)의 Ni-6at% 도금층에서는 (a)와 거의 동일한 거동을 보 이나, Ni₃B의 피크가 좀더 크고 확실하게 관찰되었 다. 반면, (c)의 Ni-9at%B와 (d)의 Ni-11at%B 도금 층은 Ni₃B 피크가 300°C에서 관찰되었고 회절강도 도 더욱 높아졌다. 이상의 X-ray 회절시험 결과는 그림 3의 DSC 결과와 잘 일치하였는데, Ni-B 합금 도금층은 B의 함량이 높을수록 열적 안정성이 낮 아 열처리에 더 낮은 온도에서 Ni₃B 상이 석출 되는 것이라고 해석할 수 있다.

3.3 Ni-B 합금도금의 물성

그림 5는 Ni-B 도금층의 B 함량 변화에 따른 내 부응력의 변화를 측정한 결과이다. 내부응력은 인 장응력이었으며 전착층 내에 B의 함량이 증가함에

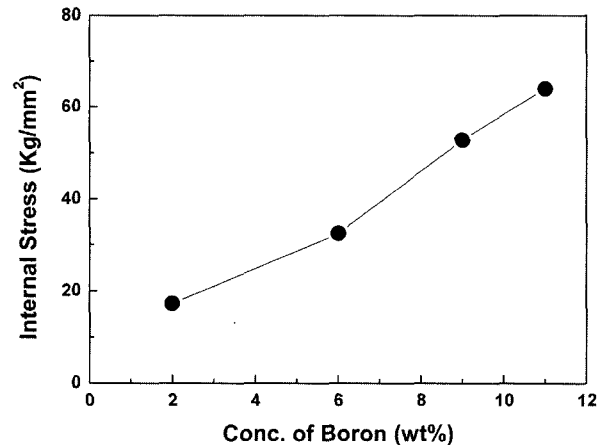


Fig. 5. The change of internal stress as a function of boron content.

따라 직선적으로 증가하는 거동을 나타내었다. Ni- 11at%B 전착층의 내부응력 값인 63.9 kg/mm²은 와 트욕에서 얻어지는 Ni 도금층의 내부응력값의 약 2배에 해당하는 매우 높은 응력으로, 이로 인해 Ni-B 도금층에는 많은 크랙이 발생한 것으로 판단되 었다. 도금층의 내부응력 발생에 대한 원인은 다양 하지만 산성도금용액에서는 도금층 내부로의 수소 혼입에 의해 주로 인장응력이 발생하는 것으로 알 려져 있다. 오노다 등은 Ni-B 도금층 내의 혼입된 수소의 양을 측정하였는데, B의 함량에 따라 수소

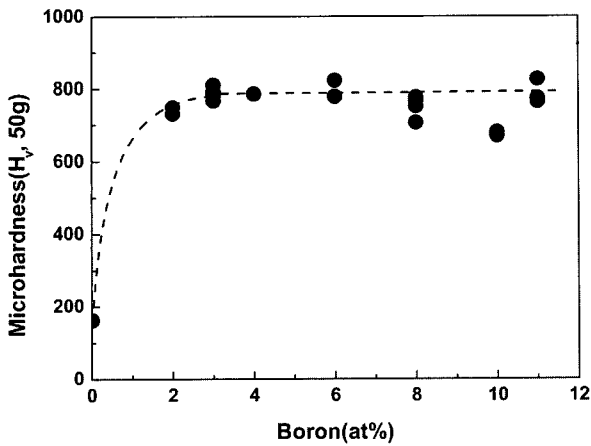


Fig. 6. Relationship between hardness and codeposited boron for as-plated Ni-B alloy coatings.

가 400 ppm에서 1,200 ppm으로 직선적으로 증가하는 것을 관찰하였다⁹⁾. 그러므로 Ni-B 도금층의 B 함량에 대한 인장응력의 직선적 거동은 도금층 내에 혼입된 수소와 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 볼 수 있다.

그림 6은 도금 직후의 Ni-B 전착층의 B 함량 변화에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 최초 2at% B까지는 경도가 750 Hv까지 급격히 증가하다가 11at%B까지는 700과 800 Hv 사이의 값으로 일정하게 유지되었다. 이 경도값은 Cr 도금층의 경도와 비슷한 값이다. 최초의 경도증가는 B의 혼입에 따른 고용강화 효과와 결정립 미세화 효과 및 내부응력 증가에 의한 것으로 설명될 수 있다.

그림 7은 열처리에 따른 Ni-B 전착층의 경도변화를 나타낸 것이다. 열처리를 함에 따라 모든 Ni-B 합금도금층은 경도가 증가하기 시작하여 300°C에

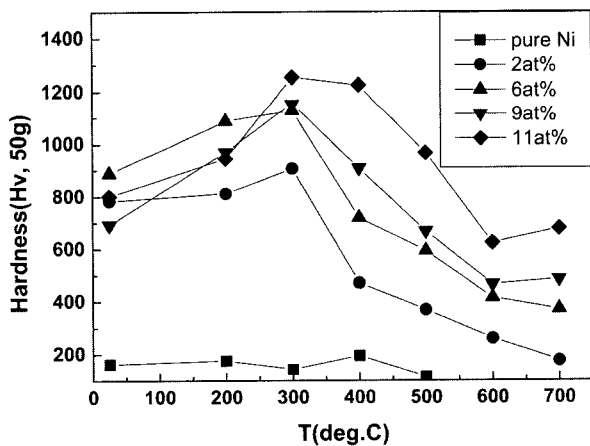


Fig. 7. Variation of microhardness of Ni-B alloy coatings after heat treatment at various temperatures for 1 hour.

서 최대값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 다시 경도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Ni과 B의 금속간 화합물인 Ni₃B의 석출에 기인하는 거동으로 이해되며 합금도금층내에 B의 함량이 클수록 최대경도는 증가하였다. 또한 열처리 전에는 B의 함량에 따른 경도차이가 적었으나 300°C이상에서는 B 함량에 따른 경도차이가 크게 나는 것을 알았으며 이는 Ni₃B의 석출량의 차이에 의한 석출경화 정도의 차이 인것으로 해석할 수 있다. Ni-B 합금도금층에서 얻은 최대의 경도값은 Ni-11at%B 도금층을 300°C에서 열처리하였을 때 얻어진 1,250 Hv이었다.

그림 8은 Ni-B 합금도금층의 마모시험 결과이다. (a)는 Ball-on-disc 마모시험 결과인데 B의 함량이 증가함에 따라 마모 부피가 점점 급격하게 증가하는 거동을 보인다. (b)는 Taber 마모시험 결과이다. Ball-on-Disc 마모시험 결과와 유사하게 B의 함량이 증가함에 따라 TWI 지수가 증가하였다. 이 두가지 마모시험 결과를 종합해보면 B의 함량이 증가함에

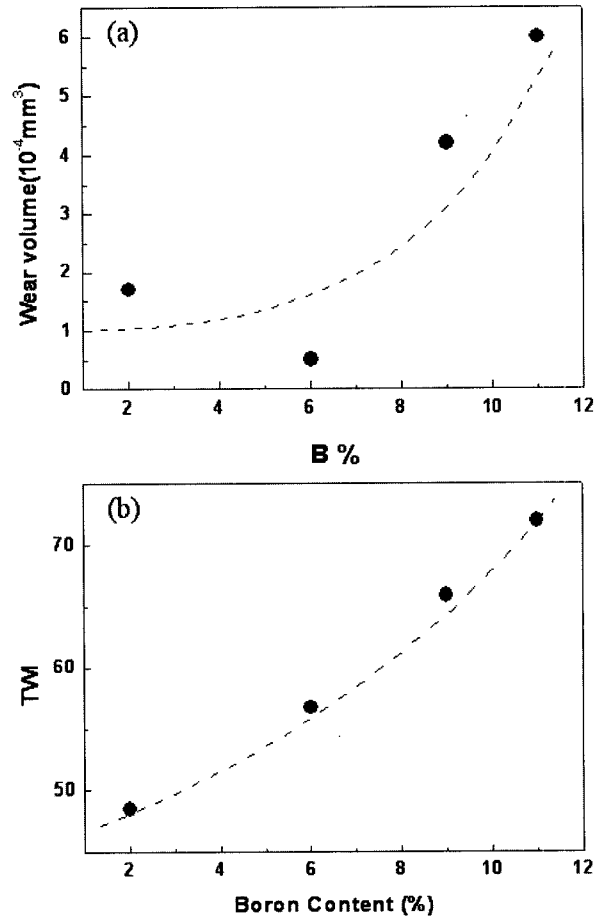


Fig. 8. The wear resistance as a function of boron content for Ni-B alloy coatings. Result of ball-on-disc wear test (a) and Taber abrasive wear test (b).

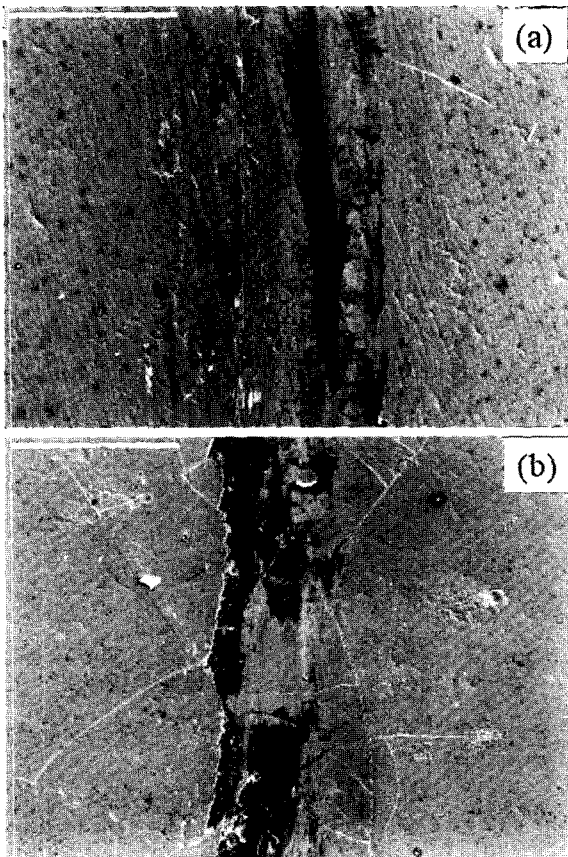


Fig. 9. Scanning electron micrographs of wear tracks after ball-on-disc wear test for Ni-B alloy coatings (a) Ni-6at% B (b) Ni-11at% B.

따라 내마모 특성이 나빠진다는 것을 알 수 있었다. Ni-P 합금도금계에서는 경도와 내마모성은 직선적인 관계를 갖는 것으로 보고되고 있지만 Ni-B에서는 다른 결과를 나타내고 있다⁹⁾.

그림 9는 ball-on-disc 마모시험 후 마모흔을 SEM으로 관찰한 것이다. (a)의 Ni-6at%B는 도금층의 일부가 이차되는 현상이 관찰되는 것으로 보아 응착 마멸의 형태로 마모되는 것으로 판단된다. 한편 (b)의 Ni-11at%B 도금층은 마모흔 주위에 도금층에 많은 크랙과 함께 도금층이 깨져나가는 현상이 발견되었다. 즉, 마모시험 도중 도금층의 취성과파괴가 일어난 것으로 보이고, 이로 인해 마모량이 증가한 것으로 생각된다.

그림 10은 B 함량이 다른 4가지 Ni-B 합금도금층의 마찰계수를 측정된 결과이다. Ni-B 도금층에서 마찰계수는 B의 함량이 증가함에 따라 0.2에서 0.45로 증가하는 경향을 나타내었다. 마모흔의 SEM 관찰결과와 마찰계수 측정결과로부터 Ni-B 도금층에서 B의 함량이 낮으면 낮은 마찰계수를 갖고 B의 함량이 높으면 높은 마찰계수와 함께 취성과파괴가 일어나므로 B의 함량이 높을수록 마모특성이 나

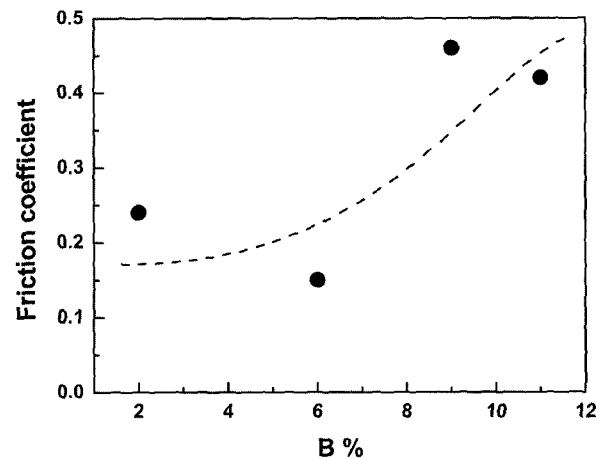


Fig. 10. The relationship between the friction coefficient and boron content for as-plated Ni-B alloy coatings.

빠지는 것이라고 해석할 수 있겠다.

한편 내마모용 도금으로 응용이 되는 다른 Ni계 합금인 Ni-P 혹은 Ni-W 합금도금층의 마찰계수는 일반적으로 0.6~0.8의 값을 나타내고, Cr 도금 또한 약 0.3의 값을 나타내는 것과 비교해보면, Ni-2at%B 도금층의 마찰계수 값인 0.2는 매우 낮은 값으로 Ni-B 합금도금층의 마모관련 응용성에 대한 전망이 밝다는 것을 의미한다.

4. 결 론

전기도금법으로 Ni-B 합금을 얻었다. Ni-B 합금도금층에 공석된 B의 함량의 변화는 도금층의 구조와 특성에 다음과 같은 영향을 미쳤다.

1. B의 함량이 증가함에 따라 도금층의 표면은 경면화되었고, 결정립은 급격하게 미세화되었다. Ni-11at%B의 경우 결정립의 지름이 1~3 nm인 나노결정립이었다.
2. Ni-B 합금도금층의 내부응력은 인장응력 성분이었고, B의 함량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다.
3. Ni-B 합금도금층의 경도는 B가 2at%까지는 750 Hv로 급격히 증가하고 그 이후에는 B의 함량과 무관하게 거의 일정하였다.
4. 합금도금층의 경도는 열처리를 함에 따라 Ni₃B의 석출로 인해 경도가 증가하며 B의 함량이 클수록 경도는 더욱 증가하였다.
5. Ni-B의 내마모 성능은 B의 함량이 증가할수록 감소하였는데 이것은 B 함량이 증가함에 따라 마모계수가 증가하고 마모시험 중에 도금층의 취성과파괴가 일어나기 때문인 것으로 설명할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Donten, J. Osteryoung, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1992) 496.
2. O. Younes, E. Gileadi, *T. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C100.
3. V. D. Papachristos, C. N. Panagopoulos, P. Leisner, *M. B. Olsen, U. Wahlstrom, Surf. Coat. Technol.*, 105 (1998) 224.
4. H. D. Park, D. Chang, K. H. Lee, S. G. Kang, *Plating & Surface Finishing*, 88 (2001) 64.
5. T. V. Gaevskaya, I. G. Novotortseva, L. S. Tsybulskaya, *Metal Finishing*, (1996) 100.
6. M. Onoda, L. Shimizu, Y. Tateishi, T. Watanabe, *Trans. IMF*, 76 (1), (1998) 41.
7. T. Yamasaki, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 1497.
8. G. Graef, K. Anderson, J. Groza, A. Palazoglu, *Mater. Sci. Eng.*, B41 (1996) 253.
9. D. H. Jeong, U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo, *Scripta Materialia*, 48 (2003) 1067.