

무전해도금법으로 형성한 Ni-P-SiC 복합도금막의 특성

이흥기, 이호영*, 전준미

한국생산기술연구원 나노표면기술팀

Properties of Ni-P-SiC Composite Coating Layers Prepared by Electroless Plating Method

Hong-Kee Lee, Ho-Young Lee*, Jun-Mi Jeon

Nano-surface Technology Team, Division of Production Technology, Korea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-800, Korea

(Received November 20 2006 ; accepted April 14 2007)

Abstract

Ni-P-SiC composite coating layers were prepared by electroless plating method and their deposition rate, codeposition of SiC, morphology, surface roughness, hardness, wear and friction properties were investigated. The deposition rate was kept almost constant independent of the concentration of SiC in the plating solution, and the codeposition of SiC in the composite coating layer increased with increased concentration of SiC in the plating solution except the early stage. Vickers microhardness increased with respect to the increased codeposition of SiC and the heat treatment at 300°C in air for 1 hour. It was found that the wear volume decreased with increased up to 50 wt.% of SiC codeposition, and that friction coefficient increased gradually with increased codeposition of SiC. Considering the wear and the friction behaviors, the composite coating layer obtained by using 50 wt.% of SiC codeposition is desirable for the practical application for anti-wear and anti-friction coatings.

Keywords: Nickel, Silicon carbide, Electroless plating, Composite, Codeposition, Hardness, Wear, Friction

1. 서 론

무전해도금은 도금의 특성상 전기를 이용하지 않고 환원제의 화학적인 환원반응에 의해 도금이 이루어지므로 각 부위별로 균일한 도금두께를 요하는 부품이나 복잡한 형상의 제품에 현재 많이 적용되고 있다. 그 중에서도 무전해 니켈도금은 도금속도가 빠르고 도금액 관리 및 안정성이 우수하며, 도금층 자체의 내식성과 광택이 우수하여 현장에서 가장 많이 사용되고 있으며, 경도와 내마모성에서도 전해도금된 니켈과 비교해서 매우 우수하여 일반 경질크롬의 대체도금으로 널리 활용되고 있다¹⁾. 그러나 도금층 자체의 경도나 내마모성을 경질 크롬도금 이상으로 요구하는 제품에는 적용이 불가능

하기 때문에 내마모성을 향상시키기 위하여 내마모성이 우수한 입자를 도금액에 분산하여 복합도금하는 방법이 사용되고 있다¹⁾.

복합도금은 전해도금 또는 무전해도금으로 형성한 금속기지 내에 제 2상(작은 입자 또는 섬유상물질)을 공석시킨 복합도금막을 형성하는 기술로 분산도금이라고도 한다. 보통은 금속막 내에 다른 금속 또는 세라믹 입자를 공석(codeposition)시키는데, 이렇게 형성된 복합도금막은 단일 금속도금막에 비하여 내마모성, 내열성, 내식성, 윤활성, 비점착성 등이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다¹⁾.

Ni-SiC 복합도금막은 우수한 내마모성 특성을 보인다고 알려져 있으며 1966년 Metzger²⁾에 의해 로타리 엔진 벽면에 산업적으로 이용된 후 현재는 항공 산업과 자동차 산업 등에서 널리 사용되고 있다³⁾. 현재 자동차 엔진이나 실린더 내벽 등의 내

*Corresponding author. E-mail : hlee@snu.ac.kr

마모성을 향상시키기 위하여 사용되고 있는 크롬도금막은 환경문제로 인하여 사용을 억제하는 추세이다. Ni-SiC 복합도금막은 이러한 크롬도금막을 대체할 대체재로 관심이 증대되고 있다. 특히 무전해도금법으로 형성한 Ni-P 기지에 SiC 입자를 공석시킨 Ni-P-SiC 복합도금막은 Ni-P의 고온경도와 SiC의 높은 경도로 인하여 우수한 내마모 특성을 보인다고 알려져 있다¹⁾.

본 연구에서는 무전해도금법으로 Ni-P-SiC 복합도금막을 형성한 후 SiC 공석량에 따른 복합도금막의 표면특성과 기계적 성질을 살펴보았다.

2. 실험 방법

소지(cathode)로는 5 cm×3.5 cm 크기의 Hull-cell 용 철 시편이 사용되었으며, 양극(anode)으로는 니켈전극(순도: 99.9%)을 사용하였다. SiC 입자로는 일본 고순도 화학사로부터 제공받은 직경 2~3 μm 크기의 α-SiC 입자를 사용하였다. SiC 입자에 대한 자세한 정보는 표 1에 나타내었다.

사용한 도금욕의 조성 및 도금조건은 표 2에 나타내었다. 기초실험 결과 pH 3.0 정도에서 SiC 입자의 순표면전하(net surface charge)가 0이 되는 등전위점(IEP: Isoelectric Point)이 관찰되었고, 또한 pH를 변수로 수행한 실험에서 pH 4.5 정도에서 비교적 우수한 무전해도금 Ni-P막을 얻을 수 있었기에 도금욕의 초기 pH는 4.5로 고정하였다. SiC 입자가 침강되지 않고 균일하게 현탁되도록 하기 위하여 교반기를 사용하여 도금액을 교반시켜 주었으며, 도금액을 일정한 온도로 유지시켜주기 위하여 항온조를 사용하였다. 시편에서 발생하는 기포는 시편 요동부를 사용하여 좌우로 왕복 운동시켜 발생하는 수소가스가 용이하게 방출되도록 하였다.

도금용액에 첨가된 SiC 입자의 농도를 변수로 도금실험이 수행되었고, 각 도금조건에서 얻어진 시

편을 분석하여 SiC 공석량에 따른 도금막의 미세구조, 표면조도, 경도, 마찰계수, 내마모성을 관찰하였다.

복합도금막의 표면형상, 단면형상 및 두께는 FE-SEM(Field Emission-Secondary Electron Microscope, 모델명: Sirion, 제작사: FEI Company)를 이용하여 관찰/측정하였고, SiC 공석량은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy, 모델명: VAMTAGE-superdry-II, 제작사: Thermo Noran)를 이용하여 측정하였다. 두께측정 방법에 대하여 좀더 자세히 설명하면, 도금된 시편을 마운팅(mounting)한 후 절단하여 그 단면을 SEM으로 관찰하였고, 이로부터 두께를 측정하였다. 두께측정 데이터를 가지고 도금시간을 고려하여 deposition rate를 구하였다. 표면조도의 정량적인 값 및 마찰특성은 UST(반응표면시험기, 모델명: UST-100, 제작사: Innowep GmbH)를 이용하여 측정하였고, 표면의 3차원 형상은 Surface Area Analyzer(모델명: INSIA AF, 제작사: INSIA)를 이용하여 측정하였다. 경도는 Micro Vickers Hardness tester(모델명: DM-8, 제작사: AFFRI)를 이용하여 측정하였으며, 마모특성은 Micro-Scale Abrasion tester(모델명: TE66, 제작사: Plint Tribology)를 이용하여 50 rpm의 회전속도로 5 N의 하중을 가하여 1000회전을 하였을 때 얻어진 마모면을 현미경으로 관찰하였고, 여기서 얻어진 마모된 거리를 다음과 같은 식을 이용하여 마모된 체적(V)으로 환산하였다.

$$V = \frac{\pi \times b^4}{64R} \tag{1}$$

b는 측정된 거리, R은 ball의 반지름

3. 결과 및 고찰

3.1 도금속도 및 SiC 공석량

약 12 μm/h의 도금속도를 가진 무전해 Ni-P 도금

Table 1. Properties of SiC powder

| Particle size | Density | Melting point | Surface area | Pore volume | Purity | Impurities |
|---------------|------------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|--------|----------------------------|
| 2~3 μm | 3.22 g/cm ³ | 2700°C | 1.7315 m ² /g | 0.005240 cm ³ /g | 99% | Al, Ca, Fe, Cr, Mn, Na, Ni |

Table 2. Bath composition and plating condition for electroless plating

| Bath composition | | Bath condition | |
|---|---------|----------------------|-----|
| Nikel Sulfate (NiSO ₄ · 7H ₂ O) | 23 g/l | Temperature (°C) | 85 |
| Sodium hypophosphite (NaH ₂ PO ₂ · 7H ₂ O) | 20 g/l | Rotation speed (rpm) | 100 |
| Complexing agent and Buffer | 25 g/l | pH | 4.5 |
| Stabilizer | 2 mg/l | | |
| Surfactant | 50 mg/l | | |

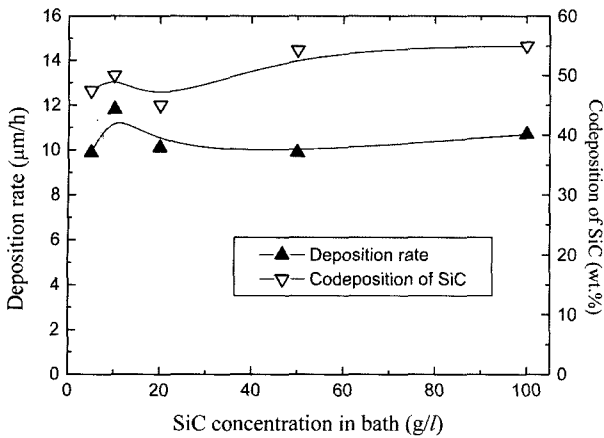


Fig. 1. Deposition rate and codeposition of SiC as a function of the SiC concentration in plating bath.

액을 사용하여 도금액 내의 SiC 농도에 따른 도금 속도 및 SiC 공석량을 측정하였고, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용된 무전해 니켈 도금액은 중인 도금액(medium phosphorus content solution)으로 인의 공석량은 약 7~10 wt.%이다. SiC 농도가 5 g/l일 때의 도금속도는 약 10 µm/h로 측정되었는데, 이는 SiC를 전혀 첨가하지 않은 경우보다 작은 값이다. SiC 농도를 10 g/l로 증가시킬 경우 도금속도는 약 12 µm/h로 소폭 증가하는 것으

로 나타났는데, 이는 SiC를 전혀 첨가하지 않은 경우와 유사한 도금속도이다. 그 이상으로 SiC 농도를 증가시킬 경우, 도금속도는 더 이상 증가하지 않고 오히려 소폭 감소하는 결과를 보였다.

EDS 분석결과 SiC 농도가 20 g/l일 때 45 wt.%의 SiC 공석이 관찰되었으며, SiC 농도가 50 g/l일 때는 55 wt.%의 SiC 공석이 관찰되었다. SiC 농도가 100 g/l로 증가해도 SiC 공석량은 크게 증가하지 않았고 포화되는 경향을 보였다. 무전해 복합도금에 있어서 복합도금층의 형성기구는 1단계로 도금액 중에 분산되어 있는 입자가 용액의 교반작용에 의해 도금면에 운반되어 충돌흡착이 일어나고, 2단계로 흡착해서 활성화한 도금면에 금속이온이 환원해서 석출하면 순간적으로 입자가 매몰되고 환원되는 금속이 미립자 주위에 계속해서 석출됨으로써 복합도금층이 형성된다고 알려져 있다¹⁾. 복합도금시 공석되는 입자의 양은 도금액에 첨가되는 입자의 양이 증가함에 따라 증가하다가 포화되는 경향을 보인다는 보고가 있다⁴⁾. 본 연구에서도 이와 같은 결과가 얻어졌다.

3.2 미세구조 및 표면조도

SiC 공석량에 따른 표면 및 단면형상을 SEM을

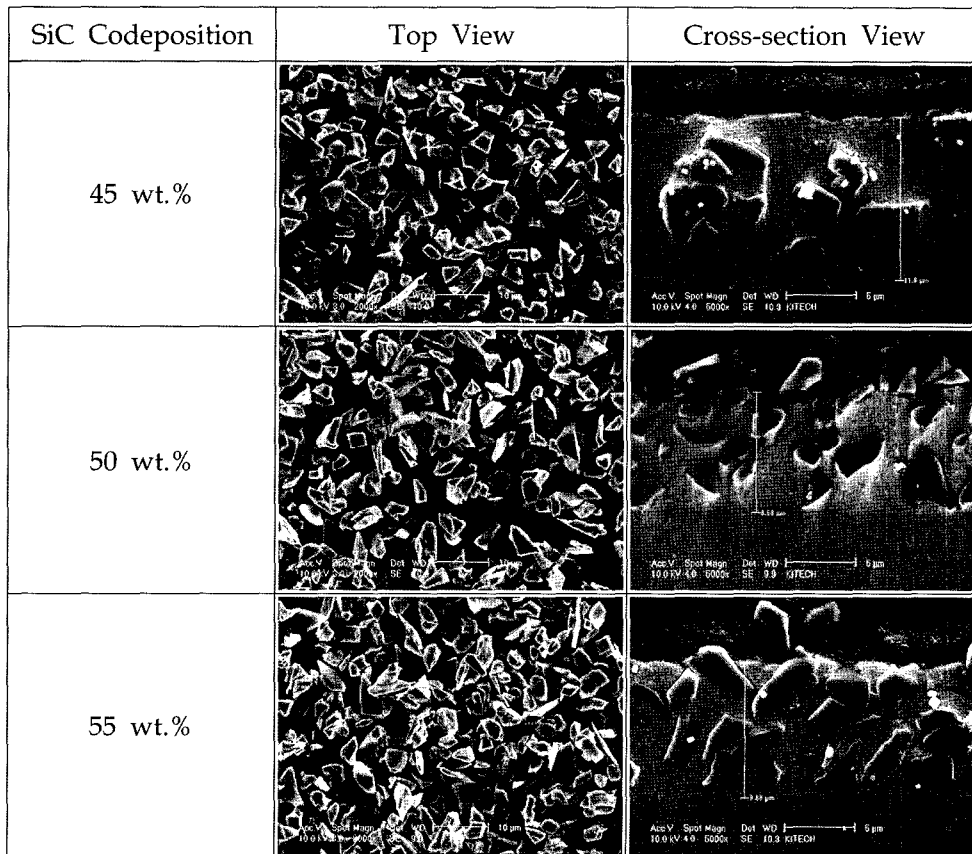


Fig. 2. SEM images of Ni-P-SiC composite coatings obtained by electroless plating.

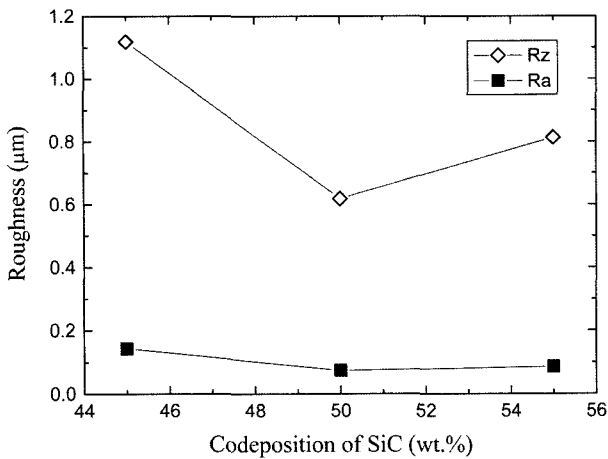


Fig. 3. Surface roughness of Ni-P-SiC composite coatings obtained by electroless plating.

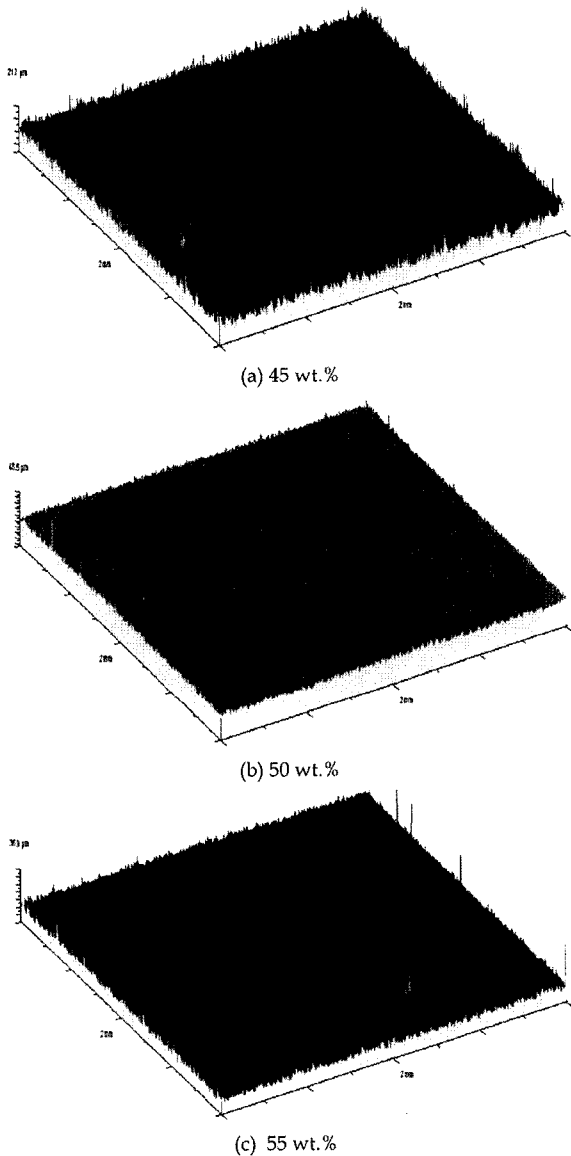


Fig. 4. Three dimensional surface images of Ni-P-SiC composite coatings obtained by electroless plating.

이용하여 관찰하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. SiC의 공석량 변화에 따른 표면형상은 거의 비슷한데 이는 비교한 시편들간의 SiC 공석량 차이가 그다지 크지 않기 때문으로 생각된다. 단면형상에서는 SiC 공석량 45 wt.%인 경우에 비해 SiC 공석량 55 wt.%인 경우가 더 많은 SiC를 함유하고 있다는 것을 알 수 있다.

정량적인 분석을 위하여 표면조도를 측정하였고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 또한 3차원 표면형상을 그림 4에 나타내었다. Ra 값은 중심선 평균 거칠기로 거칠기 곡선에서 기준길이 전체에 걸쳐 평균선으로부터 벗어나는 모든 봉우리와 골짜기의 편차 평균값을 의미한다. SiC 공석량에 따른 Ra 값 결과를 보면 SiC 공석량이 45 wt.%일 때 Ra 값은 0.14 μm이었고, SiC 공석량 50 wt.%일 때 Ra 값은 0.07 μm로 50% 정도 감소하였다. SiC 공석량이 55 wt.%일 때 Ra 값은 0.09 μm로 소폭 증가하였다. Rz (10점 평균조도)는 Ra와 같은 경향을 보였다. 3차원 표면 형상을 보면 SiC 공석량이 증가할수록 표면이 거칠어진다는 것을 알 수 있다.

그림 5에는 전해도금법으로 형성한 Ni-SiC 복합도금막의 표면조도를 나타내었다. 이 결과는 이전에 발표한 논문⁴⁾에 있는 결과이다. 전해도금법으로 형성한 Ni-SiC 복합도금막의 경우 SiC 공석량이 5 wt.%일 때 0.9 μm의 Ra 값을 보였으며, 그 이상으로 SiC 공석량이 증가할 경우 Ra 값은 급격히 증가하여 SiC 공석량이 약 60 wt.%에서 9 μm의 Ra 값을 보였다. 이후 Ra 값은 감소하기 시작하여 SiC 공석량이 75 wt.%일 때 7.5 μm의 Ra 값을 보였다. Rz(10점 평균조도) 값은 Ra 값과 같은 경향을 보였다.

무전해도금법으로 형성한 Ni-P-SiC 복합도금막의 표면조도가 전해도금법으로 형성한 Ni-SiC 복합도

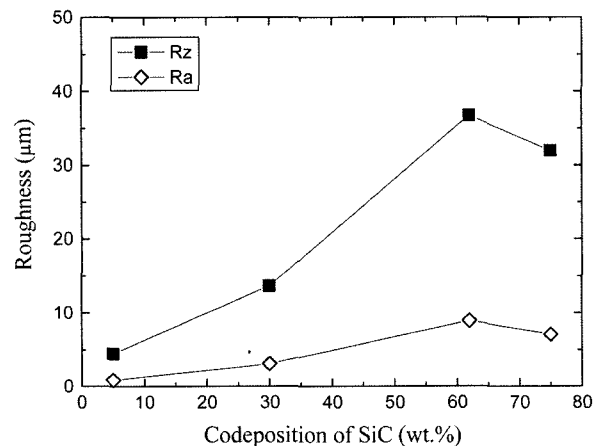


Fig. 5. Surface roughness of Ni-SiC composite coatings obtained by electroplating.

금막의 표면조도보다 낮다는 것을 알 수 있다. 이는 무전해도금막과 전해도금막의 특성차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 무전해 니켈도금막이 전해 니켈도금막에 비하여 도금막의 두께편차가 적고 전반적으로 고르게 도금되는 특성이 있는데, 이러한 특성이 SiC와의 복합도금시에도 그대로 반영된 결과로 생각된다.

3.3 경도

무전해도금법으로 형성한 Ni-P-SiC 복합도금막의 경도를 측정하였고, 또한 같은 시편을 300°C에서 1시간 열처리한 후 경도를 측정하였다. 그 결과를 SiC 공석량의 함수로 그림 6에 나타내었다. 경도 값은 각 시편마다 5번씩 측정하여 평균 값을 취한 것이다.

경도 값은 SiC 입자가 첨가되지 않았을 경우, 즉 무전해 Ni-P 도금막의 경우(이 때 P의 함량은 약 8 wt.%) 약 450 Hv의 경도 값을 보였다. 47 wt.%의 SiC가 공석된 Ni-P-SiC 복합도금막의 경도 값은 1700 Hv 정도로 급격히 증가하였고, SiC 공석량이 55 wt.%일 때 경도 값은 2090 Hv로 더욱 증가하였다. 참고로 순수한 SiC의 경도는 2200~2300 Hv의 값을 보이는데, 경도 2090 Hv는 순수한 SiC의 경도 값에 비교적 근접한 값이라 할 수 있다.

각각의 시편을 열처리한 후 경도를 측정한 결과, 무전해 Ni-P도금막의 경도 값은 열처리 전 450 Hv에서 열처리 후 1000 Hv로 급격히 증가됨을 알 수 있었고, SiC가 공석량이 47 wt.%일 경우 경도 값은 열처리 전 1700 Hv에서 1800 Hv로 증가됨을 알 수 있다. 또한 SiC가 공석량이 55 wt.%일 경우 경도 값은 열처리 전 2090 Hv에서 2200 Hv로 순수한 SiC의 경도 값에 매우 근접함을 알 수 있다.

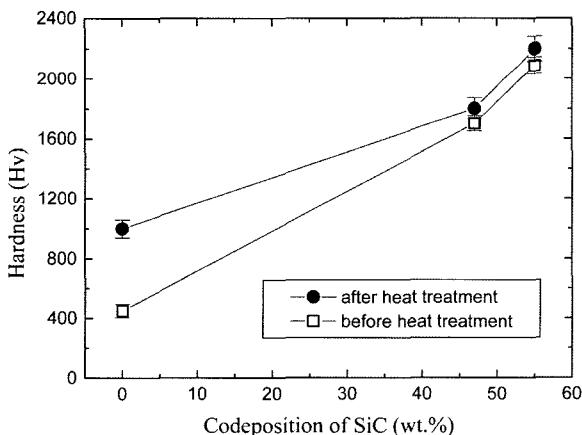


Fig. 6. Microhardness of Ni-P-SiC composite coatings obtained by electroless plating.

본 실험에서 경도 값이 증가하는 이유는 이미 많은 연구자들에 의하여 확인된⁵⁻¹⁰⁾ 기지(matrix)인 무전해 Ni-P 비정질층이 300°C/1시간의 열처리를 통하여 좀더 기계적 강도가 강한 Ni 결정질 및 Ni₃P 석출물로 결정화되었기 때문으로 판단된다. 다시 말하면, 복합도금된 시편을 열처리함으로써 기지인 무전해 Ni-P도금층의 경도가 증가하여 복합도금층의 경도가 증가된 것으로 해석된다.

3.4 내마모성

SiC 공석량 변화에 따른 복합도금막의 내마모성을 측정하였고, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. SiC 입자가 전혀 첨가되지 않은 무전해 Ni-P 도금막은 0.00148 mm³의 마모체적을 보였다. SiC 공석량 35 wt.%까지는 마모체적의 변화가 거의 없었지만, 그 이상으로 SiC 공석량이 증가할 경우 마모체적은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 SiC 공석량 55 wt.%에서는 마모체적이 다시 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 45 wt.%의 SiC 공석량을 가진 니켈도금막은 SiC 입자가 전혀 첨가되지 않은 무전해 Ni-P도금막에 비해 약 20%의 내마모성 향상을 보였고, 50 wt.%의 SiC 공석량을 가진 니켈도금막은 약 47%의 내마모성 향상을 보였다. 본 연구의 실험범위에서는 SiC 공석량 50 wt.%일 때 가장 좋은 마모특성을 얻을 수 있었다.

SiC 공석량 55 wt.%일 때 SiC 공석량 50 wt.%일 때에 비하여 오히려 마모특성이 열화되는 것이 관찰되었는데, 이는 SiC 공석량이 일정량 이상으로 증가하면 상대적으로 기지인 무전해 니켈도금층의 부피분율이 작아지기 때문에 분산된 SiC 입자들을 효과적으로 부착시키지 못하여 마모시험시 SiC 입자들이 쉽게 이탈되기 때문으로 생각된다¹⁾. 그림 8에는 마모된 부위의 광학현미경 사진을 나타내었다.

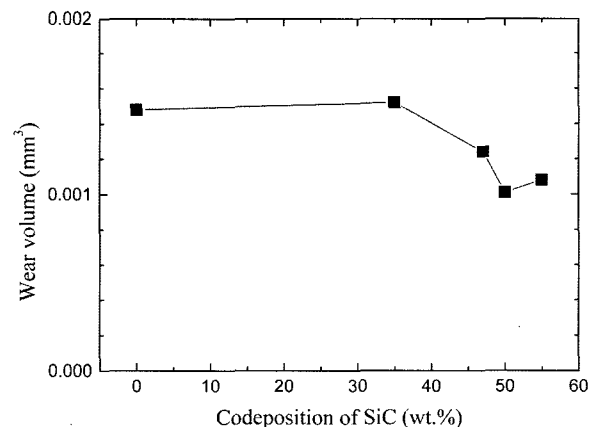


Fig. 7. Wear volume with respect to codeposition of SiC.

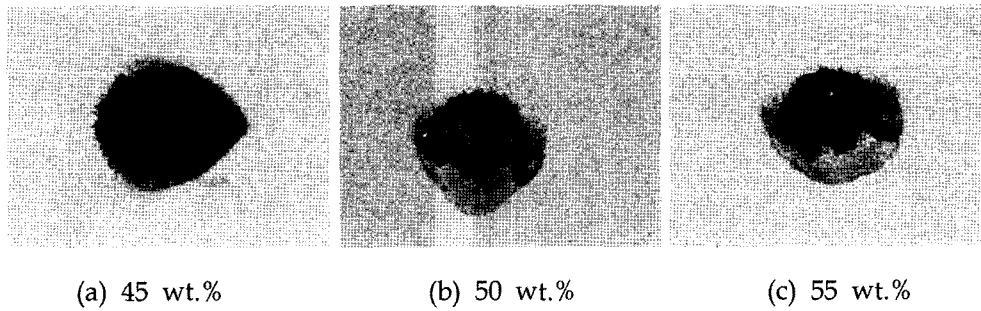


Fig. 8. Optical images of worn surface with codeposition of SiC.

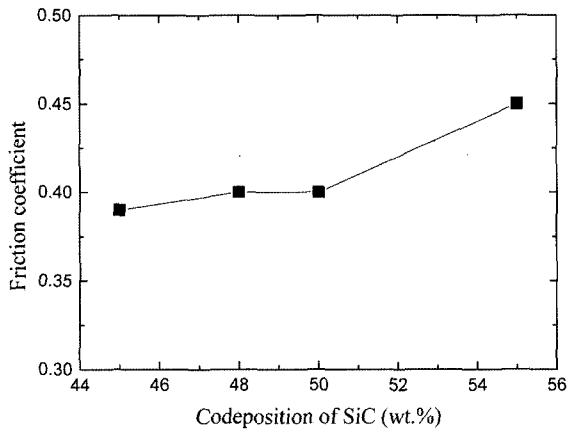


Fig. 9. Friction coefficient with respect to codeposition of SiC.

3.5 마찰계수

전해도금시 SiC 공석량에 따른 복합도금막의 마찰계수를 측정하였고 그 결과를 그림 9에 나타내었다. SiC 공석량 45 wt.%일 때 도금막의 마찰계수는 0.39였으며, SiC 공석량 50 wt.%까지 마찰계수는 거의 변화가 없었다. 그러나 SiC 공석량 55 wt.%일 때의 마찰계수는 0.45로 증가하였다. 복합도금막의 마찰계수는 SiC 공석량에 따라 완만히 증가하는 경향을 보이기는 했지만 경도와 내마모성 증가율과 비교해 보면 마찰계수의 증가율은 상대적으로 미약한 편이다.

경도, 내마모성, 마찰계수를 종합적으로 고려해 보았을 때, SiC 공석량 50 wt.%일 때가 최적으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 무전해도금법을 이용하여 Ni-P-SiC 복합 도금막을 형성한 후 SiC 공석량에 따른 복합도금막의 표면특성과 기계적 성질을 살펴보았다. 이로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 도금속도는 도금액 내의 SiC 농도에 관계없이 거의 일정하게 유지되었고, SiC 공석량은 SiC 농도

가 증가함에 따라 증가하다가 포화되는 경향을 보였다.

2. 표면조도는 전반적으로 전해도금법으로 형성한 Ni-SiC 복합도금막에 비하여 작은 값이 얻어졌는데 이는 무전해 니켈도금막이 전해 니켈도금막에 비하여 도금막의 두께편차가 적고 전반적으로 고르게 도금되는 특성에 기인하는 것으로 생각된다.

3. 경도는 SiC 공석량이 증가할수록 증가하였으며, 이러한 경향은 300°C 대기 중에서 1시간 동안 열처리 한 시편들에서도 동일하게 나타났다.

4. 동일한 SiC 공석량에서 열처리를 수행한 경우가 열처리를 수행하지 않은 경우에 비하여 큰 경도값을 보였는데, 이는 열처리에 의하여 기지(Ni-P 비정질)가 Ni 결정질 및 Ni₃P 석출물로 결정화되면서 기지인 Ni-P 도금층의 경도가 증가된 것에 기인하는 것으로 생각된다.

5. SiC 공석량이 증가할수록 내마모성이 향상된다는 것을 알 수 있었고, 약 50 wt.%의 SiC 공석량에서는 순수니켈 도금막 대비 약 47% 정도의 내마모성 향상을 보였다.

6. 마찰계수는 SiC 공석량이 증가함에 따라 완만히 증가하는 경향을 보였지만, 경도와 내마모성까지 고려해 볼 때 SiC 공석량 50 wt.%일 때가 최적으로 생각된다.

참고문헌

1. 김만, 장도연, 정용수, 노병호, 이규환, 한국표면공학회지, 27 (1994) 193.
2. J. J. Brennan, J. A. Pask, J. Amer. Ceram. Soc., 51 (1968) 569.
3. 송민규, 안중관, 이웅조, 한국표면공학회지, 34 (2001) 894.
4. 이흥기, 손성호, 이호영, 구석분, 진준미, 한국표면공학회지, 39 (2006) 160.
5. J. Y. Song, J. Yu, J. Mater. Res., 19 (2004) 1257.
6. G. S. Cargill III, J. Appl. Phys., 41 (1970) 12.
7. K. Lu, R. Lück, B. Predel, Acta Metall. Mater.,

- 42 (1994) 2303.
8. B. G. Bagley, D. Turnbull, *Acta Metall.*, 18 (1970) 857.
9. E. Vafaei-Makhsos, E. L. Thomas, L. E. Toth, *Metall. Trans.*, 9A (1978) 1449.
10. S. H. Park, D. Y. Lee, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 1643.