

〈研究論文〉

니켈—알루미나합금의 複合電着에 관한 연구\*

朴誠國 · 金大龍 · 尹秉河

慶北大學校 工科大學 金屬工學科

A Study on the Electro-codeposition of Nickel-Alumina Alloy

Sung-Kuk Park, Dai-Ryong Kim and Byung-Ha Yoon

Department of Metallurgical Engineering, College of  
Engineering, Kyungpook National University

Abstract

Electro-codeposition of nickel-alumina composite from a modified Watt's bath containing fine alumina particles has been studied and mechanical properties and oxidation resistance of deposit have been examined.

The pH value and temperature of electrolyte appeared to have no influence on  $Al_2O_3$  content in the deposit in the range of pH 2-5 and  $20^\circ C-90^\circ C$ . With increasing alumina content in electrolyte up to 140 g/l at a constant current density, the amount of alumina dispersed in the deposit increased linearly up to about 12 volume percent. But with increasing current density at a constant alumina content in electrolyte, alumina content in the deposit decreased. The Guglielmi's model for the mechanism of electro-codeposition was found to valid and the value of absorption constant  $k$  showed about 0.72.

The higher content of alumina in the deposit, the higher was the value of hardness of deposit, but tensile strength of deposits decreased with increasing of alumina content.

Nickel-alumina composites showed a higher oxidation resistance comparing with pure electrodeposited nickel, and the higher the content of alumina in the deposit, the better showed the oxidation resistance of the deposit.

I. 서 론

금속 소지내에 불용체 2차상을 분산시켜 재질을 강화하는 소위 분산강화법은 재료의 고온특성 특히, 고온에서의 재결정 및 크립변형에 대한 저항성과 내산화성의 향상에 매우 효과적이기때문에 오래전부터 실용화되고 있다. 이러한 분산강화형 재료를 제조하는 가장 보편적인 방법으로는 기계적 혼합법과 내부산화법 등이 있다. 그러나 비교적 최근에 와서 재래식 전기도금을 이용하여 산화물, 탄화물 등의 미립자를 금속내에 분산시키고자 하는 연구가 F. K. Sautter<sup>(1)</sup>에 의하여 처음으로 시도된 이래 많은 각광을 받고 있다. 이

방법의 원리는 금속내에 분산시킬 미세한 분산상의 입자를 전해액중에 현탁시키고 이를 전기분해함으로써 금속의 전해석출과 동시에 분산상도 석출하게 하는 것이다. 복합도금(electrocodeposition)이라고 불리는 이 방법은 분산상의 종류, 모양 및 크기를 다양하게 선택할 수 있으며, 전류와 전해액중의 금속이온 또는 분산상의 농도를 적당히 조절함으로써 소지내의 분산상의 농도를 비교적 쉽게 조절할 수 있다는 것이 큰 장점이 다. 뿐만아니라 경도가 매우 큰 탄화물, 질화물 또는 다이아몬드 등을 분산시킨 경질 피복층을 얻거나  $MoS_2$ , 흑연 등을 분산시켜 윤활성 피복층을 얻기 위한 방법으로도 응용될 수 있다.

이러한 복합도금(electrocodeposition)에 관한 연구로서는 Ni- $Al_2O_3$ 에 대한 Sautter<sup>(1)</sup>, 丸野重雄<sup>(2)</sup>.

\*이 논문은 당학회 1983년도 추계학술 발표대회(대구시 경북대학교)에서 발표한 것임.

Gillam<sup>(3)</sup>의 연구와 Ni-WC에 대한 Gupta<sup>(4)</sup>의 연구 등이 있으며, 이외에도 Viswanathan과 Ghouse<sup>(5)</sup>는 니켈을 소지로 하여 흑연, 폴리브덴, 유리, 다이아몬드, 알루미나, 탄화규소 등을 분산시킨 cermet를 제조하고 각각의 기계적 성질과 내산화성을 비교하였다. 위의 연구자들의 결과들을 종합해보면 복합도금(electrocodeposition)으로 제조한 분산강화재는 분산상의 함량의 증가에 따라 경도 및 항복응력이 증가하고 이를 고온에서 annealing하면 소지상의 재결정 및 결정립 성장에 의해 강도가 오히려 감소하게 된다. 한편, Guglielmi<sup>(6)</sup>는 Langmuir의 흡착등온식, 파라데이 법칙 및 Tafel식 등을 이용하여 금속-세라믹의 복합도금(electrocodeposition)에 대한 이론적 모델을 세우고 Ni-TiO<sub>2</sub>와 Ni-SiC 계를 비교, 고찰함으로써 금속-산화물과 금속-탄화물계의 복합석출기구를 밝힌바 있다.

위와 같이 electrocodeposition에 관한 연구는 비교적 많은 편이지만, 각 연구자들이 사용한 전해액의 조성이나 전해조건이 각각 다르고 또 선택된 금속-세라믹계 복합전착물의 물성과 전착기구를 종합적으로 연구한 예는 없다. 따라서 본 연구에서는 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 선택하여 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 복합전착기구와 제조된 전착물의 조직 및 물성을 종합적으로 조사하였다. 전해액으로는 조성을 약간 변화시킨 재래식 Watt욕을 사용하였으며, 전해액의 온도, pH 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도 등이 복합전착물중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 미치는 영향을 조사하고 이로부터 복합전착의 메카니즘을 추정하였다. 또 박리시킨 복합전착물중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 조직, 경도, 인장강도 및 내산화성의 변화를 조사하여 서로 비교하였다.

## II. 실험방법

본 실험에서는 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합전착물을 제조한 후 이를 다시 박리시켜 여러가지 분석측정용 시험편으로 사용하기 위해 도금층의 박리가 비교적 용이한 18-8스테인레스 강판을 음극으로 사용하였다. 인장시험편의 모양(길이 100mm, 넓이 10mm, 표점간거리 30mm)과 동일하게 제작한 두께 10mm의 음극용 스테인레스 강판을 정밀하게 연마한 후, 탈지, 표면활성처리, 중화처리, 중류수 세척 등의 과정을 거쳐 도금조에 넣었다. 또, 양극으로는 전해니켈을 사용하였으며 표면적을 음극표면적의 약 두배로 하고 음극의 양쪽에 설치하여 음극의 양쪽표면에 균일한 전착이 이루어지도록 하였다. 음극의 전류 밀도를 정확하게 유지하고 불순물의 혼입을 방지하기 위하여 양극과 음극의 전이는 모두 불용해성 절연페인트로 절연시켰다.

Table 1 Composition of electrolyte

Nickel sulfate (7H <sub>2</sub> O):	210 g/l
Nickel chloride (6H <sub>2</sub> O):	60 g/l
Boric acid :	30 g/l
Sodium sulfate :	60 g/l
α-Alumina powder :	20-140 g/l
(average size 0.3μm)	

한편, 전해액(도금액)은 표준 Watt욕을 약간 개량한 것으로써 그 조성은 위의 Table 1과 같다. 여기에 사용한 알루미나는 평균입도가 약 0.3μm인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로써 전해액중에 균일하게 현탁시키기 위하여 도금전에 약 24시간동안 자석교반기를 써서 예비교반을 시켰다. 또, 본실험의 경도 측정 및 인장시험용 시편의 두께는 약 100μm 정도로 제작하였는데 이와 같이 두꺼운 도금을 하는 경우에는 도금면의 leveling과 밀착성이 나빠지게 되기 쉽다. 본 실험에서는 첨가제인 Nickstar 55M과 55를 소량 첨가함으로써 양호한 도금층을 얻을 수 있었다.

위와 같은 전해액을 사용하여 전류밀도 2A/dm<sup>2</sup>으로 4시간정도 흘려주면 두께가 약 100μm인 도금층을 얻을 수 있다. 도금이 끝난 뒤에 음극인 스테인레스 강판의 양측에 생성된 도금층은 가장자리를 grinder로써 조금 갈아내고 찬물에 급냉시킴으로써 쉽게 박리시킬 수 있었다.

박리된 시편은 표면을 정밀하게 연마한 후 경도측정 및 인장시험을 하였다. 인장시험편은 두께 약 100μm, 게이지 부분의 넓이 10mm, 표점간 거리 30mm로 제작하였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 높은 시험편은 매우 brittle하였기 때문에 grip 부분에 얇은 경질고무판을 붙여서 시험하였다. 또 경도값은 세 시편에 대하여 각각 세번씩 측정하여 그 평균치를 택하였으며 인장시험의 결과도 세 시편의 평균치를 기록하였다. 또 박리시킨 시편을 사용하여 복합전착물의 산화실험을 하였는데 실험온도는 1026°C로 고정하고 이 온도에서의 등온산화곡선과 75분간 총 산화량을 시편의 각 조건에 따라 구하여서 비교하였다.

한편 각 도금조건에 따른 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합도금층내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 image analyzer로 측정하여 부피퍼센트로 구하였으며 복합도금층의 내부조직과 표면조직은 각각 금속현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합도금

복합전착물의 여러가지 물성은 분산상의 농도에 크

게 의존하는 것으로 알려져있다. 따라서 본 실험에서는 먼저 소지인 니켈중에 분산상인 알루미늄의 함량에 영향을 주는 여러가지 인자들의 효과를 조사하였다.

Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합전착에 있어서 전착물중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>농도에 영향을 미치는 인자로서는 전해액의 온도, pH, 전해액중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>농도, 교반의 세기 등을 들 수 있다. 본 실험에서는 위의 여러 인자들중에서 전해액의 교반정도는 자석교반기를 이용하여 일정하게 유지하고 나머지 인자들의 영향을 조사하였다.

1) 온도와 pH의 영향

Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합전착물중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량에 영향을 미치는 여러가지 인자중에서 전해액의 온도와 pH의 영향을 Fig. 1과 Fig. 2에 표시하였다. Fig. 1은 전해액중의 알루미늄 농도를 40g/l, pH 4, 전류밀도 2A/dm<sup>2</sup>으로 일정하게 유지하였을 때 전해액의 온도에 따른 복합전착물중의 알루미늄 농도를 나타낸 것이다.

이를 보면 전해액의 온도에 관계없이 전착물중의 알루미늄 함량이 거의 일정하다. 또 Fig. 2는 전해액의 온도를 30°C로 일정하게 유지하고 다른 조건을 Fig. 1의 경우와 동일하게 하였을 때 전해액의 pH에 따른 전착물중의 알루미늄 함량의 변화를 나타낸것이다. 여기서도 pH가 2~5의 범위일때 pH에 관계없이 전착물중의 알루미늄 함량이 거의 일정함을 알 수 있다.

본 실험의 이러한 결과는 음극표면에 대한 알루미늄 입자의 충돌속도와 니켈의 상대적인 전착속도가 온도와 pH에 관계없이 거의 일정하다는 것을 나타내고 있다. 니켈의 일반 전기도금에도 전착속도는 온도와 pH에 그다지 크게 영향을 받지 않는것으로 알려져 있다. 이에 관한 상세한 고찰은 항을 달리해서 하게 될 것이다. 위와 같은 실험결과에 의해 나머지 실험에 대해서는 온도 30°C, pH 4로 일정하게 유지하였다.

2) 전해액중의 알루미늄 농도와 전류밀도의 영향

Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합전착에 있어서 전착물중의 알루미늄 농도에 가장 크게 영향을 미치는 인자로서는 전해액중의 알루미늄 농도와 전류밀도를 들 수 있다. Fig. 3은 이들의 영향을 조사한것으로서 전해액의 온도 30°C, pH 4로 일정하게 유지하고 전류밀도와 전해액중의 알루미늄 농도를 변화시켰을 때 전착물중의 알루미늄 함량의 변화를 나타낸것이다. 여기서 전류밀도를 일정하게 유지하였을때 전착물중의 알루미늄 농도는 전해액중의 알루미늄 농도가 증가함에 따라 내략 직선적으로 증가하며 전류밀도에 관계없이 그 경향이 거의 같다. 또 전해액중의 알루미늄 농도가 일정할때는 전류밀도가 증가함에 따라 복합전착물중의 알루미늄 농도는 감소하고 있다.

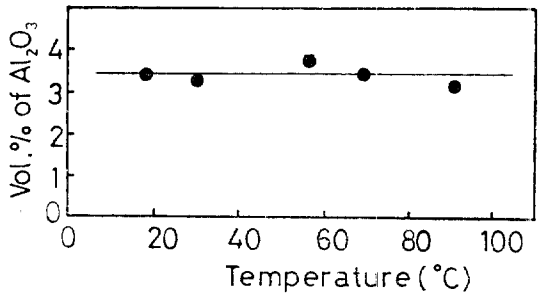


Fig. 1 Influence of temperature of the bath on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of deposit. (40g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH4, 2A/dm<sup>2</sup>)

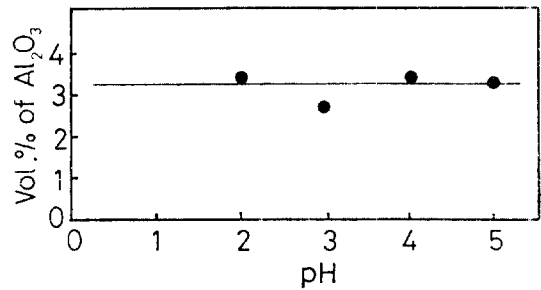


Fig. 2 Influence of pH value on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of deposit. (40g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30°C, 2A/dm<sup>2</sup>)

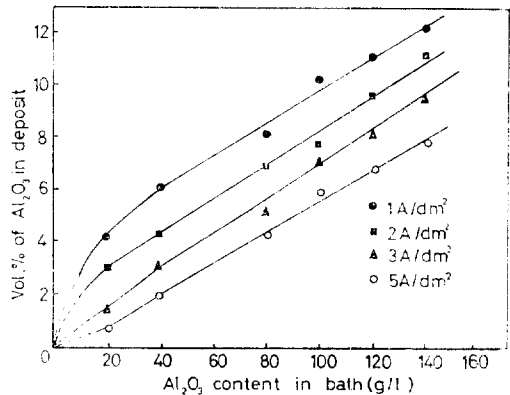


Fig. 3 Variation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in nickel deposit with increase in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the bath of different current density.

이와 같은 결과는 다음과 같이 설명할수 있다. 복합전착물중의 알루미늄의 농도는 음극에 전해적으로

출되는 니켈과 비전해적으로 석출되는  $Al_2O_3$  입자의 상대적인 양이다. 이 중에서 니켈의 전착속도는 파라데이 법칙에 의해 결정된다. 즉, 전류밀도가 일정하면 니켈의 전착속도는 거의 일정하다. 그러나 전하를 띄고 있지 않은 알루미나 입자의 석출속도는 파라데이법칙에 따르지 않고 오히려 기계적인 힘에 의한 음극표면의 충돌속도에 의존하게 될 것이다. 만약 기계적인 교반에 의해 전해액내에서 운동하는 알루미나 입자의 운동속도가 거의 일정하다면 음극표면에 대한 알루미나 입자의 충돌속도는 전해액내에 알루미나의 농도가 증가할수록 증가하게 될 것이다. 따라서 일정한 전류밀도하에서 전해액중의 알루미나 농도가 증가하면 복합전착물중의 알루미나 함량은 증가하게 되는 것이다. 그러나 전해액내의 알루미나 함량이 일정할 때 전류밀도를 증가시키면 음극에서 수소방출이 가속화하여 알루미나 입자의 음극 접근을 방해하게 된다. 뿐만아니라 파라데이 법칙에 따라 니켈의 상대적인 석출속도가 빨라지게 된다. 따라서 전류밀도가 증가하면 전착물중의 알루미나 함량은 감소하게 된다. 급속-세라믹 복합전착에 있어서 이러한 전류밀도의 영향에 대해서 Sautter<sup>(1)</sup>와 Gupta<sup>(4)</sup>의 연구결과가 있지만 이들의 결론이 서로 일치하고 있지 않다. 그러나 정성적으로 해석해볼때 본 실험의 결과가 정당할 것으로 생각된다.

photo. 1은 분산된 알루미나의 농도가 서로 다른 세 종류의 복합전착물의 현미경 조사를 나타낸 것이다. 여기서 (a)는 알루미나의 농도가 0.6v/o인 것이며 (b)와 (c)는 각각 10v/o, 16v/o 인 것이다. 이 사진중에 검은 점으로 보이는 것이 알루미나 입자이다. 초기 알루미나의 입도가 약  $0.3\mu m$  인것을 고려하면 사진에 나타난 알루미나 입자들은 수십개씩 cluster를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이러한 cluster의 형성은 복합전착물의 인장강도에 매우 큰 영향을 미치는 것으로서 전해액내에 현탁된 미립의 알루미나 입자들이 완전히 하나하나의 입자로 분산되지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

3) 복합전착의 기구

앞의 실험결과를 기초로 하여 Ni- $Al_2O_3$ 계의 복합전착기구를 다음과 같이 추정해 볼 수 있다. 전해액중에 현탁된 알루미나 입자는 전하를 가지고 있지 않지만 물분자를 비롯하여 알루미나 표면에 대해 강한 흡착력을 가지는 몇가지 ion들을 배위하고 있다고 생각된다. 이러한 알루미나 입자는 기계적인 교반력에 의해 음극의 표면에 충돌하며 이때, 일부 입자가 물리적으로 흡착된다. 이와 동시에 음극에는 니켈의 전해적석출이 연속적으로 일어나고 있으므로 물리적으로 흡착된 알

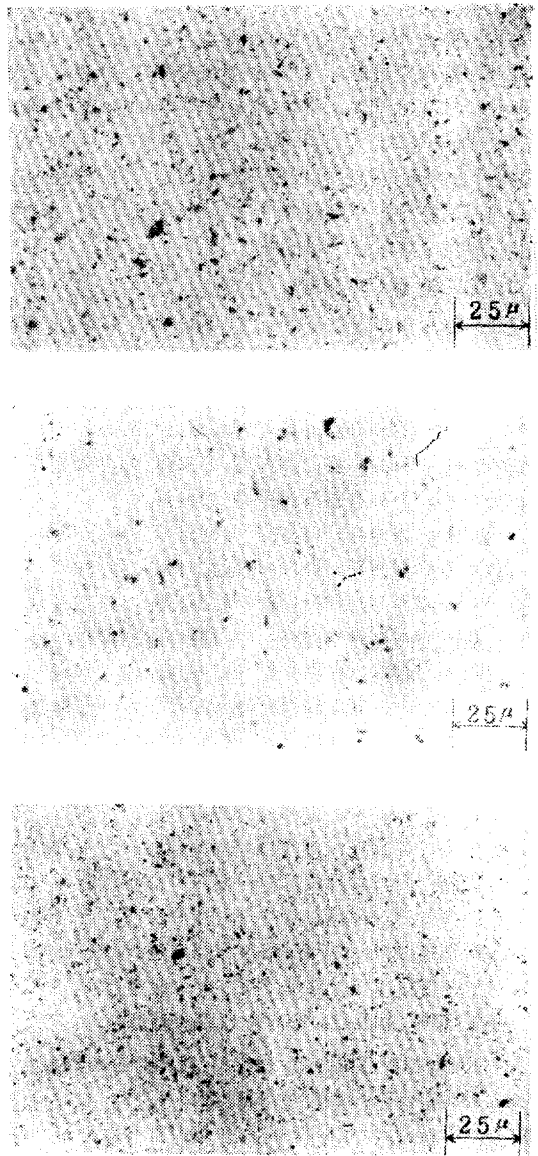


Photo. 1 Photomicrographs of electrocodeposited Ni- $Al_2O_3$  alloys showing distribution of  $Al_2O_3$  particles. (a) Ni-6Vol. %  $Al_2O_3$ , (b) Ni-10Vol. %  $Al_2O_3$ , (c) Ni-16Vol. %  $Al_2O_3$ .

루미나 입자중 일부는 다시 배위하고 있는 물분자나 ion들의 영향과 니켈의 석출분위기에 휩싸여 화학적인 흡착단계로 된다. 이 화학적인 흡착단계는 일종의 비가역적 단계로서 주로 Helmholtz 面의 안쪽에서 일어난다고 생각된다<sup>(6)</sup>. 이와 같이 화학적으로 흡착되어

있는 알루미늄입자의 주위에 니켈의 석출이 계속되면 알루미늄 입자는 결국 니켈속으로 매몰되며 이러한 과정이 반복하여 복합전착층이 연속적으로 성장해 간다. 한편, 이때의 알루미늄 표면에 배워되어 있는 물분자나 이온들은 니켈의 석출이 입자를 매몰시키는 과정에서 대부분 제거되지만 일부는 표면에 그대로 남아서 불순물로 된다. 이러한 사실은 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합전착물을 고온에서 열처리 할때 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경계부분에 니켈알루미늄이트 형성된다는 사실로서도 확인할 수 있는데 이것은 배워된 물분자의 일부가 알루미늄 입자와 함께 석출되었기때문인 것으로 판명되고 있다.

위와 같은 과정을 거쳐서 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합전착이 이루어진다고 하면 복합전착물층의 알루미늄 함량은 음극표면에 대한 알루미늄 입자의 흡착속도와 니켈의 석출속도의 상대적인 값에 의해 결정될 것이다. 이 중에서 알루미늄 입자의 흡착속도는 음극과 알루미늄 입자사이의 흡착강도와 음극표면에 대한 입자의 충돌속도에 비례할 것으로 생각된다. 따라서 흡착강도가 크고 입자의 충돌속도가 빠를수록 또, 니켈의 상대적인 석출속도가 느릴수록 즉, 전류밀도가 낮을수록 복합전착물층의 알루미늄 농도는 증가할 것으로 예측된다. 앞항에서 제시한 본 실험의 결과는 이와 같은 예측과 잘 일치하고 있다.

이러한 금속-세라믹의 복합전착에 대해 Guglielmi<sup>(6)</sup>는 금속표면에서 세라믹입자가 흡착될때 Langmuir의 흡착등온식에 따른다고 가정하고 파라데이법칙과 Tafel의 이론을 이용하여 이론적인 관계식을 유도하였다. 이 Guglielmi의 식이 상당히 많은 가정을 포함하고 있음에도 불구하고 많은 금속-세라믹의 복합전착에 대해 비교적 잘 적용되고 있으며 많은 연구자들의 지지를 받고 있다. 그의 이론식은 다음과 같다.

$$C/\alpha = \frac{Wi_0}{nFdV_0} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left(\frac{1}{k} + C\right)$$

여기서,

- C : 전해액중의 입자의 부피분율
- $\alpha$  : 복합전착물층 입자의 부피분율
- $\eta$  : 석출과전압
- W : 금속의 원자량
- $i_0$  : 교환전류밀도
- n : 석출금속이온의 원자가
- F : 파라데이 상수
- d : 석출금속의 밀도
- A : Tafel 상수
- $V_0, B$  : 세라믹입자에 관계되는 상수
- k : 흡착상수

위의 식은 전해액중에 세라믹입자의 농도와 전착물층의 입자농도의 비가 전해액중의 입자농도에 비례하고 있음을 나타내고 있다. 이 식을 이용하여 C/ $\alpha$ 와 C의 관계를 그림으로 표시하면 C축의 절편이 -1/k, 기울기는  $\frac{Wi_0}{nFdV_0} e^{(A-B)\eta}$ 로 된다. 또 C축의 절편은 전류밀도 또는 과전압  $\eta$ 에 관계없이 동일한 값으로 나타난다. 이 k 값은 흡착상수로 정의하였는데 이것은 음극표면과 세라믹입자의 흡착강도, 즉 상호작용인력에 의존하는 상수로서 주어진 금속-세라믹계에서는 일정한 값이다. Fig.4는 앞의 실험결과를 Guglielmi의 식에 의해 C/ $\alpha$ 와 C로 plot한 것이다. 이 그림에서 C축의 절편은 -1.4로서 k값으로 환산하면 약 0.72이다. Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 이러한 값은 Guglielmi가 구한 Ni-TiO<sub>2</sub>의 5.26과 Ni-SiC의 8.33에 비하면 절대치로서 상당히 적은 값이다. 이것은 TiO<sub>2</sub>나 SiC의 입자에 비해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의 흡착강도가 작다는 것을 의미하며 그 이유에 대해서는 본 실험의 결과만으로 고찰하기가 어렵다. 이 흡착강도의 본질을 정확하게 이해하기 위해서는 용액중에서 입자와 배워분자 또는 이온의 상호작용과 이들을 배워한 상태의 입자와 음극의 상호작용 등 여러가지 사항을 고려해야할 것으로 생각된다.

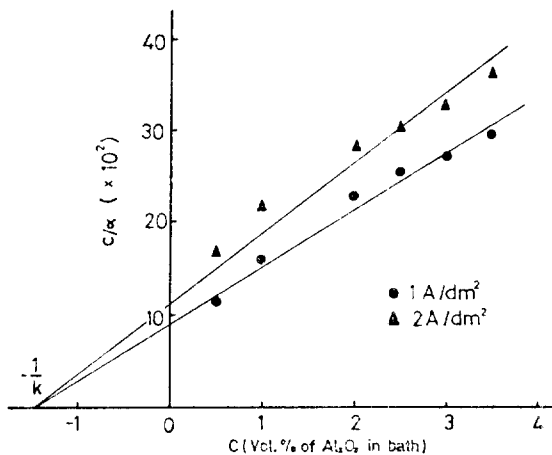


Fig. 4 Variation of C/ $\alpha$  as a function of C (vol. % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in bath).

## 2. 복합전착물의 성질

### 1) 경도와 인장강도

앞의 실험에서 얻어진 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합전착물의 경도와 인장강도를 측정하였는데 그 결과는 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 표시하였다. Fig.5는 전착물층의 알루미늄 농도에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 이를 보면

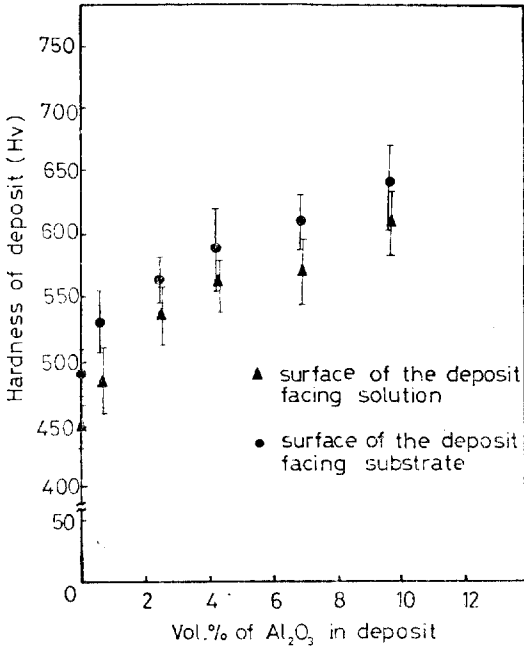


Fig. 5 Variation of hardness of deposit with vol. % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in deposit.

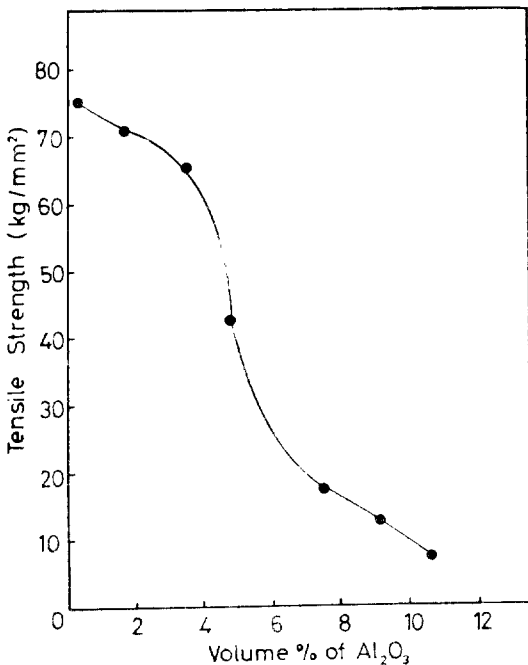


Fig. 6 Variation of tensile strength with volume % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in deposit.

알루미나의 농도가 증가함에 따라 전착물의 경도가 크게 증가하고 있다. 한편, 그림에 표시된 바와 같이 동일한 전착층내에서도 substrate 인 스테인레스 강판과 접촉되었던 면의 경도가 용액과 접촉하였던 표면의 경도보다 약간 높은 값을 나타내고 있다. 이것은 전착재료에서 나타나는 일반적인 경향으로서 초기에 석출된 substrate 쪽의 결정립이 더 미세하기 때문이다.

한편 복합전착물의 인장강도는 알루미늄 농도가 증가함에 따라 Fig. 6과 같이 급격하게 감소하였다. 본 실험의 이러한 결과는 Sautter<sup>(4)</sup>의 결과와 상반되는 것으로서 그 이유는 다음과 같이 두가지로 생각할 수 있다. 알루미늄 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하게 되는 첫째 이유로서는 석출과정에서 알루미늄 입자와 함께 니켈중으로 혼입되는 물분자와 수소를 들 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 전해액내에서 알루미늄 입자의 표면에 배위하고 있던 물분자의 일부는 그대로 니켈중으로 들어가서 니켈과 분산상인 알루미늄 사이의 밀착을 방해하며 변형시에 균열의 발생점으로 작용하게 된다. 또 전기분해 과정에서 음극에 발생하는 수소는 대부분 공기중으로 방출되지만 일부가 전착물내부에 잔존하여 이것 역시 취성을 증가시키게 한다. 이들 이유외에 인장강도가 급격히 감소되는 또 하나의 이유는 니켈소지내의 알루미늄 입자의 분포상태가 균일하지 못하기 때문이다. 앞의 Photo. 1에서도 언급하였지만 전해액내에 현탁시킨 알루미늄 입자는 상당히 미세하기 때문에 기계적인 교반으로는 완전하게 개개의 입자로 분산시키기 힘들다고 생각된다. 따라서 전해액내에서 수십개의 입자로 구성된 cluster는 그대로 전착물내에 들어갈 수 있다. 이러한 cluster가 전착물내에 존재하게 되면 그 재료는 매우 취약해지며 인장강도 역시 급격히 감소하게 될 것이다. Photo. 2는 알루미늄 농도가 약 10%인 전착물의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 이 사진에서 (b)는 (a)를 크게 확대한 것으로서 상당히 큰 cluster가 많이 존재함을 알 수 있다. 이러한 cluster의 생성을 방지하기 위해서는 전해액내에서 미세한 알루미늄 입자를 효과적으로 분산시켜야 하는데 이것은 실제적으로 상당히 까다로운 문제로서 추가로 연구가 필요하다고 본다. 만약 니켈소지내에 미세한 알루미늄 입자들이 cluster를 형성하지 않고 완전히 균일하게 분포된다면 좀 더 우수한 기계적 성질을 기대할 수 있을 것이다.

2) 내산화성

Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합전착물을 1026°C, 공기중에서 등온산화시켰다. 이때 시간에 따른 산화량은 Fig. 7과 같았다. 이 그림은 전형적인 포물선을 나타내고 있으며 이

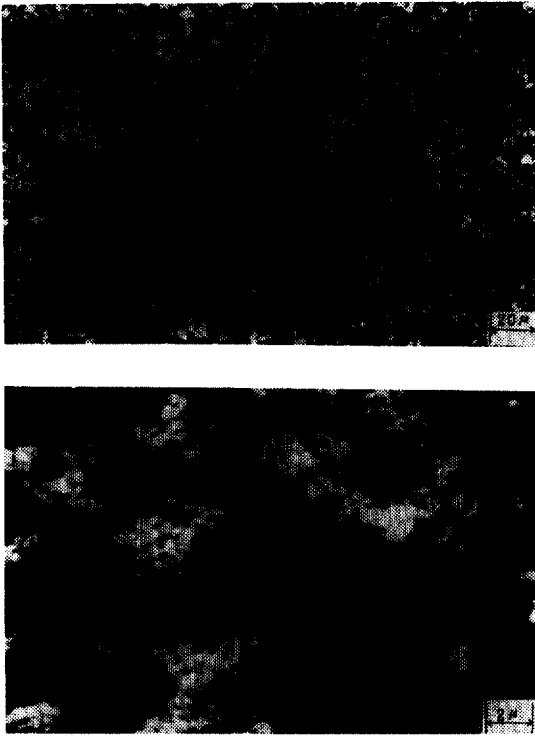


Photo. 2 Scanning electron micrographs of the Ni-10Vol. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy.

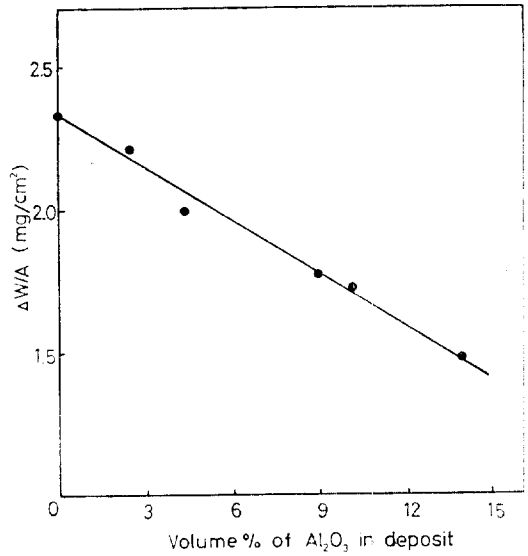


Fig. 8 Weight gain during the oxidation of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys at 1026°C for 75 min.

보았다. 그 결과를 Fig. 8에 표시하였는데 이를 보면 소지내 알루미늄의 농도가 증가할수록 산화속도가 감소하고 있다. 이것은 소지인 니켈이 산화되는 동안에 니켈의 산화물과 알루미늄이 반응하여 spinel 구조를 가지는 치밀한 NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하기 때문으로 생각된다. 이러한 원리는 니켈에 내산화성을 향상시키기 위해서 알루미늄을 첨가하는 것과 동일한 것이다.

#### IV. 결 론

이상의 연구로부터 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합전착에 대한 전착물중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도에 미치는 몇가지 인자들의 영향과 생성된 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합전착물의 기계적 성질 및 내산화성은 다음과 같았다.

Composite중의 알루미늄 농도는 전류밀도와 전해액중의 알루미늄 농도가 일정할때 pH 2~5, 온도 20°C~90°C 구간에서 pH 와 온도의 영향을 받지 않고 일정하였다.

Composite 중의 알루미늄 농도는 용액중의 알루미늄 농도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하며 전류밀도가 증가할수록 오히려 감소하였다.

Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 복합전착기구는 N. Guglielmi가 제시한 모델로서 설명가능하며, 이때 흡착상수 *k*값이 약 0.72로 나타났다.

복합전착물중의 알루미늄 농도가 증가할수록 경도와 내산화성은 증가하였고 인장력은 오히려 감소하였다.

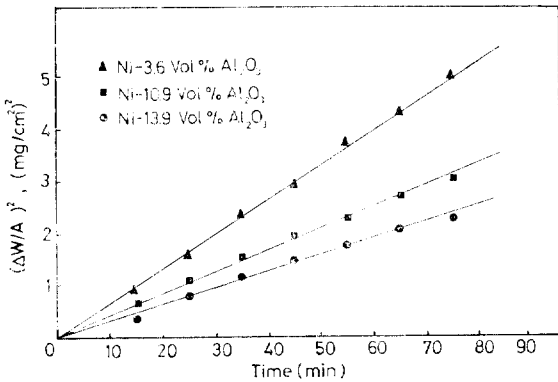


Fig. 7 Parabolic plots of the oxidation rates of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys at 1026°C in air.

는 복합전착물이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 관계없이 포물선 산화속도식에 따르고 있음을 보여주는 것이다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가함에 따라 산화속도는 상당히 감소하고 있다. 이러한 경향을 확실하게 조사하기 위해 1026°C, 공기중에서 75분간 산화시켰을 때의 총 무게 증가를 복합전착물중의 알루미늄 함량에 따라 구하여

참 고 문 헌

1. F. K. Sautter, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, No. 6, 557 (1963)
2. 丸野重雄, 山田敏夫, 野田三喜男, 増井寛二, 日本金屬學會誌, **5**, 440 (1973)
3. E. Gillam, K. M. McVie and B. K. Phillips, *J. Inst. of Metals.*, **94**, 228 (1966)
4. P. K. Gupta, A. N. Tiwari and B. K. Agrawal, *Trans. JIM*, **23**, No. 6, 320 (1982)
5. M. Ghouse, M. Viswanathan and E. G. Ramachandran, *Metal Finishing*, **74**, 57 (1980)
6. N. Guglielmi, *J. Electrochem Soc.*, **119**, No. 8, 1009 (1972)
7. M. Viswanathan, *Metal Finishing*, **73**, 38 (1975)
8. Lester, F. Spencer, *Metal Finishing*, **71**, 54 (1973)
9. M. Viswanathan, *Metal Finishing*, **71**, 38 (1973)