

전착조건에 따른 Ni-SiC 복합도금의 기계적성질에 관한 연구

문 재 열 · 위 정 일 · 박 지 산 · 권 복 현 · 장 시 성* · 황 운 석
인하대학교 재료공학부, *재능대학 표면처리과

Study on Mechanical Properties of Ni-SiC Composite Deposit with Electrolysis Conditions

J. Y. Moon, J. I. Wyi, J. S. Park, B. H. Kwon, S. S. Jang*, W. S. Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha Univ.

*Dept. of Surface Treatment, Jaenung College

Effects of particle size of SiC and stirring speed on area percent of SiC on coating surface and mechanical properties of Ni-SiC composite deposits were investigated. Electrodeposition was performed with various conditions such as particle size of SiC and stirring speed. The particle number of SiC in deposits increased with decreasing particle size, and area percent of SiC on coating surface increased with increasing particle size. The SiC particle content in the Ni-SiC composite deposit was increased with increasing stirring speed, and reached maximum value at stirring speed of 45Hz. The Vickers hardness of all Ni-SiC coatings investigated is higher than that of pure electrodeposited nickel. The hardness and wear resistance of Ni-SiC deposits increased with increasing stirring speed, and obtained maximum value at stirring speed of 45Hz. It is considered that synergy effect of dispersion-strengthening and particle-strengthening strengthens mechanical properties of the Ni-SiC composite deposit.

Keywords : electrodeposition, Ni-SiC composite deposit, mechanical property, stirring speed, dispersion-strengthening, particle-strengthening

1. 서 론

기능성 복합도금기술은 종래부터 수행되어온 단일 금속이나 합금도금과는 달리, 금속도금층중에 세라믹재료, 글래스, 또는 고분자화합물재료를 미립자 상태나 섬유상 상태로 분산시켜, 복합피막의 도금층을 형성하는 새로운 도금기술이다.¹⁾ 금속 모재로는 Ni, Cu, Cr이 주로 사용되고 그 외에 Fe, Co, Ag, Au, Ni-P등도 검토되고 있다.²⁻⁶⁾

일반적인 금속도금이나 합금도금은 내식성이나

장식성, 또는 내마모성과 같은 성능을 위주로 어느 한 기능을 부여할 목적으로 주로 수행되는데 반하여, 기능성 복합도금은 고기능화와 더불어 금속이 갖고 있는 고유한 성능과 비금속재료의 특정 기능을 모두 나타낼 수 있어, 내마모성 뿐만 아니라 자기윤활성, 내열성, 비점착성, 이형성, 저마찰계수 등의 각종기능을 복합적으로 구현할 수 있는 장점이 있다. 이와 같이 용도에 맞게 금속과 비금속재료를 선정하여 복합피막을 형성하면, 소지부품의 고기능화 뿐만 아니라 형상의 단순화, 장수명화, 유지관리

비 절감 등의 부수적인 효과도 발생한다.

복합도금은 화학적 반응과 교반에 의한 기계적수단이 동시에 적용되어 수행되며, 도금과정에서 분말이 공석되는 메카니즘으로는 일반적으로 2단계 반응기구가 논의되고 있다.⁷⁾ 1단계에서 도금액에 현탁한 분말은 도금액의 조성, pH, 분말의 종류에 따라서 이온이나 용매분자를 흡착하여 +나 -의 표면전하를 갖는 분말로 된다. 이에 따라 +의 표면전하를 가지고 있는 분말은 도금액 중에서 전기영동현상과 도금액을 교반하는 힘에 의하여 -로 하전된 전극에 도달하며, 분말과 전극의 정전기적인 작용으로 분말이 전극의 표면에 흡착되어 있는 동안 분말의 표면에 흡착된 이온들이 환원되면서 분말은 소재금속에 매립된다. 이때 표면전하의 값이 클수록 전극에 강하게 흡착되기 때문에 쉽게 공석이 진행된다. 뿐만아니라, 이 과정에서 교반에 의해 입자가 물리적인 힘을 받아 음극에 충돌되며, 도금액의 교반속도는 미립자의 전착량에 밀접한 영향을 미친다. 그러나 일반적인 교반방법으로는 용액중에 교반속도가 증가할수록 와류현상이 증가하여 균일한 전착을 효과적으로 수행하기 어려운 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 복합도금에 초진동교반기술의 적용가능성을 검토하기 위하여 초진동교반 공정조건에 따른 Ni-SiC 도금층을 제조하여 SiC 입자의 입도, 교반속도 등이 Ni 도금층내의 SiC 공석률에 미치는 영향과 이러한 공석량이 도금층의 기계적성질에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 전착용액의 조성 및 전착조건

본 실험에서 사용한 전착용액의 조성과 전착조건을 Table 1에 나타내었다. 전착용액은 1급 시약을 사용하여 정량을 이온교환수에 용해하여 제조하였으며, Ni의 공급원으로서 NiSO₄·6H₂O 와 NiCl₂·6H₂O를 사용하였다. 또한, pH 완충제로서 붕산을 사용하였다. SiC분말은 1 μ m, 4 μ m, 7 μ m의 입자를 사용하였으며, 일본의 Showa Denko에서 제조한 제품을 사용하였다. 본 시험에서 사용한 SiC 분말의 화학성분을 Table 2에 나타내었다.

도금시 정전류 공급은 미국 EG&G사의 Potentio/

Table 1. Bath compositions and electrodeposition conditions.

Bath composition	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	260 g/l 0.99 M
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45 g/l 0.2M
H ₃ BO ₃	45 g/l 0.73M
Electrodeposition conditions	
Current density (A/dm ²)	2
Temperature (°C)	50
pH (adjusted by NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O or H ₂ SO ₄)	4
Stirring speed	0, 30, 45, 60

Table 2. Chemical compositions of SiC. (wt.%)

SiC	F·C	F·SiO ₂	T·Fe	pH
99.5	0.1	0.3	0.05	6.5~8.5

Galvanostat 263A와 DC Power Supply를 이용하였다.

2.2 시험편 제작

양극으로는 가용성 양극인 니켈을 3.3×6.3cm²으로 제작하여 사용하였으며, 음극시험편으로 저탄소강을 3.3×3.3cm²의 크기로 절단하였다.

전착실험전 음극의 전처리로서 1 μ m 다이아몬드 페이스트까지 경면연마하였으며, 한쪽 면을 마스크 테이프를 피복하여 다른 한쪽 면에서만 전착이 진행되도록 제작하였다. 이 시험편을 알칼리 탈지액에서 5분간 초음파 탈지를 하고, 수세한 후 60°C, 10wt.% H₂SO₄용액에서 5초간 활성화처리를 한 다음 수세하고 전착실험을 수행하였다.

2.3 전해조 제작 및 교반기

본 실험을 위하여 제작한 전해조는 경질 PVC판재를 사용하였으며, 용량은 10l(가로24.5×세로12×높이15 cm)로 제작하였다. 도금액의 양은 7l로 일정하게 유지하였으며, 하단부에 모터펌프를 연결하여 도금액이 순환되도록 하였다.

도금액중에 SiC 입자를 원활하게 교반하기 위하여 초진동교반기를 사용하였다. 교반기는 용액을 진동시킴과 동시에 유수진동파에 의한 교반 및 난류

를 형성시키며, 유수진동은 교반기 날개에 의해 발생된다. 본 실험에서는 이들 날개의 주파수를 0Hz, 30Hz, 45Hz, 60Hz로 하여 시험함으로써 SiC 입자가 가장 균일하고 고효율적으로 도금되는 주파수 조건을 검토하였다.

2.4 공석률 분석

전해액중 SiC 입자의 입도분포는 Nikon사의 Image Analyser (Image Analysis Program, model : Image Pro plus/ EPIPHOT-300M)를 이용하여 분석하였다.

2.5 도금층의 기계적성질 분석

Ni-SiC 복합도금층의 경도는 일본 Mitutoyo사의 MVK-E3 Microvickers hardness tester를 이용하여 하중 25g으로 측정하였다.

도금층의 내마모시험은 한국공업규격 KS-D8335에 따라 수행하였으며, 회전디스크형(반지름이 3.4cm) 마모시험기인 미국, Taber Industries사의 Taber 5150을 이용하여 측정하였다. Ni-SiC 복합도금한 시편을 하중 25g, 회전수 50, 100, 150회 조건에서 내마모시험을 수행하였으며, 시험 전후 중량을 측정하여 마모량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입도의 영향

도금액중의 SiC 입자크기가 도금층의 공석률에 미치는 영향을 검토하기 위하여 입도 1 μ m, 4 μ m, 7 μ m의 SiC분말을 사용하여 도금층을 제조한 후 단위면적당 SiC입자의 점유율과 입자수를 분석하였다. 전착조건은 pH 4.0, 온도 50°C, 전류밀도 2A/dm², 교반속도 45Hz, 전착시간 1시간으로 하였으며 SiC 입자의 함량은 50g/l이었다.

Fig. 1에 SiC 입도크기에 따른 도금층 표면에서의 면적점유율과 입자수를 분석한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 입도 1 μ m의 경우에 SiC입자의 면적점유율은 15%이었는데, 입도가 증가할수록 도금층 표면에서의 면적점유율은 직선적으로 증가하는 경향을 보여 7 μ m에서의 면적점유율은 44%를 나타내었다. 반면에 SiC의 입자수는 입

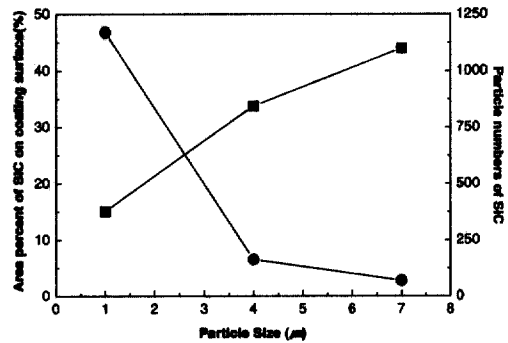


Fig. 1. Effect of particle size on area percent(■) and particle numbers(●) of SiC on coating surface

도의 크기가 증가함에 따라 도금층 단면에서 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Garcia등⁸⁾의 결과와 잘 일치하고 있다. Garcia등은 0.3 μ m, 0.7 μ m, 5 μ m의 입도를 가진 SiC입자로 복합도금을 수행하여 입도크기에 따라 단위체적당 입자수와 부피비(vol.%)를 분석한 결과, 입자크기가 감소함에 따라 입자수는 증가하나 부피비(vol.%)는 감소하며, 입자의 크기 뿐만 아니라 형상, 표면상태와 조성 등도 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다. 또한 Graydon 등⁹⁾도 구리에 적인분말을 복합도금할 때 입자의 크기 15 μ m까지는 도금층중의 부피비가 증가하는 결과를 얻고 있다. 그리고 Kim등¹⁰⁾은 Ni-SiC 복합도금에서 입자크기 14 μ m까지는 전착량이 증가하고 그 이상에서는 감소하는 것으로 보고하고 있다. 이들은 입자의 크기가 공석률에 중요한 역할을 하기 때문에 입도가 증가할수록 교반에 의하여 음극에 부딪치는 모멘트를 더 받아 전착되는 확률이 증가하며, 입도가 너무 큰 입자는 음극에 충돌한 후 입도의 무게에 의하여 침강하는 이유 때문에 전착량이 감소하는 것으로 설명하고 있다.

이상의 결과로 볼 때, Ni-SiC 복합도금층에서 입도의 크기는 매우 중요하며, 교반의 영향 또한 매우 큰 것을 알 수 있다. 그리고 입도가 증가함에 따라 도금층중의 부피비는 증가하고 단위체적당 입자수는 감소하는 것이 확인되었다.

이러한 공석거동을 보이고 있는 도금층의 석출형상을 검토하기 위해 표면과 단면을 통한 SEM관찰을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 입자의 크기가 증가함에

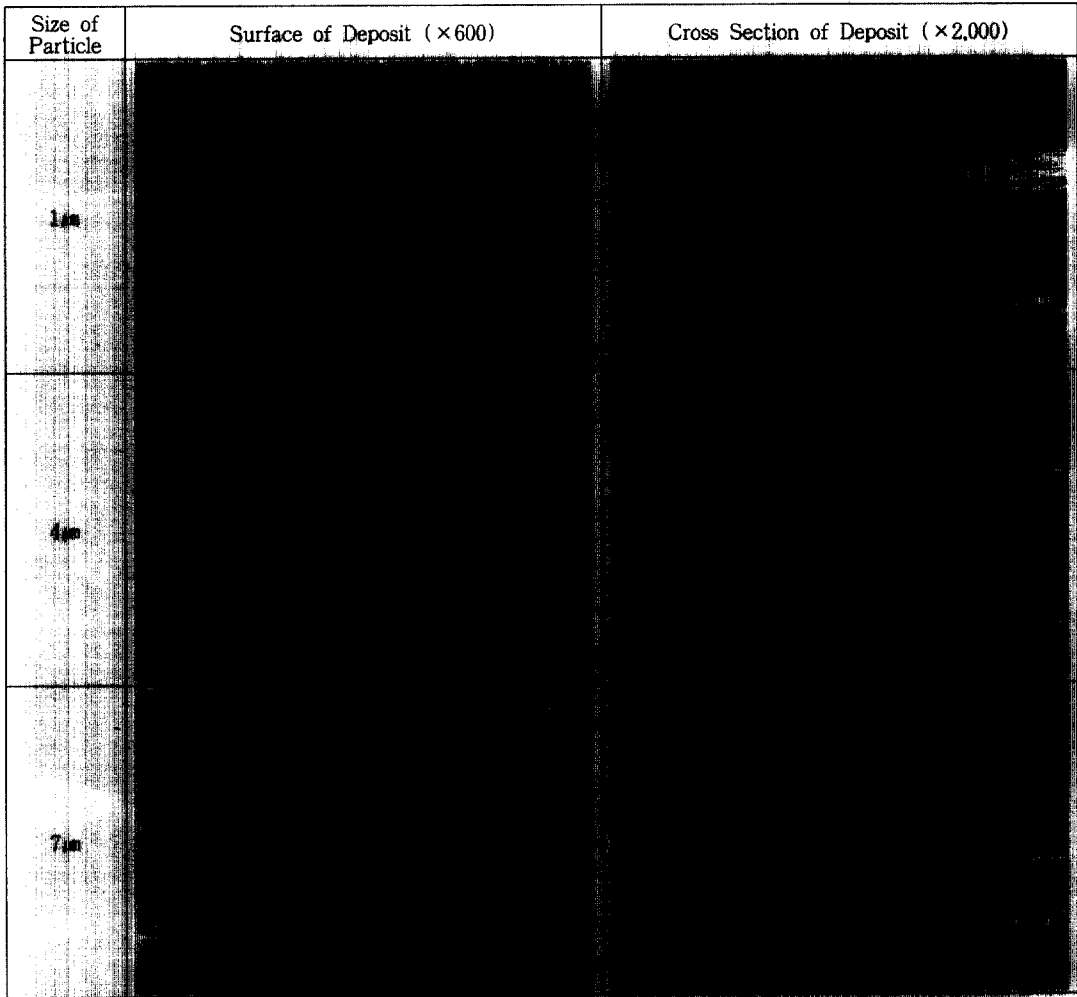


Fig. 2. Surface and cross-section micrographs of Ni-SiC composite coating prepared at 0Hz

따라 표면과 단면에서 입자들의 면적점유율이 증가하였다. 그리고, 본 연구에서 교반방법으로는 초진동교반방식을 적용하여 교반을 하였는데, 제조된 Ni-SiC 복합도금층은 입자크기에 상관없이 모든 SiC 입자가 도금층 전반에 걸쳐 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

3.2 교반속도의 영향

전착조건중 교반속도가 도금층의 공석률에 미치는 영향을 검토하기 위하여 교반속도를 0Hz, 30Hz, 45Hz, 60Hz로 달리하여 1 μ m SiC입자의 농도를 50g/l로 하고 복합도금층을 제조하여 단위면적당

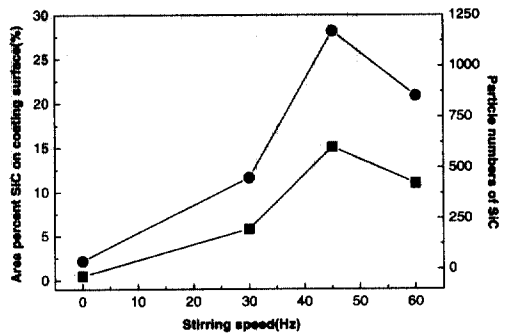


Fig. 3. Effect of stirring speed on area percent(■) and particle numbers(●) of SiC on coating surface

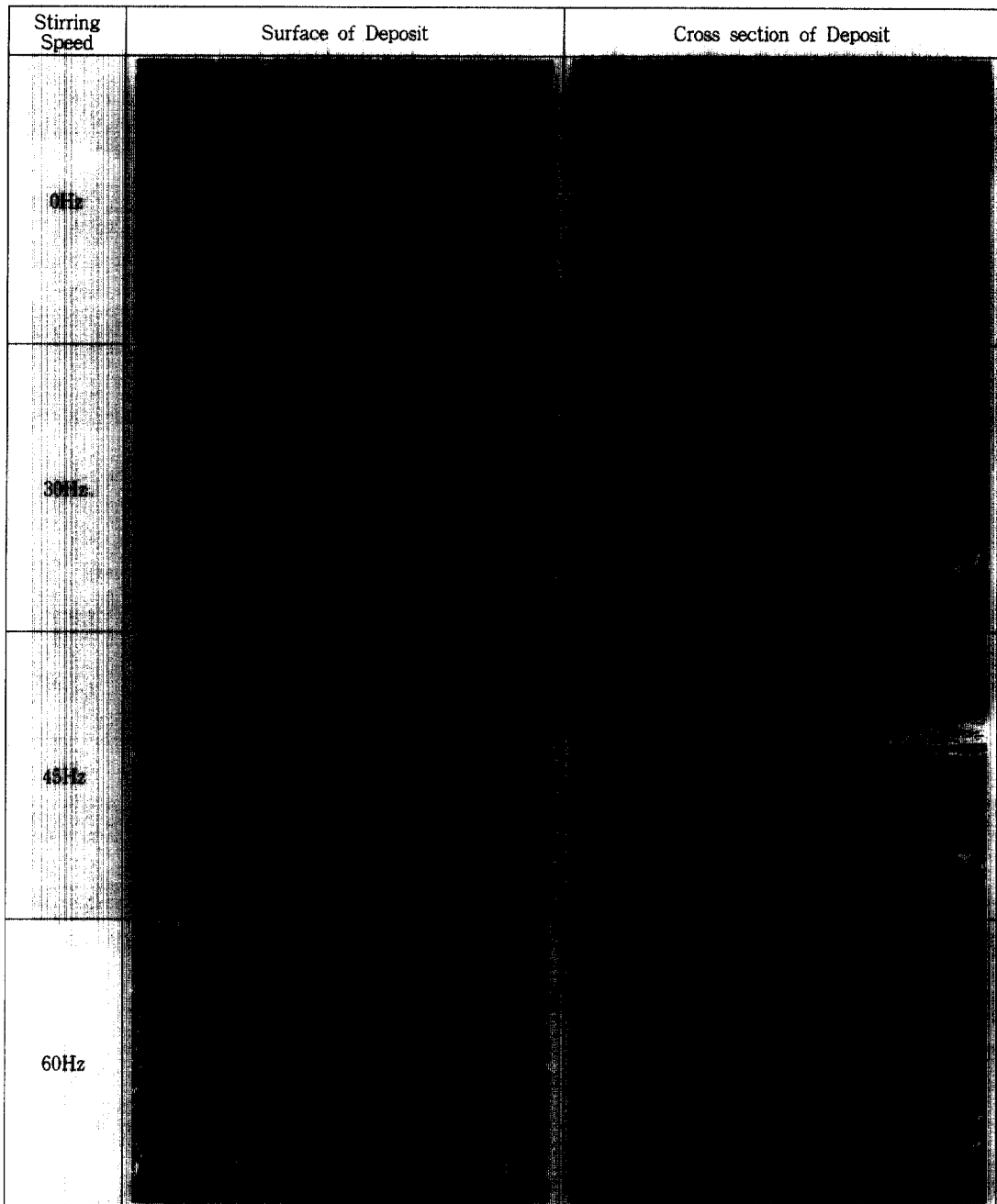


Fig. 4. Surface and cross-section morphologies by SEM of Ni-SiC composite deposits for various stirring speed

SiC의 점유율과 입자수를 분석하였다.

Fig. 3에 교반속도에 따른 도금층 표면과 단면에서의 면적점유율과 입자수를 분석한 결과를 나타내었다. 교반없이 제작한 Ni-SiC 복합도금층의 SiC

면적점유율은 0.5%를 나타내었으나, 30Hz의 속도로 교반을 수행한 도금층층의 SiC 면적점유율은 5.8%로 급격한 증가현상을 보였으며, 교반속도 45Hz에서는 15.5%로 최대의 면적점유율을 나타내

었다. 그러나 그 이상의 교반속도인 60Hz에서는 오히려 SiC의 면적점유율이 감소하여 11%를 나타내었다. 교반속도에 따른 도금층 표면과 단면에서의 입자수는 면적점유율과 직접적인 상관관계가 있기 때문에 동일한 경향을 나타내었으며, 45Hz의 교반속도에서 최대치가 얻어졌다.

교반속도가 증가함에 따라 도금층중의 SiC 면적점유율이 증가하는 것은 교반속도가 증가하면 입자가 음극에 충돌하는 횟수가 증대되기 때문에 공석량이 증가하는 것이며, 45Hz를 넘으면 SiC입자의 충돌이 더욱 심해져서 오히려 SiC입자의 음극에 접근을 방해하거나 또는 일단 음극에 부착된 입자가 다른 입자의 충돌에 의해 떨어져 나가기 때문에 공석률이 감소되는 것으로 판단된다.

이러한 공석거동에 대해 SEM관찰을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 교반하지 않은 경우에는 거의 공석되지 않고 미량의 SiC 입자가 국부적으로 흡착되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 초진동 교반을 한 경우에는 교반속도에 관계없이 모두 SiC입자가 균일한 분포를 하고 있고 교반속도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것이 확인되었다.

3.3 전착조건에 따른 기계적성질 변화

SiC입도에 따른 기계적 성질의 변화를 검토하기 위해서 입도 1 μ m, 4 μ m, 7 μ m의 Ni-SiC 복합도금층을 각각 제작한 후, 경도시험과 내마모시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 순Ni 도금층의 경도는 200VHN인데 반하여 Ni-SiC 도금층의 경도는 입도에 상관없이 모두 500VHN 이상으로 크게 증가하였다. SiC입도 1 μ m의 복합도금층의 경도는 약 850VHN을 나타내었으며, SiC입도의 크기 증가에 따라 경도는 감소하여 입도 7 μ m에서는 510VHN의 정도치를 나타내었다. 내마모성을 시험한 결과도 경도와 거의 유사한 경향을 나타내어 1 μ m에서 가장 우수한 결과가 얻어졌다.

일반적으로 복합도금층의 경도와 같은 기계적성질은 분산된 입자의 크기와 양에 크게 의존한다. Garcia 등⁸⁾은 복합도금층의 기지금속을 강화시키는 메카니즘에 대하여 분산강화와 입자강화로 정의하고 있다. 도금층이 분산강화의 특성을 갖기 위해서는 직경 0.01~1 μ m의 입도를 갖는 미세한 입자가

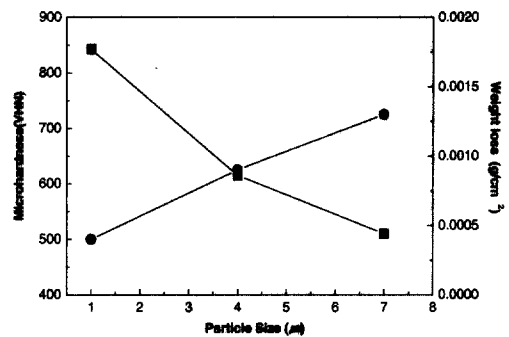


Fig. 5. Effect of particle size on microhardness(■) and wear resistance(●) of Ni-SiC composite

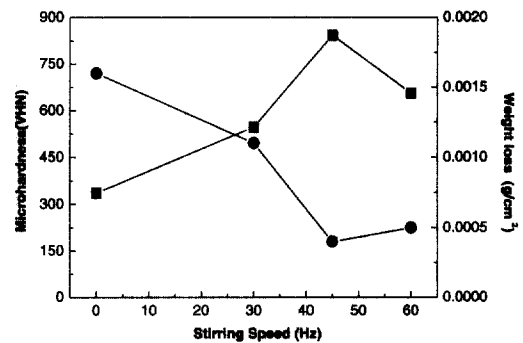


Fig. 6. Effect of stirring speed on microhardness(■) and wear resistance(●) of Ni-SiC composite

부피비(vol.%) 1~15의 범위로 분산도금 되어야 하고, 이러한 상태를 유지한 도금층은 기지금속내의 미세한 입자들이 전위의 이동을 방해하기 때문에 경도가 상승하는 것으로 설명하고 있다. 또한 도금층에 1 μ m이상의 입자가 20vol.% 이상 함유되어야만 입자강화의 특성이 얻어지는 것으로 보고하고 있다.

따라서 본 연구에서 1 μ m의 입도를 가진 도금층의 경도상승 요인은 SiC입도 크기가 감소함에 따라 증가된 미세한 입자들이 Ni기지내에 균일하게 분산되어 석출되기 때문에 분산강화와 입자강화의 상승효과로 인하여 경도가 상승된다고 사료된다. 또한 입도 4 μ m이상에서 제조된 도금층은 분산강화효과는 거의 없고 주로 입자강화효과에 의해 경도가 상승하기 때문에 1 μ m의 경우보다 경도상승효과가 작은 것으로 판단된다.

교반속도에 따른 도금층의 기계적성질을 분석하여 Fig. 6에 그 결과를 나타내었다. 도금층의 경도

와 내마모성은 교반속도가 증가함에 따라 증가하였으며 45Hz에서 최대치를 나타내었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 교반속도 45Hz에서 SiC공석량이 최대치를 나타내는 것과 일치하고 있으며, 그에 따른 SiC입자의 분산강화와 입자강화효과로 인하여 도금층의 경도와 내마모성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Ni-SiC 복합도금에 있어 와트욕을 사용한 전착용액에서 입도의 크기, 초진동 교반속도등의 전착조건이 복합도금층중의 SiC 공석량 및 기계적성질에 미치는 영향에 대해서 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초진동교반에 의해 제조된 Ni-SiC 복합도금층은 입도의 크기가 작을수록 단위면적당 입자수가 증가하였으며, 도금층중의 SiC입자의 면적점유율은 입도가 클수록 증가하였다. 또한 SiC 입자의 크기에 상관없이 모든 입자가 도금층 전반에 걸쳐 균일하게 분포되었다.

2. 초진동 교반속도가 증가함에 따라 면적점유율과 입자수가 증가하여 45Hz에서 최대값이 얻어졌으며, 그 이상의 교반속도에서는 감소하였다. 교반속도가 증가함에 따라 도금층중의 SiC 면적점유율이 증가하는 것은 입자가 음극에 충돌하는 횟수가 증대되기 때문에 공석량이 증가하는 것이며, 45Hz이상에서는 SiC입자의 충돌이 더욱 심해져서 오히려 SiC입자가 음극에의 접근을 방해하거나 또는 일단 음극에 부착된 입자가 다른 입자의 충돌에 의해 떨어져 나가기 때문에 공석률이 감소되는 것으로 판

단된다.

3. SiC입도가 감소할수록 경도는 증가하였으며, 입도 1 μ m에서 경도는 약 850VHN의 최대값이 얻어졌다.

4. 도금층의 경도와 내마모성은 교반속도가 증가함에 따라 증가하였으며 45Hz에서 최대값을 나타내었다. 이는 교반속도 45Hz에서 SiC공석량이 최대값을 나타내는 것과 일치하고 있으며, 그에 따른 SiC 입자의 분산강화와 입자강화의 상승효과로 인하여 도금층의 경도와 내마모성이 향상되는 것으로 판단된다.

References

1. R. Narayan, *Review on Coating and Corrosion*, **2**, 113 (1981).
2. U. K. Patent 1,200,410
3. W. Metzger, *Galvanotechnik*, **61**, 998, (1970).
4. W. Metzger, *Galvanotechnik*, **68**, 23 (1977).
5. J. C. Withers, *Prod. Finishing*, **26**, 62 (1962).
6. J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2061 (1990).
7. N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972).
8. I. Garcia, J. Fransaer, J.-P. Celis, *Surface and Coating Technology*, **148**, 171 (2001).
9. J. W. Graydon and D. W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2061 (1990).
10. S. K. Kim and H. H. Yoo, *Surface and Coating Technology*, **108-109**, 564 (1998).