

## 전류밀도에 따른 Ni-W-SiC 3원복합도금의 기계적성질에 관한 연구

문재열·위정일·박지산·권복현·장시성\*·황운석  
인하대학교 재료공학부, 재능대학 표면처리과\*

### Study on Mechanical Properties of Ni-W-SiC Ternary Composite Deposit with Various Current Density

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

*School of Materials Science and Engineering, Inha Univ.*

*\*Dept. of Surface Treatment, Jaenung College*

Effects of current density and heat-treatment on the mechanical property of Ni-W-SiC composite deposit were investigated. The SiC particle content in the Ni-W-SiC composite deposit and surface roughness was increased with increasing current density, and reached a maximum value at the current density of  $10\text{A}/\text{dm}^2$ . The hardness and wear resistance of Ni-W-SiC deposits increased with increasing current density, and the hardness obtained maximum value of 1,160VHN at  $10\text{A}/\text{dm}^2$ . It is considered that synergy effect of dispersion-strengthening and solid solution hardening strengthens mechanical properties of the Ni-SiC composite deposit. The hardness was increased with increasing heat-treatment temperature and showed the highest value of 1,600VHN at  $600^\circ\text{C}$ .

*Keywords : electrodeposition, Ni-W-SiC composite deposit, heat-treatment, hardness, surface roughness, dispersion-strengthening*

### 1. 서 론

경질크롬도금은 높은 내마모성, 경도 및 부식저항성등으로 인하여 종래부터 널리 사용되고 있는 표면처리기술이다. 그러나 최근 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 환경오염을 유발하는 경질크롬도금에 대한 규제가 강화되고 있어, 이를 대체하기 위한 습식표면처리법 개발의 필요성이 제기되고 있다. 이중 Ni-W합금도금은 고온경도, 내마모성, 내식성 등이 우수하고 특히 유리와의 이형성이 좋아, 부식성

이 심한 할로젠 성분을 포함하는 테프론 수지 가공용 금형과 내마모성, 내약품성이 요구되는 금형등 특수용도의 표면처리방법으로 크게 주목받고 있다.<sup>1-5)</sup> 그러나 이와 같은 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 각

종 기능을 복합적으로 구현할 수 있는 장점이 있다.<sup>6)</sup>

따라서 본 연구에서는 Ni-W합금도금에 제3원소인 SiC를 첨가하여 복합도금층을 제작한 후, 전류밀도에 따른 경도시험 및 내마모시험, 표면조도시험 등을 수행하고 Ni-W합금도금과 기계적성질을 비교·분석하였다. 또한 Ni-W-SiC 복합도금층의 열처리 온도를 변화시켜 열처리시험을 수행하고 열처리에 따른 기계적 성질 변화와 조직과의 관계를 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 전착용액의 조성 및 전착조건

본 실험에서 사용한 전착용액의 조성 및 전착조건을 Table 1에 나타내었다. 전착용액은 1급 시약을 사용하여 정량을 이온교환수에 용해하여 제조하였으며, Ni 및 W의 공급원으로서 각각  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. Ni와 W의 공식을 원활히 하기 위한 착화제로 구연산을 사용하였다. SiC분말은 1 $\mu\text{m}$ 의 입자를 사용하였으며, 일본의 Showa Denko에서 제조한 제품을 사용하였다.

도금시 정전류 공급은 미국 EG&G사의 Potentio/Galvanostat 263A와 DC Power Supply를 이용하였다.

Table 1. Solution compositions and electrodeposition conditions.

Solution compositions	
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47.6 g/l 0.144 M
	70 g/l 0.212 M
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 g/l 0.152 M
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	80 g/l 0.381 M
SiC(1 $\mu\text{m}$ )	50 g/l
Electrodeposition conditions	
Current density ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )	2, 5, 10, 15, 20
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	70
pH (adjusted by $\text{NH}_4\text{OH}$ or $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	6

### 2.2 시험편 제작

양극으로 불용성 양극인 백금을  $5 \times 6 \text{ cm}^2$ 으로 제작하여 사용하였으며, 음극시편으로 저탄소강을  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단한 후 호마이카로 마운팅하여 사용하였다.

전착실험전 음극의 전처리로서 1 $\mu\text{m}$  다이아몬드 페이스트까지 경면연마하였으며, 이 시편을 알칼리 탈지액에서 5분간 초음파 탈지를 하고, 수세후  $60^{\circ}\text{C}$ , 10 wt.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액에서 5초간 활성화처리를 한 다음 수세하고 전착하였다.

전착을 위해서 사용한 용액조는 용량이 1l인 파이렉스 유리셀이며, 전착용액을 500 ml로 하여 사용하였다. 용액내 음극과 양극사이의 거리는 5 cm로 일정하게 유지하였다.

### 2.3 전해조 제작 및 교반기

전류밀도에 따른 Ni-W-SiC 복합도금의 표면양상에 대한 변화를 관찰하기 위하여 표면조도시험을 수행하였다. 표면조도시험은 독일 Mahr사의 Perthometer M1 축침식 표면조도기를 이용하였으며, 이 때 측정거리는 4 mm이었다.

### 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 열처리시험

열처리 시편은 전류밀도에 따라 얻어진 도금층을 진공로를 사용하여  $1.2 \times 10^{-2}$  torr의 진공에서 열처리 온도는 550, 600, 650,  $700^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 1시간 동안 유지한 후 노냉하였다.

### 2.6 도금층의 기계적성질 분석

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

도금층의 내마모시험은 한국공업규격 KS-D8335에 따라 수행하였으며, 회전디스크형(반지름이 3.4

cm) 마모시험기인 미국, Taber Industries사의 Taber5150을 이용하여 측정하였다. Ni-SiC 복합도금한 시편을 하중 25 g, 회전수 50, 100, 150회 조건에서 내마모시험을 수행하였으며, 시험 전후 중량을 측정하여 마모량을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전류밀도에 따른 입도의 영향

도금액중의 SiC 입자크기가 도금층의 공석률에 미치는 영향을 검토하기 위하여 입도 1  $\mu\text{m}$ 의 SiC분말을 사용하여 도금층을 제조한 후 단위면적당 SiC 입자의 점유율을 분석하였다. SiC분말의 입도와 양은 앞선 연구<sup>7)</sup>에서 Ni-SiC 복합도금층을 제작하여 분석한 결과 입자의 크기가 작을수록 단위면적당 입자수가 증가하였으며, 그 결과 도금층의 기계적성질이 향상되었던 조건을 적용하였다. 전착조건은 전보에서 최적의 전착조건을 보인 pH 6.0, 온도 70°C, 전착시간 1시간으로 하였으며 SiC입자의 함량은 50 g/l이었다.

Fig. 1에 전류밀도에 따른 도금층 표면에서의 면적점유율 분석결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도 2A/dm<sup>2</sup>에서 SiC입자의 면적점유율은 11%이었는데, 전류밀도가 증가할수록 도금층 표면에서의 면적점유율은 급격하게 증가하는 경향을 보여 10A/dm<sup>2</sup>에서의 면적점유율은 40%를 나타내었다. 그러나 그 이상의 고전류밀도에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

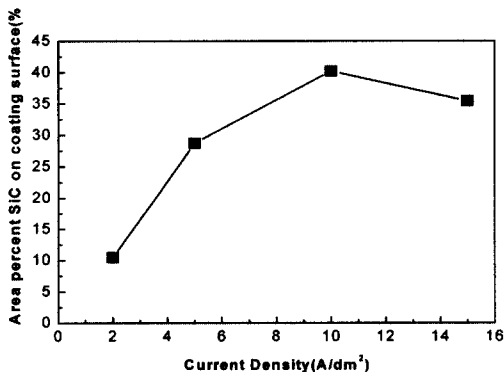


Fig. 1. Effect of current density on area percent of SiC on coating surface

도금액 중에 분산된 미립자가 석출금속과 공석해서 복합도금층을 형성하는 기구는 크게 두 가지가 제시되고 있다. Guglielmi<sup>7)</sup>는 복합도금층에 공석하는 미립자의 공석반응은 1단계로 van der Waals 력에 의하여 미립자가 음극면에 물리적인 약한 흡착이 일어나고 2단계로 Coulomb 력에 의하여 미립자가 강하게 흡착해서 석출하는 금속에 의해 매몰되면서 균일하게 분산이 이루어져 계속적인 반복작용으로 복합도금층이 성장한다고 보고하였다. 그러나 Kurosaki는 1단계로 도금액중에 분산된 미립자가 기계적 교반에 의해 물리적으로 음극부근의 전기이중층(Helmholtz's double layer)으로 운반되어지고, 2단계로 전기이중층내의 높은 전위구배안에서 전기를 띤 미립자가 전기영동으로 음극면으로 운반되어지며 3단계로 음극면에 도달한 미립자는 그 표면에 흡착한 양이온과 음극과의 Coulomb 력에 의해 음극면에 흡착되어, 주의에 석출하는 금속에 의해 매몰되면서 균일하게 분산된다고 주장하고 있다. 복합도금에서 전류밀도를 점점 증가시키면 즉, 고전류밀도에서는 양극에서 용해되어 나오는 Ni이온의 이동속도가 Kurosaki의 전착기구 중 1단계인 SiC입자의 기계적인 교반에 의한 이동속도보다 빠르게 되므로 음극에서 전착되는 Ni 도금층내의 SiC 공석량이 낮아지게 된다. 또한 너무 낮은 저전류밀도에서는 양극에서 용해되어 나오는 Ni이온 자체의 전착속도가 느려서 표면에 위치한 입자주위에 이온이 둘러 쌓여 붙을 시간이 충분하지 못하므로 Kurosaki의 전착기구 중 3단계인 입자표면에 흡착한 양이온과 음극과의 Coulomb 력이 약화되어 Ni도금층내에 SiC 공석량이 낮아지게 된다고 판단된다. 따라서 Ni 도금층내에 SiC 공석량이 최대가 되는 전류밀도가 존재하게 되는데 본 실험에서는 10A/dm<sup>2</sup>의 비교적 고전류밀도에서 SiC 입자의 전착량이 가장 많은 결과가 얻어졌다.

그러나 Banovic<sup>9)</sup>은 0.6~0.8  $\mu\text{m}$ 입도의  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 전해액 중의 입자함량 150g/l의 조건으로 Ni층에 공석시킬 때 1A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 최대의 전착량을 얻었다고 보고하였다. Celis<sup>10)</sup> 등도 Cu- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에서 2A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 최대로 전착되었다고 보고하고 있다. 이상의 결과는 본 실험결과와 일치하지 않는다. Bonovic<sup>9)</sup> 등과

Celis<sup>10)</sup> 등은 니켈을 양극으로 사용하여 니켈과 미립자의 2원복합도금을 수행한 반면에 본 연구에서는 백금을 양극으로 사용하였으며 Ni-W-SiC의 3원복합도금을 수행하여, 앞서 언급한 메카니즘과는 다르기 때문에 일반적인 복합도금의 메카니즘을 적용하기에는 무리가 있다고 판단되며, 이에 대한 연구가 더욱 진행되어야만 할 것이다.

### 3.2 전류밀도에 따른 표면양상변화

Ni-W-SiC 복합도금층중의 SiC 공석량은 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>에서 가장 많은 공석량을 나타내었다. 이에 따라 본 연구에서는 도금층중의 SiC 공석량이 표면양상에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되어, 전류밀도에 따른 도금층의 표면과 단면을 SEM으로 관찰하였으며, 표면조도의 변화에 대하여 검토하였다.

전류밀도에 따른 표면조도 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 표면에서의 조도를 나타내는 파라미터인 Ra값은 전류밀도 2A/dm<sup>2</sup>에서 0.23 μm를 나타내었으며, 전류밀도가 증가함에 따라 Ra값은 약간씩 상승하여 최대 공석량을 나타내는 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>에서는 0.48 μm를 나타내었다. 그러나 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup> 이상의 고전류밀도 영역에서는 Ra값이 약간씩 감소하여 20A/dm<sup>2</sup>에서는 0.28 μm를 나타내었다. Rz값 또한 Ra값과 동일한 경향을 나타내었다.

이상의 결과로 볼 때, 전류밀도가 증가함에 따른 도금층의 표면조도 증가는 도금층중의 SiC 공석량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

이러한 공석거동을 보이고 있는 도금층의 석출형

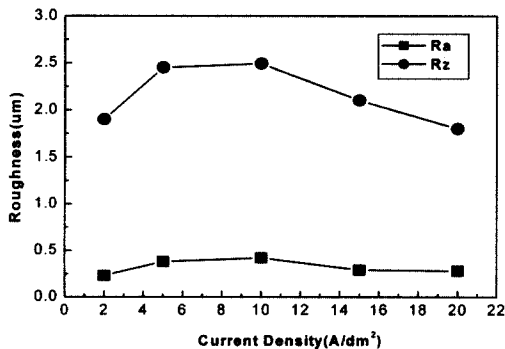


Fig. 2. Effect of current density in Ni-W-SiC composite deposit on surface roughness

상을 검토하기 위해 표면과 단면을 통한 SEM관찰을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 표면과 단면에서 입자들의 면적점유율이 증가하며 매우 조밀하게 분포된 것을 확인할 수 있다.

### 3.3 전류밀도에 따른 기계적성질 변화

전류밀도에 따른 기계적 성질의 변화를 검토하기 위해서 전류밀도 2, 5, 10, 15, 20A/dm<sup>2</sup>의 Ni-W-SiC 복합도금층을 각각 제작한 후, 경도시험과 내마모시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

2A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 도금층의 경도는 720VHN을 나타냈으며, 전류밀도가 증가함에 따라 경도는 직선적으로 증가하여 10A/dm<sup>2</sup>에서는 1,090VHN을 나타내었다. 그 이상의 고전류밀도영역에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 내마모성을 시험한 결과도 경도와 거의 유사한 경향을 나타내어 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>에서 가장 우수한 결과가 얻어졌다.

이상의 결과는 SiC가 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>에서 가장 많은 공석량을 나타내는 것과 일치하고 있다. 또한 앞선 연구에서 2A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 Ni-SiC 복합도금층을 제작하여 경도를 분석한 결과 경도는 약 850VHN의 최고 경도값을 나타낸 반면, Ni-W-SiC 3원 복합도금층의 경도는 1,090VHN의 매우 우수한 기계적 성질을 나타내었다. Lee<sup>11)</sup> 등은 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>에서 W함량 13wt.%~58wt.%W 사이의 Ni-W합금도금층을 제작하여 경도시험을 수행한 결과 540~660VHN이 얻어졌으며, 그에 따른

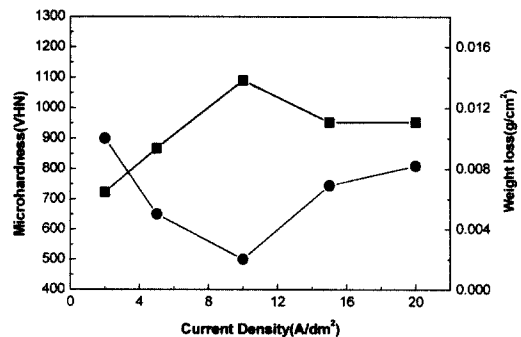


Fig. 4. Effect of current density on microhardness(●) and wear resistance(■) of Ni-W-SiC composite deposit

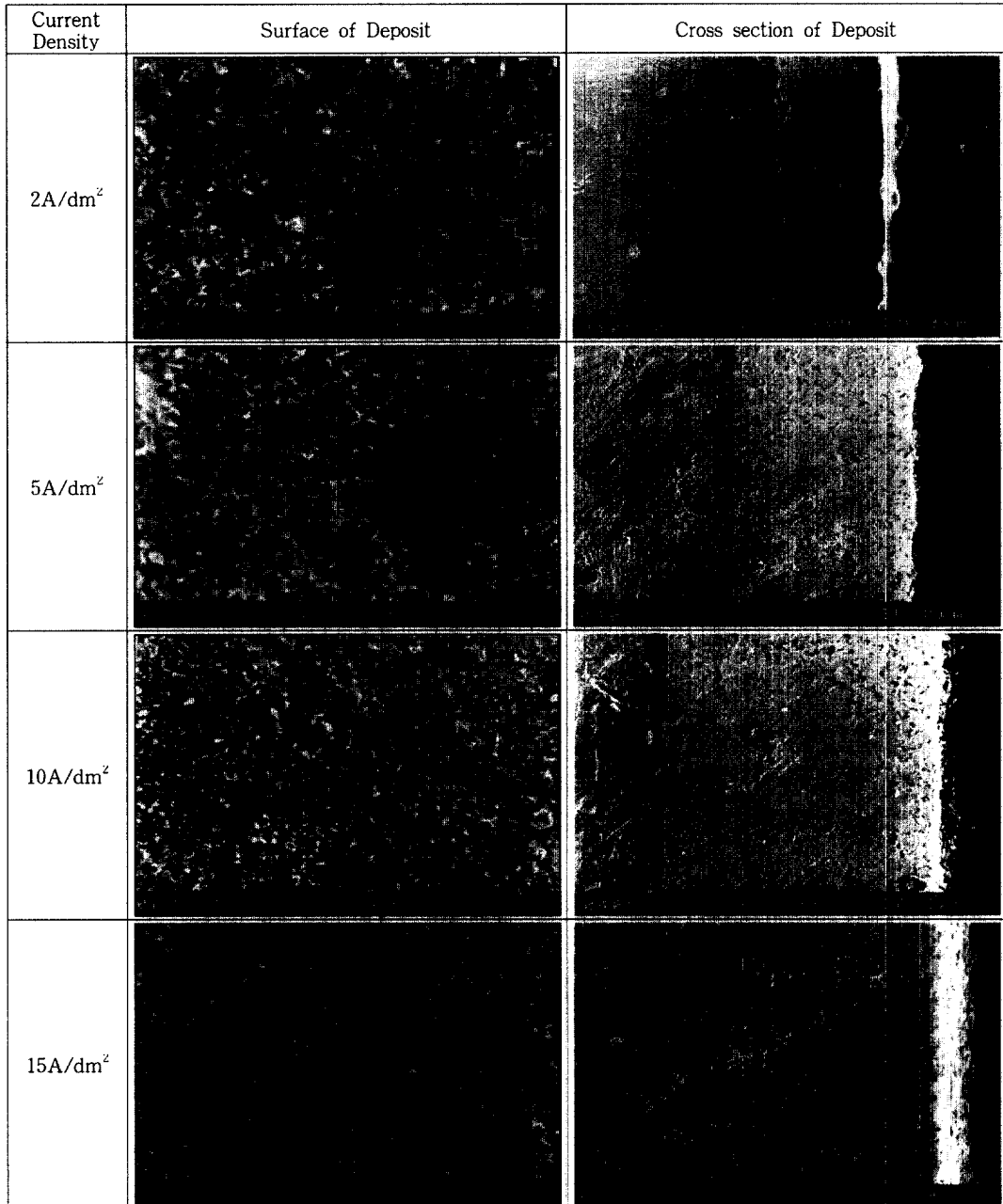


Fig 3. Surface and cross-section SEM morphologies of Ni-W-SiC composite deposits for various current density

경도상승은 W이 Ni에 고용됨에 따른 고용경화효과와 결정립의 미세화로 주장하였다.

본 연구에서 전류밀도 증가에 따른 Ni-W-SiC 복합도금층의 경도상승 요인은 전류밀도가 증가함

에 따라 증가된 SiC 입자들이 Ni기내에 균일하게 분산되어 석출되는 분산강화효과와 더불어 Ni-W 합금전착층에서 나타나는 W이 Ni에 고용됨에 따른 고용경화의 상승효과로 인하여 경도가 증가된다고

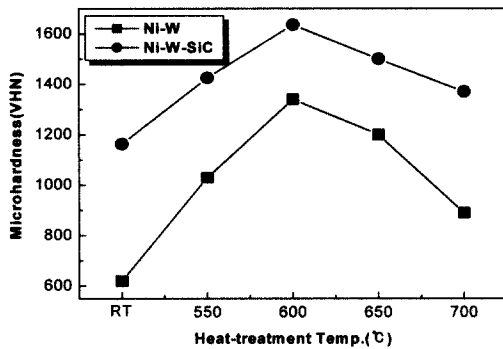


Fig. 5. Microhardness of Ni-W-SiC composite deposit and Ni-W alloy deposit after heat-treatment for 1 hr

사료된다.

#### 3.4 열처리에 따른 기계적성질 변화

열처리가 도금층의 기계적성질에 미치는 영향에 대한 검토를 위하여 가장 높은 경도값을 갖는 전류밀도  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 제작한 Ni-W-SiC 합금도금을 550, 600, 650, 700°C의 조건에서 열처리한 후 경도시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5의 나타내었다. 열처리전 도금층의 경도는 1,160VHN을 나타내었으며, 열처리온도가 증가함에 따라 경도는 상승하여 600°C에서 최고경도값인 1,600VHN을 나타내었다. 그러나 그 이상의 열처리온도에서는 경도는 감소하여 700°C에서 1,370VHN을 나타내었다.

일반적으로 Ni-SiC 복합도금층은 열처리를 하는 경우 재결정 및 결정립 성장등의 미세조직의 변화로 인해 강도와 경도가 저하되는 것으로 알려져 있으나 Ni-W 합금도금의 경우는 열처리를 수행함에 따라 경도가 상승한다. Fig. 5의 Ni-W 2원 합금도금과 Ni-W-SiC 3원 복합도금의 열처리온도에 따른 경도변화를 보면 거의 유사한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.

Lee등<sup>13)</sup>은 Ni-W합금도금에서 열처리온도에 따른 경도상승을 결정화도 증가에 따른 결정립의 성장과 내부에 혼입된 수소의 이탈로 인한 조직의 치밀화에 기인하는 것으로 설명하였으며, 600°C 이상에서 경도가 감소하는 원인은 온도상승에 따른 결정립이 입계치이상으로 성장하는 것과 경도가 낮은 고온안정상인 W석출 때문인 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서의 열처리온도 상승에 따른 Ni-W-SiC 도금층의 경도상승과 저하는 Ni-W합금도금의 강화메카니즘을 따르는 것으로 판단되며, 열처리온도 600°C에서 최대경도값인 1,600VHN을 나타내 가장 우수한 경도를 갖는 열처리조건을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

Ni-W합금도금에 제3원소인 SiC를 첨가하여 복합도금층을 제작한 후, 전류밀도에 따른 기계적성질을 Ni-W합금도금과 비교·분석하였으며, Ni-W-SiC 복합도금층의 열처리에 따른 기계적성질에 대해서 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전류밀도에 따른 도금층중의 SiC공석량을 분석한 결과  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 의 비교적 고전류밀도에서 SiC 입자의 공석량이 가장 높은 결과가 얻어졌다.
2. 전류밀도가 증가함에 따라 도금층의 표면조도는 증가하여, 공석량이 가장 많은  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류밀도에서 최대값을 나타내었다. 따라서 표면조도는 도금층중의 SiC 공석량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.
3. 전류밀도에 따른 경도시험과 내마모시험을 수행한 결과 전류밀도가 증가함에 따라 경도는 직선적으로 증가하여  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 에서는 1,090VHN을 나타내었고, 그 이상의 고전류밀도영역에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 내마모성을 시험한 결과도 경도와 거의 유사한 경향을 나타내어 전류밀도  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 가장 우수한 결과가 얻어졌다.
4. 전류밀도 증가에 따른 Ni-W-SiC 복합도금층의 경도상승 요인은 전류밀도가 증가함에 따라 증가된 미세한 입자들이 Ni기지내에 균일하게 분산되어 석출되는 분산강화와 W이 Ni에 고용됨에 따른 고용경화의 상승효과로 인하여 경도가 상승된다고 사료된다.
5. 열처리온도 상승에 따른 Ni-W-SiC 도금층의 경도상승과 저하는 Ni-W합금도금의 강화메카니즘을 따르는 것으로 판단되며, 열처리온도 600°C에서 최대경도값인 1,600VHN을 나타내 가장 우수한 경도를 갖는 열처리조건을 확인할 수 있었다.

### References

1. T. Yamsaki, P. Schlosmacher, K. Enrich, and Y. Ogino, *Nanostructured Materials*, **10**, 375 (1998).
2. T. Yamsaki, R. Tomohira, and Y. Ogino, *Proc. PRICM3*, 1527 (1998).
3. V. Landa, J. Vitek, and J. Neuman, *Plating and Surf. Fin.*, **82**, 128 (1995).
4. T. Miyashige, and R. Suzuki, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **22**, 216 (1971).
5. T. Omi, M. Umatate, and H. Yamamoto, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **40**, 311 (1989).
6. R. Narayan, *Review on Coating and Corrosion*, **2**, 113 (1981).
7. N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009-1012 (1972).
8. J. Y. Moon, J. I. Wyi, J. S. Park, B. H. Kwon, S. S. Jang, and W. S. Hwang, *this Journal*, **30**, 220 (2001).
9. S. W. Bonavic, C. M. Petronis, K. Barmak, and A. R. Marder, TMS Proceeding, Ed. by N. B. Dahotre, J. M. Hampikian, TMS, Warrendale, p. 89. (1996).
10. J. P. Celis, J. R. Roos, and C. Buelens, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402. (1987).
11. S. K. Lee, J. Y. Moon, H. R. Yoo, S. S. Jang, and W. S. Hwang, *this Journal*, **30**, 156 (2001).
12. T. Miyashige, and R. Suzuki, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **22**, 216 (1971).
13. S. K. Lee, H. R. Yoo, S. S. Jang, and W. S. Hwang, *this Journal*, **30**, 164 (2001).