

나노 다이아몬드 분말이 크롬 복합 도금층의 표면 물성에 미치는 영향 연구 Investigation on the Effect of the Nano-diamond Powder on the Surface Properties of Chromium Composite Layers

이주열^{1*}, N. V. Hue², 김 만¹, 권식철¹
(1) 한국기계연구원 부설 재료연구소, 표면기술연구부
(2) Institute of Material Science, 베트남

초 록 : 상용으로 사용되고 있는 Sargent bath에 수습 나노 크기의 다이아몬드 분말을 혼입하여 전기도금법에 의해 매우 우수한 표면 특성을 갖는 크롬 복합 도금층을 얻었다. 상기 복합 도금층은 순수 크롬 도금층의 미세 경도(Hy. 801)보다 높은 값(Hy. 920)을 나타내었고, 내마모성은 약 3-4배 뛰어난 성능을 보였다. 또한, NaCl 수용액에서 수행한 내식성 테스트에서는 크롬 복합 도금층이 순수 크롬 도금층대비 1/6 수준의 passie current를 가졌다. SEM을 통한 표면 형상 관찰 결과 크롬 도금층에 혼입된 나노 다이아몬드 분말은 단결정 혹은 다결정의 형태로 존재하였다.

산 형태가 아니라 병합된 형태(agggregated form)로 매우 불규칙하게 이루어졌다. 특, 병합된 나노 다이아몬드 분말상은 crack 주변에 집중적으로 분포하였다. 그림 1(c)에서 측정된 나노 다이아몬드 분말 크기는 대략 25-30nm 크기이며, 이는 colloid suspension에 존재하는 결정상 크기의 다이아몬드 분말 크기에 해당한다.

1. 서 론

표면코팅제의 내식성, 경도 및 내마모성을 향상하기 위하여 전기도금에 의한 복합 도금층, 특 나노 크기의 분말이 혼입된 복합 도금층 제조에 관한 수많은 연구가 진행되어 왔다. 일례로써, 순수 니켈 도금층은 Hy.148 정도의 낮은 경도를 가지나, 나노 분말이 혼입된 복합 도금층은 Hy. 400-450에 이르는 높은 경도를 보일뿐만 아니라, 내마모성 측면에 있어서도 약 4-5배 가량 향상된 특성을 나타내었다. 기존 연구 결과에 따르면, 4-6nm의 ultradispersed diamond(UDD) 및 100nm의 static s nthesis nanodiamond를 Sargent bath 내에 혼입하여 얻은 크롬 복합 도금층은 경도 측면에서는 순수 크롬 도금층과 비교할 때 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 전기도금법으로 나노 다이아몬드가 공석된 크롬 복합 도금층을 얻을 때, 코발트 양이온이 복합 도금층의 표면 물성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

도금 시편으로는 mirror polished AISI 1024 steel과 황동 판재를 사용하였다. 크롬 복합 도금층은 10-60g/L UDD가 혼입된 Sargent bath에서 준비되었으며, 전기 도금을 위한 인가 전류 범위는 15-100 A/dm²이며, 용액 온도는 40-60°C로 제어되었다. UDD(8% wt, KT S&P Inc.)는 탁한 milk-white colloid 상으로 용액 내에 혼입되었다. 도금 촉진제로써

2.2 크롬 복합층의 형성

그림 1은 인가 전류 밀도를 달리하여 얻은 크롬 복합 도금층의 단면 구조와 표면 구조, 그리고 순수 크롬 도금층의 표면 구조를 SEM으로 얻은 사진이다. 크롬 복합 도금층의 두께가 증가할수록 crack 밀도가 증가하였으며, 인가 전류 밀도가 낮을수록 도금층 내 혼입되는 나노 다이아몬드의 함량은 증가하나, 나노 다이아몬드 분말의 혼입 양상은 균일 분

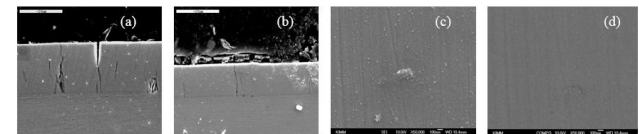


그림 1. 크롬 전착층의 SEM 사진

(a) 크롬 복합 도금층 단면(50A/dm²); (b)크롬 복합 도금층 단면(25A/dm²); (c)크롬 복합 도금층 표면(25A/dm²); (d) 크롬 도금층 표면(25A/dm²)

2.3 크롬 복합층의 경도

표 1은 크롬 도금층 및 크롬 복합 도금층을 40-50°C에서, 정전류 밀도 25-30 A/dm²로 50분간 인가하여 제조하였을 때, 전착층의 두께와 microhardness를 측정된 결과이다. 순수 크롬 도금층(Cr)의 경도는 Hy. 801 수준인 반면, 크롬 복합 도금층(CrDa, CrDb)은 Hy. 890-916의 범위로 크롬 도금층보다 높은 값을 나타내었다.

표 1. 전기 도금 조건에 따른 크롬 및 크롬 복합 도금층의 경도 비교

No	Sample	Plating conditions	Thickness [μm]	Hardness [HV]
1	Cr (without UDD)	25 A/dm ² , 40°C, 50 min	13.87	801.8
2	CrD _a (with UDD)	25 A/dm ² , 40°C, 50 min	13.54	890.0
3	CrD _b (with UDD)	30 A/dm ² , 50°C, 50 min	16.42	916.2

2.4 크롬 복합층의 내마모성

표 2는 인가 전류 밀도와 도금속 온도에 따른 크롬 도금층의 마모 속도를 500g load, 1 mm sized rub ball로 reolution 1,500, speed 200 rpm의 마모 환경 하에서 측정된 결과이다. 나노 다이아몬드 분말의 혼입에 의해, 크롬 도금층의 내마모 특성이 두드러지게 향상함을 볼 수 있다. 인가 전류 밀도를 20A/dm², 도금 용액 온도를 40°C로 하였을 때, 도금액 내 나노 다이아몬드 분말 혼입량을 30g/L로 하여 얻은 크롬 복합 도금층의 마모 속도(6 x 10⁻⁶ m³/Nm)는 순수 크롬 도금층(24 x 10⁻⁶ m³/Nm)의 1/3 - 1/4에 불과하였다. 인가 전류 밀도를 증가시키에 따라 크롬 도금층과 크롬 복합 도금층의 마모 속도는 모두 감소하였다. 나노 다이아몬드의 혼입에 따른 크롬 복합 도금층의 내마모 특성의

향상은 도금층 표면에 나노 다이아몬드 분말의 존재로 표면 구조의 변화에 기인한 것으로 예상된다.

표 2. 전기 도금 조건에 따른 크롬 및 크롬 복합 도금층의 마모 속도 비교

No	Samples	Plating conditions	Wear rate [$10^{-16} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]
1	Cr1 (without UDD)	20A/dm ² , 40°C, 90 min	23
2	CrD1 (with UDD)	20A/dm ² , 40°C, 90 min	6
3	CrD2 (with UDD)	25A/dm ² , 50°C, 90 min	5
4	CrD3 (with UDD)	60A/dm ² , 50°C, 90 min	3
5	Cr2 (without UDD)	15A/dm ² , 40°C, 90 min	45
6	CrD4 (with UDD)	15A/dm ² , 40°C, 90 min	18

2.5 크롬 복합층의 전기화학적 특성

크롬 도금층의 내식성을 평가하기 위해 3.5% NaCl 용액 내에서 분극 곡선을 얻은 결과를 표 3에 정리하였다. Active region에서 순수 크롬 도금층과 크롬 복합 도금층의 부식 전류(I_{corr})는 거의 유사하나, passive current 크기(I_p)는 크롬 복합 도금층에서 상당 작은 값을 보였다.

표 3. 전기 도금 조건에 따른 크롬 및 크롬 복합 도금층의 내식성 비교

Medium	Sample	E_{corr} [mV]	I_{corr} [mA]	E_a [mV]	I_a [mA]	E_{p2} [mV]	I_{p2} [mA]	CorrRate [mpy]
3.5%NaCl	Cr-50A	-553	0.05	-	-	1200-1500	18	34
3.5%NaCl	CrD-50A*	-559	0.04	0.02	4.3	7-1037	3.6	32

*Note: Cr-50A: Pure chromium deposit: 50A/dm², 50°C, 120 min.

CrD-50A: Chromium matrix composite with nano diamond: 50A/dm², 50°C, 120 min.

한편, 크롬 복합 도금시 나노 다이아몬드의 혼입을 조장하기 위해 코발트 양이온과 같은 첨가제를 혼합하는데, 코발트 양이온의 혼입에 의해 크롬 복합 도금층의 표면 특성이 향상된다. 이를 규명하기 위해, 코발트 양이온의 농도에 따른 분극 곡선의 변화를 그림 2에 나타내었다. 크롬 복합 도금은 -1.2 V vs. SCE 보다 낮은 전위에서 개시되나, 정전위 분극 실험과 EDS 분석 결과 0.1 - -0.9 V vs. SCE 의 전위 영역에서도 크롬 전착이 발생함을 볼 수 있었다. 코발트 양이온의 농도가 임계 수치 이하에서는 순수 크롬 도금의 분극 곡선과 유사하나, 임계 수치 이상에서는 곡선의 peak 이 이동함을 볼 수 있는데, 이는 코발트 이온과 나노 다이아몬드 분말 간에 상호 작용이 존재함을 의미한다.

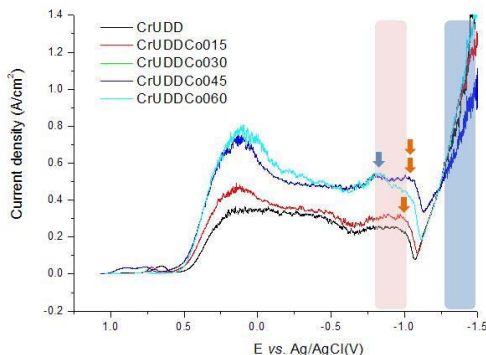


그림 2. 크롬 복합 도금욕 내 코발트 양이온의 농도에 따른 동전위 분극 곡선

3. 결 론

나노 크기의 다이아몬드 분말이 혼입된 황산계 크롬 복합 도금층은 순수 크롬 도금층에 비해 Hy. 100 증가한 정도, 3 배 이상의 내마모성, 3/4 수준의 마찰 계수 및 1/5 수준의 passive current를 나타내었다. 이러한 향상된 표면 특성은 나노 다이아몬드 분말이 크롬 도금층의 교면과 crack 근방에 결정상으로 혹은 병합된 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] L. Benea, 13 ICC (Spain), 1, 2003
- [2] N. V. Mandich, J. K. Dennis, Plating and Surface Finishing, June, 17, 2001