

전해석출에 의한 단계적 Ni-SiC 복합코팅층 제조공정에 관한 연구

김선규, 류홍재, 안기준

울산대학교 공과대학 재료공학·금속공학부

A Study on the Graded Ni-SiC Composite Coating by Electrodeposition

S. K. Kim, H. J. Yoo and K. J. Ahn

School of Materials and Metallurgical Engineering,
University of Ulsan, Ulsan, 680-749, Korea

Abstract

Composite plating is a method of co-depositing fine particles of metallic, non-metallic compound or polymers in the plated layer to improve material properties such as wear-resistance, lubrication, or corrosion resistance. Graded Ni-SiC composite coatings were produced in this research. Prior to produce graded Ni-SiC composite coatings, effects of particle size, particle content, pH of electrolyte, temperature, current density, stirring rate on the amount of SiC deposited in the Ni layer were investigated. By manipulating current density and plating time properly, graded Ni-SiC composite coatings were produced and mechanical properties of these coatings were evaluated by micro-indentation hardness test.

1. 서 론

복합도금은 도금피막내에 미립자를 공석시켜 새로운 성질을 가진 도금피막을 형성시키는 방법이다. 금속 모재로는 Ni, Cu, Cr이 주로 사용되었고 그 외에 Fe, Co, Ag, Au, Ni-P 및 Ni-B등이 검토되어 왔다¹⁻⁶⁾. 공석용의 미립자로서 사용되는 것은 금속 혹은 비금속 산화물, 탄화물 및 붕화물 등이 있으며 그외에 유기고분자, 금속분말등이 있다. 내마모성 복합도금의 경우 실리콘 카바이드, 알루미늄, 텅스텐카바이드 등과 같은 세라믹 입자

가 사용되며 윤활성을 부여하기 위해서는 MoS₂, PTFE, 강도를 증가시키기 위해서는 다이아몬드 등이 사용되고 있다⁷⁾.

일반적으로 FGM(functionally graded materials)을 사용하면 금속으로부터 세라믹층으로의 급격한 이전을 줄여주기 때문에 층의 박리문제가 감소된다는 것은 알려진 사실이다. 기존의 FGM을 제조하는 방법은 낮은 증착속도, 고온의 처리온도, 장비의 고가, 재료선정의 제한 등의 문제점⁸⁾이 있다. 도금조건을 변화시켜서 Ni 도금층내의 Al₂O₃ 입자의 공석량이 서로 다른 Ni-Al₂O₃ FGM의 형성

에 대한 연구 결과는 보고된 바 있다^{9,10)}.

그러나 SiC입자를 사용한 Ni-SiC FGM의 형성에 대한 연구결과는 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 내마모 복합도금에 많이 사용되는 SiC입자를 사용하여 전해석출법에 의하여 Ni-SiC FGM을 제조하고자 하였다. Ni-SiC FGM을 제조하기 전에 먼저 전해액 중의 SiC 입자의 입도, 함량, 전해액의 pH, 온도, 전류밀도, 교반속도 등이 Ni 도금층내의 SiC공석량에 미치는 영향을 조사하였고 이들 공정변수를 변화시켜서 graded Ni-SiC 복합 코팅층을 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

복합코팅에 사용된 SiC입자(不二見研摩劑工業(株)제품)는 1.2 μ m, 8.0 μ m, 14.0 μ m, 20.0 μ m의 입자를 사용하였고 입자형태는 구형과 침상형이 섞여 있었다. 도금액은 sulfamate bath를 사용하였으며 욕 조성과 실험공정변수의 범위를 Table 1에 나타내었다. 욕조로는 200mL의 Pyrex beaker를 사용하였으며 양극은 25x55x2mm의 니켈판을 사용하였고 음극은 25x55x1mm의 철판을 사용하였으며 교반은 magnetic stirrer를 사용하였다. Heater를 사용하여 beaker하부에서 가열하였으며 욕조에 침적되어 있는 온도계와 heater 사이의 자동온도조절장치에 의하여 도금액의 온도를 일정온도로 유지시킨 후 전압을 인가하여 일정

시간 도금하였다. 음극으로 사용된 철판은 탈지, 산세를 거쳐서 정화한 후 사용하였다. 일정시간 도금후 니켈과 SiC가 공석된 음극을 1:1 vol.% 질산에 100 $^{\circ}$ C로 가열하면서 녹인 후 여과하여 전착된 SiC입자의 무게를 microbalance를 이용하여 측정하였다. 또한 graded Ni-SiC층을 제조한 후 단면을 채취하여 광학현미경으로 사진을 촬영하였으며 Knoop 미세경도기로 50g의 하중을 사용하여 경도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 입도의 영향

도금액중의 SiC입자의 크기는 SiC입자의 공석량에 영향을 미친다. 이를 조사하기 위하여 1.2 μ m, 8.0 μ m, 14.0 μ m, 20.0 μ m 입도의 SiC분말을 사용하여 공석량을 조사하였다. 전착조건은 pH4.0, rpm300, 전류밀도 2A/dm², 온도 50 $^{\circ}$ C, 전착시간 2시간 이었고 SiC입자의 함량은 50g/L를 사용하였다. 모든 입도에서 SiC 입자가 비교적 균일하게 분포되어 있는 도금층을 얻을 수 있었다. Fig. 1에서 보는 바와같이 입도가 증가할수록 전착되는 SiC의 양은 증가하다가 14.0 μ m이상의 입도에서는 전착량이 감소하였다. 14.0 μ m입도 까지 전착량이 증가하는 현상은 Graydon등¹¹⁾의 적인(red phosphorous)분체와 구리의 복합도금에 관한 연구에

Table 1. Composition of sulfamate bath and plating conditions

Composition		Conditions	
Nickel chloride	15g/L	Temperature($^{\circ}$ C)	45, 50, 55, 60
		pH	3.4, 4.0, 4.5, 5.0
Nickel sulfamate tetrahydrate	350g/L	Particle content(g/L)	13, 25, 50, 100, 150
		Current density(A/dm ²)	1, 2, 3, 4, 10
		Stirring speed(rpm)	0, 200, 500, 600, 800
Boric acid	35g/L	Particle size(μ m)	1.2, 8.0, 14.0, 20.0
		Plating time(hr)	0.5, 2, 5

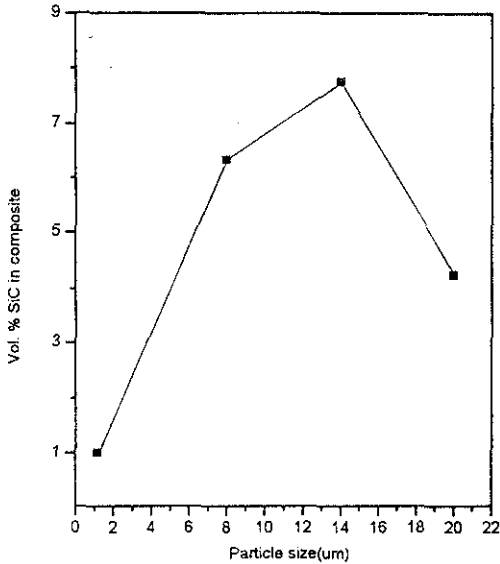


Fig. 1 Effect of particle size on vol.% of SiC in composite.

서 분체의 크기가 15 μm 까지 전착량이 증가한다고 보고한 것과 일치한다. 박 등¹²⁾은 회전원판 전극에서 비활성현탁 분체의 복합도금 연구에서 분체의 크기 효과를 조사하였는데 10 μm 의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 0.3 μm 의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 비하여 약 4배 정도 높게 공석이 되었다고 보고하였다. 이상의 결과로 볼 때 입자의 비중은 중요하지 않고 입자의 크기가 공석량에 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다. 입도가 증가하면 교반에 의하여 음극에 부딪치는 momentum을 더 받기 때문에 음극에 부딪쳐서 부착되는 확률이 더 크며 입도가 너무 큰 입자는 음극에 충돌한 후 입도의 무게에 의하여 침강하는 이유 때문에 전착량이 감소한다고 사료된다. 음극판은 수직으로 세워져 실험하였으므로 음극판의 배치 양상에 따른 SiC입자의 전착량과 분포에 관한 고찰은 본 연구에서는 배제하였다.

3. 2. 입자함량의 영향

전해액 중의 SiC입자의 함량이 도금층 내의 SiC 전착량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전

해액 중의 14 μm 입도의 입자의 양을 13g/L에서 150g/L까지 변화시키면서 SiC의 전착량을 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 14 μm 입도의 SiC가 단위체적당 전착되는 양이 가장 많았으므로 향후 실험에서는 14 μm 입도를 사용하였다. 전착조건은 전류밀도 2A/dm², pH4.0, 온도 50 $^{\circ}\text{C}$, rpm400, 전착시간 2시간 이었다. Fig. 2에서 보는 바와같이 SiC양이 50g/L일 때 도금층의 단위체적당 가장 많은 SiC가 전착되었다. 도금액 중의 SiC양이 적을 때는 음극에 충돌하는 입자의 수가 적어서 적게 전착되고 함량이 50g/L보다 증가되면 SiC입자끼리 충돌하는 회수가 증가되어서 모재 표면에 부착되어 있는 SiC입자를 표면으로부터 이탈시킴으로 더 적은양의 입자가 공석되는 것으로 사료된다. 4.3 μm 입도의 전해액중의 SiC입자 함량을 6g/L에서 200g/L까지 변화시키면서 Ni층의 SiC 공석량을 조사한 결과 13g/L에서 최고 공석량을 얻었다고 보고되었다¹³⁾. 이와같은 결과로 볼 때 Ni도금층내의 최고 SiC 공석량을 얻는 전해액 중의 SiC입자의 함량은 SiC입자의 크기에 의존한다고 사료된다.

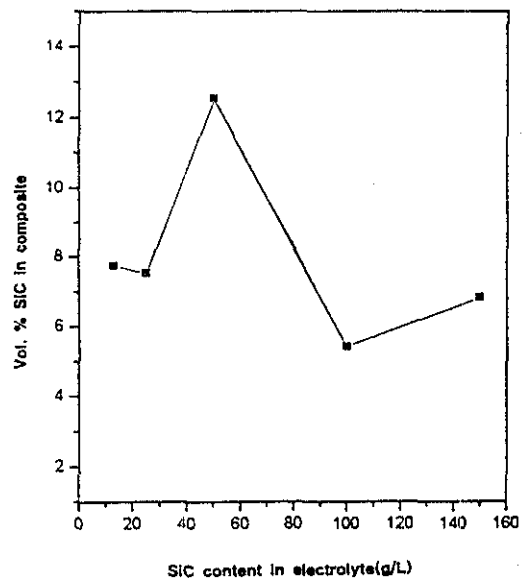


Fig. 2 Effect of SiC content in electrolyte on vol. % of SiC in composite.

3. 3. pH의 영향

전해액의 pH는 전착과정에 큰 영향을 미친다. Sulfamate bath를 사용하였을 때 pH 3.0이하에서는 Nickel sulfamate가 용해도가 적은 Nickel ammonium sulfamate를 형성함으로 pH 3.0이하는 피하여야 한다. 전해액의 pH를 변화하였을 때 Nickel도금층에 전착되는 SiC입자의 volume%를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때 전착조건은 전류밀도 $1A/dm^2$, 온도 $50^\circ C$, 입도 $14\mu m$, 입자함량 $50g/L$, rpm500, 전착시간 30분이었다. Fig. 3에서 보는 바와같이 pH 4.0에서는 SiC입자의 전착량이 최대임을 알 수 있었다. pH 5.0에서 얻은 도금층은 육안으로 볼 때 외관이 좋지 않았으며 박리현상도 일부 일어났었고 기타 pH에서 얻은 도금층은 양호하였다. $4.3\mu m$ 입도의 전해액의 pH를 3.0에서 5.0까지 변화시키면서 Ni층의 SiC 공석량을 조사한 결과 pH 4.0에서 최고 공석량을 얻었다고 보고되었다¹³⁾. 따라서 Ni도금층내의 SiC공석량이 최대가 되는 전해액의 pH는 SiC입자의 크기에 의존하지 않는것으로 사료된다. 일반적으로 니켈도금에서는 Nickel sulfate과 Nickel chloride를 주

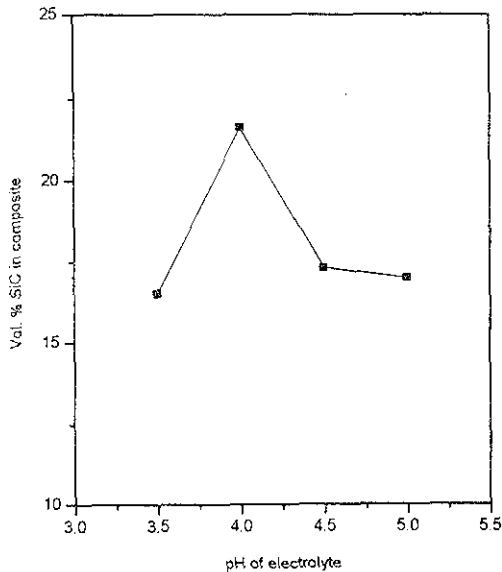


Fig. 3 Effect of pH on vol.% of SiC in composite.

성분으로 하는 용액(Watts bath)과 Nickel sulfamate를 주성분으로 하는 용액(sulfamate bath)이 있다¹⁴⁾. Sulfamate bath는 욕의 관리가 쉽고 Nickel sulfamate의 용해도가 크기 때문에 높은 Nickel 농도를 쓸 수 있다. 또한 Sulfamate bath에 의하여 얻은 도금층은 잔류응력이 낮은 장점이 있다.

3. 4. 온도의 영향

도금액의 온도변화는 전착과정과 전착물에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 용해도가 큰 니켈염을 포함한 Sulfamate bath나 Fluoroborate bath에서는 저온에서 조업할 수 있고 용해도가 적은 니켈염을 사용할 때는 고온에서 하여야 한다. Fig. 4에 $45^\circ C$ 에서 $60^\circ C$ 까지 온도의 변화에 따른 SiC입자의 전착 vol.%를 나타내었다. 이 때 전착조건은 전류밀도 $1A/dm^2$, pH 4.0, rpm 500 이었으며 입자크기 $14\mu m$ 의 SiC를 $50g/L$ 를 사용하였다. 그림에서 보는 바와같이 $50^\circ C$ 에서 가장 많은 vol.%의 입자가 전착되었다. $4.3\mu m$ 입도의 SiC입자를

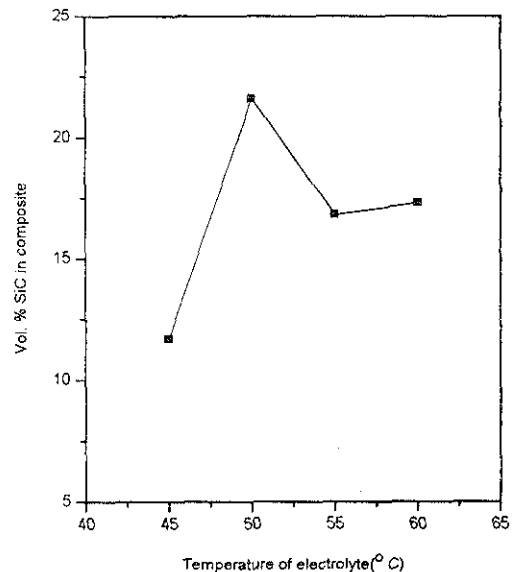


Fig. 4 Effect of temperature on vol.% of SiC in composite.

사용하여 전해액의 온도를 45°C에서 60°C까지 변화시키면서 Ni층의 SiC 공석량을 조사한 결과 50°C에서 최고 공석량을 얻었다고 보고되었다¹³⁾. 따라서 최고 SiC공석량을 얻는 전해액의 온도는 입도에 의존하지 않는 것으로 사료된다.

3. 5. 전류밀도의 영향

전류밀도의 변화에 따른 SiC입자의 공석량을 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 전착조건은 pH 4.0, 온도 50°C, rpm 500이었으며 14 μ m 크기의 SiC 입자를 50g/L 사용하였다. Fig. 5에서 보는 바와같이 전류밀도를 감소함에 따라 전착되는 SiC의 양은 증가하였다. 도금액 중에 분산된 미립자가 석출금속과 공석해서 복합도금층을 형성하는 기구는 크게 두 가지가 제시되고 있다. Guglielmi¹⁵⁾는 복합도금층에 공석하는 미립자의 공석반응은 1단계로 van der Waals 력에 의하여 미립자가 음극면에 물리적인 약한 흡착이 일어나고 2단계로 Coulomb력에 의하여 미립자가 음극면에 강하게 흡착해서 석출하는 금속에 의해 매몰되면서

서 균일하게 분산이 이루어져 계속적인 반복작용으로 복합도금층이 성장한다고 주장하였다. 그러나 黑崎重彦¹⁶⁾은 1단계로 도금액중에 분산된 미립자가 기계적인 교반으로 물리적으로 음극부근의 전기이중층(Helmholtz's double layer)으로 운반되어지고, 2단계로 전기이중층내의 높은 전위구배 안에서 전기를 띤 미립자가 전기영동으로 음극면으로 운반되어지며 3단계로 음극면에 도달한 미립자는 그 표면에 흡착한 양이온과 음극과의 Coulomb력에 의해 음극면에 흡착되어, 주위에 석출하는 금속에 의해 매몰되면서 균일하게 분산된다고 주장하였다.

복합도금에서 전류 밀도를 점점 증가시키면 즉 고전류밀도에서는 양극에서 용해되어 나오는 니켈이온의 이동속도가 黑崎重彦의 전착기구 중 1단계인 SiC입자의 기계적인 교반에 의한 이동속도보다 빠르게 되므로 음극에서 전착되는 Ni도금층내의 SiC 공석량이 낮아지게 된다. 또한 너무 낮은 저전류밀도에서는 양극에서 용해되어 나오는 니켈이온 자체의 전착속도가 느려서 표면에 위치한 입자 주위에 이온이 둘러 쌓여 붙을 시간이 충분하지 못하므로 黑崎重彦의 전착기구 중 3단계인 입자표면에 흡착한 양이온과 음극과의 Coulomb력이 약화되어 Ni도금층내에 SiC공석량이 낮아지게 된다고 사료된다. 따라서 Ni도금층내에 SiC 공석량이 최대가 되는 전류밀도가 존재하게 되는데 본 실험에서는 1A/dm²의 비교적 저전류 밀도에서 SiC입자의 전착량이 가장 많은 것으로 조사되었다. 4.3 μ m입도의 SiC입자를 사용하여 2A/dm²에서 6A/dm²까지 변화시키면서 Ni층의 SiC 공석량을 조사한 결과 2A/dm²에서 최고 공석량을 얻었다고 보고되었다¹³⁾. Banovic등¹⁰⁾은 0.6-0.8 μ m입도의 α -Al₂O₃를 전해액 중의 입자함량 150g/L의 조건으로 Ni층에 공석시킬 때 1A/dm²의 전류밀도에서 최대의 전착량을 얻었다고 보고하였다. Celis등¹⁷⁾도 Cu- γ Al₂O₃계에서 2A/dm²의 전류밀도에서 γ Al₂O₃가 최대로 전착되었다고 보고하였다. 따라서 저전

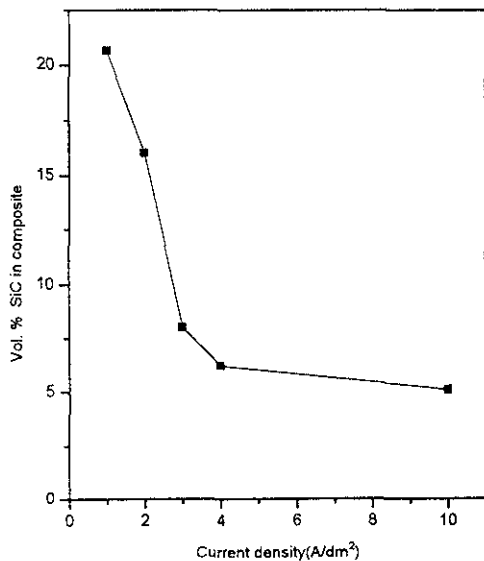


Fig. 5 Effect of current density on vol.% of SiC in composite.

류밀도에서 공석입자의 최대 전착이 일어나는 것으로 본 실험결과와 일치한다. 본 연구와 Banovic 등¹⁰⁾의 연구에서는 $1A/dm^2$ 이하의 전류밀도에서는 공석실험을 하지 않았으나 박 등¹²⁾은 비활성현탁 분체의 복합도금 연구에서 Cu와 $\alpha-Al_2O_3$ 의 회전원판 전극에서의 공석 실험을 하였는데 $1A/dm^2$ 이하의 전류밀도에서는 $\alpha-Al_2O_3$ 입자의 공석량이 매우 적다는 결과를 보고한 바 있다. 따라서 복합도금의 미립자의 공석량이 최대가 되는 전류밀도는 $1\sim 2A/dm^2$ 의 전류밀도라고 사료된다.

3. 6. 교반속도의 영향

SiC입자가 Ni층에 전착되는 이유중의 하나가 입자가 물리적인 힘에 의해 음극에 충돌하기 때문이라고 생각된다. 따라서 도금액의 교반속도는 SiC입자의 전착량에 밀접한 영향을 미친다. Fig. 6에 교반속도에 따른 SiC입자의 공석 vol.%를 나타내었다. 전착조건은 pH4.0, 온도 $50^\circ C$, 전류밀도는 $1A/dm^2$ 이며 입도가 $14\mu m$ 인 SiC입자를 $50g/L$ 사용하였다. Fig. 6에서 보는 바와같이 500rpm까지는

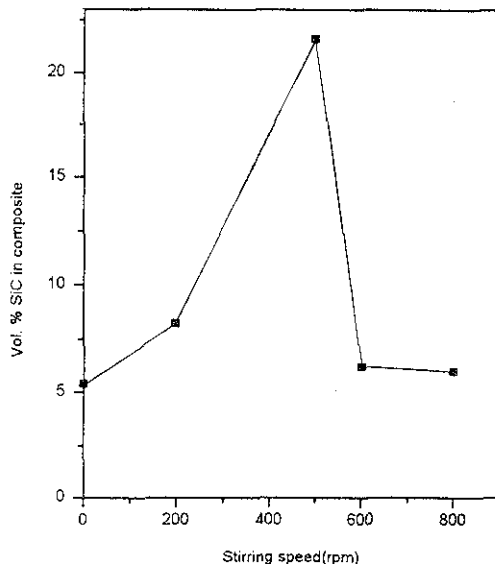


Fig. 6 Effect of stirring rate on vol.% of SiC in composite.

rpm을 증가함으로 입자가 음극에 충돌하는 회수가 증대되어 공석량이 증가되고 500rpm을 넘으면 SiC 입자의 충돌이 더욱 심해져서 SiC입자가 음극에 접근을 방지하거나 또는 일단 음극에 부착된 입자가 다른 입자의 충돌에 의해 떨어져 나가기 때문에 공석량이 감소된다고 사료된다. $4.3\mu m$ 입도의 SiC 입자를 사용하여 교반속도를 0에서 800rpm까지 변화시키면서 Ni층의 SiC 공석량을 조사한 결과 500rpm에서 최고 공석량을 얻었다고 보고되었다¹⁴⁾. 따라서 최고공석량을 얻는 rpm은 입도에 의존하지 않는 것으로 판단된다.

3. 7. 단계적 복합도금층의 형성

공정변수중 전류밀도와 전착시간의 변화를 이용하여 단계적으로 복합도금층을 제조하였다. 입자 크기 $14.0\mu m$ 의 SiC를 사용하여 전류밀도 $10A/dm^2$, pH 4.0, 온도 $50^\circ C$, 입자함량 $50g/L$, rpm 500의 전착조건으로 30분간 전착하여 $50\mu m$ 의 Ni-SiC 도금층을 형성시켰다. 이 층의 SiC 공석량을 분석하여 본 결과 5.4 vol.%이었다. 다음에 새 전해액을 만들어 전 실험과 같은 조건이고 다만 전류밀도를 $1A/dm^2$ 와 전착시간을 5시간으로 변화시켜 형성된 Ni-SiC 도금층의 SiC공석량을 분석하여 본 결과 24.6 vol.%이었다. 따라서 위의 두 실험결과를 바탕으로 단일 실험으로 1단계로 전류밀도 $10A/dm^2$ 로 30분간 전착하여 SiC 공석량이 적은 Ni-SiC도금층을 형성시킨 후 2단계로 전류밀도를 $1A/dm^2$ 로 바꾸어 5시간 전착하여 SiC공석량이 많은 Ni-SiC도금층을 형성시키는 방법으로 제조한 단계적 Ni-SiC복합도금층을 Fig. 7에 나타내었다. 전류밀도 $10A/dm^2$ 로 30분간 전착시킨 두께 $50\mu m$ 의 Ni-SiC층의 SiC 공석량은 5.4 vol.%에 가까울 것이나 전류밀도 $1A/dm^2$ 로 5시간 전착한 두께 $55\mu m$ 의 전착층의 SiC 공석량은 전단계의 전착으로 인해 육조성이 변화하였으므로 24.6 vol.%보다는 조금 적은 SiC가 공석되었을

4. 결 론

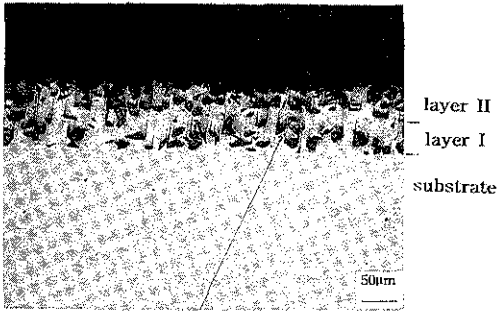


Fig. 7 Optical micrograph of graded Ni-SiC composite coating.(layer I : layer of low SiC content, layer II : layer of high SiC content)

것으로 추측되며 Fig. 7에서 보는 바와같이 전단계의 전착에서 얻은 SiC공석량 보다 훨씬 많은 SiC가 공석되었음을 알 수 있다. 단계적 Ni-SiC 복합도금층의 모재와 SiC 공석량이 적은 Ni-SiC 도금층 그리고 SiC 공석량이 많은 Ni-SiC도금층의 경도를 측정된 것을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와같이 모재는 HKN 171 ± 13 이고 SiC 공석량이 적은 Ni-SiC 도금층은 SiC 공석량이 적은 관계로 HKN 352 ± 77 의 낮은 경도를 나타내고 SiC 공석량이 많은 Ni-SiC 도금층은 SiC 공석량이 많은 관계로 HKN 665 ± 226 의 높은 경도를 나타내었다.

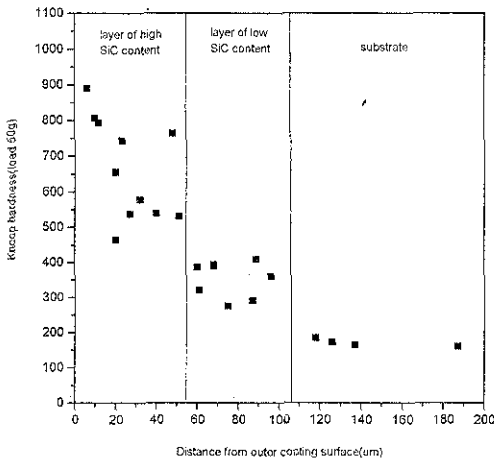


Fig. 8 Hardness profile as a function of distance from the outer coating surface.

전해석출법에 의해 단계적 Ni-SiC 복합코팅층을 제조하기 위하여 전해액 중의 SiC입자의 입도, 함량, 전해액의 pH, 온도, 전류밀도, 교반속도, 전착시간 등의 공정변수가 Ni도금층내의 SiC 공석량에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었으며 전류밀도와 전착시간을 적절히 변화시켜서 SiC 공석량이 적은 Ni-SiC 도금층과 SiC 공석량이 많은 Ni-SiC 도금층이 공존하는 단계적 복합도금층을 제조할 수 있었다.

1) SiC입도 $14.0\mu\text{m}$, 전해액중 SiC입자함량 50g/L , pH 4.0, 온도 50°C , 전류밀도 1A/dm^2 에서 Ni도금층내의 SiC 공석량이 최대가 되었다.

2) 입자크기 $14.0\mu\text{m}$ 의 SiC를 사용하여 전류밀도 10A/dm^2 , pH 4.0, 온도 50°C , 입자함량 50g/L , rpm 500의 전착조건으로 30분간 전착하여 $50\mu\text{m}$ 의 SiC 공석량이 낮은 Ni-SiC 층과 전류밀도 1A/dm^2 로 변경시켜 5시간 전착하여 $55\mu\text{m}$ 의 SiC 공석량이 높은 Ni-SiC층을 얻을 수 있었다.

3) 위의 단계적 Ni-SiC 복합코팅층의 경도는 모재에서는 HKN 171 ± 13 , SiC 공석량이 적은 Ni-SiC층은 352 ± 77 , SiC 공석량이 많은 Ni-SiC층은 665 ± 226 이었다.

후 기

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. U. K. Patent 1,200,410(1970)
2. W. Metzger : Galvanotechnik, 61(1)(1970)

3. W. Metzger : Galvanotechnik, 68(1)(1977) 23
4. E. C. Kedward et al. : Trans. Inst. Metal Fin., 57(3)(1979)113
5. T. W. Tomaszewski et al. : Plating, 56 (1969)1234
6. U. S. Patent 3,666,636(1972)
7. R. Narayan, Review on Coating and Corrosion, 2(1981)113
8. K. A. Jasim et al. : J. Mat. Sci., 28(1993) 2820
9. X. M. Ding, N. Merk and B. Ilchner : 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Ed. B. Ilchner and N. Cherradi, Swiss Federal Institute of Technology of Lausanne, Switzerland, (1994) 365
10. S. W. Banovic, C. M. Petronis, K. Barmak and A. R. Marder : Elevated Temperature Coatings, Ed. N. B. Dahotre and J. M. Hampikian, TMS, Warrendale, (1996)89
11. J. W. Graydon and D. W. Kirk : J. Electrochem. Soc., 137, 7(1990)2061
12. 박세용, 김래현, 김진성, 최장균 : 한국표면공학회지, 25, 2(1992)73
13. 김선규 : 울산대학교 연구논문집, 20, 2(1989) 123
14. 염희택 : 금속표면처리, 문운당, 서울(1974) 209
15. N. Guglielmi : J. Electrochem. Soc., 119 (1972)1009
16. 黑崎重彦 : 金屬臨時増刊號, (1979)10
17. J. P. Celis, J. R. Roos and C. Buelens, J. Electrochem. Soc., 134, 6(1987)1402