

펄스전류인가가 황동-알루미나 나노복합도금층의 경도에 미치는 영향

오영주, 안재우*, 안종관**, 이만승***

한국과학기술연구원 금속공정연구센터, *대전대학교 공과대학 신소재공학과
한국지질자원연구원 자원활용연구부, *목포대학교 공과대학 신소재공학과

Effect of Pulse Plating on Hardness of Brass-Alumina Nanocomposite

Y. J. Oh, J. W. Ahn*, J. G. Ahn**, M. S. Lee***

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

*Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Daejin University

**Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

***Department of Advanced Materials Sci. & Eng., MokPo National University

Abstract

Nanocomposites consisting of a nanocrystalline brass matrix (grain size ; 20-100 nm) with sub-micron sized Al₂O₃ particles (50-200nm) were prepared by pulsed current electrodeposition. The microhardness of the nanocomposite with a grain size of 90-100 nm was approximately 1.7 times higher than that of a comparable electrodeposit with no particles. However, significant variations in microhardness were not observed between the nanocomposites with grain sizes of 20 nm and the comparable electrodeposit.

Key words : Brass-alumina, hardness, Orowan particle strengthening, Hall-Petch relationship, pulsed current electrodeposition

1. 서 론

기존의 동도금은 특유의 미려한 색깔과 우수한 전기전도성 및 내식성이 있으나 경도 등의 기계적 강도가 낮고 내마모성이 낮아 산업적인 응용에 제한을

받아왔다. 또한 황동도금은 금과 흡사한 미려한 색깔로 금도금 대용으로 널리 이용되어 왔으나 쉽게 마모가 되는 문제 등으로 개선이 요구된다¹⁾. 따라서 이러한 단일 금속도금층의 내마모성, 내열성, 내식성, 윤활성, 비점착성 그리고 경도 등을 향상시키기

위하여 1960년대 이후부터 현재까지 복합도금에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔으며, 특히 SiC, WC, Al_2O_3 및 SiO_2 와 같은 비금속분말을 금속이온과 같이 도금시켜 분산강화에 의해 금속 도금층의 강도와 내마모성을 개선시키려는 연구들이 많이 행해졌다²⁻¹³⁾.

최근에는 직류전류인가에 의한 기존의 도금층이 갖는 결정립크기 보다 훨씬 작은 나노크기의 결정립을 갖는 도금층에 sub-micron 크기의 분말을 분산시켜 결정립 미세화 및 분산강화에 의한 경도증가를 얻으려는 연구도 수행되었다¹⁴⁾. 이때에는 직류전류 대신에 펄스전류가 인가되었는데 그 이유는 다음과 같다. 일반적으로 전기도금시 핵생성의 수가 대단히 많고 결정립 성장속도가 낮은 경우에는 도금층의 결정립 크기가 작아지게 되는데, 펄스전류의 인가시에는 기존의 직류전류의 인가시와 비교하여 상대적으로 높은 전류밀도를 인가할 수 있어 이에 따라 과전압은 커지며 표면확산속도는 늦어지므로 새로운 핵의 생성은 조장되고 성장은 방해 받게 되므로 결정립은 작아지게 된다¹⁵⁾.

본 연구에서는 전기도금시 펄스전류를 인가하여 황동도금층의 기저조직을 미세화하고 sub-micron 크기의 Al_2O_3 분말을 도금과정에서 공석시킴으로써 도금층의 결정립과 공석분말의 상대적인 크기가 복합도금층의 경도증가에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험 장치 및 방법

분말은 Leco사 제품인 gamma alumina powder (No.810-778, 제조사 표기 평균입경 50 nm)을 사용하였다. 실험시 분말의 침강을 막고 균일하게 현탁시키기 위해 전해액을 700 rpm의 속도로 교반시켰다. 음극은 2cm×2cm 크기의 동판을 사용하였고, 양극으로는 상용의 황동판(구리/아연=70wt.%/30wt.%)을 사용하였다. 또한 실험에 사용된 황동도금욕은 실제 산업현장에서 쓰이고 있는 Brass

salt를 사용하였는데, 이 전해액은 청화동 27 g/l, 청화아연 9 g/l, 청화소다 54 g/l, 탄산소다 30 g/l, 암모니아 4 ml/l 및 기타 첨가제로 이루어졌다. 도금욕의 반응온도는 Circulator (No. N3, HAAKE사 제품)를 사용하여 $45 \pm 0.5^\circ C$ 로 일정하게 유지하였다. 직류전류 및 펄스전류의 인가는 High current (20A) power booster가 장착된 Potentiostat/Galvanostat (PerkinElmer사 제품, 263A)를 사용하였다. 펄스전류의 인가시에는 정전류 펄스파형을 사용하였다. 이때 duty cycle은 펄스통전시간(T_{on})을 펄스통전시간(T_{on})과 펄스중단시간(T_{off})의 합으로 나눈 값으로 정의되며, 피크전류밀도(I_p)는 통전되는 동안에 인가된 전류밀도를 의미하고 평균전류밀도는 피크전류밀도를 duty cycle로 곱한 값이다. 표 1에 본 실험에서 행한 도금 조건을 나타내었다.

도금층에서 동과 아연의 조성은 EPMA (JEOL사 제품, JXA-8600)를 사용하여 미소부분 ($20 \mu m \times 20 \mu m$)의 구리 및 아연 함유량을 5회 이상 측정된 후 평균하여 구하였는데 분석시 표준물질로는 순도 99.9%이상의 구리와 아연을 사용하였다. 도금층 내에 공석된 Al_2O_3 의 분포는 SEM (jeol-5310)으로 관찰하였으며, 표면에 공석된 분율은 Image Analyzer를 통해 분석하였다. 또한 40kV, 126mA의 Copper K- α 1선을 사용하여 X선 회절도형을 구하고, Scherrer 법¹⁶⁾을 이용한 회절도형의 피크 broadening 분석으로 구한 도금층의 결정립 크기를 구하였다. 이때 회절선 폭의 크기는 광학계가 자체적으로 가지는 폭도 포함되어 있으므로 이를 보정한 후 결정립의 크기를 계산하였다¹⁶⁾. 도금층의 미세조직은 TEM (JEOL-200CX)을 이용하여 가속전압 160kV에서 생성된 상 및 결정립의 크기등을 관찰하였다. 이때 TEM 박막시편은 Tri-pod 연마기를 이용하여 경사지게 연마하여 췌기 형태의 시편을 제작한 후 이온 연마하였다. 이온 연마기는 Gatan 사의 Duo Mill를 이용하였으며, 6kV 조건에서 15° 의 각도로 이온 연마 하였다. 도금층의 경도를 비교하기 위하여 도금층 단면의 경도를 마이크로비커스 경도계 (Matxuz-

Table 1 Plating conditions and Vickers microhardness, particle surface fraction and compositions

No.	Plating Conditions	Alumina particle Conc. (g/L)	Peak Current Density (A/m ²)	Duty Cycle (%)	T _{on} (msec)	T _{off} (msec)	Matrix grain size (nm)	Particle Surface Fraction	wt. %Cu/ wt. %Zn	Vickers Hardness (HV)
1	D.C.	0	450	-	-	-	90-100	-	72/28	160
2	D.C.	20	450	-	-	-	100	0.20	-	265
3	D.C.	100	450	-	-	-	90-100	0.34	-	280
4	Pulse	0	1,500	15	4	24	50	-	70/30	258
5	Pulse	0	3,000	15	4	24	20	-	70/30	278
6	Pulse	0	6,000	15	4	24	60	-	69/31	249
7	Pulse	0	12,000	15	4	24	70	-	69/31	220
8	Pulse	0	3,000	30	8	20	80-90	-	69/32	210
9	Pulse	20	3,000	15	4	24	30	0.20	-	280
10	Pulse	20	6,000	15	4	24	60	0.17	-	270
11	Pulse	20	12,000	15	4	24	70-80	0.15	-	230
12	Pulse	100	3,000	15	4	24	30	0.28	-	285

wa사 제품, MXT- α)를 사용하여 하중 100g에서 10회 이상 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결 과

표 1에 실험조건의 변화에 따른 기지도금층의 결정립 크기 및 도금층의 경도값 등을 나타내었다. 전류밀도 450 A/m²의 직류전류만을 인가하여 제조된 황동 도금층의 경우에 160 HV를 보이던 마이크로 비커스 경도치는 도금액중에 Al₂O₃ 분말이 20g/l 및 100g/l의 농도로 첨가됨에 따라 도금층 내부에 공석된 Al₂O₃ 입자도 증가하여 각각 265 HV 및 280 HV로 증가하였다.

황동의 도금층을 펄스전류를 인가하여 제조한 경우에 경도변화를 살펴보면 그림 1과 같다. Duty cycle이 15%, T_{on}이 4 msec 그리고 T_{off}가 24 msec로 일정하였을 때, 피크전류밀도가 3,000 A/m²인 경우에 경도가 278 HV로써 최고 값을 나타내었으며 피크전류밀도가 그 보다 작거나 큰 경우에는 감소함을 알 수 있다. 한편 표 1의 5와 8번에서 알 수 있듯이 같은 피크전류밀도를 인가한 경우에는 duty cycle이 30%인 경우가 15%인 경우에 비하여 경도

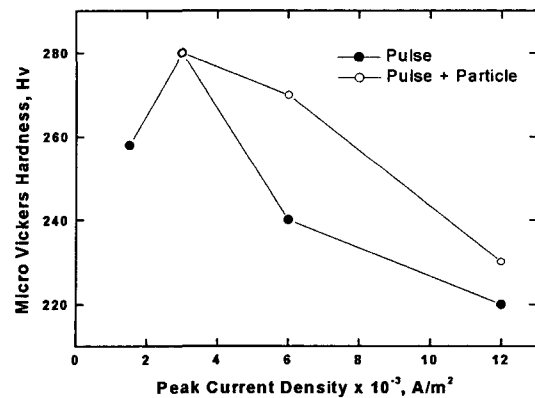


Fig. 1 Effect of peak current density on Micro-Vickers Hardness

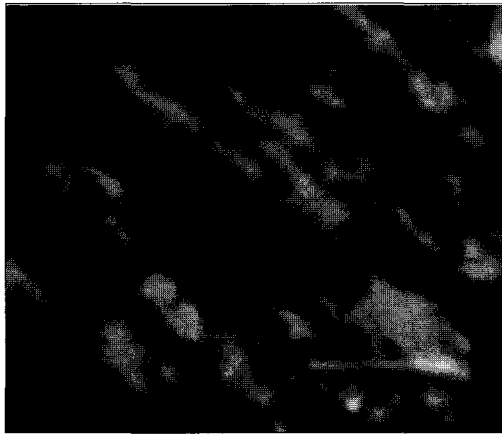
가 훨씬 감소하였다.

도금액 중에 분말 Al₂O₃가 첨가되지 않은 경우와 분말 Al₂O₃가 20g/l의 농도로 첨가된 경우에 피크 전류밀도 변화가 경도에 미치는 영향을 그림 1에 같이 나타내었다. 펄스전류만을 인가한 경우와 비슷한 양상을 보여 3,000 A/m²의 피크전류밀도를 인가한 경우가 가장 큰 280 HV를 나타내고 있으며 피크전류가 증가함에 따라 경도치가 230 HV까지 낮아지고 있다. 한편 도금액중 분말 Al₂O₃의 농도를 100g/l로 증가시킨 경우에도 Al₂O₃의

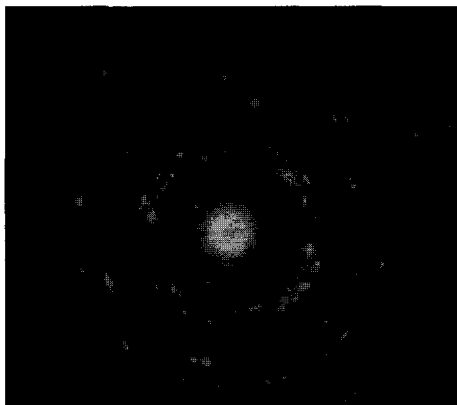
농도가 20g/l 인 경우와 비슷한 285 HV의 경도치를 보이고 있다.

4. 고 찰

그림 2는 직류전류밀도 450 A/m²을 인가하여 얻어진 황동 도금층(표 1의 No.1)의 TEM 암시야상 및 동일시편의 SAD(Selected area diffraction pattern) 사진이다. 암시야상으로부터 결정립의 크기는 90-100 nm 정도인 것을 알 수 있었으며, SAD는 상용 황동의 SAD와 일치하였다. 한편 Al₂O₃ 분말이



(a)



(b)

Fig. 2 (a) TEM darkfield micrograph of the brass by D.C. electrodeposition
(b) SAD pattern of the same sample

공석된 도금층 표면의 SEM 측정결과 본 실험에 사용한 입도 50 nm의 분말은 처리과정 중에 일부 응집되었기 때문에 50-200 nm의 입도를 유지하며 공석되었다(그림 3). 따라서 직류전류 인가시 도금액 중에 분말을 20g/l 및 100g/l의 농도로 첨가한 경우에 160 HV이던 경도가 265 및 280 HV로 증가하는 것은 도금층을 이루는 결정립과 비슷한 크기를 가진 공석된 Al₂O₃ 들이 황동도금층 내부의 전위 이동을 방해하는 고전적인 Orowan 강화기구가 적용된 것으로 설명할 수 있다. 이때 분말의 농도가 20g/l에서 100g/l로 5배 증가함에도 경도의 증가가 그다지 크지 않은 것은 공석된 분말의 표면분율이 분말농도에 비례하지 않고 0.2에서 0.34로 약 1.7배 증가하였기 때문인 것으로 생각된다(표 1).

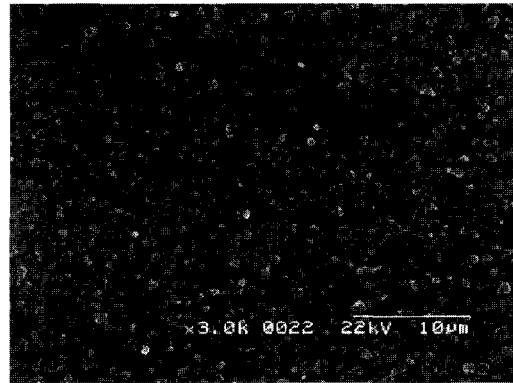
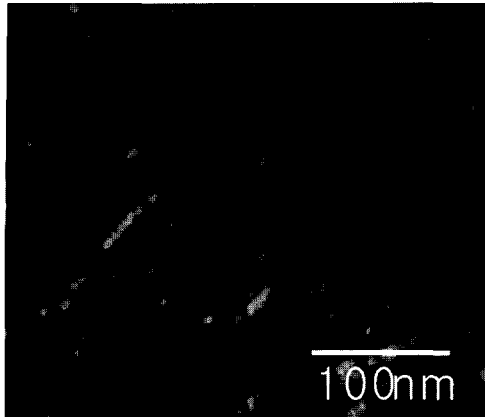
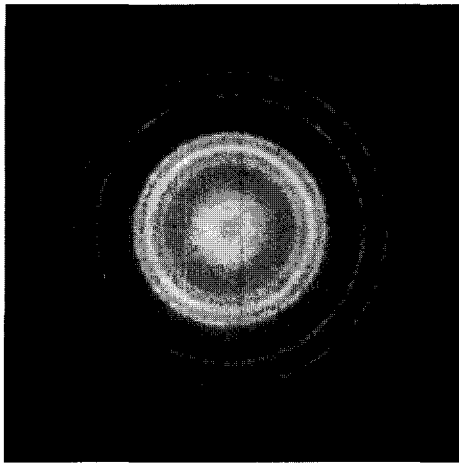


Fig. 3 SEM image of brass-Al₂O₃ composite (No.3 in Table 1)

그림 4는 피크전류밀도 3,000 A/m², duty cycle 15%에서 펄스전류를 인가하여 얻은 황동도금층(표 1의 No.5)의 TEM 암시야상 및 동일시편의 SAD 사진이다. 그림 2와 비교하여 결정립 크기가 상당히 작아진 것을 알 수 있으며, 암시야상 사진의 측정결과 결정립 크기는 약 20 nm 이었다. 이 값은 전술한 Scherrer method 법으로 구한 18 nm와 거의 일치하였다. 이와 같이 직류전류 대신에 펄스전류를 인가한 경우에 경도의 증가를 보이는 것은 전술한 대



(a)



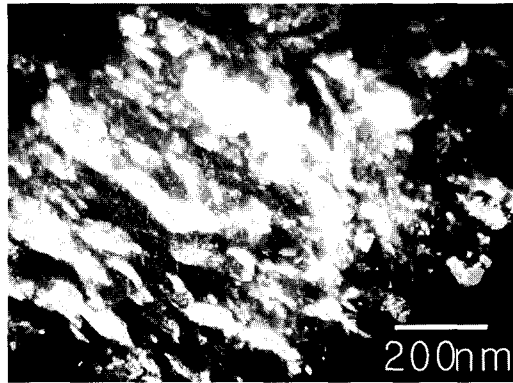
(b)

Fig. 4 (a) TEM darkfield micrograph of the brass by pulsed current electrodeposition (b) SAD pattern of the same sample

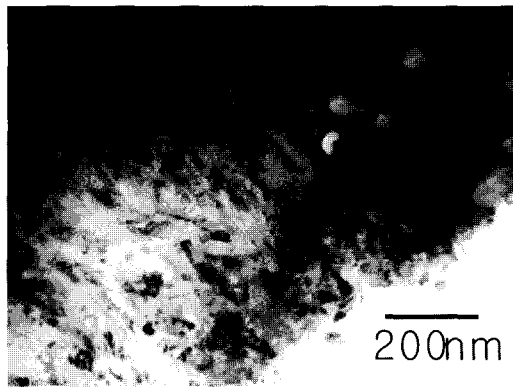
로 결정립의 입자가 작아져서 입자미세화에 의한 경도증가를 보이는 것으로 생각된다. 일반적으로 니켈 합금의 경우에 약 10 nm의 결정립 크기까지 Hall-Petch 식에 따르는 거동을 하고 그 이하의 결정립에서는 반대의 거동을 보인다고 알려져 있으며¹⁷⁾, 황동합금에 대한 결과는 보고되어 있지 않으나 본 실험으로부터 황동합금의 결정립이 최소한 약 20 nm까지는 Hall-petch 관계식의 경향을 따라 결정립 미세화에 의해서 경도가 증가하는 것으로 보인다. 본

실험에서 표 1의 No.5에 해당하는 실험조건 이외 (표 1의 No.4,6,7,8)에서도 직류전류를 인가한 경우에 비해서 상대적으로 작은 다양한 크기의 결정립 (50-90 nm)을 얻을 수 있었으나 그 경도값은 No.5의 경도값을 상회하지 못하였다. Erb 등¹⁸⁾은 금속소재의 결정립 크기를 10 nm 이하로 제조하기 위해서는 펄스전류밀도, T_{on} 및 T_{off} 를 각각 15,000-22,000 A/m², 1.5-3 msec 및 40-50 msec로 하여야 한다고 보고하였으며, 일반적으로 니켈등의 순금속들은 소둔된 상태의 경도에 비해 펄스전류인가에 의한 결정립 미세화에 의해 경도가 약 3배까지도 증가하고 있다.¹⁹⁾ 그러나 소둔되기 전의 도금층은 상대적으로 결정립이 작으므로 본 연구에서는 펄스전류를 인가하여 결정립 미세화를 통한 경도증가는 약 1.7배인 것으로 생각된다. 니켈/구리 합금의 경우²⁰⁾에서도 직류전류를 펄스전류로 대체함에 따른 도금층의 경도증가율은 최고 1.2배에 불과하였다. 한편, 도금층 내부의 아연함량도 직류전류 인가시에 비해 2-4% 정도 증가하고 있고 (표 1) 황동합금내에 아연의 고용도는 약 35%에 달하므로²¹⁾ 펄스전류의 조건변화에 따른 경도의 변화는 도금층내 아연조성 증가에 의한 고용강화기구도 생각할 수 있으나, 조성변화의 양에 비하여 경도변화가 매우 크고 아연조성의 증가가 항상 경도의 증가만을 나타내지는 않으므로 (표 1) 경도변화와 직접적인 관계는 없는 것으로 생각된다.

그림 5는 피크전류밀도 12,000 A/m², duty cycle 15%의 펄스전류 인가시 도금액 내에 분말 Al₂O₃를 20g/l의 농도로 첨가하여 얻은 황동도금층 (표 1의 No.11)의 TEM 명시야상 및 암시야상 사진이다. 암시야상 사진의 측정결과 결정립 크기는 70-80 nm이었으며, 분말 Al₂O₃가 일부 응집된 상태로 공석되어 있는 것을 알 수 있었다. 그림 1에서 피크전류밀도 3,000 A/m²의 조건 (결정립 크기 약 20 nm)에서는 펄스전류만을 인가한 경우와 펄스전류 인가시 도금액에 분말 Al₂O₃를 첨가한 경우에 모두 280 HV 부근의 최고경도값을 보이고 있으며 피크전류밀도가



(a)



(b)

Fig. 5 (a) TEM brightfield and (b) darkfield micrograph of the brass- Al_2O_3 nanocomposite by pulsed current electrodeposition with Al_2O_3 particles

증가함에 따라 결정립크기가 증가되어 경도치가 감소하는 것으로 생각된다. 한편, 피크전류밀도가 $3,000 A/m^2$ 이상일 때 분말 Al_2O_3 가 도금액 중에 첨가된 경우의 경도값이 펄스전류만을 인가한 경우의 경도값과 비교하여 상대적으로 큰 값을 갖고 있다. 이는 위에서 언급하였듯이 펄스전류 인가조건이 변화함에 따라 결정립 크기가 50-90 nm로 증가하였기 때문으로 생각된다. 즉, 본 실험에서 공석된 Al_2O_3 의 크기가 50-200 nm이므로 황동도금층의 결정립 크기가 약 20nm인 경우(피크전류밀도 $3,000 A/m^2$)에는 고전적인 Orowan 강화기구에 의해 경

도증가를 얻기에는 공석된 Al_2O_3 의 크기가 상대적으로 크나, 결정립크기가 50-90 nm로 증가한 경우(피크전류밀도 $3,000 A/m^2$ 이상)에서는 기지조직의 결정립 크기와 비슷한 크기의 공석 Al_2O_3 가 내부전위의 이동을 방해하는 역할을 하여 경도의 증가가 이루어진 것으로 여겨진다. 즉, 이렇게 공석된 Al_2O_3 가 도금층의 경도증가에 효과가 있기 위해서는 공석된 분말크기가 도금층의 결정립 크기보다 같거나 작아야 한다는 사실은 본 연구에서 도금층 결정립 크기가 약 20 nm인 경우, 용액 내의 Al_2O_3 농도를 20 g/l에서 100 g/l로 증가시켜 도금과정에서 공석되는 Al_2O_3 의 표면분율을 0.20에서 0.28로 늘려도 경도의 변화가 거의 없는 것으로부터 확인될 수 있다. 이러한 경향은 Ni 도금층 기지와 SiC 입자로 구성되는 복합도금층 제조시에도 보고된 바 있다¹⁴⁾. 한편 그림 1에서 피크전류밀도 증가함에 따라 펄스전류인가 및 Al_2O_3 이 공석된 경우와 펄스전류만을 인가한 경우의 경도차이가 증가(피크전류밀도 $6,000 A/m^2$ 에서)하였다가 감소($12,000 A/m^2$ 에서)하는 경향을 보이는 것은 피크전류밀도의 증가에 의하여 Al_2O_3 가 공석되는 양이 감소하였기 때문으로 생각된다(표 1). Zimmerman의 연구²²⁾에서도 도금액 중에 SiC 분말의 농도가 높을수록 도금시 공석되는 분말의 양은 증가하나 펄스전류밀도가 증가할 때 공석되는 분말의 양이 감소한다고 보고한 바 있으나 앞으로 정확한 기구의 규명이 필요하다고 생각된다.

5. 결 론

상용의 황동도금액에서 펄스전류를 인가하여 황동도금층 기지조직을 미세화하고 sub-micron 크기의 Al_2O_3 분말을 도금과정에서 공석시켜 도금층의 경도변화를 조사하였으며 그 결과는 다음과 같았다.

- 1) 나노크기(20 nm)의 결정립을 가지는 황동도금층에 Al_2O_3 분말을 공석시킨 경우 Al_2O_3 의 크기(50-200 nm)가 결정립의 크기에 비해 상대적으로 커서 Orowan 입자강화기구에 의한 경도증가는 거

의 이루어지지 않는 것으로 생각된다. 따라서 나노 크기의 결정립을 가지고 있는 황동도금층에 미세한 입자를 공석시켜 Hall-Petch 효과에 의한 경도증가에 Orowan 강화기구에 의한 경도증가를 추가하여 경도증가에 대해 시너지 효과를 얻을 수 있는 복합도금층을 제조하기 위해서는 분산용 분말입자도 도금층의 결정립크기와 같거나 작은 크기를 유지하여야 될 것으로 생각된다.

2) 결정립 크기 50nm 이상의 황동도금층에 Al_2O_3 분말(입자크기 50-200 nm)을 공석시킴으로써 경도의 증가를 얻을 수 있었다.

3) 펄스전류만을 제어하여 도금층 내부의 결정립 크기를 미세화(약 20 nm) 함으로써 기존의 직류도금에 의해 제조된 도금층의 경도치를 약 1.7배 증가시킬 수 있었다.

참고문헌

1. A. Brenner : "Electrodeposition of Alloys", Academic Press, New York 1 (1963) 254
2. R.R.Oberle, M.R.Scanlon, R.C.Cammarata and P.C.Searson : Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 19
3. W.Betteridge and J.Heslop : "The Ni Alloys and Other Ni-Base High Temperature Alloys", Edward Arnold Limited Publishers (1974) 332
4. M.N.Joshi and M.Totlani : J. Electrochem. Soc. India., 28 (1979) 35
5. M.Verelst, J.P.Bonino and A.Rousset : Mater. Sci. Eng., A135 (1991) 51
6. G.N.K.Ramesh Babu : Surf. Coat. Technol., 67 (1994) 105
7. V.O.Nwoko and L.L.Shreir : J. Appl. Electrochem., 3 (1973) 137
8. H.Ferkel, B.Muller and W.Riehemann : Mater. Sci. Eng., A234 (1997) 474
9. B.Muller and H.Ferkel : "Nanostructured Materials.", 10 (1998) 1285
10. W.Metzger : Galvanotechnik., 61 (1970) 998
11. E.C.Kedward : Metallurgia., 78 (1969) 225
12. F.K.Sautler : J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 557
13. M.Thomas : Plat. Surf. Fin., 71 (1984) 51
14. A.F.Zimmerman, D.G.Clark, K.T.Aust and U. Erb : Mater. Lett., 52 (2002) 85-90
15. R.J.C.Choo, J.M.Toguri, A.M.El-Sherik and U. Erb : J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 384
16. B.D.Cullity and S.R.Stock : "Elements of X-Ray Diffraction," 3rd Edition, Prentice Hall, Inc. (2001) 388
17. U.Erb, G.Palumbo, R.Zugic and K.T.Aust : "Processing and Properties of Nanocrystalline Materials", (1996) 93
18. U.Erb and A.M.El-Sherik : United States Patent 5,352,266 (1994)
19. A.M.El-Sherik, U.Erb, G.Palumbo and K.T. Aust : Scr. Metall. Mater., 27 (1992) 437
20. S.K.Ghosh, A.K.Grover, G.K.Dey and M.K.Totlani : Surf. Coat. Technol., 126 (2000) 48
21. W.F.Smith : "Structure and Properties of Engineering Alloys" 2nd edition, McGRAW-HILL INC., New York (1994) Chapter 6
22. A.F.Zimmerman : "The Production and Determination of Mechanical Properties of Nanocomposite Nickel Silicon Carbide", Ph.D thesis, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada (1999)

2002-20

accepted days : 2002. 5.19.

received days : 2002. 6.27.