

Ni-SiC 복합도금층의 내마모성에 관한 연구

김성호, 한혜원, 장현구

성균관대학교 재료공학과

A study on the wear resistance of Ni-SiC composite plating

S. H. Kim, H. W. Han, and H. K. Chang

Dept. of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746

Abstract

The Ni-SiC composite plating was performed in a Watt nickel solution and the wear resistance of the composite layer was studied on a pin-on-flat type wear tester. The volume losses and friction coefficients were measured. It was found that the quantity of SiC powder in the composite layers was affected by SiC concentration, pH, temperature, and agitation speed in the Watt nickel solution. The hardness and wear resistance of the coatings increased with SiC content. The quantity of SiC powder in the coating from a nickel sulfamate solution is larger than that of the Watt nickel solution, because the amount of nickel ions absorbed on the SiC powder in the nickel sulfamate solution is greater than that in the Watt's solution.

1. 서 론

복합도금은 피막의 내식성, 내마모성, 윤활성 및 내열성 등의 기계적 성능을 향상시키기 위하여 액중에 미세한 크기의 Al_2O_3 , SiC, TiN, WC 등의 분말을 분산시켜 도금하는 방법을 말한다¹⁻³⁾. 복합도금에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 액을 교반할 때의 교반방식과 속도이며 이는 액의 종류와 분말의 크기, 도금조의 모양, 크기 등의 영향을 받는다고 알려져 있다⁴⁾.

또한 교반은 분말들이 액중에 부유하여 골고루 분산될 정도여야 하며 과도한 교반은 공석과정중에 분말들이 피도금체에 머무를 수 있는 기회를 빼앗기 때문에 적정 교반 조건이 필요하다. 복합도금

기구는 분말과 도금액과의 관계에 따라 영향을 받게 되는데 분산입자의 표면 전하와 도금액간의 상호관계가 공석 기구에 영향을 미친다고 알려져 있다⁵⁾ 즉 $NiSO_4$ 용액에서 Al_2O_3 를 분산시켜 복합도금을 시행한 경우 Al_2O_3 입자 표면에 Ni 이온이 강하게 흡착하여 (+)의 표면전하를 띄며 분산 입자가 음극에 강하게 흡착된다.

또한 $CuSO_4$ 용액에서는 Al_2O_3 입자 표면에서 양이온의 흡착이 약하여 입자의 공석량이 감소한다고 하였다. Forster에 따르면 복합도금에서 입자의 공석 속도에 영향을 미치는 인자로는 크게 정전 인력, 석출 금속간의 물리적 결합력, 흡착되는 입자의 기계적 인자와 같이 3가지로 크게 요약될 수 있다.

현재까지 연구된 바로는 입자의 표면 전하밀도가 클수록, 흡착 금속의 석출 속도가 클수록, 입자가 교반에 의해서 부유됐을때 금속의 표면에 머무르는 시간이 길수록 도금되는 분말의 양이 많아질 수 있다고 알려져 있다.

본 연구에서는 미세분말을 Watt니켈도금액에 첨가할 경우, 현탁액을 적당히 교반시켜 줄 수 있는 교반속도, 전류밀도, 온도, pH등의 도금 조건이 복합도금에 미치는 영향과 도금액의 종류를 달리하므로써 공석량의 차이를 살펴보았다. 또한 Watt니켈도금액에서 액중에 첨가되는 분말의 양을 조절시켜 복합도금층에 공석되는 분말의 양을 관측하였다. 동시에 도금액중에 분산된 미세 분말의 양과 피막 중의 분말 함유량을 정량화시켜 비교, 관찰하므로써 피막중의 분말 체적율이 내마모성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

2. 1. 시편 제작

본 연구에서는 도금소지로 0.5mm두께의 인칭동판 C5210를 가로, 세로 길이가 4cm가 되도록 가공하여 사용하였다. 소지인 인칭동판은 표면을 깨끗하게 하기 위해서 전처리를 실시하였다. 먼저 버프연마를 하여 표면조도를 일정하게 하였고 시편 표면에 잔류하는 유지성분을 제거하기 위하여 Enthol액에서 3분간 초음파 탈지를 실시한 후 음극전해탈지를 탈지액(Ace-clean 80g/l)에서 5A/dm²의 전류밀도로써 2분간 시행하였다. 전처리가 끝난 후에는 시편의 도금 면적을 일정하게 하기 위하여 시편의 뒷면은 실리콘 본드로 도포하여 사용하였다.

2. 2. 도금 장치

복합도금은 Fig. 1에서와 같은 도금장치에서 행하였다. 액의 온도를 일정하게 유지하기 위해서 도금

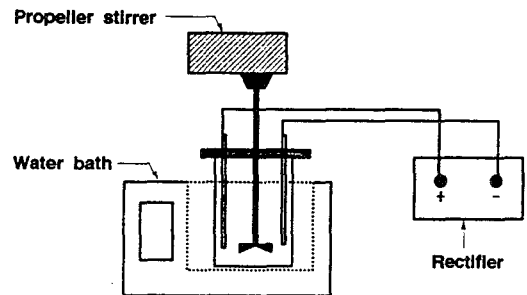


Fig. 1. Schematic diagram of composite plating apparatus

욕조를 항온조에 넣어 실험하였으며 일정한 전류를 공급하기 위하여 정류기를 사용하였다. Propeller stirrer로 도금액을 교반하였으며 회전수를 tachometer로 측정하였다. 고순도의 전해니켈판을 두께 2mm로 압연하여 시편과 같은 크기로 만들어 양극으로 사용하였으며 교반에 의하여 시편이 흔들리는 것을 방지하기 위하여 두께 1cm 아크릴판으로 전극 걸이용 holder를 제작하였다. 이때 분말들이 부유한 상태에서 피도금체에 부착되는 효과를 얻기 위하여 시편 holder의 아래부분을 30° 정도 기울였으며 교반에 의하여 분말들이 시편의 면에 고루 부딪히게 하기 위하여 시편 holder의 윗부분도 45° 정도를 기울여 제작하였다.

2. 3. 복합 도금 방법 및 조건

복합도금층의 밀착력을 향상시키기 위하여 Table 1의 조성을 가지는 니켈 스트라이크 도금액에서 10A/dm²의 고전류 밀도로 30초간 도금하였다. 본 연구에서는 주로 Watt욕을 사용하였으며 도금액을 제조한 후에는 미국 CERAC 회사에서

Table 1. Chemical compositions of Ni strike solution

Composition of Ni strike solution	
NiCl ₂ · 6H ₂ O	240g/ℓ
HCl	120mℓ/ℓ

Table 2. Operation Conditions of Composite plating

Temperature (°C)	20 ~ 60
pH	2 ~ 6
Current Density (A/dm ²)	3A/dm ² ~15A/dm ²
Concentration of SiC in Ni plating (Vol.%)	0g/ℓ ~ 180g/ℓ
Agitation rate (rpm)	100 rpm~ 500 rpm

구입한 SiC 분말 (median size 1μm)을 첨가하여 분산시켰다.

Watt욕에서 공석량이 최대가 되는 도금조건을 찾기 위해서 Table 2에서와 같이 전류밀도, 교반조건, 도금액중에 들어가는 SiC분말의 양, pH, 온도를 변화시키며 복합도금을 시행하였다. 또한 도금액의 종류에 따른 공석량의 차이를 알기 위해서 설판산 니켈도금액을 제조하여 Watt욕과 비교하였다.

2. 4. 미소 경도 측정 및 마모시험

피막중에 함유된 분말량에 따른 경도의 변화를 관찰하기 위하여 Microknoop Hardness Tester를 사용하였다. 100g 하중하에서 각 시편마다 7번이상 측정하여 평균값을 구하였다. 마모시험은 Fig. 2의 pin-on-flat type의 마모시험기를 사용하여 무윤활 상태에서 수행하였다. 마모 tip으로는 끝 부분의 반

지름이 1mm인 반구형의 모양인 Si₃N₄를 사용하였다. 600g하중에서 4cm/s의 속력으로 80m의 거리를 왕복 운동한 후 체적손실(wear volume)을 측정하였다.

또한 마모시험기에 부착되어 있는 load cell에서 마찰력을 측정하여 시편과 tip간의마찰계수(friction coefficient)를 구하였다. 이때 마찰계수를 계산하기 위하여 다음 식을 이용하였다.

$$\text{Friction Coefficient}(\mu) = \frac{\text{Average friction force}}{\text{Normal force}}$$

마모시험 후 마모트랙은 주사전자현미경과 조도 시험기로 관찰하였다.

2. 5. 니켈 이온 흡착량 계산

니켈도금액으로 Watt욕과 설판산액을 사용하였는데 두가지 도금액에서 분말에 흡착되는 니켈이온의 양을 측정하기 위하여 AAS(atomic adsorption spectroscopy)법을 이용하였다. 니켈이온의 양이 100ppm이 되도록 황산니켈용액과 니켈설페이트 용액을 제조한 후 시료를 채취하였다. 각각의 용액에 SiC분말을 25g/ℓ, 50g/ℓ, 100g/ℓ 씩 첨가한 후 1시간동안 교반한 후 침전시켰다. 침전액 중 상등액을 채취, 니켈이온의 양을 측정하므로써 SiC분말 표면에 흡착하여 감소된 니켈이온의 양을 구하였다.

2. 6. 조직 관찰

각각의 조건에 따라 제조된 시편의 표면은 주사 전자현미경을 이용하여 SiC 분말의 부착유무를 확인하였으며 도금 시편의 단면을 mounting시켜 연마하여 광학현미경으로 관찰하였다. 이때 연마과정중 피막중의 분말 이탈을 피하기 위하여 #1200이상의 연마지에서 연마한 후 입자크기 0.05μm인 γ-Al₂O₃ 연마제로 연마 하였다. 피막중에 공석된 분말의 체적율은 image analyser를 이용하여 분석하였다.

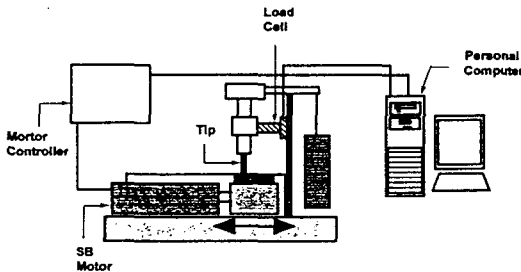


Fig. 2. Schematic diagram of pin-on-flat reciprocating wear tester(deposit (pH:4, Temperature:50°C, Stirring speed:200rpm)

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 도금 조건의 영향

3. 1. 1. 전류 밀도

도금액중에 첨가되는 분말의 양을 증가시키며 전류밀도에 따라 피막중의 공석량을 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. 3~10A/dm²으로 전류밀도를 변화시키며 실험한 결과 전류밀도가 커짐에 따라 공석량도 증가함을 알 수 있다.

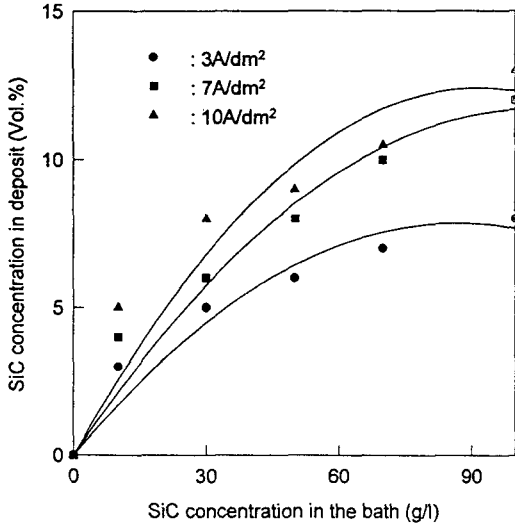


Fig. 3. Effect of Cament olensing on SiC Concentration in deposit

일반적으로 Ni-SiC복합도금시 전류밀도가 높아질수록 피막중에 공석되는 분말의 양도 증가하는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 그러나 7A/dm²이상의 전류밀도에서는 시편 모서리에서 니켈의 과다성장이 일어났으므로 적정전류밀도를 7A/dm²으로 정하여 실험을 진행시켰다. 액중에 첨가되는 분말량을 90g/l 까지 변화시켰을시 도금두께의 증가량을 Fig. 4에 나타내었다. 도금액중에 첨가되는 SiC분말의 양이 증가될수록 도금되는 두께도 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 액중에 함유된 분말이 전류효율을 저하시키는 것으로 생각된다.

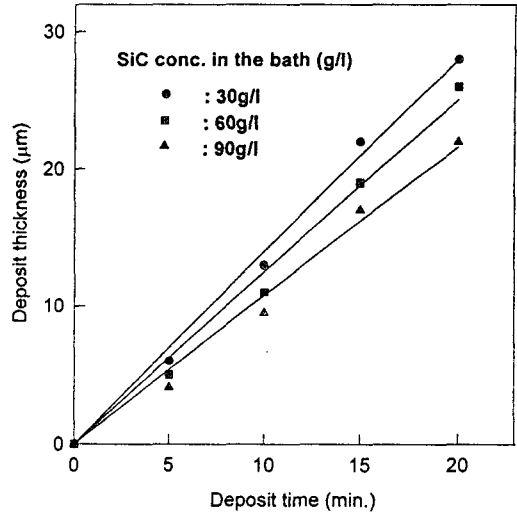


Fig. 4. Thickness of Ni plating and Ni-SiC composite plating layer (pH:4, Temperature:50°C, Stirring speed:200rpm)

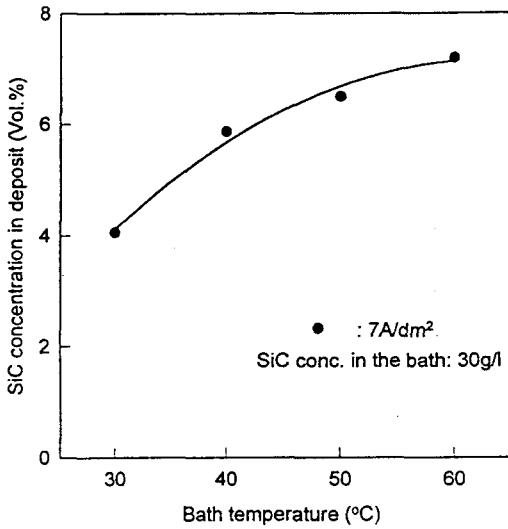
3. 1. 2. 온도 및 pH

액의 온도 20°C에서 60°C까지, pH를 2에서 6까지 변화시켜 피막중의 분말 공석량을 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 온도를 변화시킨 경우에는 온도가 높아질수록 공석량도 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 니켈의 도금속도와 관련이 있는 것으로 보인다.

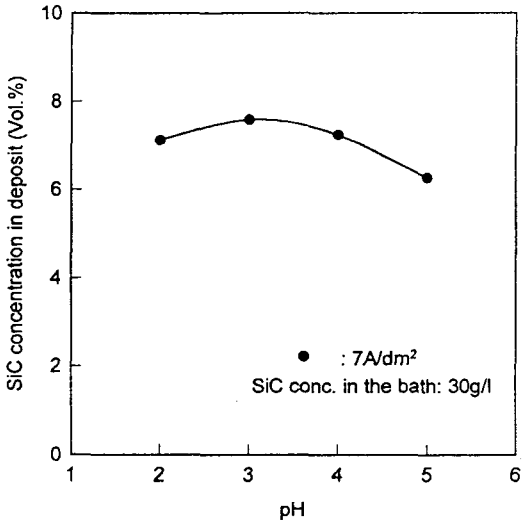
Ni-SiC복합도금의 경우 분말을 고착시키는 것은 니켈이며, 니켈의 석출속도가 클수록 분말의 함유량도 증가되는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 도금액의 온도가 높아질수록 니켈이 석출되는 속도가 높아져 이와 같은 현상이 일어나는 것으로 생각된다. 도금액의 pH를 2에서 6까지 변화시켜 실험한 경우에는 3과 4사이에서 가장 큰 공석량을 보였다. 이는 일반적으로 Watt니켈도금의 적정 pH가 3에서 4사이인 것과 관련이 있는 것으로 보인다. 액의 pH가 6이상인 경우에는 니켈도금 자체가 불량하게 되었다.

3. 1. 3. 교반 속도

Fig. 6은 SiC분말을 도금액에 60g/l 첨가하였을 때 propellar stirrer의 회전속도를 100rpm,



(a)



(b)

Fig. 5. Effect of temperature and pH in the bath on SiC cocentration in deposit
(a) Bath temperature (b) pH

200rpm, 500rpm로 변화시켜 실험한 시편의 단면을 관찰한 것이다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 200rpm일 때 가장 많은 양의 SiC분말이 피막중에 분포되어 있음을 알 수 있다. 피막중에 공석된 분

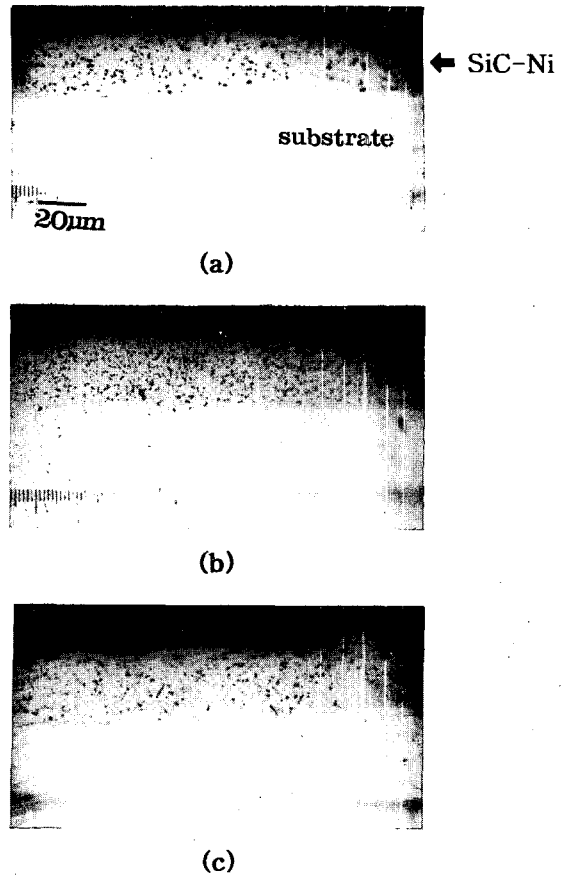


Fig. 6. Optical micrographs of the cross section of Ni-SiC composite plating at various agitation rates (X1000)
(a) 100 rpm (b) 200 rpm (c) 500 rpm

말의 체적율과 교반속도와의 관계는 Fig. 7에 나타나 있다. 액중의 분말양이 30g/l, 50g/l, 100g/l로 증가하는 경우에도 공석되는 분말량은 200rpm 내지 300rpm에서 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 복합도금을 시행할 때에는 교반방식, 교반속도등에 따라 피막에 공석되는 양이 다르게 나타난다고 알려져 있다⁸⁾. 교반이 과다하게 심한 경우에는 공석이론의 첫번째 단계에서 설명되었던 바와 같이 분말이 시편표면에 머무를 수 없어 공석되는 양이 적어진다고 사료된다. 반면에 교반속도 100rpm과 같이 상대적으로 낮을 때에는 액중 분

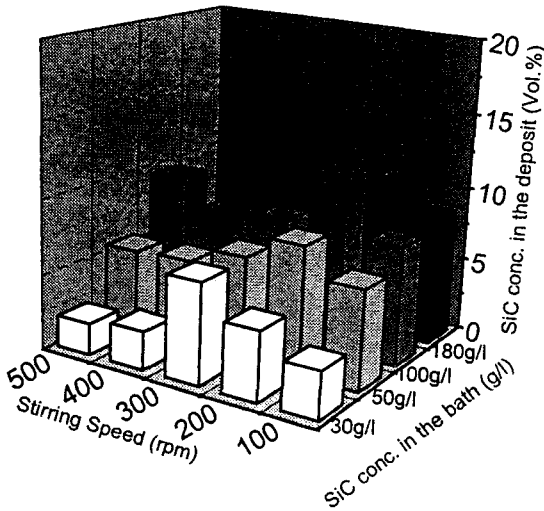


Fig. 7. Effect of agitation rates on SiC concentration in deposit

말의 분산이 충분하지 못하여 공석량이 적은 것으로 생각된다. 액중의 분말량이 180g/l 일 경우에는 400rpm에서 최대 공석량을 나타내고 있는데 이는 액중의 분말을 충분히 부유시키기 위해서는 30g/l, 50g/l, 100g/l 일 경우보다 더 빠른 교반속도가 요구되기 때문인 듯하다.

3. 1. 4. 액중에 분산되는 분말량

전류밀도 7A/dm², 교반속도 200rpm의 조건에서 액중의 SiC 분말량을 10g/l에서 180g/l로 변화시켰을 때 피막중에 공석되는 분말의 체적율은 Fig. 8에 나타내었다. 150g/l까지는 액중의 분말량이 증가할수록 피막중의 공석량도 증가하고 있다. 그러나 180g/l 일 경우에는 분말의 공석량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 교반조건에서 살펴보았듯이 교반속도가 액중에 첨가한 분말들이 충분히 부유할 정도로 빠르지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

3. 2. 조직 관찰

주사전자현미경으로 복합도금시편의 표면을 관찰한 조직사진은 Fig. 9와 같다. 사진 (a)는 도금

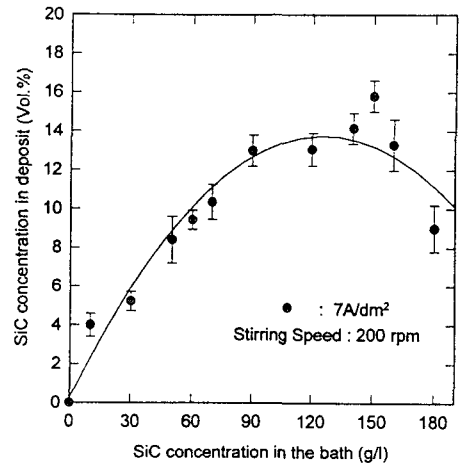
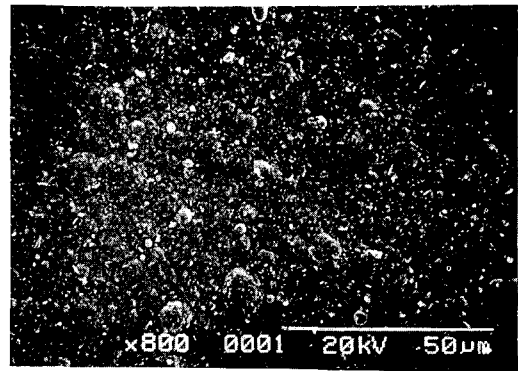
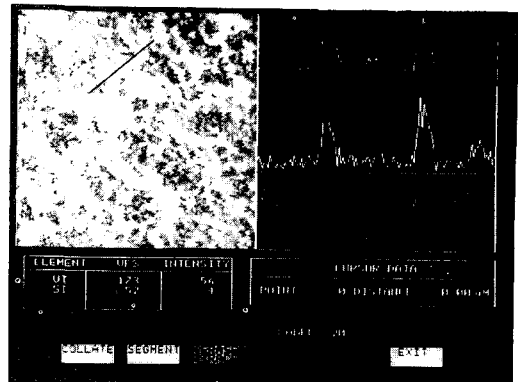


Fig. 8. Effect of SiC concentration in the bath on SiC concentration in deposit

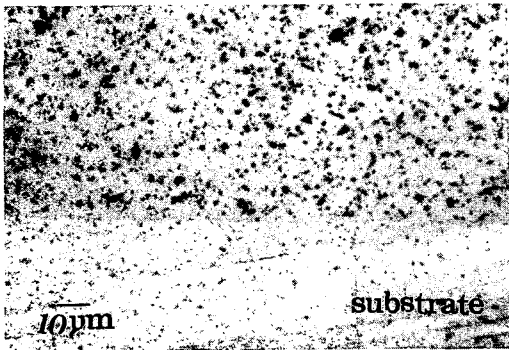


(a)

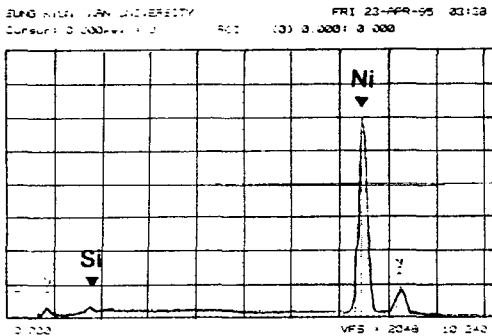


(b)

Fig. 9. SEM micrographs of Ni-SiC composite plating surface (a) SEM micrograph (b) EDS analysis



(a)



(b)

Fig. 10. Optical micrographs and EDS analysis of the cross section of Ni-SiC composite plating layer (a) Optical micrograph (X1000) (b) EDS analysis

액에 SiC 분말을 20g/ℓ 첨가한 후 7A/dm²의 전류 밀도하에서 복합도금한 시편을 800배에서 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서 니켈도금 피막 표면에 SiC 분말이 분산되어 공석된 것을 보여주고 있다. (b)는 사진 (a)의 표면을 EDS로 line scanning한 것이다. 분말로 생각되는 곳에서 Si peak의 intensity가 높게 나타났다. Fig. 10의 (a)는 SiC 분말을 도금액에 90g/ℓ 첨가한 후 7A/dm²의 전류 밀도 하에서 복합도금한 시편의 단면을 연마한 후 광학현미경으로 관찰한 것이다. 니켈의 소지속에서 검은 점으로 보이는 것이 SiC 분말이 있었거나 연마 과정에서 분말이 빠져나간 dimple로 생각된다. (b)는 도금층의 단면을 EDS로 scann-

ing한 것이다. EDS data 에서 Si peak이 나타나고 있음을 알 수 있다.

3. 3. 경도 및 내마모성

피막중에 분포한 분말의 공석량에 따라 Microknoop Hardness Tester로 경도를 측정된 값을 도시하면 Fig. 11과 같다. 피막중에 공석량이 증가함에 따라 경도값도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 공석된 SiC분말이 피막의 경도를 높이는 것으로 보인다. 또한 이와 같은 결과는 Takeuchi의 연구 결과와도 일치하였다⁹⁾. Fig. 12는 마모트랙을 조도시험기와 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 조도시험기로 측정된 마모트랙의 폭과 깊이를 비교해보므로써 니켈도금층의 경우가 복합도금층보다 마모가 더 많이 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 특히 주사전자현미경사진에서 보듯이 니켈도금층의 경우 adhesive 마모가 주요한 것으로 보인다. 복합도금층은 마모트랙에서 분말이 빠져 나간 것으로 보이는 dimple이 있다. 마모시험 후 체적손실을 측정된 결과는 Fig. 13에 나타난 바와 같다. 피막중에 공석된 SiC 분말의 양이 증가할수록 체적손실도 감소하는 것을 알 수 있다. 이는

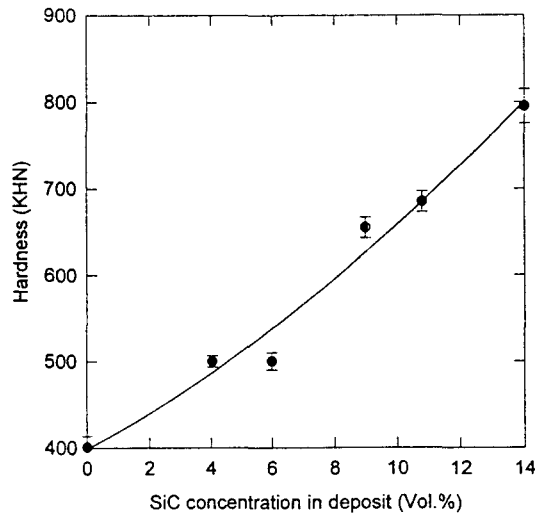
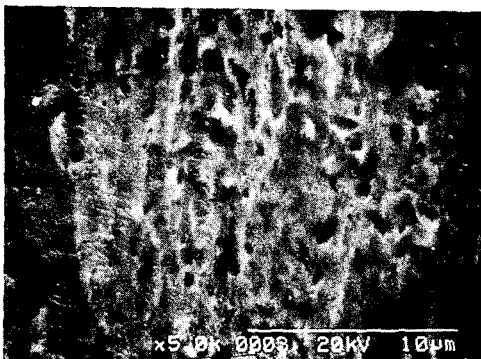
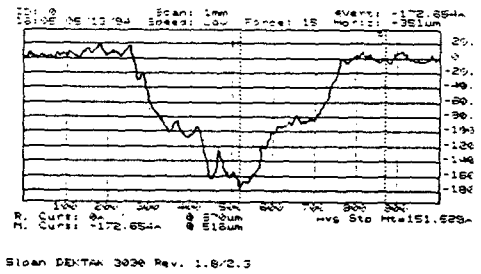
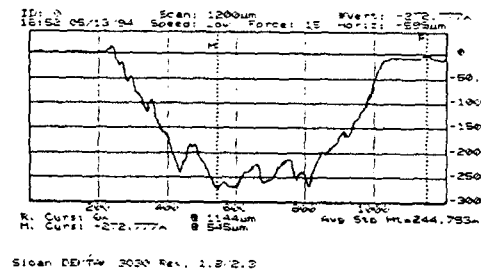


Fig. 11. Effect of SiC concentration in deposit on Microhardness



(a) (b)

Fig. 12. SEM micrographs and surface profiles of wear track
(a) Ni plating (b) Ni-SiC composite plating

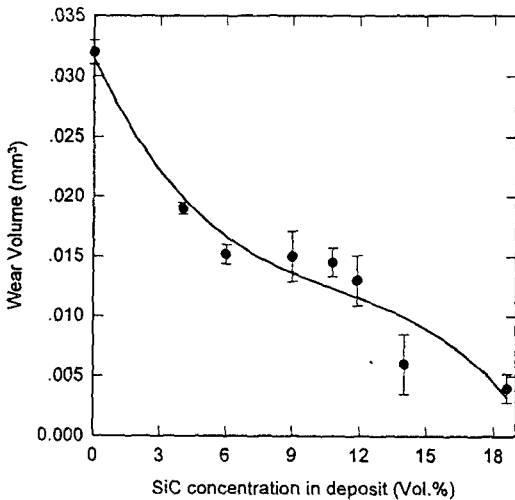


Fig. 13. Volume losses of composite layers as a function of SiC concentration in deposit (load: 600g, distance: 80m, velocity: 4cm/s)

앞에서 보았던 피막층의 분말량이 증가할수록 경도 값도 커지는 실험결과와도 잘 일치하는 것으로 보인다.

Fig. 14는 니켈도금층과 Ni-SiC 복합도금층의 마모시험시 마모 tip과 시편간의 마찰계수를 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 니켈도금층에 비해 복합도금층의 마찰계수가 낮아지는 현상을 나타내고 있다.

이와 같은 현상은 복합도금 피막층에 포함된 미세한 SiC분말이 마모시 윤활작용을 하기 때문인 듯하다. 아직까지 전해 복합도금 마모에 대한 정확한 메카니즘은 규명되어 있지 않은 상태이지만 무전해 복합도금을 연구한 Hubbell과 알루미늄과 SiC분말 복합재료의 마모성을 연구한 Roy의 결과에 의하면 마찰계수가 작은 경우 내마모성 향상을 가져온 것으로 알려져 있다.^{10, 11)}

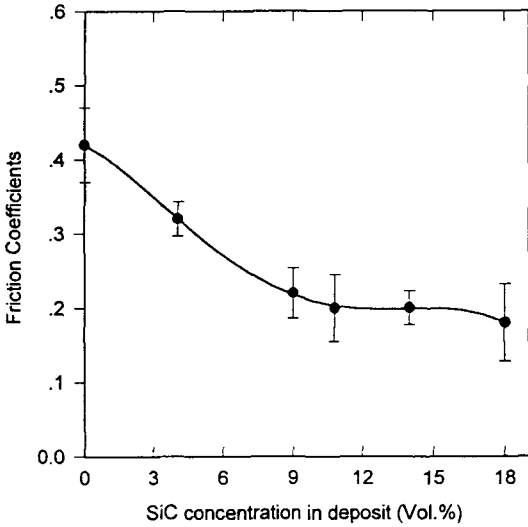


Fig. 14. Effect of SiC concentration in deposit on friction coefficients

3. 4. 도금액 변화에 따른 공석량 차이

도금액에 사용되는 니켈염을 다른것으로 대체하였을 경우 피막중에 공석되는 분말의 양도 차이가 난다고 알려져 있다. Tomaszewski의 경우 서로 다른 니켈염을 사용하여 BaSO₄분말을 공석시킨

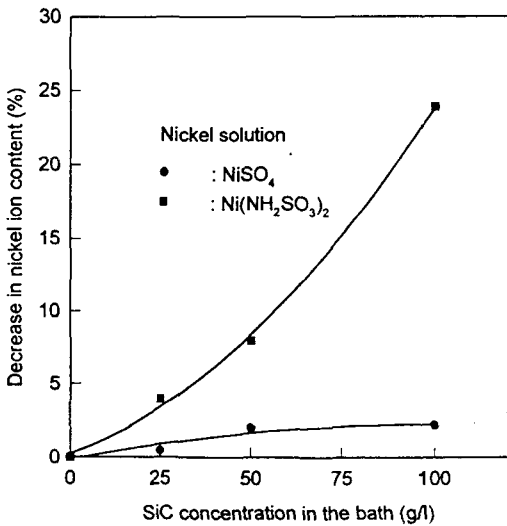


Fig. 15. Decreases in nickel ion content in the bath (%) (Current density: 7A/dm², pH: 4, Temperature: 50°C, Stirring speed: 200)

결과 피막중에 공석되는 분말의 양도 달라지는 것을 보였다¹²⁾. 그는 이러한 현상이 일어나는 주요한 원인으로 액중에 분말을 첨가했을때 분말에 흡착되는 니켈이온의 양이 달라지는 것으로 설명하였다. 즉 분말주위에 많은 양의 니켈이온이 흡착될수록 피막중에 공석되는 양도 증가한다는 것이다. 본 실험에서는 황산니켈과 설팜산니켈을 이용하여 액중에 니켈이온이 각각 100ppm되도록 만든 후 SiC 분말을 25g/l, 50g/l, 100g/l로 달리하여 첨가하여 니켈이온의 양의 감소정도를 살펴보았다. 실험결과를 Fig. 15에 나타난 바와 같다. 설팜산니켈용액이 황산니켈용액에서보다 더 많은 양의 니켈

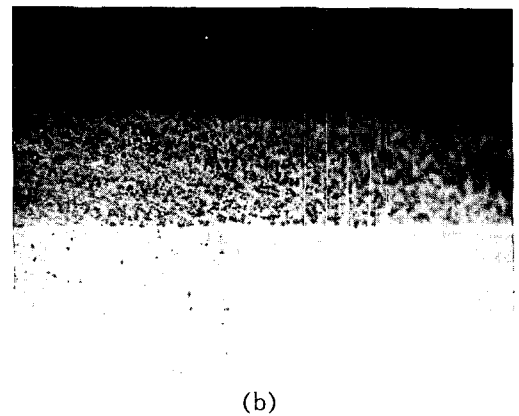
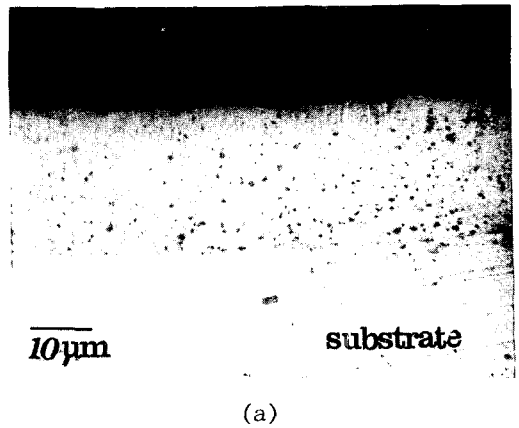


Fig. 16. Optical micrographs of the cross section of composite plating (X1000) (a) Watt solution (b) Nickel sulfamate solution

이온이 분말 주위에 흡착되는 것을 알 수 있다. Fig. 16은 설팜산니켈도금액과 Watt도금액에 SiC 분말을 30g/ℓ 씩 첨가한 후 복합도금을 시행한 시편의 단면이다. 사진에서 알 수 있듯이 설팜산니켈도금액의 경우가 Watt도금액보다 더 많은 양의 분말공석량을 보이고 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

본 실험에서는 SiC분말을 Watt도금액에 분산시킨 후 복합도금하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 피막중에 공석되는 SiC분말량이 증가할수록 피막의 경도와 내마모성은 증가하는 경향을 보였다.

2) 복합도금층을 얻기 위한 적정전류밀도는 7A/dm²이었고, 온도는 50℃~60℃, pH는 일반 니켈도금액과 유사한 3~4 정도였다. 교반속도는 액에 분산되는 분말량이 150g/ℓ 이하까지는 200~300rpm이 적당하였다.

3) 도금액중 SiC분말량이 10g/ℓ~150g/ℓ 까지는 도금액에 분산되는 분말의 양이 증가할수록 피막에 공석되는 분말의 양도 증가하였다.

4) 설팜산니켈액에서는 Watt액에서 보다 더 많은 공석량을 보였는데 그 이유는 도금액에 부유된 분말주위에 흡착되는 니켈이온의 양이 Watt액보다 설팜산니켈액에서 더 많기 때문인 것으로 생각된다.

후 기

이 연구는 성균관대학교의 1994년도 성균학술연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 廉熙澤, 李柱性 : 鍍金·表面處理, 文運堂, 서울 (1993) 249.
2. V. P. Greco : Plat. Surf. Finish., 76 (1989) 62.
3. 本間 英夫 : 金屬表面技術, 31 (1980) 26.
4. 復本英彦, 古川直治, 松村宗順 : 複合めつき日刊工業新聞社, 東京 (1980) 72.
5. J. Forster and B. Cameron : Trans. Inst. Metal Finishing, 54 (1976) 178.
6. 復本英彦, 古川直治, 松村宗順 : 複合めつき日刊工業新聞社, 東京 (1980) 59.
7. J. Forster and B. Cameron : Trans. Inst. Metal Finishing, 54 (1976) 178.
8. 増子 昇 : 金屬表面技術, 29 (1978) 646.
9. N. Takeuchi and T. Nagai : 金屬表面技術, 37 (1986) 73.
10. F. N. Hubbell : Plat. Surf. Finish., 65 (1978) 58.
11. M. Roy and V. V. Bhanuprasad : Metall. Trans. A, 23A, (1992) 2833.
12. T. W. Tomazewski : Trans. Inst. Metal Finishing, 54 (1976) 45.