



전해도금법으로 형성한 Ni-SiC 복합피막층의 특성

이흥기*, 손성호, 이호영, 구석본, 전준미

한국생산기술연구원 나노표면기술팀

Properties of Ni-SiC Composite Coating Layers Prepared by Electroplating Method

Hong-Kee Lee*, Seong-Ho Son, Ho-Young Lee, Seok-Bon Koo, Jun-Mi Jeon

Nano-surface Technology Team, Division of Production Technology, Korea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-800, Korea

(Received April 12 2006 ; accepted August 27 2006)

Abstract

Ni-SiC composite coating layers were prepared by electroplating method and their deposition rate, codeposition of SiC, morphology, surface roughness, hardness, wear and friction properties were investigated. It was found that the deposition rate and the codeposition of SiC in the composite coating layer increased with increasing concentration of SiC in the solution only at the early stage. Both of them reached certain maxima and then decreased with increasing concentration of SiC. Rough surface was obtained with increasing codeposition of SiC, which is probably due to the agglomeration of the SiC particle in the vicinity of surface. Vickers hardness increased with increasing codeposition of SiC and heat treatment at 300°C in air for 1 hour. Wear volume decreased with increasing codeposition of SiC and friction coefficient increased with increasing codeposition of SiC at the early stage, and it became almost constant. Such wear and friction behaviors are desirable for the practical application.

Keywords: Ni-SiC, Composite, Electroplating, Codeposition, Hardness, Wear, Friction

1. 서 론

복합도금은 전해도금 또는 무전해도금으로 형성한 금속기지 내에 제2상(작은 입자 또는 섬유상물질)을 공석시킨 복합피막을 형성하는 기술로 분산도금이라고도 한다. 보통은 금속피막 내에 다른 금속 또는 세라믹 입자를 공석(codeposition)시키는데, 이렇게 형성한 복합피막은 단일 금속피막에 비하여 내마모성, 내열성, 내식성, 윤활성, 비점착성 등이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다¹⁾.

Ni-SiC 복합도금막은 우수한 내마모성 특성을 보인다고 알려져 있어²⁻⁷⁾ 로타리 엔진 벽면에 산업적으로 이용된 후 현재는 항공 산업과 자동차 산업 등에서 이용되고 있다. 현재 자동차 엔진이나 실린

더 내벽 등의 내마모성을 향상시키기 위하여 사용되고 있는 크롬도금막은 환경문제로 인하여 사용을 억제하는 추세이다. Ni-SiC 복합도금막은 이러한 크롬도금막을 대체할 대체재로 관심이 증대되고 있다.

이처럼 니켈베이스(Ni-base) 복합도금막이 우수한 특성을 보일 것이라는 것은 의심의 여지가 없으나, 여러 도금 변수에 대한 체계적인 고찰은 아직까지 미미한 수준이다.

본 연구에서는 전해도금법으로 Ni-SiC 복합도금막을 형성한 후 SiC 공석률에 따른 도금피막의 표면특성과 기계적 성질을 체계적으로 살펴보았다.

2. 실험 방법

복합도금을 수행하기 전에 SiC 분말의 분산성 제어를 위한 기본정보인 제타전위(Zeta Potential)를 측

*Corresponding author. E-mail : hlee@kitech.re.kr

Table 1. Properties of SiC powder

Particle size	Density	Melting point	Surface area	Pore volume	Purity	Impurities
2~3 μm	3.22 g/cm^3	2700°C	1.7315 m^2/g	0.005240 cm^3/g	99%	Al, Ca, Fe, Cr, Mn, Na, Ni

Table 2. Composition and condition of bath for electroplating

Bath composition		Bath condition	
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ · 4H ₂ O	500 g/l	pH	4.0
H ₃ BO ₃	40 g/l	Current density (A/dm ²)	15
NiCl ₂ · 6H ₂ O	3 g/l	Temperature (°C)	50
		Rotation speed (rpm)	75

정하였다. 제타전위는 ELS(Electrophoretic Light Scattering) 법을 응용한 제타전위계(ELS-8000, OTSUKA Electronics)를 사용하여 용액의 pH에 따라 측정하였다. 용액은 3차 증류수에 SiC 분말을 분산시킨 후 황산과 암모니아를 이용하여 pH를 2에서 12까지 변화시켰다.

5 cm×3.5 cm 크기의 Hull-cell 용 철 시편을 cathode로 사용하였으며 anode는 니켈전극(순도: 99.9%)을 사용하였다. SiC는 일본 고순도 화학사로부터 제공받은 직경 2~3 μm 크기의 α -SiC 입자를 사용하였다. SiC 입자에 대한 자세한 정보는 표 1에 나타내었다.

사용한 도금액의 조성 및 도금조건은 표 2에 나타내었다. 도금에 사용된 전류밀도는 15 A/dm²이었으며, 실험 중 전류밀도는 일정하게 유지하였다. 또한 두 전극간의 거리도 5 cm로 일정하게 유지하였다. SiC 입자가 침강되지 않고 균일하게 현탁되도록 하기 위하여 교반기를 사용하여 도금액을 교반시켜 주었으며, 도금액을 일정한 온도로 유지시켜 주기 위하여 항온조를 사용하였다. 시편에서 발생하는 기포는 시편 요동부를 사용하여 좌우로 왕복 운동시켜 발생하는 수소가스가 용이하게 방출되도록 하였다.

도금액에 첨가된 SiC 입자의 농도를 변수로 도금실험이 수행되었고, 각 도금조건에서 얻어진 시편을 분석하여 SiC 공석률에 따른 도금막의 미세구조, 표면조도, 경도, 마찰계수, 내마모성을 관찰하였다.

복합도금막의 표면형상, 단면형상 및 두께는 FE-SEM/EDS(모델명: Sirion, 제작사: FEI Company)를 이용하여 관찰/측정하였고, SiC 공석량은 EDS(모델명: VAMTAGE-superdry-II, 제작사: Thermo Noran)를 이용하여 측정하였다. 표면조도의 정량적인 값 및 마찰특성은 UST(반능표면시험기, 모델명: UST-100, 제작사: Innowep GmbH)를 이용하여 측정하였

고, 표면의 3차원 형상은 Surface Area Analyzer(모델명: INSIA AF, 제작사: INSIA)를 이용하여 측정하였다. 경도는 Micro Vickers Hardness tester(모델명: DM-8, 제작사: AFFRI)를 이용하여 측정하였으며, 마모특성 Micro-Scale Abrasion tester(모델명: TE66, 제작사: Plint Tribology)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제타전위

금속-세라믹 복합도금에 있어서 도금액 내의 세라믹입자 분산성은 곧바로 복합도금막의 물성에 영향을 미치기 때문에 매우 중요한 요소이다. 복합도금막에서의 세라믹입자 분산성을 증가시키려면 먼저 용액의 pH에 따른 제타전위를 측정하여 등전위점에 관한 정보를 확보한 후 이를 근거로 가능한 제타전위의 절대 값이 최대가 되는 조건에서 복합도금을 수행하면 된다.

용액내의 세라믹 입자는 대부분 pH가 변하면 제타 전위가 변하는 성질을 보인다. 특정 pH 값에서 순표면전하(net surface charge)가 0이 되는 점이 존재하는데, 이점을 등전위점(IEP: Isoelectric Point)이라고 한다. 등전위점에 가까운 pH에서는 입자간 정전기적 반발력이 그다지 크지 않기 때문에 입자들끼리 서로 응집되려는 경향이 강하다. 그래서 도금액 내의 세라믹 입자들을 효과적으로 분산시키기 위해서는 가능한 한 제타전위의 절대 값을 높게 하는 것이 필요하다.

황산과 암모니아를 이용하여 pH가 조절된 증류수를 확보한 후 이곳에 SiC 입자를 분산시켜 pH에 따른 제타전위를 측정하였다. pH에 따른 SiC 입자의 제타전위를 그림 1에 나타내었다. 그림 1로부터 등전위점은 용액의 pH가 약 3.0일 때라는 것을 알 수 있다. SiC 입자의 표면 전하는 pH 3.0 이하에서는 양의 전하를, 그리고 pH 3.0 이상에서는 음의 전하를 띠는 것으로 나타났다.

본 연구에서 사용한 도금조건에서는 pH 4.0으로 고정하여 사용하였는데, 그 이유는 pH 4.0때 제타전위는 -20 mV로 응집과 분산의 경계영역인 제타전위 값 ± 30 mV에 비교적 근접하고⁸⁾, 니켈도금막의 밀착성도 우수하기 때문이다. 예비실험 결과에 의하면 pH 4.0 이상에서는 바람직하지 않은 밀착

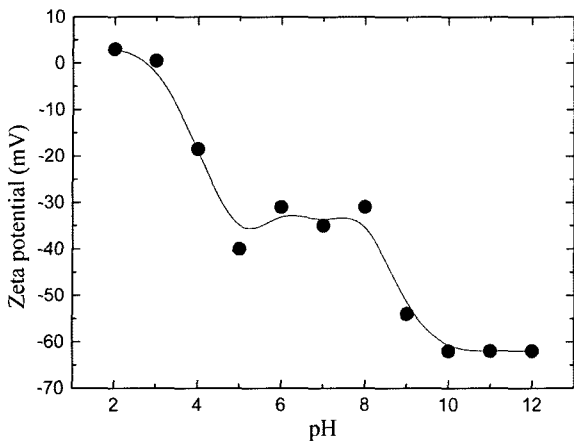


Fig. 1. Zeta potential of SiC powders with pH of the solution.

성과 표면조도 및 미세구조를 갖는 니켈도금막이 얻어졌다. 따라서 pH 4.0이 비교적 최적의 니켈막 도금용 pH라 생각되어 이를 실험에 적용하였다.

3.2 도금속도 및 SiC 공석률

도금액 내의 SiC 농도에 따른 도금속도 및 도금 피막의 SiC 공석률을 측정하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. SiC 농도가 5 g/l일 때 도금속도는 116 $\mu\text{m/h}$ 정도로 측정되었고, SiC 농도가 10 g/l일 때 도금속도는 130 $\mu\text{m/h}$ 로 약간 증가되는 양상을 보였다. SiC 농도 50 g/l까지는 SiC 농도가 증가함

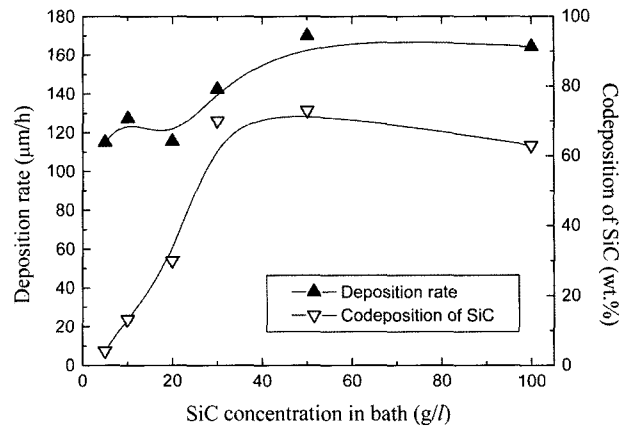


Fig. 2. Deposition rate and codeposition of SiC as a function of the SiC concentration in plating bath.

에 따라 도금속도가 증가하는 것으로 나타났으며, 그 이상의 SiC 농도에서는 SiC 농도에 따라 도금속도가 증가하지 않고 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다.

EDS 분석 결과 SiC 농도가 5 g/l일 때 SiC 공석률은 3 wt.%였으며 SiC 농도가 10 g/l일 때 SiC 공석률은 13 wt.%이었다. 초기에는 SiC 농도가 증가할수록 SiC 공석률도 증가하는 것이 관찰되었다. 이는 SiC 농도가 증가하면서 SiC가 확산경계층에 도달할 수 있을 만큼 양이 많아져 더 많은 SiC가 니켈과 같이 공석되기 때문으로 생각된다. SiC 농

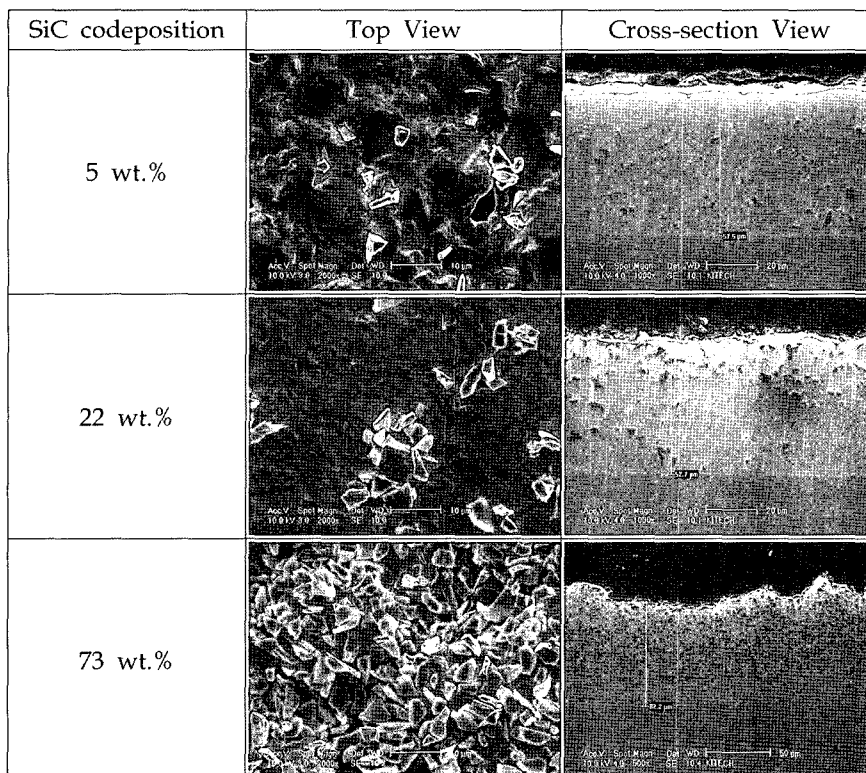


Fig. 3. SEM images of Ni-SiC composite plated films.

도가 30 g/l 이상일 때는 SiC의 공석률이 증가하지 않고 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서 얻어진 경향은 Abdel Aal 등의 연구결과와 일치하는 것으로 이는 도금액 내의 SiC 농도가 증가함에 따라 도금액의 점도가 증가하여 분체들의 이동속도가 저하되기 때문으로 생각된다⁹⁾. 여기에 대하여 Abdel Aal 등은 SiC 농도가 높아지면 SiC 입자들끼리 응집(agglomeration)하려는 경향이 강해져서 Ni막에 SiC 입자들이 혼입되어 들어가기 보다는 자기들끼리 응집하여 용액 내에 머무르면서 도금표면을 차폐(shielding)시키기 때문이라고 설명하고 있다⁹⁾.

3.3 미세구조 및 표면조도

SiC 공석률에 따른 표면 및 단면형상을 SEM을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. SiC 공석률이 5 wt.%인 경우 소량의 SiC가

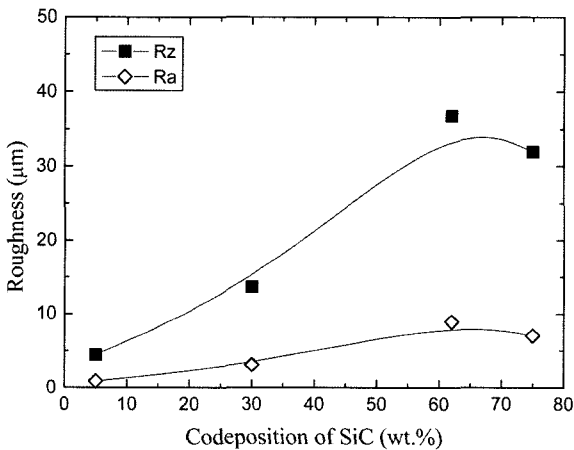


Fig. 4. Surface roughness of Ni-SiC composite plated films.

표면 및 단면에서 관찰되었다. SiC 공석률이 22 wt.%인 경우에는 SiC 공석률이 5 wt.%인 경우에 비하여 증가된 SiC가 표면 및 단면에서 관찰되었고, SiC 공석률이 73 wt.%인 경우에는 좀 더 증가된 SiC가 표면 및 단면에서 관찰되었다. 단면형상을 살펴보면, SiC 공석률이 5 wt.%인 경우는 뚜렷하게 구별되지 않지만, SiC 공석률이 22 wt.%와 73 wt.%인 경우에는 SiC 입자들이 표면 쪽으로 치우쳐 있는 것을 알 수 있다. 또한 SiC 공석률이 증가할수록 막의 조도가 증가한다는 것을 단면형상을 통하여 알 수 있다.

정량적인 분석을 위하여 표면조도를 측정하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 또한 3차원 표면형상을 그림 5에 나타내었다. SiC 공석률에 따른 Ra(중심선 평균조도)값 결과를 보면(그림 4) SiC 공석률이 5 wt.%일 때 0.9 μm의 Ra 값을 얻었으며 그 이상으로 SiC의 공석률이 증가할 경우 Ra값은 급격히 상승하다가 SiC 공석률이 약 60 wt.%를 정점으로 다시 감소하는 경향을 보였다. SiC 공석률 75 wt.%일 때 Ra 값은 7.5 μm를 보였다. Rz(10점 평균조도)값은 Ra와 같은 경향을 보였다. 그림 5에 나타낸 3차원 모양을 보아도 SiC 공석률이 증가할수록 표면이 점점 거칠어진다는 것을 알 수 있다.

3.4 경도

SiC 공석률 변화에 따른 도금피막의 비커스 경도를 측정한 결과를 그림 6에 나타내었다. SiC 공석률이 5 wt.%에서는 도금피막의 경도는 230 Hv를 보였고, SiC 공석률 22 wt.%에서는 850 Hv를 보여 약 3.7배의 경도 증가를 나타내었다. SiC 공석률이 58 wt.%일 때 경도는 900 Hv를 보여 증가가 둔화

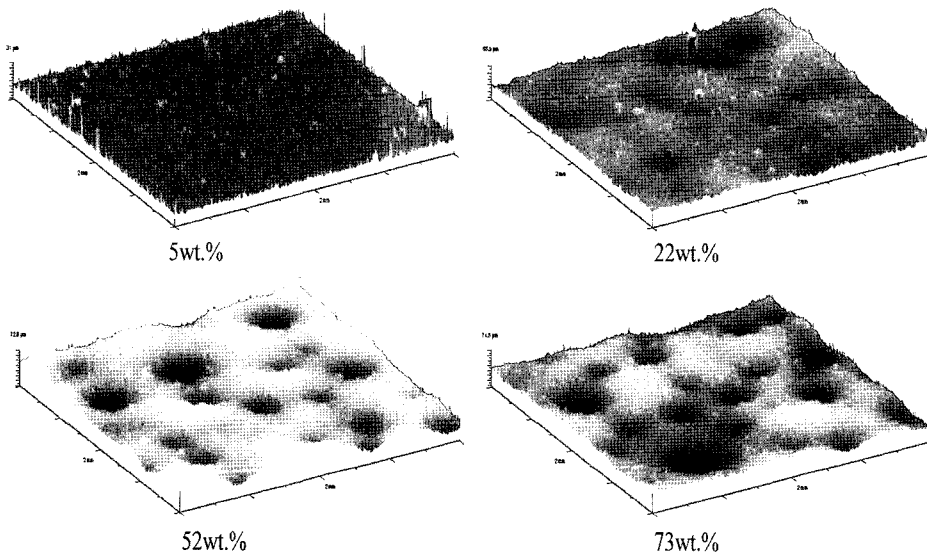


Fig. 5. 3-D image of Ni-SiC composite plated films.

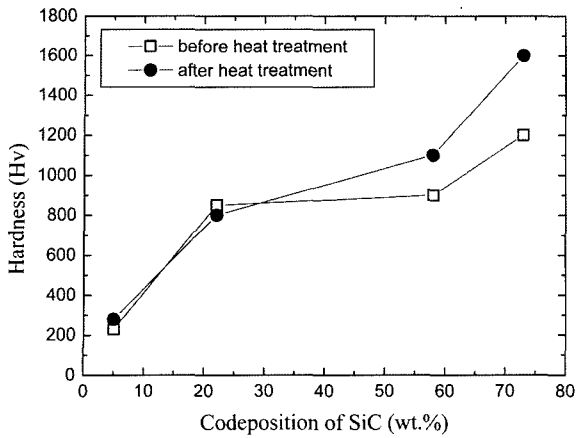


Fig. 6. Microhardness of Ni-SiC composite plated films.

되었으나, SiC 공석률 73 wt.%일 때 1,200 Hv의 경도를 보여 경도는 다시 상승하였다.

300°C 대기 중에서 1시간동안 열처리하여 얻어진 시편의 경도는 SiC 공석률이 낮을 때는 열처리하지 않은 경우와 별다른 차이가 없었으나 SiC 공석률이 증가할수록 열처리한 경우에 비하여 값이 증가하였고, 그 차이는 SiC 공석률이 증가할수록 더욱 증가하는 경향을 보였다.

3.5 내마모성

SiC 공석률 변화에 따른 도금막의 내마모성을 측정하였고, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 내마모성 실험은 Plint사의 TE66(Micro-Scale Abrasion Tester)을 이용하여 50 rpm의 회전속도로 5 N의 하중을 가하여 1000회전을 하였을 때 얻어진 마모면을 현미경으로 관찰하였고, 여기서 얻어진 마모된 거리를 다음과 같은 식을 이용하여 마모된 체적(V)

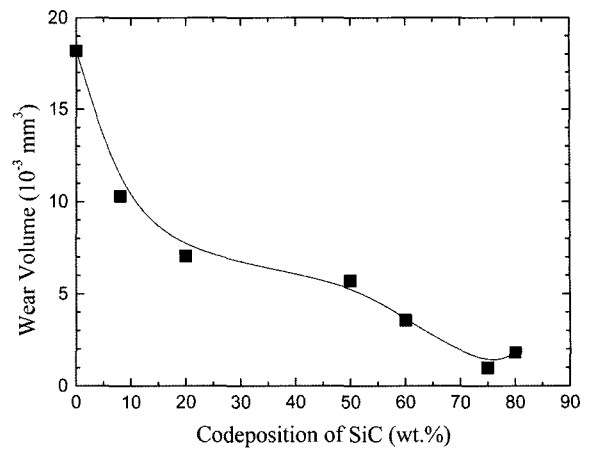


Fig. 7. Wear volume with codeposition of SiC.

으로 환산하였다.

$$V = \frac{\pi \times b^4}{64R} \tag{1}$$

b는 측정된 거리, R은 ball의 반지름

실험결과 SiC 공석률이 증가할수록 마모된 체적이 줄어든다는 것을 알 수 있었으며, 이로부터 SiC 공석률이 증가할수록 도금막의 내마모성은 향상된다는 것을 알 수 있다. 그림 8에 보였듯이 높은 SiC 공석률을 가진 시편의 경우 높은 내마모 특성으로 인해 마모실험 측정부위는 불규칙한 형상을 나타내어 정확한 측정 값을 산출하기가 어려웠다.

약 8 wt.%의 SiC 공석률을 가진 니켈도금피막은 순수 니켈도금표면에 비해 약 170%의 내마모성 향상을 나타내었고, 20 wt.%의 SiC 공석률에서는 260%, SiC 공석률 50%에서는 약 310%, SiC 공석

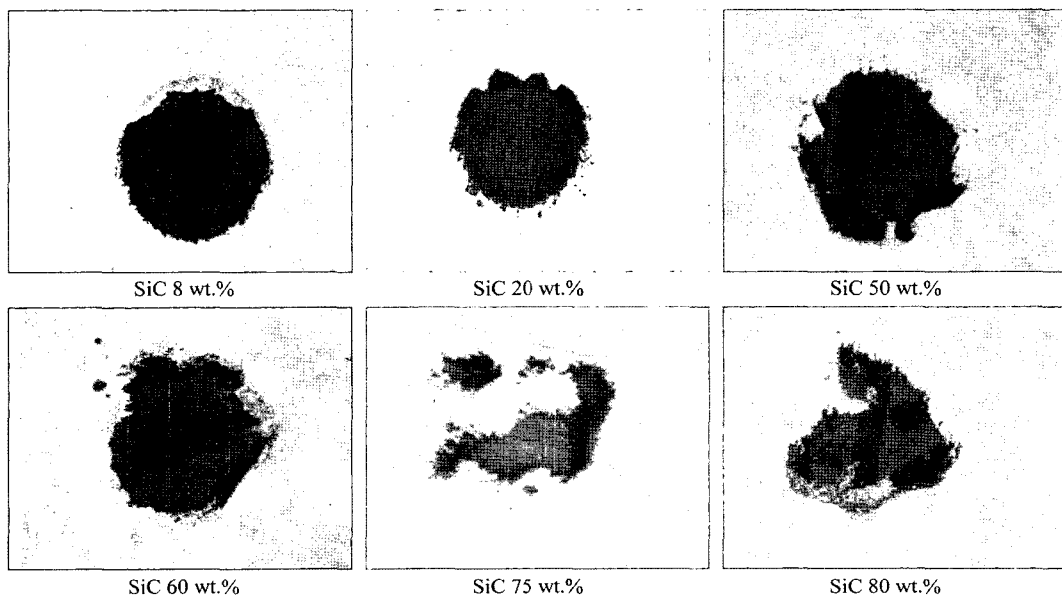


Fig. 8. Optical images of worn surface with codeposition of SiC.

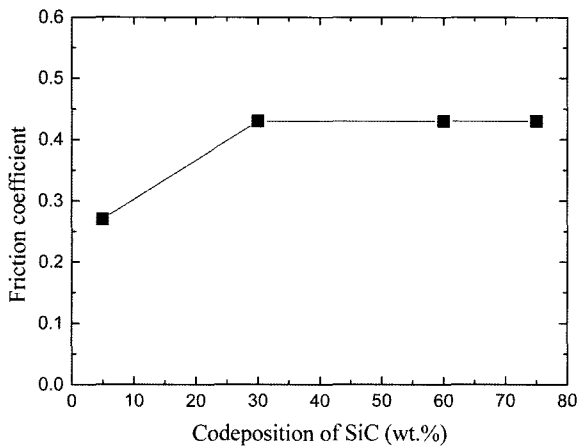


Fig. 9. Friction coefficient with codeposition of SiC.

를 60%에서는 약 500% 이상, SiC 공석률이 75% 이상에서는 약 1,000% 이상의 내마모성이 증가됨을 알 수 있었다.

3.6 마찰계수

SiC 공석률 변화에 따른 도금막의 마찰계수를 측정하였고, 그 결과를 그림 9에 나타내었다. SiC 공석률 5 wt.%에서 도금막의 마찰계수는 0.27이었으며 SiC 공석률이 증가할수록 마찰계수가 증가한다는 것을 알 수 있었다. SiC 공석률이 22 wt.% 이상이 될 경우 도금피막이 마찰계수는 0.42로 증가하였으며, SiC 공석률이 더 증가하여도 마찰계수는 증가하지 않고 일정한 값을 유지하는 경향을 보였다.

마찰계수 측정을 통하여 다음을 알 수 있었다. 복합도금피막의 마찰계수는 초기에는 SiC 공석률에 따라 증가하지만 계속하여 상승하지 않고 일정한 값에서 정체하게 된다. 이러한 경향은 경도나 내마모성이 좋아지더라도 마찰계수가 증가하지 않는다는 것을 의미하므로 바람직한 결과라고 할 수 있다. 즉, 마찰손실은 작게 하면서 우수한 내마모성 및 경도를 유지함으로써 실제로 표면코팅재로 사용되었을 경우 제품의 특성을 향상시키고 및 수명을 연장할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전해도금법을 이용하여 Ni-SiC 복합 도금막을 형성하였으며, 일련의 체계적인 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 직경 2~3 μm 의 SiC 분말의 등전위점은 pH 3.0 근처에 존재하는 것으로 나타났으며, 실험에 사용한 pH 4.0 조건에서는 SiC 입자가 음전하를 띄기 때문에 양의 전하를 가진 Ni 이온이 SiC에 흡착되

어 이온구름을 형성, 음극에서 석출되는 것으로 생각된다.

2. 도금속도는 도금액 내의 SiC 농도가 증가함에 따라 증가하다가 정점에 이른 후 약간 감소하는 경향을 보였고, SiC 공석률도 SiC 농도가 증가함에 따라 초기에는 증가하다가 도금액 내의 SiC 농도가 30 g/l 이상 이 후부터는 감소하는 경향을 보였다. 이는 다른 연구자의 결과와도 일치하는 것으로 도금액 내의 SiC 농도가 증가하면 SiC 입자들은 Ni 도금막에 공석되기보다는 자기들끼리 응집하려는 경향이 강해지기 때문으로 설명될 수 있다.

3. 도금막의 표면은 SiC 공석률이 증가함에 따라 거칠어지는 경향을 보였는데, 이는 SiC의 농도가 증가함에 따라 응집하는 경향이 크기 때문인 것에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 도금막의 경도는 SiC 공석률이 증가할수록 증가하였으며, 300°C 대기 중에서 1시간동안 열처리 한 시편들에서도 이러한 경향은 동일하게 나타났다. 열처리를 수행한 경우가 열처리를 수행하지 않은 경우에 비하여 전반적으로 큰 경도를 보였는데, 그 차이는 SiC 공석률이 증가할수록 더욱 증가하였다.

5. SiC 공석률이 증가할수록 도금피막의 내마모성이 급격히 향상된다는 것을 알 수 있었고, 약 50 wt.%의 SiC 공석률 이상에서는 순수 니켈피막 대비 300% 이상의 내마모성 향상을 나타내었다.

6. 복합도금막의 마찰계수는 초기에는 SiC 공석률에 따라 증가하지만 계속하여 증가하지 않고 일정한 값에서 정체하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Blasberg-Oberflächentechnik; Nikasil Process Catalog.
2. C. G. Fink, J. D. Prince, Trans. Am. Electrochem. Soc., 54 (1929) 31.
3. R. S. Sahfullin, Dispersionsschichten, VEB Verlag Technik, Berlin (1978).
4. J. R. Roos, J. P. Celis, J. Fransaer, C. Buelens, JOM, Nov. (1990) 60.
5. J.-P. Celis, J. Fransaer, Galvanotechnik, 88 (1997) 2229.
6. N. Kanani, Galvanotechnik, Hanser Verlag, Berlin (2000).
7. S. Steinhauser, Galvanotechnik, 92 (2001) 940.
8. Malvern Instruments, Zetasizer Nano series technical note, MRK654-01.
9. A. Abdel Aal, Khaled M. Ibrahim, Z. Abdel Hamid, Wear, In Press.