

## WC 분말 크기에 따른 Ni-WC 복합 도금층의 특성 거동에 관한 연구

김대근, 이재호\*

홍익대학교 신소재공학과

### Electrodeposition Behavior of Ni-WC Composite Coatings with Variation of WC Particle Size

Dae-Geun Kim, Jae-Ho Lee\*

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

(Received 25 May 2006 ; accepted 15 June 2006)

#### Abstract

The codeposition behavior of WC particles from an additive-free nickel sulfate and sulfamate solution has been investigated. Electroplating of Ni/WC composites was carried out at different current density with variation of WC particle size. The Guglielmi adsorption mechanism is applied to the electroplating of the fine WC in Ni matrix. The contents of WC in Ni composite coating were increased both by increasing current density and WC concentration in the bath. The hardness of Ni/WC composite coating at low current density is higher than that at high current density since finer WC particles dispersed through the coating. The codeposition behaviors of Co coated WC particles were also investigated. Conducting layer of particles promoted the codeposition behavior of Ni/WC-Co composite coatings.

*Keywords:* WC, WC-Co, Composite, Codeposition, Current density

## 1. 서 론

금속과 세라믹 혹은 폴리머와 같은 비활성 분말의 복합도금은 도금된 모재 표면에 물리적으로 화학적으로 새로운 기능을 부여하는 방법으로 최근에 들어 산업적인 응용에 많은 관심을 끌고 있다. 기존의 자동차 엔진이나 실린더 내벽 등에는 내마모성을 부여하기 위하여 스틸 슬리브나 혹은 크롬도금을 하여 사용하였다. 크롬 도금은 단일 금속도금으로는 금속간 sliding wear가 가장 좋으며 내마모성이 우수하여 80년대부터 광범위하게 사용되어 왔으나 크롬 도금 시 도금 효율이 매우 낮으며 표면에 crack 발생 및 폐수 처리 시 환경적인 제약 등의 문제가 보고되고 있다<sup>1-3)</sup>. 이에 반하여 Ni-WC 복합도금은 경도가 높은 WC 입자들을 니켈과 함

께 석출시킴으로서 단일 도금에 비해 우수한 내마모성을 보이므로 이에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>4)</sup>. 이러한 복합도금의 전착 기구에 대한 연구는 Guglielmi가 물리적인 약한 흡착과 이온 전기장에 의한 강한 흡착으로 비활성 입자의 2단계 흡착기구를 제시하였고<sup>5)</sup>, Celis 등은 입자 표면에 흡착되어 있는 금속 이온이 환원되며 비활성 입자가 빠르게 성장하는 금속 층에 흡착되는 가능성을 제시하였다<sup>6)</sup>. 기존의 전착 기구에 대한 연구에 비하여 입자 크기 차이에 따른 영향 및 금속 코팅된 입자에 관한 연구는 그다지 활발하지 못하였다<sup>7,8)</sup>. 본 연구에서는 WC 분말의 입자 크기를 변화시키면서 Ni과 같이 도금되는 electrocodeposition 특성을 알아보았다. 또한 Co가 코팅된 WC-Co 분말을 사용하여 석출량의 변화, 표면 관찰 및 미세 경도 측정 등으로 표면 물성 변화에 대한 연구를 진행하였다.

\*Corresponding author. E-mail : jhlee@hongik.ac.kr

## 2. 실험 방법

Ni-WC 복합도금을 위하여 전기제을 사용하지 않은 일반적인 Ni Watt 도금액을 기본으로 사용하였다. 본 연구에 사용된 WC 분말은 Xiamen Korea 제품을 사용하였으며 Co가 코팅된 WC 분말은 Nano-tech 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 WC 분말의 평균입도는 1  $\mu\text{m}$ , 4  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$  세가지 다른 크기를 사용하였으며 분말의 입도에 따라 WC-1,

Table 1. Ni-WC bath composition and operating conditions

Chemical compound	Concentration
Nickel sulfate	250 gpl
Nickel chloride	10 gpl
Boric acid	10 gpl
WC, WC-Co	0-100 gpl
Operating parameter	Condition
pH	4.4 $\pm$ 0.2
Temperature	55 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$
Agitation	300 rpm
Current density	DC, 10-30 mA/cm $^2$

WC-2, WC-3로 지정하여 사용하였다. Co가 코팅된 WC 분말의 평균입도는 1  $\mu\text{m}$ 이었으며 WC-Co로 지정하여 사용하였다. 도금액에서 WC, WC-Co 분말의 농도에 대한 영향을 알아보기 위하여 분말의 농도를 0-100 g/l로 변화시키면도 도금을 하였다. 도금 시 온도는 55 $^{\circ}\text{C}$ , 인가전류밀도는 10-50 mA/cm $^2$ 의 조건으로 도금을 실시하였다. 도금액의 조성과 도금 조건을 표 1에 나타내었으며 실험에 쓰인 WC와 WC-Co 분말의 표면 사진을 그림 1에 나타내었다.

Ni-WC 복합 도금중에 WC 분말의 입도의 영향을 알아보기 위하여 일반적으로 사용하는 수직 전극을 구성하였다. 양극으로는 백금전극을 사용하였으며 음극으로는 구리나 브라스판을 사용하였다. 노출된 음극의 면적은 2 cm $\times$ 2 cm이며 전극간의 거리는 3 cm를 유지하여 실험하였다. 도금액은 300 rpm의 일정한 속도로 교반하였으며 DC 전류기는 Agilent E3612A를 사용하였다. 음극으로 사용된 구리(혹은 브라스)판은 에마리 페이퍼 #1500까지 연마한 후 탈지와 수세, 산세와 수세의 전처리를 한 후 도금을 하였다. 도금시간은 전류밀도에 따라 다르나 일정한 전하량이 인가되도록 20-120분 사이에

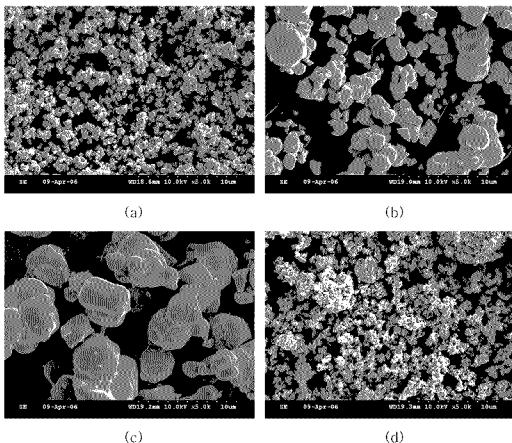


Fig. 1. Morphologies of WC and WC-Co powders (a) WC-1, (b) WC-2, (c) WC-3, (d) WC-Co.

서 도금하였다. WC와 WC-Co 분말은 도금액에 넣고 충분히 교반을 하여 분말 표면에 도금액이 충분히 흡착되도록 한 후 도금하였다. 도금 후 도금층에 석출된 WC, WC-Co에 대한 표면 관찰을 위하여 SEM을 사용하였으며 도금층에 석출된 분말의 양 SEM에 장착된 EDS를 통하여 분석하였다. 도금층의 경도 값은 미세경도기를 사용하였으며 10회 반복 측정하여 평균값을 사용하였다. 복합도금층은 진공에서 열처리 하였으며 700°C에서 2시간동안 열처리한 후 냉각시킨 후 도금층의 경도값을 측정하여 열처리 전후의 값을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 도금 조건에 따른 WC 석출량

Ni-WC(Co) 복합 도금층을 형성하기 위하여 도금액중의 WC(Co) 분말의 양을 변화시키면서 도금을 시행하였다. 그림 2는 도금액중의 WC(Co) 분말 첨가량 변화에 따른 복합 도금층의 함량 변화를 나타낸 그림이다. WC(Co) 복합 도금층내의 WC의 양은 도금액중의 WC 분말의 양이 증가함에 따라 증가하였으며 진류밀도가 증가함에 따라 증가하였다. WC 분말의 크기가 작은 WC-1(1  $\mu\text{m}$ )의 경우는 도금액중의 WC 분말 양의 증가가 도금층의 WC 함

량에 미치는 영향이 많지 않았으나 WC 분말 크기가 큰 WC-2(4  $\mu\text{m}$ )와 WC-3(8  $\mu\text{m}$ )의 경우 도금액중의 WC 분말양에 따라 도금층의 WC 함량이 많이 변하였다. 이는 분말양의 변화보다는 도금 시 교반 등과 같은 유체역학적 인자에 기인하는 것으로 추측된다. 일정한 교반 속도를 가짐으로서 분말의 크기가 작은 경우에는 표면에 이미 복합도금에 필요한 분말이 부유(floating)하고 있으므로 도금액중의 분말양의 변화가 도금층의 분말 함량에 많은 영향을 미치지 못하나 분말의 크기가 큰 경우에는 같은 교반속도에서 분말이 부유하지 못하고 도금액 중에 가라앉으므로 도금액 중의 분말양이 많은 경우에 진공 표면에 더 많은 분말을 공급함으로써 도금층의 분말 함량이 증가하게 된다.

그림 2에서 보면 분말의 크기가 증가하여도 복합 도금층내의 WC 분말의 함량은 많이 변하지 않으며 10 w% 이내의 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 도금 시 입자 크기가 커짐에 따라 단위 면적당 도금되는 분말 수가 적어지며 분말 입자 크기가 작은 경우 단위 면적당 도금되는 분말 수가 커짐을 알 수 있다. 분말입도와 도금층의 WC 함량과는 무관함이 관찰되었다. 복합도금층내의 WC의 함량과 도금액중의 WC의 함량 비를 그림 2에 함께 도식화하였다. 그래프의 y축 원점에 표시된  $\alpha/C$ 는 복합도금층

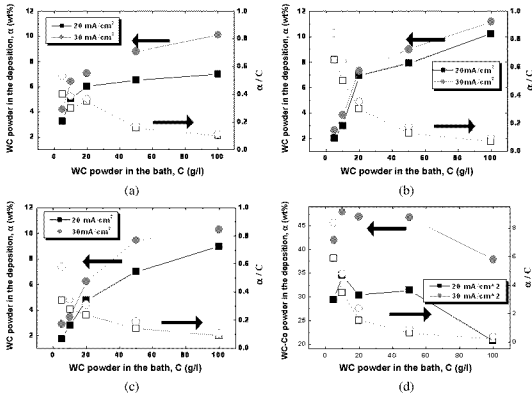


Fig. 2. Effects of WC and WC-Co concentration on WC contents in the composite coating at different current density (a) WC-1, (b) WC-2, (c) WC-3, (d) WC-Co.

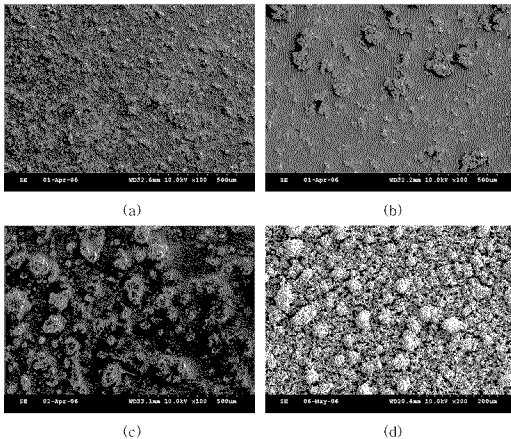


Fig. 3. SEM photograph of WC and WC-Co composite coating surface (a) WC-1, (b) WC-2, (c) WC-3, (d) WC-Co.

내의 WC 함량과 도금액중의 WC 함량비를 나타낸다. 도금액중의 WC 함량비가 커짐에 따라 점점 감소하여 도금액중의 함량이 50 g/l 이상인 경우 석출의 효율이 현저히 감소함을 알 수 있다. 그러므로 도금액의 WC 함량을 증가시키기 위하여 도금액중의 WC 함량의 증가는 WC의 과도한 소비를 가져오게 될 수 있다.

WC-Co 분말의 복합도금의 경우에는 WC 분말 도금과는 다른 거동을 함을 알 수 있다. 도금액내의 WC-Co 분말의 양을 증가시켜도 오히려 복합도금층내의 WC-Co의 석출량은 감소하였다. 이는 음극 표면에 하전된 입자들이 조밀하게 충전되어 석출되는 과정 동안 WC-Co 입자 입자간 척력이 크게 발생하여 석출 과정을 방해하는 것으로 추정할 수 있다<sup>9)</sup>.

### 3.2 도금 조건에 따른 표면 관찰

같은 전류밀도에서 WC 분말의 크기만 변화시켰을 때 도금액의 WC 함량이 거의 비슷하지만 음극 표면에 석출되는 WC 입자들의 수는 크기가 작을수록 많은 수가 균일하게 분산되어 축적되는 것을 그림 3을 통해 관찰할 수 있다. 분말의 크기가 큰

입자(WC-3)의 경우 합체화(agglomeration) 형태의 석출이 이루어져 석출되는 입자 수가 적음을 관찰할 수 있다<sup>10)</sup>. WC-1의 분말을 사용한 경우 입자가 균일하게 분산된 도금액을 얻을 수 있었다. 표면의 도금 현상이 단면에서도 그대로 나타나는 지를 알기 위하여 인가 전류 밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>, 도금액 중 침기된 입자의 양은 10 g/l로 조건으로 도금하여 단면을 관찰하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보듯이 도금액과 기지 사이에 WC 분말이 없는 구역이 발생하며 이는 기지 상에 Ni가 형성된 후 WC 분말이 석출됨을 알 수 있다. 그러므로 균일한 복합도금을 얻기 위해서는 최소한 Ni 도금액이 형성되는 두께 이상을 도금하여야 한다. 도금액 내의 WC 함량을 증가시키기 위하여 전류밀도를 50 mA/cm<sup>2</sup>으로 증가시킨 경우 도금액에 Ni와 WC분말 사이에 void가 발견되었으며 이러한 경우 도금액의 기계적인 특성 향상을 기대할 수 없으므로 전류밀도는 최대 30 mA/cm<sup>2</sup>로 하였다. 그림 5에 전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 도금액의 단면을 나타내었다. WC-Co 분말 복합도금의 경우 표면에서는 "Cauliflower" 형태의 입자의 형성이 관찰되었으나 도금액 내부 단면은 WC-1보다 비교하여 균일 분산 도금액을 형

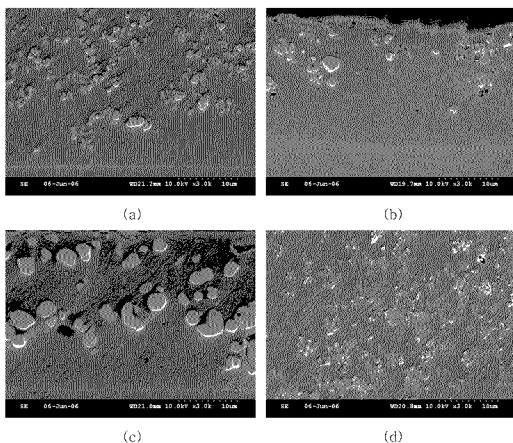


Fig. 4. SEM photograph of cross section of WC and WC-Co composite coating (a) WC-1, (b) WC-2, (c) WC-3, (d) WC-Co.

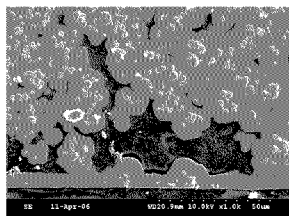


Fig. 5. Cross sectional view of Ni-WC composite coating at 50 mA/cm<sup>2</sup> current density.

성함을 관찰할 수 있었다. WC-Co 분말 사이의 도금이 진행됨에 따라 Ni이 충전됨을 알 수 있다<sup>11)</sup>. WC-Co의 도금을 장시간하였을 때 도금층의 단면을 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 관찰되듯이 WC-Co 분말이 도금층에 균일하게 분포함을 알 수 있다.

### 3.3 복합 도금층의 미세 경도

Ni-WC 복합도금은 WC 분말이 Ni 기지 내에 균



Fig. 6. Cross sectional view of Ni-WC(Co) composite coating.

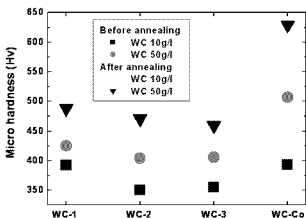


Fig. 7. Micro hardness of composite coating before and after heat treatment.

일하게 분산되어 석출되는 분산강화효과로 인하여 도금층의 경도 값의 증가를 예상할 수 있다. Ni-WC 복합 도금층이 경도를 WC 분말의 종류에 따라 측정하고 또한 도금층을 열처리한 후 측정 비교하였다. WC 분말 크기에 따른 미세 경도 값은 그림 5에 나타내었다. 일반적으로 전기도금된 Ni 층의 경도가 250 Hv인 점을 볼 때 경도값이 많이 증가했음을 알 수 있다. 경도값은 분말의 크기가 커질수록 점차 감소하는 것을 관찰할 수 있으며 도금액 중 첨가된 WC 분말의 양이 10g/l에서 50g/l로 증가된 경우 전체적으로 미세경도값이 증가하며 이는 석출된 WC 입자의 양은 분산강화 효과에 기여함을 확인할 수 있다<sup>7)</sup>. 복합도금층 내부에 분말의 균일한 분산으로 인한 WC-1 분말의 경우 분산강화 효과가 증가하지만 WC-2,3 입자의 경우 극부적인 분산강화 효과로 인해 측정 위치에 따른 경도 값이 편차가 크고 평균값이 감소함을 관찰할 수 있었다. 열처리 후에는 모든 도금층의 경도값이 증가하였다.

WC-Co 분말의 복합도금층은 Celis 이론에 근거하여 1단계 도금에 내 분산된 입자가 기계적 고반에 의해 물리적으로 음극 부분에 전기 이중층(Helmholtz's double layer)으로 운반되어지고, 2단계로 전기 이중층 내 높은 전위 구배 앞에 하진된 미립자가 전기 이동으로 음극 표면으로 운반되어지며 3단계로 음극 면에 도달한 입자는 표면에 흡착한 양이온과 음극과 Coulomb력에 의해 음극면에 흡착되어 지는 과정 중 WC-Co 분말은 전기 이중층 내 높은 전위 구배 차와 높은 하진으로 전기 이동이 의한 영향을 크게 받았음을 알 수 있다<sup>8)</sup>. 이는 복합도금층 내부 균일한 분산효과에 기여하였다. 열처리 후에는 재료의 Co 코팅층이 Ni 기지 내 균일한 치밀화가 형성되어 분산강화 효과가 크게 증가

함을 알 수 있다.

## 4. 결론

WC 분말의 크기를 변화시켜서 Ni-WC 복합 도금층을 얻을 수 있었다. 전류밀도와 도금층내의 WC 함량이 증가할수록 도금층내의 WC의 함량이 증가하였으나 전류밀도가 50 mA/cm<sup>2</sup> 이상에서는 균일한 도금층을 얻을 수 없었으며 도금액중의 WC 함량의 증가는 WC 분말의 크기가 작은 경우에는 영향이 거의 없었다. Co가 코팅된 WC-Co 분말을 사용하였을 경우 분말층의 전도성 증가로 인하여 Ni-WC(Co) 복합도금층의 WC 분말량이 많아졌으며 이에 따라 도금층의 경도도 증가하였다. 복합도금층의 경도는 일반적인 Ni 전기도금층에 비하여 많이 증가하였으며 열처리 후 더욱 증가하였다. 복합도금층의 경도는 도금층내의 WC 함량보다는 WC 분말의 입도에 더 밀접한 관계를 가지며 이는 미세 분말의 분산강화 효과에 기인한다.

## 후 기

이 논문은 2006학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. V. P. Gicco, *Plat. Surf. Fin.*, 76 (1989) 62.
2. J. Sadowska-Mazur, M. E. Warwick, R. Walder, *Trans. IMF*, 64 (1986) 142.
3. G. N. K. Ramesh Babu, J. Ayyappara, R. Mahalingam, G. Devarag, S. Guruviah, *Bull. Electrochem.*, 6 (1990) 245.
4. S. H. Yeh, C. C. Wan, *Mat. Sci. Tech.*, 11 (1995) 589.
5. N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 1009.
6. J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buclens, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1402.
7. A. Grosjean, M. Resrazi, P. Bercot, *Surf. Coat. Tech.*, 81 (1996) 225.
8. Z. Wang, J. Shemilt, P. Xiao, *Scr. Mater.*, 42 (2000) 653.
9. C. Muller, M. Sarret, M. Benballa, *Surf. Coat. Tech.*, 162 (2002) 49.
10. M. Surender, R. Balasubramaniam, B. Basu, *Surf. Coat. Tech.*, 187 (2004) 93.
11. M. Stroumboulis, P. Gyflou, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Surf. Coat. Tech.*, 187 (2004) 293.
12. S. W. Watson, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2235.