

전기도금방법을 이용한 Ni-Diamond 복합도금층 제조에 대한 연구

문윤성 · 이재호 · 오태성 · 변지영¹

홍익대학교 신소재공학과

¹한국과학기술연구원 금속공정연구센터

The Fabrication of Nickel-Diamond Composite Coating by Electroplating Method

Yun-Sung Moon, Jae-Ho Lee, Tae-Sung Oh, and Ji-Young Byun¹

Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University

¹Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

초 록 : 니켈-다이아몬드 복합 도금은 회전전극을 이용하여 미세 다이아몬드 입자가 공침된 니켈 복합도금층에 대하여 연구하였다. 복합층의 도금시에 인가한 전류밀도와 전류형태(직류, 펄스)가 도금층의 경도와 표면형상에 미치는 영향에 대하여 알아보았으며 첨가제의 영향에 대하여도 연구하였다. 표면조직을 FESEM을 이용하여 관찰하였으며 Micro Vickers를 사용하여 도금층의 경도를 측정하였다. 복합도금층에 다이아몬드가 들어감에 따라 경도는 100%, 마찰저항은 27%까지 증가하였다. 또한 다이아몬드 함량이 20gpl 이상인 경우 경도값이 완만하게 증가하였다.

Abstract: The codeposition behavior of submicron sized diamond with nickel from nickel electrolytes has been investigated. Electroplating of diamond dispersed nickel composites was carried out on a rotating disk electrode (RDE). The effects of current type and current density on the electrodeposited Ni-diamond composite coating were investigated. The effects of surfactants on the composite coating were also investigated. The hardness of coating was measured with varying electroplating conditions using Micro Vickers. As diamond was incorporated into the coating, the hardness of coating as well as the wear resistance was improved. The hardness of the coating was increased as much as 100% and the wear resistance was improved as much as 27%. The hardness of composite coating layer increased slightly at the diamond content of above 20 gpl.

Keywords: composite coating, diamond, nickel, SDS, pulse plating

1. 서 론

다이아몬드는 매우 고유한 물리적, 화학적 특성을 가진다. 가장 단단한 재료이고 화학적으로도 반응을 잘하지 않는 재료이다. 또한 다이아몬드는 열전도도가 매우 좋으면서도 매우 우수한 절연체이다. 다이아몬드는 다른 금속과 세라믹에 비하여

낮은 마찰계수를 가지고 있다.¹⁾ 이런 다이아몬드는 비싼 가격과 가공의 어려움 때문에 그 자체로 산업적으로 이용되기는 쉽지 않다. 하지만 다이아몬드 복합도금의 경우에는 많은 기계적 응용분야에 사용되고 있다. 복합도금은 금속을 도금하는데 있어서 세라믹 또는 폴리머와 같은 비활성의 분말을 함께 도금하는 도금방법이다.²⁾ 이러한 복합도

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

금이 근래에 들어 많은 관심을 받는 이유는 금속과 세라믹 혹은 폴리머의 장점을 살릴 수 있다는 데 있다. 다이아몬드 복합도금 층의 제작은 분산된 분말을 포함한 용액으로부터 금속의 electrodeposition을 통해서 얻어진다.^{3,7)} 높은 내마모성과 낮은 마찰계수에 기인하여 Ni-diamond 복합도금은 마모관련 부분의 보호를 위해서 쓰인다. 이러한 복합도금의 전착기구에 대한 연구는 Guglielmi가 물리적이 흡착과 전기장에 의한 2단계 흡착기구를 제시하였고,⁸⁾ Celis등은 입자표면에 흡착되어있는 금속 이온이 환원되며 비활성 입자가 빠르게 성장하는 금속층에 흡착되는 가능성을 제시하였다.⁹⁾ 본 연구에서는 전기도금 조건과 전해액 조건 변화에 따른 니켈-다이아몬드 복합층에 대한 경도와 내마모성의 변화에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

다이아몬드를 분산시킨 도금 용액에서 복합재료의 도금 시 유체 거동이 하나의 중요한 변수가 될 수 있다. 도금되는 표면의 유체 거동을 일정하게 유지하기 위하여 본 연구에서는 rotating disc electrode를 사용하였다. 기관으로는 구리전극을 사용하였으며 도금 면적을 일정하게 하기 위하여 도금을 하고자 하는 시편바닥면을 제외한 모든 부분을 에폭시 몰딩하였다. 도금조의 모양은 바닥에 가라앉은 다이아몬드 분말의 양을 최소화하기 위하여 역사다리꼴의 도금조를 사용하였고, 이때 도

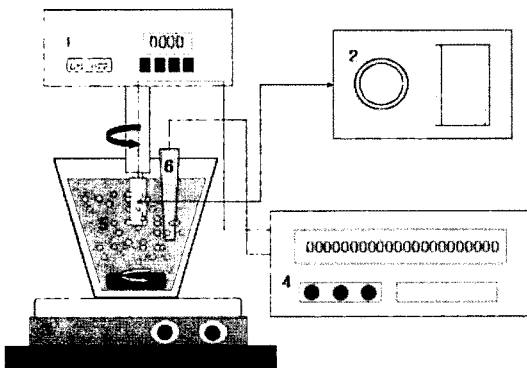


Fig. 1. Schematics of electroplating system (1) Rotator (2) RDE (3) Stirrer (4) Current Source (5) Diamond dispersed electrolyte (6) Pt electrode.

금조의 바닥부분은 magnetic bar의 크기에 맞도록 준비하였다. 양극으로는 백금 전극을 사용하였으며 백금 전극이 rotating disc 도금면과 수직으로 마주볼 수 있는 형태로 도금조를 구성하였다. Fig. 1은 rotating disc electrode를 이용한 도금조의 모식도이다. 전기도금전에 시편 표면의 산화층을 제거하기 위하여 질산:중류수 1:1의 용액에 산세 전처리하였다. 전기도금용액은 니켈도금욕의 기본 성분인 nickel sulfate(NiSO₄), nickel chloride(NiCl₂), boric acid(H₃BO₃)를 사용하였다. 준비된 니켈 도금액에 다이아몬드 분말을 첨가한 후, 다이아몬드 분말의 뭉치는 현상을 방지하기 위하여 5분 동안 초음파 처리를 하였다. 다이아몬드 분말은 평균입도 500 nm의 분말을 사용하였다. 도금조의 온도는 55°C를 유지하였고, pH는 3.7을 유지하였다. Table 1에 용액의 조성을 나타내었다. 전류원은 직류(DC), 펄스(Pulse)가 모두 가능한 KEITHLEY Model 220 Current source를 사용하였고, 전류밀도는 10~80mA/cm²를 사용하여 도금을 실시하였다. 도금표면의 관찰은 FESEM을 사용하였으며, Micro Vickers를 사용하여 경도를 측정하였다. 마모테스트는 K93300 Dry Abrasion Tester Model을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전류밀도의 영향

전류밀도를 변화시키면서 도금을 하여 전류밀도가 니켈층내의 다이아몬드 함량에 미치는 영향을 관찰하였다. 전류밀도를 10, 20, 40, 80mA/cm²로 변화시키면서 도금을 하였다. 전류밀도에 따라 다이아몬드의 함량의 변화가 거의 없었으며 오히려 80mA/cm²의 전류밀도에서는 다이아몬드의 함량이 약간 감소하였다. 이로부터 전류밀도 증가에

Table 1. Conditions of Ni-Diamond electroplating bath

Chemical compound	Concentration
Nickel sulfate	240gpl
Nickel chloride	40gpl
Boric acid	30gpl
pH	3~4
Temp	55°C

다른 용액내의 전기장의 증가는 다이아몬드가 도금층 계면으로 끌어들이는데 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2는 전류밀도 변화에 따른 니켈-다이아몬드 복합 도금층의 FESEM 표면사진을 나타낸 그림이다.

도금 후의 표면 경도를 Vickers 경도계를 이용하여 측정하였다. 다이아몬드의 함량이 적었음에도 불구하고 경도 값은 일반 니켈 도금층의 경도 (250H_v)에 비하여 증가하였으며 전류밀도의 영향은 미미하였다.

Fig. 3은 전류밀도 변화에 따른 도금층이 표면

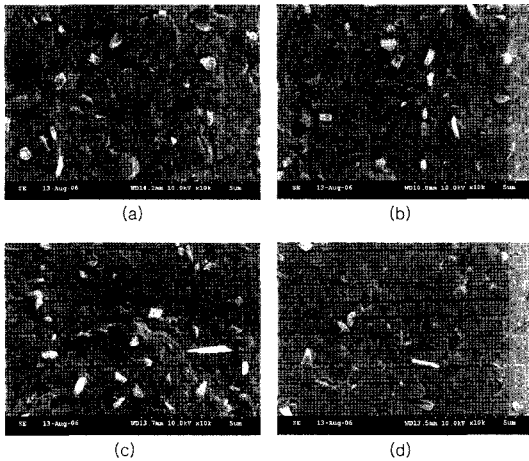


Fig. 2. Surface morphologies of composite coating with current density in DC plating (a) 10 (b) 20 (c) 40 (d) 80mA/cm².

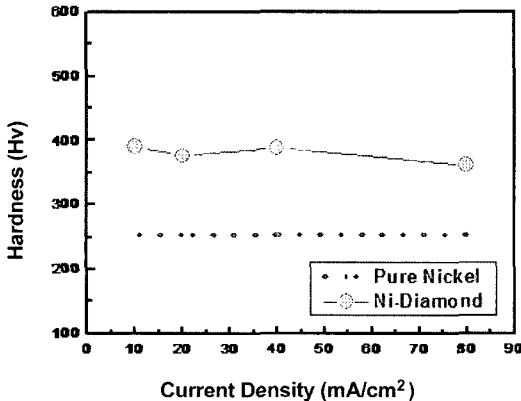


Fig. 3. Surface hardness of coating with current density.

경도값을 나타낸 그림이다. 니켈 도금층에 비해 경도값이 증가하는 이유는 다이아몬드가 경도를 증가시키기 보다는 다이아몬드 분말에 의한 니켈 도금층의 입자 미세화 등에 의하여 경도가 증가하는 것으로 사료된다. 그러므로 도금층에 다이아몬드의 함량을 늘리기 위하여는 계면활성제와 같은 첨가제의 첨가가 필수적이다.

3.2. 펄스의 영향

DC 전류를 이용하지 않고 펄스의 duty cycle을 조절하여 펄스 도금의 주기가 도금층에 미치는 영향을 관찰하였다. 펄스 도금의 on:off 주기를 20:80, 40:60, 60:40, 80:20 (단위:ms)로 변화시키면서 도금을 하였다. 전류밀도는 20mA/cm²으로 고정하였으며 도금시간은 동일 전하량을 계산하여 전기도금을 실시하였다. On time이 증가할수록 도금층의 다이아몬드 양은 증가하였으나 on time이 80:20인 경우에는 오히려 감소하였다. On time과 off time의 비가 커지는 경우는 DC 상태에 가까워지므로 DC 도금에서의 결과에 가깝게 된다.

Fig. 4는 duty cycle에서 on:off 시간을 변화시키면서 표면을 관찰한 FESEM 표면사진이다. On:off의 비율이 60:40일 때 도금층내에 다이아몬드 함량이 최대인 것으로 나타났다. 도금층 표면 경도 값은 다이아몬드의 함량과는 상관 관계가 적게 나타났다.

Fig. 5는 다이아몬드 함량에 따른 도금층의 경도

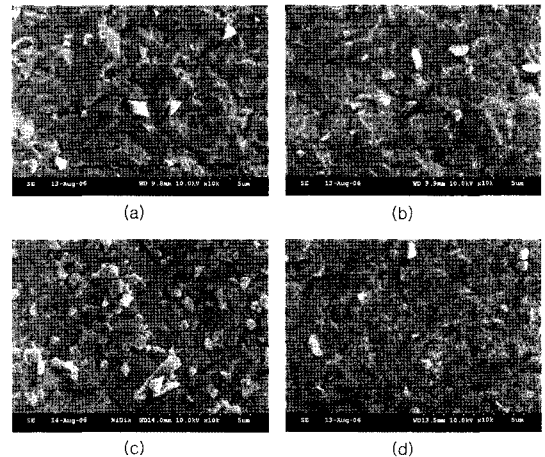


Fig. 4. Surface morphologies of composite coating with duty cycle (a) 20:80 (b) 40:60 (c) 60:40 (d) 80:20.

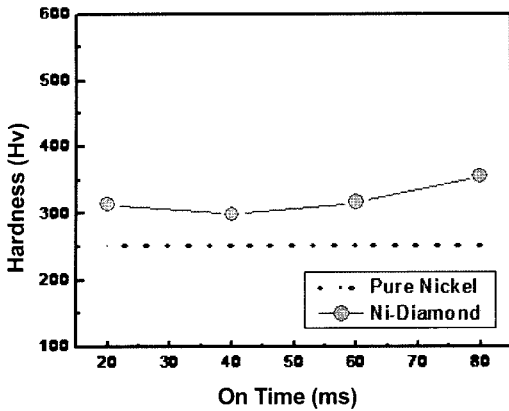


Fig. 5. Surface hardness of coating with duty cycle.

값을 나타낸 그림이다. 일반 도금층의 경도보다는 경도 값이 증가하였으나 다이아몬드 함량이 높은 60:40의 경우보다 80:20인 경우에 오히려 경도 값이 약간 더 높게 나타났다. 표면 경도는 전반적으로 펄스의 duty cycle과는 무관한 것으로 나타났으며 DC 도금과 유사한 값을 나타내었으나 도금 표면은 더 균일하게 나타났다.

펄스 도금에서 duty cycle을 60:40으로 고정하고 전류밀도를 10, 20, 40 80mA/cm²으로 변화시키면서 도금층의 표면형상을 관찰하였다. Fig. 6은 전류밀도 변화에 따른 표면형상을 나타낸 그림이다. 다이아몬드의 함량은 전류밀도가 20mA/cm²일 때

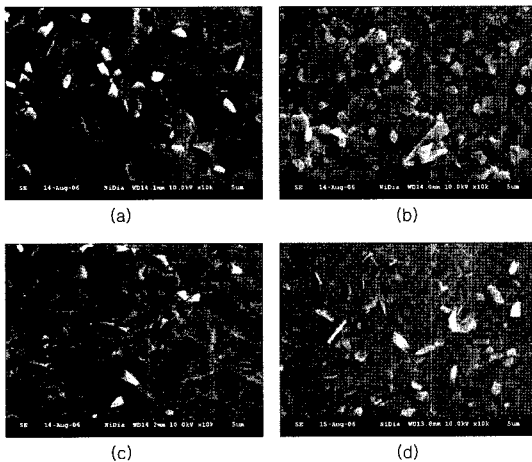


Fig. 6. Surface morphologies of composite coating with current density in pulse plating (a) 10 (b) 20 (c) 40 (d) 80mA/cm².

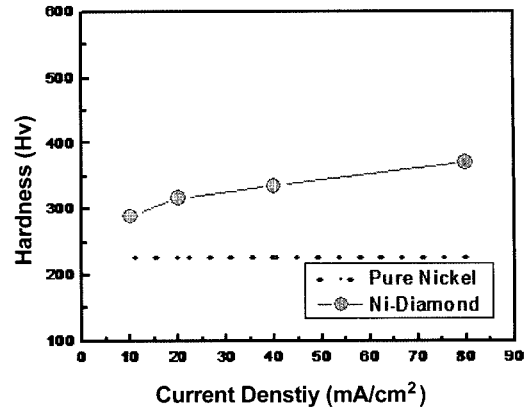


Fig. 7. Surface hardness of coating with current density in PC.

가장 높게 나타났다. 그러나 표면 경도 값은 전류밀도 변화에 따라 변화가 매우 적었다. Fig. 7은 전류밀도 변화에 따른 표면 경도 값을 나타낸 그림이다. 전류밀도가 80mA/cm²인 경우 저 전류밀도에서보다 니켈 입도가 작으므로 전반적으로 경도가 증가하였다.

3.3. SDS의 영향

전류밀도와 펄스의 주기만을 변화시켜서는 니켈 다이아몬드 복합도금층의 다이아몬드 함량을 증가시키는데 한계가 있으므로 첨가제로 SDS를 10gpl 첨가한 후 전류밀도를 변화시키면서 도금을 실시하였다. Fig. 8은 SDS를 10gpl 첨가 후 전류밀도 변화에 따른 표면형상을 나타낸 표면사진이다. SDS 첨가에 따라 도금층에 많은 양의 다이아몬드가 니켈과 같이 도금되었다. 니켈의 입도도 SDS를 첨가하지 않은 경우보다 작아짐을 알 수 있다. 표면 경도를 측정하였을 때 전반적으로 표면 경도 값이 증가하였음을 알 수 있다. 일반 니켈 도금층의 경도 값이 250Hv인 것을 감안할 때 SDS 첨가 시 평균 500Hv로 100% 가까이 경도값이 증가하였다. Fig. 9는 SDS 10gpl 첨가 시 전류밀도에 따른 경도 값의 변화를 나타낸 그림이다.

DC plating에서의 전류밀도의 영향과 PC plating에서의 전류밀도와 duty cycle의 영향, SDS의 영향을 종합적으로 볼 때 표면 경도는 다이아몬드의 함량이 일정 양이 넘지 않는 경우 니켈 기지의 입도 크기에 의존도가 크나 다이아몬드 함량이 많아

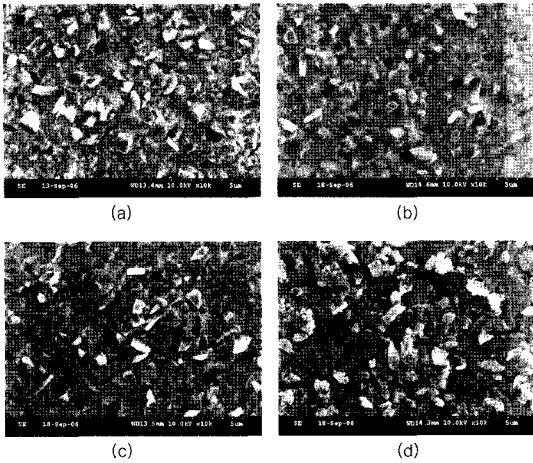


Fig. 8. Surface morphologies of composite coating with SDS 10gpl in DC plating (a) 10 (b) 20 (c) 40 (d) 80mA/cm².

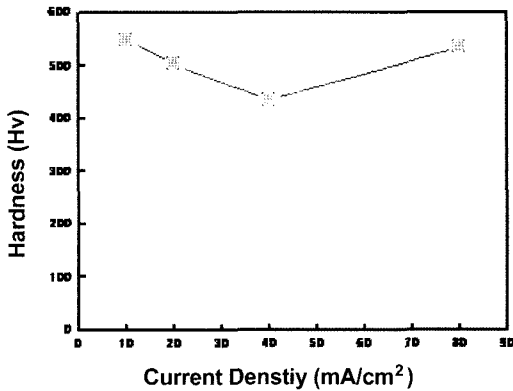


Fig. 9. Surface hardness of coating with SDS 10gpl in DC plating.

지면 다이아몬드 함량에 따라 증가하는 복합적인 경향을 나타냈다.

3.4. 다이아몬드 농도의 영향

도금액 중의 다이아몬드의 양을 변화시키면서 도금을 실시하였다. 도금조건은 앞에서 최대치를 나타낸 SDS 10gpl, 20mA/cm²의 조건에서 다이아몬드의 양을 5, 10, 20, 40, 80gpl로 변화시키면서 DC plating을 하였다. 다이아몬드의 양이 증가할수록 도금층내의 다이아몬드 함량이 증가할 것으로 예측하였으나 5gpl의 경우를 제외하고는 다이아몬드의 함량은 거의 유사하였다. 이는 전극 계면

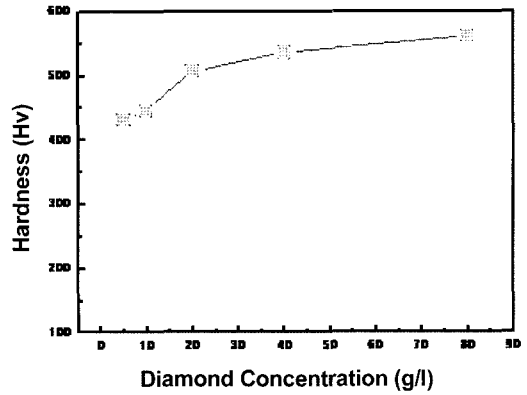


Fig. 10. Surface hardness of coating with diamond concentration.

에 존재할 수 있는 다이아몬드의 양이 임계값에 도달하여 도금액중의 다이아몬드 농도가 높더라도 계면에서의 유효 다이아몬드 농도는 높지 않으므로 예측된다. 다이아몬드 농도 변화에 따른 도금층의 표면경도를 측정하였다. Fig. 10은 다이아몬드 농도에 따른 표면경도를 나타낸 그림이다. 다이아몬드 함량이 20gpl이상인 경우 경도값이 완만하게 증가하므로 다이아몬드의 함량을 20gpl로 하는 것이 경제적임을 알 수 있다.

3.5. 최적조건과 마모 특성

앞의 조건을 이용하여 도금후 마모특성 실험을 하였다. 도금조건을 동일하였으며 diamond의 함량을 20gpl, 40gpl 두가지 조건으로 하였으며 다이아몬드를 첨가하지 않은 니켈도금층을 reference로 설정하였다. 마모분석 결과 니켈 다이아몬드 복합도금층의 마모양이 적어 니켈 도금층에 비해 내마모내성이 우수하였다. 마모된 양을 기준으로 하여 내마모성이 20gpl, 40gpl 첨가시 일반니켈도금층보다 각각 22%, 27% 증가하였다.

4. 결 론

다이아몬드 분말을 첨가함으로써 Ni 단일도금층에 비하여 우수한 복합도금층을 얻을 수 있었다. 첨가제를 사용함으로써 복합도금층의 다이아몬드 함량과 경도 값이 증가함을 알 수 있었다. 용액중의 다이아몬드의 농도를 증가시키는 경우 농도의

증가에 따라 계면에서의 다이아몬드 양이 증가함을 알 수 있었지만, 어느 한계치이상에서는 더 이상 증가하지 않았다. 도금층의 경도 값은 첨가제 사용에 따른 다이아몬드 함량 변화와 니켈 입자 미세화의 복합적인 현상으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술 연구원의 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. <http://www.carbidedepot.com/formulas-frectioncoefficient.htm>
2. S.W. Jeon, H.J. Won, J.H. Lee, T.S. Oh, J.Y. Byun, J. of the Microelectronics and Packaging Soc., 12 (2005) 259
3. T. Tsubota, S. Tanni, T. Ishida, M. Nagata, Y. Matsumoto, Diamond and Related Materials, 14 (2005) 608
4. L. Wang, Y. Gao, H. Liu, Q. Xue, T. Xu, Surface and Coating Technology, 191 (2005) 1
5. E. Lee, J. Choi, Surface and Coating Technology, 148 (2001) 234
6. G. Burkat, T. Fujimura, V. Dolmatov, E. Orlova, M. Veretennikova, Diamond and Related Materials, 14 (2005) 1761
7. S. Ida, T. Tsubota, O. Hirabayashi, M. Nagata, Y. Matsumoto, A. Fuhishima, Diamond and Related Materials, 12 (2003) 601
8. N. Guglielmi, J. Electrochem. Soc., 119(1972) 1009
9. J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, J. Electrochem. Soc., 134(1987) 1402