

SiC 나노입자를 이용하여 형성한 Ni-SiC 복합도금막의 미세구조 및 특성

이흥기, 손성호, 이호영*, 전준미

한국생산기술연구원 나노표면기술팀

Microstructure and Properties of Ni-SiC Composite Coating Layers Formed using Nano-sized SiC Particles

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

Nano-surface Technology Team, Division of Production Technology, Korea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-840, Korea

(Received March 15 2007 ; accepted April 14 2007)

Abstract

Ni-SiC composite coating layers were formed using two kinds of SiC nano-particles by DC electrodeposition in a nickel sulfamate bath containing SiC particles. The effect of stirring rate and SiC particle type on the microstructure and properties of Ni-SiC composite coating layers were investigated. Results revealed that the trend of deposition rate is closely related to the codeposition of SiC and the deposition rate of nickel, and the codeposition behavior of SiC can be explained by using hydrodynamic effect due to stirring. The average roughness and friction coefficient are closely related to the codeposition of SiC and SiC particle size. It was found that the Vickers microhardness of the composite coating layers increased with increasing codeposition of SiC. The composite coating layers containing smaller SiC particle showed higher hardness. This can be explained by using the strengthening mechanism resulting from dispersion hardening. Anti-wear property of the composite coating layers formed using 130 nm-sized SiC nano-particles has been improved by 2,300% compared with pure electroplated-nickel layer.

Keywords: SiC, Nickel, Nano, Particle, Composite, Electroplating

1. 서 론

복합도금은 전해도금 또는 무전해도금으로 형성한 금속기지 내에 제 2상(작은 입자 또는 섬유상물질)을 공석시킨 복합피막을 형성하는 기술로 분산도금이라고도 한다. 보통은 금속피막 내에 다른 금속 또는 세라믹 입자를 공석(codeposition)시키는데, 이렇게 형성한 복합도금막은 단일 금속도금막에 비하여 내마모성, 내열성, 내식성, 윤활성, 비점착성 등이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다¹⁾.

Ni-SiC 복합도금막은 우수한 내마모성 특성을 보인다고 알려져 있어 로타리 엔진 벽면에 산업적으로 이용된 후 현재는 항공 산업과 자동차 산업 등

에서 이용되고 있다¹⁾. 현재 자동차 엔진이나 실린더 내벽 등의 내마모성을 향상시키기 위하여 사용되고 있는 크롬도금막은 환경문제로 인하여 사용을 억제하는 추세이다. Ni-SiC 복합도금막은 이러한 크롬도금막을 대체할 대체재로 관심이 증대되고 있다¹⁾.

최근 나노기술에 대한 관심의 고조에 따라 나노입자가 공석된 복합피막 층에 대한 기초연구 및 부품응용에 대한 연구개발이 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다²⁾. 일반적으로 나노입자는 기존의 입자가 갖지 못하는 다양한 물성을 보이기 때문에 이러한 성질을 적절히 활용하면 우수한 특성을 갖는 소재를 생산할 수 있다고 알려져 있다³⁾.

본 연구에서는 2종류의 SiC 나노입자(평균입도: 45~55 nm, 130 nm)를 사용하여 전해도금법으로 Ni-SiC 복합도금막을 형성한 후, 형성된 복합도금막의

*Corresponding author. E-mail : hlee@snu.ac.kr

Table 1. Properties of SiC nano-powders

Type	Particle size	Density	Melting point	Surface area	Pore volume	Purity	Impurities
A	45~55 nm	3.217 g/cm ³	2700°C	27.5725 m ² /g	0.062027 cm ³ /g	97.5%	Sif, Cl, Cf, O
B	130 nm	3.22 g/cm ³	2700°C	11.5344 m ² /g	0.029687 cm ³ /g	97%	Sif, Cl, Cf, O, Fe

미세구조와 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 5 cm×3.5 cm 크기의 Hull-cell 용철헌 시편을 소지(cathode)로 사용하였으며 니켈전극(순도: 99.9%)을 양극(anode)으로 사용하였다. 복합도금에 사용된 SiC 나노입자는 미국 N&A materials 사로부터 공급받은 β-SiC 입자로 평균입도가 다른 두 종류의 나노입자가 사용되었다. SiC 나노입자에 대한 자세한 정보는 표 1에 나타내었고, 미세구조는 그림 1과 2에 나타내었다.

복합도금을 수행하기 전에 SiC 나노입자의 분산성 제어를 위한 기본정보인 제타전위(zeta potential)를 측정하였다. 제타전위는 ELS(Electrophoretic Light Scattering)법을 응용한 제타전위기(제작사: OTSUKA Electronics, 모델명: ELS-8000)를 사용하여

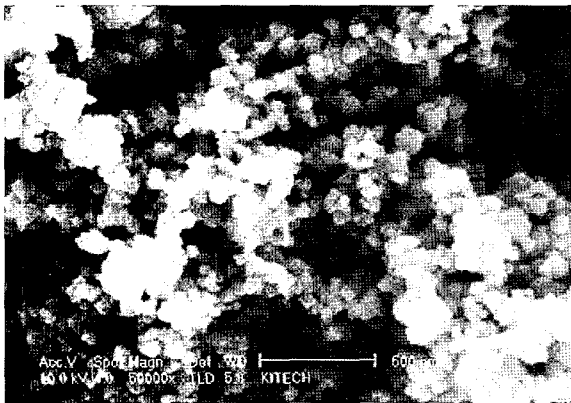
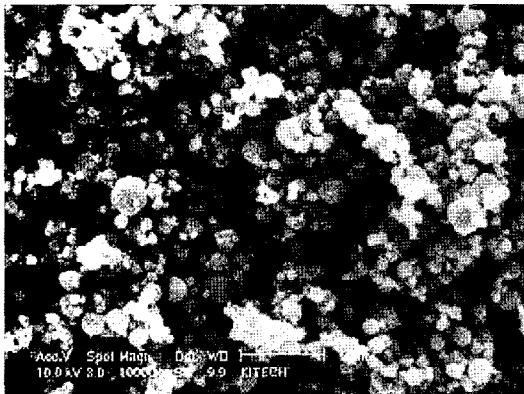
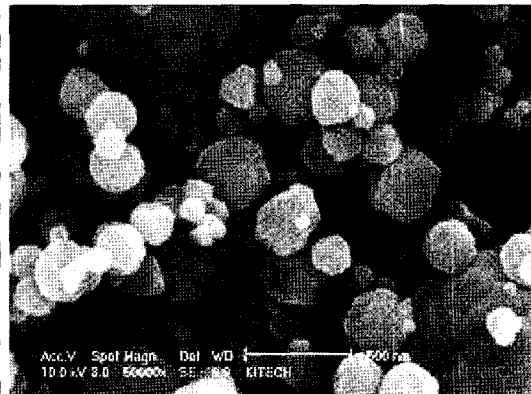


Fig. 1. SEM image of type-A SiC nano-particles.



× 10,000



× 50,000

Fig. 2. SEM images of type-B SiC nano-particles.

여 용액의 pH에 따라 측정하였다. 용액의 pH는 3차 증류수에 SiC 나노입자를 분산시킨 후 황산과 암모니아를 이용하여 2에서 12까지 변화시켰다.

사용한 니켈도금액의 조성 및 도금조건을 표 2에 나타내었다. 두 전극간의 거리도 5 cm로 일정하게 유지하였으며, SiC 나노입자가 침강되지 않고 균일하게 현탁되도록 하기 위하여 교반기를 사용하여 도금액을 교반시켜 주었다. 도금액을 일정한 온도로 유지시켜주기 위하여 항온조를 사용하였다. 시편에서 발생하는 기포는 시편 요동부를 사용하여 좌우로 왕복 운동시켜 발생하는 수소가스가 용이하게 방출되도록 하였다.

SiC 나노입자의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 도금액의 교반속도를 변수로 복합도금실험이 수행되었고, 각 복합도금조건에서 얻어진 시편을 분석하여 교반속도에 따른 복합도금막의 표면미세구조 및 단면형상, 표면조도, 마찰계수를 관찰/측정하였다. 또한 SiC 공석률을 다양하게 얻기 위하여 SiC 나노입자의 농도를 변화시켰고, 이로부터 얻어진 시편을 가지고 SiC 공석률에 따른 복합도금막의 비커스 미세경도와 내마모성을 측정하였다.

복합도금막의 표면형상, 단면형상 및 두께는 FE-

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

SEM/EDS(제작사: FEI Company, 모델명: Sirion)를 이용하여 관찰/측정하였고, SiC 공석률은 EDS(제작사: Thermo Noran, 모델명: VAMTAGE-superdry-II)를 이용하여 측정하였다. 표면조도의 정량적인 값 및 마찰특성은 UST(Universal Surface Tester: 만능 표면시험기, 제작사: Innowep GmbH, 모델명: UST-100)를 이용하여 측정하였고, 표면의 3차원 형상은 Surface Area Analyzer(표면형상분석기, 제작사: INSIA, 모델명: INSIA AF)를 이용하여 측정하였다. 경도는 Micro-hardness tester(마이크로경도측정기, 제작사: AFFRI, 모델명: DM-8)를 이용하여 측정하였으며, 마모특성은 Micro-Scale Abrasion tester(마이크로마모시험기, 제작사: Plint Tribology, 모델명: TE66)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 수행하여야 한다.

용액 내의 세라믹입자는 대부분 pH가 변하면 제타전위가 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 크지 않기 때문에 입자들끼리 서로 응집하려는 경향이 강하다. 그래서 도금액 내의 세라믹입자들을 효과적으로 분산시키기 위해서는 가능한 한 제타전위의 절대 값을 높게 하는 것이 필요하다. 용액 내에서 입자의 응집과 분산을 경계 짓는 제타전위는 약 ±30 mV라고 알려져 있다⁴⁾.

용액의 pH에 따른 SiC 나노입자의 제타전위를 그림 3에 나타내었다. A형 나노입자의 경우 pH 약 7에서 등전위를 보였으며 B형 나노입자의 경우 pH 약 5.5에서 등전위를 보였다. 일반적으로 입자의 제타전위는 입자의 종류, 생산자, 표면마감방법, 세정 용액 등에 따라 변한다고 알려져 있다⁵⁻⁷⁾.

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 근접하고⁴⁾, 니켈도금막

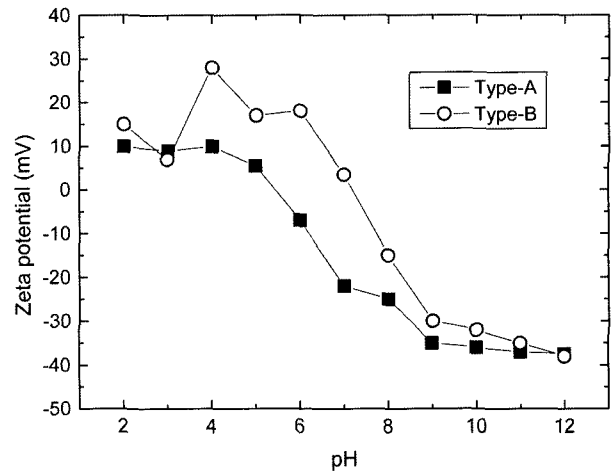


Fig. 3. Zeta potential of SiC nano-powders with pH.

의 밀착성도 우수하기 때문이다. 예비실험 결과에 의하면 pH 4.0 이상에서는 바람직하지 않은 밀착성과 표면조도 및 미세구조를 갖는 니켈도금막이 얻어졌다. 따라서 pH 4.0이 비교적 최적의 니켈도금용 pH라 생각되어 이를 실험에 적용하였다.

3.2 도금속도 및 SiC 공석률

A형 나노입자 20 g/l, B형 나노입자 30 g/l가 각각 함유된 Ni-SiC 복합도금액을 이용하여 교반속도에 따른 도금속도 및 SiC 공석률 변화를 측정하였고 그 결과를 그림 4와 5에 각각 나타내었다. A형 나노입자의 경우 교반속도 75 rpm에서 가장 큰 도금속도를 보였고, 교반속도 100 rpm에서 가장 큰 SiC 공석률을 보였다⁸⁾. B형 나노입자 또한 교반속도 75 rpm에서 가장 큰 도금속도를 보였고, 교반속도 100 rpm에서 가장 큰 공석률을 보였다. 최고 값을 비교해보면, 도금속도는 A형 나노입자가 크고 SiC 공석률은 B형 나노입자가 크다는 것을 알 수 있다.

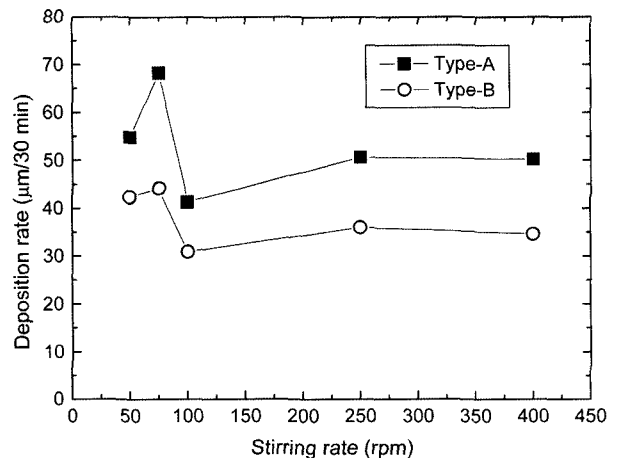


Fig. 4. Deposition rate with respect to the stirring rate.

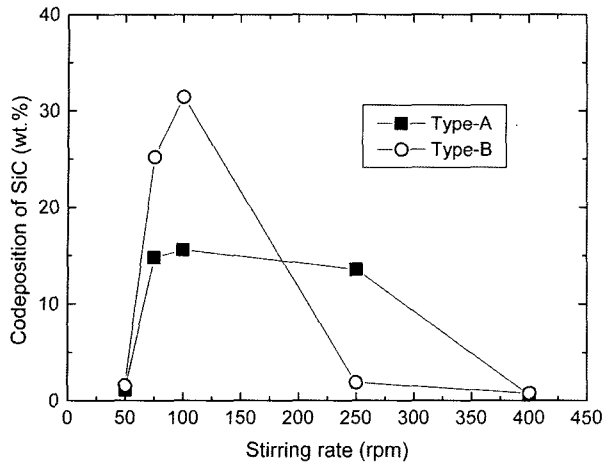


Fig. 5. Codeposition of SiC with respect to the stirring rate.

SiC 공석률이 중간 정도의 교반속도에서 최대 값을 보이는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다⁸⁾. 나노입자의 경우 용액 내에서 서로 응집되려는 경향이 매우 강하고, 이로 인하여 교반력이 약할 경우(낮은 교반속도)에는 교반력이 나노입자의 응집력을 이기지 못하여 나노입자들이 응집되어 도금조의 바닥에 침강된 상태로 머물게 되어 복합도금막에 효과적으로 공석되지 못한다. 실제로 실험 중 이러한 현상을 관찰할 수 있었다. 교반력이 적당히 강할 경우(중간 교반속도)에는 교반력이 나노입자의 응집을 깨뜨려 나노입자들을 용액 내로 부유하도록

하여 나노입자들이 복합도금막에 활발히 공석되도록 한다. 그러나 교반력이 매우 강할 경우(큰 교반속도)에는 음극으로의 나노입자 진행속도가 매우 커서 표면에 충돌하는 즉시 튕겨져 나오게 되어 복합도금막에 효과적으로 공석되지 못한다. 이와 같은 이유로 중간 정도의 교반속도에서 최대의 SiC 공석률을 보이게 되는 것이다.

3.3 미세구조

교반속도에 따른 표면미세구조 및 단면형상을 SEM을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

A형 나노입자의 경우 50 rpm의 교반속도에서 SiC 나노입자가 응집되어 공석되었으며 교반속도가 증가할수록 SiC 나노입자의 공석면적은 증가하였고 100 rpm으로 교반속도를 증가시켰을 경우 다량의 SiC 나노입자가 분산되어 공석된 것을 알 수 있었다. 그러나 그 이상으로 교반속도를 증가시켰을 경우 공석되는 SiC 양은 감소하였다. 단면을 관찰한 결과 50 rpm에서 250 rpm까지는 도금막이 고르지 않고 SiC 나노입자가 응집되어 석출된 것을 관찰할 수 있었다.

B형 나노입자의 경우 100 rpm의 교반속도에서 SiC 나노입자가 다량으로 공석되었고, 그 이상이나 이하의 교반속도에서는 공석되는 SiC 양이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

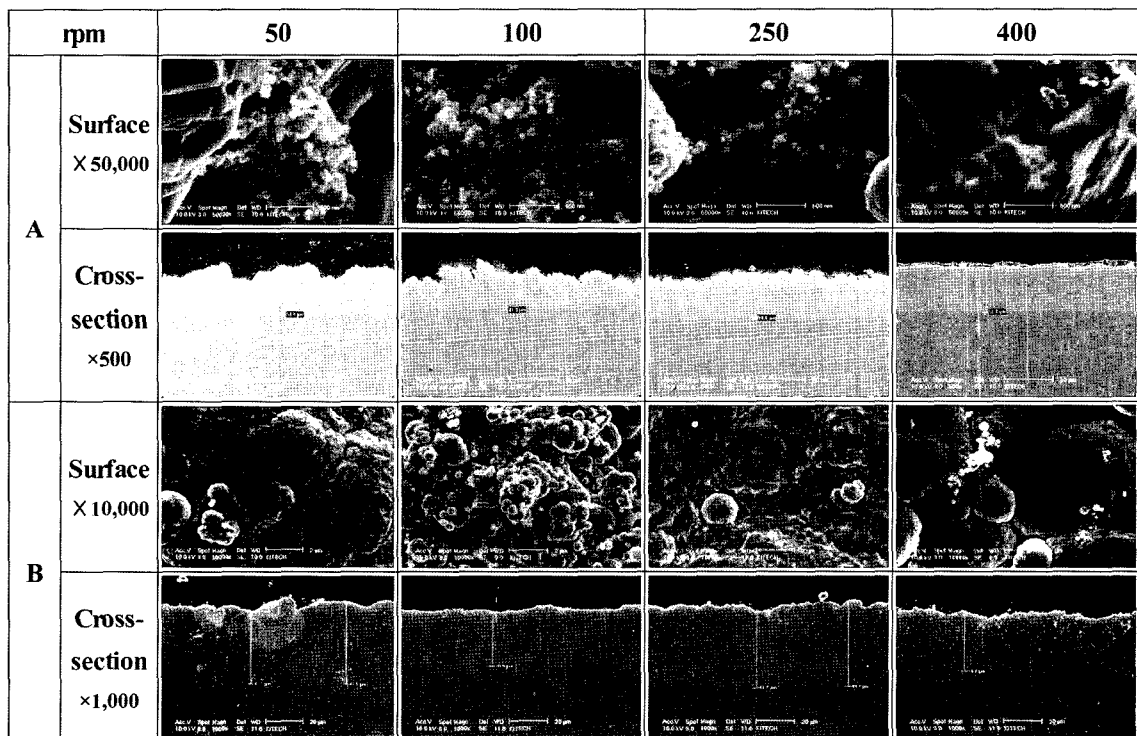


Fig. 6. SEM images of surface and cross-section with respect to the stirring rate.

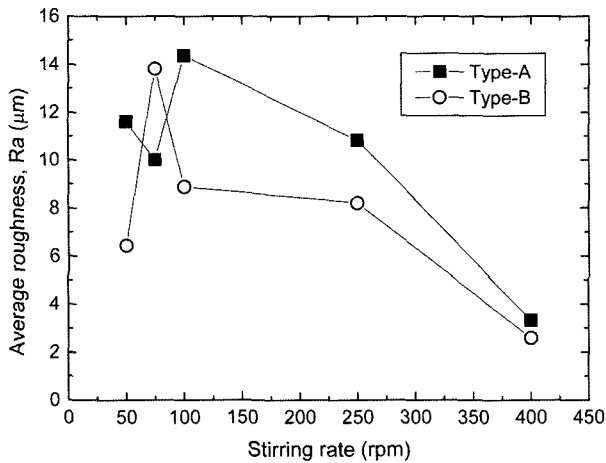


Fig. 7. Average roughness with respect to the stirring rate.

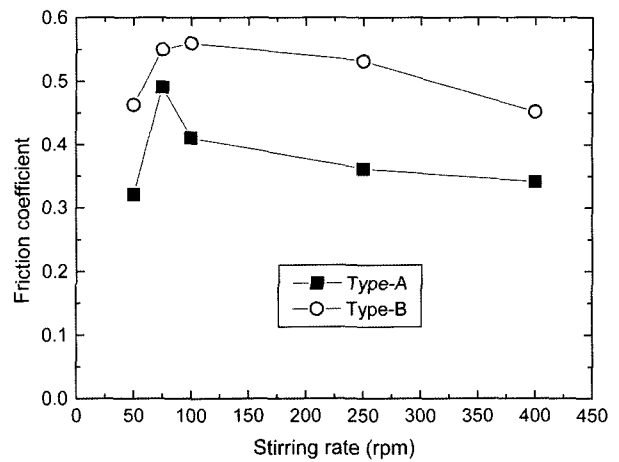


Fig. 8. Friction coefficient with respect to the stirring rate.

3.4 표면조도

교반속도에 따른 표면조도를 UST(만능표면시험기)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. Ra 값은 중심선 평균거칠기로 거칠기 곡선에서 기준길이 전체에 걸쳐 평균선으로부터 벗어나는 모든 봉우리와 골짜기의 편차 평균 값을 의미한다.

A형 나노입자의 경우 Ra 값은 50 rpm에서 11 μm를 나타내었고 100 rpm에서는 13.5 μm를 나타내었으나 그 이상으로 교반속도가 증가할 경우 Ra 값은 감소하였다. B형 나노입자의 경우 A형 나노입자와 유사한 경향을 보였다. 교반속도에 따른 SiC 공석률과 비교할 경우 SiC 공석률이 증가할수록 Ra 값은 증가하는 경향을 보였다.

일반적으로 나노입자를 사용하여 복합도금할 경우, 강한 응집성으로 인하여 응집되어 석출되기 때문에 마이크로입자를 이용하여 복합도금할 경우에 비하여 도금표면이 거친 것으로 알려져 있다⁸⁾.

3.5 마찰계수

마찰계수(μ)란 마찰력의 크기 F(정지마찰의 경우는 최대정지마찰력)와 수직항력 크기 P와의 $\mu=F/P$ 로 정의된다. 즉 접촉하고 있는 두 표면의 미끄러짐에 대한 저항 값을 의미하며 이를 측정하여 그림 8에 나타내었다.

A형 나노입자의 경우 마찰계수는 50 rpm에서 0.32를 보였고 75 rpm에서 최대 값 0.49를 보인 후 교반속도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. B형 나노입자도 50 rpm에서 0.46의 마찰계수를 보였고 100 rpm에서 최대 값 0.56의 마찰계수를 보인 후 교반속도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보였다. 마찰계수 또한 표면조도와 유사하

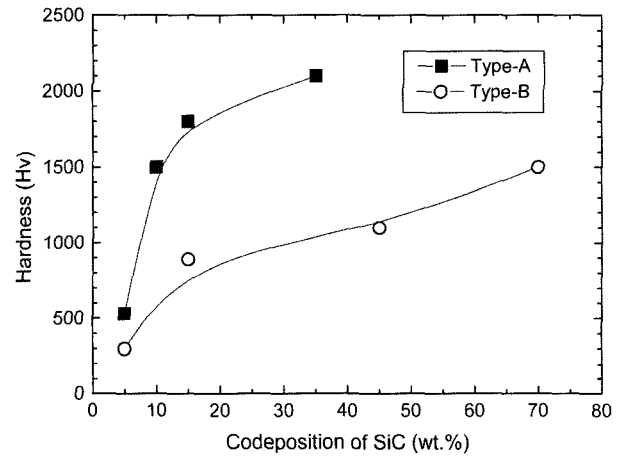


Fig. 9. Microhardness with respect to the codeposition of SiC.

게 SiC 공석률과의 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

3.6 경도

SiC 공석률을 다양하게 얻기 위하여 SiC 나노입자의 농도를 변화시켰고, 이로부터 얻어진 시편을 가지고 SiC 공석률에 따른 복합도금막의 비커스 미세경도를 측정하였다. 그 결과를 그림 9에 나타내었다. A형 나노입자의 경우 5 wt.%의 SiC 공석률에서 530 Hv를 보인 후 SiC 공석률이 증가함에 따라 점차 증가하여 35 wt.%의 SiC 공석률에서 2100 Hv를 보였다. B형 나노입자의 경우에는 5 wt.%의 SiC 공석률에서 300 Hv를 보인 후 SiC 공석률이 증가함에 따라 점차 증가하여 70 wt.%의 SiC 공석률에서 1500 Hv를 보였다. 이로부터 나노입자의 크기에 관계없이 SiC 공석률이 증가함에 따라 더 큰 경도가 얻어진다는 것과 같은 SiC 공석률에서는 입자크기가 작을수록 더 큰 경도가 얻어진다는 것을 알 수 있다. 이는 미세한 제 2상 입자의 첨가에 의

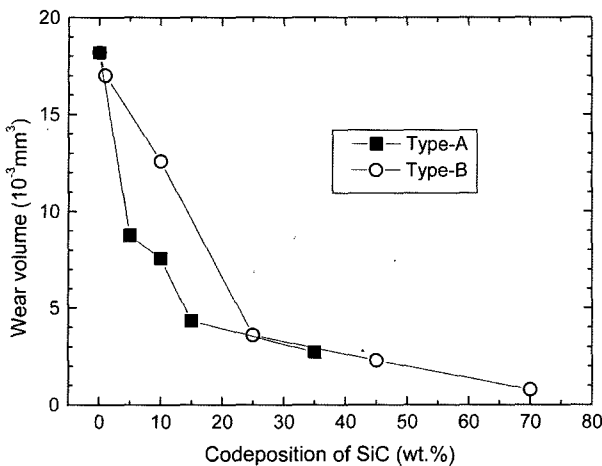


Fig. 10. Wear volume with respect to the codeposition of SiC.

한 금속의 강화현상으로 설명할 수 있다. 즉 재료 강도 이론에 의하면 연한 기지에 미세하게 분산된 제 2상 입자는 재료의 강도를 증가시키는데, 제 2상 입자의 크기가 작고 입자의 부피분율이 클수록 강화효과는 증가한다고 알려져 있다⁹⁾. 이와 같은 강화효과가 본 연구의 Ni-SiC 복합도금막에서도 나타난 것으로 판단된다.

3.7 내마모성

SiC 공석률을 다양하게 얻기 위하여 SiC 나노입자의 농도를 변화시켰고, 이로부터 얻어진 시편을 가지고 SiC 공석률에 따른 복합도금막의 마모부피를 측정하였다. 그 결과를 그림 10에 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 식 (1)을 이용하여 마모된 체적(V)으로 환산하였다.

$$V = \frac{\pi \times b^4}{64R} \quad (1)$$

b는 측정된 거리, R은 ball의 반지름

실험결과 SiC 공석률이 증가할수록 마모된 체적이 줄어든다는 것을 알 수 있었으며, 이로부터 SiC 공석률이 증가할수록 복합도금막의 내마모성이 향상된다는 것을 알 수 있다. 또한 낮은 공석률에서는 입자의 크기가 작은 A형 나노입자가 좀더 효과적인 내마모성 향상을 보인다는 것을 알 수 있다. 그러나 얻을 수 있는 공석률의 최대 값에 차이가 있어 35 wt.% 이상의 SiC 공석률에서는 A형과 B

형 나노입자의 내마모성을 비교하는 것이 불가능했다. 일반적으로 입자크기가 작아질수록 최대 공석률이 감소하는 것으로 알려져 있다⁸⁾.

B형 나노입자의 경우, 순수 니켈도금막에 비하여, 약 10 wt.%의 SiC 공석률을 가진 복합도금막은 약 144%의 내마모성 향상을, 25 wt.%의 SiC 공석률을 가진 복합도금막은 약 500%의 내마모성 향상을, 45 wt.%의 SiC 공석률을 가진 복합도금막은 약 790%의 내마모성 향상을, 70 wt.%의 SiC 공석률을 가진 복합도금막은 약 2,300%의 내마모성 향상을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 2종류의 SiC 나노입자(A형 나노입자: 평균입도 45~55 nm, B형 나노입자: 평균입도 130 nm)를 사용하여 전해도금법으로 Ni-SiC 복합도금막을 형성한 후, 형성된 복합도금막의 미세구조와 특성을 살펴보았다.

1. A형 나노입자의 경우 교반속도 75 rpm에서 가장 큰 도금속도를 보였고, 교반속도 100 rpm에서 가장 큰 SiC 공석률을 보였다. B형 나노입자 또한 교반속도 75 rpm에서 가장 큰 도금속도를 보였고, 교반속도 100 rpm에서 가장 큰 공석률을 보였다.

2. 중간 정도의 교반속도에서 SiC 공석률이 최대 값을 보이는 이유는 나노입자의 응집력과 교반력의 상호작용 및 수력학적 영향으로 설명할 수 있었다.

3. A형 나노입자를 사용하여 형성한 복합도금막의 단면을 관찰한 결과 50 rpm에서 250 rpm까지는 도금막이 고르지 않고 SiC 나노입자가 응집되어 석출된 것을 관찰할 수 있었다. B형 나노입자의 경우 100 rpm의 교반속도에서 SiC 나노입자가 다량으로 공석되었고, 그 이상이나 이하의 교반속도에서는 공석되는 SiC양이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. A형과 B형 나노입자 모두에서 SiC 공석률이 증가할수록 표면조도(Ra)와 마찰계수가 증가하는 경향을 보였으며, 나노입자의 강한 응집성으로 인하여 마이크로 입자를 이용하여 복합도금할 경우에 비하여 거친 도금표면이 얻어졌다.

5. 입자 크기에 관계없이 SiC 공석률이 증가함에 따라 더 큰 경도가 얻어진다는 것과 같은 SiC 공석률에서는 입자크기가 작을수록 더 큰 경도가 얻어진다는 것은 미세한 제 2상 입자의 첨가에 의한 금속의 강화현상으로 설명할 수 있었다.

6. SiC 공석률이 증가할수록 복합도금막의 내마모성이 향상된다는 것을 알 수 있었으며, 낮은 공

석물에서는 입자의 크기가 작은 A형 나노입자가 좀 더 효과적인 내마모성 향상을 보인다는 것을 알 수 있었다.

7. B형 나노입자의 경우, SiC 공석률 70%에서 순수 니켈도금막에 비하여 약 2,300%의 내마모성 향상을 보였다.

참고문헌

1. 이흥기, 손성호, 이호영, 구석본, 전준미, 한국표면 공학회지, 39 (2006) 160.
2. S. Steinhäuser, *Galvanotechnik*, 92 (2001) 940.
3. R. S. Mishra, R. Z. Valiev, A. K. Mukherjee, *Nanostructured Materials*, 9 (1997) 473.
4. Malvern Instruments, *Zetasizer Nano Series Technical Note*, MRK654-01.
5. J. Sun, L. Gao, *J. European Ceram. Soc.*, 21 (2001) 2447.
6. M. Hashiba *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 2893.
7. W. C. Wei *et al.*, *J. European Ceram. Soc.*, 15 (1995) 155.
8. H.-K. Lee, H.-Y. Lee, J.-M. Jeon, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 4711.
9. G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw Hill Inc., U.S.A., (1986) 212.