

## 전기솔도금법에 의한 나노 $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni복합도금층제조

한남수, 리금성, 김남혁

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학기술이 급속히 발전하고 그 갭신주기가 짧아지고있는 오늘의 현실적요구에 맞게 최신과학기술을 더 빨리 체득하고 그에 정통하기 위하여 피라게 노력하여야 합니다.》

전기솔도금기술은 금속소재표면에 금속을 빠른 속도로 전해석출시키는 기술이다.[1] 우선 접촉면에서 높은 전류밀도가 보장되므로 도금속도가 매우 빠르고 마모된 국부적인 부위에만 도금되기때문에 원가가 적다. 또한 마모된 기계부분품의 재질에 따라 저탄소강, 중탄소강, 니켈, 크롬 및 합금강, 주철, 주강, 유색금속 등에도 도금층을 입힐수 있다.[2-5] 현재까지 Ni-P계전기솔도금에 의한 경질피복기술이 기본방식으로 되어있으며 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  을 복합한 전기솔도금공정에 대해서는 구체적으로 밝혀진것이 없다.

우리는 행성식불분쇄법에 의한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노분말제조공정과 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +Ni복합도금액에 의한 전기솔도금공정을 확립하였다.

### 1. 행성식불분쇄법에 의한 나노 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말제조

나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말제조는 행성식불분쇄기에서 습식분쇄방법으로 진행하였다.[2] 이때 볼통용적은 482mL, 볼알의 크기는  $\phi 7 \sim \phi 19$ , 시료대볼알비(질량%) 1 : 20, 알콜의 첨가량(체적%)은 1 : 1로 하였다. 분석에는 X선회절기(《Rigaku Miniflex》)와 SEM(《Qventer-200》), 립도분석기(《Shimadzu Sald-7101》)를 리용하였다.

분쇄시간에 따르는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 XRD도형은 그림 1과 같다.

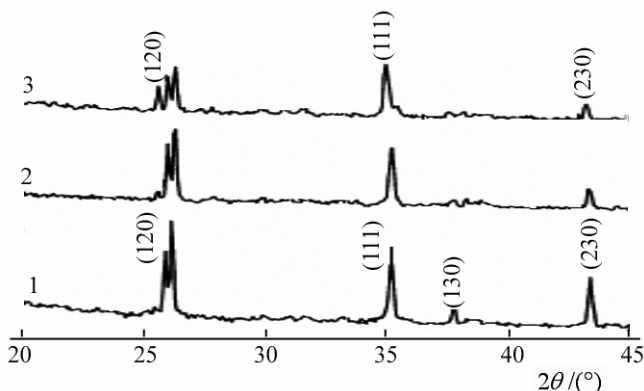


그림 1. 분쇄시간에 따르는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 XRD도형

1—출발 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2—3h 분쇄한 시료, 3—6h 분쇄한 시료

그림 1에서 보는바와 같이 분쇄시간이 증가함에 따라 회절선의 세기는 감소하고 회절선의 반폭은 증가한다.

립자크기는 XRD분석에 의한 X선반쪽너비법에 의하여 결정하였다. 측정결과 회절선 (120)방향에서 3h 분쇄한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 립자크기는 60nm이고 6h 분쇄한 평균립자크기는 40nm이다.

초기에 백색이던  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말은 3h 분쇄후부터는 회색으로 변하며 이것은 분쇄과정에 분쇄원통과 볼알로부터 떨어져나온 철성분에 의한것이다.

분쇄물에 있는 철분을 제거하기 위하여 염산처리를 하였으며 증류수로 산기를 제거하였다. 분쇄물에 염산의 농도가 15%정도 되게 맞추고 48h동안 방치해두었으며 분쇄물에 들어있는 철분은 염화철형태로 변화시켰다.

나노급의 고체상태  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 용매제를 분리시키기 위하여 1700r/min의 회전수로 원심 분리하였다. 이 공정을 여러번 반복하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 pH가 7이 되도록 하였다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 나노급까지 분쇄할 때 불순물함량은 0.3질량%정도이며 이것은 한번의 산처리에 의하여 0.03질량%로 떨어진다.

## 2. 나노 $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni복합도금층제조

제조한 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 니켈도금액에 분산시켜 전기술도금법으로 경질도금층을 제조하였다.

도금시편으로는 굳기가 HV4 900인 3Cr2W8V강을 리용하였다. 전해탈지공정과 염산화형활성화처리, 레몬산형활성화처리로 금속모재표면의 유기물과 산화물, 탄소의 오물들을 제거하였다.

특수니켈도금액으로 Ni밀도금을 진행하여 모재와 도금층간의 부착세기를 강화하였다. 이 경우에 도금층의 두께는  $26\mu\text{m}$ 이며 도금속도는  $8.2\mu\text{m}/\text{min}$ 이다.

나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni도금층을 형성하기 위한 속성니켈도금공정은 다음과 같다.

속성니켈도금액은 pH 7.5로서 청록색의 암모니아냄새가 나는 투명한 액체이다.(표 1) 속성니켈도금은 치수회복과 기능성도금층을 얻기 위하여 진행한다.

표 1. 속성니켈도금액의 조성

조성성분	함량/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	254
$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	56
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	23
$\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.1
$\text{NH}_4\text{OH}$	105
나노 $\text{Al}_2\text{O}_3$	15

속성니켈도금액에 15g/L의 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 첨가하고 매체교반분산을 진행하였다.

분산은 2mm 크기의 경질유리알을 속성도금액 : 경질유리알=1 : 1로 하여 회전속도 500r/min에서 3h동안 진행하였다.

724미소형보임선분광광도계를 리용하여 빛투과률을 대비분석하는 방법으로 도금액의 분산정도를 고찰하였다.(그림 2)

그림 2에서 보는바와 같이 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 첨가한 니켈도금액의 빛투과률은 시간이 지남에 따라 증가하며 15h이상부터는 침강속도가 급격히 빨라진다.

계면활성제를 첨가하지 않고 매체교반분산에 의한 속성니켈도금액의 분산공정을 실현하여 응집되었던 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  립자들이 분산되고 Ni이온들과의 물리적결합을 이루게 하였으며 Ni도금액에 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  립자들의 분산과 도금공정이 연속식으로 보장되게 하였다.

다음으로 매체교반분산전과 후의 분산정도를 주사전자현미경사진으로 평가하였다.(그림 3)

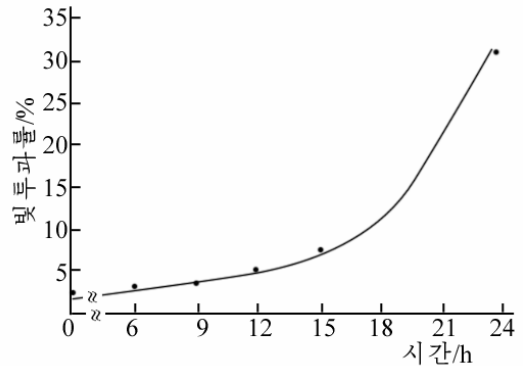
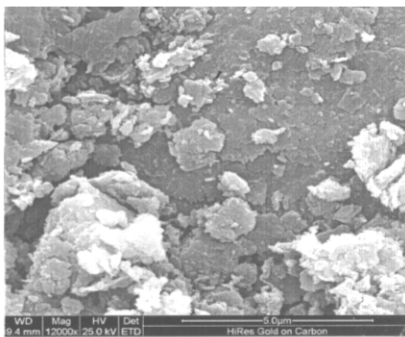
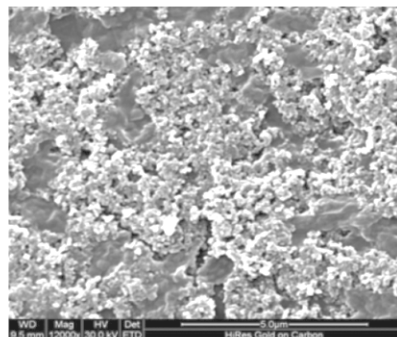


그림 2. 침강시간에 따르는 빛투과률변화



ㄱ)



ㄴ)

그림 3. 나노 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 분산정도를 보여주는 주사전자현미경사진

ㄱ) 분산전, ㄴ) 분산후

그림 3에서 보는바와 같이 분산전  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말은 립도가  $1\sim 3\mu\text{m}$  정도의 응집체로 형성되어있으며 분산후에는  $30\sim 40\text{nm}$ 의 평균크기를 가지는 분말들로 되어있다.

이렇게 준비한 속성니켈도금액에 술에는 +극, 시편에는 -극을 걸고  $12\sim 14\text{V}$ 에서 술이동속도  $6\sim 8\text{m/min}$ 으로 도금하면서 시간에 따르는 도금층의 두께를 측정하였다.

도금층의 두께는 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$D = \frac{m - m_0}{\rho \cdot S}$$

여기서  $m$ 은 도금후 질량,  $m_0$ 은 도금전 질량,  $S$ 는 시편의 결면적,  $\rho$ 는 도금물질의 밀도이다.

도금하는 시편의 면적은  $4\text{cm}^2$ 로 고정하였으며 분석천평(《MP-20》)으로 도금전과 후의 질량을 측정하였다.

도금시간에 따르는 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni복합도금층의 두께변화를 그림 4에 보여주었다.

그림 4에서 보는바와 같이 도금시간에 따라 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni복합도금층의 두께는 선형적으로 증가한다.

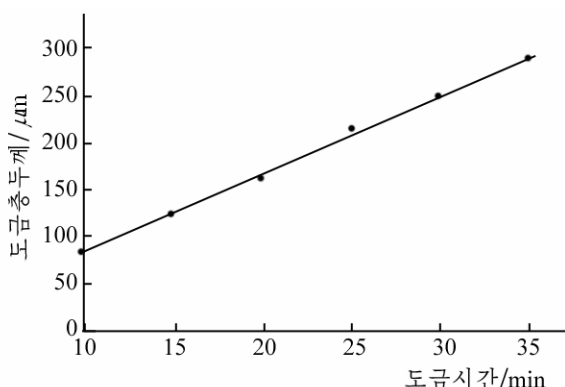


그림 4. 도금시간에 따르는 나노 $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni복합도금층의 두께변화

도금시간에 따르는 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +Ni복합도금층의 굳기는 미시굳기측정기(《HV10》)로 측정하였다.(표 2)

표 2. 도금시간에 따르는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +Ni복합도금층의 굳기변화

도금시간/min	10	15	20	25	30	35
굳기/(kg·mm <sup>-2</sup> )	512	520	530	523	510	528

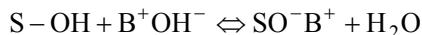
도금시간에 따르는 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  복합도금층의 미시굳기는 평균  $520.5\text{kg/mm}^2$ 로서 큰 차이가 없다.

Ni도금액에 15g의 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 혼합하여 분산한 후 15min동안 전기슬도금하였을 때 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +Ni복합도금층의 미시굳기는  $520\text{kg/mm}^2$ 이며 Ni도금만 했을 때의 미시굳기는  $254\text{kg/mm}^2$ 이다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  과 같은 립자재료는 도금액에 들어간 후 극성화되면서 결면이 전하를 띠게 된다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 같은 재료는 양성물질로서 산성, 알칼리성매질에 용해된다. 립자결면에서의 전하류형과 크기는 주위매질의 pH에 관계된다. 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  립자재료는 결면에서 다음과 같이 반응한다.



혹은



여기서  $\text{S}-\text{OH}$ 는 립자결면에서의 흡착활성점,  $\text{H}^+\text{A}^-$ 와  $\text{B}^+\text{OH}^-$ 는 산과 알칼리를 표시한다. 따라서 이와 같은 흡착과 대전은 pH와 전위에 따라 변할수 있다. 산성매질에서 립자결면의 극성화흡착은 음전하를 띤 립자에 의하여 진행되며 알칼리성매질에서는 반대로 양전하를 띤 립자에 의하여 진행된다. 즉 pH에 따라 립자결면의 전하가 교차적으로 변화된다. 도금액의 pH가 어떤 일정한 정도에 달할 때 립자결면의 충전하는 령으로 된다. 이 점이 등전점이다.

산성도금액에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결면은 양전하를 띠며 알칼리성매질에서 등전점근방에 있게 된다. 이때  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 인 경우 pH가 7.8~8이다. 따라서 pH가 5이하인 와트형도금액에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 결면은 총적으로 양전하를 띠게 된다. 이때 용액안의  $\text{SO}_4^{2-}$  등 음이온만이 흡착되

며  $\text{Al}_2\text{O}_3$  겉면을 둘러싸게 된다. 양전하를 띤  $\text{Al}_2\text{O}_3$  립자는 음극에 흡착되어 음극겉면의 활성화분극을 크게 한다.

### 맺 는 말

행성식불분쇄법에 의한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나노립자제조공정을 세우고 나노  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +Ni복합도금액에 의한 전기솔도금공정을 확립하였다.

### 참 고 문 헌

- [1] 한남수; 기계공업, 3, 36, 주체101(2012).
- [2] J. R. L. Mardegan et al.; Phys. Rev., B 99, 134423, 2019.
- [3] J. Alkebro et al.; Journal of Solid State Chemistry, 164, 88, 2002.
- [4] H. Yahia et al.; Int. J. Electrochemi. Sci., 9, 1942, 2014.
- [5] T. Watanabe; Nano-Plating, Elsevier, 69~139, 2004.

주체109(2020)년 6월 5일 원고접수

### **Fabrication of Nano Alumina-Nickel Complex Coating by the Electric Brush Coating Method**

*Han Nam Su, Ri Kum Song and Kim Nam Hyok*

We established the fabrication process of nano alumina by planetary ball milling method and electric brush plating process by nano alumina-nickel complex coating bath.

Keywords: electric brush plating process, nano