

전해도금법으로 제조한 Ni기 Al_2O_3 복합피복층의 특성에 주는 경질립자의 영향

장재식, 구일철

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》

(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

초미세분말을 리용한 전해도금경질복합피복법[1]은 PVD, CVD법에 비하여 설비가 간단하고 기술공정이 완성되었으며 낮은 온도에서 파라미터들을 쉽게 조절할수 있는 우점과 내마모성, 내산화성, 내열, 내부식, 내마찰특성과 기지와 결합이 좋은것으로 하여 리상적인 보호도금법으로 되고있다. Ni기경질복합피복에 쓰이는 대표적인 피복재료는 Al_2O_3 , SiC, Cr_2O_3 , TiO_2 , Mo, ZrO_2 등이다.[2, 3]

Ni기경질복합피복층의 형성과 그 특성에 주는 전해도금조건(전류, 폐하 등)에 대해서는 실험적으로 많이 연구되었지만 경질립자의 크기와 그 분포가 복합피복층의 기계력학적특성에 주는 영향에 대해서는 거의 연구되지 못하였다.

본문에서는 전해도금법으로 제조한 Ni기 Al_2O_3 복합피복층의 기계력학적특성에 주는 경질립자의 영향에 대하여 실험적으로 고찰하였다.

1. 경질립자의 침적물림새

도금과정에 경질립자를 복합하자면 경질립자를 음극으로 이동시키는것과 함께 금속이온과 경질립자표면사이에 호상작용이 있어야 한다.

금속기지속에 경질립자가 혼합되는 과정은 다음과 같다.

첫째로, 경질립자가 용액속에서 금속결면에 흡착되는 과정이다.

이 과정은 기계적교반작용과 전기영동작용에 의하여 결정되며 여기서 전기영동작용보다 기계적교반작용이 더 크다.

둘째로, 경질립자결면에 흡착된 이온이 환원되면서 경질립자가 전극결면에 공고히 부착되는 과정이다.

이 과정은 경질립자가 용액속에서 금속이온을 흡착할 확률과 음극근방에서 경질립자결면에 흡착된 금속이온이 환원될 확률에 의하여 결정된다.

셋째로, 경질립자가 금속기지속에 혼합되는 과정이다.

금속층의 성장에 따르는 경질립자의 매몰과정에 의하여 경질립자가 매몰되며 금속층의 성장속도와 경질립자의 크기에 의하여 도금층에서 경질립자의 침적농도가 결정된다.

음극에서 경질립자침적물립새는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 금속이온을 흡착하지 못한 경질립자들은 도금층의 성장과 함께 복합되지 못하고 밀려나며 금속이온을 흡착한 경질립자만이 도금층에 복합된다.

경질립자의 결면이 음극에 석출되는 금속이온을 흡착하는가 못하는가 하는데 따라 복합도금의 가능성여부가 결정되게 된다.

경질립자결면에서 금속이온이 흡착될 확률과 그 금속이온이 음극에서 환원될 확률, 교반작용에 의한 경질립자질량수송과정은 경질립자와 용액의 특성, 교반물립새에 관계되는 복잡한 과정인것으로 하여 정량적으로 설명하기는 힘들다.

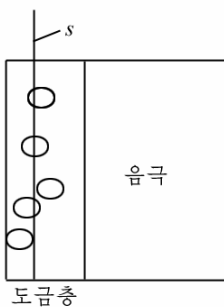
금속의 성장과 경질립자의 침적이 동시에 진행되는 복합도금과정에 경질립자의 흡착과정은 평형상태에 도달하지 못하며 그 결면덮임률은 전류밀도와 경질립자의 크기에 관계된다.

전류밀도가 i 이고 경질립자크기가 d 일 때 d 만 한 두께로 침적되는데 걸리는 시간을 t_0 이라고 하면 다음의 식이 성립된다.

$$t_0 = \frac{nF\rho_m d}{Mi} \quad (1)$$

여기서 M 은 흡착된 경질립자의 질량, ρ_m 은 경질립자의 밀도, F 는 파라데이상수, n 은 경질립자수밀도이다.

도금층의 어떤 자름면 s 에서 경질립자의 결면덮임률은 t_0 시간동안 흡착된 흡착층의 결면덮임률과 같다.(그림 2)



t_0 시간후의 결면덮임률 θ 는

$$\theta = \theta_{\infty}(1 - e^{-k't_0}). \quad (2)$$

여기서 θ_{∞} 은 평형상태에서의 결면덮임률, k' 는 흡착속도이다.

경질립자와 금속의 침적두께가 같다는것을 고려하면 경질립자의 침적농도 α 는 다음과 같다.

$$\alpha = (1 - e^{-k't_0}) \frac{kC}{1 + kC} \quad (3)$$

그림 2. 음극에서 경질립자 혼합과정에 대한 모형

여기서 k 는 흡착결수로서 용액속에서 경질립자가 금속이온을 흡착할 확률과 전기영동작용, 용액교반작용에 관계된다.

분산된 경질립자들의 분포특성은 도금층의 미시구조를 변화시키며 그것은 곧 도금층의 기계력학적특성에 영향을 준다.

이때 경질립자의 크기도 도금층의 질에 큰 영향을 준다. 경질립자의 크기가 작아질 때 침전되는 경질립자의 량은 똑같은 농도의 큰 경질립자들로 얻어진 도금층에서보다 작아지지만 도금층의 굳기와 내마모특성은 경질립자의 크기가 작을수록 더 좋다. 그것은 작은 경질립자일수록 도금층에서 전위운동을 크게 억제하기때문이다.

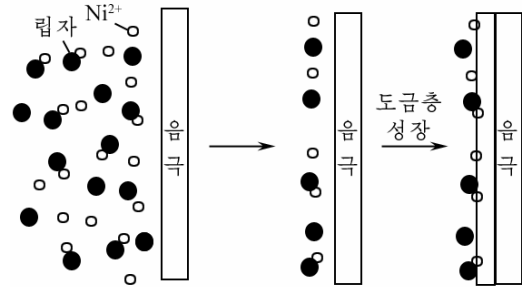


그림 1. 음극에서 경질립자침적물립새

2. 복합피복층의 기계력학적특성에 주는 경질립자의 영향

복합도금층의 기계력학적특성은 도금층의 단위체적속에서 경질립자가 금속기지와 맞닿은 면적의 총합에 의해 크게 결정된다.

그것은 경질립자에 의한 도금층의 미세화과정과 전위운동억제가 모두 경질립자의 경계면에서 일어나며 그에 따라 복합도금층의 기계력학적특성이 개선되기때문이다.

단위체적속에 침적된 경질립자의 총결면적은 $S = n \cdot s_0 = \alpha \cdot s_{\text{비}}$ 와 같다. 여기서 s_0 은 1개 경질립자의 결면적, n 은 도금층에서 경질립자수밀도, α 는 도금층에서 경질립자의 체적농도, $s_{\text{비}}$ 는 경질립자의 비결면적이다.

경질립자를 구형립자로 보면 비결면적 $s_{\text{비}}$ 는 $6/d$ 으로 된다.

식 (3)을 고려하면 경질립자의 총결면적은

$$S = \frac{6\alpha}{d} = \frac{6kC}{(1+kC)} \frac{(1-e^{-k't_0})}{d}. \quad (4)$$

식 (4)는 경질립자의 침적량과 분산특성을 다같이 반영해준다.

α/d 의 변화에 따르는 마모량과 굳기변화는 그림 3과 같다.

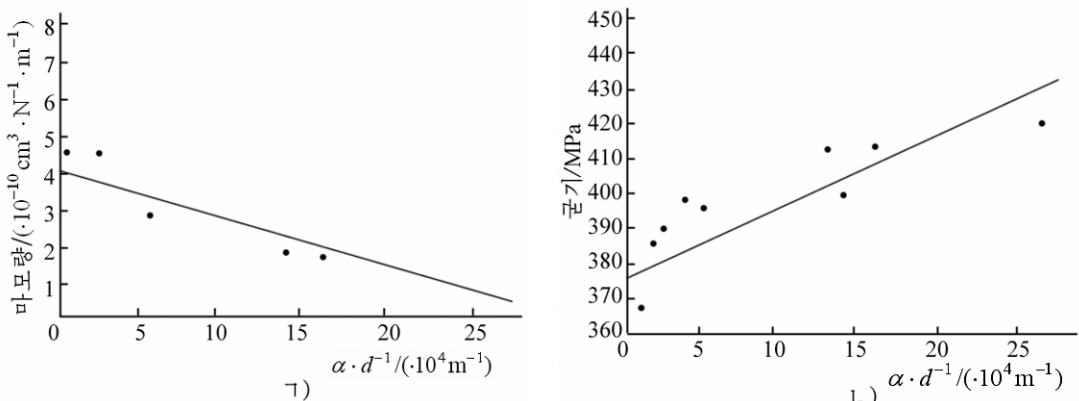


그림 3. α/d 의 변화에 따르는 마모량(γ)과 굳기(L)변화

그림 3에서 보는바와 같이 α/d 값이 증가함에 따라 마모량은 감소하고 굳기는 증가한다. 그러나 경질립자의 모양과 응집을 고려하지 않은것으로 하여 일정한 차이는 존재한다.

경질립자가 응집되는 경우 경질립자의 결면적이 줄어들게 되며 복합도금층의 기계력학적특성은 나빠진다.

α/d 의 변화에 따르는 마모량과 굳기변화는 립자크기에 따르는 마모량과 굳기변화에 대한 실험결과[4]와 잘 일치하였다.

따라서 우리는 α/d 의 변화로 전해도금복합피복층의 기계력학적특성을 고찰하였다.

실험에서 측정시편으로는 3, 6, 9h동안 분쇄하여 얻은 분말(평균립자크기 562, 86, 62nm)을 각각 20g/L로 분산시켜 얻은 복합도금층을, 상대마찰재료로는 도금시편과 똑같은 재료의 주철재료를 리용하였다.

이때 부하는 98N, 회전수는 40r/min으로 하였다.

분말의 립자크기에 따르는 마모량과 쓸림결수변화는 표와 같다.

표. 분말의 립자크기에 따르는 마모량과 쓸림결수변화

립자크기/nm	침적량/ 체적%	$\alpha \cdot d^{-1} /$ ($\cdot 10^7 \text{m}^{-1}$)	도금층의 마모량/ ($\cdot 10^{-5} \text{mg} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	고정시편의 마모량/ ($\cdot 10^{-5} \text{mg} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	쓸림결수	
Al ₂ O ₃	562	18	3.20	6.6	58	0.23
	86	7	8.13	5.3	37	0.15
	62	5	8.06	5.6	36	0.14
SiC	354	11	3.10	9.3	65	0.25
	120	7	5.80	8.5	62	0.18
Al ₂ O ₃ +hBN	86+100	—	—	3.5	33	0.08

표에서 보는바와 같이 Al₂O₃분말은 립자크기가 작아질 때 내마모특성이 개선되었는데 62nm에서는 오히려 마모량이 증가하였다. 이러한 특성은 복합되는 립자량이 작아져 립자 분산강화효과와 홀-피치효과의 복합에 의한 복합도금층의 특성이 한계점에 도달하였기때 문이라고 볼수 있다. 즉 α/d 값이 한계에 도달하며 립자크기가 더 작아질 때에는 복합도 금층의 특성이 오히려 나빠지는 결과를 주게 된다. 이러한 한계점은 흡착결수 즉 분말의 흡 착특성과 교반조건 등에 관계된다. 흡착결수가 클수록 이러한 한계값은 더 작아질수 있다.

SiC분말도 Al₂O₃분말에서와 같은 경향성이 나타났다.

또한 Al₂O₃분말에 hBN분말을 복합할 때 마찰특성과 내마모특성이 현저히 개선되었다.

hBN은 흑연과 비슷한 층상구조인것으로 하여 좋은 윤활특성을 가지고있다. 그러나 이 러한 분말만으로는 흡착량이 매우 작아 도금층의 특성을 개선하기 힘들다. 특히 룽방질화 붕소는 화학적안정성이 큰것으로 하여 전해조에서는 복합피복하기 힘들며 Co와 복합한 자 료가 알려져있다. 이로부터 내마모특성이 좋은 Al₂O₃분말과 윤활특성이 좋은 hBN분말을 복 합하면 내마모, 내마찰특성을 훨씬 개선할수 있다.

보통 도금조에서 Al₂O₃분말을 쉽게 침적시킬수 있지만 hBN과 같이 층상구조를 가진 소 수성분말은 비이온성계면활성제를 리용하여 립자를 분산시키는것과 함께 양이온성계면활 성제 등에 의한 표면수식을 하여 립자결면에 금속이온이 흡착될수 있도록 해주어야 한다. 그 런데 양이온성계면활성제는 립자를 세게 응집시키므로 계의 분산안정성을 떨구게 된다. 그 러므로 양이온성계면활성제를 쓰지 않고 Al₂O₃분말과 비이온성계면활성제인 폴리에틸렌글 리콜올레이트를 리용하여 복합도금층을 제조한다.

도금조에 Al₂O₃분말과 hBN분말을 함께 넣고 비이온성계면활성제를 넣어주면 비이온성 계면활성제의 친수기와 Al₂O₃분말이 결합되고 동시에 비이온성계면활성제의 소수기와 hBN 분말이 결합되어 Al₂O₃분말과 hBN분말사이에 결합이 생기게 된다. 즉 Al₂O₃분말의 침적과 정은 hBN분말의 침적과정을 촉진하며 동시에 복합도금된다.

맺 는 말

전해도금법으로 제조한 Ni기지Al₂O₃복합피복층의 기계력학적특성에 주는 경질립자의 크 기와 분포의 영향을 밝혔다. 전해도금경질복합피복층의 굳기와 내마모, 내마찰특성은 립자 크기와 그 분포특성을 반영하는 α/d 에 의하여 결정된다. α/d 가 클수록 경질복합피복층 의 굳기와 내마모, 내마찰특성이 훨씬 개선된다.

참 고 문 헌

- [1] H. Yahia et al.; Electrochem. Sci., 9, 1942, 2014.
- [2] W. Wang et al.; Scripta Mater., 53, 613, 2005.
- [3] I. U. Haq et al.; Surf. Coat. Technol., 205, 2871, 2011.
- [4] I. Garciaa et al.; Surf. Coat. Technol., 148, 171, 2001.

주체106(2017)년 2월 5일 원고접수

Influence of Hard Particles on the Properties of Ni based Al_2O_3 Electroplated Composite Coating

Jang Jae Sik, Ku Il Chol

We disclosed the influences of size and distribution of hard particles on the physico-mechanical properties of Ni based Al_2O_3 hard composite coating fabricated by electroplating method.

The hardness, wear resistance and friction of electroplated hard composite coating were determined by α/d which represented the size of hard particle and its distribution.

Key words: electroplating, composite, coating, Al_2O_3