

2005年 8月

教育學碩士物理專攻學位論文

전착법에 의한 Ni-SiC 복합도금의 형성 및 기계적 특성

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育

金 坪 龍

전착법에 의한 Ni-SiC 복합도금의
형성 및 기계적 특성

Formation and Mechanical Properties of Ni-SiC
Composite Films by Electrodeposition.

2005 年 8月

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育

金 坪 龍

전착법에 의한 Ni-SiC 복합도금의
형성 및 기계적 특성

指導教授 金炫九

이 論文을 教育學碩士 物理學位 請求 論文으로
提出합니다.

2005年 4月

朝鮮大學校 教育大學院

物理教育

金坪龍

金坪龍의 教育學 碩士學位 論文을
認准합니다.

審査委員長 朝鮮大學校 教授 李秀一 

審査委員 朝鮮大學校 教授 徐東珠 

審査委員 朝鮮大學校 教授 俞炫九 

2005年 6月

朝鮮大學校 教育大學院

목 차

표목차	ii
그림목차	iv
ABSTRACT	iv
I. 서론	1
II. 이론	
제 1절 전기도금의 원리	3
제 2절 복합도금.....	4
1. 교반법	4
2. 분산입자	7
III. 실험방법	
제 1절 시료제작.....	9
제 2절 측정	12
1. XRD	12
2. EDS	12
3. 박막의 표면 형태 및 두께 측정	12
4. 경도측정	12
5. 인장시험	13
IV. 실험결과 및 고찰	
제 1절 구조적 특성	14
제 2절 조성	15
제 3절 표면 형태 및 두께	15

제 4절 기계적 특성	21
1. 경도특성	21
2. 인장특성	25
V.결론.....	27
참고문헌.....	29

표차례

Table 1. Bath compositions and conditions of Ni-SiC composite film by electrodeposition.	10
---	----

그림 목 차

Fig. 1. The five different steps in the electrolytic co-deposition of a particle.	6
Fig. 2. Four types of the composite alloys.	7
Fig. 3. Schematic diagram of electroforming bath.	11
Fig. 4. Dimension of tensile test specimen.	13
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Ni and Ni-SiC composite films.	14
Fig. 6. SEM of fractured surfaces and EDS spectra at the pH 5.0 for Ni and Ni-SiC composite films.	15
Fig. 7. Metallurgical microscope images of fractured surfaces at the 7 A/dm ² of Ni-SiC composite films at different pH's : (a) 2.5 (b) 3.5 (c) 5.0 (d) 6.0.	16
Fig. 8. Metallurgical microscope images of fractured surfaces of Ni-SiC composite films at different times : (a) 5min (b) 10min (c) 20min (d) 30min.	17
Fig. 9. Metallurgical microscope images of fractured surfaces at the pH 2.5 of Ni-SiC composite films at different current density : (a) 2.5 A/dm ² (b) 5	

A/dm² (c) 7 A/dm² (d) 9 A/dm² (e) 15 A/dm² (f) 20 A/dm².18

Fig. 10. Metallurgical microscope images of fractured surfaces at the pH 3.5 of Ni-SiC composite films at different current density : (a) 2.5 A/dm² (b) 5 A/dm² (c) 7 A/dm² (d) 9 A/dm² (e) 15 A/dm².19

Fig. 11. Metallurgical microscope images of fractured surfaces at the pH 2.5 of Ni-SiC composite films at different rotation speed : (a)100 rpm (b) 200 rpm (c) 300 rpm.19

Fig. 12. Metallurgical microscope images of thickness at the current density of 7 A/dm² and pH 3.5 of Ni-SiC composite films at different times : (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min.20

Fig. 13. Metallurgical microscope images of thickness of Ni-SiC films with different pH's at the current density of 7 A/dm² : (a) 2.5, (b) 3.5, (c) 5.0, (d) 6.0.21

Fig. 14. Effect of pH on microhardness of Ni-SiC composite films at different current density.22

Fig. 15. Effect of microhardness on current density of Ni-SiC composite films at different pH.24

Fig. 16. Effect of **rotation speed** on microhardness of Ni-SiC composite films at pH 2.5 and 7 A/dm².25

Fig. 17. Effect of strain of Ni-SiC composite films with different current density.....26

Abstract

Formation and Mechanical Properties of Ni-SiC Composite Films by Electrodeposition.

Pyeng-Yong Kim

Advisor : prof. Hyun-Goo Kim Ph.D

Major in Physics Education

Graduate School of Education, Chosun University

The formation and mechanical properties of Ni-SiC composite films on current density, pH, stirring time, rotation speed were investigated. The SiC content in Ni-SiC composite films increased with increasing rotation speed and deposition time up to 200 rpm and 20 min. The vickers hardness of Ni-SiC composite films were investigated higher than that of pure electrodeposited Ni. The hardness of Ni-SiC composite films was measured high in 2.5 A/dm^2 within low current density area (current density $\leq 5 \text{ A/dm}^2$) and in 15 A/dm^2 within high current density area (current density $\geq 5 \text{ A/dm}^2$). The hardness of Ni-SiC composite films was obtained as maximum value of $1350 \pm 80 \text{ VHN}$ at pH 3.5 and 15 A/dm^2 . The strain of Ni-SiC composite films was less than that of Ni film in general, decreased gradually with increasing current density.

전착법에 의한 Ni-SiC 복합도금의 형성 및 기계적 특성

I. 서 론

일반적인 금속도금이나 합금도금은 내식성이나 장식성, 또는 내마모성과 같은 성능을 부여할 목적으로 주로 수행되는데 반하여, 기능성 복합도금은 고기능화와 더불어 금속이 갖고 있는 고유한 성능과 비금속재료의 특정 기능을 모두 나타낼 수 있어, 내마모성 뿐 만 아니라 자기윤활성, 내열성, 비점착성, 이형성, 저마찰계수 등의 각종 기능을 복합적으로 구현할 수 있는 장점이 있다[1]. 이와 같이 용도에 맞게 금속과 비금속재료를 선정하여 복합피막을 형성하면 소지부품의 고기능화 뿐 만 아니라 형상의 단순화, 수명의 장기화, 유지관리비 절감 등의 부수적인 효과도 발생한다.

오늘날 공정기술의 발전은 재료의 표면처리 분야에서 새로운 가능성을 제시하고 있다. 재료의 특성화 기술면에서 금속, 세라믹, 혹은 유리 등의 기판위에 제어하는 방식으로 여러 종류의 도금들이 현저하게 증가하고 있다.

박막을 형성시키는데 있어서는 크게 물리적인 방법(PVD)과 화학적인 방법으로 분류할 수 있는데, 물리적인 방법에는 진공증착, sputter, 그리고 ion beam deposition이 있고, 화학적 방법에는 기상성장(CVD)과 plating이 있다[2].

일반적으로 전기도금은 상온과 대기압하에서 실시할 수 있고 매우 융통성이 있다는 사실 때문에 상당히 흥미로운 과학기술로 인정받고 있다. 따라서 생산매개변수, 코팅의 구조적 특징과 기능 사이의 삼각관계에 관한 최근의 연구에서 전기도금은 지금까지의 상업 기술로서만 고려할 것이 아니라 응용에의 새로운 길을 여는 과학[3]으로서 등장하고 있다는 것을 보여주고 있는

것이다.

Ni-SiC 복합도금은 1966년 Metzger[4]에 의해 엔진 벽면에 산업적으로 이용된 후 현재 항공 산업 및 자동차 산업에 널리 이용되고 있다. 기존의 자동차 엔진, 실린더 내벽 등에는 내마모성을 부여하기 위하여 크롬 도금 등이 사용되어 왔다. 특히 크롬 도금은 단일 도금으로서는 가장 좋은 내마모성을 보여 80년대부터 광범위하게 사용되어 왔으나 도금의 전기효율이 좋지 않고 최근에 와서는 표면이 얇게 갈라지며 크롬의 공해가 문제되는 것으로 보고되고 있다[5, 6]. 그러나 Ni-SiC 복합도금은 니켈의 열전도성이 좋은점과 경도가 높은 SiC 입자들을 니켈박막에 공석시킴에 따라 단일도금에 비해 뛰어난 내마모성을 보여 이에 대한 관심이 증대하고 있다[7]. Garcia 등[8]은 복합도금층의 기지금속을 강화시 기계적 성질의 변화를 검토하기 위해 전류밀도별, pH별, 시간별에 따라 Ni-SiC 복합도금층을 각각 제작한 후 경도시험을 수행하였다.

본 연구에서는 Ni과 Ni-SiC 박막 시료를 전착법에 의해 제작하여 X-선 회절 실험(X-ray diffractometry, XRD)으로 박막의 구조를 조사하였고, 화상분석기(image analysis system, IAS)와 미세전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 표면의 형태 및 성분을 분석하였으며, 그리고 경도측정 및 인장실험을 전류밀도, pH, 그리고 도금시간 등의 변화에 따라 조사하였다.

II. 이 론

제 1절 전기도금의 원리

일반적으로 전기도금은 상온과 대기압하에서 실시될 수 있고, 매우 융통성이 있다는 사실 때문에 전기도금은 상당히 매력적인 과학기술로 인정받고 있다. 금속과 합금의 전기도금에 대해 논의하기 위해서는 전기화학의 원리를 이해해야 한다. 전기도금의 근본적인 특징은 전지를 통해 순수전류가 흐르게 하는 것이다. 이와 같이 전류를 흐르게 하기 위해서는 전극의 평형포텐셜과는 다른 외부에서 통제된 포텐셜을 전극에 부과시킴으로써 전극이 평형을 유지해야 한다. 이때 두 포텐셜 사이의 차이를 과포텐셜이라고 하며, 과포텐셜과 순수전류간의 관계인 전극동력학 영역과 열역학에 의해 불가능한 어떤 금속과 합금의 전착은 실제로 실현될 수 있다.

음극은 환원반응이 일어나는 전극으로 정의되고, 음극에서 전자들은 양(+)으로 대전된 이온의 방전에 의해 없어진다.



양극은 산화반응이 일어나는 전극이고, 여기서 전자들은 음(-)으로 대전된 이온의 방전에 의해 생기게 된다.



전해질은

$$I = E / R \quad \text{-----}(3)$$

인 오옴의 법칙을 따르는데, 여기서 E는 전해질 전체에 걸린 전위차이며, R은 전해질의 저항, 그리고 I는 전해질에 흐르는 전류이다.

전기도금의 변화요인으로는 전해액의 조성, pH, 온도, 전류밀도, 양극과 음극의 크기와 모양 및 그들간의 거리, 첨가물, rpm 등이 있다[9, 10]. 도금속도는 전류밀도에 의해서 결정되며, 석출한 금속의 보급은 음극이 용해되는 것

에 의한 가용성양극법과 금속염의 보급에 의한 불용성양극법의 2종류가 있다. 가용성양극법에서의 전기도금은 아연, 카드뮴, 철, 니켈, 코발트, 구리, 은 등이다. 이 경우의 양극은 석출하는 금속과 동일한 것이 사용된다. 이에 대해 불용성양극법에 의한 전기도금은 크롬, 금, 백금, 리튬 등이 있다. 크롬의 양극은 일반적으로 납, 철, 및 티탄에 백금도금을 한 것이 사용되고 있다.

제 2절 복합도금

1. 교반법

복합도금피막의 기능이 충분히 발휘되기 위해서는 피막중의 입자의 분포가 균일하고 그 함유량이 일정한 양으로 유지되어야 하며, 도금액의 교반이 중요한 기술이다. 따라서 용액의 교반은 다음과 같은 내용이 중요한 의미를 갖고 있다.

- ① 도금액의 균일한 현탁상태를 유지할 것
- ② 분산입자를 도금면에 일정속도로 수송할 것
- ③ 금속 매트릭스의 정상적인 석출상태를 유지할 것 등이다.

복합도금액은 전해질용액이고 그 안에는 크로이드 차원 (약 1 nm ~ 100 nm 의 폭)의 입자에서도 입자끼리 상호작용에 따라 응집하고 침강한다. 통상의 복합도금에는 입경이 수십 μm 이하의 입자가 사용되고 있어서 이러한 입자의 응집이나 침강을 막고 균일한 현탁액을 만들기 위해 끊임없이 액을 교반하는 것이 필요하다. 또 액중의 입자농도가 많아질수록 교반도 강해지지 않으면 안된다.

도금액 중에 분산된 분산입자가 석출금속과 공석해서 복합도금층을 형성하는 기구는 크게 두 가지가 제시되고 있다. Gughelmi[11]는 복합도금층에 공석하는 입자의 공석반응은 1단계로 Van dar Waals력에 의하여 입자가 음극면에 물리적인 약한 흡착이 일어나고, 2단계로 Coulomb력에 의하여 입자가

음극면에 강하게 흡착해서 석출하는 금속에 의해 매몰되면서 균일하게 분산이 이루어져 지속적인 반복작용으로 복합도금층이 성장한다고 주장하였다. 그러나 Kurosaki는 1단계로 도금액중에 분산된 입자가 기계적인 교반으로 물리적으로 음극부근의 전기이중층으로 운반되어지고, 2단계로 전기이중층내의 높은 전위구배안에서 전기를 띤 미립자가 전기영동으로 음극면으로 운반되어지며, 3단계로는 음극면에 도달한 미립자는 그 표면에 흡착한 양이온과 음극과의 Coulomb력에 의해 음극면에 흡착되어 주위에 석출하는 금속에 의해 매몰되면서 균일하게 분산된다고 주장하였다. 복합도금의 생성 과정을 그림 1에 나타내었다.

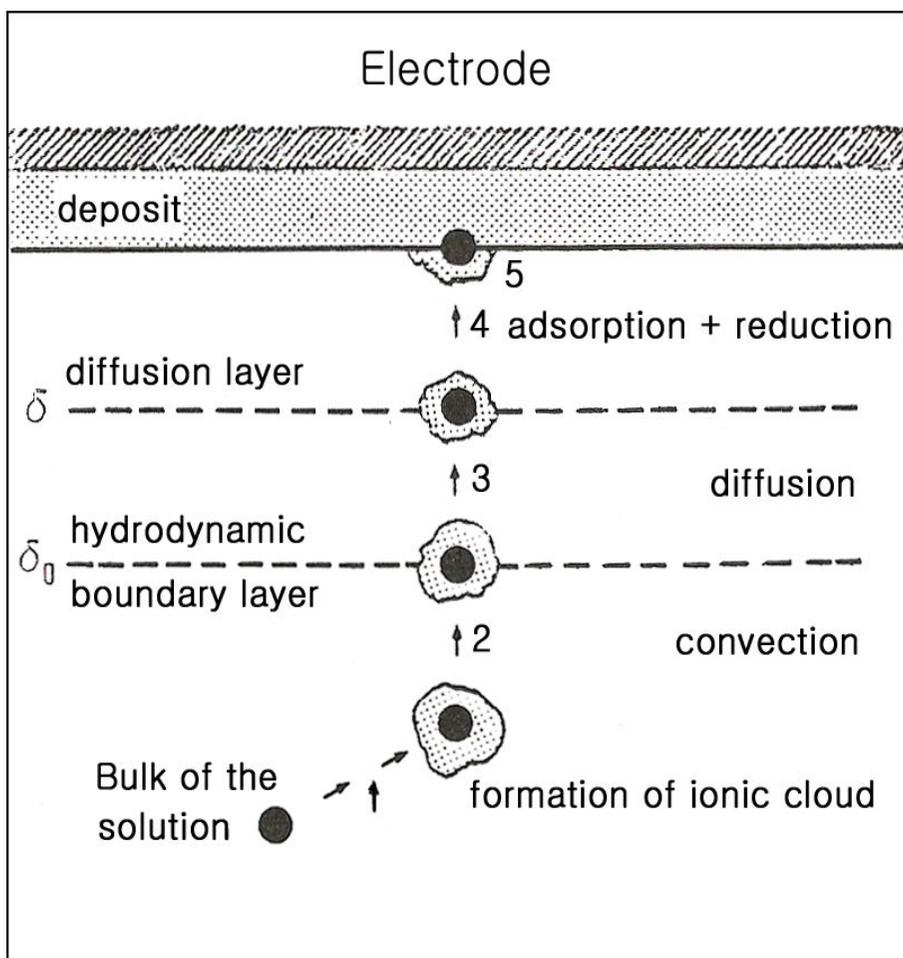


Fig. 1. The five different steps in the electrolytic co-deposition of a particle.

복합도금을 입자와 매트릭스로 조합시키면 (a) 단일 도금 금속중에 분산상을 포함시킨 것, (b) 합금 매트릭스 중에 분산상을 포함시킨 것, (c) 2종 이상의 분산상을 포함시킨 것 그리고 (d) 도금 후 열처리에 따라 합금화 된 것 등으로서 그림 2와 같다.

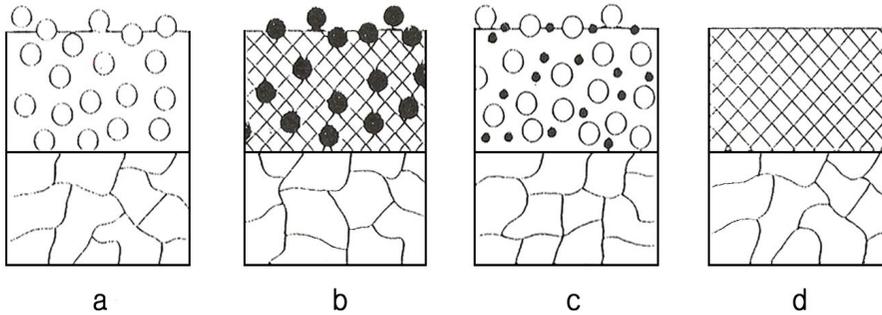


Fig. 2. Four types of the composite alloys.

2. 분산입자

현재는 여러가지 신소재 입자를 얻을 수가 있어 앞으로는 더욱 많은 분산입자가 복합도금에 이용될 것으로 생각된다. 도금막의 사용 목적에 따라 기계적 성질(경도, 강도), 전자·전자기적 성질(도전성, 유전성, 자성), 광학특성(광반사성, 광 흡수성), 열적기능(내열성, 전열성)[12. 13] 그리고 화학적 특성(내약품성, 촉매활성) 등이 중요한 특성으로 고려된다.

원료 분산입자를 복합도금에 사용할 경우 주의하여야할 점은 다음과 같다.

첫째, 입자는 도금용액에 안정한 고상으로 존재해 재현성 좋은 금속과 공석하는 것이어야 하며, 불순물을 포함하지 않는 고순도인 것이 바람직하다. 일반적으로 원료분체는 사용전에 충분히 세척할 필요가 있다.

둘째, 입자분포는 될 수 있으면 좁은 입자반경을 갖추고 있는 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 입자반경이 크게 되면 현탁액으로부터 공석하기 힘들게 되고, 또 균일한 현탁액을 만드는 것도 곤란하게 된다.

셋째, 분산입자는 도금액으로 충분히 교반되지 않으면 균일하게 분산할 수 없다. 금속산화물 등은 통상 도금액과 친화성을 나타내지만, 표면 에너지가 낮은 흑연, MoS_2 , 유기 고분자 화합물 입자 등은 교반이 좋지 않아 쉽게 현탁하지 않는다. 이와 같이 입자에는 분산유제라고 불리는 계면 활성제를 첨가함으로써 도금액과의 친화성 향상을 꾀할 필요성이 있다. 계면 활성제는 금속 매트릭스의 석출에도 두드러진 영향을 나타내는 것이 있어 종류와 사용 농도를 엄밀히 조정할 필요가 있다[14, 15].

넷째, 전기전도성 입자는 전기도금의 경우 음극에 흡착되면 음극의 일부로 되기 때문에 금속의 석출이 입자상에 직접 일어난다. 따라서 전기전도성 입자는 석출금속에 말려들기 쉽지만, 비교적 커다란 입자나 응집한 입자가 존재하면 금속의 석출이 그와 같은 입자상에 우선적으로 일어나고, 도금면이 거칠게 되어 정상적인 피막을 얻을 수 없는 경우가 많다는 것이다.

III. 실험방법

제 1절 시료 제작

본 실험에서 사용한 전착용액의 조성과 전착조건을 Table 1에 나타내었다. 전착용액은 일급 시약을 사용하여 3차 증류수에서 용해하여 제조하였으며, Ni의 공급원으로서 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 또한 pH 완충제로서 H_3BO_3 를 사용하였다. pH는 10% NaOH와 1% H_2SO_4 를 이용하여 2.5~6.0으로 조정하였으며, 온도는 50°C , 전류밀도는 $2.4\sim 20\text{ A/dm}^2$, 그리고 SiC는 -400 메쉬로 하였다. 음극에는 $25\times 25\text{ mm}^2$ 의 연마한 동판을 사용하였으며, 동판의 전처리는 한쪽 면을 마스킹 테이프로 피복하여 다른 한쪽 면에서만 전착이 진행되도록 제작하였다. 이 시편을 아세톤에 담궈 초음파 세척을 하고, 10% NaOH 수용액에서 1분간 양극전해 시켰으며, 증류수로 깨끗이 세척하였다. 양극은 흑연판을 사용하여 10~30분 동안 실험하였다. 전착을 위해서 사용한 용액조는 용량이 0.5 l인 파이렉스 유리셀이며, 전착용액을 0.5 l를 채워 사용하였다. 음극과 양극 사이의 거리는 10 cm로 일정하게 유지하였다.

Table 1. Bath compositions and conditions of Ni-SiC composite film by electrodeposition.

Bath chemical composition	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	250 g/ℓ
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40 g/ℓ
H ₃ BO ₃	40 g/ℓ
SiC	50 g/ℓ
Electrodeposition conditions	
pH	2.5~6.0
온도	50℃
도금시간	10~30분
전류밀도	2.5~20 A/dm ²
분당회전수(rpm)	100~300

사용된 전기도금 장치로는 그림 3과 같이 유리 비커에 스텔러가 부착된 교반기로 용액을 회전시켰으며, 용액의 산화방지를 위해서 실험 전에는 용액 속에서 10분, 실험 중에는 용액 표면 위에서 계속적으로 질소가스를 주입하였다.

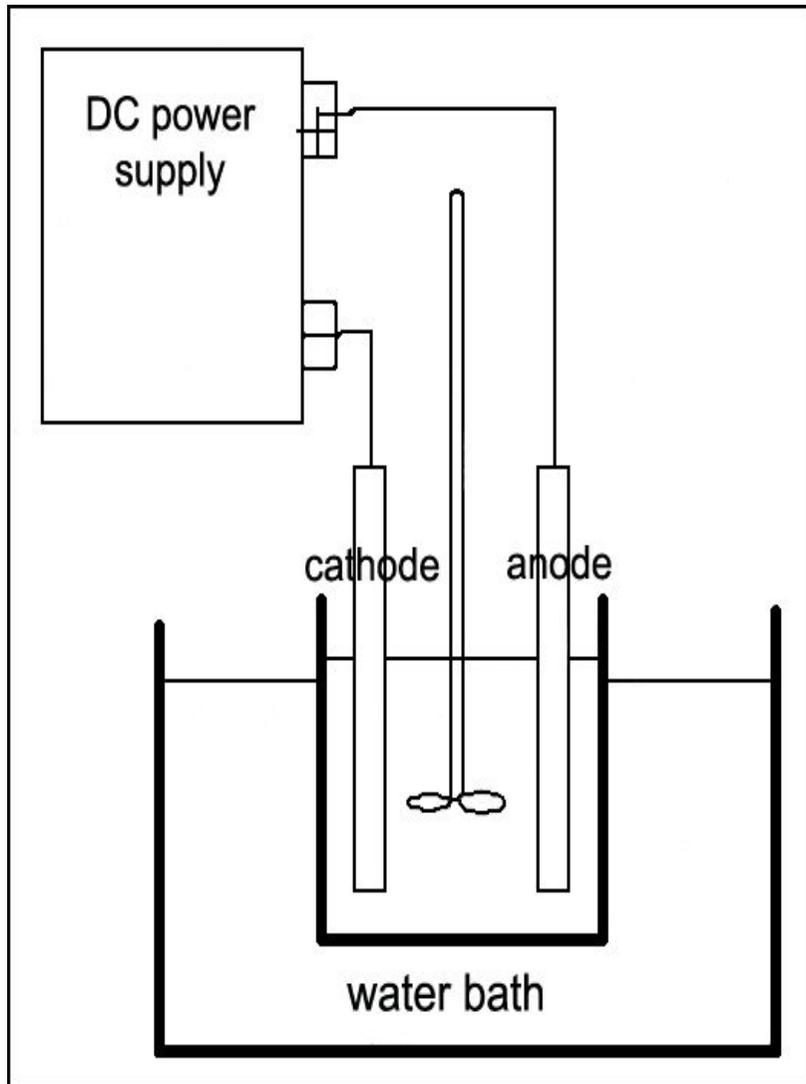


Fig. 3. Schematic diagram of electroforming bath.

제 2절 측정

1. XRD

제작된 박막의 구조를 조사하기 위하여 XRD를 사용하였다. XRD 실험에서 X-선원은 단색 $\text{CuK}\alpha$ 선 ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$)을 사용하였으며, 가속전압과 전류는 각각 35kV와 15mA이었다. 2θ 의 측정 범위는 $20\sim 100^\circ$ 로 하였으며, 주사속도는 $0.65^\circ/\text{sec}$ 으로 하였다.

2. EDS

제작된 박막에 대한 시료의 조성을 조사하기 위하여 energy dispersive X-ray analysis(EDS) 측정으로부터 각 원소의 X-선 에너지별 EDS 스펙트럼을 얻었다.

3. 박막의 표면 형태 및 두께 측정

입자의 표면 상태와 두께를 관찰하기 위하여 금속현미경(metallurgical microscope ; BHM-313, OLYMPUS)과 CCD 카메라, 그리고 화상분석 프로그램(BMI plus)으로 구성된 영상 분석 시스템을 사용하였다.

4. 경도측정

박막의 기계적 특성을 평가하기 위해 경도 측정을 행하였다. 전착상태의 경도를 측정하기 위하여 Matssuzawa사의 high quality microhardness tester기를 사용하여 하중 50g으로 15초간 경도시험을 수행한 후, 압흔 자국을 측정하여 경도값으로 환산하였으며, 6회 측정하여 최고값과 최저값을 제외한 나머지 4회 측정의 평균값을 경도값으로 채택하였다.

5. 인장시험

인장시험은 hounsfield test equipment H10KS를 사용하였으며, 인장시편은 ASTM E8-94A의 subsize를 수정하여 사용하였고[16], Fig. 4와 같이 평행부 길이는 31.75 mm, 직경은 4.35 mm, 양단부위와 평행부위가 이행되는 부위는 반경 7 mm이다. 변형율은 0.5 mm/min로 실시하였다.

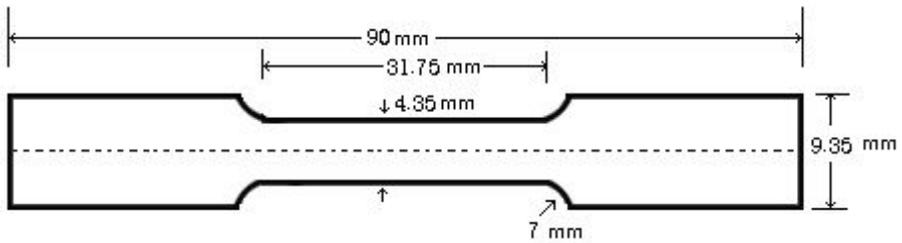


Fig. 4. Dimension of tensile test specimen.

IV. 실험결과 및 고찰

제 1절 구조적 특성

그림 5는 전착법을 이용하여 전류밀도를 2.5 A/dm^2 , pH를 2.5로 하여 제작한 Ni과 Ni-SiC 박막 시료의 X선 회절모양이다. 순수 Ni 도금층은 44.5° , 51.5° , 76.3° , 93.5° , 98.4° 에서 (111), (200), (220), (311), (222)면에 해당하는 좁고 날카로운 피크와 SiC 결정 피크가 측정되었다. 제작된 Ni과 Ni-SiC 박막 시료의 X-선 회절무늬에서 측정된 Cu피크는 음극으로 사용한 기관의 회절무늬이다. 기관으로 사용한 Cu피크가 작아지는 것은 Ni과 Ni-SiC 박막이 전착되었기 때문으로 생각된다.

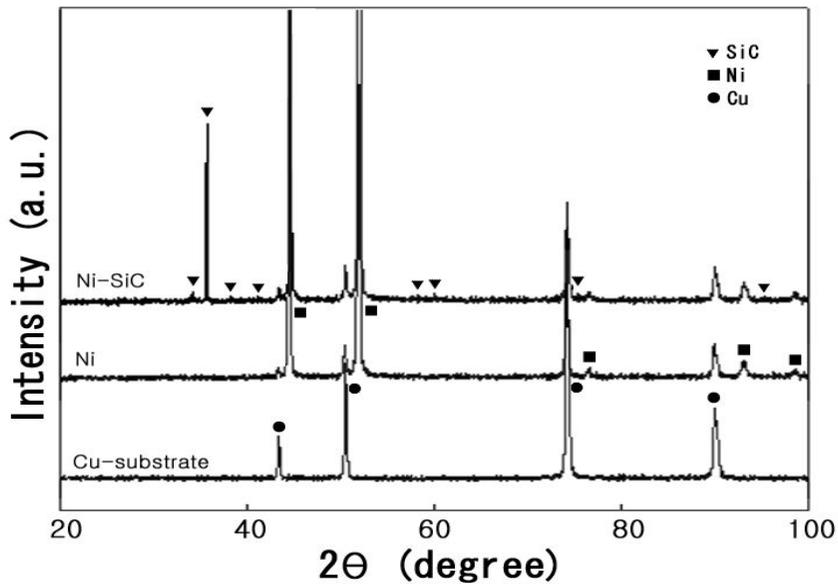


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Ni and Ni-SiC films.

제 2절 조성

그림 6은 pH를 2.5, 전류밀도를 5 A/dm^2 으로 변화시켜 제작한 Ni박막과 Ni-SiC 박막 시료의 SEM과 EDS 그림이다. 그림 6(b)와 같이 Ni입자와 SiC 입자가 검출되었음을 볼 수 있었으며, EDS 스펙트럼에서도 SiC입자를 확인할 수 있었다.

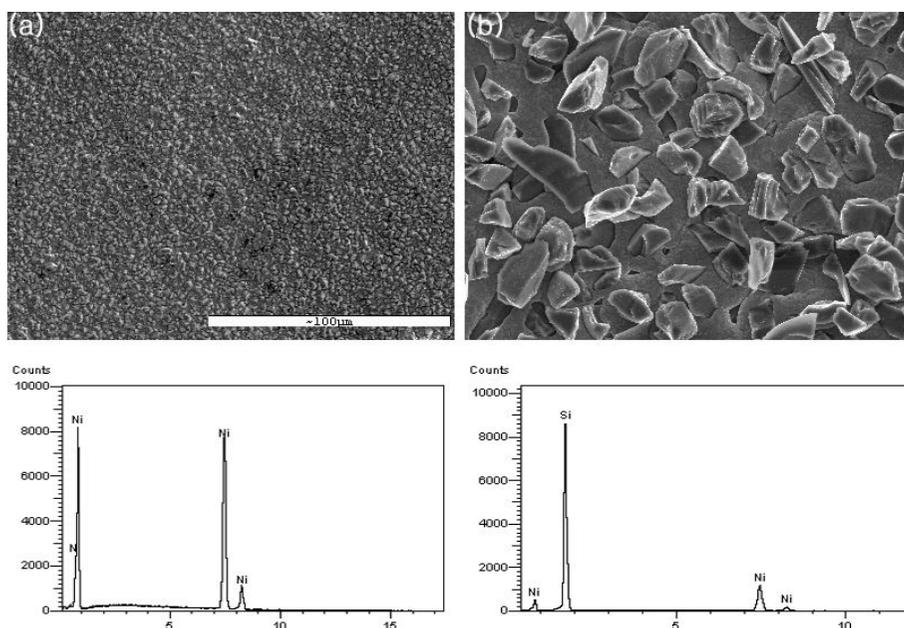


Fig. 6. SEM of fractured surfaces and EDS spectra at the pH 5.0 for Ni and Ni-SiC films.

제 3절 표면 형태 및 두께

그림 7은 전류밀도를 7 A/dm^2 , pH를 2.5, 3.5, 5.0 그리고 6.0으로 변화시켜 10분 동안 전착한 Ni-SiC 박막 시료의 현미경 표면 사진이다. pH가 2.5와 3.5에서는 SiC입자의 양이 거의 비슷하게 측정되었으나, pH가 5.0에서는 SiC 양이 급격히 증가함이 관측되었다. pH 6.0에서는 Ni박막의 전착이 잘 되지 않았으며, Ni 박막에 균열현상이 보이고 전착된 SiC 입자의 양도 pH 5.0일

때 보다 현저히 감소하는 경향이 보였다.

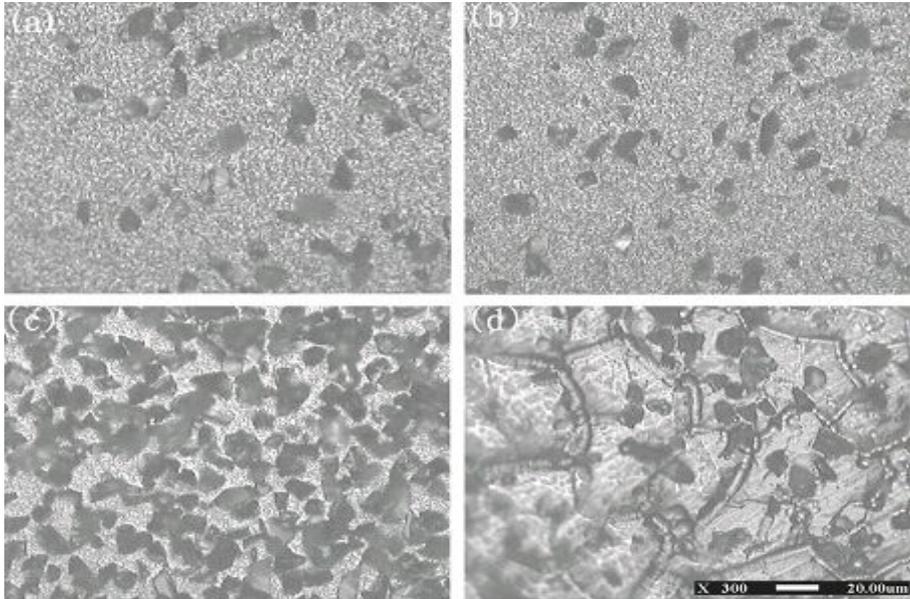


Fig. 7. Metallurgical microscope images of fractured surfaces at the $7\text{A}/\text{dm}^2$ of Ni-SiC films at different pH's : (a) 2.5 (b) 3.5 (c) 5.0 (d) 6.0.

그림 8은 pH 3.5, 전류밀도 $5\text{A}/\text{dm}^2$, 전착시간을 5, 10, 20, 그리고 30분로 변화시켜 제작한 Ni-SiC 박막 시료의 광학현미경 표면 사진이다. 전류밀도를 변화시켰을 때와 비슷하게 SiC입자의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다.

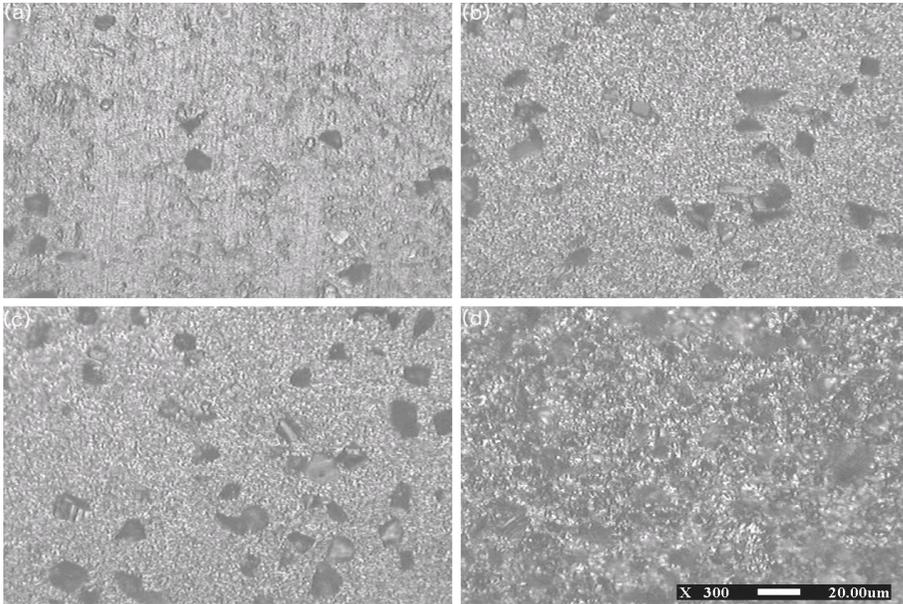


Fig. 8. Metallurgical microscope images of fractured surfaces of Ni-SiC films at different deposition times : (a) 5 min (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min.

그림 9는 pH를 2.5로 하고, 전류밀도를 2.5, 5, 7, 9, 15, 20 A/dm²로 변화시켜 제작한 Ni-SiC 박막 시료를 광학현미경으로 관찰한 표면 사진이다. pH가 2.5에서 전류밀도를 증가시켰을 경우 SiC양이 조금씩 증가함을 보였으며, 전류밀도가 15 A/dm² 이상에서는 많은 SiC양이 거의 비슷하게 석출됨을 볼 수 있었다.

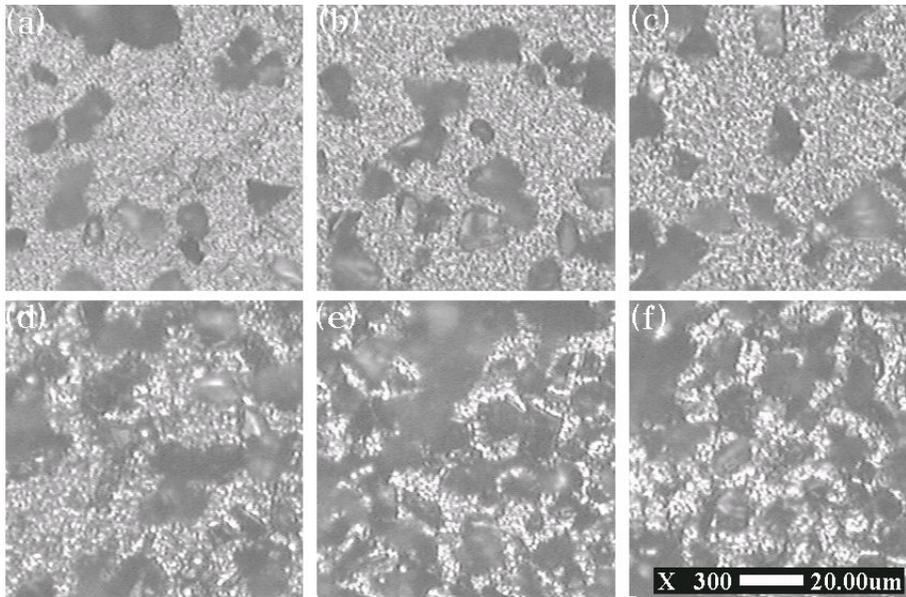


Fig. 9. Metallurgical microscope images of fractured surfaces at the pH 2.5 of Ni-SiC films at different current density : (a) 2.5 A/dm^2 (b) 5 A/dm^2 (c) 7 A/dm^2 (d) 9 A/dm^2 (e) 15 A/dm^2 (f) 20 A/dm^2 .

그림 10은 pH를 3.5로 하고, 전류밀도를 2.5, 5, 7, 9, 15 A/dm^2 로 변화시켜 제작한 Ni-SiC 박막 시료의 광학현미경 표면 사진이다. pH가 3.5일 경우 저 전류밀도인 2.5 A/dm^2 에서 많은 양의 SiC양이 관찰되었으며, 5 A/dm^2 에서는 SiC양이 조금 관찰된 후 고전류밀도로 갈수록 SiC양이 점점 증가함을 관찰할 수 있었다.

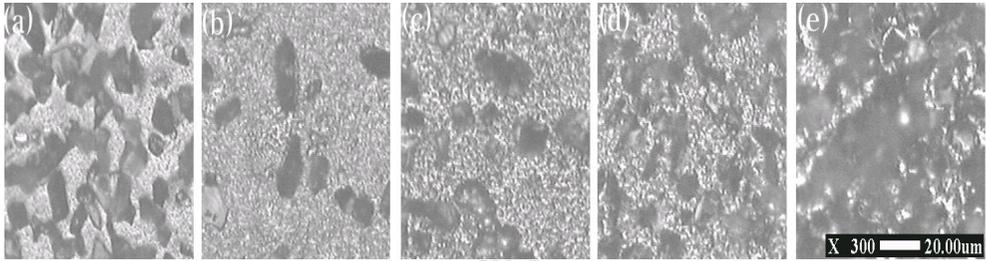


Fig. 10. Metallurgical microscope images of fractured surfaces at the pH3.5 of Ni-SiC films at different current density : (a) 2.5 A/dm^2 (b) 5 A/dm^2 (c) 7 A/dm^2 (d) 9 A/dm^2 (e) 15 A/dm^2 .

교반속도에 따라 제작한 도금층의 표면을 측정하여 그림 11에 나타내었다. 본 실험에서 SiC입자가 Ni층에 전착될 수 있는 이유 중의 하나는 입자가 물리적인 힘에 의해 음극에 충돌할 수 있기 때문으로 생각된다. 그러므로 교반속도가 200 rpm까지는 교반속도가 증가함에 따라 Ni 박막층에 SiC의 입자수는 증가하였으며, 이는 입자가 음극에 충돌하는 횟수가 증가되기 때문으로 생각할 수 있겠다. 그러나 교반속도가 300 rpm 이상에서는 SiC입자의 충돌이 더욱 심해져서 오히려 SiC입자가 음극에의 접근을 방해하거나 또는 일단 음극에 부착된 입자가 다른 입자의 충돌에 의해 떨어져 나갈 수 있기 때문에 감소되는 것으로 생각된다[17].

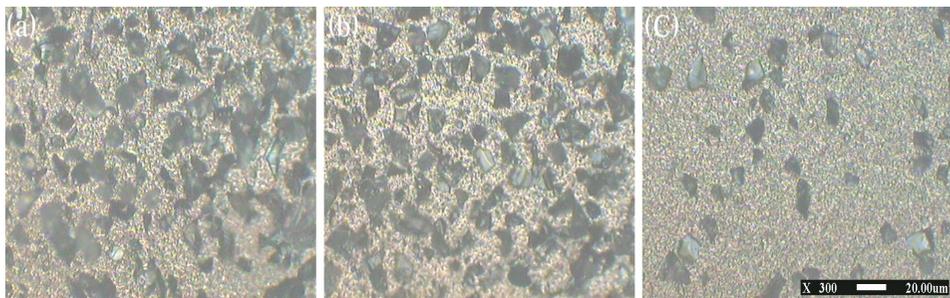


Fig. 11. Metallurgical microscope images of fractured surfaces for Ni-SiC films with different rotation speed at the pH 2.5 : (a) 100

rpm, (b) 200 rpm, (c) 300rpm.

금속현미경을 사용하여 박막의 두께를 측정하였다. 그림 12는 전류밀도를 7 A/dm^2 , pH를 3.5에서 전착시간을 5, 10, 20, 그리고 30분으로 변화시켜 제작한 Ni-SiC 박막 시료의 두께 사진이다. 전착시간을 증가시키기에 따라 두께가 증가함을 볼 수 있었다. 전착시간의 증가는 Ni이온들이 음극으로 많이 이동했을 뿐 만 아니라, 음극으로 SiC입자의 많은 충돌로 인해 박막의 두께가 증가된 것으로 생각된다.

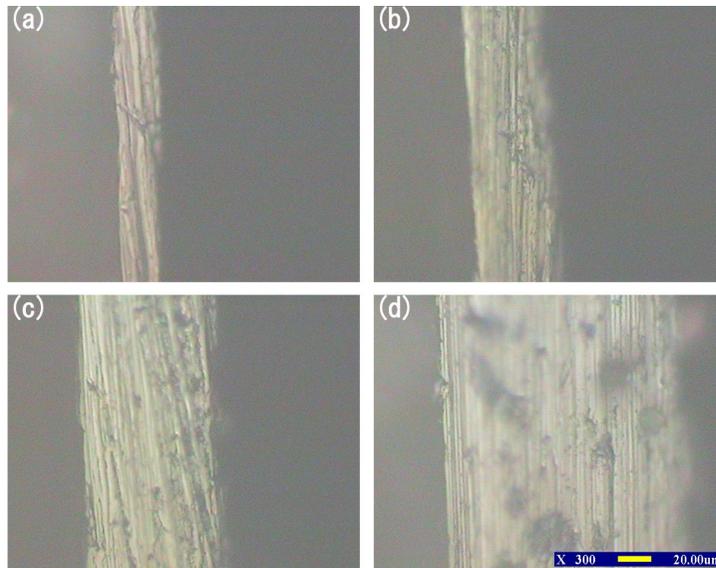


Fig. 12. Metallurgical microscope images of thickness at the current density of 7 A/dm^2 and pH3.5 of Ni-SiC films at different times : (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min.

그림 13은 전류밀도를 7 A/dm^2 로 하고 pH를 2.5, 3.5, 5.0, 6.0으로 증가시키면서 전착한 Ni-SiC박막의 두께이다. pH가 2.5에서 pH 5.0까지는 박막의 두께가 거의 일정 하였으나, pH가 6.0에서는 전착이 잘 되지 않는 것으로 판

측되었다. 이는 pH가 6.0에서는 Ni이온의 이온화가 잘 되지 않아 SiC입자를 이동시키는 힘이 약해지는 것으로 생각된다. 이는 그림 6에서 pH 6.0의 경우 SiC의 양이 현저히 줄어드는 결과와 비슷한 양상을 보인 것으로 생각된다.

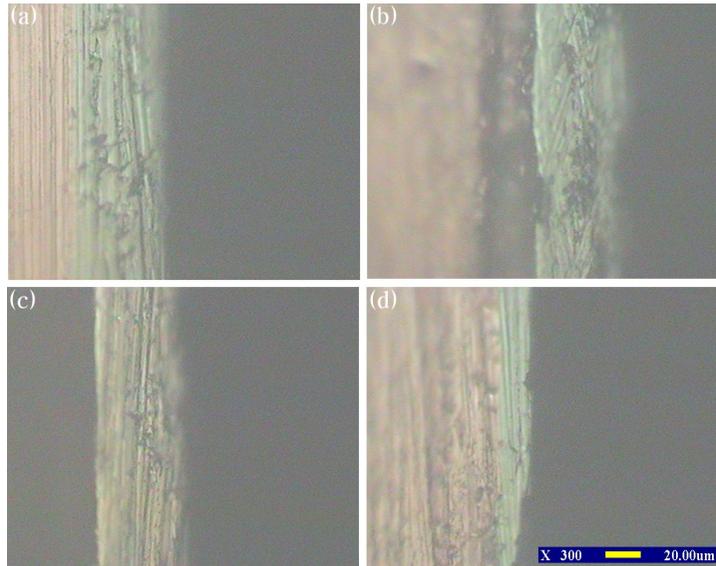


Fig. 13. Metallurgical microscope images of thickness of Ni-SiC films with different pH's at the current density of $7A/dm^2$: (a) 2.5, (b) 3.5, (c) 5.0, (d) 6.0.

제 4절 기계적 특성

1. 경도특성

일반적으로 복합도금층의 경도와 같은 기계적성질은 분산된 입자의 크기, 입자의 양, 전류밀도, pH, 도금시간 등에 의존한다. 본 실험에서는 순수 Ni도금층의 경도는 약 170 VHN인데 비해 Ni-SiC복합도금층의 경도는 약 190~1360 VHN으로 크게 증가하는 것으로 나타났다.

그림 14는 각 전류밀도에 따른 pH별 경도값을 나타낸 그래프이다. 전류밀도를 $2.5 A/dm^2$ 으로 하고, pH를 2.5, 3.5, 5.0, 6.0으로 변화시키면서 측정한다.

Ni-SiC 박막 시료는 pH가 3.5까지는 완만하게 증가했으나 pH가 5.0에서는 급격하게 증가하여 1360 ± 60 VHN 정도의 경도가 측정됨을 알 수 있었다. 그러나 pH가 6.0 이상에서는 경도값이 급격히 감소하여 192 ± 10 VHN 정도로 감소함을 알 수 있었다. 이는 표면의 형태와 두께 측정 결과에서 알 수 있듯이 pH가 6.0에서는 전착이 잘되지 않기 때문에 경도도 낮은 것으로 생각되었다. 전류밀도를 7 A/dm^2 으로 고정한 다음 pH를 변화시켜 측정한 경도값은 pH가 2.5에서 3.5까지는 약간 감소하다가 pH 5.0에서 급격히 증가하였으며, pH가 6.0에서는 다시 감소하는 결과를 보여, 전류밀도가 2.5 A/dm^2 일 경우의 경도 변화와 유사한 경향을 보임을 알 수 있었다. 전류밀도가 15 A/dm^2 에서의 경도값의 변화는 실험한 모든 pH에서 약 1000 VHN 이상의 높은 값이 측정됨을 알 수 있었다. 이는 그림 10에서 볼 수 있었듯이 pH 3.5에서 전류밀도가 15 A/dm^2 일 때 전착이 잘 되었으며, 전착된 SiC입자의 양이 많은 것과 관계 있는 것으로 생각된다. 전류밀도를 20 A/dm^2 으로 하고 pH를 변화시켰을 경우 경도값의 변화는 pH가 증가하더라도 약 580~650 VHN으로 거의 일정하게 측정되었다.

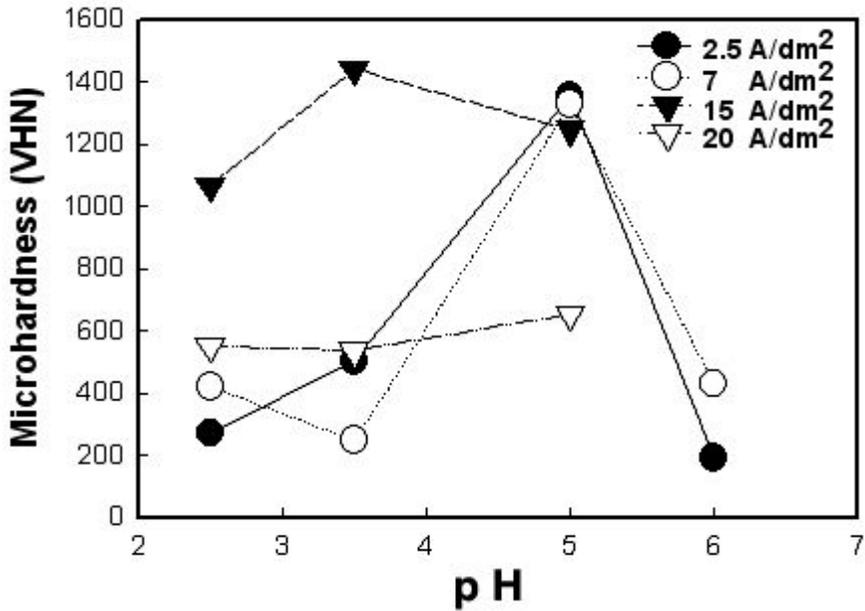


Fig. 14. Effect of pH on microhardness of Ni-SiC composite films at different current density.

그림 15는 각 pH에 따른 전류밀도별 경도값을 나타낸 그래프이다. pH를 2.5로 하고 전류밀도를 5, 7, 9, 15, 20 A/dm²으로 변화시킨 박막시료의 경도 값은 전류밀도가 증가함에 따라 경도는 계속 증가하여 15 A/dm²에서 약 1065±35 VHN의 최대값이 측정되었으며, 전류밀도가 20 A/dm²에서는 약 550±50 VHN으로 감소함을 볼 수 있었다. pH 3.5의 경우 전류밀도가 2.5 A/dm²에서는 약 652±30 VHN으로 측정되었으나, 5 A/dm²의 전류밀도에서는 경도가 약 170±10 VHN으로 급격하게 감소됨을 볼 수 있었다. 그러나 전류밀도가 7 A/dm²에서는 경도값이 완만하게 증가하였으며, 15 A/dm²에서는 경도가 급격히 증가하여 약 1350±80 VHN까지 증가하다가 전류밀도가 20 A/dm²에서는 다시 감소함을 알 수 있었다. 그러나 pH 5.0에서 실험한 모든 전류밀도 변화에 대한 경도값은 비교적 높게 측정되었으며, 9 A/dm²에서 1510±80 VHN의 가장 큰 값이 측정되었으며, 20 A/dm²에서는 약간 감소함을 알 수

있었다. 따라서 각각의 pH에서 5 A/dm²이하의 저전류밀도 영역에서는 2.5 A/dm²에서 높은 경도값이 측정되었으며, 고전류밀도 영역에서는 대체적으로 15 A/dm²에서 높은 경도값이 측정되었다. 또한 pH가 5.0인 상태에서는 전류밀도 변화에 따라 대체적으로 높은 경도값이 측정되었으며, 이는 Ni이온의 이온화가 다른 pH농도에서 보다 잘 되어 SiC입자의 양을 보다 많이 이동시켜 전착이 잘 된 것으로 생각된다. pH가 6.0에서는 대체적으로 낮은 경도값이 측정됨을 알 수 있었다.

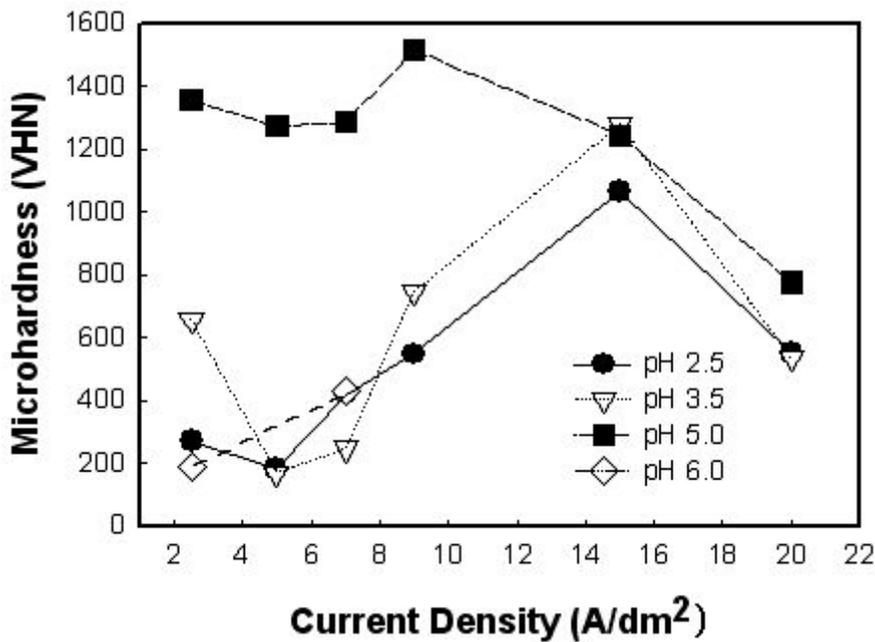


Fig. 15. Effect of microhardness on current density of Ni-SiC composite films at different pH.

교반속도에 따른 경도값을 측정하여 그림 16에 나타내었다. 교반속도가 200 rpm까지는 경도값이 증가하였으나, 교반속도를 300 rpm으로 증가시킴에 따라 경도값이 192±10 VHN까지 감소되었다. 이는 그림 11에서 본 바와 같이 SiC의 입자수가 200 rpm까지는 증가하였으나, 300 rpm 이상에서는 감소한

결과와 비슷한 형태로 생각된다.

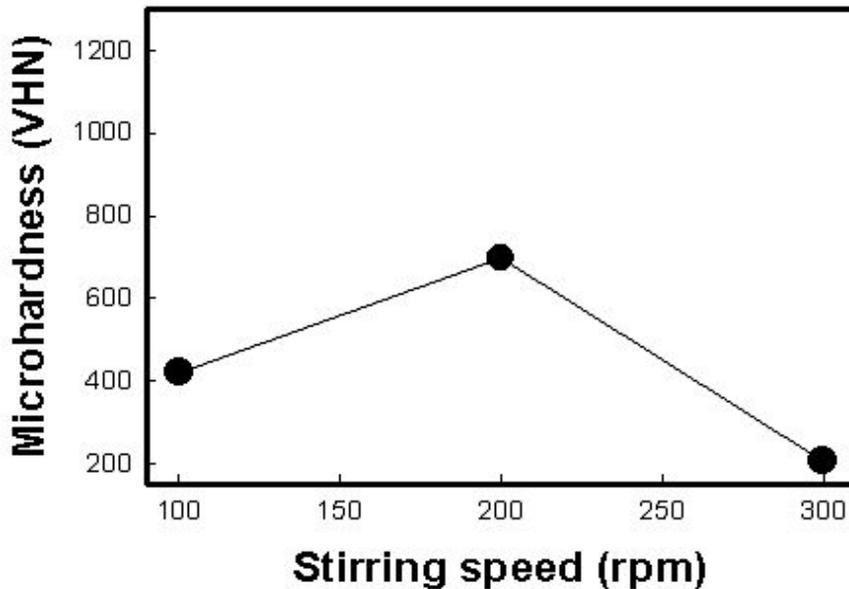


Fig. 16. Effect of rotation speed on microhardness of Ni-SiC composite films at pH 2.5 and $7\text{A}/\text{dm}^2$.

2. 인장특성

그림 17(b)는 pH를 3.5로 하고, 전류밀도를 2.5, 5, 7, 9, 15 그리고 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 으로 변화시켜 실험한 Ni-SiC 박막 시료의 인장실험 결과이다. Ni-SiC 복합도금의 변형율은 대체적으로 그림 17(a)의 Ni 변형률보다 적었다. 전류밀도가 증가함에 따라 Ni-SiC 복합도금의 변형율은 점차 작아지는 경향을 보였으며, 최대 $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 0.71% 그리고 최소 $15\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 0.37%가 측정되었다. 이는 저전류밀도에서 작은 SiC 입자들이 전착되었을 뿐 만 아니라, SiC의 양 또한 적게 전착되어 변형율이 크게 측정된 것으로 생각된다.

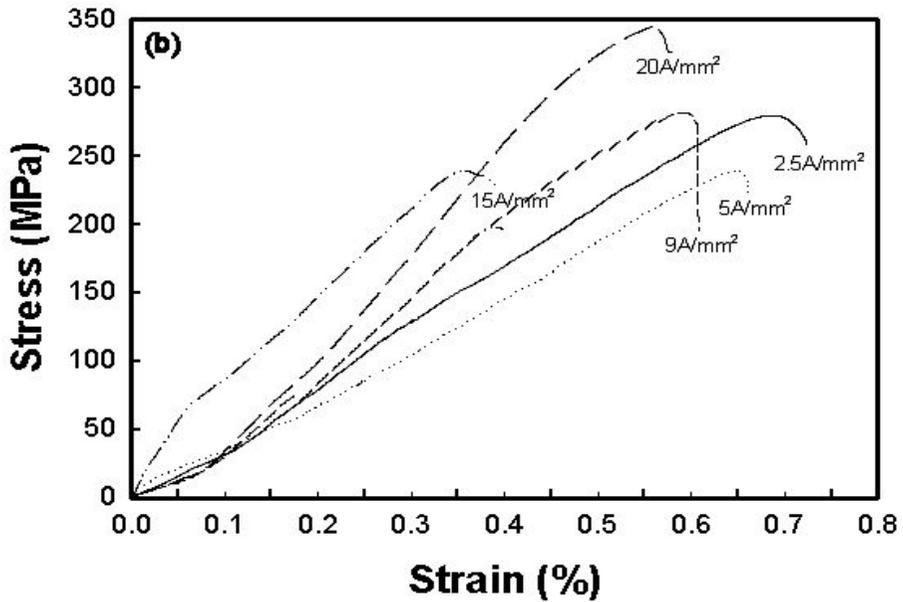
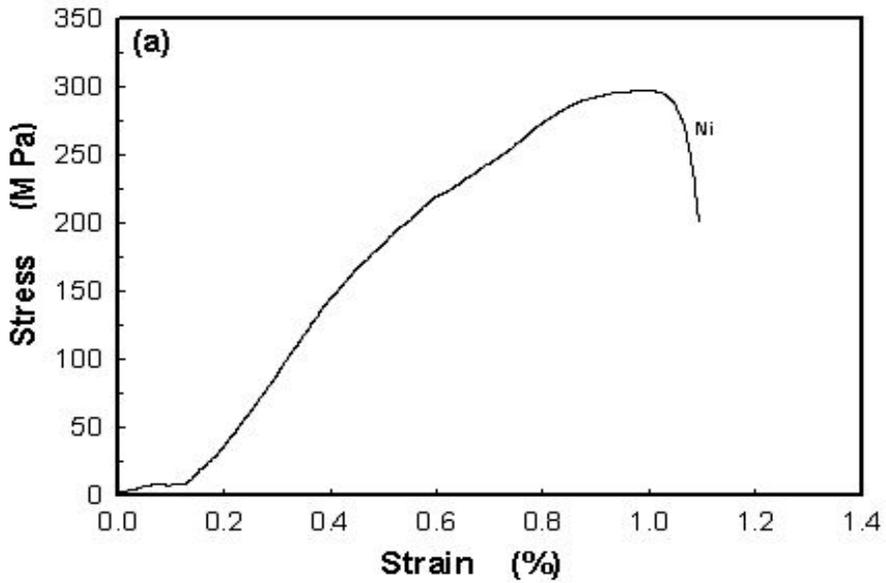


Fig.17. Effect of strain of Ni-SiC composite films with different current density.

V. 결 론

전착법에 의해 Ni-SiC 복합도금을 제작했으며, 전착용액의 pH, 전류밀도 교반속도 등의 전착조건이 Ni-SiC 박막의 형성과 기계적 특성에 미치는 영향을 검토하여 요약하면 다음과 같다.

1. 제작된 박막 시료의 X-선 회절무늬에서는 순수 Ni 피크와 Ni-SiC 복합도금의 결정 피크가 측정되었다.
2. 전류밀도를 5 A/dm^2 으로 하고, 도금시간을 5, 10, 20, 그리고 30분으로 증가함에 따라 20분까지는 SiC양이 증가하였으나, 그 이후에는 거의 일정함을 알 수 있었다.
3. pH 2.5와 pH 3.5에서는 전류밀도가 2.5 A/dm^2 에서 많은 SiC양이 고르게 전착됨을 알 수 있었으며, 전류밀도를 증가시키기에 따라 15 A/dm^2 까지는 SiC양이 크게 증가함을 알 수 있었다.
4. 교반속도가 증가함에 따라 Ni 박막층에 SiC 입자가 많이 측정되었으나 교반속도가 300 rpm 이상에서는 오히려 측정된 SiC입자수가 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 경도값 또한 200 rpm까지는 증가하였으나 300 rpm에서는 현저하게 감소되었다.
5. 순수 Ni도금층의 경도는 약 170 VHN인데 비해 Ni-SiC복합도금층의 경도는 약 420~1510 VHN으로 크게 증가하는 것으로 나타났다.
6. 5 A/dm^2 이하의 저전류밀도 영역에서는 전류밀도가 2.5 A/dm^2 에서 경도값이

높게 측정되었으며, 5 A/dm^2 이상의 고전류밀도 영역에서는 전류밀도가 15 A/dm^2 에서 높은 경도값이 측정되었다. 그리고 pH가 5.0에서는 전류밀도의 변화에 따라 1000 VHN 이상의 높은 경도값이 고르게 측정되었다.

7. Ni-SiC 복합도금의 변형률은 대체적으로 Ni의 변형률보다 적었으며, Ni-SiC 복합도금의 변형률은 전류밀도가 증가함에 따라 점차 작아지는 경향을 보였다.

참고문헌

- [1] J. Corros. Sci. Soc. of Korea, **30**, 4 (2001).
- [2] 伊藤隆司, 石川 元, VLSI의 薄膜技術. 丸善株式會社, 127~128 (1986).
- [3] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology, VCH. **15**, 481~539 (1991).
- [4] W. Metzger, Galvanotechnik, **61**, 998 (1970).
- [5] B. C. Inwood, A. E. Grwood, Tribol. Int. **11**, 113 (1978).
- [6] Sh. Ishimori, M. Shimizu, Sh. Honda, Sh. Otsuka, M. Toyota, J. Met. Finish. Soc. Jpn, **28**, 508 (1977).
- [7] S. H. Yeh, C. C. Wan, Mat. Sci. Tech. June. **11**, 589 (1995).
- [8] I. Garcia, J. Fransaer, J. P. Celis, Surface and Coating Technology, **148**, 171 (2001).
- [9] J. Zahavi, J. Hazan, Plat. & Surf. Fin. **71**, 51 (1984).
- [10] A. M. J. kariapper, J. Foster, Trans. Inst. Met. Fin. **52**, 87 (1974).
- [11] N. Guglielmi, J. Electrochem, Soc. **119**, 1009-1012 (1972).
- [12] J. Foster, B. P. Cameron, Trans. Inst. Metal Finishing, **54**, 178 (1976).
- [13] E. C. Kedward, C. A. Addison, A. A. B. Tennett, Trans. Inst. Metal Finishing, **54**, 8 (1976).
- [14] W. Metzger, R. Ott, Metal Finishing, **42**, 182 (1964).
- [15] 北原文雄. 玉井康勝. 早野歳夫. 原一郎編. 界面活性劑. 講談社. (1986).
- [16] Corros. J. Sci. Soc. of Korea, **30**, 6 (2001).
- [17] Corros. J. Sci. Soc. of Korea, **30**, 4 (2001).