

나노결정질 Ni-W 합금전착의 내부응력에 미치는 공정조건 변수의 영향

김 경 태[†] · 이정자 · 황 운 석

인하대학교 신소재공학부, 인천시 남구 용현동 253
(2012년 12월 14일 접수, 2012년 12월 26일 수정, 2012년 12월 26일 채택)

Influences of Electrodeposition Variables on the Internal Stess of Nanocrystalline Ni-W Films

Kyung-Tae Kim[†], Jung-Ja Lee, and Woon-Suk Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha University
253 Yonghyundong, Namgu, Incheon, 402-751, Korea

(Received December 14, 2012; Revised December 26, 2012; Accepted December 26, 2012)

Ni-W alloy deposits have lately attracted the interest as an alternative surface treatment method for hard chromium electrodeposits because of higher wear resistance, hardness at high temperature, and corrosion resistance. This study deals with influences of process variables, such as electrodeposition current density, plating temperature and pH, on the internal stress of Ni-W nanocrystalline deposits. The internal stress was increased with increasing the applied current density. With increasing applied current density, the grain size of the deposit decreases and concentration of hydrogen in the deposit increases. The subsequent release of the hydrogen results in shrinkage of the deposit and the introduction of tensile stress in the deposit. Consequently, for layers deposited at high current density, cracking occurs readily owing to high tensile stress value. By increasing the temperature of the electrodeposition from 60 °C to 80 °C, the internal stress was decreased. It seems that an increase in the number of active ions overcoming the activation energy at elevated temperature caused a decline in the concentration polarization and surface diffusion. It decreased the level of hydrogen absorption due to the lessened hydrogen evolution reaction. Therefore, the lower level of hydrogen absorption degenerated the hydride on the surface of the electrode, resulting in the reduction of the internal stress of the deposits. By increasing the pH of the electrodeposition from 5.6 to 6.8, the internal stress in the deposits were slightly decreased. It is considered that the decrease in internal stress of deposits was due to supply of W complex compound in cathode surface, and hydrogen ion resulted from decrease of activity.

Keywords : Ni-W, electroplating, internal stress, current density, nanocrystalline

1. 서 론

각종 산업이 고도화함에 따라 사용되는 기계부품, 공구, 금형등의 사용환경이 다양해지고 있으며, 특히 금형의 경우에 자동차, 전기전자, 사무용품 및 주방기기 등 산업 전반에 광범위하게 사용되고 있다. 또한 그 요구조건 역시 고온에서의 내마모성, 높은 경도, 윤활 이형성등 다양하다. 이러한 요구조건들은 표면특성과 밀접한 관련이 있으며, 금형의 표면에 내마모성, 경도, 윤활이형성등 고기능성을 부여하기 위한 표면처리법으로서 크게 건식도금법과 습식도금법으로 나눌 수 있다. 건식도금법으로는 질화처리(Nitriding), 화학증착(CVD), 물리증착(PVD) 등이 있다. 습식도금법은 건식도금법에 비하여 전처리가 필요 없는 등의 제조공정이 비

교적 간단하고, 비용도 적게 들며, 양산이 쉬울 뿐만 아니라 복잡하고 다양한 형상을 가진 시료의 표면에 균일한 피막을 형성시킬 수 있는 장점이 있다.¹⁾⁻⁵⁾

이러한 습식도금중에서 Ni-W 합금전착은 우수한 내마모성, 경도 및 부식저항성 등을 나타내는 것으로 알려져, 최근 경질크롬도금을 대체하기 위한 표면처리법으로 크게 주목 받고 있다. 특히, 경도는 1100 VHN 이상이 얻어져 경질크롬도금보다 높고, 800 °C까지의 고온에서도 강도 저하가 거의 없는 것으로 보고 되고 있다. 그러나, Ni-W 합금전착은 전착과정에서 20-40 kg/mm² 이상의 높은 내부응력이 생성되어 전착피막균열 발생의 주원인으로 작용하는 것이 문 제점으로 대두되고 있다. 이와 같이 내부응력의 발생 원인으로서는 결정합체설, 수소설, 이물질 공석설, 과잉에너지설, 격자결합설 등이 거론되고 있다.

이와 같은 내부응력은 전착액의 성분과 조성뿐만 아니라

[†] Corresponding author: kkt0624@hanmail.net

전착전류밀도, 전착온도 등의 공정조건에 크게 의존하는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 Ni-W 나노결정질 합금전착의 전류밀도, 전착온도, pH에 따른 전착시험을 수행하여 내부응력의 변화를 측정하고, 이를 수소흡착과 관련하여 검토하였다. 향후 XRD, TEM 등의 분석결과를 바탕으로 나노결정립 크기와 내부응력 사이의 상관관계에 대하여도 분석할 예정으로 있다.

2. 연구 방법

2.1 Ni 전착액

본 연구에서 사용한 전착액은 Ni 및 W의 공급원으로서 각각 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. Ni과 W의 공석을 원활히 하기 위한 착화제로서 구연산을 사용하였는데, 그 농도는 Ni과 W의 이온농도의 합이 되도록 하였다.

도금용액은 EP급 시약을 사용하였으며, 정량을 이온교환수에 용해하여 제조하였다. 건욕시 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이온교환수에 용해 시킨 액과 구연산을 용해시킨 액을 우선 혼합하였다. 혼합 후 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용해액을 첨가하여 기본전착액을 건욕하였다. 건욕순서가 바뀌어 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용해액이 먼저 섞이게 되면 노란색의 침전물이 생겨 건욕에 장시간 소요되는 문제점이 발생하였다.

pH조정제로서 NH_4OH 를 이온교환수와 1:1로 희석시킨 용액을 사용하여 pH를 5.0~6.8 범위에서 제어하였다.

2.2 시험편 제작

Cu에 Be를 미량 첨가한 Cu합금판재를 사용하였다. 내부응력 시험편은 전체길이는 14 cm x 1.5 cm이며, “C” 자모양의 구조를 하고 있다. 내부응력측정을 위하여 전후면의 한쪽 다리에 해당되는 면적만 전착이 가능하도록 노출되어 있고, 다른 부분은 전부 내산·내알카리성 코팅제로 코팅되어 있다. 즉, 이와 같은 구조를 하고 있어 전착에 의해 전착층에 내부응력이 발생하면 응력 정도에 따라 응력시험편의 다리는 벌어진다. 다리의 면적은 한 면이 7.6 cm x 0.5 cm로 3.8 cm²으로 양면에 전착이 되므로 전체 전착면적은 7.6 cm²이다.

2.3 전해조

20 cm x 10 cm x 10 cm의 아크릴 재질의 전해조를 제작하여 사용하였으며, 전극간의 거리를 10 cm로 유지하였다. 양극으로는 5 cm x 9 cm의 크기의 Ti 판재에 Pt도금을 한 전극 2개를 설치하여 사용하였다.

2.4 전착조건

전착시 온도유지를 위하여 30 cm x 60 cm x 25 cm 크기

의 Water bath를 사용하였으며, 정전류 공급으로 미국 Agilent E3 611A DC Power Supply를 이용하였다.

2.5 내부응력 측정

도금층의 내부응력을 측정하기 위하여 Deposit stress analyzer를 이용하여 측정하였다. 전착층의 두께와 응력시편의 벌어진 거리를 U 값으로 측정하여, 아래 식(1)으로 내부응력을 환산하였다.

$$S = 5.94 \times \frac{UK}{T} \text{ kg/mm}^2 \quad (1)$$

S = 내부응력 kg/mm² U = 스케일 눈금수 합계
K = 보정계수 T = 전착된 도금두께(μm)

3 연구결과 및 고찰

3.1 전착두께가 내부응력에 미치는 영향

공정조건에 따른 내부응력의 변화를 시험하기 위하여 전착시험편의 두께를 결정하고자 하였다. 따라서 55~65 °C, 1~2 A/dm² 등의 전착조건에서 약 6 μm 두께까지의 시험편을 제작하며, 내부응력을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 1에 정리하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 내부응력은 위의 시험한 모든 범위에서 인장응력으로 나타났다. 전착초기에는 응력이 75 kg/mm² 이상으로 매우 높은 값을 나타내었으나, 전착두께가 증가하면 내부응력은 급격히 감소하여 약 1 μm 두께에서는 40 kg/mm² 이하로 감소하였다. 그리고 전착두께가 4 μm 이상에서는 내부응력은 두께에 따라 크게 변화하지 않았다. 따라서 본 연구에서의 내부응력 측정은 전착층 두께 6 μm를 기준으로 하였다.

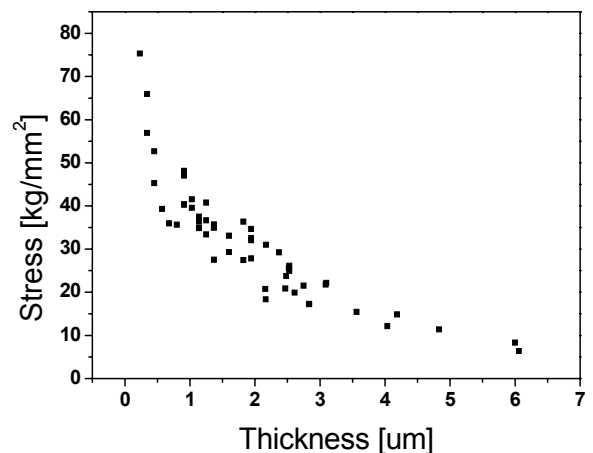


Fig. 1. Effect of plating thickness on the internal stress of Ni-W electrodeposits.

이 결과는 대부분의 금속전착에서 전착층 두께가 증가할수록 내부응력이 감소하는 경향과 일치하고 있다. 특히, Mizushima 등⁶⁾은 본 실험과 유사한 구연산을 첨가한 조건의 용액에서, 약 1 μm 두께에서 약 60 kg/mm^2 , 2 μm 두께에서 약 30 kg/mm^2 , 3 μm 두께에서 약 20 kg/mm^2 으로 내부 응력이 감소하는 결과를 얻어 본 실험의 경향과 거의 일치하고 있다.

이와 같이 전착초기에 내부응력이 높은 이유는 소지층과 Ni-W 합금전착층의 격자의 불일치에서 발생하는 것으로 생각되는데, 전착초기 단계에는 변형에너지와 표면에너지를 고려해야한다. 즉, 소지층과 전착층 사이에 격자가 일치하면 변형에너지가 없어져 계면에너지가 감소하고, 격자가 일치하지 않으면, 변형에너지가 커져 계면에너지는 증가한다. 그러나, 전착두께가 두꺼워질수록 이 효과는 완화된다.

3.2 전류밀도가 내부응력에 미치는 영향

Ni-W 합금도금은 공정조건 중 전류밀도에 따라 전착층의 W 공석량이 크게 변화하며, 제반 기계적 성질도 이에 따라 변화하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾⁻⁸⁾ 따라서 공정조건 중 전류밀도가 내부응력에 미치는 영향도 매우 클 것으로 판단되어, 0.2 ~ 2.0 A/dm^2 의 범위에서 전착시험을 수행하고 내부응력을 측정하였다.

Fig. 2에 전착온도 70 $^{\circ}\text{C}$, 75 $^{\circ}\text{C}$, 및 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 실험결과를 나타내었다. 시험한 모든 범위의 온도에서 내부응력은 전류밀도가 증가할수록 상승하는 결과가 얻어졌다. 그리고 1.0 A/dm^2 의 이상의 전류밀도에서는 본 측정장치의 측정범위를 초과하는 높은 내부응력값을 나타내어 측정이 불가능하였다. 내부응력의 발생기구로서는 여러가지 메커니즘이 제안되어 있으나, Ni계 전착에 대하여는 수소의 공석과 방출이 내부응력 발생의 주요인으로서 설명되고 있다. Armyanov 등⁹⁾과 Tsuru 등¹⁰⁾은 Fe 전착에서 수소의 용해가 격자상수의 팽창을 가져오고, 또한 전착층으로부터 수소의 방출에 의해 내부응력 발생의 주요인이 되는 것으로 설명하고 있다. 또한 이는 저전류효율과 관계가 있는 것으로 판단하고 있다.

Mizushima 등¹¹⁾도 전류밀도가 증가할수록 내부응력이 증가하는 것을 결정립 크기와 수소 용해도의 관계로 설명하였다. 즉, 수소의 용해도는 결정립 내부보다 결정립 경계에서 클 것으로 생각하였는데, 이는 결정립 크기가 작을수록 수소 용해의 구동력이 증가하는 것과 일치한다. 따라서 전류밀도가 증가하면 전착층의 결정립 크기는 감소하며, 전착층에서의 수소의 농도는 증가한다. 수소의 방출은 전착층의 수축을 초래하고 전착층의 인장 내부응력을 발생시킨다. 이와 같이 본 연구에서 고전류밀도 영역에서 인장응력의 증가는 전착층의 높은 수소농도로 설명할 수 있으며, 결론적으로 고전류밀도에서의 전착층의 균열은 높은 인장응력값에 의존하는 것으로 판단된다.

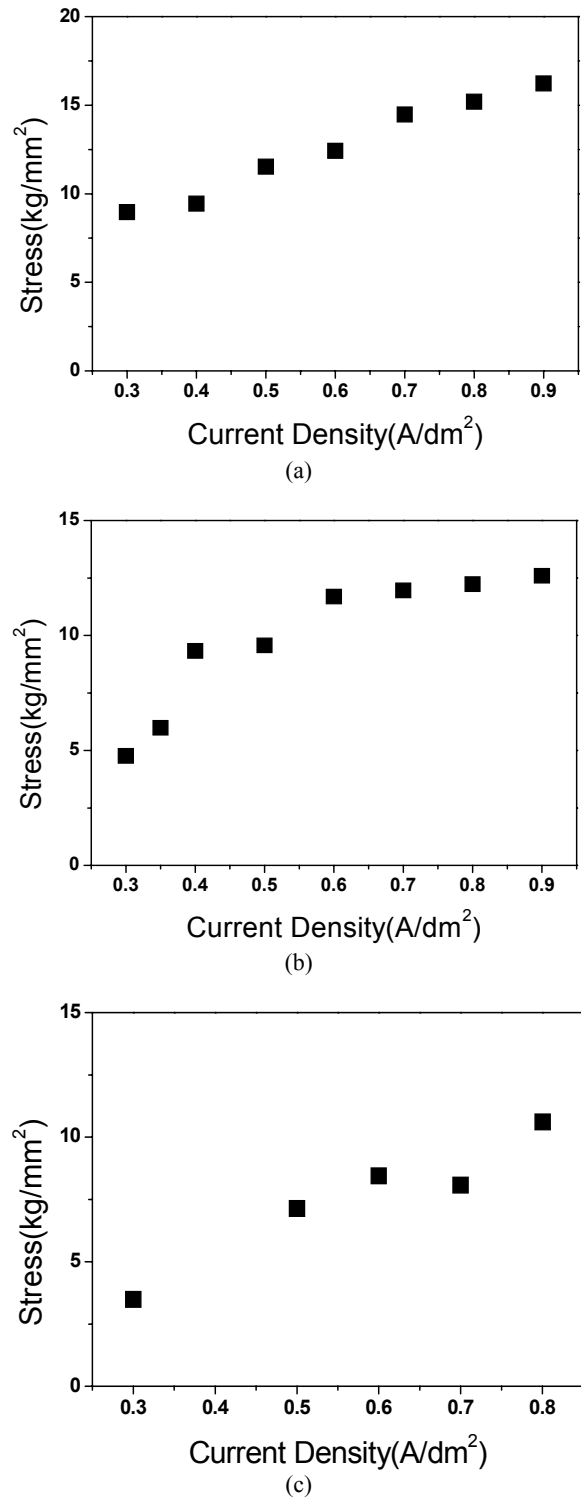
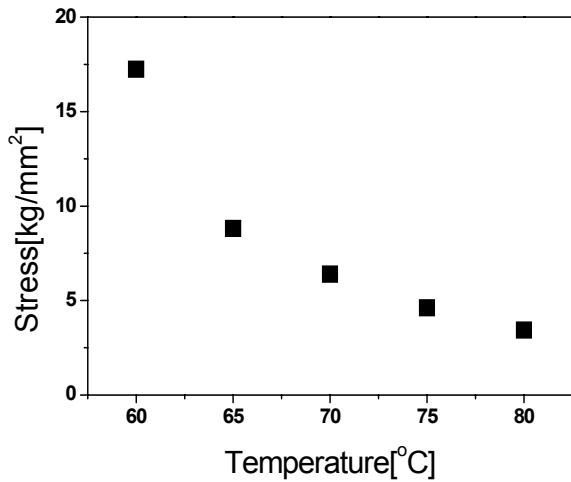


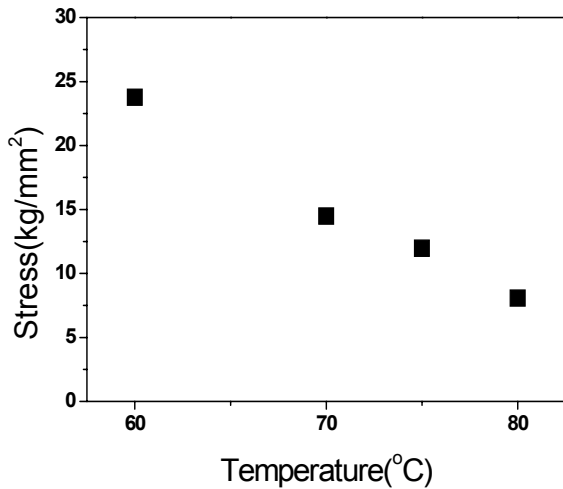
Fig. 2. Effect of current density on the internal stress of Ni-W electrodeposits. (a) 70 $^{\circ}\text{C}$ (b) 75 $^{\circ}\text{C}$ (c) 80 $^{\circ}\text{C}$.

3.3 전착온도가 내부응력에 미치는 영향

전착온도에 따른 내부응력의 변화를 분석하기 위하여, 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 전착실험을 하여 내부응력을 측정하였



(a)



(b)

Fig. 3. Effect of temperature on the internal stress of Ni-W electrodeposits. (a) 0.3A/dm² (b) 0.7A/dm².

다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 시험한 모든 전류밀도 범위에서 전착온도가 상승할수록 내부응력은 감소하는 결과가 얻어졌다.

이와 같이 전착온도의 상승에 따라 내부응력이 감소하는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. Seo등¹²⁾이 보고한 바와 같이, 온도상승에 따라 농도분극과 표면 확산의 감소는 cathode 쪽으로의 높은 이온의 공급과 고온에서의 핵생성 및 성장을 위한 활성화에너지 이상의 활성화 이온 수의 증가에 의해서 발생하는데, 이와 같은 현상은 수소생성 반응을 저하시키기 때문에 수소 흡착을 감소시키고, 결과적으로 낮은 수소 흡착은 표면의 수소화물을 감소시키고 전착층의 내부응력을 감소시킨다고 생각할 수 있다.

3.4 pH가 내부응력에 미치는 영향

pH가 내부응력에 미치는 영향을 검토하기 위하여 pH

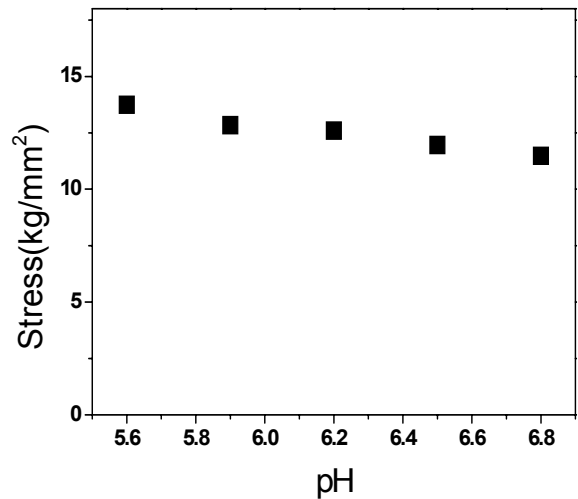


Fig. 4. Effect of pH on the internal stress of Ni-W electrodeposits.

5.6~6.8 범위에서 전착시험을 수행하였다. pH 범위의 설정은 전해액이 안정한 범위로 결정하였다. 이 때의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Ni-W 합금의 전착에 있어서 전착액의 pH는 Ni와 W의 mole비, 그리고 구연산의 농도에 따라 착화합물의 형성에 관계하므로 매우 중요하다. 본 실험에서 pH가 증가할수록 내부응력이 감소하는 결과가 얻어졌다. 이와 같이 pH 증가에 따라 cathode 표면에 W가 석출되기 쉬운 활성상태인 W착화합물의 공급이 원활하기 때문인 것과 전술한 바와 같이 내부응력에 영향을 미치는 수소이온의 활동도 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노결정질 Ni-W 합금전착에 있어서 내부응력에 미치는 각종 공정조건 변수의 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

전착전류밀도가 상승할수록 Ni-W 합금전착층의 내부응력은 증가 하였으며, 전류밀도는 Ni-W 합금전착층의 내부응력 변화에 가장 큰 영향을 미치는 변수인 것으로 확인되었다. 그리고 고전류밀도 영역에서 인장응력의 증가는 전착층의 높은 수소농도로 설명할 수 있으며, 결론적으로 고전류밀도에서의 전착층의 균열은 높은 인장응력값에 의존하는 것으로 판단된다.

전착온도가 상승할수록 Ni-W 합금전착층의 내부응력은 감소하는 결과가 얻어졌다. 온도상승에 따라 cathode 쪽으로의 높은 이온의 공급과 고온에서의 핵생성 및 성장을 위한 활성화 이온 수의 증가에 의해서 농도분극과 표면확산의 감소가 발생하는데, 이와 같은 현상은 수소생성 반응을 저하시키기 때문에 수소 흡착을 감소시키고, 결과적으로 낮은 수소

흡착은 표면의 수소화물을 감소시키며 전착층의 내부응력을 감소시키는 것으로 생각된다.

pH가 증가할수록 내부응력이 감소하는 결과가 얻어졌다. 이와 같이 pH 증가에 따라 음극표면에 W가 석출되기 쉬운 활성상태인 W착화합물의 공급이 원활하기 때문인 것과 내부응력에 영향을 미치는 수소이온의 활동도 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. W. Goldstein, W. Rostoker, and F. Schossberger, *J. Electrochem. Soc.*, **44**, 104 (1957).

2. T. Watanabe, *J. Met. Fin. Soc. Japan*, **38**, 210 (1987).
 3. A. M. El-Sherik and U. Erb, *Plat. Surf. Fin.*, **82**, 85 (1995).
 4. J. D. Bonino, P. Pouderoux, C. Rossinol, and A. Rousset, *Plat. Surf. Fin.*, **79**, 62 (1992).
 5. R. H. Song, J. S. Kim, and S. I. Pyun, *J. Met. Fin. Soc. Korea*, **20**, 154 (1987).
 6. I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen, and M. A. J. Somers, *Electrochim. Acta*, **51**, 6128 (2006).
 7. S. K. Lee, J. Y. Moon, H. R. Yoo, S. S. Jang, and W. S. Hwang, *Corros. Sci. Tech.*, **30**, 156 (2001).
 8. S. K. Lee, H. R. Yoo, S. S. Jang, and W. S. Hwang, *Corros. Sci. Tech.*, **30**, 164 (2001).
 9. S. Armyyanov and G. S. Sotirova-Chakarova, *Metal Finish.*, **91**, 59 (1993).
 10. Y. Tsuru and M. Kawamoto, *J. Jpn. Inst. Metals*, **55**, 56 (2004).
 11. I. Mizushima, P. T. Tang, H. N. Hansen, and M. A. J. Somers, *Electrochim. Acta*, **51**, 6128 (2006).
 12. M. H. Seo, D. J. Kim and J. S. Kim, *Met. Mater. Int.*, **13**, 365 (2007).