

Ni-W 합금전착층중의 W함량과 열처리에 따른 결정구조 및 기계적 성질 변화에 관한 연구

이 수 갑·유 황 룡*·장 시 성*·황 운 석
인하대학교 재료공학부, *재능대학 표면처리과

Effects of W Content and Heat-treatment on Crystal Structure and Mechanical Property of Ni-W Alloy Deposit.

S. K. Lee, H. R. Yoo*, S. S. Jang*, W. S. Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha Univ.

*Dept. of Surface Treatment, Jaenung College

Effects of W content and heat-treatment on crystal structure and mechanical property of Ni-W alloy deposit were investigated. Ni-W alloy deposits containing 17wt.% to 41wt.% W were obtained by electrodeposition method from a citric acid-ammonia deposition solution. From results of XRD and SEM analyses, the Ni-W alloy deposit preferentially grew (111) orientation and Ni-20wt.% W deposit as a solid solution had higher lattice parameter than pure Ni. Its crystal structure was transformed from Ni-W solid solution to the mixture of fine grain and amorphous structure with increasing W content. Therefore the flatness of Ni-W alloy deposit was increased. The microhardness of Ni-W alloy deposit was slightly increased from 550VHN to 625VHN with increasing W content due to solid solution hardening and grain refinement effects. The hardness was increased with an elevation of heat-treatment temperature and showed the highest value of 1360VHN at 600°C. The hardness of Ni-W alloy deposit which was heat-treated in low vacuum degree (60 Torr) was higher than that in high vacuum degree (1.2×10^{-5} Torr). It was considered that WO_3 was precipitated in the low vacuum degree.

Keywords : Ni-W alloy deposit, grain size, heat-treatment, hardness, crystal structure

1. 서 론

철족 금속과 W합금전착은 Brenner¹⁾에 의해 광범위하게 정리되었다. 이 후 Ni-W 합금전착의 특성에 대하여 본격적인 연구가 수행되어, 우수한 내마모성, 경도 및 부식 저항성등을 나타내는 것으로 보고되고 있다.²⁾⁻⁶⁾

Ni-W합금전착에 있어서 전착중 W함량에 따라

여러 성질이 변화한다. Omi등⁴⁾은 암모니아-구연산욕에서 W함량이 다른 Ni-W합금전착층을 제조하여 XRD분석을 수행한 결과, W함량이 38wt.%까지는 fcc 고용체로 석출되고, 38~44wt.%W의 합금전착층의 경우에는 결정립의 크기가 현저하게 작은 fcc와 유사한 결정이 되고, 약 44wt.%이상에서는 비정질화하는 경향을 나타내는 것으로 보고하고 있다. 또한 Yamasaki등^{5,6)}은 Ni-W합금전착층중의 W함

량이 증가함에 따라 XRD 피크가 broad하게 되고, 약 44wt.%W에서 비정질의 피크가 나타나 비정질화하는 결과를 나타내는 것으로 보고하여, Omi와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 Kim등⁷⁾은 전류밀도에 따른 Ni-W합금전착층의 합금조성 및 결정구조의존성을 이용하여 결정질상태인 Ni-30wt.%W와 비정질상태인 Ni-50wt.%W합금전착층이 반복되는 결정질/비정질의 다층전착의 제작이 가능하다는 것을 보고하고 있다.

본 연구에서는 암모니아-구연산용액을 사용하여 W함량이 각기 다른 Ni-W합금전착층을 제조한 후, XRD와 SEM분석을 이용하여 W함량이 결정구조 및 표면석출형상에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 Ni-W합금전착층의 열처리 온도를 변화시켜 열처리 시험을 수행하고 열처리에 따른 기계적 성질 변화와 조직과의 관계를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 시험편 제작

본 연구에서 Ni-W 합금전착층을 제작하기 위해서 사용한 전착용액 조성 및 전착조건, 전해조, 시험편 등은 전보⁸⁾와 같으며 전착실험을 수행하여 W함량이 17~41wt.%를 함유하는 Ni-W합금전착층을 제조하였다.

2.2 전착층중의 텅스텐함량 분석

Ni-W합금전착층중의 W함량은 일본 Seiko Instruments사의 SPS 700A ICP분석기를 이용하여 분석하였다.

2.3 열처리 시험

열처리에 따른 기계적 성질 변화를 검토하기 위해서, Ni-39wt.%W와 41wt.%W를 함유하는 전착층의 두께를 50 μ m이상으로 형성시킨 후, 진공도가 각각 60Torr와 1.2 $\times 10^{-5}$ Torr조건에서 온도를 550, 600, 650, 700 $^{\circ}$ C로 상승시켜 1시간동안 유지한 후 공냉 및 노냉을 하였다.

2.4 전착조건에 따른 석출형상 및 전착층 결정구조 변화 검토

합금전착층의 표면석출형상은 Hitachi사의 S-4200

SEM을 이용하여 관찰하였다. 또한, W함량에 따른 합금전착의 결정구조 변화에 대한 고찰을 위하여 XRD분석을 수행하였다. XRD분석은 Phillips사의 PW3040 X선회절시험기를 사용하였으며, Cu-K α 선을 이용하여 40kV, 40mA의 조건에서 수행하였다.

2.5 경도시험

전착상태의 경도와 열처리 후의 경도를 측정하기 위하여 일본 Mitutoyo사의 MVK-E3 Microvickers hardness tester를 이용하여 하중 100g으로 5초간 경도시험을 수행한 후, Indentor자국을 측정하여 경도치로 환산하였으며, 6회 측정하여 최고값과 최저값을 제외한 나머지 4회 측정치의 평균값을 경도치로 채택하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전착층중의 W함량에 따른 결정구조 변화

Ni-W합금전착층중의 W함량에 따른 결정구조의 변화를 검토하기 위하여 XRD분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 20~39wt.%W를 함유한 Ni-W합금전착층 모두에서 Ni피크만이 나타난 것과 Fig. 2의 Ni-20wt.%W 합금전착층의 격자상수를 나타낸 그림에서 보는 바와 같이 순 Ni의 격자상수 $a=3.52\text{\AA}$ 인 데 비하여 Ni-20wt.%W 합금전착층의 경우에 $a=3.58\text{\AA}$ 인 것으로 보아, Ni-W합금전착층은 W이 Ni격자내에 완전히 고용되어 있는 면심입방구조(fcc)의 결정질 형태로 석출되는 것을 알 수 있으며, 이는 Kim등⁷⁾과 Omi등⁴⁾의 보

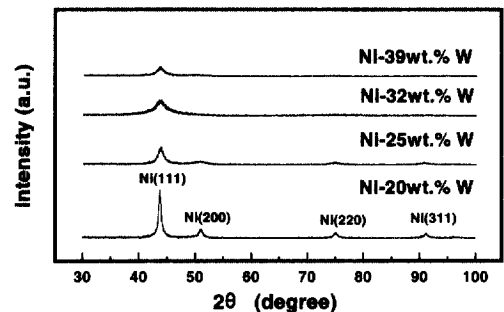


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ni-W alloy deposits for various W contents.

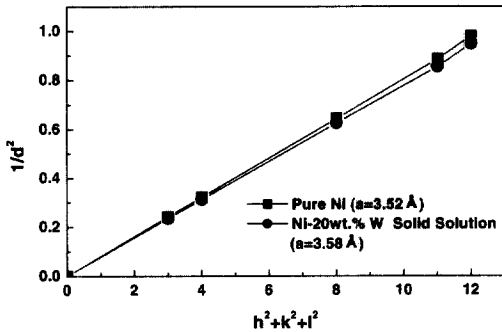


Fig. 2. Comparison of lattice parameters of pure Ni and Ni-20wt.% alloy deposit.

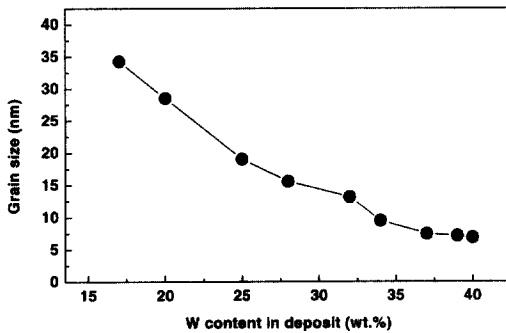


Fig. 3. Effect of W content on grain size of Ni-W alloy deposit.

고와도 일치하는 결과이다. 그리고, (111) 피크가 주 피크로 나타나 (111)면이 우선성장방위인 것으로 생각된다. Landa등¹⁰⁾은 W함량이 5wt.%이하인 합금전착층의 우선성장방위가 (200)면인 것으로 확인하고 있는데, 이 결과와 비교해 보면 Ni-W합금전착층의 우선성장방위는 전착층의 W함량에 영향을 받는 것으로 판단된다.

또한, W함량이 증가함에 따라 주피크인 (111) 피크와 그 외 모든 피크의 강도가 감소하고 있으며, 32wt.%이상의 W를 함유한 경우에는 (111) 피크만이 나타나고 있다. 그리고, X선 회절피크의 강도 감소와 함께 2θ 폭이 증가하는 경향을 나타내어, W함량이 증가함에 따라 Ni-W합금전착층은 W이 Ni에 고용된 형태의 결정질로부터 비정질화가 진행되는 것으로 판단된다.

XRD 분석결과를 바탕으로 석출되는 결정립의 크기를 정량적으로 분석하기 위해서 다음의 Scherrer

식⁹⁾을 이용하여 개략적으로 결정립 크기를 계산하였으며, 이를 Fig. 3에 나타내었다.

$$B = \frac{0.9 \lambda}{L \cos \theta} \quad (1)$$

여기서 B 는 결정립의 크기(Å)이며, λ 는 CuK α 선의 파장($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$)이다. 그리고 L 은 최대회절각도 I_{max} 의 반가폭이며, θ 는 I_{max} 에서의 회절각을 나타낸다.

위의 식 (1)로 부터 구한 결정립 크기를 보면, 전착층중의 W함량이 17wt.%인 경우에 34nm였으나, W함량이 증가함에 따라 크기가 연속적으로 감소하는 경향을 나타내어 37wt.%이상에서는 7nm 정도의 아주 미세한 결정립으로 석출하는 것을 알 수 있다.

이상의 W함량에 따른 결정구조 및 결정립 크기 변화에 대하여 검토한 결과를 정리하면, Ni-W합금 전착층은 W이 Ni에 고용된 단상의 fcc 고용체로 석출되고, W함량이 증가할수록 결정립은 미세화하는 것으로 나타났다. 이는 38wt.%까지는 Ni-W고용체로 석출하며, 그 이상에서는 아주 미세한 fcc 고용체와 이와 유사한 결정질로 석출하는 것으로 보고한 Omi등⁴⁾의 결과와 잘 일치하는 것이다.

3.2 W함량에 따른 석출형상

W함량에 따른 Ni-W합금전착층의 석출형상을 검토하기 위해서 W함량이 서로 다른 Ni-W합금전착층을 제작하여 SEM관찰을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. W함량 20wt.%에서는 침상형태로 석출하는 양상이 나타났으며, 그 이상의 W함량에서 전착층은 미세하게 석출하며, 표면은 평활한 양상을 나타내고 있다. 이는 전술한 Fig. 1~3의 결과와 일치하는 것이다.

또한, 전착층 표면의 광택도를 육안으로 관찰한 결과 Miyashige등¹⁰⁾의 연구결과에서 확인된 바와 같이, 저전류밀도에서 제작한 W함량이 낮은 전착층보다 W함량이 높은 고전류밀도에서 제작한 전착층의 경우에 광택도가 더 우수한 것으로 나타났다.

본 저자등⁸⁾의 앞선 연구결과에서 언급한 전착층중의 W함량이 증가함에 따라 급격한 수소발생으로 인하여 전류효율이 감소하는 것으로 볼 때, W함량

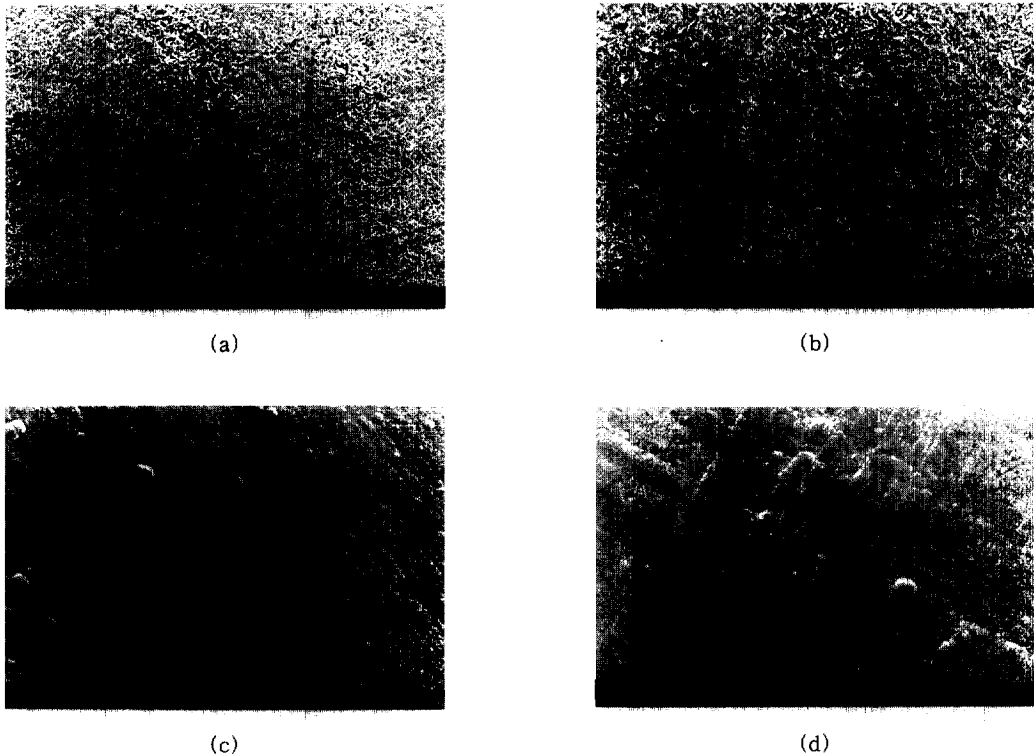


Fig. 4. Surface morphologies by SEM of Ni-W alloy deposits for various W contents. ((a) 20wt.%W, (b) 25wt.%W (c) 32wt.%W (d) 39wt.%W)

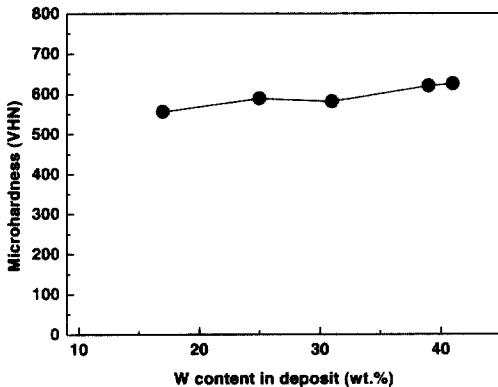


Fig. 5. Effect of W content on microhardness of Ni-W alloy depos

이 증가함에 따라 급격한 수소의 발생은 음극표면에서의 수소가 차지하는 면적이 증가하는 것을 의미한다. 이것은 전착된 Seed의 성장을 방해하기 때문에 Seed의 성장보다는 미세한 Seed의 생성이 더

우세하고, 또한 다량으로 발생한 수소가 전착층내로 혼입되어 결정의 장범위 규칙성을 깨뜨리는 등의 영향으로 W함량이 증가함에 따라 결정립이 미세화되며, 표면의 평활도 증가하는 것으로 생각된다.

3.3 W함량에 따른 기계적 성질 변화

W함량에 따른 기계적 성질 변화를 검토하기 위해서 Ni-17~41wt.%W 합금전착층을 제작한 후, 경도시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 17wt.%에서는 경도가 약 550VHN을 나타내었으며, W함량이 증가함에 따라 경도는 상승하여 41wt.%에서 최고경도인 625VHN을 나타내었다.

이러한 W함량 증가에 따른 경도상승은 Ni기지에 W이 고용됨에 따른 고용경화효과와 전술한 결정립의 미세화때문인 것으로 판단된다. Yamsaki등^{5,6)}은 N-W합금전착층의 결정입계의 크기는 1~2nm이며, 결정립 크기가 감소함에 따라 경도는 상승하게 되나, 10nm이하로 결정립 크기가 감소하면 결합부위

인 결정입계의 부피 분율이 크게 증가하기 때문에 경도는 감소하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 W 함량이 17~41wt.%인 범위에서 경도가 약 550~625VHN으로 W함량에 따른 경도상승효과가 크지 않은 것은 앞선 연구 결과⁸⁾에서처럼, W함량이 높은 Ni-W합금전착층 제작시 과도하게 발생한 수소가 전착층내부로 침투하여 도금층의 치밀도를 저하시키고, W함량의 증가에 따라 결정립이 미세하게 석출되므로 결합인 결정입계의 부피분율이 증가하여 고용경화효과와 결정립 미세화에 따른 경도상승효과를 상쇄하기 때문인 것으로 판단된다.

3.4 열처리에 따른 기계적성질 변화

W함량이 각각 39, 41wt.%인 Ni-W합금전착층에 대하여 진공도를 60Torr, 1.2×10^{-5} Torr, 온도를 상온, 550, 600, 650, 700°C로 하여 1시간동안 열처리 한 후 공냉 및 노냉시킨 시편에 대한 경도시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 진공도와 W함량에 관계없이 온도상승에 따라 경도는 증가하여 600°C에서 최고 경도값이 얻어졌으며, 그 이상의 열처리온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 60Torr의 저진공에서 열처리한 경우가 1.2×10^{-5} Torr의 고진공에서 열처리한 경우보다 더 높은 경도값을 나타내었으며, W함량이 41wt.%인 전착층을 60Torr, 600°C에서 1시간동안 열처리한 경우 경도값은 1360VHN으로 최고값을 나타내었다.

3.5 열처리온도에 따른 결정구조의 변화

열처리에 따른 기계적 성질 변화와 진공도에 따

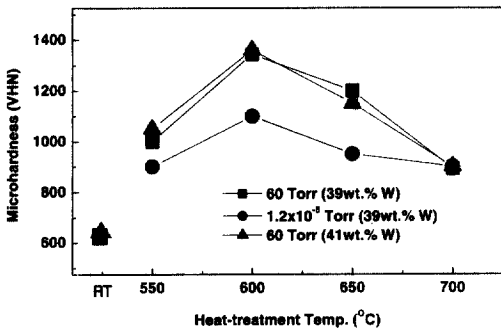


Fig. 6. Effect of heat-treatment on microhardness of Ni-W alloy deposit.

른 열처리후 경도 변화 원인에 대한 검토를 위하여 XRD분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 정리하였다.

Fig. 7은 1.2×10^{-5} Torr에서의 열처리온도에 따른 XRD패턴 변화를 나타낸 것이다. 열처리전 전착상태에서 상당히 확장된 상태인 (111)피크가 열처리 온도 상승에 따라 피크 폭이 좁아지고, 강도는 크게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 (200), (222) 등의 Ni-W고용체 피크도 출현하고 있다. 그리고 (111)면의 피크 강도가 (200), (222)피크 강도보다 현저하게 크게 나타나고 있어, 열처리시 Ni-W합금 전착층은 강한 (111) annealing texture를 가지는 것으로 판단된다.

또한 열처리온도 600°C에서 순수한 W 피크가 출현하고 있으며, 이것은 상온에서 Ni기내에 과고용

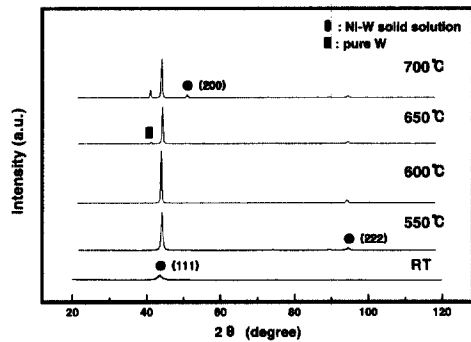


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Ni-39wt.%W alloy deposit for various heat-treatment temperatures.

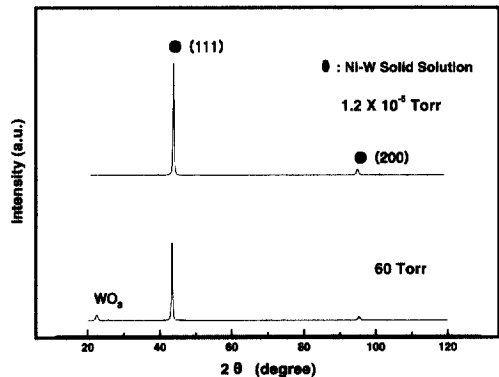


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Ni-39wt.%W alloy deposit after heat-treatment at different vacuum conditions.

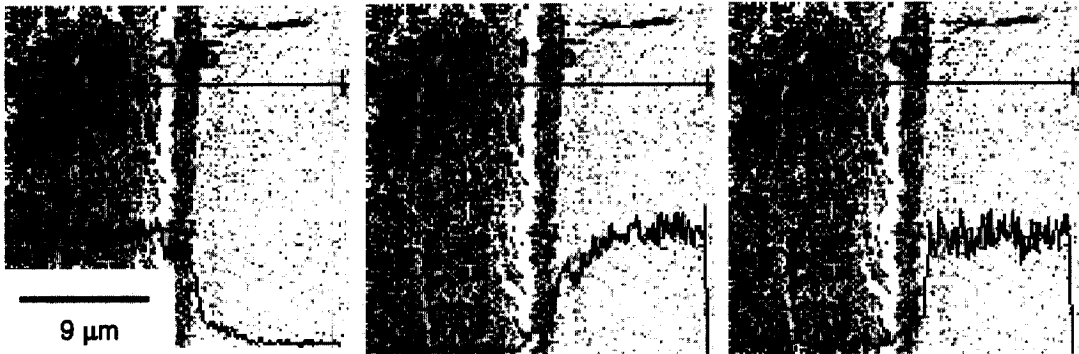


Fig. 9. Cross-sectional line-profile by EDS of Ni-39wt.%W alloy deposit after heat-treatment at 650°C.

된 W이 고용체를 이탈하여 석출하기 때문인 것으로 판단된다.

위에서 언급한 Yamsaki등^{5,6)}의 연구결과로 볼 때, 10nm이하의 결정립이 열처리에 따라 크기가 증가하여 결정입계의 파괴분율을 감소시켜 경도가 상승하고, 결정립의 크기가 10nm일 때 결정립미세화로 인하여 가장 경도가 높게 나타난다. 본 실험에서 사용한 Ni-39, 41wt.%W합금전착층의 열처리전 결정립 크기는 약 7nm이고, 전류효율이 약 48% 정도로 낮아 많은 양의 수소가 전착층 내부로 혼입되었을 것으로 판단된다. 따라서 열처리온도에 따른 경도 상승은 결정화도 증가에 따른 결정립의 성장과 내부에 혼입된 수소의 이탈로 인한 조직의 치밀화에 기인하는 것으로 판단되며, 600°C이상에서 경도가 감소하는 원인은 온도상승에 따른 결정립의 임계치이상으로성장하는 것과 경도가 낮은 고온안정상인 W 석출때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8의 진공도에 따른 열처리후 XRD패턴변화를 보면, 저진공에서 열처리한 경우에 텅스텐산화물인 WO_3 피크가 출현하는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 저진공에서 열처리한 경우가 고진공에서의 경우보다 경도가 높은 원인으로 Ni-W고용체의 결정화도 증가와 텅스텐산화물 석출에 의한 시너지효과 때문인 것으로 판단된다.

3.6 열처리후 전착층과 모재사이의 확산층형성

Fig. 9에 650°C에서 1시간동안 열처리한 후 전착층 단면에 대한 Line - profile분석결과를 나타내었다. 열처리후 모재(Fe)와 전착층 사이에 Fe-Ni-W

이 혼재되어 있는 확산층이 존재하고 있는 것을 확인하였다. 모재쪽 확산층내에 존재하고 있는 성분의 양을 볼 때 모재인 Fe가 가장 많고 Ni, W순으로 나타나, 원자반경이 Fe와 비슷한 Ni이 W보다 빠른 속도로 모재내부로 확산해 들어간 것을 알 수 있다. 또한 Ni-W합금전착층 내에서도 모재와의 경계부분에 Fe가 존재하는 것으로 보아 열처리시 모재의 Fe역시 전착층내로 확산해 들어간 것을 알 수 있다. 이러한 모재와 전착층사이에 확산층이 존재하는 것으로 볼 때, 열처리후 모재와 전착층간의 밀착성은 매우 우수한 것으로 판단된다.

4. 결 론

착화제로서 구연산을 사용한 전착용액에서 제조한 Ni-W합금전착층중의 W함량과 열처리가 결정구조와 기계적성질에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD분석결과 Ni-W합금전착층의 우선성장방위는 (111)면임을 알 수 있었다. 또한, 전착층의 W함량이 증가함에 따라 X선 회절피크의 강도가 감소하고, 2θ 의 폭이 증가하는 경향을 나타내어, W함량이 증가함에 따라 W이 Ni에 고용된 형태의 결정질로부터 미세한 결정질 및 비정질이 혼재된 형태로 석출양상이 변화하는 것으로 판단된다.

2. SEM을 통하여 전착층 표면을 관찰한 결과 W함량 20wt.%에서는 침상형태로 석출하는 양상을 보이며, W함량이 증가함에 따라 전착층은 미세하게 석출되어 전착층 표면의 평활도가 증가하는 것을

알 수 있다. 전착상태를 육안으로 관찰하였을 때 저전류밀도에서 제작한 W함량이 낮은 전착층보다 W함량이 높은 고전류밀도에서 제작한 전착층의 경우에 광택도가 더 우수한 것으로 나타났다.

3. W함량이 증가함에 따라 고용경화효과와 결정립 미세화로 인하여 경도는 상승하였다. 그러나 W함량 증가에 따른 경도상승은 크지 않았다. 전착층 내부로의 수소 혼입과 과도한 결정립 미세화로 인하여 결정입계등 전착층내부에서 결합부의 부피분율이 증가하여 위의 경도상승효과를 상쇄하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 진공도와 W함량에 관계없이 온도상승에 따라 경도는 상승하여 600°C에서 최고값을 나타낸 이후 그 이상의 열처리온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

XRD분석결과 열처리온도에 따른 경도상승은 Ni-W고용체의 결정화도 증가에 기인하는 것으로 판단되며, 열처리온도가 600°C이상인 경우에 경도가 감소하는 것은 온도상승에 따른 결정립 성장과 고온 안정상인 순수한 W의 석출때문인 것으로 판단된다.

5. 저진공에서 열처리한 경우가 1.2×10^{-5} Torr의 고진공에서 열처리한 경우보다 더 높은 경도값을 나타내었으며, W함량이 41wt.%인 전착층을 60Torr, 600°C에서 1시간 동안 열처리한 경우 경도값이 1360VHN으로 최고값을 나타내었다.

XRD결과로부터 저진공에서 열처리한 경우가 고진공에서의 경우보다 경도가 높은 원인은 Ni-W고용체의 결정화도 증가와 텅스텐산화물 형성에 따른 시너지효과때문인 것으로 판단된다.

5. SEM을 이용한 모재와 전착층단면의 경계면에 대한 line-profile을 수행한 결과 약 3 μ m의 확산층이

존재함을 알 수 있었다. 따라서 열처리후 모재와 전착층사이의 밀착성은 대단히 양호한 것으로 판단된다.

References

1. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys* vol. 2, Academic Press, p.345 (1963)
2. N. Atanassov, K. Gencheva and M. Bratoeva, *Plating and Surf. Fin.*, **82**, 67 (1995)
3. V. Landa, J. Vitek and J. Neuman, *Plating and Surf. Fin.*, **82**, 128 (1995)
4. T. Omi, H. Masumoto and H. Yamamoto, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **39**, 809 (1988)
5. T. Yamsaki, P. Schloßmacher, K. Enrich and Y. Ogino, *Nanostuctured Materials*, **10**, 375 (1998)
6. T. Yamsaki, R. Tomohira and Y. Ogino, *Proc. PRICM3*, **1**, 527 (1998)
7. Wonbaek Kim, ShulKyoung Kim, Jae-chun Lee and Changyul Suh, *Korean J. Mat. Research*, **8**, 898 (1998)
8. S. K. Lee, J. Y. Moon, H. R. Yoo, S. S. Jang and W. S. Hwang, *this Journal*, **30**, on printing (2001)
9. D.D.L. Chung, D.W. DeHaven, H. Arnold and Debashis Ghosh, *X-ray Diffraction at Elevated Temperatures*, VCH Publishers, Inc. p. 4 (1993)
10. T. Miyashige and R. Suzuki, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **22**, 170 (1971)