

Ni-P 나노결정전착층의 기계적성질에 관한 연구

위정일·박지산·서무홍*·김정수*·장시성**·황운석
인하대학교 재료공학부, 한국원자력연구소*, 재능대학 표면처리과**

A Study on Mechanical Properties of Ni-P Nanocrystalline Alloy Deposits

J. I. Wyi, J. S. Park, M. H. Seo*, J. S. Kim*, S. S. Jang**, and W. S. Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha Univ.

**Korea Atomic Energy Research Institute*

***Dept. of Surface Treatment, Jaenung College*

The effect of P content on crystal structure and mechanical property of Ni-P nanocrystalline alloy deposit were investigated. Electrodepositions was performed in the sulfamate bath. The content of P in Ni-P deposits gradually increased from 0.2 to 0.9wt.% with increasing H_3PO_3 concentration from 0.007M to 0.018M in the bath. The hardness of Ni-P deposits increased with increasing P content and then reached 500VHN (Vickers hardness) at Ni-0.9 wt.% P while the hardness of pure Ni deposit was 150VHN. Only Ni diffractions peaks such as (111), (200) were only detected in the range of 0.2wt.%P to 0.9wt.%P content by XRD analysis. The new phase was not formed by addition of phosphorus in the deposits and phosphorus was soluted in Ni single phase. With increasing the content of phosphorus, the intensity of (200) diffraction peak decreased, but peak width was broadened. These results shows that the crystal structure was changed amorphous structure from the nanocrystalline structure with increasing the phosphorus content in the deposits. The grain size was linearly decreased with increasing phosphorus content and it was 5nm at 0.9wt.%P, while pure Ni was about 25nm. It seemed that the increase of hardness with increasing P content was due to the solution hardening of phosphorus solute and the decrease of grain size.

Keywords : Ni-P electrodeposition, phosphorus, hardness, grain size, solution hardening, nanocrystalline

1. 서 론

니켈계 합금전착은 황산·염산·강알카리·진한 염용액에 대하여 뛰어난 내약품성을 나타내고 있으며 경도가 크고 내마모성이 우수한 특징을 갖고 있어 피스톤링, 절삭공구, 실린더 등에 이용되고 있다.¹⁻³⁾

기존의 Ni-P 합금전착은 차아인산을 환원제로 하는 무전해도금기술이 일반적으로 사용되어 왔다.⁴⁻⁶⁾ 이러한 무전해 Ni-P도금은 도금층이 균일하게 석출된다는 장점이 있으나, 석출속도가 느리고 도금층의 P함량제어가 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 1960년대에 Brenner 등⁷⁾에 의해 전해법을 이용한 Ni-P합금전착에 관한

연구가 시작되었으나, P공급원의 첨가와 P함량제어 등에 문제가 있어 실용화는 크게 진행되지 않고 있다.

Hall-Petch이론에 따르면 다결정 금속에 있어서 통상적인 결정립크기 수십 μ m로부터 수십~수백nm로 결정립크기를 1/100~1/1000 작게하면 경도, 인장강도등의 기계적 성질이 수배정도 개선이 가능하다. 최근 재료의 결정립을 나노결정립으로 제어하여 기계적성질을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다.⁸⁾ 나노결정립 재료를 제조하기 위한 방법으로 Sol-Gel법, CVD법, 전해전착법, ball-milling법 등이 시도되고 있다. 그 중에서 전해전착은 단시간내에 쉽게 제조할 수 있으며 장치비와 제조비용도 가장 저가인 것으로 알려져 있다.⁹⁻¹¹⁾ 특히, 전해전착방법은 전착액조성, 전류밀도, 온도, 전류파형등을 변화시켜 결정립 크기제어가 가능할 것으로 기대되고 있다. 또한 Erb등¹²⁾은 P, B등과 같은 합금첨가제의 첨가가 결정립미세화와 더불어 고온에서의 입계성장을 억제하여 기계적 성질을 개선하는 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 Ni전착층의 결정립성장을 억제하고 기계적성질을 개선할 목적으로 합금원소로서 P를 선정하여 P첨가제, 전착액 조성등의 조건이 전착층의 조직에 미치는 영향을 분석하였다. 아울러 전착층의 P가 조직과 결정립크기, 그리고 기계적성질에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 전착용액의 조성 및 전착조건

본 실험에서 사용한 전착용액 조성 및 전착조건을 Table 1에 나타내었다. 전착용액은 1급 시약을 사용하여 정량을 이온교환수에 용해하여 제조하였으며, Ni 및 P의 공급원으로서 각각 $Ni(SO_3 \cdot NH_2)_2 \cdot 4H_2O$ 와 H_3PO_3 를 사용하였다. 전착시험은 흥창계기사의 DC Power Supply를 이용하였다.

2.2 시험편 제작

양극으로는 불용성 양극인 백금을 $5 \times 6 \text{ cm}^2$ 으로 제작하여 사용하였으며, 음극시험편으로 Alloy 600을 사용하였다. 음극면적은 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기로 절단한 후

Table 1. Bath compositions and electrodeposition conditions.

Bath composition	
$Ni(SO_3 \cdot NH_2)_2$	1.39 M
H_3PO_3	0~0.018M
H_3BO_3	0.65M
Electrodeposition conditions	
Current density (A/dm^2)	10
Temperature ($^{\circ}C$)	50
pH (adjusted by $HOSO_2NH_2$)	1
Time(min)	60

에머리집 1500번까지 연마한 후 사용하였으며, 한쪽면을 호마이카로 마운팅하여 다른 한 쪽면에서만 전착이 수행되도록 하였다. 이 시험편을 알칼리 탈지액에서 5분간 초음파 탈지를 하고, 수세후 $60^{\circ}C$, 10 wt.% H_2SO_4 용액에서 5초간 활성화처리를 한 다음 수세하고 전착하였다. 전착을 위해서 사용한 용액조는 용량이 1l인 파이렉스 유리셀이며, 전착용액을 1l를 채워 사용하였다. 음극과 양극 사이의 거리는 5cm로 일정하게 유지하였다.

2.3 P 함량분석

Ni-P전착층의 아인산농도에 따른 P함량을 분석하기 위하여 프랑스 Jobin Yvon사의 ICP를 이용하였다.

2.4 XRD 분석

Ni-P전착층의 P함량에 따른 결정립 크기 및 회절패턴을 검토하기 위하여 XRD분석을 수행하였다. Phillips사의 PW3040 X선회절시험기를 사용하였으며, Cu-K α 선을 이용하여 40 kV, 40 mA의 조건에서 수행하였다.

2.5 경도시험

전착상태의 경도를 측정하기 위하여 일본 Mitutoyo사의 MVK-E3 Microvikers hardness tester를 이용하여 하중 100 g으로 5초간 수행 후, Indentor자국을 측정하여 경도치로 환산하였으며, 6회 측정하여 최고값과 최저값을 제외한 나머지 4회 측정치의 평균한 값을 경도치로 채택하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 H₃PO₃농도에 따른 전착층의 P함량

Ni-P전착층의 결정립 미세화를 위한 P공급원으로 H₃PO₃를 선정하였다. 전류밀도 10A/dm², 온도 50°C, pH 1 조건에서 H₃PO₃농도를 0.007, 0.01, 0.015, 0.018 M로 변화시켜 전착용액중의 H₃PO₃농도가 전착층의 P 공석량에 미치는 영향을 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. H₃PO₃ 농도가 0.007 M에서 0.018 M까지 증가함에 따라 전착층의 P함량은 0.2에서 0.9 wt%까지 직선적으로 증가하였다.

전착용액중의 Ni과 P농도비를 전착층중의 함량비와 비교하면, 전착층의 경우 H₃PO₃ 0.018 M에서 0.8 wt%P인데 반해, 전착층은 H₃PO₃ 0.0018 M에서 0.9 wt%P로 전착층의 Ni과 P의 비율은 전착액의 조성비와 거의 유사하게 나타났다.

Kuruma등¹³⁾은 황산니켈욕에서 H₃PO₃농도를 0~0.6 M범위에서 실험한 결과 0.06M까지는 본 연구의 결과와 유사하게 P함량이 직선적으로 증가하였으나, 전착층에서의 P의 함량은 화학양론적 값보다 매우 큰 값을 얻고 있다. 또한 Marshall등¹⁴⁾도 황산니켈욕에서 H₃PO₃농도 0-0.5 M까지 실험한 결과, H₃PO₃농도 증가에 따라 0.06 M까지는 직선적으로 증가하였으며, 그 이상의 H₃PO₃첨가에서 전착층의 P함량증가는 둔화되는 경향을 보고하고 있다.

3.2 전착층중의 P함량에 따른 결정구조 변화

Ni-P전착층의 P함량에 따른 결정구조와 결정립 크기를 검토하기 위하여 XRD분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2, 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 실험한 모든 조건에서 전착층의 XRD패턴은 P나 Ni₃P등의 화합물상은 존재하지 않았으며 Ni(200)과 (111) 피크만 나타났다. 이는 첨가된 P에 의해 새로운 상이 형성되지 않고 P가 Ni단상중에 고용되어 존재하는 것을 나타내고 있다. 또한 전착층의 조직은 면심입방구조(fcc)구조이며, 우선성장방위는 Ni(200)면임을 알 수 있었다.

전착층의 P함량 증가에 따라 주피크인 (200)면의 Ni 피크는 감소하는 경향을 나타내고 있으며,

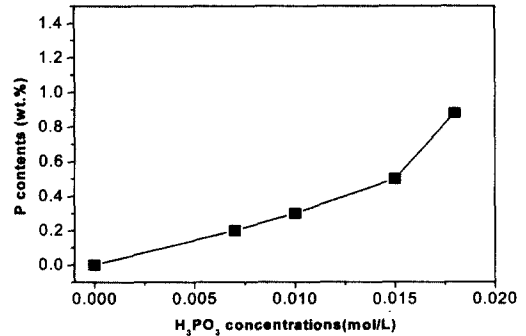


Fig. 1. Change of P content with H₃PO₃ concentration in the bath.

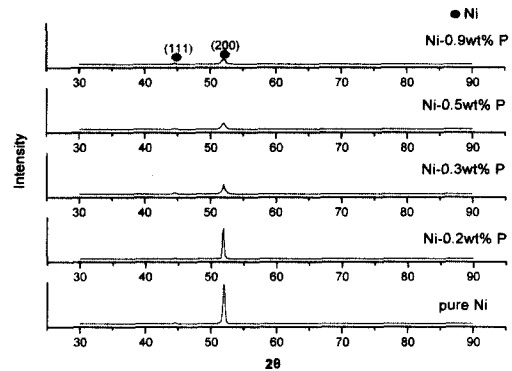


Fig. 2. Change of X-ray diffraction pattern with P contents.

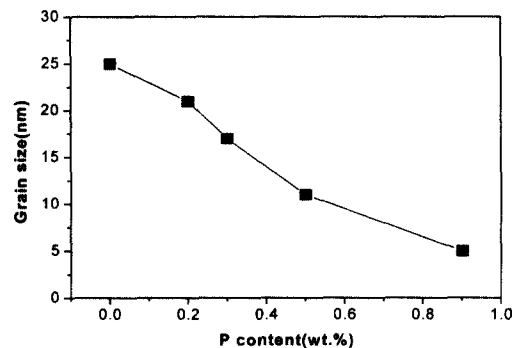


Fig. 3. Relationship between grain size and P content

0.2 wt%P이상에서는 피크강도가 급격히 감소함과 동시에 피크의 폭이 넓어지는 경향을 보이고 있다. 이와같은 P함량에 따른 피크강도와 폭의 변화는 P함량 증가에 따라 Ni-P전착층의 구조가 결정질에서 비정질로 변화되는 것을 나타내고 있어 0.3 wt%P

이상에서는 비정질화가 급격히 진행되고 있음을 알 수 있다.

Lewis등¹⁵⁾은 전착욕 조성변화에 따른 Ni-P도금층의 결정질에서 비정질구조 변화를 분석하기 위하여 Watt욕, Watt욕에 설��파민산 0.2M을 첨가한 욕, 무전해도도금욕 3종의 욕을 선정하여 각각의 전착욕에서 H_3PO_3 농도를 0.03 M~0.5 M의 범위에서 P함량에 따른 비정질 피크를 XRD를 통하여 검토한 결과, 무전해도도금욕의 경우 5.5 wt%P에서부터 비정질 피크가 관찰 되었으며, Watt욕은 P함량 4.5 wt%이

상, 설��파민산을 첨가한 Watt 욕에서는 2.7 wt%P이상에서 비정질피크가 관찰되었다고 보고하고 있다. 또한 Farber등¹⁶⁾도 무전해 Ni-P전착 실험결과, 8 wt%P이상에서 비정질구조로 변화하는 것을 확인하여 Lewis의 실험과 유사한 결과를 얻고 있다. 이들 결과를 종합하여 보면 무전해 도금에서는 P함량이 수%이상에서 비정질화가 진행되나, 본 실험과 같은 전해전착에서는 이보다 작은 P의 함량에서 비정질화가 수행되고 있는 것을 알 수 있다.

그리고 Lewis의 결과에서 설��파민산을 첨가한 전

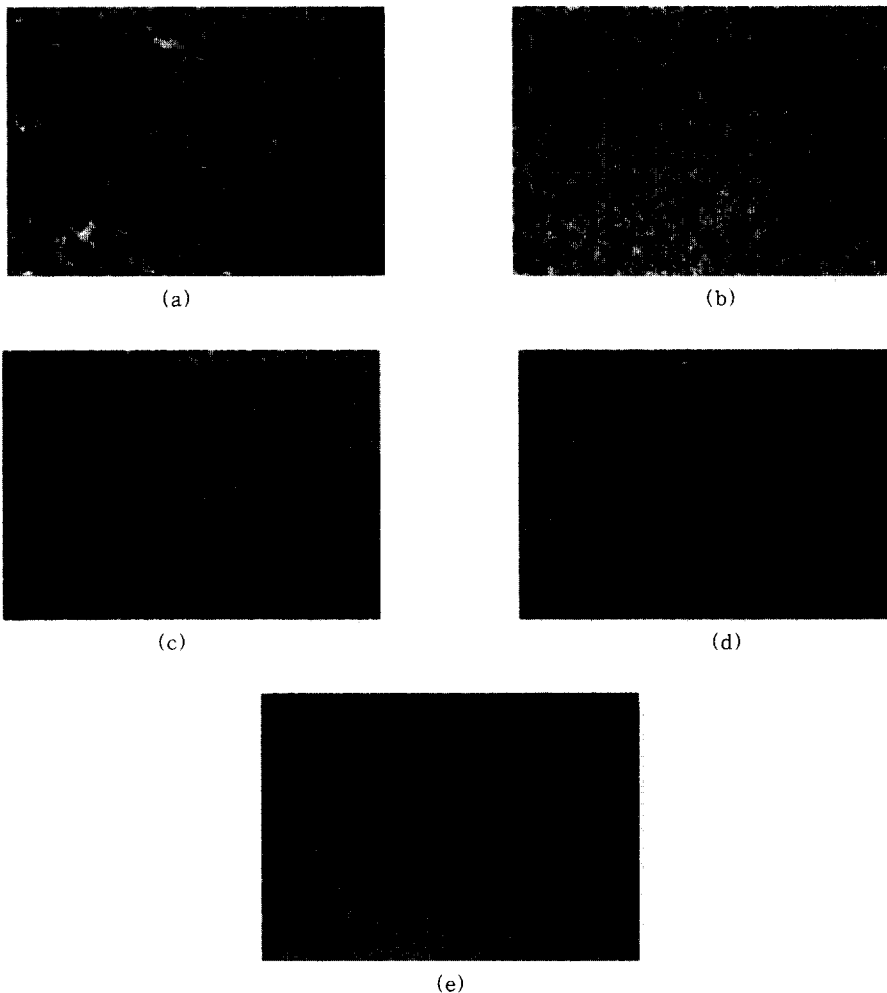


Fig. 4. Surface morphology of Ni-P alloy deposits with P contents.($\times 400$)
(a) pure Ni, (b) 0.2 wt%P, (c) 0.3 wt%P, (d) 0.5 wt%P, (e) 0.9 wt%P

착육의 경우가 첨가하지 않은 경우에 비해 낮은 P 함량에서 비정질화 경향을 보고하고 있고 본실험의 설파민산욕의 경우 0.3 wt%P 이상에서 비정질화가 급격히 진행되는 것을 볼 때, 설파민산욕의 경우가 다른 전착욕이나 무전해도금액에 비해 전착층의 결정구조가 쉽게 비정질화 하는 것으로 판단된다. 이러한 결과를 종합하면 Ni-P 전착층의 비정질화는 전착욕의 종류, 조성, 제조방법에 따라 크게 좌우되는 것을 알 수 있다.

그리고 P 함량에 따른 XRD 피크의 반가폭을 이용하여 전착층의 결정립 크기를 정량적으로 분석하기 위해서 아래의 Scherrer 식을 이용하여 결정립 크기를 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

여기서 t 는 Crystallite의 크기(\AA)이며, λ 는 본 실험에서 사용한 $\text{CuK}\alpha$ 선의 파장이다($\lambda = 1.54060 \text{\AA}$). B 는 최대회절강도 I_{max} 의 반가폭이며, θ_B 는 I_{max} 에서의 회절각을 나타낸다.

위의 식(1)로부터 구한 결정립의 크기를 보면, 전착층중의 P 함량이 증가함에 따라 석출되는 결정립의 크기는 감소하여 결정조직이 매우 미세화되는 것을 알 수 있다. P가 전혀 첨가되지 않은 순Ni에서는 결정립크기가 25 nm이며, P 함량 증가에 따라 결정립 크기는 감소하여 0.9 wt%P에서는 나노결정립의 크기가 5 nm까지 감소하였다.

3.3 P 함량에 따른 전착표면조직관찰

Ni-P 전착층 중의 P 함량이 표면조직에 미치는 영향을 분석하기 위하여 광학현미경을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 P가 전혀 첨가되지 않은 순Ni의 표면 (a)에서는 매우 거칠은 양상을 보이는 반면, P 함량이 증가함에 따라 조도가 감소하여 표면양상이 점차 평활하게 변하고 있다. 이러한 양상은 P 함량 증가에 따른 전착층의 치밀한 결정구조와 결정립 크기 감소등과 관계가 있는 것으로 판단된다.

3.4 P 함량에 따른 기계적 성질 변화

전착층 중의 P 함량이 기계적성질에 미치는 영향

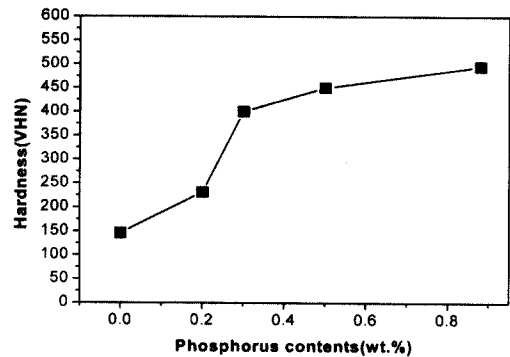


Fig. 5. Effect of P content on hardness in the deposit

을 분석하기 위하여 P 함량에 따른 전착층의 경도시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. P가 전혀 첨가되지 않은 순Ni 전착층의 경도는 150 VHN으로 나타났으나, Ni-P 전착층의 경우 0.5 wt%P까지는 급격히 증가하여 400 VHN이 얻어졌다. 그 이상의 P 함량에서는 경도상승이 둔화되는 추세를 보였으며 0.9 wt%P에서는 500 VHN으로 나타났다.

이러한 경도상승은 상기 서술한 XRD 분석결과로부터 1차적으로 P 첨가에 따른 고용강화효과로서 설명할 수 있다. Metha 등¹²⁾은 Ni-1.2 wt%P 전착층의 경우 HRTEM을 이용하여 분석한 결과, Ni 격자내에 P가 고용되어 있는 것을 확인하고, 전착층의 기계적성질 향상의 요인은 고용강화에 따른 것으로 보고하고 있으며, Kuruma 등¹³⁾도 이러한 고용강화를 지지하고 있다.

그리고 Cheung 등¹⁷⁾은 나노결정질 Ni-Fe 전착층의 경도시험결과 결정립크기가 감소함에 따라 경도가 상승하며, 결정립크기 15 nm 이하에서는 경도상승효과가 둔화된다고 보고하고 있다. 또한 Robertson 등¹⁸⁾과 Padmanabhan 등¹⁹⁾의 결과에서도 이를 뒷받침하고 있으며, 최근 다른 여러 연구자들도 나노결정질재료의 경도상승을 결정립크기 감소와 관련하여 Hall-Petch 이론으로 설명하고 있는 추세에 있다.

본실험결과와 타합금전착층에서의 결과를 종합해 볼 때, 본연구에서 전착층중의 P 함량 증가에 따른 경도상승은 전술한 고용강화와 더불어 결정립 미세화에도 크게 의존하고 있는 것으로 판단된다.

그림 6은 Ni-P 전착층의 결정립크기에 따른 경도

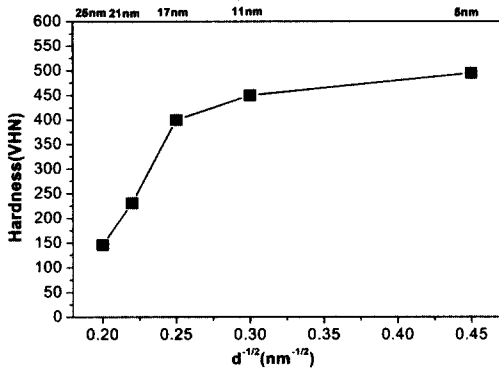


Fig. 6. Hall Petch plot for electrodeposited nanocrystalline Ni-P alloy deposit

변화를 Hall-Petch식을 이용하여 정리한 결과이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 결정립크기 17 nm까지는 기울기가 일정하게 유지 되었으나, 그 이하의 결정립크기에서는 기울기가 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 결정립크기 17 nm의 범위까지는 Hall-Petch식과 일치하는 경향을 보이는 반면에 그 이하의 결정립크기에서는 Hall-Petch식과 일치하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Takeuchi²⁰⁾와 Jeong 등²¹⁾의 결과에서도 나타나고 있다. 최근 이러한 불규칙 Hall-Petch거동에 대한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되고 있으며 나노결정질을 가진 전착층의 초나노결정립크기에서의 경도상승둔화는 어느 일정 결정립크기에서 재료의 연화때문인 것으로 보고되고 있으며, 집합조직효과, 확산크립, 입계 삼중점효과, 전위네트워크형성등에 의해 연화가 일어나는 것으로 제안 되고 있다.²²⁻²⁴⁾

4. 결 론

Ni전착층의 결정립성장을 억제하고 기계적성질을 개선할 목적으로 합금원소로서 P를 선정하여 Ni-P 전착층의 P가 조성과 결정립크기, 그리고 기계적성질에 미치는 영향에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전착욕중의 H_3PO_3 농도가 증가함에 따라 전착층의 P함량은 직선적으로 증가하는 경향이 얻어졌다. 전착층의 Ni과 P의 비율은 전착욕에서의 조성비와 거의 유사하게 나타났다.

2. XRD분석결과, 전착층중의 P함량 증가에 따라 Ni-P전착층의 구조가 결정질에서 비정질로 변화되는 것을 확인할 수 있었으며, 0.3 wt%P 이상에서 비정질화가 급격히 진행되었다.

3. Scherrer식을 이용하여 결정립 크기를 계산한 결과, 전착층중의 P함량이 증가함에 따라 석출되는 결정립의 크기는 감소하였으며, 0.9 wt.%P에서 5 nm의 나노결정립 크기가 얻어졌다.

4. 전착층의 경도는 P가 전혀 첨가되지 않은 순 Ni전착층의 경우 150 VHN이었으나, Ni-P전착층에서는 0.5 wt%P까지 P증가에 따라 급격히 증가하였다. 그 이상의 P함량에서도 경도는 증가하였으나 경도상승이 둔화되는 추세를 보였으며, 0.9 wt%P에서 500 VHN으로 나타났다. 이러한 전착층중의 P함량 증가에 따른 경도상승은 P의 고용강화와 더불어 결정립 미세화에 따른 것으로 판단된다.

References

1. A. Darkowski, *Surf. Coat. Technol.*, **30**, 131 (1987)
2. S. K. Lee, J. Y. Moon, H. R. Yoo, S. S. Jang, and W. S. Hwang, *this Journal*, **30**, 156 (2001)
3. S. K. Lee, H. R. Yoo, S. S. Jang, and W. S. Hwang, *this Journal*, **30**, 164(2001)
4. K. Parker, *Plating Surf. Finish.*, **83**, 60(1987)
5. G. Salvago, G. Fumagalli, and F. Brunella, *Surf. Coat. Technol.*, **37**, 449(1989)
6. J. Loranth, A. Sazsz, and F. Schuszter, *Plating Surf. Finish.*, **83**, 116(1987)
7. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, vol.1, p.75. Academic press (1963)
8. G. Palumbo, and Philip. C. F. Gonzalez, U.S patent, 5538615(1996)
9. S. Kumar, C.M.S. Rauthan, and P.N.Dixit, *Vacuum*, **63**, 433 (2001)
10. A. K. Arora, and T. R. Ravindran, *Diamond and Related Materials*, **10**, 1477(2001)
11. Y. Jiang, Y. Wu, and Z. Yang, *J. Cryst. Growth*, **224**, 1 (2001)

12. S. C. Mehta, D. A. Smith, and U. Erb, *Mater. Sci. Eng A*, **204**, 227(1995)
13. K. Kuruma, K. Yamada, K. Sato and H. Kagechika, *J. Surf. Finish. Soc. of Japan*, **42**, 1013(1991)
14. G. W. Marshall, D. B. Lewis, D. Clayton, K. Blake, and B. Dodds, *Surf. Coat. Technol.*, **96**, 353(1997)
15. D. B. Lewis, and G. W. Marshall, *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 150,(1996)
16. B. Farber, E.Cadel, A. Menand, G. Schmitz, and R. Kirchiheim, *Acta. Mater.*, **48**, 789(2000)
17. C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, and G. Palumbo, *Nanostruct. Mater.*, **5**, 513(1995)
18. A. Robertson, U. Erb, and G. Palumbo, *Nanostruct. Mater.*, **12**, 1035(1999)
19. K. A. Padmanabhan, *Mater. Sci. Eng A*, **304**, 200(2001)
20. S. Takeuchi, *Scripta Mater.*, **44**, 1483(2001)
21. D. H. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, K. T. Aust, and U. Erb, *Scripta Mater.*, **44**, 493 (2001)
22. G. M. McMahon, and U. Erb, *Microstr. Sci.*, **17**, 447(1989)
23. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter, *Scripta Metall.*, **23**, 1679(1990)
24. R. O. Scottergood, and C. C. Koch, *Scripta Metall. et Mater.*, **27**, 1195(1992)