

유한요소해석을 이용한 전류밀도 분포에 의한 전주두께 예측에 관한 연구

강대철¹, 김현영², 전병희³

A Study on the Electroformed Thickness Estimate By Current Density Distribution Use Finite Elements Analysis

D. C. Kang, H. Y. Kim, B. H. Jeon

Abstract

Electrochemical systems find widespread technical application. Industrial electrolytic process include electroplating, electroforming, and electropolishing. Electroforming and electroplating is widely used in the manufacture of metal parts. This paper based on the basic equations of electrics and electrochemical kinetics, was employed for a theoretical explanation of the current density distribution on electroforming process. We calculated current density distribution and potential distribution on cathode. Also, calculated current density distribution of vertical direction. It was shown that current density is related with distance of between anode and cathode and mass transfer process. And make an experiment on its relation and electroformed thickness. It shows that it is useful method using FEM with multi-physics to estimate electroformed thickness.

Key Words : Electroforming , FEM, Electrochemical system, Multi-physics, Faraday's law

1. 서론

금속은 부식에 의해 단시간에 소모된다. 따라서 부식을 방지하고 금속자체의 내마모성, 내열성 및 내화학성 등을 향상시키는 동시에, 금속표면의 색채와 광택을 좋게 할 목적으로 금속의 표면을 처리한다[1]. 이러한 금속표면처리의 주종을 이루는 것이 도금이다. 도금은 금속의 표면에 다른 금속을 사용하여 피막을 만드는 처리법으로 전기도금, 화학도금, 용융도금, 진공도금, 이온도금 등이 있다. 이들 중 전기도금은 금속의 표면에 전기화학적인 방법을 통하여 피막을 만드는 처리법이다[2]. 전주(electroforming)는 전기도금의 한 분류로서 도

금과 유사한 공정을 갖는다. 전사성이 뛰어나고, 정밀도가 높아 전주공정 자체만으로도 제품의 생산이 가능하고, CD, 마이크로 기어, PDP 디스플레이 격벽 가공 등 전자부품과 복잡한 형상의 금형 제작에 많이 사용하고 있다[3]. 일반적인 도금(plating)은 표면 광택이나 보호가 주 목적인 반면 전주는 금속염 용액의 전해에 의해 만들어지는 주조법의 일종이다.

음극으로 사용하는 몰드에서 도금층을 박리시켜 제품으로 사용하는 것이 일반 도금 공정과 다른 특징이다[2]. 이러한 공정의 특징으로 한번 더 전주를 거치면 원래의 몰드와 같은 형상의 제품이 얻어진다.

1. 강원대학교 대학원 기계메카트로닉스공학부

2. 강원대학교 기계메카트로닉스공학부

3. 인덕대학 컴퓨터응용설계전공

중요한 공정변수로는 도금액 조성비, 전류밀도, 전극간 거리, 유기 첨가제의 구성비 등이다. 기본적으로 도금과 같은 공정을 가지기 때문에 도금과 유사한 공정 변수를 갖는다. 몰드에서 분리하는 특성상 밀착력이 중요하지 않은 것이 도금과 다른 특징중의 하나이다. 본 연구에서는 유한요소 해석을 통해 전류밀도 분포를 구하고, 이를 이용하여 도금두께분포를 예측한다.

2. 전기화학공정 이론

2.1 금속의 석출 과정

전주는 도금과 같이 전기화학공정(electrochemistry process)을 통해 이루어진다. 전기화학은 순수 전기분야도 아니며 순수 화학분야도 아닌 두 분야의 중간적 성격을 띤 분야이다[5]. 이러한 전기화학분야는 한가지 물리현상이 아닌 여러 가지 물리현상이 중복되어 나타나므로 다중물리현상으로 해석해야 한다. Fig. 1 은 Gerischer 의 전기화학모델이다. 전극 내에서의 전자의 이동이나 전극, 전해액계면에 있어서의 전하이동반응(charge transfer reaction) 이외에 전해액 내의 물질(주로 이온) 이동과정(mass transfer process)을 고려한다. 이때 물질이동은 전기영동(electrical migration), 대류(convection) 및 확산(diffusion)에 의해 일어난다.

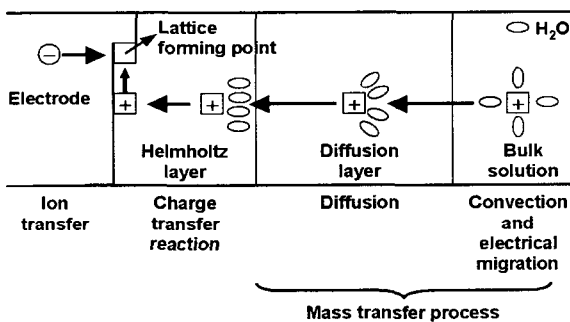
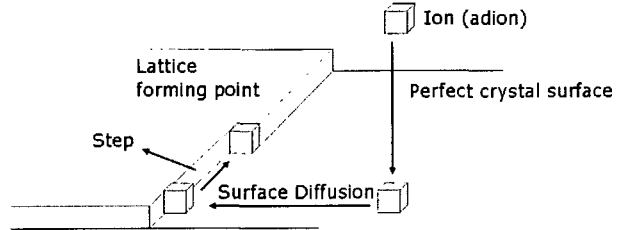


Fig. 1 Gerischer's electrochemical model

분자가 이동하는 구동력은 주로 전기영동, 대류 및 확산에 의해 일어난다. 반면 전극 내에서 금속 이온의 메커니즘은 아직 통일된 이론이 없다. Kossel 은 성장하고 있는 결정표면을 처음으로 미시적인 입장에서 고찰했다. 일반적인 금속의 전해 석출반응은 Fig. 2 와 같이 ①용액내부로부터 수화된 금속이온(aquo-ion) 전기 2 중층을 통과하여

방전과정을 거쳐 결정표면에 도달한다. 이때 도달한 지점은 완전결정면(perfect crystal surface)이며 결정성장점과(lattice forming point, kink) 반드시 일치하지는 않는다. 그리고 ②완전결정면을 덮고 있는 원자층에 의해 생긴 층(step)으로 탈수화와 표면확산(surface diffusion)에 의해 진행된다. ③층에 도달한 금속원자는 결정성장점으로 확산을 하여 결정화되어 증착이 완료된다. ④이후 결정이 나선형, 폴리결정, 수지상결정의 형상을 유지하며 성장을 하게된다.[1]

Fig. 2 Kossel's Deposition mechanism



2.2 전기화학공정

전기화학공정을 고려한 전주는 도금액 속에서 외부전원에 의해 z개의 전자에 의해 금속이온이 석출되는 과정이다.



이때 단위시간당 석출되는 금속의 양은 Faraday 의 법칙으로 구할 수 있다.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A}{zF\rho_M} J \quad (2)$$

여기서 A 는 금속의 원자질량, J 는 전류밀도, z 는 결합가(valency), ρ_M 은 금속의 밀도, F 는 Faraday 상수이다[6]. (2) 식에서 알 수 있듯이 금속의 석출량은 전류밀도에 비례한다. 화학적인 효과와 전기적인 효과를 동시에 고려할 필요가 있다. 일반적으로 도금액 자체의 반응이 없고, 정상상태를 가정했을 때 질량균형식(mass balance)과 전류밀도와의 관계에서 확산항과 대류항을 무시하고, 도금액은 전기적으로 중성이며, 전극 표면에서 전류밀도가 평형상태에 수렴한다고 가정하면

전류밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다[7].

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0, \nabla \cdot \left(- \left(F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i \right) \nabla \phi \right) = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (-\kappa \nabla \phi) = 0 \quad (4)$$

여기서 c_i 는 이온 i 의 농도(mole m^{-3}), z_i 는 결합가, u_i 는 mobility(mole $m^2 s^{-1} V^{-1} A^{-1}$), F 는 Faraday 상수이고, ϕ 는 전압, 그리고 κ 는 전도도(conductivity; $\Omega^{-1} m^2$)이며 (4) 식은 옴의 법칙(Ohm's law)이라 한다.

3. 유한요소해석 및 실험

3.1 유한요소해석

해석은 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 단위셀에 대해 수행했다.

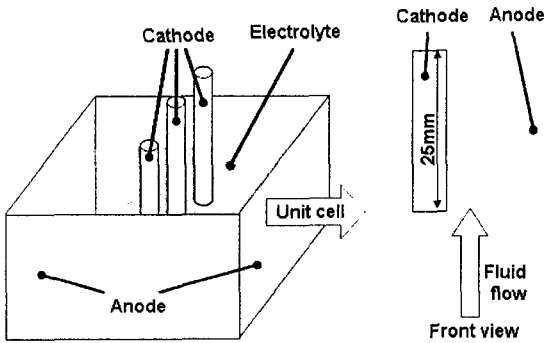


Fig. 3 Schematic diagram of electroforming model

경계조건은 식 (5)와 같고 다중물리현상을 고려하였다. Fig. 4에 해석결과를 나타내었다.

$$\left. \begin{aligned} (-\kappa \nabla \phi) \cdot \mathbf{n} &= i_0 \exp\left(\frac{\alpha F(\phi_s^0 - \phi)}{RT}\right) && \text{: electrode kinetics} \\ \phi &= \phi_0 && \text{: given potential} \\ (-\kappa \nabla \phi) \cdot \mathbf{n} &= 0 && \text{: insulation} \end{aligned} \right\} (5)$$

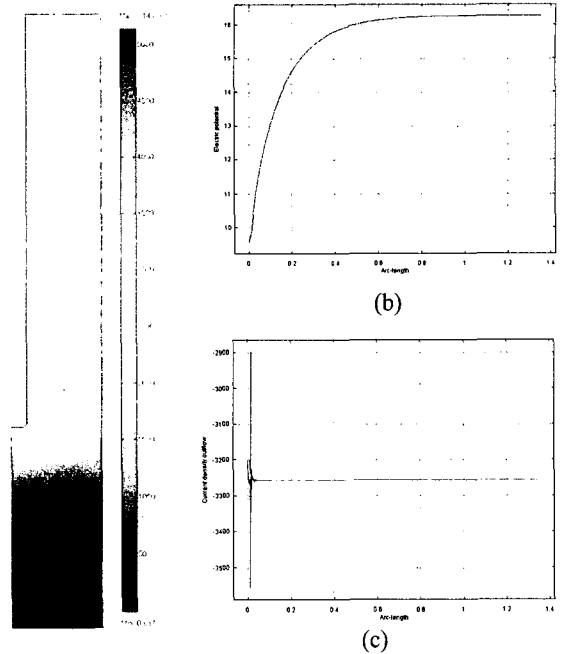


Fig. 4 Analysis results; (a)current density distribution (b)potential energy (c)current density of vertical direction

Fig. 4 의 (a)는 전극-전해액 계면에서의 전하이동반응과 질량이동 효과를 고려했을 때의 전류밀도 분포를 나타낸 것이고, (b)는 cathode 의 수직방향에 대한 전압을 나타낸 것이며, (c)는 cathode의 수직방향에 대한 전류밀도를 나타낸 것이다. 모서리부분에 국부적으로 전압과 전류의 상승이 있는 것을 알 수 있고, 이는 실험에서 국부적인 도금두께 증가로 나타난다.

3.2 Ni 증착 실험

실험을 위해 Fig. 5와 같이 장비를 구성하였다.

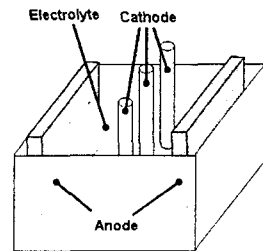


Fig. 5 Schematic diagram of electroforming test

전주나, 도금 작업 시 직류전원으로부터 인가되는 전압을 전원전압이라 한다. 하지만, 전원에서부터 도금조까지 오는 사이의 도선의 저항, 접촉 저항 등에 의해 전압이 강하되어 실제 도금액의 음극과 양극 사이의 전압은 전원전압보다 낮게 된다. 이때 음극과 양극사이에 작용되는 전압을 욱전압(bath voltage)이라 한다. 욱전압을 0V 부터 서서히 올렸을 때 어느 전압에 이르기까지는 전류가 거의 흐르지 않는다. 그러나, 임계 전압에 도달하게 되면 갑자기 전류가 흐르게 되는데, 이 전압을 분해전압이라고 한다. 분해전압은 금속이나 금속염 수용액의 종류에 따라 다르며, 전극에 따라서도 다르다. 또한, 동일 금속염 용액에서도 전극의 재질, 전극면의 평활상태, 온도, 음극효율, 도금조의 용량 등에 따라서 다르게 나타난다[2]. 분해전압이상의 전압에서 도금이나 전주작업이 이루어지므로 실험장비의 분해전압은 대단히 중요하다.

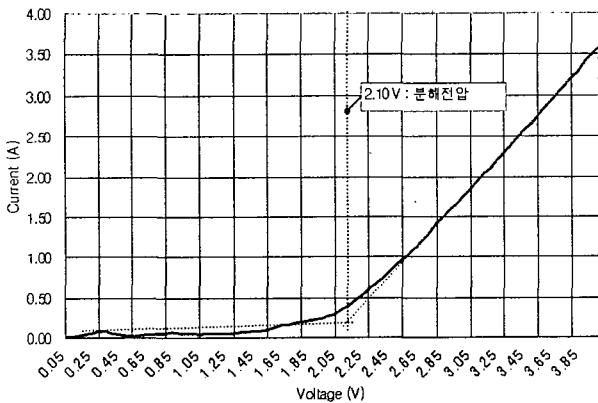


Fig. 6 Voltage-current curve

Fig. 6 은 실험장비의 욱전압과 욱전류의 관계를 나타낸 것이다. 약 2.10V 에서 급격한 전류의 상승이 나타났으며, 황산니켈의 기본 분해전압이 약 2.09V 인 것과 비교하면 실험장비의 구성이 전주나 도금의 특성을 파악할 수 있도록 잘 구성되어 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 분해전압인 2.10V 이상의 전압에서 수행하였고, 약 3.5V 에서 최적의 조건을 찾아내었다. 그리고 원주방향 전류의 평균화를 위해 음극과 양극의 거리는 음극 지름의 3배 이상이 되도록 하였다[7].

150 μ m의 지름인 텅스텐 로드를 니켈도금을 수행하였다. 식 (2)를 적분하면 식 (6)과 같이 나타

낼 수 있고 음극에서 석출되는 니켈의 양을 계산할 수 있다.

$$W(\text{grams}) = \frac{I(\text{amps.}) \times t(\text{seconds}) \times E(29.35 \text{ grams})}{F(96,500 \text{ coulombs})} \quad (6)$$

여기서, I 는 전류, t 는 도금시간, E 는 니켈의 등가화학당량, F 는 Faraday 상수이다. 식 (6)을 사용하면, 1 Ampere hour 에 약 1.095g 의 니켈이 석출된다. 측정된 음극효율이 약 98% 이므로 1 Ampere hour 에 석출되는 니켈의 양은 1.073 g 이다. 지름 150 μ m, 침지 깊이 25mm 인 텅스텐 로드 20 개를 3.5V 에서 30 초 도금했을 때의 두께 분포를 구한다. 이때 실험 결과를 수직방향 해석결과와 비교했다. 해석결과는 전류밀도이므로 Faraday 법칙에 의한 이론 석출량을 전류밀도에 비례해서 두께방향으로의 높이를 구해 알 수 있다.

Fig. 7 에 실험결과와 해석결과를 나타냈다. 실험결과의 측정은 투영기를 통해 3 회 측정하여 평균치를 취했다. 평균 도금 두께는 약 1 μ m 이고, 끝단부에서는 전류밀도의 집중현상으로 인해 1.5 μ m 로 증가했다. 해석 결과는 평균 도금 두께에 근접한 것을 알 수 있었다. 따라서 다중물리현상을 고려한 해석 방법으로 도금 두께의 예측이 가능한 것을 알 수 있다. Fig. 8 은 실험 후 텅스텐 로드의 형상이다.

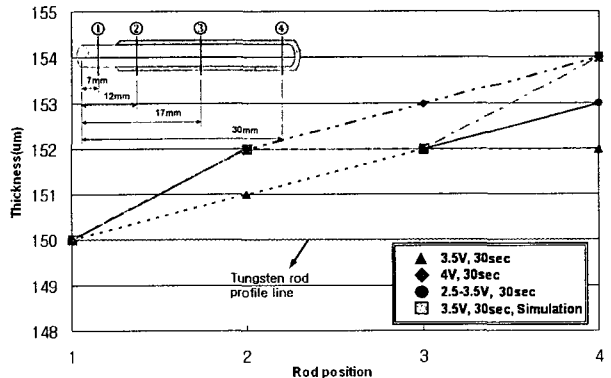


Fig. 7 Tungsten rod thickness distribution

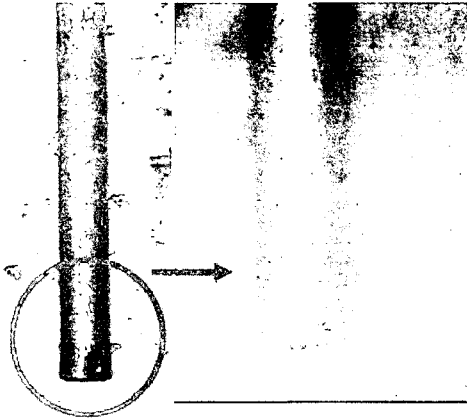


Fig. 8 Tungsten rod after electroforming

4. 결론

전주공정 시 전류밀도 분포를 계산하였고, 유한 요소 해석 시 전극 전해액 계면에서의 전하이동 반응과 질량이동효과를 동시에 고려하여 해석하였다. 그리고, Faraday 의 법칙을 이용하여 이론 도금두께를 계산하였다.

Tungsten rod 전주 실험을 통하여 실험치와 해석치를 비교하였으며, 이론 도금 두께와 시험에 의한 도금 두께가 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 따라서 다중물리현상을 고려함으로써 부위에 따른 도금두께를 예측할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 염희택, 이주성, 2004, "도금·표면처리", 문운당.
- [2] 문성수, 1999, "도금기술편람", 기전연구사.
- [3] M. J. Sole, 1994, "Electroforming: Methods, Materials and Merchandise", Minerals, Metals and Materials, Vol. 46, pp. 29~35.
- [4] R. Parkinson, 1996, "Electroforming Course" , NiDI and AESF..
- [5] 문경만, 2000, "알기쉬운 문답식 실용전기화학", 효성출판사.
- [6] 임영모, 임형준, 김수현, 2001, "전해 프로세스에 의한 미세축 가공시 형상 및 직경 제어", 한국정밀공학학회지, 제18권, 제5호, pp. 50~56.
- [7] 강대철, 김현영, 전병희, 2004, "유한요소해석을 이용한 전주공정에서의 전류밀도분포 예측", 한국소성가공학회지, 제 13 권, 제 3 호, pp.279~284.