

본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2015 ReSEAT프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

Ni-W 합금도금의 피막 균열에 미치는 도금 내부응력의 영향

Influence of Internal Stress on Plating Crack in Ni-W Alloy Electroplating

김유상*

*한국과학기술정보연구원 전문연구위원(ReSEAT) (E-mail:kijysjnc@reseat.re.kr)

초 록: Ni-W 합금도금은 내마모성, 내산성 및 내열성 등의 여러 특성을 가지며 높은 피막경도도 안정하게 얻어지기 때문에 경질 Cr 도금의 대체도금으로서 유리 성형용 금형, 롤러 표면재료, 자동차 접동부품 등 다양한 공업 분야와 제품에 적용되고 있다. Ni-W 합금도금은 도금액 및 전해조건에 따라서 도금 피막에 균열이 생기는 경우가 있다. 도금 피막의 균열 발생요인으로서 도금재료의 환경온도에 의한 열응력, 도금 피막과 기재와의 팽창·수축 차이에 의한 영향을 생각할 수 있다. 도금 내부응력의 발생이유로서 공석한 수소의 이탈설, 결정합체설, 이외에 과잉 에너지설 및 결자결합설도 제안되고 있다.

1. 서론

Ni-W 합금도금은 도금 전류밀도가 50~60%로 낮고, Ni, W 모두 방전의 교환전류밀도가 작으며 금속의 전석표면에서 확산속도도 작기 때문에 결정성장보다도 핵생성이 우선한다. 본고에서는 공업적 이용에 문제가 되는 Ni-W 합금도금 피막의 균열에 관하여 W 함유량에 의한 균열발생 거동을 파악하고 균열 발생요인인 도금 내부응력의 영향에 관한 조사결과를 기술하였다.

도금 전해액 조성 및 전해조건: 최근 Nippon Steel과 Sumitomo Metal사의 강제연구소에서는 도금기관에는 극저탄소 냉간압연 강판을 사용하여 용제 탈지를 한 후, 전해탈지 및 산세의 전처리를 한 후, 전기 Ni-W 합금도금을 적용하고 있다. 전해탈지는 5wt%NaOH, 50°C에서 4A·dm⁻², 10초간 음극전해탈지, 산세는 4vol%H₂SO₄, 50°C에서 5초간 침지하였다. 탈지 및 산세 시약은 시판용 97%H₂SO₄ 및 35%HCl의 특급시약을 사용했다. 유동 셀을 사용하여 도금액 유속1m·s⁻¹ 조건에서 순환시키면서 도금했다.

2. 본론

도금 전해액 조성은 NiSO₄·6H₂O 0.18~0.3mol·dm⁻³, Na₂WO₄·2H₂O, 0.3~0.42mol·dm⁻³, [WO₄²⁻]/([Ni²⁺]+[WO₄²⁻]) 0.5~0.7, Triammonium citrate 0.6mol·dm⁻³이었고, 기관은 Al-Killed 냉간압연 강판을 사용했다. 전해조건은 전류밀도 5~30A·dm⁻², pH 5.0, 액온도 60°C, 용액 유동속도 1m·sec⁻¹이었다. Ni-W 합금도금 전해액은 시판용 특급시약인 NiSO₄, 텅스텐산 2나트륨 및 구연산 3암모늄을 이온교환수로서 소정량 용해시켜서 제조했다. 착화제로서 전류효율 확보 관점에서 구연산 3암모늄을 사용하였다. 도금액 중의 금속성분인 Ni 이온과 텅스텐산 이온(WO₄²⁻)을 각각 구연산과 1:1로 착체를 형성하여 금속염 첨가량은 모두 착화제와 동일한 양으로 했다. 도금액의 pH는 H₂SO₄ 및 NaOH로써 조정했다. 도금액 중의 전체 금속염 농도는 0.6mol·dm⁻³로써 일정하게 하고 전체 금속염 농도에 대한 텅스텐산 2나트륨 농도의 비율을 적당히 변경함으로써 여러 가지 종류의 텅스텐 함유량을 갖는 Ni-W 합금도금액을 제조했다.

도금 피막의 물성평가: 얻은 Ni-W 합금도금 피막에 대하여 Ni 및 W의 도금함유량은 도금표면을 SEM/EDX 분석하여 구했다. 도금 피막의 균열상황 파악을 위해서는 도금 피막의 단면을 매립한 시료를 제작하여 SEM으로써 관찰했다. 도금균열 수는 도금표면의 광학현미경 관찰시야 내부에서 길이 500μm인 선분을 가로로 자르는 균열 수를 계산하여 1cm당 환산한 수로 정의하고 수치화했다. 도금의 결정성은 각 W 함유량에 있어서 도금재료의 Co 관구에 의한 X선 회절도형을 구하여 평가했다.

W 함유량과 도금 피막의 균열관계: W 함유량을 변화시킨 Ni-W 합금도금 피막의 단면 SEM 사진에 있어서, 도금 피막의 균열 상태는 W 함유량에 따라서 변화하였고 W 함유량이 40wt% 전후에서 균열 수를 계산하였다. 균열 수는 150·cm⁻¹로 계측되었다. 27.3wt%~51wt%W 도금재의 균열 수를 구하고 W 함유량으로써 균열 수를 조정하였다. W 함유량에 대한 균열 수의 변화에 있어서 W 함유량 증가와 함께 감소하고 40wt%W 전후에서는 균열이 발생하지 않았다. 2003년 Aichi현 연구보고서에서 Y. Matsuda 등은 균열과 도금 내부응력과의 관계를 조사하였다. W 함유량 42wt% 이상에서는 도금인장응력이 현격히 감소하여 균열이 억제되었지만 34wt%까지는 높은 도금인장응력이 작용하고 균열발생의 원인으로 추정하고 있다. Nippon Steel과 Sumitomo Metal사의 I. Kazuya 등이 얻은 결과에서는 40wt%W보다도 높은 W 함유량 범위에서 다시 균열 수가 증가하였는데, 이점에서 상기와 부합되지 않았다. H. Alimadadi 등은 W 함유량의 변화에 따른 도금 피막표면의 균열밀도 변화를 조사하였는데, 40wt%W 전후의 균열밀도 감소를 인정하고 있다. 균열발생에 대해서는 공석수소의 이탈에 따른 도금인장응력의 상승에 의한 것으로 추정하고 있지만 W 함유량과 도금 내부응력과의 관계에 관해서는 상세히 언급되지 않고 있다. 이에 이와 같은 도금 피막 균열발생의 직접적인 요인이라 사료되는 도금 내부응력에 대해 W 함유량과의 관계 및 균열관계를 조사했다.

W 함유량과 도금 내부응력과의 관계: Ni-W 합금도금 피막의 균열발생 원인이라 생각되는 도금 내부응력에 대해 W 함유량과의

관계를 Spiral Contrast Meter로써 구했다. W 함유량은 도금액 조건을 변경하여 30~46wt%W 범위로 변화시켰는데, 도금 내부응력은 모두 정(+)을 나타내었고 도금인장응력으로써 검출되었다. W 함유량에 대한 도금 내부응력의 변화에 있어서, W 함유량이 40wt% 전후에서 최소의 도금 내부응력을 나타내었다. 이들 도금 내부응력의 변화는 W 함유량에 대한 균열 수의 변화와 잘 일치하였고 도금 내부응력이 높은 경우에 균열이 발생하고 있음을 알았다. 도금 내부응력이 균열의 원인이라고 가정하면 도금 피막의 균열발생이 인정되지 않은 40wt% 전후에서 도금 내부응력은 40~45kgf.mm⁻²이었고 이러한 응력값은 균열발생의 임계내부응력인 것으로도 시사된다.

W 함유량에 의한 도금 내부응력 차이를 명확히 하기 위하여 각 W 함유량의 도금형성과정에서 도금 내부응력 변화를 조사한 결과, W 함유량 40wt%까지의 Ni-W 합금도금 내부응력은 도금형성 초기에 높은 결과를 나타내었다. 본 도금재료는 하지처리에 Ni 스트라이크 도금을 하기 때문에 금속 Ni 표면에 Ni-W 합금도금이 석출한다. 금속 Ni는 면심입방(fcc; face centered cubic) 구조이며 Ni-W 합금도금은 fcc 구조의 Ni 결정에 W 원자가 직접고용한 치환형 고용체이다. 따라서 관측된 도금형성 초기의 높은 도금 내부응력은 하지와의 부정합, 즉 불일치의 영향은 작고 도금 피막 자체의 응력이 검출된다. W 함유량이 40wt% 전후인 Ni-W 합금도금에서는 초기에 도금 내부응력은 낮았다. W 함유량 46wt%인 Ni-W 합금도금에서는 40wt% 전후로 W를 함유한 Ni-W 합금도금과 비교하여 높은 도금 내부응력이 나타났다.

W 함유량 범위에서 Ni-W 합금도금의 도금 내부응력은 모두 인장응력이었고 W 함유량에 따라서 크게 변화하였다. 이유는 하지와의 부정합 영향이 작으며 W 함유량 변화에 따라 도금 피막 자체의 내부응력이 변화하였기 때문인 것으로 사료된다. W 함유량에 의한 도금 피막의 결정성 변화; W 함유량을 변화시켰을 때, Ni-W 합금도금 피막의 결정성을 X선 회절도형으로써 평가했다. W 함유량이 27wt%, 30wt%인 도금 피막은 예리한 Ni(111) 피크를 나타내었고 Ni 결정질의 도금 피막인 것으로 판단된다. 상기보다 W 함유량이 높은 도금 피막에서는 점차 넓은 회절도형으로 변화했다. 45wt%W 및 51wt%W 도금 피막에서는 Ni(200), (220) 피크가 소실하였고 Ni 결정의 미세화, 비정질로 옮겨간 것으로 추찰된다. Itho 등은 Ni-W 합금도금 피막의 미세구조와 열평형 상태도와의 관계를 조사하였다. 상온에서의 W 고용한계가 31wt%이기 때문에 W 함유량은 이 이상의 43.5wt%까지 도금 피막은 준안정상의 W 과포화고용체로 존재하고, 47wt% 이상에서는 비정질의 피막으로 존재하였다. Kimoto 등은 W가 과포화로 되는 31wt%에서부터 40wt% 전후에 있어서 Ni-W 합금도금은 결정질과 비정질과의 혼상피막이며 W 함유량의 증가에 따라 비정질 체적비율이 크게 됨을 보고하였다. 이들 혼상피막이 나타내는 피막결정성의 변화는 정성적으로 X선 회절도형의 변화에서도 나타났다. Ni-W 합금도금은 W 함유량의 증가에 따라서 결정질의 피막으로부터 비정질과의 혼상피막과 비정질의 피막으로 옮겨갔을 것으로 추찰된다. W 함유량 증가에 따른 피막결정성의 이행변화와 도금응력 변화를 대응시킬 때, 도금 피막 내부의 비정질 체적변화율의 증가가 도금 내부응력의 증가에 기여하고 있을 가능성이 있다. 비정질 체적비율이 50%보다 큰 W를 함유한 피막에서는 비정질이 더욱더 강하게 영향을 주게 되어 도금 내부응력은 증가의 변화로 돌아선 것으로 추측된다. 또 40wt%W 전후의 피막에서는 내부응력 감소와 증가의 변화가 상쇄되어 최소의 도금 내부응력을 나타낸 것으로 사료된다.

· Watanabe 등은 나타난 다결정체 규모 영역에서의 역학거동 재현모델을 응용하여 액상피막의 도금 내부응력 변화나 비정질 도금 내부응력에의 기여도를 수치 해석하였다.

· 결정성 피막에 대하여 입자직경이나 공석수소 등 종래부터 논의되어 왔던 도금 내부응력 인자의 작용을 정밀하게 조사하고 고려해 가는 것도 유효할 것으로 사료된다.

Ni-W 합금도금의 결정은 W 함유량이 31wt%에서부터 결정질과 비정질이 혼합된 상이며 더한층 비정질로 옮겨가서 도금 내부응력의 변화에 영향을 미치게 된 것으로 사료되었다. 피막내부의 비정질은 도금 내부응력의 증가에 기여하며 이의 체적비율의 대소가 도금 내부응력의 증감변화를 일으킬 것으로 추측된다.

3. 결론

공업적 이용에 문제가 되는 Ni-W 합금도금 피막의 균열에 대해, 각 W 함유량에 따른 균열발생 거동을 파악하고, 균열 발생요인인 도금 내부응력의 영향을 조사했다. Ni-W 합금도금 피막의 균열 수는 W 함유량이 25~51wt% 범위와 40wt% 전후에서 극소수 변화를 나타내었다. Ni-W 합금도금 피막의 내부응력은 W 함유량이 40wt% 전후일 때 최소의 변화를 나타내었고 W 함유량에 따른 도금 피막의 균열 수 변화와 일치하였다. 도금내부 응력이 높은 경우에 균열이 발생하였다. Ni-W 합금도금 내부응력은 30~46wt%W 범위에서 도금인장응력이 검출되었다. Ni-W 합금도금은 W 함유량의 증가에 따라 결정질의 피막에서 비정질과의 혼상피막, 비정질 피막으로 옮겨갔다. 피막내부에 혼재하는 비정질이 도금 내부응력의 증감변화에 영향을 미친 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. 石井一也, 高山 透, 土井教史, 木本雅也, 林 秀考, 岸本 昭, Ni-W合金めっきの皮膜クラックに及ぼすめっき内部応力の影響, 表面技術, 65(2014), pp.391~395