

Ni-W 합금도금의 결정구조에 미치는 전류밀도의 영향

김원백 · 이철경 · 이재천 · 서창열

한국자원연구소 자원활용·소재연구부

Effect of Current Density on the Crystal Structure of Ni-W Alloys Prepared by Electrodeposition

Wonbaek Kim, Churl Kyoung Lee, Jae-chun Lee and Changyoul Suh

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-343

(1998년 7월 4일 받음, 1998년 8월 4일 최종수정본 받음)

초 록 10~50wt% 범위의 W를 함유하는 Ni-W 합금을 전기도금에 의해 제조하였다. 합금 중의 W량은 전류밀도가 증가함에 따라 증가하였다. 전류밀도가 50mA/cm² 이하인 경우 Ni-W 합금은 미세한 결정립을 갖는 Ni의 고용체였으며, 전류밀도가 50mA/cm² 이상인 경우 비정질상으로 변화하였다. 이들의 결정질 → 비정질 전이는 W량이 40~46wt% 인 구간에서 일어났으며 반각폭이 3배이상으로 증가하였다. 결정질 합금의 격자상수는 평형상태도 상의 W의 고용한계(약 30wt%)를 초과하는 40wt%까지 연속적으로 증가하는 것으로 나타나 Ni이 W를 과고용하고 있는 상태인 것으로 밝혀졌다. 비정질 Ni-W 합금은 400°C 이상의 온도에서 열처리하면 강한 [111] 방향성을 가지며 재결정하였으며, 800°C 이상의 온도에서는 과고용된 W가 석출하였다. 합금조성 및 결정구조의 전류밀도 의존성을 이용하여 Ni-30%W와 Ni-50%W 합금층이 반복되는 결정질/비정질 다층도금을 제조하였다.

Abstract Ni-W alloys containing 10 to 50wt% W were prepared by electrodeposition. Tungsten content in the alloy increased with current density. X-ray diffraction analysis revealed that the alloy was crystalline phase when deposited at current densities lower than 50mA/cm². Their crystal structure transformed to amorphous at higher current densities. In terms of tungsten content, the crystal → amorphous transition occurred at 40~46wt% which was identified by the 3 fold increase in the width of a diffraction peak. The lattice parameter of crystalline phase increased with W upto 40wt% which is higher than the solubility limit of W (about 30wt%) in Ni. Therefore, the alloys are considered to be Ni solid solution supersaturated with W. The amorphous Ni-W alloys were recrystallized by annealing them at temperatures over 400°C. This was evidenced by the appearance a strong [111] annealing texture. The supersaturated W was precipitated during the annealing at over 800°C. The current-density dependence of W content and crystallinity was utilized to produce alternating layers of crystalline (30wt% W) and amorphous (50wt%) phases which may exhibit unique mechanical and corrosion properties.

1. 서 론

현행 내마모성 표면처리방법중 가장 경제적이며 폭넓게 사용되고 있는 것으로는 경질크롬도금을 들 수 있다. 경질 크롬도금은 경도가 높고, 내산화성, 내식성, 미관 등 여러 가지 특성이 우수하여 아직까지 이를 대체할 경제성 있는 도금재료가 없는 상태이다. 그러나 도금액의 주성분인 6가 크롬은 대표적인 공해물질로 심각한 환경문제를 유발할 수 있기 때문에 크롬도금액 자체의 개선 또는 이를 대체할 수 있는 도금재료의 개발노력이 경주되고 있다. 크롬도금의 대체를 위한 습식도금으로 Ni-W, Fe-W, Co-W 합금 등이 오랫동안 연구되어 왔다.^{1~11)} Ni-W 도금액은 1946년경부터 개발되기 시작하여 오랫동안 연구개발의 대상이 되어왔으나 상당기간 큰 진전을 보지 못하였다. 그러나 최근 크롬도금의 공해문제 등으로 인해 재촉발된 텅스텐 합금도금에 관한 관심은 미국과 일본 등에서 성과를 거두고 있으며, Ni-W 합금도금을 일부 제품에 적용하고 있는 것으로 알려져

있다.¹²⁾

본 연구에서는 최근의 문헌¹³⁾을 참조하여 대표적인 도금 조건을 설정하고 Ni-W 합금을 제조하였다. 이때 도금시의 전류밀도가 합금의 미세구조, 상, 조성 및 결정구조 등에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

1) 도금액조성

본 실험에 사용한 도금액의 조성 및 도금조건은 표 1과 같다. 도금액은 Nickel carbonate(NiCO₃ · 2Ni(OH)₂ · 4H₂O), Sodium tungstate(Na₂WO₄ · 2H₂O), Ammonium citrate monohydrate(C₆H₁₄N₂O₇ · H₂O)와 Boric acid(H₃BO₃)를 사용하였다.

2) 실험 장치 및 방법

전기화학적 실험에는 EG & G사의 potentiostat 273을 사용하였으며 전류/전압의 기록은 computer로 하였다. 동전위 분극특성 (potentiodynamic polarization character-

Table 1. Conditions for Ni-W electrodeposition.

Nickel carbonate ($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 5.8g/l
Sodium tungstate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 70g/l
Ammonium citrate monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : 53g/l
Boric acid (H_3BO_3) : 6.4
pH : 8~8.5
Temp : 50°C
Current density : 2~400mA/cm ²
Anode : carbon plate
Cathode : brass (30% Zn) plate

istics)은 2mV/sec의 scan rate로 전극전위를 평형전위에서 음극방향으로 이동시키면서 이에 따른 전류변화를 측정하는 방법으로 조사하였다. 정상상태 (steady state)에서의 전류-전압의 관계는 정전압 (potentiostatic) 혹은 정전류 (galvanostatic) 상태에서 시간에 따른 전극 전류/전압을 측정하는 방법을 사용하였다.

Ni-W 합금도금은 사각 형태의 아크릴 전해조를 사용하여 수행하였다. 음극(cathode)은 brass 평판을 그리고 양극(anode)은 탄소판을 사용하였다. 이 때 양극에서의 생성 물질에 의한 도금액의 열화¹⁴⁾를 방지하기 위해 이온투과성 membrane으로 음극과 양극을 분리한 전해조를 제작하여 실험하였다. 기준전극(reference electrode)은 HgO/Hg 전극(0.0977 V vs. SHE)을 사용하였다. 전해액은 자성 교반기를 이용하여 교반시켰으며, 온도조절기를 이용하여 전해액의 온도가 설정 값의 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이내가 되도록 조절하였다. 사용된 음극은 실험 전에 1200번 연마지로 연마한 후 탈지, 산세 과정을 거친 후 실험하였고, 양극의 면적은 음극에 비하여 5배 이상 크게 하였다.

도금층의 조성은 EDS를 사용하여 분석하였다. 이들의 미세구조는 SEM을 사용하여 조사하였으며 상분석에는 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하였다. 도금층의 열처리는 진공소결로를 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 전압-전류밀도 곡선

그림 1은 본 실험에 사용한 Ni-W 도금용액의 전위-전류밀도 곡선이며, 그림에 표시한 3가지 곡선은 상온 및 50°C의 온도에서 교반한 경우와 하지 않은 경우에 대한 동전위 거동이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 전위-전류밀도 곡선은 도금온도가 상승하거나 또는 액을 교반함에 따라 우측으로 이동하고 있으며, 이는 온도상승 또는 교반에 의한 물질이동의 증가로 도금전류가 증가하고 있다는 것을 말해주고 있다. 이들 전위-전류밀도 곡선은 그림상에 표시된 바와 같은 3개의 구역(A, B, C)으로 나누어지고 있어 각 구간에서 각기 다른 환원반응이 진행되고 있는 것으로 판단된다. 이들 각 구간에서 일어나고 있는 환원반응의 종류를 알아보기 위해 각 구간의 대표적인 전위값을 선택하여 동전위로 도금한 시편들의 조성을 분석하였다.

표 2는 이들 시편들의 조성을 분석한 것이다. 음극전위가 가장 낮은 A 구간에서는 Ni 과 W이 전혀 도금이 되지 않

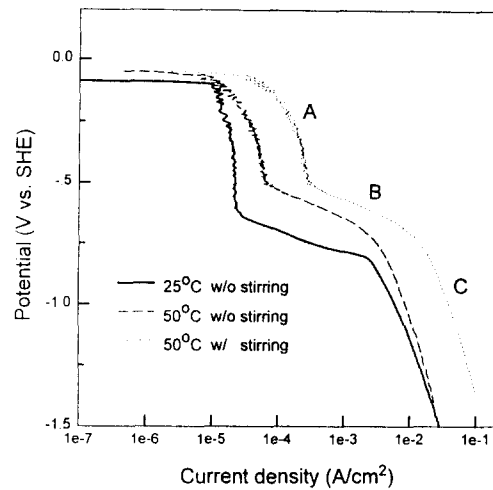


Fig. 1. Current density vs cathode potential curves for deposition of Ni-W alloys.

Table 2. Composition of deposits at various cathode potentials.

	-0.4V vs. SHE (A)		-0.6V vs. SHE (B)		-1.0V vs. SHE (C)	
	Ni	W	Ni	W	Ni	W
조성 (wt%)	-	-	95.6	4.4	45.9	54.1

았으며 따라서 이 구간은 수소가 환원되는 전위구간이라는 것을 알 수 있다. 한편 B 구간에서 도금한 시편의 경우는 Ni 함량이 95wt%로 나타나 이 구간은 주로 Ni이 환원되는 전위구간이라고 생각된다. 음극환원전위가 높은 C구간에서는 W 함량이 55wt%이었으며 이 전위구간은 Ni과 W이 함께 환원되는 합금도금 구간이라는 것을 말해주고 있다.

2) 전류밀도에 따른 합금의 조성

그림 2는 전류밀도의 변화에 따른 Ni-W 도금층중의 W량의 변화를 보여주고 있다. 앞서의 동전위 실험결과로부터

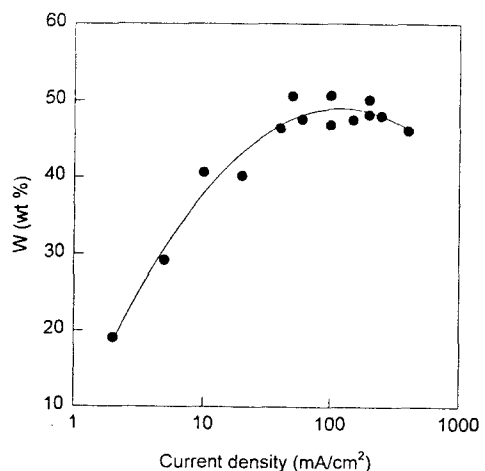


Fig. 2. Effect of current density on the amount of W in Ni-W electrodeposits.

예상할 수 있는 바와 같이 도금층내의 W량은 전류밀도 즉 도금전위가 증가함에 따라 증가하였다. 전류밀도 2mA/cm²에서 W은 약 19wt%이었으며, 이후 전류밀도가 증가함에 따라 50mA/cm² 까지 거의 직선적으로 증가하고 있다. 그러나 이 이상의 전류밀도에서는 더 이상의 증가는 보이지 않고 있으며 오히려 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 전류밀도가 50mA/cm² 이상으로 증가함에 따라 음극표면에서 W이 고갈되는 한계전류밀도에 도달하기 때문으로 생각된다.

3) Ni-W 도금층의 결정구조

본 실험에서 제조한 Ni-W은 전류밀도에 따라 매우 미세한 결정립을 갖는 결정질 구조 또는 비정질 구조를 나타내었다. 그림 3은 2~400mA/cm² 범위의 전류밀도로 도금한 Ni-W 합금의 X-선 회절분석결과들이다. 여기서 (a)~(g)는 각각 2, 5, 10, 50, 100, 200, 400mA/cm²의 전류밀도로 도금한 시편들을 표시하고 있다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 이들 도금층은 전류밀도가 변화함에 따라 결정구조가 현저하게 변화하고 있다. 전류밀도가 낮은 경우 (a, b, c), Ni과 동일한 fcc 구조를 하고 있으며 [111] [200] [220] peak들이 확인되었다. 여기서 ●로 표시된 72° 부근의 peak는 모재의 peak이다. 한편 전류밀도가 50mA/cm² 이상인 경우 [200] [220] peak는 보이지 않고 [111] peak 부근에 확장된 하나의 peak 만이 보이고 있어 비정질상태인 것을 알 수 있다.

통상적으로 비정질 합금의 경우 1개 또는 2개의 peak가 매우 확장된 형태를 하고 있다. 이때 각 조건에서의 비정질상 형성에 대한 경향을 알아보기 위해 이들 X-선 회절 곡

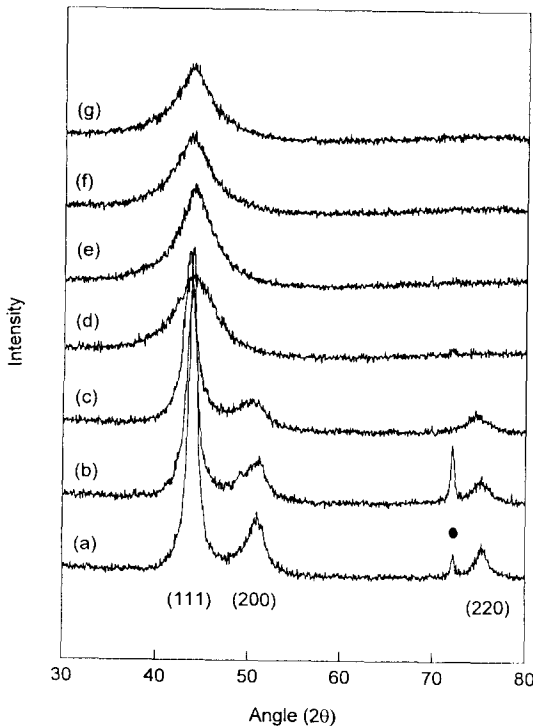


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni-W deposited with various current densities. (a) 2mA/cm² (b) 5mA/cm² (c) 10mA/cm² (d) 50mA/cm² (e) 100mA/cm² (f) 200mA/cm² (g) 400mA/cm²

선의 반각폭 (FWHM)을 측정하였다. 그림 4는 도금층의 W량의 변화에 따른 비정질/결정상의 분포를 나타내고 있는 그림이다. 이들 반각폭은 W이 40~46wt% 사이인 구간에서 1.5에서 4.6이상으로 급격하게 증가하고 있어 이 조성에서 결정구조의 결정질 → 비정질 천이가 이루어지고 있다는 것을 나타내고 있다. 한편 도금층이 결정질인 경우 (40wt% 미만) 에도 반각폭은 W이 증가함에 따라 서서히 증가하고 있는 것을 볼 수 있으며, 이것은 Ni 격자에 W이 고용됨에 따라 결정내부의 응력이 증가하기 때문이라고 생각된다.

그림 5는 Ni-W 합금의 W량과 격자상수와의 관계를 보여주고 있다. 이들의 격자상수는 W이 10~40wt%의 범위에서 W량이 증가할수록 직선적으로 증가하고 있으며 이는 W이 Ni에 전량 고용되어 있다는 것을 의미하고 있다. 여기서 W이 40~50wt% 범위의 합금은 비정질구조를 나타내었기 때문에 격자상수를 계산할 수 없었다. Ni-W의 평형상태도에 의하면 Ni에 대한 W의 상온에서의 고용도는 약 30wt%이며, 일정범위를 갖는 Ni₄W (β)가 43wt% 부근에 존재하는 것으로 보고되어 있다.¹⁵⁾ 본 실험에서 제조한

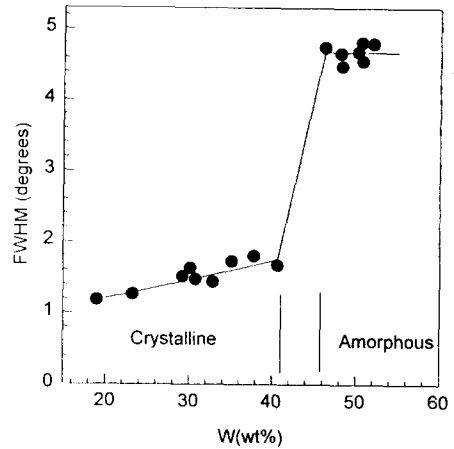


Fig. 4. Changes in full width at half maximum (FWHM) with W content in Ni-W electrodeposits.

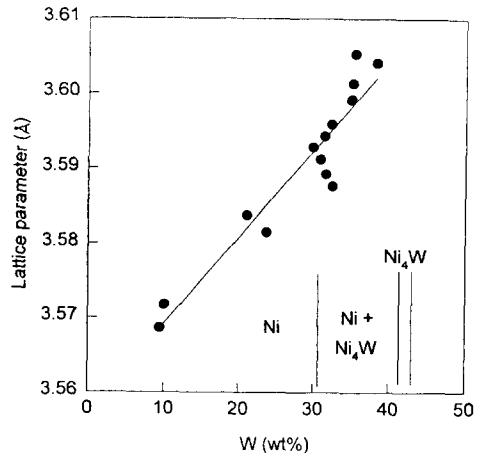


Fig. 5. Changes in lattice parameter of crystalline Ni-W deposits with W content.

Ni-W 합금의 경우 대부분이 평형상태도상 (Ni고용체 + β 상)의 혼합구역에 속하며 따라서 W이 30wt% 이상인 경우 격자상수는 증가하지 않아야 할 것이다. 그러나 그림 5에서 볼 수 있는 바와 같이 본 실험에서 얻은 전조성에서 격자상수가 증가하는 것으로 미루어 보아 W이 Ni 격자에 과고용된 상태로 있다고 판단된다.

4) 도금층의 열처리

그림 6은 W의 고용한계내의 조성을 갖는 합금 즉 19wt%를 함유하는 합금(전류밀도 : 2mA/cm²)의 열처리에 따른 X-선 회절곡선을 보여주고 있다. 여기서 (a) ~ (g)는 각각 50, 300, 400, 500, 600, 700 및 800°C에서 4시간동안 열처리한 경우이다. 도금한 상태의 합금(a)의 경우를 보면 [111] [200] [220] peak가 상당히 확장된 상태를 보이고 있으며, 각 peak들은 열처리 온도가 증가함에 따라 peak의 폭이 점차 좁아지고 있어 도금시의 내부결함들이 상당히 완화되고 있다는 것을 알 수 있다. 여기서 ●로 표시한 peak는 모재의 peak이다.

한편 고용한계를 초과한 조성 즉 50wt% W을 함유한 합금(전류밀도 : 50mA/cm²)을 열처리한 경우를 살펴보면 도금후의 비정질상이 열처리에 의해 재결정화하는 과정을 볼 수 있다. 그림 7은 50mA/cm²의 전류밀도로 도금한 Ni-W 시편의 열처리온도에 따른 X-선 회절곡선들이다. 여기서 (a) ~ (g)는 각각 50, 300, 400, 500, 600, 700 및 800°C에서 4시간동안 열처리한 경우를 표시하고 있다. 이 경우 400°C에서 일부 결정화가 시작되어 비정질 peak의 좌측에서 [111] peak가 생성되는 것을 볼 수 있다. 그러나

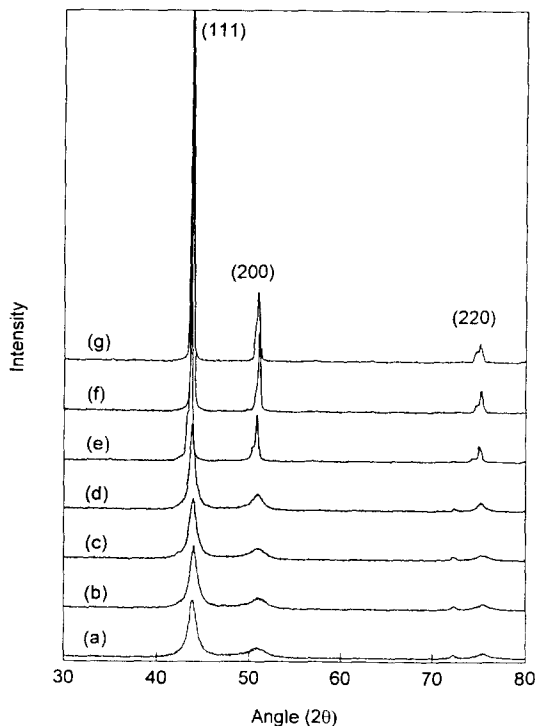


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for crystalline Ni-W electro-deposits after annealing at various temperatures. (Current density = 5mA/cm²) (a) 50°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C (g) 800°C

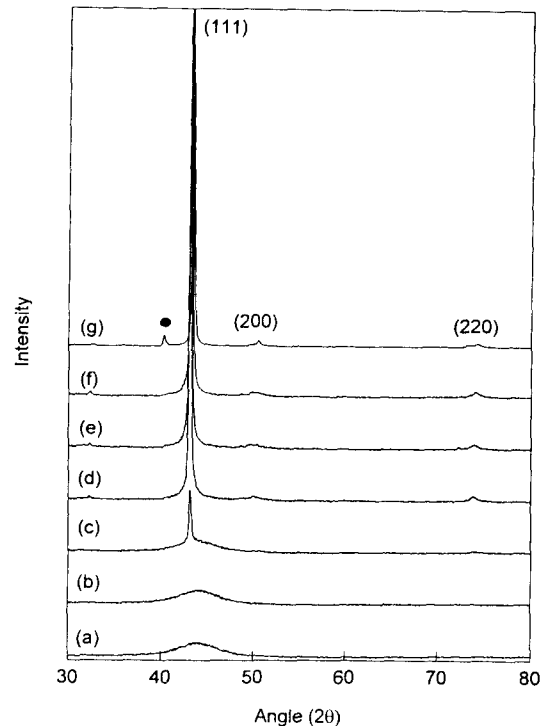


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for amorphous Ni-W electro-deposits after annealing at various temperatures. (Current density = 50mA/cm²) (a) 50°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C (f) 700°C (g) 800°C

아직 [200] [220] peak들은 보이지않고 있다. 한편 500°C에서는 비정질 peak는 거의 소멸되고 매우 강한 [111] peak와 미세한 [200] [220] peak들이 나타나고 있으며, 이들 peak들은 600~800°C 구간의 열처리에 의해서 크게 변하지 않고 있다. 이와 같이 열처리에 의해서 재결정한 경우 [111] peak의 강도는 [200] [220] peak의 강도에 비해 현저하게 커져 있는 것을 볼 수 있으며 비정질상태에서 재결정하는 경우 이들 결정은 매우 강한 [111] annealing texture를 가진다는 것을 알 수 있다.

그림 8에 보인 합금은 50wt%의 W을 함유하고 있으며 고용한계보다 약 20wt% 나 많은 W을 과고용하고 있는 것으로 판단된다. 따라서 이렇게 과고용량이 많은 비정질 합금을 열처리하면 W이 어떤 형태로든 석출할 것으로 예상하였다. 그러나 그림 8의 X-선 회절곡선들에서 볼 수 있었던 바와 같이 Ni 고용체 peak외에는 크게 다른 peak들이 발견되지 않았다. 다만 800°C 시편의 경우 그림에 ●로 표시된 바와 같은 작은 peak가 40° 부근에서 보이고 있다. 이 peak는 W의 주 peak와 일치하고 있으며, 또한 W의 과고용량이 상당히 큰 점으로 미루어 보아 W이 석출된 것이 아닌가 예상된다.

과고용된 W의 석출현상에 대해 보다 정확한 판단을 하기 위해 이 합금을 보다 높은 온도에서 열처리하고 앞서 W peak라고 생각하였던 40° 부근에 보인 작은 peak의 거동을 살펴보았다. 그림 8은 50mA/cm²의 전류밀도로 도금한 비정질 합금시편을 1000°C에서 4시간동안 열처리한 후 측정 한 X-선 회절곡선들이다. 여기서 (a)는 모재 위에 도금된

상태로 그리고 (b)는 모재를 선택적으로 용해시킨 후 남은 도금층만을 분쇄하여 분말로 만든 후 X-선 회절실험을 한 것이다. 이와 같은 실험을 한 이유는 앞서 살펴본 바와 같이 열처리한 경우 [111] annealing texture가 매우 커서 다른 peak들의 크기가 상대적으로 현저하게 감소하기 때문에 W이나 다른 제2상의 존재여부를 판단하기가 곤란하기 때문이다. 우선 전착된 상태로 측정된 경우 (a)를 보면 앞서 그림 7에서의 결과와 마찬가지로 Ni의 [111] peak가 매우 크며 미세한 [200] 및 [220] peak를 볼 수 있다. 그러나 40° 부근의 작은 peak는 보이지 않고 있어 고온에서의 열처리를 통해 더 많은 양의 W이 석출할 것이라는 예상과는 일치하지 않고 있다. 한편 이 시편을 분말로 만든 후 측정된 X-선 회절결과 (b)를 보면 [111] [200] 및 [220] peak들의 크기가 Ni의 표준패턴과 거의 같은 값을 보이고 있어 [111] annealing texture가 제거되었다. 더욱이 이 경우 모재에 부착된 상태로 측정된 회절시험에서는 전혀 볼 수 없었던 peak들이 명확하게 나타나고 있다. 분석결과 이들은 W의 [110] [200] [211] peak들과 정확하게 일치하고 있으며, 따라서 과고용된 W이 석출되었다는 것을 말해주고 있다. 이와 같은 예는 매우 특수한 경우라고 생각되지만 도금층 또는 재결정조직 등과 같이 특정면의 texturing이 강한 경우 상분석에 있어 특별한 주의가 필요할 것으로 생각된다. 여기서 (a)의 경우에 W peak를 확인할 수 없었던 것은 1000°C의 열처리중 일부 표면산화가 일어났기 때문으로 생각된다. 실제로 이 패턴을 확장하여 보면 산화물로 판단되는 많은 peak들이 전 회절범위에 걸쳐 있는 것을 볼 수 있었다. 아울러 이러한 작은 peak들이 분말로 만들어 측정된 경우에는 전혀 관찰되지 않았기 때문에 표면산화 때문에 W peak가 보이지 않았다는 설명을 뒷

받침하고 있다.

그림 9는 2~400mA/cm²의 전류밀도로 도금한 시편들을 300~800°C의 온도범위에서 진공열처리한 후 이들의 격자상수 변화를 측정된 결과를 표시한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 일정한 열처리온도에서 비교하면 격자상수는 전류밀도가 증가함에 따라 증가하고 있으며 이는 격자 중에 고용되는 W량이 증가하기 때문이다. 저전류밀도(2mA/cm² 및 5mA/cm²)로 도금한 시편들의 경우 열처리온도가 올라감에 따라 격자상수가 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 경우 합금내의 W량은 모두 평형상태 이상의 고용한계보다 적었기 때문에 열처리 중에 W이 석출하는 등의 격자변화는 예상되지 않는다. 따라서 열처리온도가 증가함에 따라 격자상수가 증가하는 현상은 W의 석출 등과 관련하여 설명할 수는 없다. 다만 도금중 도입된 격자 결함들이 열처리에 의해 완화되어 도금층의 체적이 감소하는 경우 도금층과 결합하고 있는 모재가 이러한 도금층의 체적감소를 방해하여 도금층에 대해 잔류인장응력으로 작용하기 때문으로 생각된다.

그러나 W량이 고용한계보다 상당히 큰 것으로 나타났고 전류밀도(50~400mA/cm²) 시편들의 반대의 경향을 보이고 있으며, 열처리온도가 증가함에 따라 격자상수가 현저하게 감소하는 경향을 보이고 있다. 이들은 도금 후에 비정질상이었으며, 재결정이 400~800°C의 온도범위에서 일어났기 때문에 재결정온도 이상의 결과만을 수록하였다. 이들 합금의 경우 열처리온도가 증가함에 따라 격자가 현저하게 수축하는 앞서 언급한 잔류인장응력으로는 설명되지 않으며 과고용된 W이 석출하여 격자가 수축하기 때문인 것으로 판단된다.

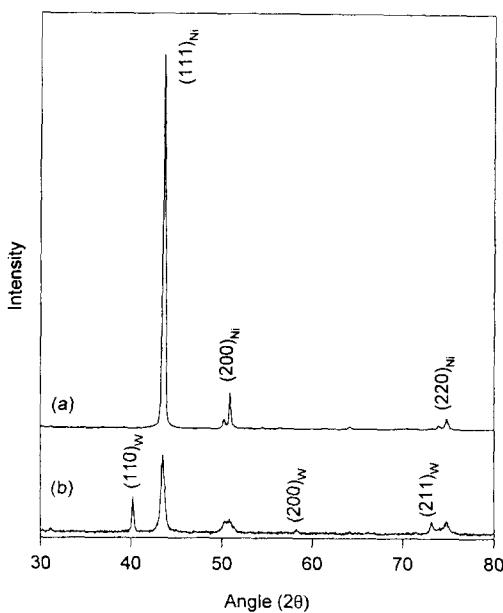


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for a Ni-W electrodeposit after annealing at 1000°C for 4 hours. (Current density = 50mA/cm²) (a) with substrate (b) powdered after removal of brass substrate

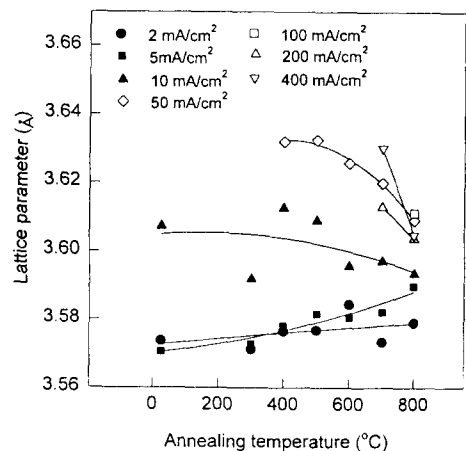


Fig. 9. Changes in lattice parameter of Ni-W electrodeposits with annealing temperature.

5) 다층 Ni-W 도금

앞서의 결과들로부터 낮은 전류밀도로 전착하는 경우 미세한 결정립을 갖는 결정질의 합금을 그리고 높은 전류밀도로 전착하는 경우 비정질상의 Ni-W 합금을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 이와 같은 합금의 조성

과 결정구조의 전류밀도 의존성을 이용하여 결정질과 비정질이 반복되는 다층 도금재료의 제조가능성을 타진하고자 하였다. 이러한 결정질/비정질 또는 저W/고W의 층상구조는 Ni-W 합금도금의 기계적 및 부식특성과 관련하여 흥미있는 특성을 나타낼 것으로 예상하고 있으며, 현재 이들 특성들의 향상가능성에 대한 연구를 수행중에 있다.

이와 같은 목적으로 저전류밀도 (5mA/cm²)와 고전류밀도 (50mA/cm²)를 반복하는 전류파형을 사용하여 다층 도금층을 제조하였다. 그림 10은 각각 2μm 정도의 두께를 갖는 5개의 층상도금의 단면을 보여주는 SEM 사진으로 연마후 etching한 조직이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 각 층은 명확한 경계를 보이고 있어 뚜렷한 조성의 차이를 갖는 층상 합금구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 표 3은 이들 각 층의 조성을 EDS 로 분석한 결과이며, 예상치와 일치하고 있어 전류밀도만을 조절하여 합금의 조성을 용이하게 조절할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

한편 아울러 목표로 하였던 결정질/비정질 합금의 반복 구조가 형성되고 있는지를 판단하기 위해서는 단면 TEM 관찰 등이 필요하다. 현 단계에서는 이러한 가능성을 X-선 회절분석에 의해서 간접적으로 살펴보았다. 그림 11은 2개의 합금도금층을 순서를 바꿔 도금한 시편들의 X-선 회절 곡선이다. 여기서 (a)는 5mA/cm² → 50mA/cm² 순으로 그리고 (b)는 50mA/cm² → 5mA/cm² 순으로 도금한 시편을 표시하고 있다. ●로 표시한 peak는 모재인 brass의 peak이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 결정질 → 비정질조



Fig. 10. SEM micrograph showing the cross-section of a Ni-W electrodeposit prepared by two alternating current densities. (a) 5mA/cm² (b) 50mA/cm²

Table 3. EDS analysis for 5 layers deposited with repeated current densities of 5mA/cm²(a) and 50mA/cm²(b).

Layer	W (wt%)
a	30.6
b	51.5
a	29.2
b	52.3
a	28.6

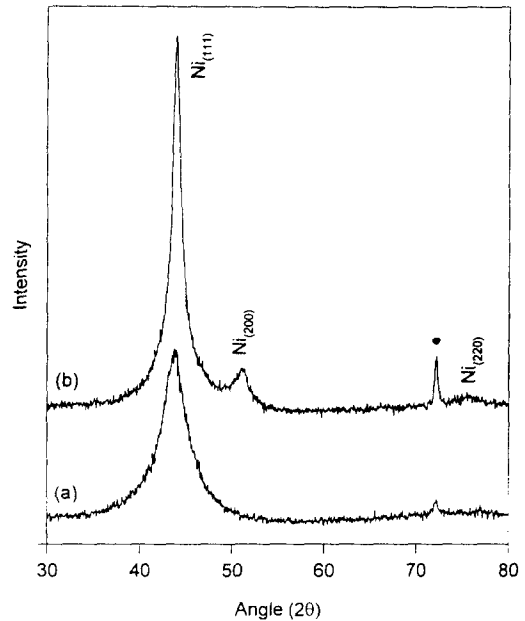


Fig. 11. X-ray diffraction patterns for Ni-W electrodeposits prepared with two sets of current densities. (a) 5mA/cm² + 50mA/cm² (b) 50mA/cm² + 5mA/cm²

전의 순으로 제조한 경우 (a)는 비정질 peak만을 나타내고 있다. 한편 비정질 → 결정질조건 순으로 제조한 (b)의 경우는 Ni의 결정질 peak [111] [200] [220]들을 보이고 있어 전류파형의 반복적용에 의해서 각 전류밀도에 해당하는 합금조성과 결정구조의 반복이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

1) 합금중의 W량은 전류밀도가 증가함에 따라 증가하였으며 10~50wt%의 범위를 가졌다. 낮은 전류밀도로 제조한 Ni-W 전착층은 미세한 결정립을 갖는 결정질이었으며 Ni과 고용체를 형성하였다. 전류밀도가 50mA/cm² 이상인 경우 비정질 상태로 도금되었다. 이들의 격자상수는 W의 전조성에 걸쳐 증가하는 것으로 나타나 Ni이 W을 과 고용하고 있는 것으로 밝혀졌다. 과고용된 W은 열처리 중에 금속 W 또는 W 고용체로 석출하였다.

2) 비정질상태의 전착층은 400℃부터 재결정하기 시작하였으며 X-선 회절분석 결과 매우 강한 [111] annealing texture를 나타내었다. 이러한 texture 때문에 석출한 W의 분석은 도금한 상태로는 불가능하였으며 모재를 제거한 후 분말 X-선 회절분석에 의해 가능하였다.

3) 전류밀도에 의해 합금조성 및 결정상을 조절한 결정질/비정질의 다층 도금층을 제조하였다.

참 고 문 헌

1. M.L. Holt and L.E. Vaaler, Trans. Electrochem. Soc. **82**, 193 (1942)
2. A. Brenner, P. Burkhead, and E. Seegmiller, J. Res. Natl. Bur. Stand., **39**, 351 (1947)

3. M.L. Holt and L.E. Vaaler, J. Electrochem. Soc., **94**, 50 (1948)
4. M. Kawane, J. Electrochem. Soc., Japan, **17**, 231 (1949)
5. R.F. McElwee and M.L. Holt, J. Electrochem. Soc., **99**, 48 (1952)
6. T. Ishida, S. Yoshioka, K. Mizuno, and T. Kudo, Japanese Patent 6064 (1958)
7. J.S. Sallo and R.D. Fisher, J. Electrochem. Soc., **107**, 277 (1960)
8. B.S. R.Sastry, Met. Finish., **63**(10), 86 (1965)
9. T. Omi and H. Yamamoto, and H.L. Glass, J. Electrochem. Soc., **119**(2), 168 (1972)
10. G.A. Croopnick and D.M. Scruggs, U.S. Patent 4, 529, 668 (1985)
11. Y. Nishi, Y. Mogi, K. Oguri, and T. Watanabe, J. Mater. Sci. Letter, **14**, 1 (1995)
12. T. Omi and M. Okuda, Denki Gakaku, **60-6**, 550 (1992)
13. D.M. Scruggs and G.A. croopnick, U.S. Patent 5, 389, 226 (1995)
14. 小見 崇, 表面技術, **40**(4), 562 (1989)
15. F.H. Ellinger and W.P. Sykes, Trans. ASM, **28**, 619 (1940)