

## 펄스전류에 의해 제조된 Fe-C 도금층의 경도 및 인성에 대한 연구

오영주, 하헌필, 변정수

금속공정연구센터 한국과학기술연구원

## Effect of Pulse Plating on the Hardness and Ductility of Electroplated Fe-C

Y. J. Oh, H. P. Ha and J. S. Byun

Metals Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology,  
P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

### Abstract

Fe-C alloy layers were produced by pulse plating and the properties were compared with those produced by D.C. plating. When the pulse on time ( $T_{on}$ ) was the same, both the duty cycle and peak current density ( $I_p$ ) had little influence on the carbon content and the hardness of the layer. The structure and hardness of the direct current plating were similar to those of the pulse current plating. However, the ductility was enhanced when the pulse current was applied due to the release of residual stress during the pulse off time ( $T_{off}$ ).

Key words ; Fe-C alloy, Pulse plating, D.C. plating, Ductility and hardness

### 1. 서 론

Fe 도금층의 경도는 Hv 150-500 정도로 내마모용 도금으로 널리 사용되고 있는 Cr 혹은 Ni-P 합금 도금의 경도에는 크게 미치지 못하여 그의 사용이 제한되고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 Fe 도금층의 경도증가를 위하여 Fe-C 합금도금이 시도되고 있으나<sup>2)</sup> 수용액으로부터의 Fe-C 합금도금에 대한 연구는 현재까지 그리 많지 않다.

즉, Gogish-Klushin 등<sup>2)</sup>이 처음으로 탄소가 0.64-0.70wt.% 함유한 Fe 도금층을 제조하였으나 전류

효율이 0.8%로 매우 낮았으며, 이후에 Izaki 등<sup>3-6)</sup>이 구연산과 L-아스코빅산(L-ascorbic acid)를 황산철 용액에 첨가하여 마이크로 비커스 경도 HV 800(도금층의 두께 200 $\mu$ m) 이상인 Fe-C 도금층을 얻을 수 있었다. 이때 형성된 도금층은 체심정방정(Body Centered Tetragonal) 구조를 갖는 마르텐사이트 단상이며, 고온에서 급속냉각되어 형성된 마르텐사이트의 축비(Axial ratio, c/a)인 1.059보다는 작지만 도금층내의 탄소함량이 증가함에 따라 같이 축비가 증가하여 탄소 함량 1.21wt.%인 경우에 1.005을 보이고 있다. 이는 Fe-C 전기도금시 수소가

환원됨에 의해서 탄소 원자가 c-축에서 밀려나와서 열처리기에 의해 생성된 마르텐사이트의 시효가 일부 진행된 것과 비슷한 형태일 것이라고 Haseeb 등<sup>7)</sup>이 Mossbauer spectroscopy를 통한 연구에서 보고하고 있다. 또한 Fujiwara 등<sup>8)</sup>도 황산철 전해욕에 디카르복실산(Dicarboxylic acid)을 첨가하여 탄소함량이 0.1-3.7wt.%인 Fe-C 합금 도금층을 형성시킨 바 있으나, 도금층이 가져야 하는 인성(ductility)에 대한 연구<sup>9)</sup>는 미미한 상태이다.

본 연구에서는 펄스도금법(Pulse plating)을 사용한 전착조건이 Fe-C 합금도금층의 제조에 미치는 영향을 조사하고, 일반적으로 사용되는 직류도금법(D.C. plating)을 사용하여 제조된 Fe-C 합금 도금층과 경도 및 인성의 기계적 성질을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

Fe-C 합금도금층 제조를 위한 전해액의 조성은  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  40 kg/m<sup>3</sup>, 구연산 1.2 kg/m<sup>3</sup>, L-아스코빅산 3.0 kg/m<sup>3</sup> 이었으며, 온도는 50.0°C로 유지하였다. 도금용기로써 0.5 liter 비이커를 사용하였다. 양극은 순도 99.9%의 전해철을 사용하였으며, 음극은 2cm×2cm 크기의 동판을 사용하였다.

직류전류 및 펄스전류의 인가는 고전류(20A) 승압기가 장착된 포텐쇼/갈바노스태트(PerkinElmer사 제품, 모델번호 263A)를 사용하였다. 직류전류를 인가하는 경우 전류밀도 400A/m<sup>2</sup>(전위차 2.1V) 이상에서는 표면이 거칠게 되어 도금층으로써의 역할을 할 수 없었다. 펄스전류의 인가시에는 정전류 펄스파형을 사용하였는데 이때 duty cycle은 펄스통전시간( $T_{on}$ )을 펄스통전시간( $T_{on}$ )과 펄스중단시간( $T_{off}$ )의 합으로 나눈 값으로 정의되며, 펄스전류밀도( $I_p$ )는 통전되는 동안에 인가된 전류밀도를 의미한다. 이때 펄스전류밀도의 크기에 따라 다르지만 상대적으로 duty cycle의 크기가 큰 경우에는 펄스가 중단되는 동안에서도 양극과 음극의 전위차가 2V를 초과하게 되며 이때에는 도금층의 표면도 거

칠어졌다. 한편, Fe 도금시 교반속도가 증가하게 되면 Fe가 도금되는 전위보다 높은 전위에서 수소는 환원전류가 한계전류밀도에 도달하여 전류효율이 저하된다<sup>9)</sup>고 보고되어 있으므로 본 실험 중 교반은 행하지 않았으며 직류전류 인가시 전류효율은 약 60%이었으나, 펄스전류 인가시에는 duty cycle의 변화에 따라 전류효율도 같이 변화하여 본 실험에서는 15-40%이었다. Y.Choi 등<sup>10)</sup>은 펄스전류에 의한 크롬도금층 제조시 전류중단시간에 잔류응력 및 농도분극이 감소하기 때문에 전류효율은 duty cycle의 변화보다는 전류통전시간 및 전류중단시간의 길이에 의존한다고 하였으나, 본 실험에서 전류통전시간은 4 msec로 일정하여 duty cycle의 변화가 전류중단시간의 변화를 직접 나타내므로 Y.Choi 등의 결과와 같은 전류효율의 특성을 갖는다고 할 수 있다.

도금층내의 탄소함량은 EPMA(JEOL사 제품, JXA-8600)를 사용하여 미소부분(20 $\mu\text{m}$ ×20 $\mu\text{m}$ )의 탄소함유량을 5회 이상 측정한 후 평균하여 구하였는데 분석시 표준물질로는 순도 99.9%이상의 철판과 흑연을 사용하였다. 도금층의 경도를 상대적으로 비교하기 위하여 표면경도를 마이크로비커스 경도계(Matuzawa사 제품, MXT- $\alpha$ )를 사용하여 하중 100g에서 측정하였으며, 압흔(indent) 부위의 crack은 SEM(Hitachi사 제품, S-2400)을 통하여 관찰하였으며, 압흔 주위의 crack 발생유무를 조사하여 간접적으로 도금층의 인성을 비교하였다. 이때 각 조건에서 도금층의 두께는 60 $\mu\text{m}$ 로 일정하게 하였다. 또한 40kV, 126mA의 Copper K- $\alpha$ 선을 사용하여 X선 회절도형을 구하였다. 도금층의 미세조직은 TEM(JEOL-200CX)을 이용하여 가속전압 160kV에서 생성된 상 및 결정립의 크기등을 관찰하였다. 이때 TEM 박막시편은 Tri-pod 연마기를 이용하여 경사지게 연마하여 썬치 형태의 시편을 제작한 후, 이온연마하는 방법으로 제작하였다. 이온연마기는 Gatan사의 Duo Mill를 이용하였으며, 6kV 조건에서 15°의 각도로 이온연마 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 탄소함량 및 경도변화

도금액의 조성이 일정한 경우에 도금층 내부의 탄소함량은 증가하는 전류밀도에 크게 의존한다. 직류 전류를 인가하는 경우에 본 연구에서도 그림 1에 보인 것과 같이 전류밀도 100 A/m<sup>2</sup>까지는 전류밀도가 증가함에 따라 탄소함량도 1.2 wt.%로 급격히 증가하나 전류밀도 100 A/m<sup>2</sup> 이상에서는 그 증가율이 매우 낮아지게 되어 본 실험의 최대전류밀도 인가치인 1200 A/m<sup>2</sup>에서도 탄소함량이 2wt.%를 초과하지 않는다. 도금층 경도변화를 그림 1에 도금층 내부의 탄소함량 변화와 함께 나타내었다. 순수한 Fe 도금의 경우에 경도는 약 300 HV를 나타내고 있으나, 탄소함량의 증가와 함께 경도도 증가하여 탄소함량 1.2wt.%에서 최대 경도값(약 570HV)을 보인 후 탄소함량의 증가에도 불구하고 경도값은 약간 감소하여 본 실험의 최대 탄소함량 1.95wt.%에서 약 540HV의 경도값을 나타내고 있다. 경도의 증가는 기존의 Fe-C 마르텐사이트 조직에서와 마찬가지로 탄소원자의 고용강화에 의한 것으로 생각되고 있으며, 탄소함량 1.2wt.% 이상의 경우에 경도가 오히려 감소하는 경향을 보이는 것은 Izaki 등<sup>6)</sup>의 보고와 일치하고 있는데 그들은 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 사용한 도금층 내부의 결함에너지 조사 등을 통하여 탄소함량이 1.21 wt.% 이상

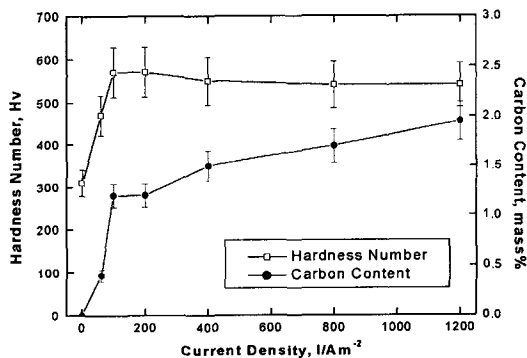


Fig. 1 Effects by cathodic current density on hardness and carbon content D.C. plating

이 되는 전류밀도를 인가하게 되면 산소도 같이 흡장(occlusion)되기 때문인 것으로 보고하였다.

한편 펄스통전시간(T<sub>on</sub>)이 4 msec 그리고 duty cycle이 1%로 고정되어 있는 경우의 펄스전류 인가 시 펄스전류밀도(I<sub>p</sub>)의 변화에 따르는 도금층 내부의 탄소함량과 표면경도의 변화를 그림 2에 함께 나타내었다. 1.5×10<sup>4</sup>~5.0×10<sup>4</sup> A/m<sup>2</sup>의 펄스전류밀도(I<sub>p</sub>) 영역에서 도금층 내부의 탄소함량은 약 1.5 wt.%로 거의 일정하며 이에 따라 경도도 약 570HV 부근에서 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

또한 그림 3에 펄스통전시간(T<sub>on</sub>)이 4msec 그리고 펄스전류밀도(I<sub>p</sub>)가 1.5×10<sup>4</sup> A/m<sup>2</sup>로 일정한 경우에 duty cycle의 변화에 따른 도금층 표면경도는 550HV 부근으로 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

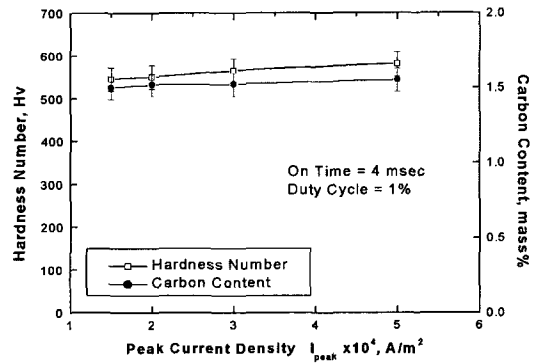


Fig. 2 Effect of peak current density on hardness and carbon content in pulse plating

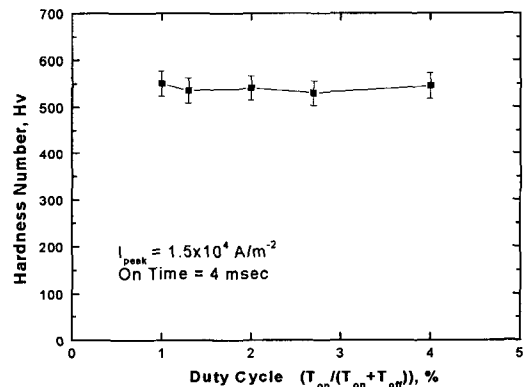


Fig. 3 Effect of duty cycle on hardness

Duty cycle의 변화가 1~4%인 경우에 도금층내부의 탄소함량은 1.5 wt.%로 일정하였고, 도금층 내부의 Fe 결정립들도 X선회절의 측정결과를 Scherrer 식<sup>11)</sup>을 사용하여 구한 결과 모두 11 nm 내외의 일정한 크기를 유지하였다.

이상의 결과로부터 펄스전류 인가시(혹은 직류전류 인가시) Fe-C 합금 도금층의 경도 증가는 도금액 내부에 존재하는 산소등의 원소가 도금층 내부에 미량 포함될 것을 고려하더라도 고온처리 후 급냉된 마르텐사이트 Fe-C 합금의 경우와 마찬가지로 침입형 원소인 탄소원자의 고용강화에 주로 기인하는 것으로 생각된다.

### 3. 2 도금층 구조 및 인성

그림 4에 본 연구에서 얻어진 Fe 및 Fe-C 도금층의 X선 회절도형을 나타내었다. 그림 4(a)는 Fe 단독으로 직류전류를 인가하여 도금한 결과이며 -Fe의 회절피크를 나타내고 있다. 그림 4(b)에서 보이는 바와 같이 직류전류의 인가에 의한 Fe-C 도금층은 -Fe와 거의 일치하는 회절 피크를 나타내고 있으나 상당히 폭이 넓어졌으며, 도금과정 중에 texture가 편향되어 -Fe의 (002)면에 해당하는 회절각( $2\theta = 65.02^\circ$ )에서는 피크가 보이지 않고 (100)면과 (112)면에 해당하는 회절각( $2\theta = 44.67^\circ$ ,

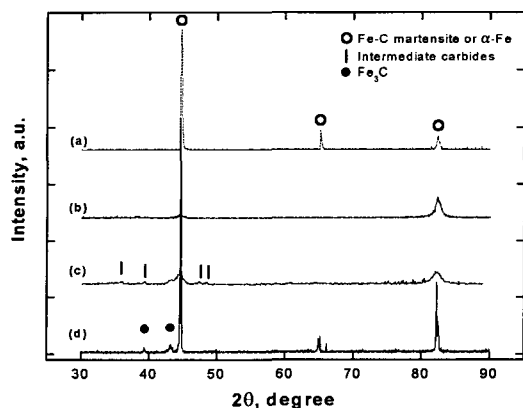


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a) Fe, (b) Fe-C by D.C. plating, (c) Fe-C by pulse plating and (d) Fe-C after heating at 1273 K

$82.23^\circ$ )에서만 피크가 보인다. 이는 Izaki 등의 결과와 비슷하며, Fe-C 도금층은 전술하였듯이 여러 연구자들<sup>6,7)</sup>에 의하여 체심정방정의 마르텐사이트 상으로 밝혀졌다. 그림 4(c)에 나타난 펄스전류 인가에 의한 Fe-C 도금층의 경우도 직류전류 인가시와 비슷하나 -Fe의 (110)면에 대응하는 피크 주위에 탄화물의 중간상으로 보이는 피크가 나타났다. 이러한 피크들 중 일부는  $C_{0.09}Fe_{1.91}$ 의 회절위치와 일치하나 나머지는 JCPDS 카드내에서 확인할 수 없었다. 이러한 중간상들은  $10^{-5}$  torr의 진공도하에서  $1,000^\circ C$ , 1시간 열처리한 후에는 그림 4(d)에서와 같이  $Fe_3C$  안정상으로 바뀌게 됨을 알 수 있다. Izaki 등<sup>5)</sup>은 직류전류에 의한 Fe-C 도금층을 온도별로 aging한 경우, 상온에서는 나타나지 않던 탄화물 중간상이 623 K에서 가장 많이 생성되며, 1173 K에서는 중간상이 모두  $Fe_3C$  안정상으로 변화한다고 보고하였다. 따라서 직류전류에 의한 Fe-C 도금층이 Haseeb 등<sup>7)</sup>이 주장한 대로 전기도금시 hydrogen charging에 의해서 탄소 원자가 급냉에 의해 생성된 마르텐사이트 내의 원래 위치에서 밀려나온 구조로써 aging이 일부 진행된 것과 비슷한 형태라면 펄스전류의 인가에 의한 도금층의 상태는 직류전류에 의한 도금층이 623 K에서 열처리 될 때 나타나는 중간상이 나타나는 것으로 보아 aging이 보다 더 진행된 상태일 가능성도 있으나 이를 확인하기 위해서는 연구가 더욱 필요하다.

한편, Sherrer 법을 이용한 회절도형(그림 4)의 피크 broadening 분석으로 구한 도금층 내의 Fe 결정립 크기는 직류전류 인가시 및 펄스전류 인가시 각각 8 nm 및 11 nm 이었다. 이때 그림 4에 나타난 회절선 폭의 크기는 광학계가 자체적으로 가지는 폭도 포함되어 있으므로 이를 보정한 후 결정립의 크기를 계산하였다.<sup>11)</sup>

그림 5와 6은 각각 직류전류( $400 A/m^2$ ) 및 펄스전류( $I_p=20,000 A/m^2$ ,  $T_{on}=4$  msec, duty cycle=4%)를 인가하여 얻은 도금층의 투과전자 현미경 사진이다. 각 그림의 (a)는 SAD pattern을 나타내

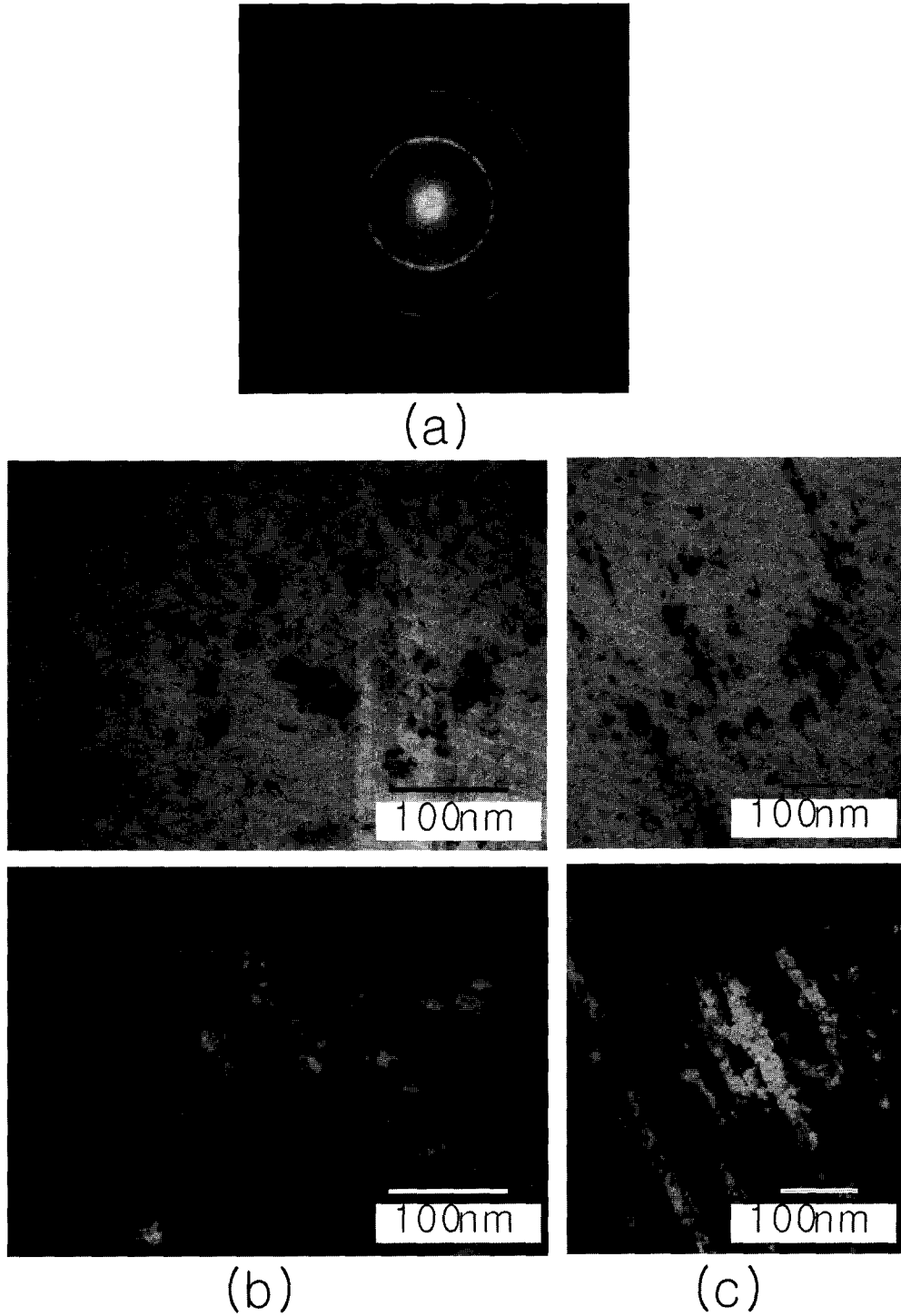


Fig. 5 TEM images and SAD pattern of the Fe-C alloy prepared by direct current plating

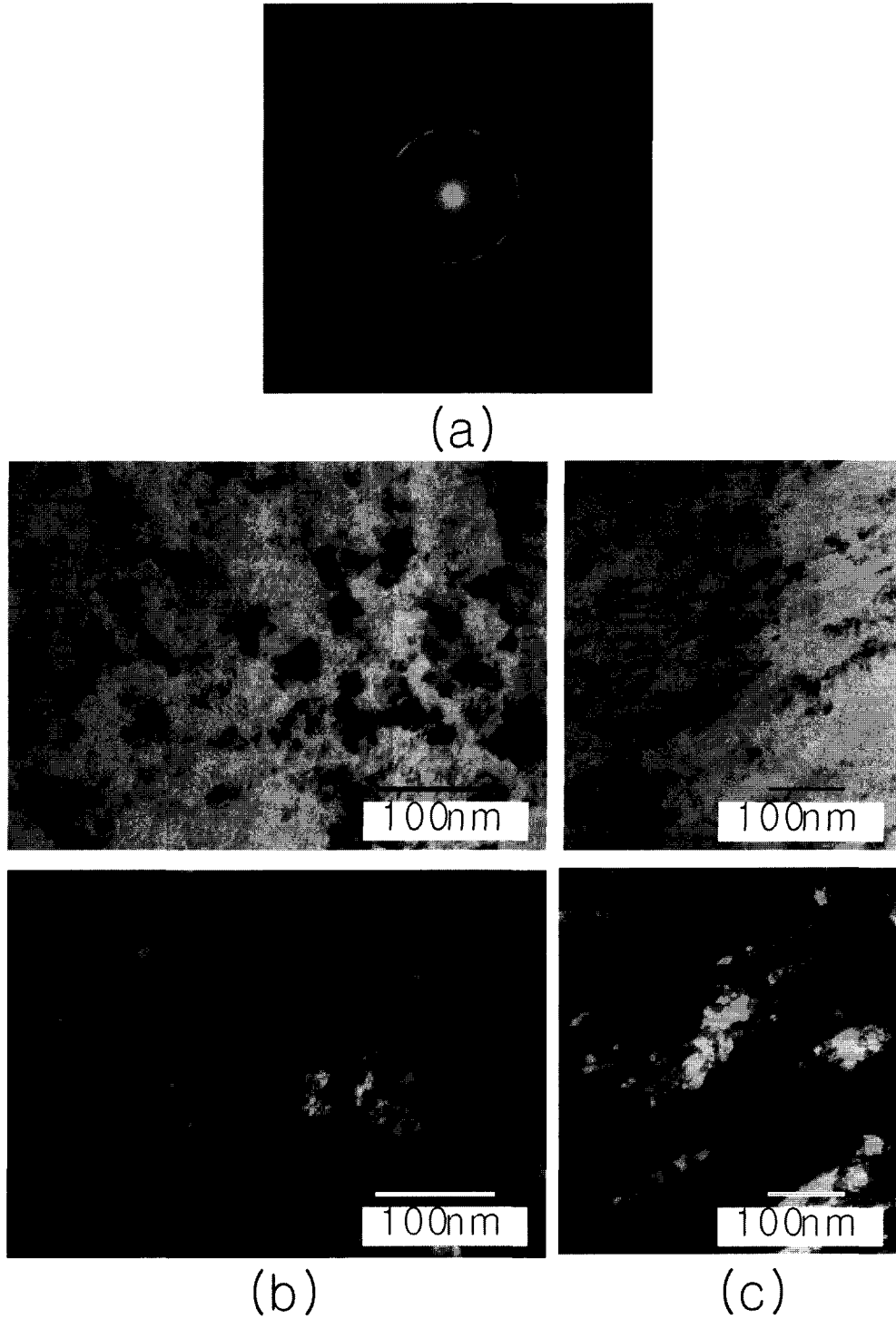


Fig. 6 TEM images and SAD pattern of the Fe-C alloy prepared by pulse plating

며 (b)는 도금층 TEM 사진이고 (c)는 도금층 절단면 방향의 TEM 사진이다. 그림 5의 명시야상에서 알 수 있는 바와 같이 도금층은 매우 미세한 결정립들로 이루어져 있으며, 내부에도 많은 결정결함을 가지고 있는 것으로 보이며, 제한시야 회절도형은 미세한 결정립들에 의하여 ring pattern을 형성하고 있으며 회절도형을 분석한 결과 체심정방정(BCT) 구조임을 알 수 있었다. 또한 그림 5에 보인 회절도형의 {110} 회절을 일으킨 결정립들의 암시야상으로부터 결정립의 크기는 약 30~50 nm 인 것으로 판단되며, 이는 통상의 Fe 도금층이 수백 nm 정도의 결정립 크기를 갖는 것에 비하여 매우 특징적이다. 펄스전류가 인가된 그림 6의 제한 시야 회절도형과 {110} 회절에 의한 암시야상 등의 결과로부터 결정립의 상은 직류전류를 인가하여 얻은 도금층과 큰 차이가 없었으며, 크기도 약간 작은 약 25~45nm 이었다. 두 경우 모두 내부에 결정결함(잔류응력)을 포함하는 것으로 판단되는데, 이러한 내부 결함들이 X선 회절도형의 피크 폭을 분석하여 얻은 결정립 크기<sup>11)</sup>가 투과전자 현미경에 의하여 관찰한 결과에 비하여 보다 작은 수치를 나타내는 원인이다. 직류전류 인가시에 비하여 펄스전류 인가시에 결정립 크기의 차이가 상대적으로 작은 것은 투과전자 현미경 사진으로는 명확하게 판단할 수 없지만 펄스전류 중단시에 잔류응력이 미량 제거되었기 때문인 것으로 사료된다. 도금층 내부에서 잔류응력의 제거는 그림 7에 보이는 바와 같이 인성의 증가로 나타난다. 즉, 직류전류 인가시에 얻어진 Fe-C 도금층은 탄소함량 1 wt.%을 기준으로 그 이하에서는 경도측정시 생성된 압흔(indent)의 모서리에서 crack이 발생하지 않으나 그 이상에서는 crack이 발생하여 도금층의 인성이 좋지 않다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 이는 탄소함량이 증가함에 따라 체심입방정(BCT)의 c/a 축비도 증가하여<sup>5)</sup> 취성이 커지는 것으로 생각된다. 그러나 펄스전류의 인가시(본 실험에서는 duty cycle이 1%로 펄스전류의 중단시간이 상대적으로 길었던 경우)에는 탄소

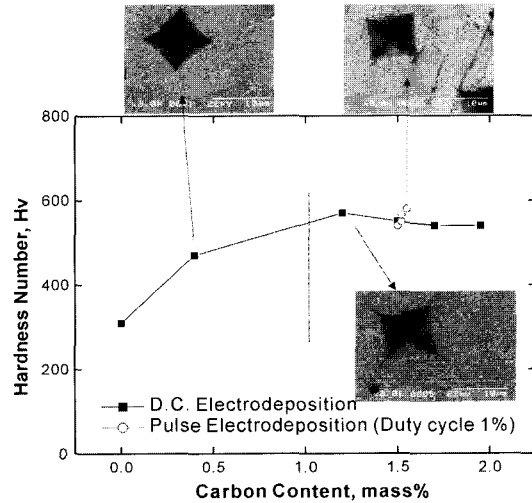


Fig. 8 Effect of plating methods on ductility of Fe-C alloy

함량 1 wt.% 이상의 Fe-C 도금층에서도 crack이 발생하지 않았다. 이는 펄스전류의 중단시간에 도금층 표면에서 농도분극이 줄어들고 불안정한 adatom이 제거될 뿐만 아니라 도금층의 잔류응력도 제거되기 때문<sup>10)</sup>으로 생각된다. 인성과 같은 기계적 성질은 결정립 크기 및 잔류응력에 의존하는데 결정립 크기가 거의 비슷한 경우에는 펄스전류 중단시 얻어진 도금층내 잔류응력이 매우 중요하다. 이와 같이 펄스도금법(pulse plating)에 의하여 crack이 없는 도금층의 연구<sup>12, 13)</sup>가 보고되고 있다.

#### 4. 결 론

펄스전류를 이용하여 Fe-C 합금도금을 제조하고, 직류전류를 이용하여 제조된 도금층과 비교하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 펄스전류를 인가하여 Fe-C 합금을 제조할 때 통전전류시간이 일정한 경우 duty cycle의 변화는 도금층 내부의 탄소함량 및 경도에 큰 영향을 주지 못하였다.
- 2) 인가하는 전류의 형태는 Fe-C 도금층 구조를

거의 변화시키지 않았으나, 펄스전류 인가시 직류전류 인가시와 비교하여 탄소함량 1 wt.% 이상의 영역에서 인성이 향상됨을 알 수 있었다. 따라서 도금액 중 용존산소의 농도를 낮추어 산소의 흡장(occlusion)을 억제하면서 적절한 펄스전류를 인가하게 된다면 더욱 증가된 경도값을 보유하면서도 인성을 가진 Fe-C 도금층을 제조할 수 있으리라 생각되며, 적절한 펄스전류 인가조건 등의 이어지는 연구가 필요하다.

#### 참고문헌

1. W. H. Safranek : "The Properties of Electrodeposited metals and Alloys," American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1986) 195
  2. W. H. Safranek : "The Properties of Electrodeposited metals and Alloys," American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1986) 200
  3. M.Izaki, H.Enomoto and T.Omi : J. Surf. Fin. Soc. Jpn., 40 (1989) 1304
  4. M.Izaki, H.Enomoto and T.Omi : J. Jpn. Inst. Met., 56 (1992) 636
  5. M.Izaki, H.Enomoto, A. Nakae, S.Terada, E.Yamauchi and T.Omi : J. Surf. Fin. Soc. Jpn., 45 (1994) 1302
  6. M.Izaki and T.Omi : Metall. Mater. Trans., 27A (1996) 483
  7. A.S.M.A.Haseeb, T.Nishida, M.Masuda and Y. Hayashi : Scr. Mater., 44 (2001) 519
  8. Y.Fujiwara, T.Nagayama, A.Nakae, M.Izaki, H. Enomoto and E.Yamauchi : J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 2584
  9. Y.Fujiwara, M.Izaki, H.Enomoto and S.Matsui : Abstract 17C-26, 87th Meeting of Surface Finishing Society of Japan (1993)
  10. Y.Choi, N.I.Baik and S.I.Hong : Thin Solid Films., 397 (2001) 24
  11. B.D.Cullity and S.R.Stock : "Elements of X-Ray Diffraction," 3rd Edition, Prentice Hall, Inc. (2001) 388
  12. J.C.Puippe and F.Leamann (Eds.) : "Theory and Practice of Pulse Plating," American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1986) 55
  13. K.Hosokawa, J.C.Puippe and N.Ibl : Proceedings of the World Congress on Met. Finish, 10th, Interfinish 80, Met. Soc. of Japan, Tokyo (1980) 59
- 2002-16.  
 accepted days : 2002. 5. 1.  
 received days : 2002. 7. 9.