

비정질 도금에 대한 최근 연구동향

송락현 · 김종상 · 변수일

한국과학기술원 재료공학과

A Recent Development on the Amorphous Plating

Rak-Hyun Song, Jong-Sang Kim and Su-Il Pyun

Dept. of Materials Sci. and Eng.

Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

The recent literatures on the amorphous plating are reviewed. The methods of the amorphous plating are classified into the electrodeposition and electroless deposition. The structures and properties of the amorphous deposits, and the prospect in the future on the amorphous plating are discussed.

1. 서 론

비정질이란 원자배열의 장범위 규칙도(atomic long range order)가 파괴된 상태의 재료를 말하며, 이러한 구조적 특성으로 인해 내식성이 뛰어나고 특이한 전자기적(electromagnetic)성질을 나타내며 강도(strength)도 우수하다고 알려져 있다¹⁻⁶⁾ 비정질 제조방법으로는 액체 급냉법⁷⁻⁹⁾, 스퍼터링(sputtering)⁸⁾, 화학 증착법(chemical vapor deposition)¹⁰⁾ 등이 있으나 최근에는 전기도금에 의한 비정질 제조가 여러 연구자들¹¹⁻¹³⁾에 의해 시도되고 있다. 전기도금에 의한 비정질 제조는 다른 방법에 비해 제조공정이 간단하고 비용이 적게 들며, 비정질 박막의 두께와 폭이 제한되지 않고 복잡한 형상의 부품에도 균일한 두께의 비정질을 피복시킬 수 있다는 등의 장점을 갖고 있다.

전기 도금에 의한 비정질 제조는 1930년 R. Brill¹⁴⁾이 보고한 비정질 Ni-S 합금이 최초로 그 당시의 비정질 재료의 특성보다는 그들의 구조에 흥미가 있었으며, 전기저항 측정과 X-선 분광법에 의해 비정질 구조를 해석하고자 하였다. 그후 1950년대에 Brenner¹⁵⁾은 Ni-P도금층에 P가 50% 이상 혼합되었을때 비정질 구조가 나타나는 것을 관찰하였으며, Goldstein¹⁶⁾ 등은 무전해 도금법으로 Ni-P를 도금할 경우 7-10% P범위에서 비정질 구조를 나타낸다고 보고하였다. 또한 Dixmier¹⁷⁾은 X-선 회절로 얻은 자료로부터 RDF(Radial Distribution Function)에 의해 비정질 도금층의 구조를 해석하고자 하였으며, 최근에는 다원계 비정질 도금층을 제조하여 새로운 물성을 개발하려는 노력이 시도되고 있다.¹⁸⁾ 그러나 아직까지 비정질 도금층에 관한 연구는 그들의 특이한 물성과 구조를 직접 관계시켜 설

명하지는 못하고 있는 실정이다.

본 고에서는 최근의 문헌을 통하여 이러한 비정질 도금층의 연구 동향을 파악하고 나아가 전기도금에 의한 비정질 제조의 실용 가능성을 검토하기 위해 비정질 도금의 종류, 구조, 특성 및 앞으로의 전망에 대해 고찰하였다.

2. 비정질 도금의 종류

비정질 도금층은 전기 도금법과 무전해 도금법에 의해 얻을 수 있으며, Table 1은 지금까지 보고된 비정질 도금층의 종류를 나타내고 있다^{6,14)} 현재로서는 비정질 합금의 종류는 많지 않으나 새로운 합금개발이 시도되고 있는 단계이며, 분류 방법의 필요성에 따라 Table 1의 비정질 도금들은 Watanabe 등⁶⁾이 행한 방법으로 다음과 같이 분류하였다.

1) 전기 도금법

- (1) 수소 침입형
- (2) 비금속(P, B, C, S) 혼입형
- (3) 공석형
- (4) 기타

2) 무전해 도금법

- (1) P 혼입형
- (2) B 혼입형

위와같은 비정질 도금층은 대부분 2원 합금이지만, 다른 원소를 첨가하여 3원, 4원등의 다원계 합금층을 얻을 수 있다.

Table 1. Amorphous and amorphous-like alloys deposited by electrochemical and chemical plating methods^{6,14)}.

electrodeposition	electroless deposition
Ni-H, Pd-H, Cr-H, Cr-W-H, Cr-Mo-H, Cr-Fe-H, Ni-P, Fe-P, Co-Ni-P, Cu-Zn-P, Ni-S, Co-S, Cr-C, Pd-As, Ir-O, Rh-O, Ni-W, Co-W, Fe-W, Ni-Mo, Co-Mo, Fe-Mo, Co-Re, Co-Gd, Bi-S, Bi-Se, Cd-Te, Cd-Se, Cd-Se-S, Si, Si-C-F, Ni-Sn-P, Fe-Cr-B, Ni-Cr-B, Au-Ni	Ni-P, Co-P, Ni-Co-P, Ni-F, Fe-P, Ni-Mo-P, Ni-W-P, Ni-W Ni-Co-B, Ni-B

2-1. 전기 도금법

앞서 설명한 전기 도금법 가운데 (1)의 수소 침입형은 2종류로 구분할 수 있다. 첫째는 비수용액에서 Ni, Pd, Cr, Si등과 같은 금속을 저온 도금하는 것으로 이러한 도금층들은 열적으로 매우 불안정하므로 가열하면 쉽게 수소화물(hydride)로 결정화된다. 둘째는 고농도의 크롬욕에서 도금하는 것과 같이 높은 금속이온 농도욕에서 도금하는 경우로 음극 전류효율은 매우 낮고 상당량의 수소가 발생한다. 이때 발생된 수소가 도금층에 다량 흡입되어 비정질을 형성시킨다.

(2)의 비금속 원소의 침입형은 천이금속을 전기 도금할때 생성되며, 비금속 원소의 함량이 적을때는 미세한 결정립으로 존재하다가 그 양이 증가함에 따라 결정립은 더욱 미세해지게 되어 공정(eutectic) 조성부근에서 비정질이 된다¹⁴⁾. 이때 비금속 원소의 함량에 따른 결정구조의 변화는 연속적이며, 공정점부근에서 비정질을 형성한다는 점에서 액체 냉법과 유사하다.

이 분류에 해당되는 비정질 도금층으로는 Ni-P, Ni-S, Ni-B, Co-P, Fe-P등이 있으며, 그 가운데 Ni-P가 가장 많이 연구되고 있다. Maeda¹²⁾는 Ni-P도금층에서 P는 고용된 상태로 존재하게 되며, P의 양이 증가함에 따라 결정립 크기(grain size)는 감소하다가 4 at% P 이상에서는 50-60Å으로 아주 미세하게 된다고 보고하였다. 이러한 비정질 도금층에 P, B, S등을 혼입시키려면 H₃PO₄, H₂BO₃, Na₂S₂O₃등의 첨가제가 용액중에 존재해야 하며 비금속 원소의 양을 증가시키기 위해서는 첨가제의 양을 증가시키든가 저전류밀도 또는 낮은 pH 영역에서 도금을 행하여야 한다.

또한 비금속 원소 침입형인 Cr-C비정질은 -CHO-COOH기를 가진 유기물을 크롬산용액에 첨가하였을때 형성되며, 이러한 유기물의 첨가로 Cr도금층은 핀홀(pin hole)과 균열이 감소되고 경도등의 기계적 성질들이 크게 개선된다¹³⁾.

(3)의 공석형은 W, Mo, Re등과 같이 단독으로

도금되지 않는 금속을 Na_2WO_4 , NH_4MoO_4 , KReO_4 와 같은 화합물(compound) 형태로 천이금속(transition metal)의 도금욕에 첨가해서 유기 석출(induced co-deposition)시키는 것으로써 첨가 원소량이 많을 경우에 도금층은 비정질이 된다¹⁴⁾. 유기 석출의 기구에 대해서는 명백하게 밝혀져 있지 않으나 대략적으로 다음과 같이 설명되어진다. W의 도금은 $\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$ 의 환원 반응으로 일어나는데, 순수한 W의 도금욕에서는 W의 전착전위(deposition potential)가 매우 낮고 W의 환원 반응에 대한 과전압이 높아 도금이 거의 불가능하게 되나, 천이금속의 도금욕에서는 W가 천이금속과 고용체(solid solution)를 이루려는 경향 때문에 W의 전착전위가 높아지고 또한 W의 환원 반응에 대한 과전압이 낮아져 천이금속과 쉽게 합금도금을 이루는 것으로 추정되며 이러한 설명은 Re, Mo의 유기 석출에도 마찬가지로 적용되어진다. 이렇게 얻어진 비정질 도금층내의 첨가 원소 농도는 열역학적 상태도의 공정 조성 뿐만 아니라 비교적 넓은 조성 범위를 갖는다. 유기 공석법에 의한 비정질 제조는 전류효율이 높고, 비교적 제조가 용이하며, 다원계 합금제작이 가능하다.

그외 비정질 도금으로는 Ir, Rh등의 귀금속을 도금할때 도금층 표면의 산화로 형성되는 비정질 상태의 산화물과, 공석형과는 유사하지만 비수용액에서 생성되는 비정질 Co-Gd합금층등이 있다¹⁵⁾.

2 - 2. 무전해 도금

무전해 도금은 전기도금과는 달리 환원제(NaHP-O_2 , NaBH_4 , DMAB등)에 함유된 B, P가 도금층에 혼입되어 비정질을 형성시킨다¹⁶⁾. 혼입된 P, B의 양이 많을수록 비정질 형성이 용이하며, P, B의 함유량은 환원제의 농도가 증가하거나 온도가 낮을때 또는 pH가 낮을 경우 많아진다¹⁷⁾. 무전해 도금시 P, B를 함유한 비정질 도금의 종류는 제조 공정의 차이만 있을뿐 전기도금의 경우와 동일하며 구조, 결정화 거동등에 있어서도 비슷한 특성을 나타낸다.

3. 비정질 도금층의 구조

비정질 합금의 원자구조는 X선, 중성자 및 전자 산란법등에 의해 연구되어지고 있다. 현재 1차원적인 구조해석은 용이하나, 3차원적인 것은 정립되지 않은 단계이며 비정질의 3차원 구조해석을 위해 RDF(Radial Distribution Function)법등의 여러가지 해석이 시도되고 있다¹⁸⁾. 따라서 아래 서술에서는 복잡하고 확립되지 않은 비정질의 구조해석에 대한 것보다는 도금층의 결정질 상태의 구분 방법과 비정질구조의 특성등에 관해 검토하고자 한다.

재료의 상태가 비정질인지, 또는 매우 작은 결정립(grain)을 갖고 있는 결정질인지를 확인하는 방법은 대체로 2가지가 있다. 첫째는 고분해 전자현미경을 사용하여 재료를 직접 관찰하는 것으로, 이 방법은 결정립 크기(grain size)가 30\AA 이하일때는 분해능이 떨어져, 비정질의 구분이 곤란하게 된다¹⁹⁾. 전자현미경에 의한 방법은 회절무늬와 현미경사진으로 결정질의 상태를 조사하게 되는데, Fig.1은 결정질과 비정질 도금층의 전형적인 전자현미경사진과 회절무늬를 나타내고 있다. 회절무늬에 있어, a), b) 모두 비정질 특성인 ring무늬를 나타내고 있으나, lattice image에 있어, a)는 결정면을 나타내는 lattice fringe들이 관찰되고 있으며, b)에서는 lattice fringe들이 거의 사라져 비정질임을 보여 주고 있다¹⁹⁾. 또한 전자현미경과 더불어 가장 많이 사용되고 있는 것은 X-선 산란법이며, Fig.2는 전형적인 비정질 X-선 회절무늬를 나타내고 있다. 그림에서 관찰되는 이러한 broad peak으로부터 도금층은 비정질 특성을 갖는다(비정질처럼 보인다)고 할 수 있으나, 결정질이 비정질이라고 명확히 단정하기는 곤란하다. 왜냐하면 미세한 결정립을 갖는 경우에도 이와같은 broad peak을 나타내기 때문이며, X-선 회절자료의 더욱 정확한 분석을 위해, RDF 법과 같은 방법에 의해 인접 원자 위치 및 거리등에 관한 해석이 시도되고 있다¹⁷⁾.

둘째는 간접적인 방법으로써 비정질 재료의 결정화(crystallization)거동을 관찰하는 것이다. 즉, 도

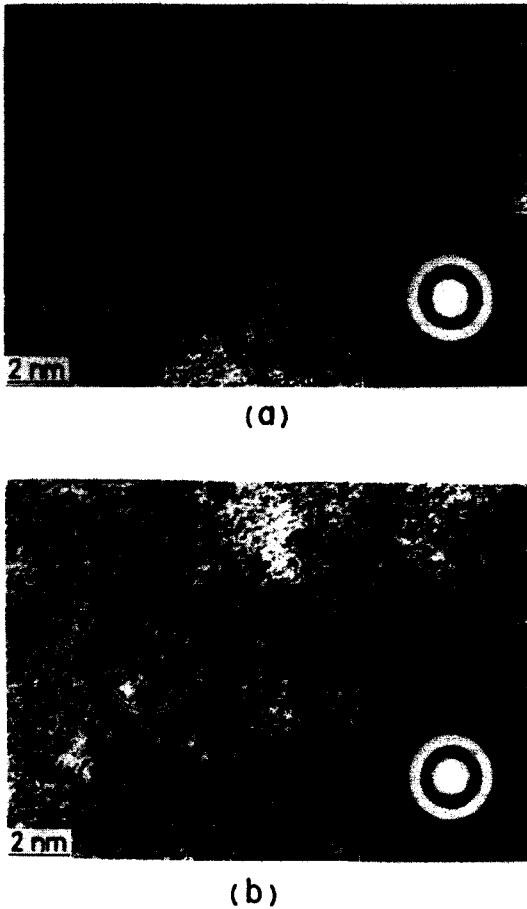


Fig. 1 High resolution micrographs and electron diffraction patterns of (a) an as-deposited microcrystalline Ni-7.9 at% B alloy film and (b) an as-deposited amorphous-like Ni-17.1 at% B alloy film¹⁹⁾.

금층이 비정질로 구성되어 있으면 결정화될때 결정의 핵생성과 성장(nucleation and grain growth)이 반드시 따르게 되는 반면에, 이미 결정상태로 존재한다면 결정의 조대화과정을 통해 평형상으로 천이하게 되는 것이 관찰되게 된다. 이 방법의 경우 결정의 핵생성 존재 여부가 주요 관찰대상이므로, 핵생성 속도에 커다란 영향을 미치는 heating rate, annealing temperature등을 주의깊게 고려해야 한다. Tyagi등²⁰⁾은 이러한 방법에 의해 Ni-P 도금층을

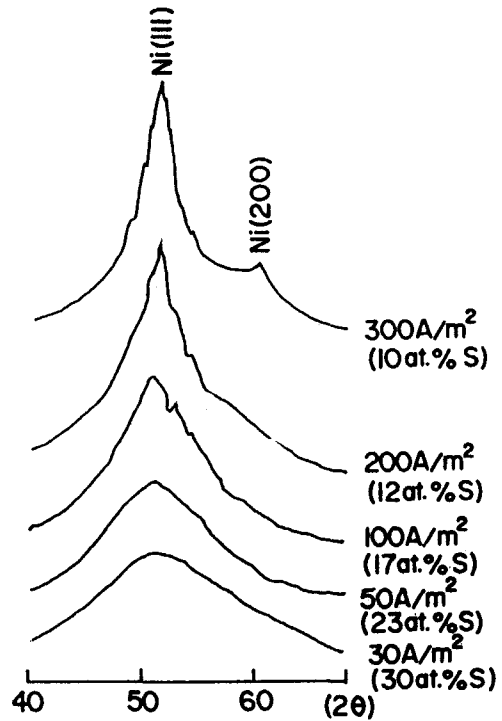


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ni-S alloy films⁹⁾.

각각의 P조성에 대해 연구한 결과, P가 15at%까지는 미세한 결정질 상태를 유지하고 16-18at%에서는 비정질과 미세 결정립의 혼합 조직, 19-21at%에서는 비정질 조직을 갖는다고 하였다.

일반적으로 비정질 도금층은 합금중에 P, B, C, S의 함유량이 적을때는 미세한 결정립으로 존재하지만, 그 양이 증가됨에 따라 미세하게 되다가 결국에는 비정질로 되며 이러한 변화는 연속적인 것으로 알려져 있다.^{6,16,21-22)} Fig. 2를 보면 전류밀도가 증가함에 따라 즉, 도금층내의 S농도가 증가함에 따라 도금층의 구조가 연속적으로 변화되어 비정질이 되는 것을 보여주고 있다. 이러한 비금속 P, B, C, S등은 금속과 원자반경의 차이가 크고 금속과의 결합력이 세기 때문에 도금층에서 금속의 원자 이동을 억제하여 상온에서 쉽게 비정질을 형성시키

는 것으로 여겨진다. Fig. 3은 Fe-W합금도금시, 전류밀도와 W의 양에 따라 비정질, 결정질, 혼합 조직이 나타나는 영역을 보여주고 있는데, 전류밀도가 높을수록, W의 양이 많을수록 쉽게 비정질이 형성된다¹⁴⁾.

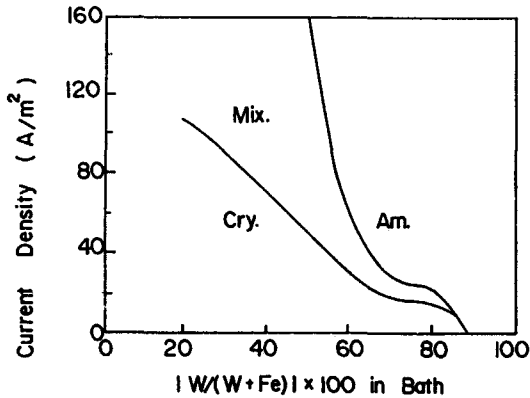


Fig. 3 Areas of the plating conditions for obtaining the crystal film (Cry.), the amorphous film (Am.), and the mixture of the crystal and amorphous structure (Mix.) on Fe-W alloy¹⁴⁾.

4. 비정질 도금층의 성질

비정질 재료는 결정 방향성이나 입계와 입내의 구분등이 상실된 상태이고 전위, 석출물등이 존재하지 않기 때문에 결정질에 비해 매우 균일하다고 생각할 수 있다. 이러한 구조적 특성으로 비정질 도금층은 내식성, 전자기적 성질 및 기계적 성질등이 있어 매우 특이한 성질을 나타낸다.

4-1. 내식성

다른 2개의 금속을 coupling시켰을때 하나가 양극(anode)이 되면 다른 금속은 음극(cathode)이 되는데, 이때 양극인 금속에 비해 음극인 금속이 내식성은 더 좋다고 단정할 수는 없다. 왜냐하면 coupling되는 금속에 따라 음극이었던 금속이 양극이 될 수 있고 양극이었던 금속이 음극이 될 수 있기 때문이다. 이러한 galvanic corrosion을 제외하고는 거의 모든 금속재료의 내식성은 보호피막(protective

film)의 형성 속도, 조성, 안정성(stability) 및 균일성(uniformity) 등에 의존한다. 예를 들어 매우 안정한 피막을 형성 하는 금속이 있다면, 내식성은 보호 피막의 균일성에 의존하게 된다. 이러한 관점에서 보면 비정질 합금은 매우 균일하고 안정한 피막을 형성하므로 높은 내식성을 갖는다고 할 수 있다 비정질 합금은 Cl이온을 갖는 강한 산성용액에서도 공식(pitting corrosion)을 일으키지 않는다고 알려져 있다²³⁻²⁶⁾. 비정질합금이 국부적인 부식에 강한 저항성을 나타내는 것은 재료내의 조성이 균일하기 때문이다. 그러나, 틈새부식(crevice corrosion)은 재료의 조성과는 관계가 없으므로 비정질 합금의 틈새부식 저항성은 얼마나 안정한 보호피막을 형성하는가에 의존하게 된다.

P, B, C, S혼합형 비정질가운데 대표적인 것으로 Ni-P합금이 있는데, 이 합금은 높은 내식성을 나타내기 때문에 오래전부터 방식도금으로 사용되어 왔다. 이러한 Ni-P합금이 비정질 구조를 갖게 되면 조성이 균일하게 되어 내식성이 더욱 향상된다. M. Ratzker등²⁹⁾은 직류와 펄스 전기도금으로 비정질 Ni-P합금을 만들어 Cl이온을 함유하고 있는 용액에서 부식 거동을 관찰한 결과, P양이 증가할수록 부식전위(corrosion potential)는 높아지고, 부식 속도(corrosion rate)는 감소한다고 보고하였다. 이는 P가 더욱 안정한 보호피막을 형성시키기 때문이며, Cl이온이 존재함에도 불구하고 공식(pitting)은 발생하지 않았다고 하였다. 또한 Cr, Mo, W등을 함유하고 있는 공식형의 비정질합금도 높은 내식성을 나타낸다. Fig. 4는 3가지 산성용액(1M H₂SO₄, 1M HNO₃, 1M HCl)에서의 Co-W합금에 대한 양극분극 곡선을 보여주고 있는데, 모든 분극 곡선은 활성화 영역(activation branch)을 나타내지 않고 바로 부동태 영역에 도달함을 알 수 있다. 특히 1M H₂SO₄에서는 아주 높은 전위(potential)에서도 공식전위(pitting potential)가 나타나지 않고 부동태상태(passive state)를 계속 유지하고 있다. 반면에, 결정질의 Co-W합금은 이와같은 산성용액에서 활성화 영역을 갖고 있으며 매우 불안정한 부동태 피막

을 형성한다. 이러한 부식거동은 Co-W 합금뿐만 아니라 Fe-W합금에서도 나타나며, 위의 결과로부터 W를 함유하는 비정질합금은 산성 용액에서 강한 저항성을 갖는다고 할 수 있다¹⁴⁾.

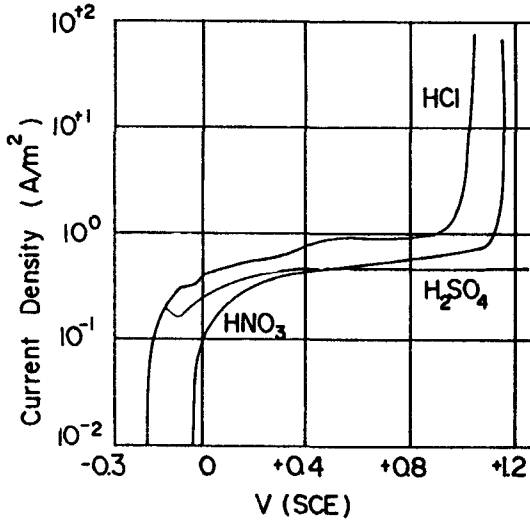


Fig. 4 Anodic polarization curves of amorphous Co-Walloy in 1M H_2SO_4 , 1M HNO_3 , and 1M HCl solutions¹⁴⁾.

크롬 도금은 염산 용액을 제외하고는 거의 모든 용액에 대해 아주 우수한 내식성을 갖는다. Fig. 5는 열처리 온도에 따른 비정질 크롬 도금층의 부식 속도를 나타내고 있는데, 종래의 크롬 도금층(conventional Cr plating)에 비해 비정질 크롬 도금층은 부식 속도가 더 작음을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 부식 속도는 감소하다가 300°C 이상에서는 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 열처리 온도에 따른 이러한 부식 거동은 비정질 도금층의 결정화에 따른 입계의 탄소편석과 크롬 탄화물의 형성에 기인하는 것으로 여겨지며 300°C 이상에서 부식 속도가 다시 증가한것은 크롬 결정과 크롬 탄화물의 성장때문인 것으로 생각된다¹⁵⁾.

이상과 같은 실험 결과들로부터 금속 재료가 비정질 구조를 갖게 되면, 내식성을 갖는 결정질은 내식성이 더욱 개선되고 내식성이 약한 도금층들도 우수한 내식성을 가질 수 있다는 것을 알 수 있다.

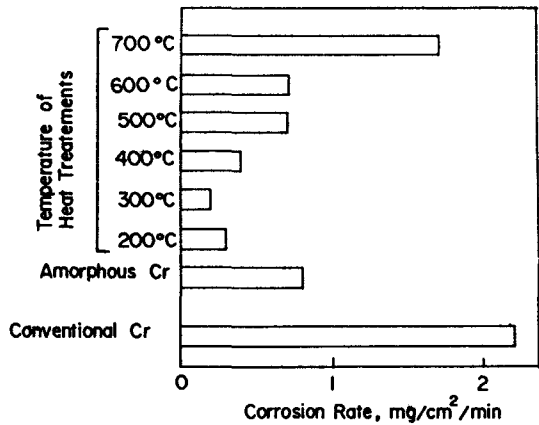


Fig. 5 A comparison of the corrosion rates in an HCl (1:1) solution of as-amorphous Cr deposit as a function of annealing temperature and conventional Cr deposit¹⁵⁾.

4-2. 비정질 도금층의 전자기적 (electromagnetic) 성질

Ni-P합금은 비정질화되면 자성을 잃어버리는 반면에, Co-P합금은 비정질 구조를 취하면서 강자성체로서의 성질을 잃어버리지 않는다. 이러한 비정질 도금층에 다른 합금원소를 첨가시켜 보자면, 투자율등을 조절하면 자기 기억(magnetic memory) 재료로 사용될 수 있다. 또한 전기도금은 종래의 도포형(painting)에 비해 쉽게 박막화할 수 있고 자기 분해능(magnetic resolution), 자기 소음(magnetic noise)을 개선시킬 수 있으므로 소형 자기 데스크(magnetic desk)에 실용화시킬 수 있다. 광자기 기억(photomagnetic memory) 재료에는 비정질 Co-Gd 합금이 있으며 15 wt%Gd를 함유하는 비정질 전기 도금층의 제조가 가능하다고 보고되고 있다¹⁶⁾. 그의 비정질 자기재료로는 Ni-B, Ni-Co-B등이 있으며, 이들은 온도변화에 따라 특이한 자기 거동을 나타낸다¹⁰⁻¹²⁾.

전기적으로 n형, p형 반도체 특성을 갖는 비정질 도금층들로는 Bi-S, Bi-Se, Cd-Te, Cd-Se, Cd-S, Cd-S-Se, Si, Si-C-F등이 있으며, 여기서 특히 주목되는 것은 비정질 Si이다. 비정질 Si을 전기도금할 수 있는 용액은 $Si(OC_2H_5)_4$ 의 아세트산용액,

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 의 formamide용액, K_2SiCl_6 -아세톤-HF계 전해질 및 SiCl_4 또는 HSiCl_3 의 유기용액등이며, 이러한 용액들에서 물의 존재여부가 비정질 Si 전기도금에 중요한 영향을 미친다. 전기도금에 의한 비정질 Si제조는 원리적으로 가능하고 실험적으로 성공한 경우가 보고되어 있으나 재현성이 매우 적으며 연구의 초기단계에 있다³³⁾. 태양전지에 쓰이고 있는 Cd-S, Cd-Te, Cd-Se등도 도금조건에 따라 비정질을 나타내는 경우가 있으나 주로 다결정 상태로 많이 상용되고 있다^{34,35)}. 그외 비정질 Ni-W-P, Ni-Mo-P, Co-P, Ni-P도금층들은 결정질에 비해 저항이 크고 온도계수가 작아 전기저항체로 사용되고 있다^{36,37)}.

4-3. 비정질 도금층의 기계적 성질

비정질 도금층의 기계적 성질로서는 액체 급냉법을 이용하여 제조한 비정질 재료처럼 강도가 높은 것은 아직까지 없으나, 비정질 구조를 취하게 되면 취성을 나타내는 것과 연성을 나타내는 것이 있다. 무전해 도금으로 얻은 Ni-P합금의 경우 비정질 상태에서는 500-600 Vickers hardness number (VHN)로 어느정도 연성을 취하는데 비해 결정질일때는 700 VHN으로 경하게 된다. 이가운데 연성을 갖는 비정질 Ni-P도금층이 피로 수명은 더 우수한다. 이것은 Ni-P도금층이 비정질 구조를 취하게 되면, 재료 전체가 균일해져 피로 균열 생성 장소(site)가 존재하지 않게 되는데 비해, 결정질에서는 Ni_3P 석출물의 계면(interface)에서 쉽게 피로 균열이 생성되기 때문이다³⁸⁾. 그러나 내마모성은 비정질 Ni-P도금층에 비해 경도가 높은 결정질일 때가 훨씬 우수하다고 보고되고 있다³⁹⁾.

Fig. 6은 비정질 Cr-C도금층을 열처리 하였을때 도금층의 경도 변화를 보여주고 있다. 비정질 상태에서는 900-1000 VHN 정도로 일반적인 경질 크롬도금층의 경도와 비슷하나, 열처리 온도가 증가함에 따라 경도는 증가하다가 500°C 부근에서 1600 VHN으로 최대를 나타낸다. 이것은 비정질 크롬이 결

정화됨에 따라 크롬탄화물이 석출되어 강화되기 때문이다⁴⁰⁾. 이와같이 비정질 합금은 열처리함에 따라 경도가 증가될 수 있으며, SiC나 인공 다이아몬드를 분산시켜 복합도금을 얻음으로써 내마모성을 더욱 향상시킬 수 있다⁴¹⁾.

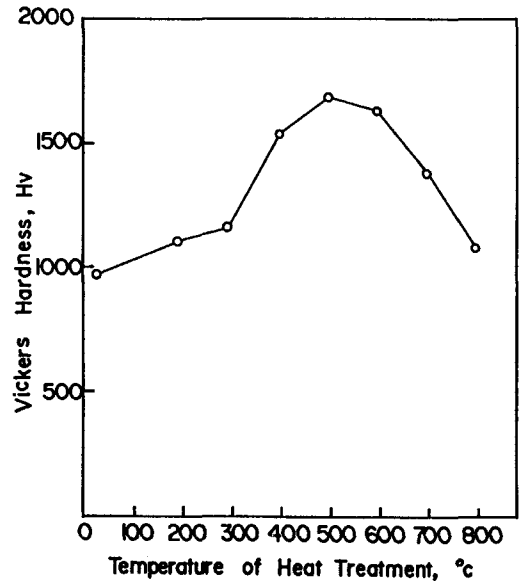


Fig. 6 Vickers hardness of as-amorphous Cr deposit as a function of annealing temperature¹³⁾

4-4. 기타의 성질

비정질 재료는 열에 대해 불안정하기 때문에 결정화 온도를 상승시키는 것이 주요한 과제의 하나로 되어 있다. 전기도금법으로 얻을 수 있는 비정질 도금층가운데 결정화 온도가 높은 것으로는 Cr, Cr-Mo, Fe-W, Co-W, Fe-Mo, Co-Mo등⁴⁰⁻⁴³⁾이며, 이들은 용융점이 높은 W나 Mo가 첨가됨으로써 거의 600°C 이상에서 결정화된다.

그 밖에도 Ni도금층에 S나 Se를 혼입시키면 비정질 도금층을 얻을 수 있는데, 여기서 합금원소 S, Se는 수소과전압을 감소시킴으로 비정질 Ni-S, Ni-Se는 수소발생용 전극으로 사용될 수 있다⁴⁴⁾.

5. 앞으로의 전망

현재 전기 도금법과 무전해 도금법에 의한 비정질 제조는 액체 급냉법, 화학 증착법, 스퍼터링 등과 같이 공업적으로 이미 널리 사용되는 방법들과 비교해 다음과 같은 특징을 갖고 있다고 할수 있다. (1) 다른 일반적인 방법에서 얻을수 있는 비정질 합금을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 도금조건을 변화시킴에 따라 결정질에서 비정질로 결정구조를 연속적으로 변화시킬 수 있다. (2) 또한 도금조건을 주기적으로 변화시킴으로써 조성이 다른 다층 박막 제조가 가능하다. (3) 복잡한 형상의 부품에 균일한 두께의 비정질을 피복시킬 수 있다. (4) 비금속상에도 박막 형성이 가능하다. (5) 폭이 넓고 두꺼운 비정질을 얻을 수 있다. (6) 연속조업에 의한 대량생산이 가능하며, 비용이 적게 든다는등의 많은 잇점을 갖고 있다. 그러나 전기 도금법에 의해 기능성 비정질 박막을 제조할 때에는 높은 재현성과 신뢰성이 요구된다. 그러므로 지금까지의 단순한 표면처리라는 개념에서 벗어나, 도금조건과 장치를 고려해야 하며(특히 비수용액에서는 더욱 중요하다), 도금욕 조성과 도금조건을 정확하게 제어할 필요가 있다. 또한 비정질 박막의 구조와 조성은 정확히 해석되어야 하는데, 특히 도금층에 들어간 수소 원소가 비정질 형성에 미치는 요인이 중요하다. 지금까지의 연구로 보아 전기 도금법에 의한 비정질 도금 제조는 재현성이 높고 결정질 도금층에 비해 물리적, 화학적으로 우수한 성질을 가지고 있으므로 기능성 신소재로서 주목된다.

6. 결 론

지금까지 비정질 도금층의 제조법과 성질등에 대해 개략적으로 서술하였다. 비정질 도금층은 전기 도금법과 무전해 도금법에 의해 제조할 수 있으며 도금층에 수소, 비금속 원소(S, P, B, C) 및 금속 원소(W, Mo) 등이 혼입됨으로써 비정질이 형성되나, 각각의 비정질 도금층 형성기구와 구조에 대해서는 명확히 알려져 있지 않다. 그러나 비정질 도금층은 매우 우수한 내식성을 나타내며, 자기 재료 및 반

도체 재료로도 사용될 수 있다. 또한 강도에 있어 비정질 도금층은 결정질일때에 비해 그다지 높지는 않으나 그들을 열처리함으로써 매우 강한 도금층을 얻을 수 있다.

전술한 바와 같이 전기 도금법에 의한 비정질 제조는 다른 방법에 비해 많은 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 그들이 갖고 있는 여러가지의 특성들로 보아, 앞으로 매우 흥미로운 연구 과제가 될 것으로 보이며, 이러한 연구는 우선 비정질 도금층의 형성기구 규명과 구조 해석에 집중되어야 할 것이다. 나아가 다원계의 비정질 합금 및 그들의 새로운 물질들이 개발되어야 한다. 이렇게 된다면, 그들의 높은 재현성으로 보아 새로운 신소재로 각광을 받을 것이며 전기도금의 새로운 분야를 개척할 수 있을 것이다.

후 기

저자들은 본 연구에 재정적 지원을 해준 과학기술처(1986, N130-2562-2)에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Szasz, J. Kojnok, L. Kertesz, Z. Paal, and Z. Hegedus: Thin Solid Films, 116, (1984), 279.
2. R. Brill: Z. f. Krist, 75, (1930), 217.
3. A. Brenner, D.E. Couch, and E.K. Williams: J. Res. Natn. Bur. Stand., 44, (1950), 109.
4. A.W. Goldstein, W. Rostoker, and F. Schossberger: J. Electrochem. Soc., 44, (1957), 104.
5. J. Dixmier and K. Doi: Compt. Rend., 257, (1963), 2451.
6. T. Watanabe: J. Met. Fin. Soc. Jpn., 38, (1987), 210.
7. R.C. Ruhl: Mater. Sci. Eng., 1, (1967), 313.
8. I. Ohnake, T. Fukusako and T. Ohmichi: J. Japan Inst. Metals, 45, (1981), 751.
9. Y. Shimada, T. Hasegawa, and H. Kojima: IEEE Trans. on Magn., MAG-17, (1981), 1199.

10. K. Niihara and T. Hira: *J. Mater. Sci.*, 11, (1976), 596.
11. T. Watanabe and Y. Tanabe: *J. Met. Fin. Soc. Jpn.*, 32, (1981), 600.
12. H. Maeda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 29, (1970), 311.
13. S. Hoshino, H.A. Laitinen, and G.B. Hoflund: *J. Electrochem. Soc.*, 133, (1986), 681.
14. T. Watanabe and Y. Tanabe: *Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, (1984)*, 127.
15. T. Watanabe and Y. Tanabe: *Mater. Sci. and Eng.*, 23, (1976), 97.
16. H. Suda, T. Watanabe, Y. Tanabe, and Y. Misaki: *J. Japan Inst. Metals*, 45, (1981), 117.
17. C.N.J. Wagner: *Amorphous Metallic Alloys*, F.E. Luborsky ed., (1983), 55.
18. E.V. Makhsoos, E.L. Thomas, and L.E. Toth: *Metall. Trans.* 9A, (1978), 1449.
19. T. Watanabe and Y. Tanabe: *Trans. Japan Inst. Met.* 24, (1983), 396.
20. S.V.S. Tyagi, V.K. Tandon, and S. Ray: *Z. Metallkde*, 76, (1985), 492.
21. T. Watanabe and Y. Tanabe: *J. Japan Inst. Met.*, 39, (1975), 831.
22. C. Rajagopal, D. Mukherjee, and K.S. Rajagopalan: *Met. Fin.*, 82, (1984), 59.
23. M. Naka, K. Hashimoto, and T. Masumoto, *J. Non-cryst. Solids*, 29, (1978), 61.
24. M. Naka, K. Hashimoto, and T. Masumoto: *ibid*, 30, (1978), 29.
25. M. Naka, K. Hashimoto, and T. Masumoto: *ibid*, 31, (1979), 355.
26. K. Hashimoto, K. Osada, T. Masumoto, and S. Shimodaira: *Corros. Sci.*, 16, (1976), 71.
27. K. Hashimoto, M. Naka, K. Asami, and T. Masumoto: *ibid*, 19, (1979), 165.
28. R.B. Diegle and J.E. Slater: *corrosion*, 32, (1976), 155.
29. M. Ratzker, D.S. Lashmore, and K.W. Pratt: *Plat. and Surf. Fin.*, 73, (1986), 74.
30. Y. Ikeda, T. Watanabe, J. Hosoi, and Y. Tanabe: *J. Japan Inst. Met.*, 47, (1983), 175.
31. T. Watanabe, Y. Tanabe, and N. Imamura: *ibid*, 42, (1978), 562.
32. T. Watanabe and Y. Tanabe: *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals, Sendai, (1981)*, 51.
33. Y. Osamu and T. Yasuo: *J. Met. Fin. Soc. Japan*, 37, (1986), 362.
34. Y. Takeda, R. Kanno, O. Yamamoto, T.R. Rama Mohan, Chia-Hao Lee, and F.A. Kroger: *ibid*, 128, (1981), 1221.
35. M. Takahashi, K. Uosaki, and H. Kita: *J. Electrochem. Soc.*, 131, (1984), 2304.
36. T. Osaka, H. Sawai, F. Otoi, and K. Nihei: *J. Met. Fin. Soc. Japan*, 31, (1980), 661.
37. I. Koiwa, M. Nishikawa, Y. Hara, and T. Osaka: *Proc. 69th annual meeting of J. Met. Fin. Soc. Japan, (1984)*, 52.
38. H. Izumi, H. Sunada, Y. Kondo, and T. Yamasaki: *J. Japan Inst. Met.*, 44, (1980), 829.
39. D.S. Lashmore and J.F. Weinroth: *Plat. and Surf. Fin.*, 69, (1982), 72.
40. H. Furuya, Y. Misaki, and Y. Tanabe: *J. Met. Fin. Soc. Japan*, 32 (1981), 631.
41. H. Furuya, N. Hasegawa, S. Sinohara, and Y. Tanabe: *J. Met. Sci. Soc. Japan*, 19, (1983), 341.
42. P.J. Cote, G.P. Capsimalis, and V.P. Greco: *J. Electrochem. Soc.*, 121, (1974), 776.
43. Y. Omi, M. Hiramatsu, and S. Hanada: *J. Met. Fin. Soc. Japan*, 31, (1980), 85.
44. H. Wanderborre, P. Vermeiren, and R. Leysen: *Electrochim. Acta*, 29, (1985), 297.