

강기판 위에 코팅된 Ni-W의 고온산화거동

고재황^a, 권식철^b, 장도연^b, 이동복^{a*}

^a성균관대학교 신소재공학과, ^b한국기계연구원 표면연구부

High Temperature Oxidation Behavior of Ni-W Coatings Electrodeposited on Steel

J. H. Ko^a, S. C. Kwon^b, D. Y. Chang^b, D. B. Lee^{a*}

^aDepartment of Advanced Materials & Engineering, Sungkyunkwan University,
 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyungi 440-746, Korea

^bDepartment of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials,
 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received 25 July 2003 ; accepted 29 November 2003)

Abstract

The nanocrystalline Ni-15W(at.%) coating electrodeposited on the high carbon steel was oxidized at 700 and 800°C in air, and the resultant oxidation properties were investigated using XRD, EPMA, TGA and TEM. The oxidation resistance of the coating was not so good that most of the coating was oxidized after oxidation at 800°C for 5 hrs. The oxidation led to the formation of the outer, thin NiO oxide scale and the inner, porous, rather thick (NiWO₄+NiO) mixed layer containing a bit of WO₂. During oxidation, substrate elements such as Fe and Cr diffused outwardly toward the coating, according to the concentration gradient.

Keywords : Ni-W electrodeposition, Oxidation

1. 서 론

경질 Cr 도금은 높은 내마모성, 경도 및 부식저항성 등을 지녀 종래부터 널리 사용되고 있는 표면처리방법이다. 그러나 Cr 도금시 사용되는 Cr⁶⁺을 함유하는 크롬산은 인체에 유해하고 폐수처리가 환경오염을 유발하는 문제가 있어, 이를 대체하기 위한 습식표면처리법 개발의 필요성이 제기되고 있는 실정이다. 이 중 Ni-W 도금은 고온에서 우수한 열적·구조적 안정성, 500°C의 고온에서도 Hv가 약 900정도인 고경도, 내마모성, 고강도, 내식성 및 내산화성을 지니고 있어 최근 경질 Cr 도금을 대체하기 위한 표면처리법으로 크게 주목받고 있다. 고온에서 사용하는 유리주형에 Ni-W 도금을 적용하면 유리와의 비접촉성으로 인해 유리주형과의 이형

성(離型性)이 양호하고 불소가스에 대한 내약품성, 내마모성을 지녀 현재 TV 브라운관을 만드는 유리금형용 코팅으로 적용하고 있으며, 앞으로 밸브, 유압기기부품 등의 다양한 내마모·내식성 구동부위에 응용하고자 폭넓은 연구가 시도되고 있다. 그러나, Ni-W 도금에 관한 기존의 연구는 Ni-W 도금막 제조(액조성 변화, 전류효율), 미세경도, X선분석을 통한 비정질상/나노결정상의 존재유무, SEM 관찰을 통한 도금표면/횡단면 관찰, 격자상수/선택방위 측정 등에 머물러 있는 실정이며¹⁻⁸⁾ 본 연구에서 시도하는 STD61 강기판에 Ni-W 합금 도금층을 전착하고 산화에 따른 고온 열특성을 집중적으로 분석한 연구는 세계적으로 거의 없는 실정이다.

그런데, 고온산화시 순수한 Ni합금의 경우 Ni의 외부산화에 의해 성장이 지배되는 NiO 단층피막이 생기며^{9,10)}, Ni-W합금의 고온산화시에는 NiO, NiWO₄, WO₂로 구성된 다층피막이 생긴다¹¹⁾. Ni-W 도금의

*Corresponding author. E-mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

고온산화에 대한 연구는 앞으로 체계적으로 연구되어야 할 것으로 사료되며, 본 연구와 관련된 산화거동에 관한 연구로는 Louro 등이 W-N-Ni 코팅층의 산화거동을 조사하였으나^{7,8)}, DC magnetron sputtering 법을 이용하여 제조하였기 때문에 박막의 조성과 조직이 본 연구와 다르고, 연구결과도 SEM, XRD, AES 분석 위주이어서 아직도 많은 연구가 필요하다.

2. 실험방법

본 실험에서 Ni-15W(at.%)도금을 위해 사용한 전착용액 조성 및 전착조건을 표 1에 나타내었다. 전착용액은 1급 시약을 사용하여 정량을 이온교환수에 용해하여 제조하였으며, Ni 및 W의 공급원으로서 각각 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 이들 두 염의 공석을 원활히 하기 위한 착화제로 구연산을 사용하였다. 불용성인 Ir-Ta 산화물 전극을 $5 \times 6 \text{ cm}^2$ 으로 제작하여 양극으로 사용하였으며, 음극 시편으로 고탄소강 STD61(Fe-4.49Cr-1.31Mo-1.10Si-0.96V-0.42Mn-0.37C-0.03P-0.03S, wt%)을 $2 \times 0.5 \times 0.3 \text{ cm}^3$ 의 크기로 절단한 후 SiC 연마지로 #2000까지 연마한 후, 아세톤과 알코올로 세척한 후 사용하였다. 전착 실험 전 음극의 전처리로 $1 \mu\text{m}$ 다이아몬드 페이스트까지 경면 연마하였으며, 이 시편을 알칼리 탈지액에서 5분간 초음파 탈지를 하고, 수세 후 60°C , 10 wt.% H_2SO_4 용액에서 5초간 활성화처리를 한 다음 수세하고 합금도금을 전착하였다. 용액내 음극과 양극사이의 거리는 5 cm 로 일정하게 유지하였다.

산화실험은 전기로를 이용하여 대기 중 $700, 800^\circ\text{C}$ 에서 실시되었다. 산화실험 후 형성된 표면 산화물

의 미세조직과 성분분포 등을 X선회절기(X-Ray Diffractometer), 미세탐침분석기(Electron Probe Microanalyzer), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 등을 이용하여 분석하였다. 산화물의 횡단면을 관찰하기 위하여 cold mount 후 알루미늄 분말로 $0.3 \mu\text{m}$ 까지 미세연마한 후 주사전자현미경의 해상도를 높이기 위하여 Pt로 스퍼터링했다. X선 분석시에는 CuK_α target을 사용하였고 40 kV , 300 mA 및 주사속도는 $10^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 회절각 (2θ)이 $20\sim 80^\circ$ 인 범위에서 검사하였으며, 회절선을 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)을 이용하여 비교 검색하였다. TEM 시편은 G1-에폭시를 사용하여 얇은 Si dummy를 시편 표면에 부착하여 산화물을 보호하도록 한 후, 약 $30 \mu\text{m}$ 의 두께로 폴리싱하고 이온 밀링하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 준비된 Ni-W 박막시편의 산화전 X선 회절 패턴과 EPMA 분석 결과를 나타낸 것이다. Ni-W 상평형도에 의하면, 대략 12%까지는 W이 고용가능한 Ni(s) 단상, 17~20%W 조성범위에서는 Ni_4W (s)상과 1%까지 Ni이 고용가능한 W(s)상의 2상 공존영역이 존재하므로 Ni-15%W 경우 Ni(s) + Ni_4W (s)의 2상이 공존하여야 하지만, 그림 1(a)에서 주피크인 (111)Ni 피크이외의 다른 피크들의 강도가 무척 낮게 관찰되고 있으므로, W은 $\gamma\text{-Ni}$ (s)내에 과포화된 상태로 있음을 알 수 있다. 결정립 크기, $D(\text{nm})$ 를 알기 위해 다음의 Scherrer식을 이용하였다.

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta_B$$

여기서 λ 는 CuK_α 선의 파장(15.4056 nm), B는 최대 회절강도 I_{max} 의 반가폭이며, θ_B 는 I_{max} 에서의 회절각을 나타낸다. 계산된 D값은 6.45 nm 로서 아주 미세하였다. 이는 Ni내의 W함량이 증가할수록 결정립은 미세화되고, 미세 결정립은 20%W이상^{2,3)} 또는 23.5%W이상^{4,5)} 또는 21.1%W이상⁶⁾에서는 비정질로 바뀐다는 보고와 부합되는 현상이다. EPMA 횡단면 사진인 그림 1(b)에서 약 $16 \mu\text{m}$ 두께의 Ni-W코팅막은 기공, 균열 등의 내부결함이 없이 강기판에 양호하게 접착되어 있다. Ni-W 박막의 단점은 전류효율이 낮고 수소가스 발생($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)으로 인한 표면 pitting 발생 뿐만 아니라 W함량이 높아질수록 높은 내부응력이 발생하여 취약해지고 기판과의 접착력도 열악해지는 문제점이 있으나²⁾ 본 실험의 경우 적절한 도금액 조성 선택을

Table 1. Solution compositions and electrodeposition conditions

Electroplating Solution Composition	
Nickel sulfate($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as Ni source	16 g/l
Sodium tungstate($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as W source	32 g/l
Citric acid($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) as complexing agent	40 g/l
Ammonia sulfate($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	100 g/l
Ammonia water(NH_4OH)	as pH adjuster
Electroplating conditions	
Current density	6.5 A/dm^2
Temperature	70°C
pH	6.0

통해 결합이 적고, 전착응력이 낮은 Ni-W 합금 도금을 높은 전류효율로 제조할 수 있었다. 그림 1(c)의 EPMA 선분석 결과로부터 Ni-W 박막층 내에는 기판의 주원소인 Fe와 주 합금원소인 Cr은 존재하지 않으나, 미량 합금 원소인 Mo, Si은 도금층 박막 쪽으로 외부 확산하여 고용되어 있음을 알

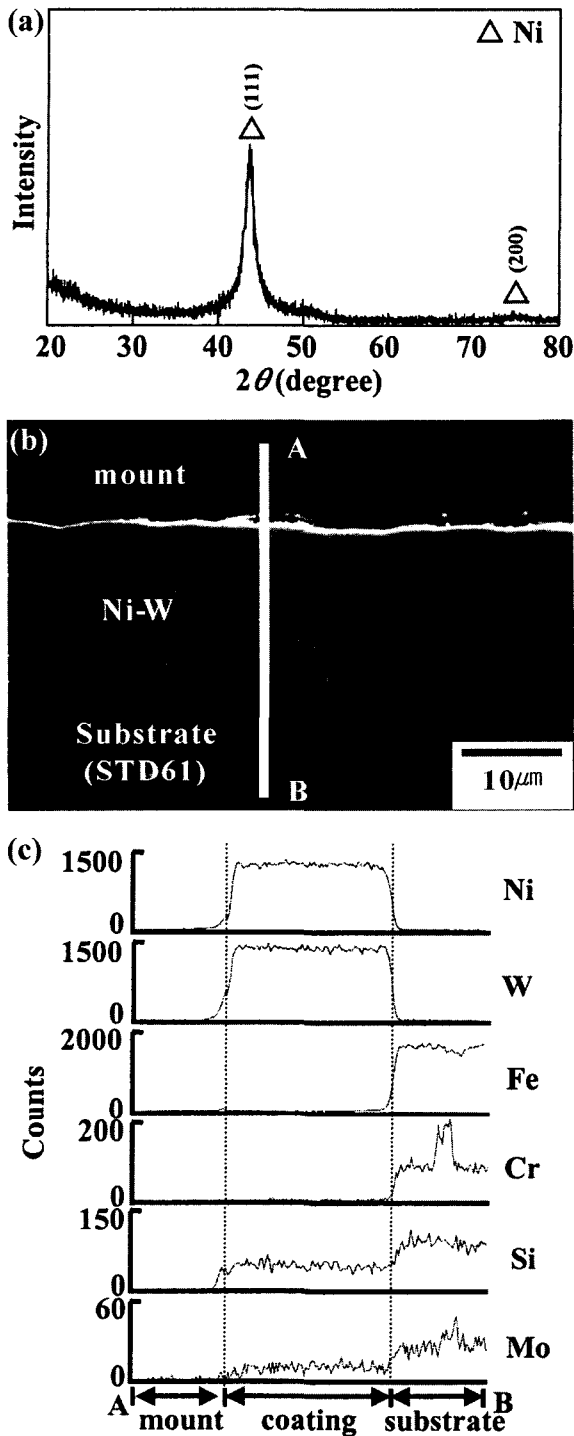


Fig. 1. Ni-15%W coated steel substrate. (a) X-ray diffraction pattern (b) EPMA cross sectional image (c) EPMA line profiles.

수 있다. 이 현상은 Ni내에서의 각종 원소의 고용도와 확산속도와 관련되어 있을 것으로 유추할 수 있는데, Fe, Cr, Mo, Si는 최소 1%이상 Ni내에 고용가능한 사실로부터 Fe와 Cr의 Ni내에서의 확산속도가 Mo와 Si와 비교하여 상대적으로 느린 것으로 추정할 수 있다.

그림 2는 준비된 Ni-W박막시편을 열천칭(Thermogravimetric Analyzer)를 이용하여 구한 대기 중에서 실온으로부터 1000°C까지 산화시킬 때의 온도 대 무게 증량 곡선이다. 700°C까지는 거의 무게 변화가 없으나, 780°C 이상부터는 내산화성이 급격히 저하되어 Ni-W코팅의 고온 내산화성은 우수하지 않음을 알 수 있다.

그림 3은 Ni-W 박막시편의 고온산화시 생성가능한 산화물의 표준 깃스자유에너지, $\Delta G^{o(12)}$ 에 대한

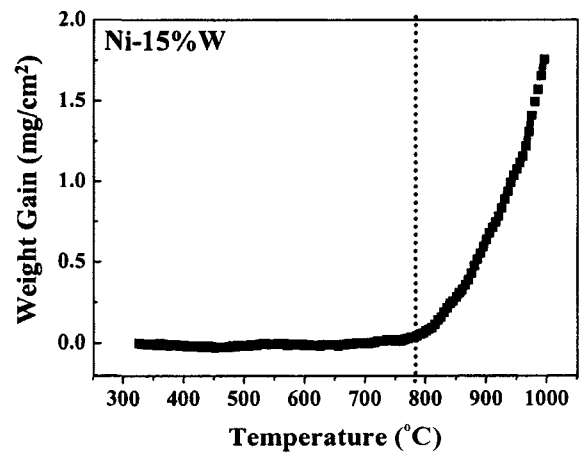


Fig. 2. Weight gain vs. time curve of Ni-15%W coating during heating in air with a heating rate of 5°C/min.

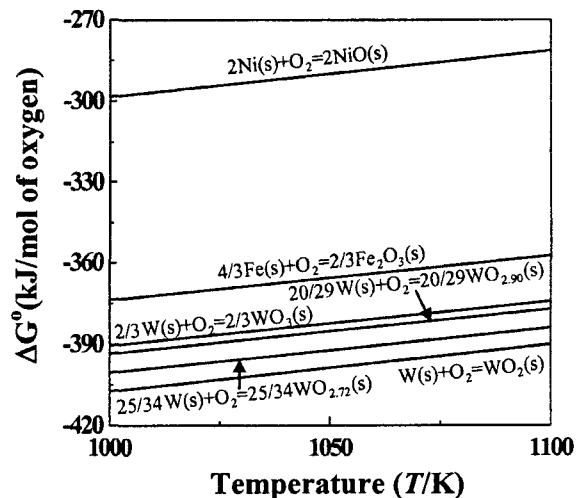


Fig. 3. Ellingham diagram of oxides that can be formed during the oxidation of Ni-W coated steel specimen.

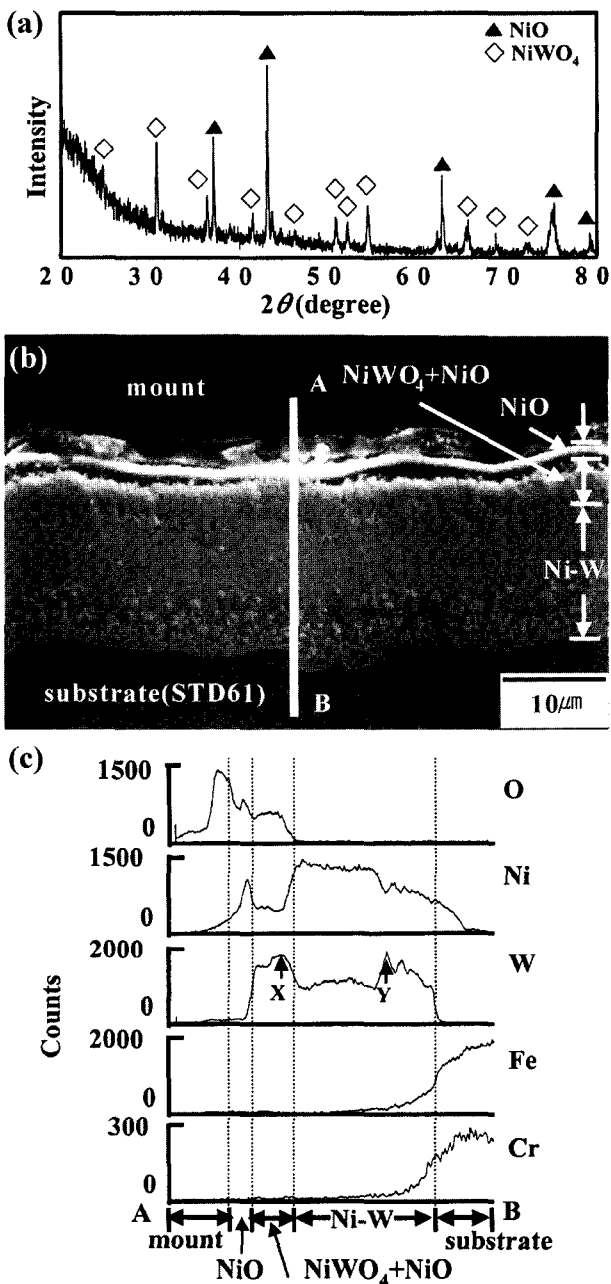
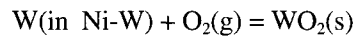


Fig. 4. Ni-15%W coated steel substrate after oxidation at 800°C for 90 min. (a) X-ray diffraction pattern (b) EPMA cross sectional image (c) EPMA line profiles.

Ellingham 도표이다, 순수한 원소로부터 산화물이 생성될 때는 NiO(s), Fe₂O₃(s), WO₃(s), WO_{2.90}(s), WO_{2.72}(s), WO₂(s)의 순으로 안정해 진다. 한편, W의 산화물은 위 4종류 이외에도 훨씬 많은 WO_x(예, WO 및 WO₂와 WO₃ 사이에 존재하는 W₁₈O₄₉, W₅O₁₄, W₂₄O₆₈ 등)가 존재하고, 이들 상의 X선 회절선은 많은 경우 서로 중첩되어 정확한 상을 판별하기 어렵고, 일부는 높은 증기압을 가지는 것으로 알려져 있다^{7,8)}.

그림 4은 준비된 Ni-W 박막시편을 800°C, 90분간 산화시킨 후의 X선 회절패턴과 EPMA 횡단면 분석사진이다. 마운트 쪽으로부터 존재하는 상은 외부 NiO층/미세기공이 산재하는 (NiWO₄+NiO) 혼합층/산화되지 않고 남아있는 코팅층/기판이 보인다(그림 4(b)). 그림 3에서 나타낸 바와 같이 Ni보다 W가 더 활성원소임에도 불구하고 W의 농도 또는 활동도가 산화반응을 일으킬 정도로 높지 않아서 외부 NiO층이 생성되었다. 다음의 W-산화물 형성 반응에서



평형일 때,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{WO_2}(s)}{a_w \cdot P_{O_2}}$$

가 성립한다. W의 산화시 가장 먼저 형성되는 WO₂(s)의 활동도를 1, 대기중 산소분압 P_{O₂}는 0.21 기압으로 하고, 평형을 이루는 W의 700, 800°C에서의 활동도를 계산하면 각각 3.6×10⁻²², 3.1×10⁻¹⁹가 된다. 따라서, 준비된 Ni-W 박막 내의 과포화된 W의 활동도는 3.6×10⁻²²보다 작아서 W-산화물이 생성되지 않았음을 알 수 있다. 또한, NiO(s) + WO₃(s) = NiWO₄(s) 반응식에 대한 표준 반응자유 에너지, ΔG° 값은 700, 800°C에서는 각각 -50.0, -49.5(kJ) 이어서 (NiWO₄+NiO) 혼합층 내에 있는 NiWO₄(s)의 합성반응은 자발적으로 일어날 수 있다. 상대적으로 WO₃는 내산화성이 나쁘고, NiO와 스피넬구조의 NiWO₄는 내산화성이 양호하다. 그런데, NiO는 +2가의 Ni공공 즉, V_{Ni}^{''}와 +1가의 전자공공 즉, h[·]이 존재하는 p-형 반도체로서, Ni의 고온산화시 전자공공은 산화막 표면에서 산화막/모재 쪽으로, 이와 반대방향으로 Ni 양이온은 산화막/모재 쪽에서 산화막 표면쪽으로 확산하여 결과적으로 산화반응은 산화막 표면에서 일어남은 잘 알려진 사실이다¹³⁾. 따라서 본 실험에서도 Ni 양이온이 외부 산화하여 외부 NiO층이 형성됨에 따라, 직하에는 Ni가 어느정도 소모되고, W가 응축되어 (NiWO₄+NiO) 혼합층이 생겼다. 산화전과 비교하여 코팅 성분중 Ni는 기판쪽으로 뚜렷이 확산하였는데, 이는 강 내에서 Ni의 고용도와 확산속도가 W보다 크거나 빠르기 때문으로 사료된다. 한편, Lee 등⁴⁾은 Ni-16.9%W를 1시간 동안 진공가열하면 650°C 이상에서는 과포화된 W가 석출되기 시작함을 보고하였는데, 본 실험에서는 산화온도가 700°C 이상이었지만 W의 석출 현상은 관찰되지 않았다. 이는 분위기(산소) 영향 때문이거나 또는 산화과정에 의해

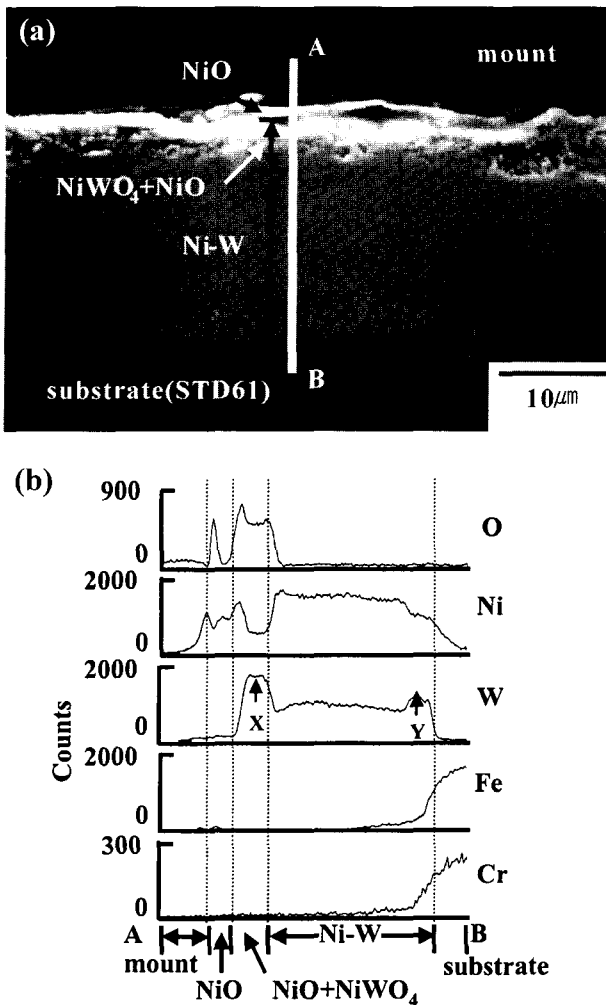


Fig. 5. Ni-15%W coated steel substrate after oxidation at 800°C for 3 hrs. (a) EPMA cross sectional image (b) EPMA line profiles.

박막내에서 Ni와 W가 확산되고 소모됨에 따라 Ni-W코팅의 조성이 W의 석출을 일으키지 않을 정도로 변화하였기 때문으로 추측된다.

그림 5는 준비된 Ni-W박막시편을 800°C, 3시간 산화시킨 후의 EPMA 횡단면 분석사진으로서 그림 4와 비교하여 전체적인 양상은 유사하지만 산화반응의 진행에 따라 (NiWO₄+NiO) 혼합층 내에서는 Ni²⁺이온의 외방확산이 많이 발생하여 다수의 기공이 생성되어 혼합층이 취약해졌다. 특히 그림 4(b)와 5(b)의 W의 선분석 결과에서 혹 'X'는 NiO 외부층이 형성될 때 쉽게 산화되지 않는 성질을 지닌 W가 아래쪽으로 밀려나서 응축된 것이고, 혹 'Y'는 Ni가 강 기판쪽으로 내방확산함에 따라 W의 농도가 높아져서 생긴 것으로 사료된다. 산화초기에 생성되는 NiO 외부층을 조사하기 위해 다음과 같이 TEM 분석을 행하였다.

그림 6(a)의 TEM 사진에서 수백 nm크기의 등근

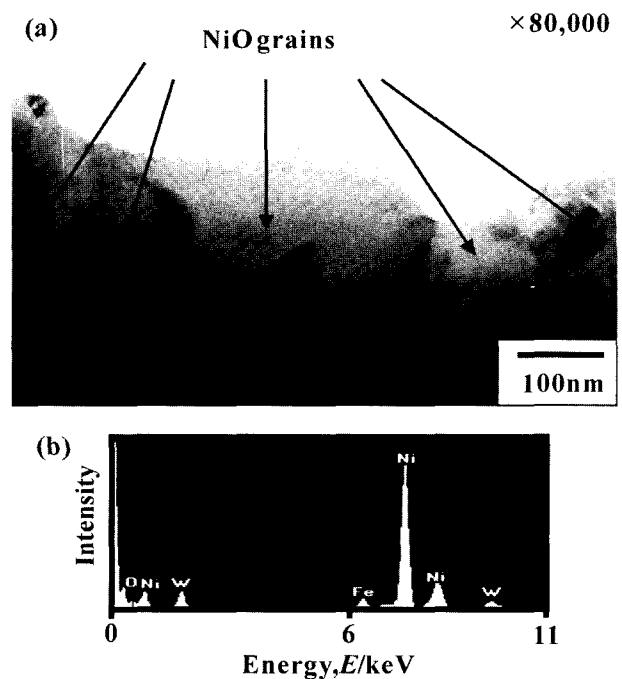
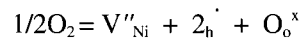
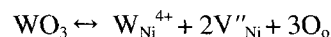
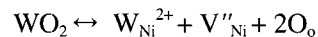


Fig. 6. Ni-15%W coated steel substrate after oxidation at 700°C for 3 hrs. (a) TEM image of the outer NiO layer, (b) EDS spectrum.

NiO들이 보이며, 이들 결정립에 대한 EDS분석결과인 그림 6(b)에서 NiO는 순수하지 않고, (W, Fe) 이온이 고용되어 있음을 알 수 있다. 산화반응이 아직까지 많이 일어나지 않아서 NiO 외부층 아래로 밀려나지 못한 W이온이 존재하고 있으며, 고온산화시 미세 결정립으로 이루어진 Ni-W코팅층을 통해 기판원소인 Fe의 외방 확산이 농도구배에 따라 쉽게 일어남을 알 수 있다. 한편, 양이온 공공과 전자공공을 가진 NiO 결합방정식은 다음과 같으며



+4가 또는 +6가를 가지는 W이온 및 +3가를 가지는 Fe이온의 NiO내로 고용은 다음의 결합방정식에 따라



doping 효과에 의해 양이온 공공의 농도를 증가시켜 Ni²⁺이온의 확산을 촉진시켜 외부 NiO층의 성장을 촉진시키게 된다.

그림 7은 산화전 1µm크기 이하의 Pd 분말을 시편 표면에 뿌린 후, 800°C, 5시간 동안 대기중 산화시킨 후, 외표면으로부터 시편을 갈아내면서 X선 회절 분석한 결과이다. 외표면(그림 7(a))으로부터

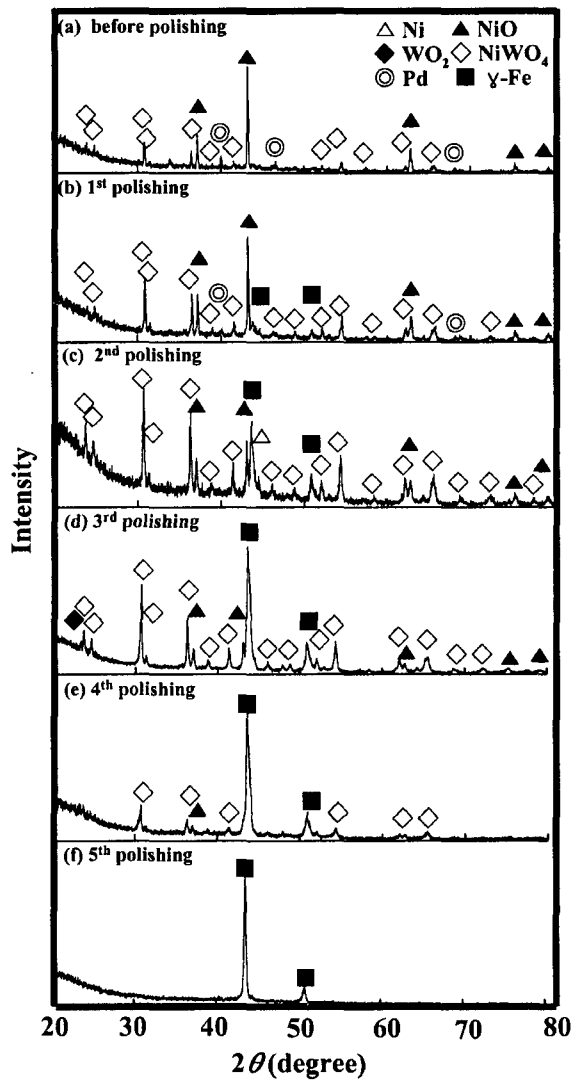


Fig. 7. XRD patterns of Ni-15%W coated steel substrate after oxidation at 800°C for 5 hrs. The patterns were obtained by successively polishing off the oxidized surface.

기판(그림 7(f))까지의 회절선의 강도는 대략 다음과 같은 순서로 분류할 수 있다.

그림 7(a): NiO, NiWO₄, Pd; 그림 7(b): NiO, NiWO₄, Pd, 기판(Fe); 그림 7(c): NiWO₄, NiO, 기판(Fe), Ni; 그림 7(d): 기판(Fe), NiWO₄, NiO, WO₂; 그림 7(e): 기판(Fe), NiWO₄, NiO, 및 그림 7(f): 기판(Fe)이다. X선 회절시험시 X선은 어느 정도 시편내부로 침투함을 고려하면, 위 결과를 다음과 같이 해석할 수 있다. 외부산화층은 앞에서 설명한 바와 같이 NiO이며, 직하에는 NiWO₄가 많고 NiO가 적은 혼합층이 생성되며, 800°C, 5시간 산화시켰을 때에도 남아있는 코팅층(그림 7(c)에서 Ni)은 적으며, 혼합층 아래에는 약간의 WO₂도 생성된다. 불활성 marker로 역할을 하는 Pd는 그림 7(a),

(b)에서만 관찰되고, 그림 7(c) 아래 쪽에서는 관찰되지 않으므로 그림 7(c) 아래 쪽에 있는 NiWO₄, NiO, WO₂ 산화물들의 성장은 산소의 내방확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 NiO 외부층의 성장은 Ni 양이온의 외방확산에 의해 지배된다.

4. 결 론

전기 도금법을 이용하여 강 기판위에 Ni-15%W 도금을 피복한 후, 700, 800°C의 대기 중에서 산화시킨 후 산화거동을 조사하여 다음의 현상을 관찰하였다. 준비된 도금층은 6.45 nm 크기의 미세 결정립이며, W보다는 Ni가 선택적으로 산화되어 외부 NiO층이 산화시 형성된다. Ni의 외부확산에 의해 성장이 지배되는 NiO층 내에는 (W, Fe)이온이 고용될 수 있으며, NiO층 아래에는 Ni가 결핍되고 W가 농축되어 내부로 확산해 온 산소와 반응하여 내부 (NiWO₄+NiO) 혼합층이 형성된다. 800°C, 5시간 산화시켰을 때 Ni-W층의 대부분이 산화될 정도로 Ni-W의 고온 내산화성은 우수하지 못하며, 내부 (NiWO₄+NiO) 혼합층에는 기공이 존재하고 기계적으로 취약하였다.

후 기

본 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 연구비 지원(KRF-2002-041-D00304)에 의해 연구되었습니다.

참고문헌

1. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, 2 (1963) 345.
2. T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schlossmacher, K. Enrich, *Plating and Surface Finishing*, May (2000) 148.
3. T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Enrich, Y. Ogino, *NanoStructured Materials*, 10 (1998) 375.
4. S. K. Lee, H. R. Yoo, S. S. Jang, W. S. Hwang, *J. Corros. Sci. Korea*, 30 (2001) 164.
5. S. K. Lee, J. Y. Moon, H. R. Yoo, S. S. Jang, W. S. Hwang, *J. Corros. Sci. Korea*, 30 (2001) 156.
6. T. Omi, M. Nakamura, H. Yamamoto, *Hyomen-Gijutsu*, 39 (1988) 809.
7. C. Louro, A. Cavaleiro, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 259.
8. C. Louro, A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.*, 116-119 (1999) 121.
9. R. Peraldi, D. Monceau, B. Pieraggi, *Oxid. Met.*,

- 58 (2002) 249.
10. R. Peraldi, D. Monceau, B. Pieraggi, *Oxid. Met.*, 58 (2002) 275.
11. S. Espevik, R. A. Rapp, P. L. Daniel, J.P. Hirth, *Oxid. Met.*, 14 (1980) 85.
12. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, Germany, (1989).
13. D. A. Jones, *Principle and Prevention of Corrosion*, 2nd. ed., Prentice-Hall (1996) 416.