

Ni-Fe 합금 도금층의 기계적 물성에 영향을 미치는 도금인자

고영권 · 임태홍¹ · 이재호*

홍익대학교 신소재공학과
¹한국생산기술연구원 생산기반기술본부

The Effects of Electroplating Parameters on the Mechanical Properties of Nickel-Iron Alloy Electrodeposits

Yeong-Kwon Ko, Tai-Hong Yim¹ and Jae-Ho Lee*

Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University, 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791 Korea

¹Div. of Production Technology, Korea Institute of Industrial Technology,

7-47 Songdo-dong, Yeosu-gu, Incheon 406-840 Korea

초 록: 전기도금법에 의한 니켈-철 합금 도금층은 전류인가방식, 전류밀도, 첨가제, 도금 욕에서 철과 니켈에 농도비 등과 같은 공정 변수에 따라 그 조성이 민감하게 변화하고 특히 전류인가방식에 따라 도금 층의 조성과 기계적인 특성이 달라지는 경향을 보이고 있다. 본 연구에서는 전류의 인가방식과 전류밀도 변화에 따른 경도, 내마모성, 인성, 표면 거칠기 및 잔류응력 등의 기계적인 물성의 변화를 연구하였다. 전류인가방식을 직류에서 펄스전류로 변환시킴에 따라 인장강도가 15% 증가하였으며, 잔류응력이 50% 감소하였고, 내마모성이 30% 향상되었다.

Abstract: The mechanical properties of Ni-Fe alloy were varied with the current type, current density and bath conditions such as concentrations and temperature. The effect of electroplating parameters on the surface hardness, mechanical strength, residual stress and wear properties were investigated. The mechanical properties of electrodeposits with PC plating is superior to those with DC plating. Ni-Fe electrodeposits with PC has approximately 50% lower residual stress than that of DC plating. The tensile strength of PC electroplated specimen was 15% higher than that of DC electroplated specimen. The wear resistance of PC specimen was 30% improved relative to that of DC specimen.

Keywords: Ni-Fe alloy, electroplating, residual stress, tensile strength, wear

1. 서 론

니켈-철 합금은 다양한 산업분야에서 폭 넓게 응용되어 그 중요성이 날로 증대되고 있는 소재이다. 니켈-철 합금은 우수한 연자성 특성을 가진 퍼말로이 합금과 아주 낮은 열팽창계수를 가진 인바 합금이 주요 연구에 대상이었다.¹⁾ 이러한 특성을 이용해 정밀 계측기 부품, LNG 저장 탱크, 새도우 마스크

(Shadow mask) 등에 응용되고 있다. 또한 열적 팽창의 최소화가 요구되는 MEMS와 반도체, 콘덴서, 저항기 등 칩화기술이 급속도로 발달함에 따라 이에 니켈-철 합금을 응용하려는 시도를 보이고 있다.^{2,3)} 최근에는 우수한 기계적인 성질을 갖는 니켈-철 합금도금의 내마모성, 내식성 등의 기계적인 물성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,5)} 니켈-철 합금 도금은 이미 많은 연구자들이 관심을 갖고

*Corresponding author
E-mail: jhlee@hongik.ac.kr

연구하여 많은 결과가 발표되어 있지만, 주로 니켈 조성이 80%인 퍼말로이에 대한 연구가 대부분이며, 조성변화에 따른 니켈-철 합금의 공정변수에 대한 연구는 체계적으로 이루어지지 않은 실정이다. 본 연구에서는 직류와 펄스 도금을 적용하여 도금조건에 따른 조성의 변화와 이에 따른 니켈-철 합금 도금층의 기계적 물성에 대하여 연구하였다. 기존의 연구가 니켈-철 합금의 열팽창 특성과 자성특성에 국한되어 온 경향이 있으므로 본 연구에서는 경도, 내마모성, 인장응력, 잔류응력, 표면 거칠기 등의 니켈-철 합금의 기계적 특성을 파악하는데 초점을 맞추었다. 같은 조성의 합금이라도 제조 공정에 따라 물성이 달라질 수 있다는 점에 착안하여 전류인가방식에 변화를 주된 공정 변수로 하여 니켈-철 합금의 기계적인 물성을 분석하였다.⁶⁻⁹⁾

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 니켈-철 도금욕은 니켈과 철의 금속 공급원으로서 니켈 설페이트와 염화철을 포함하는 것으로 table 1에 도금조건을 나타내었으며, 첨가제로서 붕산, 사카린, 소듐 로릴 설페이트, 아스코르빈산 등을 사용하였다.^{10, 11)} 니켈-철 합금 도금에 사용한 도금 조는 일정한 속도로 교반해 줄 수 있고, 고온에서 전해질의 증발현상을 최소화하는 형태로 하였다. 도금 조는 250 ml의 용액을 사용하기에 적절한 부피를 가진 것으로 사용하였고 교반 속도는 육타곤 마그네틱 바(20 mm)를 사용하여 500 rpm으로 재현성을 얻을 수 있는 교

Table 1. Electrodeposition bath conditions of nickel-iron alloy plating

Chemical Compounds	Concentration
Nickel sulfate	0.6 M
Ferrous chloride	0.1 M
Boric acid	0.5 M
Ascorbic acid	1 g/L
Sodium lauryl sulfate	0.5 g/L
Saccharin	0.4 g/L
Temperature	30-80°C
Current density (DC/PC)	10-80 mA/cm ²

반기를 사용하였다. 금속이 전착되는 음극으로는 구리아연 합금을 사용하였으며, 전착되는 면적은 1 cm²(1 cm×1 cm)로 하여 전류밀도 고려하였고, 양극으로는 백금을 사용하였다. 펄스 도금의 경우에는 통전시간과 단전시간을 10 ms에서부터 90 ms 까지 범위에서 duty cycle이 30~90%가 되도록 하였다. 전류밀도는 직류 도금법과 같은 10mA/cm²에서부터 80 mA/cm²까지 범위에서 하였으며, pH는 2.6~3.0 범위에서 온도는 30°C~80°C 범위에서 하였다. 또한 도금층의 두께는 Vickers 경도기의 압흔의 크기를 고려하여 30 μm로 하였으며, 도금층의 표면 및 단면의 조성분석과 형상분석을 위해 각각 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)와 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하였다.

3. 실험결과

Fig. 1은 전류밀도 및 전류인가방식에 따른 니켈-철 합금의 경도 변화를 나타낸 것이다. 니켈-철 합금 도금층의 경도는 전류밀도의 변화보다 전류인가방식의 변화에 더 큰 차이를 보였으며, 니켈-철 합금 도금층은 직류 도금법에 비해 다양한 펄스파형에서 상대적으로 더 우수한 경도 특성을 나타내었다. 특히 펄스 도금의 통전시간 60 msec, 단전시간 40 msec에서 상대적으로 높은 경도를 보였다. 전류효율은 95%로 이론값과 실제 무게증감법을 이용한 두께 비교하여 나타낸 것이다. 또한 도금

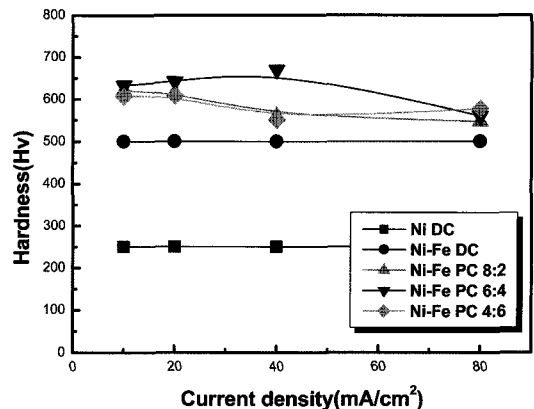


Fig. 1. The effect of current type and current density on the surface hardness of the nickel-iron deposits

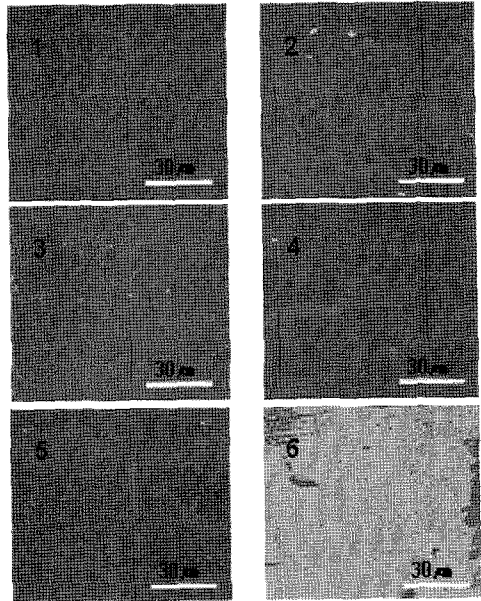
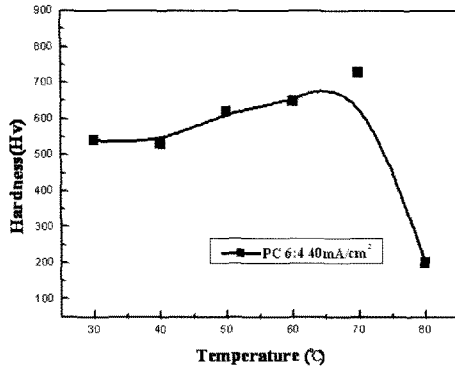


Fig. 2. The effect of temperature on the surface hardness and the surface morphology of nickel-iron deposits (PC 60:40)
1. 30°C 2. 40°C 3. 50°C 4. 60°C 5. 70°C 6. 80°C

온도는 아래 실험을 근거로 하여 70°C로 하였다.

도금온도는 평형준위, 분극, 농도, 음극 전류 효율 등의 도금 조건에 영향을 줌으로써 도금층의 조성에 영향을 미치며, 일반적으로 온도의 증가는 상대적으로 표준 환원 전위가 높은 금속의 석출에 기여하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 금속의 조성에 따라 기계적 물성에 차이가 확연한 니켈-철 합금 도금공정에서 온도는 중요한 공정변수로 작용한다. 보다 우수한 기계적 특성을 나타내는 니켈-철 합금도금의 도금 조건을 확립하기 위해 앞선 실험에서 상대적으로 우수한 경도 특성을 나타냈던 펄스도금조건(통전시간 60 ms, 단전시간 40 ms, 전류밀도 40 mA/cm²)에서 도금온도의 변화에 따라 니켈-철 합금 도금의 조성 및 경도에 대한 영향에 대해 알아보았다. Fig. 2는 온도의 변화에 따른 도금층의 경도와 표면 상태를 나타낸 것이다. 도금온도가 증가할수록 도금층의 경도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 도금온도 70°C에서 가장 높은 경도 특성을 보였다. 80°C에서는 도금층의 경도와 조성이 앞선 조건에 비해 상이한 것을 볼 수 있는데, 이는 고온에서 도금용액이 불안정하여 용액 내에서 자기분해현상이 나타나고 전해질의 증발현상으로 인해 도금욕의 농도가 일정하지 않기 때

Table 2. The composition of nickel-iron deposits with electroplating bath temperature

Temp	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Ni (wt%)	24.7	40	47.1	50.2	66.4	97.7
Fe (wt%)	75.3	60	52.9	49.8	33.6	2.3

문이다. Table 2에 온도변화에 따른 조성을 분석하였다. 온도가 올라갈수록 귀한금속인 니켈의 조성이 높게 나왔으며 이는 다른 연구자들의 연구와 일치한다.¹³⁾

Fig. 3과 table 3은 도금온도 70°C, 사카린 농도 3 g/L, 전류밀도를 40 mA/cm² 조건에서 니켈-철 도금층 단면의 미세구조와 조성을 나타낸 것이다. 도금층의 두께는 앞선 실험에서 전기 도금법으로 얻은 니켈-철 합금의 경도 측정을 고려하여 두께 30 μm로 전착시켰다. 이는 전착된 도금층이 모재의 영향을 받지 않는 구간을 고려한 것으로서 니켈-철 합금 도금층의 고유한 경도값을 얻기 위한 것이다. 따라서 본 실험에서는 니켈-철 합금 도금층의 두께와 조성 간에 상관관계를 알아보고자 EDS를 이용하여 니켈-철 합금 도금층의 단면 조성을 측정하였다. 그 결과 니켈-철 합금 도금층 전

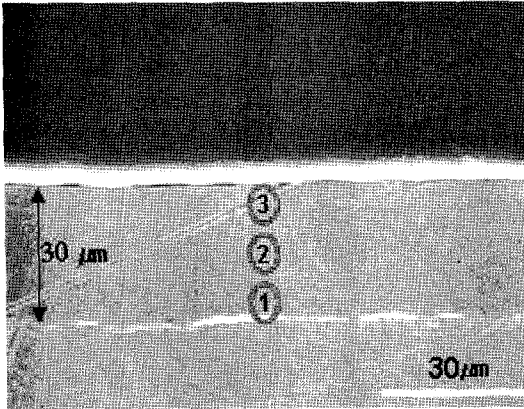


Fig. 3. Cross sectional image of nickel-iron coating. The compositions at the points 1,2,3 are summarized in table 3.

Table 3. Nickel and iron contents of nickel-iron deposits with coating thickness

Component \ Point	1	2	3
Ni(wt%)	71	70	72
Fe(wt%)	29	30	28

체 두께 30 μm 이내에서, 두께에 따라 균일한 조성을 나타내었다. 니켈-철 합금도금이 조성에 따라 합금의 특성이 확연히 구분될 정도로, 그 조성이 물리적 특성에 민감하게 영향을 끼치기 때문에 도금두께에 따른 균일한 조성을 갖는 도금층을 얻기 위해 필수적인 조건이다.

Fig. 4와 5는 펄스 도금법과 직류 도금법의 잔류응력의 차이를 각각 사카린의 첨가량과 전류밀도에 따라 비교한 것이다. 그 결과 정 전류 도금법에 비해 펄스 도금 시에 잔류응력이 상대적으로 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 무엇보다도 펄스 도금법이 직류 도금법에 비하여 도금 확산층의 두께가 얇기 때문이다.¹³⁾ 단전시간 시에 용액 내의 교반은 음극주변에 고갈되는 금속이온의 농도차를 줄여주므로, 이 때문에 평활한 도금층을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 결정립을 미세화 할 수 있다. 또한 사카린 첨가 시에 첨가량의 증가에 따라 펄스 도금법과 직류 도금법 모두에서 잔류응력이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 사카린이 도금층 간에 잔류응력을 줄여주는 역할을 하기 때문이다. 또한 니켈-철 합금 도금은 위의 실험조건에 따라 최대 50%

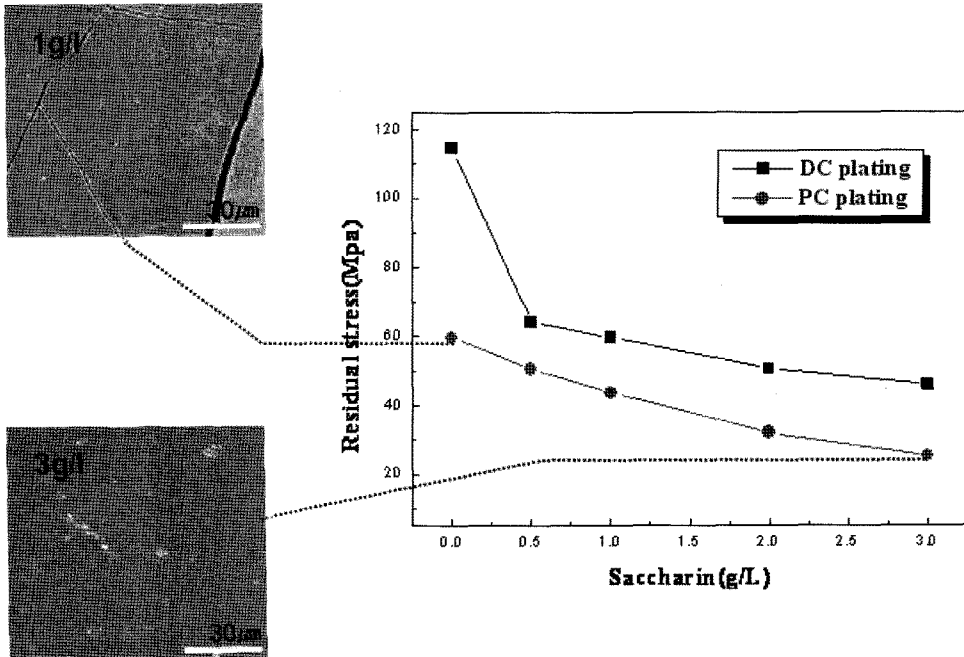


Fig. 4. Effect of saccharin on the residual stress of nickel-iron deposits

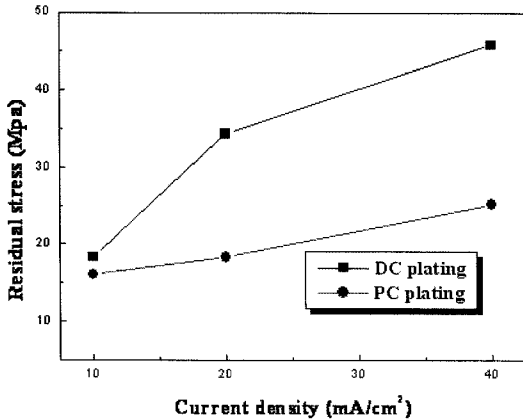


Fig. 5. Effect of current type and current density on the residual stress of nickel-iron deposits

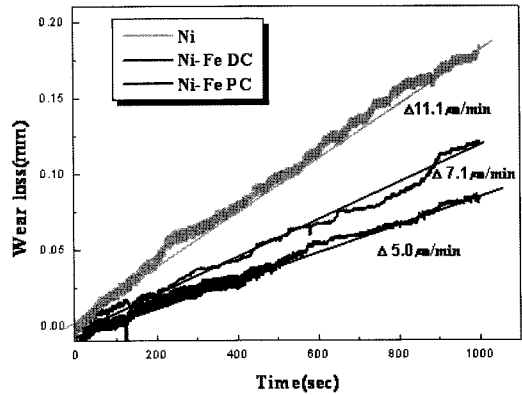


Fig. 6. Effect of current type on the wear loss of nickel and nickel-iron deposits

상에 잔류응력 감소 현상을 보였으며, 사카린을 펄스도금법과 함께 사용하면 더 큰 효과를 얻을 수 있다는 사실을 확인하였다.

Table 4에 전류인가 방식에 따른 니켈-철 합금 도금층과 단일 금속인 니켈 도금층의 인장응력, 항복강도 그리고 연신율에 대해 나타내었다. 잔류응력 결과에서와 마찬가지로 펄스 도금법을 이용한 니켈-철 합금의 인장응력이 가장 높았으며, 이는 합금도금 시에 전류인가방식만의 변화로 기계적 특성을 5~15% 정도 향상시킬 수 있다는 사실을 보여준 것이다. 또한 니켈-철 합금도금에서 펄스 도금법으로 인한 결정립 미세화는 Hall-Petch 관계식에 의해 인장강도 향상에 기여한 것으로 판단된다.¹⁴⁾

잔류응력 시험 시와 마찬가지로 펄스 도금법과 직류 도금법을 이용하여 각각 니켈-철 합금을 표준시편에 도금하였으며, 직류 도금법으로 니켈을 표준시편에 도금하여 니켈-철 합금과 그 특성을 비교하였다. 또한 내마모성 시험은 접촉표면을 마멸시키므로 도금 두께에 따라 표준시료의 영향을

받을 수 있기 때문에, 내마모성의 경향을 보다 정확하게 알아보기 위해서는 충분한 도금 두께가 고려되어야한다. 따라서 도금면적이 약 7 cm² 인 표준시편을 200 μm 두께로 니켈 및 니켈-철 합금을 도금하여 내마모성 시험 시, 발생할 수 있는 표준시료의 영향을 최소화하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이, 내마모성 시험에서도 펄스 도금법을 이용하여 얻은 니켈-철 합금의 경우 정 전류 도금법에 비해 마모된 두께와 마모속도에서 20% 정도 보다 우수한 특성을 나타내었다. 이렇게 펄스 도금법을 이용한 니켈-철 합금 도금에서 앞서 살펴본 표면 거칠기, 잔류응력, 인장강도 더불어 내마모성에서도 정전류 도금법에 비해 우수한 특성을 보이는 것은 펄스 도금의 도금기구와 매우 밀접한 관련이 있다. 펄스 도금법을 사용할 경우, duty cycle 을 조절하여 도금막의 응력 조절이 가능하며 또한 펄스 도금법으로 결정 방위 조절이 가능해서 막의 전기적 성능과 마모 성능을 향상시키며, 모서리 등 두께가 다를 수 있는 곳의 두께를 균일하게 해준다.¹³⁾ 따라서 펄스 도금법을 이용한 니켈-철 합금 도금층의 경우 직류 도금법에 비해 더욱 우수한 기계적 특성을 나타내는 것으로 나타난다.

Table 4. Mechanical properties of electroplated nickel and nickel-iron deposits

Property	Material		
	Ni (DC)	Ni-Fe (DC)	Ni-Fe (PC)
Tensile strength (MPa)	313	508	528
Yield strength (MPa)	48	188	220
Elongation (%)	9	6	6

4. 결 론

1) 니켈-철 합금 도금층의 경도는 전류밀도의 변화보다 전류인가방식의 변화에 더 큰 차이를 보였으며, 니켈-철 합금 도금층은 직류 도금법에 비해

다양한 펄스파형에서 상대적으로 더 우수한 경도 특성을 나타내었다. 특히 펄스 도금의 통전시간 60 msec, 단전시간 40 msec에서 상대적으로 높은 경도를 보였다.

2) 니켈-철 합금 도금층의 두께가 30 μm 이상이 되었으나 도금층에 균열이 발생하지 않았으며 도금층의 두께도 균일하였고, 또한 도금층의 조성은 $\pm 1\%$ 내로 균일하게 유지되었다. 이로부터 균일한 조성의 니켈-철 합금 후막 제조가 가능하였다.

3) 펄스도금법과 직류 도금법의 잔류응력의 차이를 각각 사카린의 첨가량과 전류밀도에 따라 비교하였다. 실험조건에 따라서 최대 50% 이상에 잔류응력 감소 현상을 보였으며, 사카린을 펄스도금법과 함께 사용하면 더 큰 효과를 얻을 수 있다는 사실을 확인하였다. 잔류응력 결과에서와 마찬가지로 펄스 도금법을 이용한 니켈-철 합금의 인장응력이 가장 높았으며, 내마모성 시험에서도 30% 정도 우수한 물성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원과 과학재단(R01-2007-000-20757-0)의 지원을 받아 수행하였습니다.

참고문헌

1. D.G Rancourt, Phase Transitions, 75 (2002) 201
2. C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb and G. Palumbo, Nano Structured Material, 5 (1995) 513
3. K. Msellak, J. P. Chopart, O. Jbara, O. Aaboubi, J. Amblard, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 281 (2004) 295
4. K. M. Yin, S. L. Jan, Surface and Coatings Technology, 79 (1996) 252
5. B. C. Baker, A. C. West, Electrochemical Acta, 44 (1999) 1567
6. T. H. Yim, S. C. Yoon, H. S. Kim, Materials Science and Engineering A, 449-451 (2007) 836
7. I. S. Humail, F. Akhtar, S. J. Askari, M. Tufail, X. Qu, Inter. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 25 (2007) 380
8. X. F. Li, K. F. Zhang, J. of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 3088
9. Y. Yamaguchi, K. Horiguchi, Y. Shindo, D. Sekiya, S. Kumagai, Cryogenics, 43 (2003) 469
10. D. L. Grimmitt, M. Schwartz, K. Nobe, J. of Electrochem. Soc., 137 (1990) 3414
11. D. L. Grimmitt, M. Schwartz, K. Nobe, J. of Electrochem. Soc., 140 (1993) 973
12. K. M. Yin, S. L. Jan, C. C. Lee, Surface and Coatings Technology, 88 (1996) 219
13. J. C. Puipe and F. Leaman, "Theory and Practice of Pulse Plating", American Electroplaters and Surface Finishers Soc., (1986) 17
14. H. W. Song, S. R. Guo, Z. Q. Hu, Nano Structured Materials, 11 (1999) 203