

평면등방성 Ni 도금층의 집합조직의 변화

김인수, 이세광*

금오공과대학교 재료금속공학부 부교수

* 금오공과대학교 재료금속공학부 대학원생

The Variation of Texture in Planar isotropic Ni Electrodeposits

Insoo Kim, Sae Gwang Lee*

Associate Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Kum Oh National University of Technology, Kumi, Kyung Buk, Korea, 730-701

* Graduate student, School of Materials and Metallurgical Engineering, Kum Oh National University of Technology, Kumi, Kyung Buk, Korea, 730-701

Abstract

Nickel Plating improves on the corrosion resistance of materials in acid and moisture environment. In this study, we investigated the surface morphology, XRD patterns and pole figures of the various types of Ni electrodeposits. The texture of Ni electrodeposits changed from $\langle 100 \rangle$ to $\langle 111 \rangle$ through $\langle 110 \rangle$ with increasing the temperature of electrolyte and the concentration of nickel ion. The texture of Ni electrodeposits changed from $\langle 100 \rangle$ to $\langle 100 \rangle$ after annealing. Also the $\langle 110 \rangle$ texture changed to the $\langle \sqrt{3}10 \rangle$ texture after annealing.

I. 서론

니켈 전기도금은 산이나 염기 등의 부식환경 하에서 사용되어지는 금속재료의 부식저항을 향상시키는 목적으로 이용된다. 니켈 전기도금은 설비비가 싸고 비교적 넓은 부위에 도금할 수 있다는 장점이외에도 공정 제어가 용이하다는 특징을 가지고 있다.

일반적으로 전기도금에 의한 도금층은 전기도금 변수의 변화에 따라서 도금층의 집합조직이 변화되는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성을 이용하면 특정한 집합조직 또는 우선성장방위를 가지는 도금층을 얻을 수가 있고 이렇게 얻어진 특정한 집합조직

또는 우선성장방위를 가지는 도금층을 열처리를 행한 다음 집합조직의 변화를 조사한다면 재결정 후의 집합조직의 변화를 연구하는데 매우 유용할 것이다.

본 연구에서는 특정한 집합조직 또는 우선성장방위를 가지는 니켈 전기도금을 여러 가지 도금변수를 변화시켜서 얻은 다음, 이 도금층들을 재결정 온도에서 열처리하여 도금층의 집합조직 변화를 조사하고 기존의 재결정 이론 중에서 니켈 도금층의 경우에 대해서는 어느 재결정이론이 가장 타당한가를 검증하고자 한다.

II. 이론적 배경

가) 전기도금에서의 집합조직 형성

전기도금공정이 시작됨과 동시에 anode에서 떨어져 나온 이온은 일반적으로 수화(水和)되어 있으며 이 이온이 cathode의 전기2중층으로 확산되어 온다. 이들 이온이 탈수과정을 거친 후에 방전과정을 통해 원자로 변화한다.

cathode 표면에서 석출하는 과정에서 석출되는 원자는 항상 완전한 결정구조를 이룬 상태에서 수행되는 것은 아니다. 즉 Kossel이 제시한 것과 같이 방전과정을 통해 탈이온화한 원자가 완전결정면(perfect crystal surface)의 절반인 step의 형태로 석출되어질 때 이 step의 절반에 새로운 원자배열을 부가하면 kink가 형성된다. 이 주위로부터 새로 석출된 원자가 cathode 표면에 부착할 때에는 다른 장소에 부착하는 것보다 kink위치에 부착하는 것이 에너지적인 측면에서 가장 용이하기 때문에 이 kink가 결정 성장에 중요한 역할을 한다. 결정의 성장이 진행되어 kink가 소멸되면 step에 새로운 원자가 부착되어 핵이 생성되어야 하는데 step마저도 소비되어버리면 완전결정면에 새로운 원자가 부착해야 되지만 절대영도를 제외하고는 원자는 열운동을 하기 때문에 step 그 외의 안정한 점을 떠나 결정면상의 다른 점에 이동하여 그 위를 운동할 수가 있으므로 step의 도중에 새로운 kink가 생성된다¹⁾. 이들 step과 kink의 발생, cathode 표면에서의 석출되어진 원자의 확산속도와 도금욕 중에서의 농도 그리고 이온이 방전과정을 통해서 원자로 전환되는 속도는 도금욕의 온도와 조성, 교반속도, cathode의 전류밀도와 음극과전압 등의 전기도금변수에 의존한다. 또한 cathode에서 원자가 석출되어진 후 성장하는 과정에 있어서도 각각의 도금변수에 따라서 성장기구가 다르며 전류밀도와 음극과전압에 따른 성장 기구는 그림 1과 같다.

위에서 언급한 것처럼 석출과정과 성장과정에 대한 도금변수의 영향으로 도금층이 특정한 집합조직 또는 우선성장방위를 가지게 된다²⁾.

나) 도금층의 재결정

특정한 집합조직 또는 우선성장방위를 가지는 금속이나 합금을 재결정온도에서 열처리를 행하면 원래 지니고 있던 집합조직과는 다른 새로운 집합조직이 나타나며 이를 재결정집합조직이라 한다. 이러한 재결정집합조직을 해석하는 이론으로는 배향핵발생이론(oriented nucleation)과 배향성장이론

(oriented growth) 그리고 최근에 Lee 등에 의해서 발표되어진 최대에너지방출이론 등이 있다³⁾. 이중 배향핵발생이론은 재결정집합조직이 심하게 변형된 기지 내에 생기는 재결정핵의 방위에 따라 결정되어진다는 이론으로서, 새로운 결정립은 기지 내부에 존재하던 특정 방위의 미소영역이 우선적으로 핵을 이루어 성장하여 생성된다는 이론이다.

배향성장이론은 결정립계의 이동속도가 이웃하는 두 결정의 방위관계가 어떤 특수한 관계를 가질 때 가장 빠르다는 현상에 기초한 이론으로 재료 내에 분포하는 많은 재결정 핵들 중에서 어떤 방위관계를 갖는 것이 가장 빠르게 성장하여 재결정집합조직을 지배한다는 이론이다.

최대에너지 방출이론은 재결정 과정 동안 재결정된 결정의 최소탄성계수 방향이 기지의 절대최대응력방향과 같을 때 가공 등에 의해서 재료 내에 전위에 축적되어진 에너지가 최대로 소비하게 되며 따라서 재결정집합조직은 기지의 절대최대응력방향과 재결정립의 최소탄성계수가 같도록 형성된다는 이론이다.

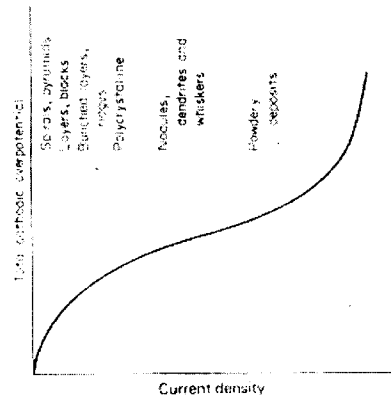


Fig 1. Cathodic polarization diagram showing range of characteristic growth modes⁴⁾.

III. 실험방법

기판은 스테인레스 강판을 16 cm²의 면적을 가지도록 절단한 다음 10%의 염산으로 산세를 하고 이후 다시 수세를 하였다. 이를 미리 제작되어진 아크릴 mold와 결합시켜서 전기도금공정을 수행하였다. anode 재료는 가급적 순도가 높은 니켈 주괴를 사용하였고 anode의 면적은 cathode의 면적과 동일

하며 극판의 간격은 6cm로 고정시켰다. 도금욕의 조성은 Watt 욕을 기반으로 사용하였고 그 내용을 표 1에 나타내었다. 또한 항온 수조를 사용하여 온도를 유지시켰으며 pH meter를 사용하여 최대한 pH량을 일정하게 고정시켰고, DC power supply를 사용하여 음극전류와 전압을 제어하였다⁵⁾.

Table 1. Electroplate parameter of Ni electroplate process

Nickel electroplating parameter		
Electrolyte composition	NiSO ₄ · 6H ₂ O	200~300g/l
	NiCl ₂ · 6H ₂ O	40~50g/l
	H ₃ BO ₃	35g/l
Temperature	40℃~60℃	
Current density	2.5~5.5 A/dm ²	
pH	3.0	

이렇게 얻어진 니켈 도금층의 표면을 관찰하기 위해 SEM을 사용하였으며 도금층의 성장과정을 조사하기 위해서 도금층의 측면을 OM을 이용하여 관찰하였다. 또한 도금층의 우선성장방위 또는 집합조직 발달 여부를 조사하기 위해서 XRD를 이용하여 극점도를 작도하였으며 이를 바탕으로 ODF를 전개하였다.

또한 우선성장방위 또는 특정한 집합조직을 가지는 니켈 전기도금층을 580℃에서 재결정처리를 행한 다음 원래의 도금층과 비교하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

그림 2는 니켈 도금층의 표면을 관찰하기 위한 SEM 촬영결과이다. 도금층에 대해서 특정한 집합조직 또는 우선성장방위는 도금층 표면의 미세구조에도 영향을 미친다. 그림 2의 a)는 (110)면에 대해서 우선성장한 도금층 표면을 나타내고 있다. (110)면이 기판에 대해서 수직방향으로 성장하였기 때문에 표면의 미세구조는 그림 2의 b)에 보이는 (100)면의 경우보다는 더 울퉁불퉁한 형태를 나타낸다. 그림 3은 도금층의 성장과정을 조사하기 위해 도금층의 측면을 OM을 이용해서 촬영한 결과이다. 니켈은 FCC 결정구조를 가지고 있는데 도금층의 우선성장방위가 니켈의 최조밀면인 (111)면과 어떠한 관계를 갖느냐에 따라서 도금층 측면의 미세구조 역시 변화한다. 그림 3의 a)와 b)는 니켈 도금층이

<110> 집합조직과 <100> 집합조직을 가질 때의 경우이다.

도금변수에 따라 서로 다른 특정한 집합조직 또는 우선성장방위를 가지는 도금층에 대해 열처리 전후의 집합조직의 분포를 조사하기 위해서 XRD를 이용해서 작도한 역극점도를 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 그림 4의 a)는 <110> 집합조직을 가지는 니켈 도금층이다. 이를 재결정처리를 한 결과 그림 5의 a)와 같이 본래의 집합조직이 $\langle\sqrt{3}10\rangle$ 집합조직으로 변화하였다. 그림 4의 b)는 <100> 집합조직을 가지는 니켈 도금층인데 이것은 그림 5의 b)에 보이는 것처럼 재결정처리 후에도 <100> 집합조직을 그대로 간직하고 있음이 조사되었다. 이러한 니켈 도금층의 재결정처리에 따른 집합조직의 변화에 대한 상관관계는 니켈과 같은 결정구조를 가지는 구리 전기도금에서도 나타나는 것으로 보고된 바 있으며 이는 기존의 배향핵발생이론과 배향성장이론으로는 정확한 해석이 힘들지만 최근에 Lee 등에 의해서 제안된 최대에너지 방출이론을 이용하면 직설하게 해석할 수 있다⁶⁾. 즉, 전기도금층에서 재결정에 대한 구동력은 전위 내에 축적된 에너지라 한다면 니켈 전기도금 결정립 내에 존재하는 대부분의 전위들의 버거스 벡터는 결정립들의 슬립 방향과 평행할 것이므로 따라서 <110> 방향과 평행하게 된다. 원래 짧은 간격으로 이웃하는 전위들은 열처리를 하는 동안 에너지적으로 안정한 배열을 하게 되는데 이 배열이 절대최대수직응력의 방향과 평행한 버거스 벡터를 가지는 칼날 전위와 거의 평행하다면 재결정 결정립의 최소탄성계수방향이 원래의 결정립의 절대최대수직응력 방향과 평행할 수 있도록 재결정 집합조직이 형성될 것이다. 이를 이용하면 니켈 전기도금에서 열처리에 따른 집합조직의 변화를 해석하는 것이 가능하다.

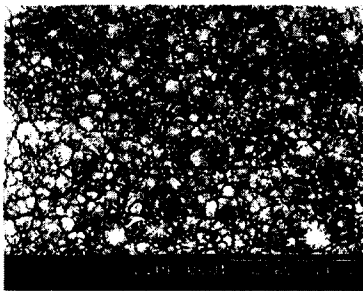
IV. 결론

니켈 전기도금은 도금변수에 변화에 따라서 특정한 집합조직 또는 우선성장방위를 가지게 되므로 이는 재결정집합조직의 변화를 연구하는데 매우 유용한 도구로 사용할 수 있다.

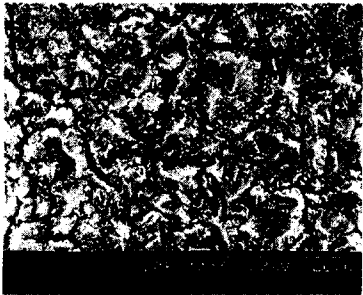
니켈 전기도금의 있어서 재결정집합조직은 최대에너지 방출이론으로 해석이 가능하며 다른 결정구조를 가지는 경우에 있어서는 더 많은 연구가 필요하다.

참고문헌

1. 염희택, 이주성, "도금·표면처리", 문운당, 1996
2. Zhide LIANG, Liang ZUO, Youyi CHU, "Textures of Materials ICOTOM-11", International Academic Publishers, Vol. 2, 1095-1104, 1996
3. 이동녕, "일차재결정집합조직의 최대에너지 방출이론", Proc of the Ninth Conference on Materials and Material Properties, 대한금속학회, pp. 291-302, 1996
4. D. R. GABE, B.Sc., M.Met., ph.D., "Principles of metal Surface Treatment and Protection", 2nd ed., pergamon international library, 19781.
5. 神戸徳藏, "도금기술매뉴얼", 기전연구소, 1991
6. D. N. Lee "Texture and Related phenomena of copper electrodeposits", Mat. Res. Soc. Symp. Proc Vol. 427, Materials Research Society, pp. 167-178, 1996



a)

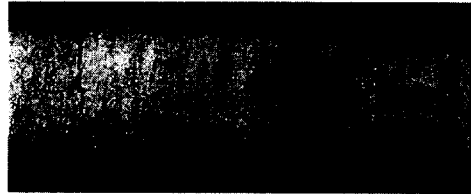


b)

Fig 2. Surface morphology of Nickel deposit having (a) $\langle 110 \rangle$ texture and (b) $\langle 100 \rangle$ texture.

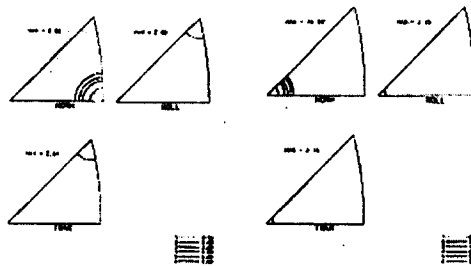


a)



b)

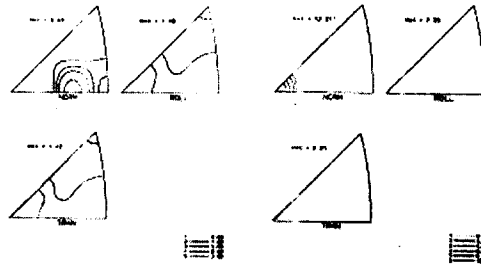
Fig 3. The cross sectional microstructures of Nickel deposit having (a) $\langle 110 \rangle$ texture and (b) $\langle 100 \rangle$ texture.



a)

b)

Fig 4. The inverse pole figures of Nickel deposit having (a) $\langle 110 \rangle$ texture and (b) $\langle 100 \rangle$ texture before annealing.



a)

b)

Fig 5. The inverse pole figures of Nickel deposit having (a) $\langle 110 \rangle$ texture and (b) $\langle 100 \rangle$ texture after annealing.