

〈 연구논문〉

니켈전착층의 잔류응력 측정

이홍로*, 서동수*, 이동녕**

Measurement of Residual Stresses in Nickel Electrodeposits

Lee Hong-Ro*, Suhr Dong-Su*, Lee Dong Nyung**

ABSTRACT

The surface residual stresses in 1mm thick nickel electrodeposits obtained from four types of nickel sulphamate baths at 40 to 60°C and 5 to 25 amps./dm² were measured by a X-ray method. An increase in nickel chloride concentration in the bath tends to increase tensile residual stresses in the deposits. Addition of no chloride or little chloride in the baths gave rise to little residual stresses or even compressive stresses in the deposits. The residual stresses in most specimens did not exceed 80 MPa and showed minimum in the specimens obtained at 50°C.

1. 서 론

전착층내의 잔류응력은 전착시 전착층 내부에 발생하는 응력으로써 특히 두꺼운 도금을 할때는 중요한 인자가 된다. 내부응력은 첫째 내부에 존재하는 응력의 절대적 크기가 측정될 수 있어야 하고 둘째 잔류응력이 인장응력인지 압축응력인지가 결정되어야 한다. 왜냐하면 전착층의 내부응력이 큰 상태에서는 고전류밀도로 작업을 할 수 없으며 큰 인장응력이 내부에 존재하게 되면 Fig. 1(a)에서와 같이 전착층쪽으로 오목하게 되든가 소지 금속으로

부터 박리 되든가 균열이 발생하기 때문이며, 또 큰 압축응력이 내부에 존재하게 되면 Fig. 1(c)에서와 같이 전착층쪽이 볼록하게 휘든지 전착도중 소지금속으로부터 부풀어 오를 수 있기 때문이다. ¹⁾

본 연구에서는 네가지 종류의 설파민산니켈 용액 중에서 1mm 두께의 니켈 전착층을 형성시킬 때 전해조건에 따라 변하는 재료의 잔류응력(또는 내부응력)의 크기를 X-선 방법으로 측정하여 전해조건이 전착층의 잔류응력에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

* 충남대학교 공과대학

** 서울대학교 공과대학

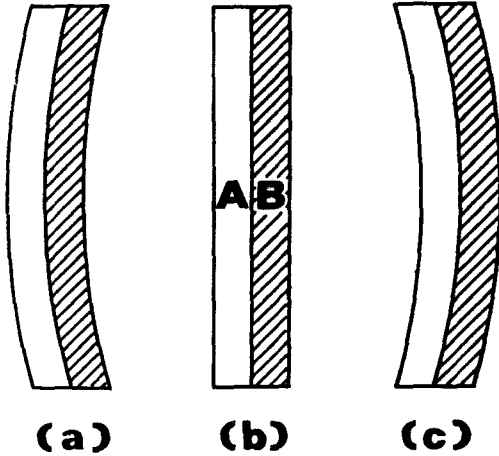


Fig. 1 Deflection of electrodeposited strips due to (a) tensile, (b) Zero, and (c) compressive residual stresses. Shadowed part is deposition layer.

2. 실험방법

실험에서 사용한 전해액 조성은 Table 1과 같다. 음극은 1mm두께의 전기동판을 사용하였고 양극으로는 전해니켈판을 사용하였다. 음극과 양극을 기계가공한 테프론 케이스 속에 넣어 두 극의 면적과 거리를 일정하게 유지시켰다.

Table 1. Composition of plating bath

	Diggin	Barret	Kendrick	Lee
Ni(NH ₄ SO ₄)·4H ₂ O	300	450	600	600
NiCl ₂ ·6H ₂ O	6	0	5	3
H ₃ BO ₃	30	30	40	30
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₃ Na	0.7	0.7	0.7	0.7

전착층의 잔류응력은 X-선 방법으로 측정하였다. X-선으로 측정되는 면방향의 잔류응력 σ는 다음식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\sigma = - [E/2(1+\nu)] \cot \theta \cdot \partial(2\theta) / \partial(\sin^2 \psi) \quad (1)$$

여기서 E는 탄성계수, ν는 Poisson비, 2θ는 (420)면의 회절각이며 ψ는 경사각으로써 Fig. 2에서 정의하였다.

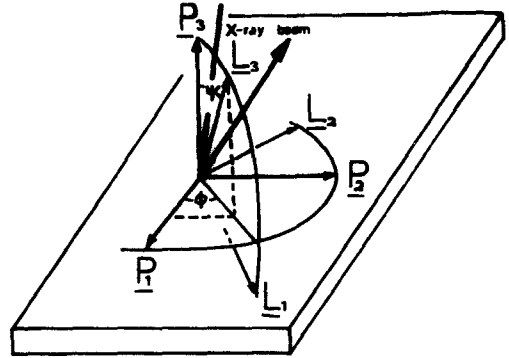


Fig. 2 Definition of the angles ψ and φ and orientation of the laboratory system Li with respect to the sample system Pi

식 (1)에서 보는바와 같이 2θ와 sin²ψ와의 관계를 실험으로 구하여 잔류응력 σ를 계산한다.

식 (1)은 등방성재료에 대한 식이지만 이방성, 더 정확히는 평면등방성 재료인 전착층에 이 식을 적용하는 것은 약간의 무리가 있으나 시료의 대부분이 거의 같은 집합조직을 갖고 있기 때문에¹⁾ 잔류응력의 상대적 비교에는 별 문제가 없다.

X-선 측정장치는 Rigaku 사제의 잔류응력 측정장치를 사용하였으며 경사각 φ는 0°, 15°, 30°, 45°로 하였다. 회절선의 강도는 X-Y기록계의 이용 및 단계주사법으로 구하였으며 실험조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Conditions of X-ray operation

step scanning	측 정
1. Target	Cu
2. Filter	Ni
3. Diffraction plane	(420)
4. Tube voltage	30kV
5. Tube current	15mA
6. Measuring angle(2θ)	153°~159°
7. Step width	0.05°
8. Preset time	0.1
9. Angle zoom	10

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 용액의 온도가 40°C 일 때 네가지 용액에서 각기 전류밀도의 변화에 따른 내부응력의 변화를 나타낸 것으로써 응력의 크기가 “+” 값이면 전착층 내부에 인장잔류응력이 존재하는 것을 나타내고 이때는 전착층의 결정격자의 원자간 거리가 팽창된 상태에 있는 것을 나타낸다. 또한 응력의 크기가 “-” 값이면 전착층 내부에 압축잔류응력이 존재하는 것을 나타내고 이때는 전착층의 결정격자내의 원자간 거리가 수축상태에 있는 것을 나타낸다.

Diggin용액(D)은 항상 가장 큰 값의 인장응력을 나타냈으며 전류밀도의 증가에 따라 다소 변하여 25A/dm²의 고전류밀도에서 증가된 크기를 나타냈다. Kendrick 용액(K)도 Diggin용액과 비슷한 경향을 나타냈으나 그 크기는 Diggin용액보다 작게 나타났다.

Lee용액(L)과 Barret용액(B)은 작은 응력의 크기를 나타냈으며 그 응력상태는 전해조건에 따라 압축응력이 나타나기도 하고 인장응력이 나타나기도 하였다.

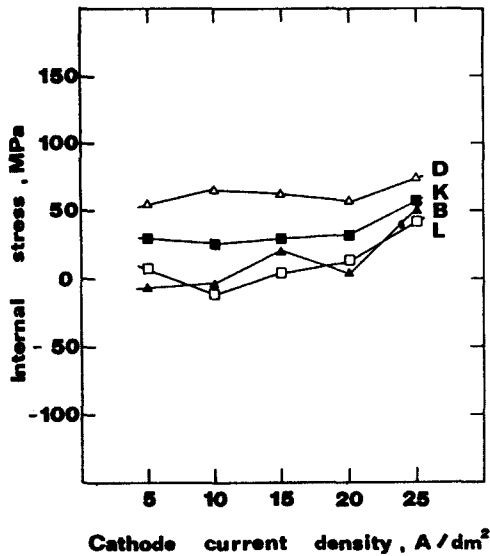


Fig. 3 Internal stresses in electrodeposits from four types of solutions at 40°C as a function of current densities

Fig. 4는 용액의 온도가 50°C인 경우 전류밀도에 따라 네 용액의 내부응력 변화를 나타낸 것으로 이 경우에는 다른 용액 온도에 비해 가장 작은 크기의 응력 상태를 나타냈다. 특히 응력의 변화는 Barret용액과 Lee용액이 또 Kendrick용액과 Diggin용액이 각기 뚜렷하게 같은 경향을 나타내었으며 이로 부터 응력의 크기는 육중 니켈이온 농도보다는 Cl⁻이온 농도에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. Fig. 4의 곡선a는 Nickel sulfate chloride 용액 (pH=3.0)의 55°C인 경우, 곡선b는 Watts 형용액 (pH=3.0)의 55°C인 경우로서 각기 전류밀도 변화에 따른 내부응력의 변화에 대한 Brenner의 실험결과³⁾를 나타내며 본 실험의 결과와 비교해보면 훨씬 응력이 큰 상태임을 알 수 있고 Brenner의 실험결과는 인장응력만을 나타낸 데 반해 본 실험에서는 압축응력도 나타내는 경우가 있었다.

Fig. 5는 용액의 온도가 60°C인 경우의 네 용액의 전류밀도에 따른 내부응력의 변화를 나타낸 것으로

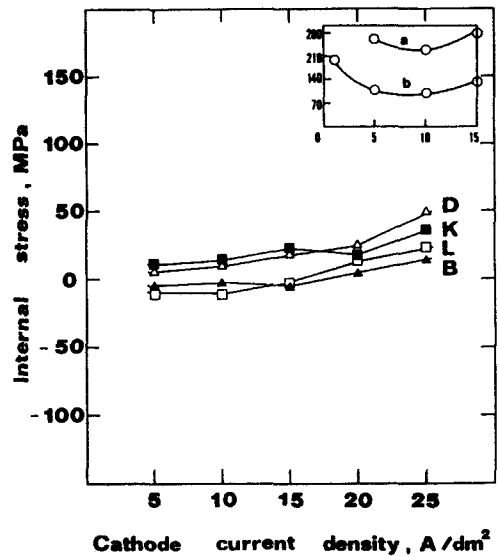


Fig. 4 Internal stresses in electrodeposits from four types of solutions at 50°C as a function of current densities

- (a) Nickel sulfate chloride sol'n, pH = 3.0, 55°C,
- (b) Watts type sol'n, pH = 3.0, 55°C³⁾.

그 변화하는 경향은 다른 용액온도의 경우와 비슷하였으나 그 크기는 50°C 용액 온도의 경우에 비해 다소 증가하였고 5A/dm²와 25A/dm²의 전류밀도에서는 인장응력 상태를 나타내고 그 사이의 전류 밀도에서는 훨씬 감소된 인장응력이나, 작은 크기의 압축응력 상태를 나타내었고, 특히 15A/dm²의 전류밀도에서 그 경향이 뚜렷하였다.

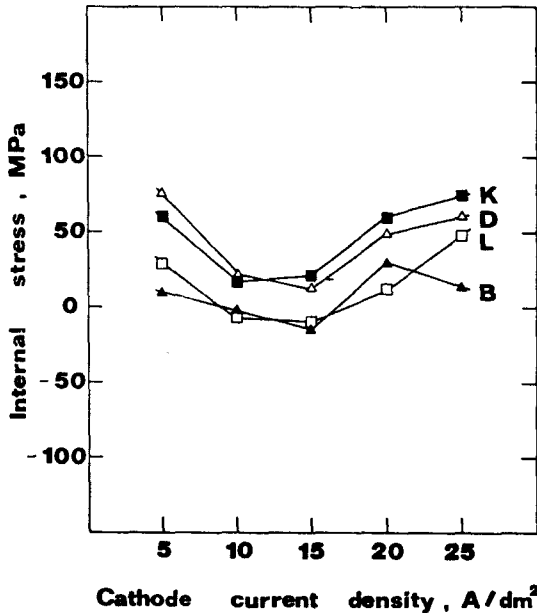


Fig. 5 Internal stresses in electrodeposits from four types of solutions at 60°C as a function of current densities

전류응력 발생에 대한 이론으로 첫째 흡착된 수소원자들이 처음에 니켈의 결정격자내에 흡착되어 격자의 팽창을 가져오다가 전착층 두께가 두꺼워지면 대부분의 격자내에 있던 수소원자들이 소지금속이나 용액쪽으로 확산해 나가기 때문에 이때 팽창된 상태의 전착층의 결정격자는 불안정한 상태로 존재하게 되는데 이런 불안정한 상태에서 니켈원자들은 다시 그들의 원래의 결정격자간 거리를 되찾아 정상적인 원자간 거리를 유지하기 위해 수축하려고 하나 이때 소지금속의 원자들에 의해 방해받게 되므로 전착층 내부에 인장전류응력이 존재하게 된다는 수소이론(hydrogen theory)에 대해서 Epelboin 등⁴⁾은 H⁺ 이온들이 음극에서 쉽게 방전 및 흡착에 의해 음극 주위의 국부적 pH상승에 의해 Ni(OH)₂가 음극에 석출됨으로써 이 Ni(OH)₂가 전착층의 인장응력의 원인이라고 설명하는 수화물 이론(hydrate theory)을 주장하고 있다. 그러나 photo 1에서와 같이 전착층 표면에 Ni(OH)₂로 추측되는 흰 석출물이 있는 곳에 균열이 생겨 주위의 전착층으로 전파하는 것을 볼 수 있는 데 이것이 전착층의 인장전류응력 발생에 대한 Epelboin의 이론을 뒷바침하는 것같이 보인다.

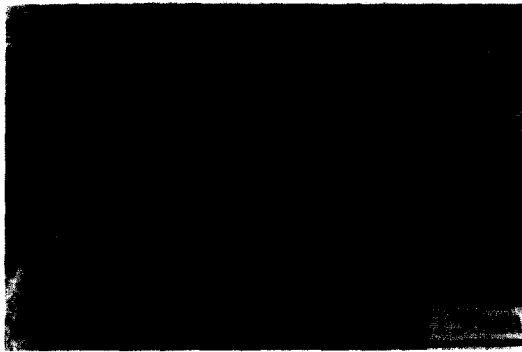
둘째, Diggin용액과 Kendrick용액이 Barret용액과 Lee용액보다도 인장응력이 크게 나타난 것은 Cl⁻이온의 영향때문이라고 생각된다. Banerjee⁵⁾는 Cl⁻이온의 역할에 대해 첫째 음극표면에서의 화합물의 흡착을 억제하며, 둘째 이온의 공급과 전하이동을 방해하는 전극주위의 막 생성을 억제하며, 셋째



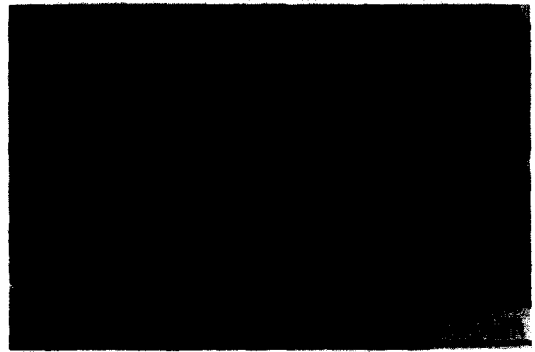
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 1. Scanning electron micrograph of nickel deposited under various conditions.

A: Lee sol'n, 40 °C, 10A/dm²,

C; Barret sol'n, 50 °C 25A/dm²,

B: Kendrick sol'n, 60 °C, 25A/dm²,

D: Enlarged photo of a cracked part in photo

착이온 생성을 억제한다고 하였다.

만일 음극 주위에 Cl⁻ 이온이 존재하면 위의 Cl⁻ 이온의 역할때문에 수소의 흡착이 보다 용이하게 되어 인장 잔류응력이 발생하기 쉬운 것이 아닌가 생각된다.

반대로 핏트 방지제인 라우릴황산나트륨을 첨가하면 수소이온의 흡착을 어렵게 하여 인장잔류응력이 감소한다고 생각되나 전착층에 발생하는 압축잔류응력에 대해서는 만족스러운 설명이 없다.

1) 욕중 Cl⁻ 이온의 첨가로 전착층의 인장잔류응력이 증가하였다.

2) 내부응력의 크기는 80MPa 이내이며 50°C 용액에서 얻은 전착층이 가장 낮은 응력의 크기를 나타냈다.

3) Diggin 용액과 Kendrick 용액은 항상 인장잔류응력을 나타냈으나 Barret 용액과 Lee 용액은 이들보다 작은 크기의 인장잔류응력 및 압축잔류응력도 나타냈다.

4. 결 론

네 형태의 설파민산니켈 용액에서 40°C 부터 60°C 의 전해온도와 5A/dm² 부터 25A/dm² 사이의 전류밀도로 1000 μm 두께의 니켈 전착층을 형성시킬 때 X - 선 회절장치로 전착층 표면부근의 잔류응력을 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

참 고 문 헌

1. 이홍로 : 서울대학교 박사학위 논문 (1984. 8)
2. 한봉희, 박원규 : 대한금속학회지, 22 (1984) 9
3. V. Zentner, A. Brenner : *Plating*, 39 (1952) 865
4. I. Epelboin : *J. Applied Electrochemistry*, 9 (1979) 233
5. B. C. Banerjee, A. Goswami : *J. Electrochemical Society*, 106 (1959) 590