

Ni-18%W코팅의 고온산화막 분석

고재황 · 이동복[†]
성균관대학교 신소재공학과

Characterization of High Temperature Oxide Scales formed on Ni-18%W Coatings

J. H. Ko and D. B. Lee[†]

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

(2004년 3월 17일 받음, 2004년 4월 13일 최종수정본 받음)

Abstract The oxide scales formed on Ni-18W(at.%) coating that was electrodeposited on steel were investigated using XRD, SEM and TEM. The oxide scales consisted mainly of an outer NiO layer, and an inner thick (NiWO₄+NiO) mixed layer. The unoxidized coating below the oxide scale was rich in Ni and depleted in W, owing to the consumption of W and the resultant Ni enrichment. The oxidation resistance of Ni-18W coating was poorer than that of the TiN coating, due to the formation of nonprotective NiWO₄. During oxidation, Ni and the substrate element of Fe diffused outward, while oxygen inward, according to the concentration gradients.

Key words Coating, Oxidation, Nickel, Tungsten

1. 서 론

열악한 조건에서도 사용이 가능한 우수한 코팅재의 개발은 새로운 특성을 갖는 코팅 개발 등을 통해 활발히 이루어지고 있는데, 산업현장의 가혹한 조건에서 사용되고 있는 금형이나 공구 등의 수명연장 방법으로 열처리나 경질크롬도금과 같은 표면처리방법이 있다. 습식 도금된 산업용 경질 크롬은 황산기가 첨가된 무수크롬산(Cr₂O₃)용액에서 6가 크롬을 전기적으로 환원시키는 방법을 사용하며, 고경도와 뛰어난 내마모성, 저마찰계수, 내열성, 내식성을 보유하고 있어 자동차, 항공기, 선박부품, 화공용 산업기계부품, 공구 등 사용범위가 광범위하다. 그러나 경질크롬도금은 고온강도가 떨어지는 단점이 있고 발암물질인 6가 크롬의 방출을 억제하기 위한 폐수처리 시설을 갖추어야 하는 경제적 부담까지 존재한다. 현재 열간금형재는 제조가격이 고가일 뿐만 아니라, 조업시 높은 손상속도로 인하여 제품 생산속도 및 원가 절감 측면에서 현장 애로점으로 부각되고 있는 실정이다. 따라서, 최근 경질 Cr 도금을 대체하기 위한 표면처리법으로 크게 주목받고 있는 Ni-W 도금은 고온에서 우수한 열적·구조적 안정성, 높은 고온경도, 내마모성, 고강도, 내식성 및 내산화성을 지니고 있어 유리금형, 밸브, 유압기기부품 등의 다양한 내마모·내식성 구동부위

에 응용되고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 코팅의 성질은 기계적 성질 뿐만 아니라 수용액, 대기중 및 고온부식환경에도 크게 의존하기 때문에 내부식성은 재료의 내구성을 결정하는 중요한 인자이다. 그러나 Ni-W 코팅에 대한 고온산화거동 및 메카니즘에 관한 연구는 미약한 실정이다. 따라서, 본 연구의 목적은 Ni-W 도금막에 대하여 산화실험을 한 후 생성된 산화막에 대한 분석을 행하는데 있다. 본 연구와 관련된 산화거동에 관한 연구로는 Louro 등이 W-N-Ni 코팅층의 산화거동을 조사하였으나,^{4,5)} DC magnetron sputtering 법을 이용하여 제조하였기 때문에 박막의 조성과 조직이 본 연구와 다르고, 연구결과도 SEM, XRD, AES 분석 위주이어서 본 연구에서 수행한 TEM 분석위주의 결과와 상이하다.

2. 실험 방법

본 실험에서 Ni-18W(at.%)도금을 위해 사용한 전착용액 조성 및 전착조건을 Table 1에 나타내었다. 전착용액은 1급 시약을 사용하여 정량을 이온교환수에 용해하여 제조하였으며, Ni 및 W의 공급원으로서 각각 NiSO₄·6H₂O와 Na₂WO₄·2H₂O를 사용하였다. 이들 두 염의 공석을 원활히 하기 위한 착화제로 구연산을 사용하였다. 불용성인 Ir-Ta 산화물 전극을 5×6 cm²으로 제작하여 양극으로 사용하였으며, 음극 시편으로 고탄소강 STD61 (Fe-4.49Cr-1.31Mo-1.10Si-0.96V-0.42Mn-0.37C-0.03P-

[†]E-Mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

Table 1. Solution Compositions and Electrodeposition Conditions.

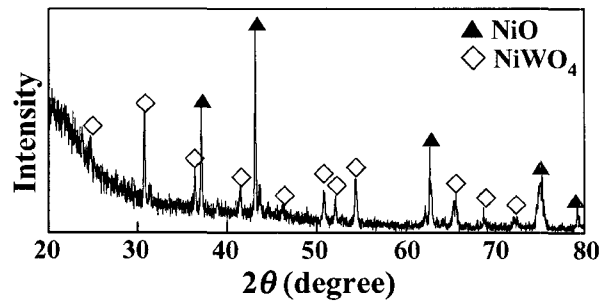
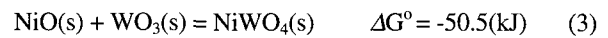
Electroplating Solution Composition	
Nickel sulfate($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as Ni source	16 g/l
Sodium tungstate($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as W source	32 g/l
Citric acid($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) as complexing agent	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

0.03S, wt%)을 $2 \times 0.5 \times 0.3 \text{ cm}^3$ 의 크기로 절단, SiC 연마지로 #2000까지 연마한 후, 아세톤과 알코올로 세척한 후 사용하였다. 전착 실험 전 음극의 전처리로 1 μm 다이아몬드 페이스트까지 경면 연마하였으며, 이 시편을 알칼리 탈지액에서 5분간 초음파 탈지를 하고, 수세 후 60°C, 10wt.% H_2SO_4 용액에서 5초간 활성화처리를 한 다음 수세하고 합금도금을 전착하였다. 용액내 음극과 양극사이의 거리는 5 cm로 일정하게 유지하였다.

산화실험은 전기로를 이용하여 대기 중 700, 800°C에서 실시되었다. 산화실험 후 형성된 표면 산화물의 미세 조직과 성분분포 등을 X선회절기(X-Ray Diffractometer), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 등을 이용하여 분석하였다. 산화물의 횡단면을 관찰하기 위하여 cold mount 후 알루미늄 분말로 0.3 μm 까지 미세연마한 후 주사전자현미경의 해상도를 높이기 위하여 Pt로 스퍼터링했다. X선 분석시에는 $\text{CuK}\alpha$ target을 사용하였고 40 kV, 300 mA 및 주사속도는 10°/min의 조건으로 회절각(2θ)이 20~80°인 범위에서 검사하였으며, 회절선을 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)을 이용하여 비교 검색하였다. TEM시편은 G1-에폭시를 사용하여 얇은 Si dummy를 시편 표면에 부착하여 산화물을 보호하도록 한 후, 약 30 μm 의 두께로 폴리싱하고 이온밀링하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 준비된 Ni-18%W 코팅시편을 700°C, 10시간 산화시킨 후의 X선 회절패턴으로서, NiO와 NiWO_4 산화물이 표면에 생성되었다. 한편, 700°C에서의 다음 산화반응의 경우,

**Fig. 1.** XRD pattern of Ni-18%W coated steel substrate after oxidation at 700°C for 10 hr.

표준 반응자유에너지, ΔG° 값이 음수이므로 모든 반응은 자발적 정반응임을 알 수 있으며, 생성된 NiO의 일부가 WO_3 와 반응하여 보다 안정한 NiWO_4 스피넬이 됨을 알 수 있다. 한편, W의 산화물은 $\text{WO}_3(\text{s})$ 이외에도 훨씬 많은 WO_x (예, WO , WO_2 및 WO_2 와 WO_3 사이에 존재하는 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, W_5O_{14} , $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ 등)가 존재하고, 이들 상의 X선 회절선은 많은 경우 서로 중첩되어 정확한 상을 판별하기 어렵고, 일부는 높은 증기압을 가져 내산화성을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다.^{4,5)}

Fig. 2(a)는 Ni-18%W 코팅시편을 700, 800°C에서 등온산화시켰을 때의 산화시간대 무게증량곡선이다. 전체적으로 포물선적 산화거동을 나타내어 산화반응은 각종 이온의 확산에 의해 지배됨을 알 수 있으며, 예상한 바와 같이 산화온도가 증가하면 산화속도도 증가하였다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)로 부터 구한 Ni-18%W 코팅시편의 포물선 속도상수, k_p 값을 TiN, CrN 및 TiCrN 코팅의 k_p 값^{6,8)}과 비교하여 나타낸 것이다. CrN 코팅은 산화과정중 보호피막인 Cr_2O_3 를 형성하기 때문에 우수한 내산화성을 나타내고 있으며,^{6,7)} TiN 코팅은 비보호피막인 TiO_2 를 형성하기 때문에 산화성이 크게 저하되며,^{6,7)} TiCrN코팅은 Cr_2O_3 와 TiO_2 가 동시에 형성되기 때문에⁸⁾ TiN과 CrN코팅의 중간 정도의 내산화성을 가지고 있다. 그런데, NiO가 TiO_2 보다 성장속도가 느림을 고려할 때, Ni-18%W코팅의 산화속도가 TiN보다 조금 빠른 주 이유는 NiWO_4 의 산화속도가 빨라서 내산화성을 저하시켰기 때문으로 사료된다.

Fig. 3(a), (b) 및 (c), (d)는 준비된 Ni-18%W 코팅시편을 700°C에서 각각 10, 56시간동안 산화시켰을 때의 횡단면 사진과 원소분포분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3의 분석결과로부터 다음 사실을 알 수 있다.

첫째, NiO는 외부산화막을 형성하며, 산화시간이 증가할수록 두터워지고 치밀하지 못하다. 반응식 (1), (2)에서 보인 바와 같이 Ni보다 W가 더 활성원소임에도 불구하고 Ni-18%W 코팅시편에서는 W의 농도 즉, 활동도

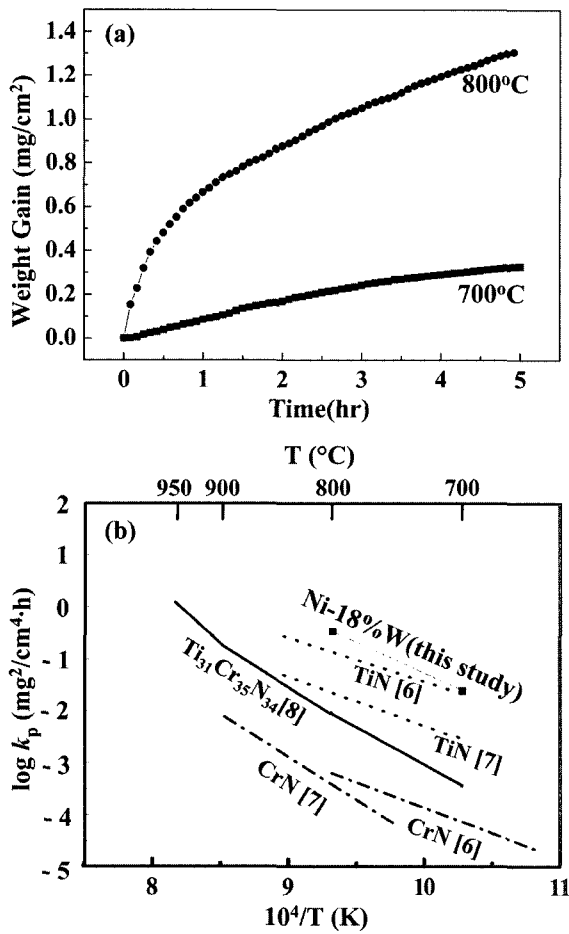


Fig. 2. (a) Weight gain vs. oxidation time curves of Ni-18%W coated steel at 700 and 800°C in air. (b) Arrhenius plot of log k_p values of Ni-18%W, $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$, TiN and CrN coatings.

가 산화반응을 일으킬 정도로 높지 않아서 외부 NiO층이 생성되었다.

둘째, NiO 직하에는 다수의 기공이 존재하는 (NiO+NiWO₄) 내부산화층이 두텁게 형성되며, 산화시간이 증가할수록 Ni-18%W코팅의 나쁜 내산화성으로 인하여 700°C, 56시간 산화시킨 경우에는 코팅 전체가 산화된다. 이때, 기관 근처의 코팅층에는 균열이 발생하여 코팅의 박리를 야기시킬 수 있다. 그런데, Ni는 +2가의 Ni공공 즉, V_{Ni}"와 +1가의 전자공공 즉, h^o이 존재하는 p-형 반도체로서, Ni의 고온산화시 전자공공은 산화막 표면에서 산화막/모재쪽으로, Ni 양이온은 이와 반대방향인 산화막/모재쪽에서 산화막 표면쪽으로 확산하여 결과적으로 산화반응은 산화막 표면에서 일어났을 것 같은 사실이다.⁹⁾ 따라서 본 실험에서도 Ni 양이온이 외부확산하여 외부 NiO층이 형성됨에 따라, 직하에는 Ni가 어느정도 소모되고, W가 응축되어 (NiWO₄+NiO)혼합층이 생겼다.

셋째, 기관 원소인 Fe는 농도구배에 의해 외부확산하여 700°C, 56시간 산화시킨 경우 외부산화막인 NiO까지 침투한다.

넷째, 외부/내부산화막내에 존재하는 기공의 형성원인은 (1) 주산화물인 NiO, NiWO₄ 형성시의 이방성 부피 팽창, (2) NiO층을 형성하기 위해 Ni²⁺이온이 외부확산할 때 발생하는 Kirkendall 기공발생, (3) Fe의 산화막 쪽으로의 외부확산과 이에 따른 Fe의 산화에 의한 부피 팽창에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 준비된 Ni-18%W 코팅시편을 700°C, 3시간 동안 산화시켰을 때의 TEM사진과 이에 따른 성분 분

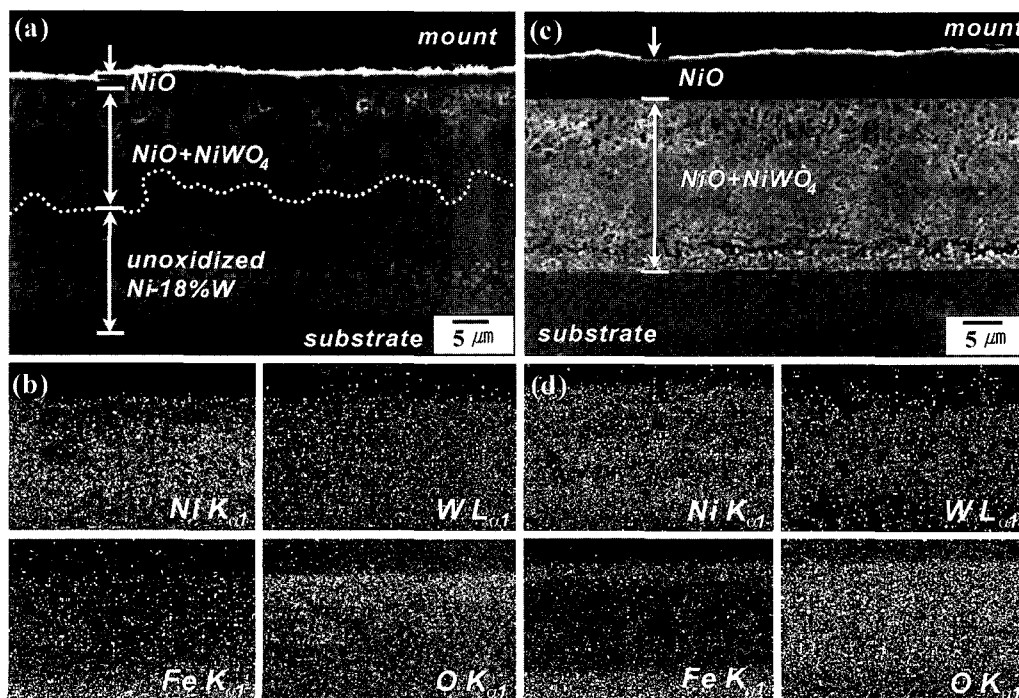


Fig. 3. SEM/EDS results of Ni-18%W coated steel substrate after oxidation at 700°C. (a) image; 10 hr's oxidation, (b) mappings; 10 hr's oxidation, (c) image; 56 hr's oxidation, (d) mappings; 56 hr's oxidation.

포곡선이다. Fig. 4(a)에서 산화막은 원래 취약하여 파손되기 쉽기 때문에 시편 준비과정 중 산화막이 일부 유실되었으며 균열도 보인다. 또한, 균일한 두께의 얇은 TEM시편을 제조하기 어려웠기 때문에 산화되지 않고 남아있는 박막 쪽은 상이한 이온밀링속도 때문에 특히 검게 보이고 있다. 그러나, Fig. 4(b)와 같이 전체적인 성분 분포는 인식할 수 있었다. Fig. 4(b)에 나타난 TEM/EDS 분석은 SEM/EDS 분석과 비교하여 공간분해능이 훨씬 높기 때문에 극소 지역의 조성을 보다 정확히 측정할 수 있는데, 본 실험에서는 3 nm 크기의 초점크기를 사용하였다. 점 1은 얇은 외부 NiO층으로서 (W, Fe) 이온이 약간 고용되어 있다. 점 2~8은 내부 (NiO+NiWO₄)

혼합층으로서 상대적으로 두텁고 NiO 외부층 형성시 아래로 밀려난 W이온이 최대 32%까지 응축되어 있다. 점 9와 10은 아직까지 완전히 산화되지 않고 남아있는 코팅층으로서 NiWO₄ 혼합층을 형성하기 위해 W가 위쪽에서 소모되었기 때문에 Ni 잉여층으로서 존재하고 있다. 농도구배에 의해 기관원소인 Fe도 외부산화 하역 내/외부 산화층내에 최대 4%정도까지 존재하였다. Fig. 4(c)의 TEM 사진에서 50~200 nm크기의 둥근 NiO결정립들이 보인다.

Fig. 5는 Fig. 4의 아래쪽에 존재하는 Ni 잉여층에 대한 TEM 사진과 이에 따른 성분 분포 곡선이다. Ni 잉여층의 깊이는 2 μm 이상이었으며, Fig. 4의 위쪽에서의 NiWO₄형성에 따라 W는 여전히 결핍되어있으며, 기관원소인 Fe는 기관쪽으로 다가갈수록 농도가 조금씩 높아지고 있다. 전기도금시 박막내에 Ni와 W가 이상적으로 균일하게 분포할 수 없기 때문에 박막조성의 불균일로 인하여 산소농도가 낮은 지역이 국부적으로 보이고 있지만, 전체적으로는 기관쪽으로 다가갈수록 산소농도가 조금씩 낮아지고 있다. 따라서 Ni-W 박막시편의 산화시 아직까지 산화되지 않고 남아있는 코팅층까지 산소가 내부 확산함을 알 수 있다.

Fig. 5 아랫지역에 대한 TEM사진, EDS스펙트럼 및 제한시아회절패턴(SADP)을 Fig. 6에 나타내었다. 아직까지

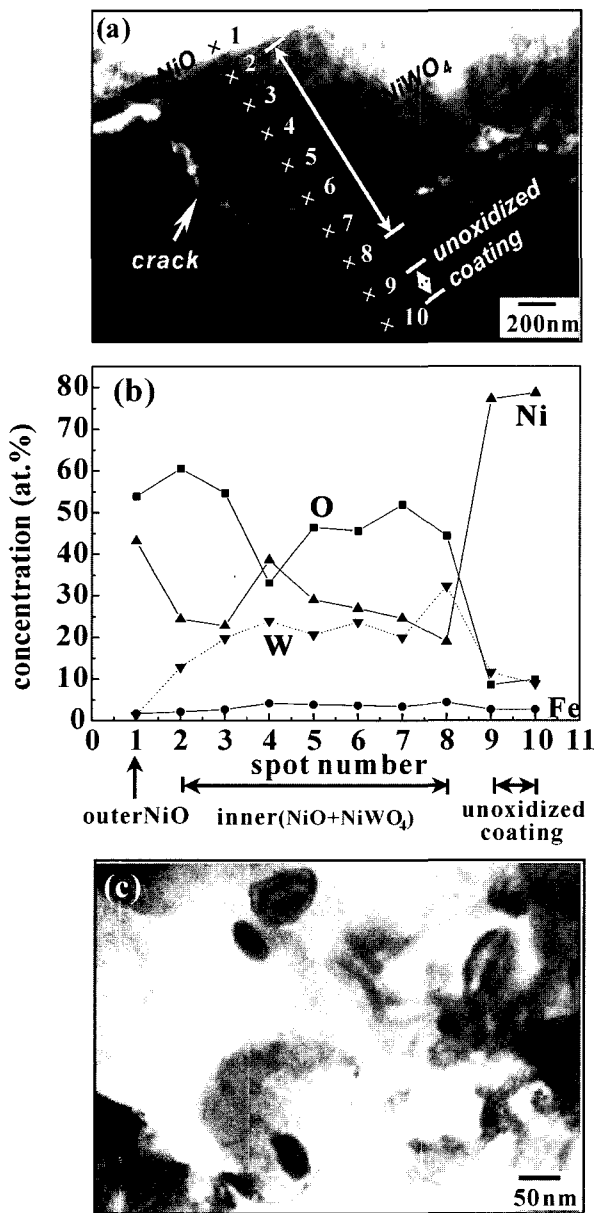


Fig. 4. TEM analytical results of Ni-18%W coated steel substrate after oxidation 700°C for 3 hr. (a) image; (b) concentration profiles of Ni, W, Fe, and oxygen; (c) image of outer NiO grains.

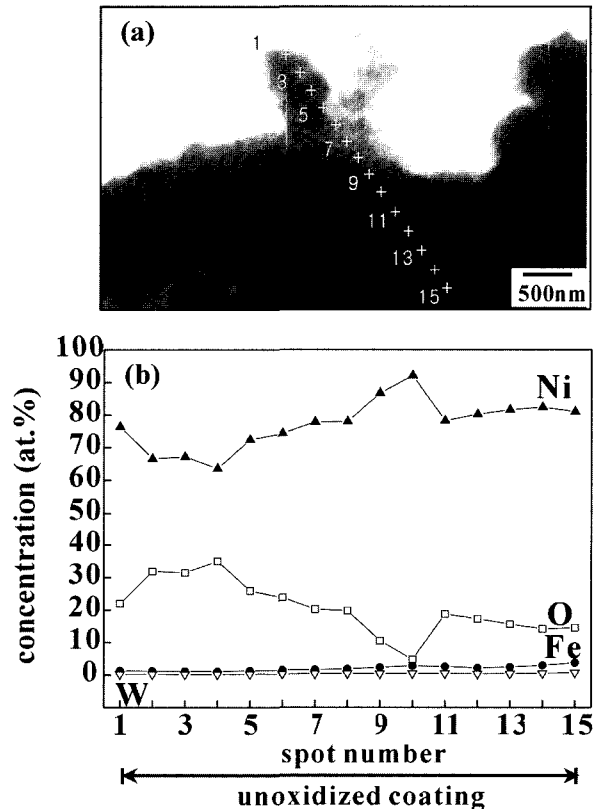


Fig. 5. TEM analytical results of Ni-18%W coated steel substrate after oxidation 700°C for 3 hr. (a) image of unoxidized coating; (b) concentration profiles of Ni, W, Fe, and oxygen.

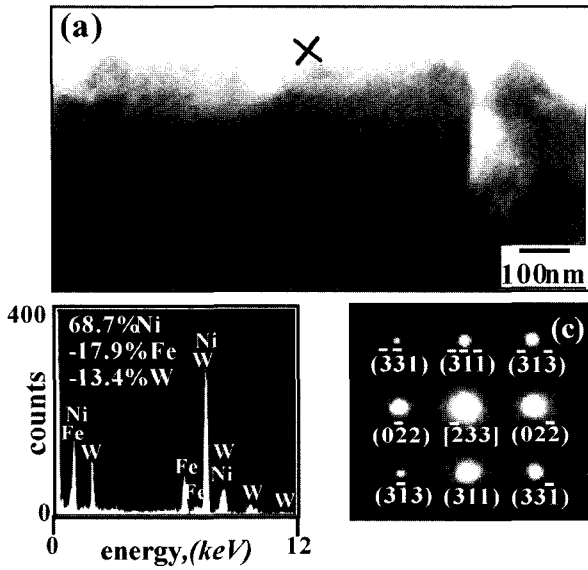
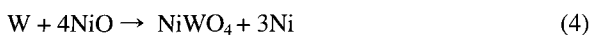


Fig. 6. TEM analytical results of Ni-18%W coated steel substrate after oxidation 700°C for 3 hr. (a) image of unoxidized coating; (b) EDS spectrum of spot X; (c) SAD pattern of spot X.

산화되지 않고 남아있는 코팅층내에는 약 0.3 μm 크기의 둥근 결정립들이 보이며 (Fig. 6(a)), 점 X의 화학 조성은 68.7%Ni-17.9%Fe-13.4%W으로서 기관원소인 Fe의 외부확산이 뚜렷하였다 (Fig. 6(b)). 이 지역내의 코팅은 아직까지 전혀 산화되지 않았기 때문에 산소는 검출되지 않았다. 코팅성분인 Ni과 W 중, Fig. 5에서는 W가 소량이었는데도 불구하고 Fig. 6(b)에서는 13.4% 검출된 이유는 점 X는 아직까지 산화과정에 전혀 영향을 받지 않았기 때문이다. 한편, Ni-18%W 경우 W는 γ-Ni(s)내에 과포화된 상태로 있음은 잘 알려져 있다.^{1,2)} 따라서, Fig. 6(c)는 면심입방격자를 가지는 Ni입자라고 가정하고, index한 것이다. 이 경우, 격자상수 a는 11.136Å이 되어 그 값이 Ni의 격자상수, a=3.523Å, 보다 너무 커서 과포화된 Ni가 될 수는 없다. 즉, 산화전에 존재하였던 과포화된 Ni가 높은 Fe의 농도에 의해 새로운 상으로 변태되는 것으로 추측되지만, 아직까지 검출된 것과 유사한 Ni-Fe-W화합물은 보고되지 않고 있어 이 새로운 상의 화학양론성과 결정구조에 대한 차후 보다 깊은 연구가 필요하다.

Fig. 7은 W-(2~16%)Ni-(0~18%)N 박막의 대기중 600~800°C에서의 고온산화기구를 나타낸 것이다. Louro 등⁵⁾에 의하면 이 박막은 표면으로부터 NiO/NiWO₄/(WO_x+WO₃)의 순으로 산화막이 생성된다. Ni²⁺ 이온은 외부확산하여 경계면 d에서 산소와 결합하여 NiO를 형성한다. 또한, W⁶⁺도 NiWO₄층을 통과하여 외부확산하여 NiO와 결합하여 경계면 c에서 다음 반응을 일으킨다.



동시에, 산소는 경계면 b에서 내부로 확산하며, 이 때

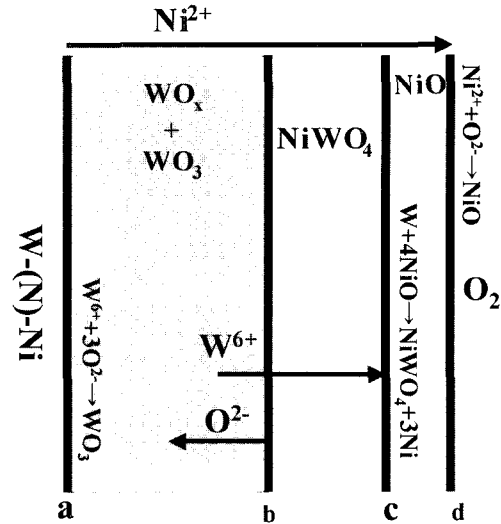


Fig. 7. Schematic diagram elucidating the oxidation mechanism of W-(0~18%)N-(2~16%)Ni coating between 600 and 800°C in air.⁵⁾

의 구동력은 W-Ni-N박막내의 산소분압과 NiWO₄의 분해압이며, 산화반응은 산화막을 통한 Ni²⁺ 또는 W⁶⁺ 이온의 외부확산이다. 그들의 연구결과는 다음과 같이 본 연구결과와 비교검토될 수 있다.

첫째, Ni-18%W 코팅의 경우는 W의 함량이 낮아서 NiWO₄ 중간층과 (WO_x+WO₃) 내부층이 생기지 않는다. 둘째, 실제 산화막 내에서는 W원자가 아니라 W이온으로 W가 존재하므로, 반응식(4)는 W⁶⁺ 이온을 포함한 식으로 차후 수정되어야 한다.

셋째, Fig. 5에서 아직까지 산화되지 않고 남아있는 코팅내에도 산소가 존재하므로 Ni-18%W 코팅의 경우에는 산소의 내부확산은 산화막 아래쪽까지 일어난다. 그런데, Louro 등의 모델에 의하면, 산소는 NiWO₄의 분해에 의해 공급되는데, NiWO₄가 분해하려면 인접한 위치에 보다 더 활성인 상이 존재하여 치환반응(displacement reaction)이 있어야만 하는데 실제로 그러한 산화물은 존재하지 않으므로 산소는 대기로부터 공급되는 것으로 추측된다. 어쨌든, W-Ni-N박막 또는 Ni-18%W 코팅의 경우 산소의 내부확산은 농도구배와 확산속도에 의해 지배되어 산화층의 두께를 결정하게 된다.

넷째, Ni-18%W 코팅의 경우 외부 NiO층은 얇고, 내부 (NiO+NiWO₄)층은 두터운데, 이는 산화반응에 참여하는 각종 이온의 확산속도와 반응속도에 따른 것으로 사료된다.

다섯째, Louro 등⁵⁾이 조사하지 않았던 기관원소인 Fe의 외부확산은 산화막 내에 Fe의 유입을 가져와 전체 산화속도에 영향을 미칠 것이다. 예를 들어, 양이온 공공을 지닌 p-형 반도체인 NiO에 Fe³⁺이온이 doping되면 전기적 중성을 이루기 위해 양이온 공공의 농도가 증가하여 NiO의 성장을 촉진시키게 된다.

4. 결 론

강기판 위에 도금된 Ni-18%W 코팅의 고온산화시 NiO와 NiWO₄가 생성된다. 특히 생성된 NiWO₄의 내산화성은 열악하여 Ni-18%W 코팅의 내산화성은 TiN코팅보다 열악하였다. 외부산화막인 NiO의 성장속도보다 내부산화막인 (NiO+NiWO₄)의 성장속도가 빠르며, 산화막 내로는 외부확산된 기관원소인 Fe가 존재하였다. 산화막 직하의 산화되지 않고 남아있는 코팅층내에는 내부로 확산한 산소가 일부 고용되었으며, (Ni-잉여, W-결핍)현상이 발생하였다.

참 고 문 헌

1. S. K. Lee, H. R. Yoo, S. S. Jang and W. S. Hwang, J. Corros. Sci. Korea, **30**, 164 (2001).
2. S. K. Lee, J. Y. Moon, H. R. Yoo, S. S. Jang and W. S. Hwang, J. Corros. Sci. Korea, **30**, 156 (2001).
3. T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Enrich and Y. Ogino, NanoStructured Materials, **10**, 375 (1998).
4. C. Louro and A. Cavaleiro, J. Electrochem. Soc., **144**, 259 (1997).
5. C. Louro and A. Cavaleiro, Surf. Coat. Tech., **116/119**, 121 (1999).
6. P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar and I. Milosev, Thin Solid Films, **281/282**, 298 (1996).
7. H. Ichimura and A. Kawana, J. Mater. Res., **9**, 15 (1994).
8. D. B. Lee, M. H. Kim, Y. C. Lee and S. K. Kwon, Surf. Coat. Tech., **141**, 232 (2001).
9. D. A. Jones, Principle and Prevention of Corrosion, 2nd ed., Prentice-Hall 416 (1996).