



니켈살파메이트 전주층의 실시간 잔류응력

김인곤^{a*}, 강경봉^a, 이재근^a, 권식철^b, 김 만^b, 이주열^b

^a동의대학교 재료금속공학과, ^b한국기계연구원 표면연구부

Real-time Internal Stress of Nickel Sulfamate Electroform

I. Kim^{a*}, K. Kang^a, J. Lee^a, S.C. Kwon^b, M. Kim^b, J.Y. Lee^b

^aDept. of Materials and Metallurgical Engineering, Dong-eui University, Kaya-dong,
 San-24, Busanjin-Ku, Busan, 614-714, Korea

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

(Received 18 January 2005 ; accepted 4 February 2005)

Abstract

The control of internal stress is extremely important in electroforming because of the deliberately low adhesion between the electroform and the mandrel. Excessive tensile or compressive stress can cause distortion, separation problem, curling, peeling or separation of electroform prematurely from the mandrel, buckling and blistering. Nickel sulfamate bath has been widely used in electroforming because of its low internal stress and moderate hardness. In this study, real-time stress sensor has been used for stress control in chloride-free nickel sulfamate bath for 400 mm × 300 mm × 500 μm nickel electroform. It was found that compressive stress found at low current density indicated the contamination of electrolyte, which is very useful in procuring buckling and peeling of electroform. No compressive stress is allowed for plate electroform. The real-time stress can also be used for accurate stress control of nickel electroform. The tensile stress was found to be increased slightly with increase in nickel electroform thickness, i.e., from initial 1.47 ksi to 2.02 ksi at 320 μm.

Keywords : Nickel sulfamate, Electroforming, Real-time stress sensor, Internal stress

1. 서 론

니켈 살파메이트욕은 Watts 욕이나 chloride 욕에 비해 잔류응력이 낮고, 연성이 좋아 전주에 가장 많이 사용되고 있다. 전주에서 잔류응력은 매우 중요한데, 잔류응력이 크면 전주 후 전주품이 변형되므로 정밀 광학금형과 같이 초정밀성이 요구하는 부품에는 치명적이다. 또한 심한 경우에는 전주층이 전주도중에 맨드렐에서 부분적으로 분리되거나 전체가 탈락되기까지 한다. 특히 mandrel 표면이 경면의 금속이나 유리이고 그 형상이 평면에 가까우면 전주층과 mandrel간의 결합력이 약해서 잔류응력이 조금만 발생해도 전주초기에 분리되어 두께 전주를

할 수가 없다¹⁾.

전착층의 잔류응력발생 원인은 크게 다음과 같다²⁾. (1) 소지금속과 전착금속간의 격자상수 차이 (2) 초기전착 시 형성되는 수많은 TEC(Three Dimensional Epitaxy Crystallites)들이 합칠 때 인접면이 완벽하게 맞지 않아 하부에 빈 공간이 형성될 때 (3) 결정립 성장시 결정립 간의 연속성을 유지하기 위해 유입되는 전위, 쌍정, 공공등의 격자결함 (4) 불순물의 유입 (4) 니켈과 같이 수소 환원반응이 수반되는 경우 도금층 내 수소원자의 확산에 의한 격자 팽창 등을 들 수 있다. 이중 (1)과 (2)는 소지금속의 영향을 받는 전착초기에 발생하는 응력으로 도금에서 중요하게 다루어지지만 두께가 두꺼워지면 소지금속의 영향을 덜 받아 나머지 인자들이 주된 원인으로 작용한다.

*Corresponding author. E-mail : igkim@deu.ac.kr

Table 1. General stress guidelines for quality

Type of Application/Deposit Thickness	Internal Stress Range, MPa (psi)
Electroless or Electroplating, 3~5 μm	≤ 500 (72,500)
Electroless or electroplating, up to 25 μm	≤ 100 (12,500)
Heavy electrodeposition, up to 100 μm	≤ ± 30 (1,450)
General electroforming, 1~2 mm	≤ ± 15~20 (2,175~2,900)
Optical electroforming, 1~2 mm	≤ ± 5 (725)

잔류응력에 대한 미국 NicoForm사의 Berl Stein³⁾ 논문에서 언급된 여러 전착층의 허용잔류응력 자료는 참고할 주요 자료이어서 다음 표 1에 실었다. 잔류응력 제어사례를 살펴보면 S. C. Fawcett⁴⁾ 등은 표면 거칠기 15Å 이하, 두께 1 mm, 지름 160 mm, 길이 99 mm의 x-ray mirror의 전주에서 정밀한 초점 거리를 얻기 위해서는 표 1에 나타난 광학전주의 상한치인 5 MPa보다 10배 낮은 ±0.5 MPa(72.5 psi) 이내로 제어해야만 하였다. 이와 대조적으로 잔류응력을 의도적으로 부여하는 경우도 있다. 예를 들면 여러 대의 롤러를 반복 통과하는 두께 0.003인치, 반지름 1인치의 endless tube는 pully system이나 photoreceptor belt로 사용되는데 기계가공이 힘들어 전주로 제작한다. 롤러 통과 시 belt에 발생하는 응력을 완화시켜 belt의 수명을 증대시키기 위해 전주 시 초기(내면)에는 압축응력을 후기(외면)에는 인장응력을 부여하여 응력을 tube의 항복강도 이내로 낮추었다⁵⁾.

이와 같이 잔류응력의 측정과 제어는 정밀 전주 제품 제작에 필수적인 항목이지만 우리나라의 전주 업체에서는 이에 대한 관리가 제대로 이루어지지 않고 있는 실정이다. 일반적으로 첨가제와 chloride 가 없는 깨끗하고, 단순한 니켈 찻파메이트욕의 잔류응력은 0~50 MPa로 알려져 있으나, 보다 정확한 잔류응력제어를 위해서는 욕조성, PH, 온도, 전류 밀도, chloride 함량, 잔류응력 감소제, 도금액의 유속, 유기 무기 불순물등의 여러 도금변수에 따른 데이터를 근거로 이루어져야 할 것이다.

본 실험실에서는 그동안 가로 400 mm 세로 300 mm의 경면 스테인리스강판에 두께 500 μm의 니켈 전주제작 실험을 해 오면서, 과도한 잔류응력에 의해 평판 전주제품이 변형된 사례를 중심으로 이를 해결하는 과정을 설명하고자 한다. 중요한 점은 과도한 잔류응력으로 문제점이 발생되기 시작하면 이를 바로잡는데 많은 시간이 소요되고 경우에 따라서는 다시 건축해야 하는 사태까지 오게 된다. 따라서 이러한 문제를 미연에 방지하는 방법의 하

나로 본 연구에서는 잔류응력값을 기준으로 삼았다. 또한 실시간 잔류응력제어를 통해서 원하는 잔류응력 범위 내에서 전주를 할 수 있었고, 나아가 제로응력까지 도달할 수 있는 가능성을 확인하였다.

2. 실험

잔류응력센서의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 센서 감응부는 면적이 0.01 ft²인 원형의 스테인리스강 diaphragm이다. 측정원리는 다음과 같다. 감응부에 니켈이 도금되어 잔류응력이 발생하면 diaphragm은 미소 변형된다. 그러나 그 변형량이 매우 작기 때문에 diaphragm 뒷면에 부착된 fluid chamber를 통해 증폭되고, piezoelectric pressure transducer가 이 증폭된 응력을 측정해서 bridge circuit를 거치면서 응력은 전압으로 나타난다. 그리고 두께가 두꺼워져 잔류 응력값이 센서의 상한선을 넘어서면 니켈 도금층을 stripping 해서 재사용 가능하다⁶⁾. 인가전류밀도와 응력센서의 출력전압(mV)은 실시간으로 Yokogawa 2펜 레코드에 함께 기록하였다.

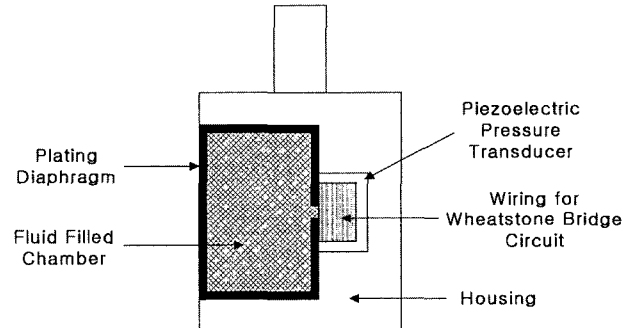


Fig. 1. Schematic diagram of stress sensor.

잔류응력은 응력센서의 출력전압으로부터 다음 식 (1)과 (2)를 사용해서 구하였다.

$$\text{Cumulative Stress(ksi)} = \frac{\text{Gauge Reading(mV)}}{\text{Deposit Thickness (in mils)}} \quad (1)$$

$$\text{Thickness} = \frac{\text{ASF} \times \text{Time}}{K} \quad (2)$$

여기서 Thickness = mils(inch/1000), ASF = Amps per Square Foot, Time = Minutes, K(Ni) = 1183

식에서 보듯이 잔류응력은 시간에 따른 출력전압의 기울기에 해당되므로 기울기가 음인 경우에는 압축응력, 양은 인장응력 그리고 영이면 제로잔류응력을 의미한다. 따라서 실시간 잔류응력제어는 전류밀도를 조절해서 레코드에 나타나는 기울기를 조

절하면 가능해진다.

전류밀도에 따른 실시간 잔류응력은 80리터의 평판 니켈 전극장치 내에서 센서와 양극을 마주 보게 설치하여 실시하였다. 니켈 찻과메이트욕의 조성 및 실험조건은 다음과 같다. Ni: 81 g/l, 붕산: 36 g/l, 습윤제: 5 mll, 온도: 50°C, PH: 4.5. 전극은 센서감응부의 온도가 도금액의 온도인 50°C에 도달되면 시작하였다. 이 온도에 도달되는 시간은 약 20분이 소요되었고 센서출력 전압이 안정되는 것을 보고 확인할 수 있었다. 전류밀도는 5~60 ASF까지 단계적으로 상승시켰고, 각 전류밀도에서 10분간씩 전류하면서 잔류응력을 측정하였다.

응력센서로 평판니켈전극의 두께에 따른 응력변화를 살펴보았다. 실험장치의 개략도는 그림 2에 나타난 바와 같이 평판전극이 행해지는 전극조 내에 잔류응력센서를 넣고 별도의 양극과 조를 이루어 또 다른 정류기로 독립적으로 그리고 도금 시 두 양극과 음극 간에 간섭이 일어나지 않도록 구성하였다. 정해진 전류밀도로 평판과 센서 감응부의 전류밀도를 같이 두고 동시에 전류를 시작하여 평판의 두께인 500 μm까지 잔류응력의 변화를 측정하고자 하였다. 그러나 약 320 μm 두께에 도달되자 센서의 한계를 벗어나 목표두께까지는 측정하지 못하였다. 마지막으로 평판전극의 잔류응력을 실시간으로 제어하는 실험을 시도해 보았다. 그림 2의 장치를 이용해서 전류밀도를 5, 10, 20, 15, 10, 20, 10 ASF로 바꾸면서 응력변화를 측정하였다.

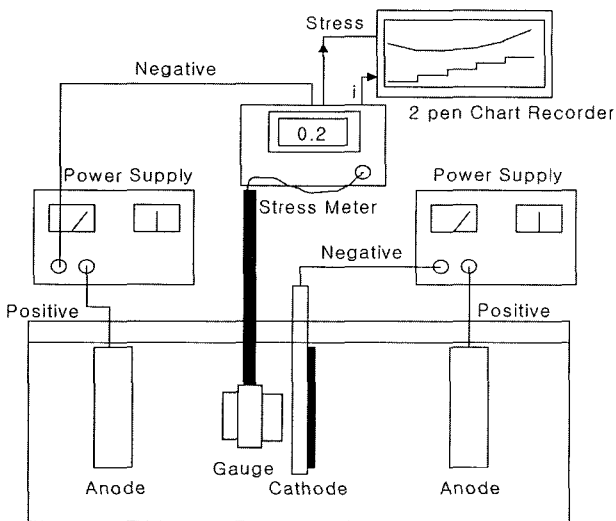


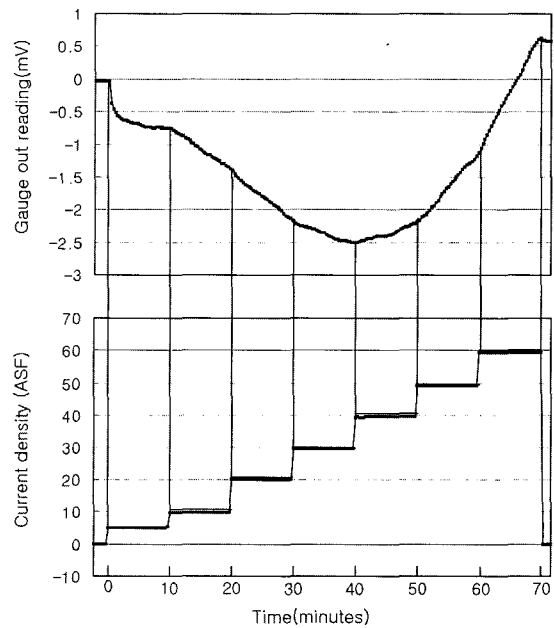
Fig. 2. Real time stress monitoring apparatus.

3. 결과 및 고찰

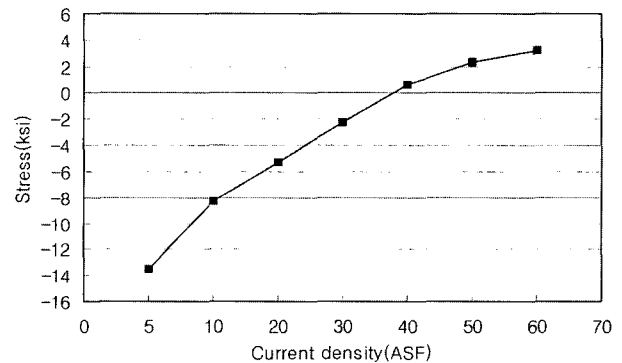
그림 3(a)는 평판전극장치 도금액에서 전류밀도를

시간(두께)에 따라 특정한 잔류응력데이터이다. 전류밀도는 그래프상에 계단으로 표시되어 있고, 좌측에서부터 순차적으로 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ASF까지 변화시켰다. X축은 시간으로 각 전류밀도에서 10분간 일정하게 도금한 것을 볼 수 있다. 출력전압은 그래프에 포물선형상으로 보이며, 이로부터 그림의 변곡점에 해당되는 전류밀도 즉 30~40 ASF가 바로 제로잔류응력을 얻을 수 있는 전류밀도임을 쉽게 볼 수 있다.

그림 3(b)는 식 (1)에서 구한 잔류응력값을 전류밀도에 대해 플롯한 것이다. 응력측정은 전류밀도 5 ASF에서 시작하였는데, 그림 3(a)에서 니켈전착 초기의 센서출력 전압을 보면 전압감소가 급격히 일어나다 약 5분 후에 안정하게 됨을 알 수 있다. 그러나 전류밀도가 바뀌는 시점에서는 이러한 현상



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Real-time stress gage output (mV) at different current density (ASF) (b) Internal stress (ksi) with current density in nickel sulfamate bath at 50°C.

이 나오지 않았다. 이는 초기의 니켈전착은 센서의 감응부인 스테인리스강 표면에서 일어나기 때문이다. 그러나 일단 니켈층이 형성되면 잔류응력은 동종의 니켈 원자 간에 발생되어 고유의 잔류응력을 나타낸다. 이중 금속 간에 발생하는 응력은 격자상수의 차이, misfit 전위, 전착초기 형성되는 3차원 결정들의 (TEC: three-dimensional crystallites) 합침 등에 의해 발생하는 것으로 설명되고 있다^{2,7)}. 초기 5분 동안 발생한 잔류응력은 압축으로 나타났으며, 그 값은 두께 0.5 μm에서 약 25 ksi에 달했다. 그러나 약 5분후에는 현저히 감소하여 약 14 ksi의 정상상태의 응력값을 나타내었다. Richardson등은⁸⁾ passivation 처리한 니켈, passivation 처리를 하지 않은 니켈 그리고 passivation 처리를 하지 않은 스테인리스강 세 종류에 대한 실패메이트 니켈도금의 응력실험결과 소지금속의 영향을 받지 않는 니켈층의 응력은 모두 3 ksi로 같았으나, 초기의 잔류응력 값 그리고 비정상 상태에서 정상 응력상태에 도달되는 두께에서는 현저한 차이가 있음을 보고하였다. 본 실험과 유사한 passivation 처리를 하지 않은 스테인리스강의 경우 초기의 응력은 15 ksi의 인장응력이었고, 3 ksi의 정상상태인 인장응력에 도달되는 두께는 0.25 μm였다. 따라서 약 12 ksi의 인장응력이 소지금속의 영향 때문에 발생한 응력으로 사료된다. 그러나 본 실험결과는 압축응력이 관찰되어 상반된 결과가 얻어졌다. 그리고 소지금속의 영향을 받아 약 11 ksi의 응력이 발생하였다. 이에 대한 이유는 도금액의 상태와 사용한 전류밀도의 차이에서 기인하는 것으로 사료된다. Richardson이 사용한 전류밀도는 35 ASF이고, 정상상태의 응력은 인장이인 반면, 본 실험에서는 5 ASF로 실험을 하였고, 이때의 정상상태의 잔류응력은 14 ksi의 매우 큰 압축응력을 나타내고 있다. 이는 본 실험에서 사용한 니켈 실패메이트욕이 여러 불순물에 심하게 오염되어 있다는 것을 반증하고 있다. 뒤에 설명하겠지만 이 실험결과를 바탕으로 도금액을 약전해 및 활성탄처리를 한 결과 오염물이 제거되어 전 전류밀도구간에서 인장응력으로 상승되는 결과를 얻었다. 초기 응력에 대한 심도 있는 연구는 이미 행해졌고^{2,7)} 전 주에서 중요한 것은 초기의 응력이 아니라 정상상태의 응력이므로 이에 대한 세부적인 원인규명은 본 연구목적에 다소 벗어난다고 판단된다. 예를 들면 500 μm 두께의 전주제품에서 0.5 μm 두께의 높은 초기응력은 무시할 수 있기 때문이다.

잔류응력은 전류밀도가 증가하면 인장방향으로 상승하는 것은 일반적인 경향이다. 그러나 10 ASF의 저 전류밀도에서 8 ksi의 과도한 압축응력이 발

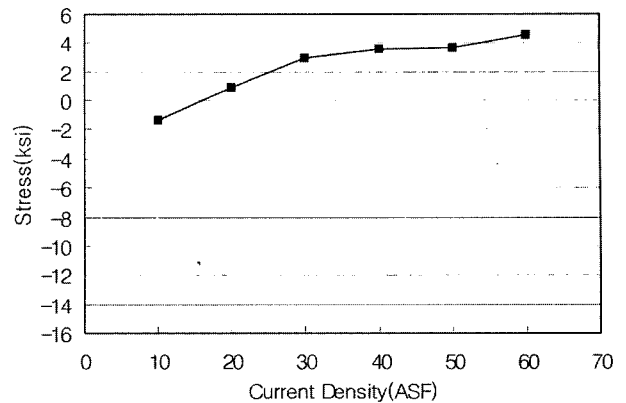


Fig. 4. Internal stress at different current density after cleaning the bath. Compared with Fig. 3(b), stress increase is noted at low current densities.

생하고, 약 38 ASF까지도 응력은 인장방향으로 증가는 하였지만 압축응력이 나왔다. 일반적으로 응력감소제가 없고, 청결하게 유지된 본 실험에서 사용한 도금액에서의 잔류응력이 압축응력으로 보고된 사례는 없다. 이 도금액에서 전류밀도 20 ASF에서 가로 400 mm, 세로 300 mm, 두께 500 μm의 평판전주를 제작한 결과 과도한 압축응력으로 평판중앙부에 blister가 형성되었고, 이를 통해 전해액이 스며들어 전주 표면은 손상이 많이 되었다. 따라서 유기물 특히 “S”와 여러 가지 금속이온의 유입으로 도금액이 상당히 오염된 것으로 판단하여 양극여과포의 세척, 활성탄처리 및 약전해를 해주었다. 그 결과 그림 4와 같이 저 전류에서의 압축응력이 상당부분 완화되어 10 ASF를 제외하고는 전부 인장응력으로 나타났다. 이 상태의 전주용액에서 전류밀도 30 ASF 즉 3 ksi 인장응력에서 전주한 결과 상기의 문제점을 모두 해결할 수 있었다.

그러나 전주용액을 계속 사용하다보면 여러 가지 경로로 유입되는 불순물로 인해 특히 저 전류부위의 응력이 다시 압축응력으로 서서히 전환되기 시작하였다. 그 결과 전류밀도 20~30 ASF에서 이전의 인장응력이 압축응력으로 바뀌어 20 ASF로 전주하였을 때 그림 5와 같이 blistering 현상이 다시 나타났다. 이때의 압축응력은 1.2 ksi였다. 소지금속과의 결합력이 매우 작은 경면에 전주를 할 때 잔류응력의 최소화가 매우 중요하다. 특히 이 실험을 통해 압축응력은 조금이라도 발생되면 blister가 발생함을 확인할 수 있었다. 그리고 약 5 ksi의 과도한 인장잔류응력에 의한 가장자리부위가 분리되는 peeling현상을 그림 6에 나타내었다. 이 경우 가장자리의 전류밀도가 높아 실제 5 ksi보다 훨씬 높은 인장잔류응력으로 발생되기 때문에 가장자리에 차폐막을 설치하여 전류밀도를 낮추어 주면 해결 할

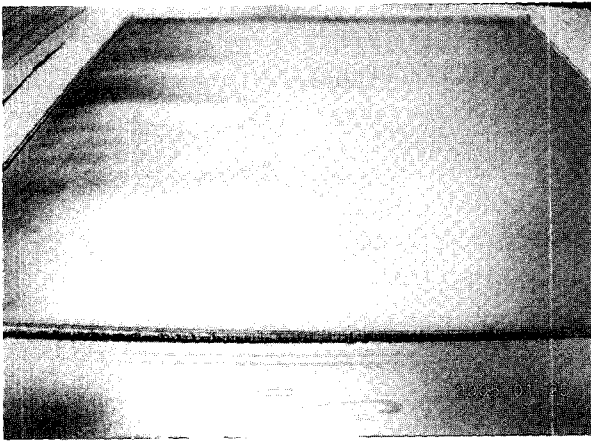


Fig. 5. "Blister" formed within the plate nickel electroform due to compressive stress of 1.2 ksi.

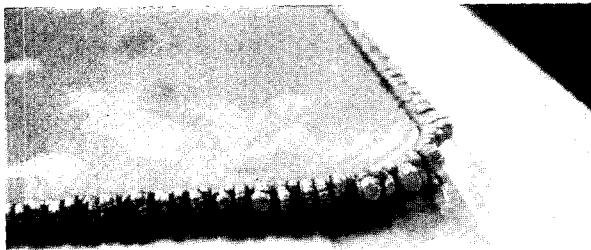
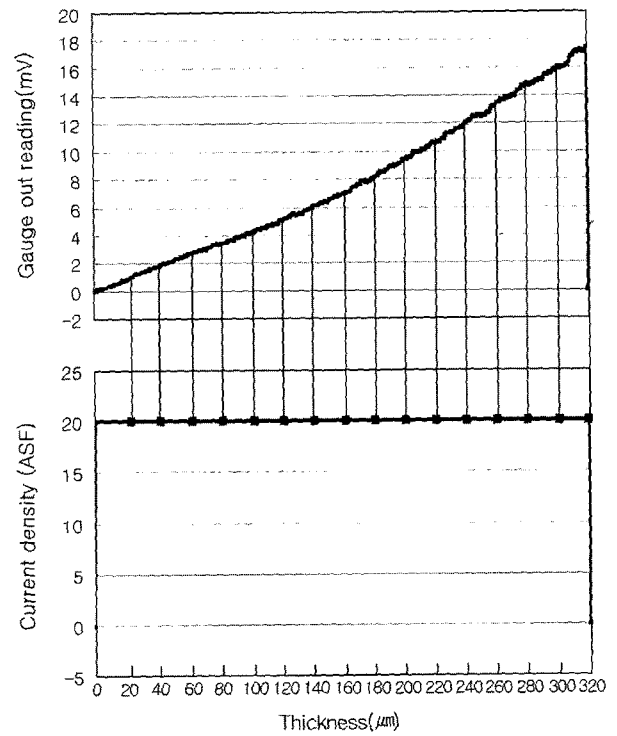


Fig. 6. "Peeling" at corner of plate nickel electroform by tensile internal stress of 5 ksi.

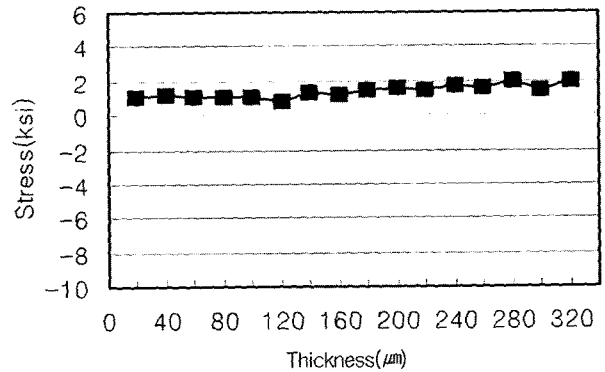
수가 있다. 따라서 평판전주에서는 압축응력은 발생되어서는 안 되나, 인장응력 경우에는 어느 정도까지는 수용할 수 있는 것으로 판단된다. 그러나 정확한 허용수치는 보다 많은 실험을 통해 찾아내어야 할 것이다.

잔류응력의 주기적인 측정은 매우 유용한 방법으로 도금액이 오염되어 압축응력이 발생된 경우 활성탄처리와 약전해를 실시하게 되는데 이때 이들의 시간을 조절해서 작업전류밀도에 적합한 잔류응력으로 제어가 가능해진다. 본 실험에서는 2010 Ah 전주 후(평판전주 3장)에는 우선 24시간 약전해를 실시하여 전류응력을 확인하고 그래도 낮으면 활성탄 처리를 해서 제로잔류응력에 해당되는 전류밀도를 20 ASF 부근으로 맞추어 주었다.

그림 7은 평판전주품의 두께에 따른 실시간 잔류응력 데이터이다. 그림 4에서 보면 제로 잔류응력에 해당되는 전류밀도는 17 ASF이므로 이 전류밀도에서 실험을 하려고 했으나, 실험 일정상 그리고



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Real-time output from internal stress sensor with nickel thickness in sulfamate bath at 20 SF and 50°C (b) Internal stress variation with nickel thickness.

압축응력에서 안전하게 벗어나기 위해 인장응력 0.89 ksi에 해당되는 전류밀도 20 ASF에서 실험하였다. 이 전류밀도에서 500 μm 두께 전주에 소요되는 시간은 100% 도금효율에서 20시간 20분이지만, 가장자리의 고 전류를 감안하여 26시간 30분간으로 설정하였다. 그러나 전주두께가 320 μm이 되자 응력센서의 상한선인 15 mV를 초과하여 더 이상 잔류응력을 측정하지 못했다. 그림에서 보듯이 전주층의 두께가 두꺼워 질수록 잔류응력은 초기의 1.47 ksi에서 2.02 ksi로 약간 증가하였지만 320 μm 두께까지 잔류응력은 2 ksi 이내에 들어 성공적으로 니켈평판을 전주할 수 있었다.

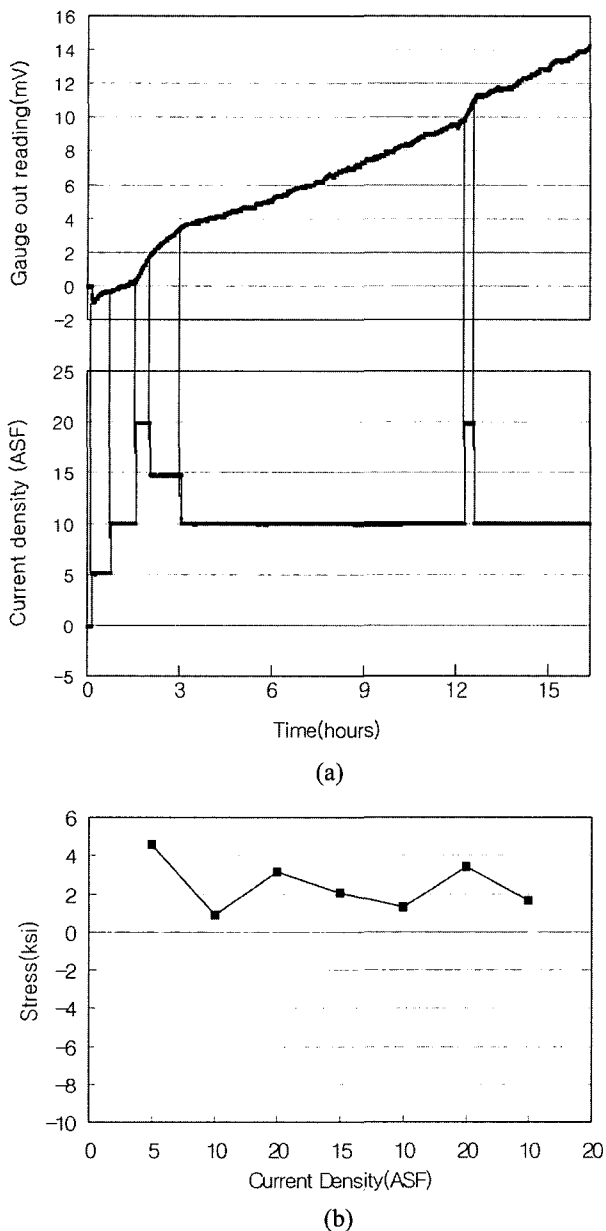


Fig. 8. (a) Real-time output from internal stress sensor in nickel sulfamate bath at 50°C (b) Internal stress variation with change in current density.

그림 8(a)는 센서의 출력을 보고 전류밀도를 변화시켜 잔류응력을 제어한 사례이다. 그림 3에 비해 전류밀도 변화에 따라 잔류응력이 지체없이 반응하고 있음을 보다 뚜렷이 볼 수 있다. 그리고 그림 8(b)에는 전류밀도변화에 따른 잔류응력 값을 나타내었다. 전류밀도 변화순서를 따라 측정된 잔류응력값을 설명하면 다음과 같다. 전술한 바와 마찬가지로 5 ASF에서 전주시작과 동시에 압축응력이 나타났고 약 5분 후에는 인장응력으로 바뀌어 30분 후 잔류응력은 예상했던 압축응력이 아니라 4.59 ksi의 인장응력으로 나타났다. 그리고 전류밀도를 10 ASF로 증가시켜보니 오히려 전자보다 낮은

0.89 ksi가 얻어졌고, 20 ASF에서는 이보다 높은 3.10 ksi가 나왔다. 다음 전류밀도 15 ASF에서는 2.01 ksi, 10 ASF에서는 1.28 ksi, 다시 전류밀도를 20 ASF로 증가시켰을 때는 3.43 ksi 그리고 마지막 10 ASF에서는 1.59 ksi가 얻어졌다. 전류밀도가 10, 15, 20 ASF로 증가할수록 잔류응력값은 일관성 있게 증가하였고, 두께가 두꺼워질수록 같은 전류밀도에서 잔류응력은 약간 증가하였다. 10 ASF의 경우 0.89, 1.28 그리고 1.59 ksi로 20 ASF에서는 3.10에서 3.43으로 각각 증가하였다. 이는 앞에서 설명한 320 μm까지 측정된 전자의 실험과 유사한 결과이다. 이러한 결과는 수 psi 이내로 정밀한 잔류응력제어가 요구되는 전주⁸⁾에서 실시간 잔류응력센서의 중요성을 다시 한번 상기시켜준다. 그러나 전류밀도 5 ASF에서의 잔류응력값은 그 신뢰도가 떨어지는 것으로 보인다. 이에 대한 이유는 현재로서는 정확히 알 수 없으며, 반복실험을 통해 명확히 규명하고자 한다. 그러나 전주의 최소전류밀도는 보통 20 ASF이어서 일반적인 전주실험에서는 사용상 문제점은 없는 것으로 판단된다.

3. 결론 및 향후 연구방향

- (1) 실시간 잔류응력센서를 이용함으로써 니켈 전주층의 잔류응력을 정확히 제어할 수 있었다.
- (2) 잔류응력측정센서는 도금액의 오염에 의한 노화정도를 판단하는 기준으로 응용이 가능하였다.
- (3) 가로 400 mm, 세로 300 mm, 두께 500 μm의 평판 니켈전주에 활용한 결과 응력에 따른 blistering이나 peeling 등의 문제점을 해결하는데 큰 도움이 되었다.
- (4) 잔류응력은 두께가 두꺼워 질수록 증가하였다.
- (5) 앞으로 전주속도를 올리기 위해 제로잔류응력이 얻어지는 전류밀도를 증가시키고자 한다. 또한 각종 도금변수 및 첨가제, 그리고 펄스와 PR이 잔류응력에 어떤 영향을 미치는지 알아보고자 한다.

후 기

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업인 차세대 소재성형기술개발사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. L. E. Vaaler, R. D. Galliher, R. G. Brown, D. G. Rider, *Plating and Surface Finishing*, March (1988).

2. R. Weil, "The Origins of Stress in Electrodeposits", Plating, Part I, Dec. (1970) pp. 1231-1237. Part II, Jan. (1971) pp. 50-56. Part III, Feb. (1971) pp. 137-146.
3. B. Stein, "Fast and Accurate Deposit Internal Stress Determination" (1998) <http://www.nicoform.com>
4. S. C. Fawcett, D. Engelhaupt, Precision Engineering, 17 (1995) 290-297.
5. U.S. Patent 5,456,639 (1995).
6. U.S. Patent 4,986,130 (1991).
7. H. Feigenbaum, R. Weil, Plating and Surface Finishing, May (1979).
8. G. Richardson, B. Stein, 1997 Electroforming Course & Symposium, San Diego, CA (1997).