한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 38, No. 1, 2005.
<연구논문>

니켈 전주층의 인장 물성(I)

김인곤[a*], 이재근[a], 강경봉[a], 권식철[b], 김 만[b], 이주열[b]

[a]동의대학교 재료금속공학과, [b]한국기계연구원 표면연구부

Tensile Properties of Nickel Electroform(I)

I. Kim[a*], J. Lee[a], K. Kang[a], S.C. Kwon[b], M. Kim[b], J.Y. Lee[b]

[a]Dept. of Materials and Metallurgical Engineering, Dong-eui University, Kaya-dong, San-24, Busanjin-Ku, Busan 614-714, Korea

[b]Dept. of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received 18 January 2005 ; accepted 7 February 2005)

Abstract

Tensile properties and hardness of nickel electroform from chloride-free nickel sulfamate electrolyte at 50°C and PH 4.5 were investigated. Current density varied from 20 to 60 mA/cm^2. The deposit thicknesses were 360, 480 and 980 μm. It was found in 480 μm thick electroform that highest tensile and yield strengths and hardness of 83.7 ksi, 53.6 ksi and 216 DPH, respectively were obtained at a current density of 40 mA/cm^2 and they were slightly decreased at 20 and 60 mA/cm^2. However the ductility was lowest of 7.9% at 40 mA/cm^2. Such a high strength and low ductility at 40 mA/cm^2 seems to be related to the narrower columnar structure than those of other current densities. All the deposits exhibited pronounced necking behavior. Tensile strength, yield strength and ductility increased as the nickel electroform thickens. Initial strong (200) texture developed on stainless steel mandrel decreased and (111) and (220) textures increased as deposit thickness increased, whereas (200) texture was preferred as the current density increased.

Keywards : Nickel electroform, Tensile strength, Yield strength, Ductility, Hardness

1. 서 론

전주(electroforming)는 외관과 내식성을 주목적으로 하는 도금과 달리 전착된 층을 소지물체에서 분리하여 분리된 전주층을 부품이나 구조물로 사용하므로 도금층의 기계적 특성 즉 잔류응력, 인장강도, 연성, 경도, 항복강도 및 피로특성등이 매우 중요하다[1]. 전주 가능한 금속 중 니켈은 스테인리스강의 강도와 비슷해서 구조용 전주제품에 가장 많이 사용되고 있다. 니켈 전주층의 물성은 일반적으로 벌크재료의 야금학적 처리로 얻어지는 경도와 강도값보다 높고, 변화폭도 매우 큰 특징이 있다. 예를 들면 주조, 열처리 및 냉간 가공한 벌크니켈의 경도(Brinell)는 70~280인 반면 전주층은 120~550이다. 이는 전주층의 미세구조가 용액조성, 용액 내 불순물, 첨가제등 도금조건의 미세한 변화에 크게 영향을 받아 미세구조가 벌크보다 미세하고, 전위, 적층결함, 공공등의 격자결함도 많이 포함되어 있으며, 또한 도금용액내의 각종 유기 및 무기물과 같은 불순물 영향 때문이다. 전주층의 이러한 특징을 잘 활용해서, 용도에 적합한 물성을 재현성 있게 얻기 위해서는 물성에 영향을 미치는 광범위한 인자들에 대한 연구가 이루어져야하고 또한 도금액도 엄격하게 관리되어야 한다.

니켈 전주층의 잔류응력, 경도, 인장물성, 전기전도도, 열전도도, 부식, 마찰계수, 용접성, 극저온 및 고온물성등에 대한 광범위한 물성연구는 1950년~1970년에 니켈 쌀파메이트욕의 상용화로 심도 있게

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

이루어졌고[2-6], 이 이후에도 결정립의 미세화 나아가 나노화를 통한 물성향상 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[7]. 그러나 비슷한 실험조건에서 행해진 물성데이터는 유사성도 있지만 상반되는 경향성을 보여주기도 하였는데, 이러한 차이는 연구자들 간의 실험조건 예를 들면 도금욕액 조성, 첨가제, 음극의 교반속도와 방법, 불순물 농도등 보고되지 않은 차이에서 기인하는 것으로 판단된다.

최근 국내에서도 홀로그램, 휴대폰, LCD 디스플레이의 핵심부품 및 MEMS 등 니켈 전주에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 아직까지 니켈 전주 제품의 인장물성에 대한 실험 자료는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 도금액의 PH, 전류밀도, 온도, 첨가제등의 도금조건에 따른 물성자료를 확보하고, 나아가 물성제어를 위한 기초 자료로 우선 현재 니켈전주의 표준용액으로 사용되는 쌀파메이트욕에서 전류밀도에 따른 상온 인장물성과 경도 그리고 미세구조등을 살펴보았다.

2. 실 험

본 실험에서 사용한 니켈 쌀파메이트욕의 조성은 다음과 같다. Ni as metal: 80 g/*l*, H_3BO_3: 36 g/*l*, wetting agent: 4 m*l*/*l*. 건욕 후 도금용액은 12시간 활성탄처리와 24시간 약전해를 실시하여, 깨끗이 하였다. 그러나 전주실험을 반복하다보면 유기, 무기 불순물 및 양극 슬러지나 미세입자에 의한 전해액의 오염이 불가피하게 되고, 이는 물성데이터에 영향을 미칠 것으로 판단하여, 본 실험에서는 오염도에 민감한 잔류응력을 주기적으로 측정하여 잔류응력이 일정값을 넘어서면 활성탄 및 약전해를 해주어 잔류응력이 원래의 값으로 돌아온 것을 확인한 후 실험을 하였다. 이에 대해서는 별도의 논문으로 발표할 예정이다.

음극은 400×300 mm의 경면 스테인레스강판을, 양극은 지름 5 cm의 원통형 티타늄 바스켓 4개에 INCO사의 S-Nickel Pellets를 채워 음극과 마주보게 설치하여 전주를 실시하였으며, 선행연구를 통하여 양극간 거리를 조절함으로써 전주층의 두께편차는 5% 이내에 들었다. 전주 후 전주층은 스테인레스강판에서 쉽게 분리되었고, 이로부터 표점거리 2 inch의 인장시험편을 가공하였다(그림 1).

먼저 전류밀도에 따른 인장물성을 조사하기 위해 전류밀도 20, 40 그리고 60 mA/cm^{2}에서 480 μm 두께의 전주층에 대해 $1.1\times10^{-1}s^{-3}$의 변형률속도에서 인장 실험하였다. 이로부터 인장강도, 항복강도, 연신율을 구하였다. 실험은 각 조건에서 3회 실시하였다. 그리고 두께에 따른 인장물성을 알아보기 위해 전류밀도 20 mA/cm^{2}에서 두께 360, 480, 980 μm의 3종류의 시편에 대해 전자와 같은 조건에서 실험하였다. 인장시험 후 파단면의 일부를 에폭시에 마운팅, 연마 그리고 엣칭하여 necking 거동을 관찰하였다. 전주층의 경도는 평면상에서 스테인레스강 멘드렐 면, 도금용액에 인접한 면을 측정한 후 에폭시에 마운팅하여 연마한 다음 단면상에서 일정간격으로 200 g 하중으로 다이아몬드 미소경도(Mitutoyo MVK-H1)를 측정하였다. 또한 엣칭하여 미세구조도 살펴보았다.

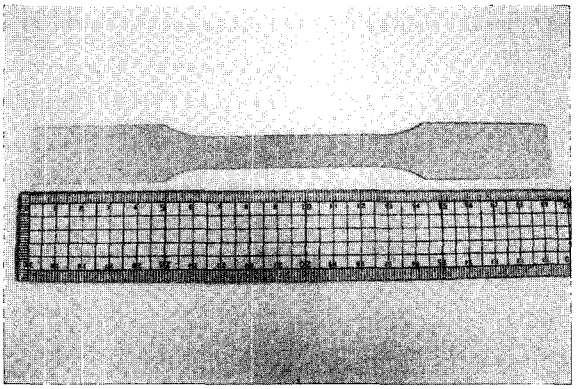

Fig. 1. Tensile test specimen machined from flat nickel electroform according to ASTM E-8 (gage length: 2 inch, width: 0.5 inch).

전주층 성장 시 소지금속의 영향과 두께에 다른 우선방위 정보를 XRD로 조사하였다. 이를 위해 먼저 소지금속인 스테인레스강 표면, 360 μm 두께의 전주층 앞뒷면, 480, 980 μm 두께의 전주층 뒷면에 대한 XRD를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 전류밀도에 따른 니켈 전주층의 인장강도, 항복강도 그리고 연신율을 그리고 그림 3은 경

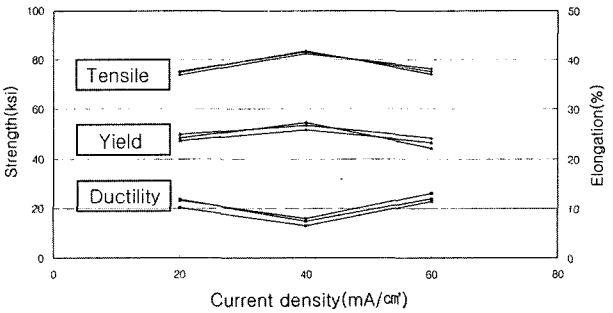

Fig. 2. Effect of current density on tensile properties of electroformed nickel at 20 mA/cm^2, 40 mA/cm^2 and 60 mA/cm^2.

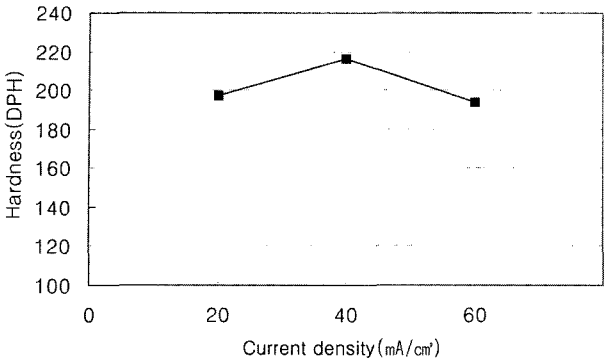

Fig. 3. Effect of current density on hardness.

도를 나타낸다. 인장강도와 항복강도는 전류밀도 40 mA/cm^{2}에서 83.7 ksi와 53.6으로 최대값을 나타내었고, 이보다 전류밀도가 감소하거나 증가하여도 강도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 경도도 이와 비슷한 경향을 나타내어 40 mA/cm^{2}에서 216 DPH가 얻어졌다. 그리고 40 mA/cm^{2}에서 연신율은 7.9%로 전류밀도 20 mA/cm^{2}에서의 11.7%와 60 mA/cm^{2}에서 13.1%보다 낮았다. 본 연구에서 사용한 쌀파메이트 욕에는 chloride 이온이나 sulfur를 함유하는 응력 감소제를 사용하지 않아 욕조성이 매우 단순하다. 본 욕조성과 유사한 도금욕에서 행한 최초의 인장물성연구는 R. C. Barrett[8]에 의해 이루어졌고, 이 이후 R. K. Asher and W. B. Harding[9]를 들 수 있다. Barrett는 인장강도 90 ksi, 연신율 20~30%를 Asher는 인장강도 85~96 ksi, 항복강도 65~95 ksi, 연신율 3~4%를 얻었다. 두 경우 모두 인장강도는 비슷하며, 본 실험 결과보다 약간 높게 나왔으나, 연성은 크게 차이가 났다. 두 데이터의 공통점은 양극을 rolled depolarized 니켈을 상용한 점이다. 그러나 이 양극은 분극 되어 양극표면에서 sulfamate 이온이 azodisulfonate로 분해되고, 이 성분이 함께 석출되어 니켈 도금층에 "S" 함량이 증가한 것이 밝혀졌다[4,5]. 따라서 니켈의 강도가 높게 연성이 감소하는 이유는 양극에서 기인되는 것으로 사료된다. 이 보고 이후 양극은 sulfur depolarized 형태로 사용하거나 chloride를 첨가하여 분극을 줄였다. 그러나 Barrett의 연성결과는 매우 높은 값으로 재현성에 의문이 가는 데이터이다.

본 실험에 사용한 조성의 니켈 쌀파메이트욕은 특히 고온물성 예를 들면 극도의 안전성이 요구되는 regeneratively cooled thrust chamber와 같은 니켈전주의 표준용액으로 사용되었다. 1974년 Rocketdyne Division of North American Rockwell에서는 chloride와 첨가제가 없고 기타 금속이온의 불순물도 엄격하게 제한한 니켈 쌀파메이트 용액에서 제작한 니켈의 인장 물성은 전류밀도 20 mA/cm^{2}에서 인장강도 77 ksi, 항복강도 54 ksi 그리고 연신율은 10%였고, 독일의 Messerschmitt-Bolkow-Blohm사에서도 유사한 욕조성에서 전류밀도 50 mA/cm^{2}에서 각각 79.5 ksi, 51.1 ksi, 18.5% 그리고 30 mA/cm^{2}에서는 68.2 ksi, 46.9 ksi, 18%를 얻었다[10]. 두 실험에서 강도데이터는 유사한 결과를 보이며 본 연구결과와도 매우 일치하고 있다. 이는 세 실험실에서의 도금액 상태가 매우 유사하고 엄격하게 관리된 것으로 판단되어 본 실험실에서의 데이터에 대한 신뢰도가 매우 높은 것을 증명한다고 볼 수 있다. 그러나 연신율을 비교하면 본 연구결과는 전자와 유사한 반면 후자에 비해서는 매우 떨어지고 있음을 알 수 있다. 이는 인장시편의 형상과 크기 그리고 두께에 의한 영향으로 추정된다. 전자의 경우 인장시험편은 원형단면을 가진 봉제형상으로 두께는 명시되어 있지 않았다. 반면 후자의 경우는 본 실험과 유사한 판재형상으로 두께는 250 μm이었다. 그러나 표점거리는 1 cm로 본 실험에서 사용한 1 inch(ASTM E 8: standard specimens for sheet type) 보다 작았다. 이와 같이 전주층의 인장 시험편의 규격은 통일되어있지 않고 각 기관의 규격에 따라 다양하게 실시되고 있었으며 그 결과 특히 연신율에서 차이가 나는 것으로 판단된다.

그림 4는 두께 360, 480 그리고 980 μm에서의 인장물성을 나타낸다. 360, 480 μm에서는 인장강도는 각각 73.8 ksi, 75.1 ksi 항복강도는 46.8 ksi, 49.9 ksi 그리고 연신율은 모두 11.7%로 거의 유사한 값을 나타낸 반면, 두께 980 μm에서는 87.7 ksi, 57.2 ksi 그리고 19.2%로 증가하였다. 도금층의 인장물성은 두께에 영향을 받는 것으로 알려져 있는데, 특히 연성이 가장 큰 영향을 받아 두께가 얇을수록 인장시험으로 측정한 % elongation 값은 bulk 값에 비해 현저히 감소하는 경향을 보인다. Zentner[2] 등은 Watts 니켈욕에서 두께가 250 μm 이상이 되면 % elongation 값은 두께에 관계없이 일정하게 된다고 보고하고

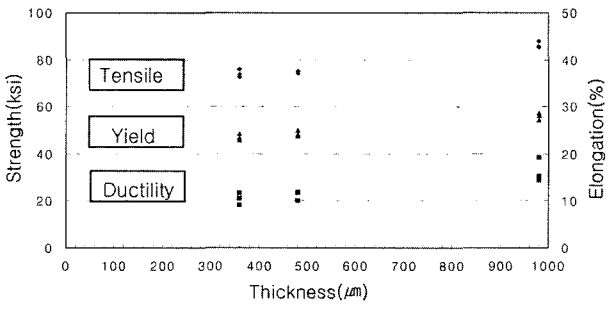

Fig. 4. Effect of thickness on tensile properties of electroformed nickel at 50°C, PH4.5 and 20 mA/cm^2.

있다. 반면 H. R. Johnson[11] 등은 5.5 mil~144 mil 두께의 니켈 도금층을 시험한 결과 90 mil 이상에서는 30%, 이 이하에서는 약 11%를 보고하고 있다. 반면 인장강도는 56 mil 이상에서는 70 ksi로 일정한 반면 56 mil 이하에서는 두께가 감소할수록 점점 증가하여 5.5 mil에서 87 ksi가 얻어졌다. 또한 I. Kim[12]등은 0.2~9.5 μm 두께의 Watts 니켈 도금층의 인장강도는 두께에 관계없이 다소 일정하였지만 항복강도는 3 μm 이하에서 약 2배 증가하였고, 연성은 0~7%로 현저히 낮다고 보고하였다. 이처럼 니켈 도금층의 두께에 따른 인장물성에 대한 각 연구자들의 결과는 다양하게 보고되고 있다. 이는 같은 금속이라도 도금욕의 종류 그리고 시험방법 및 앞서 언급한 인장시험편의 규격등이 다르기 때문인 것으로 사료되어 이에 대한 체계적인 연구가 요망된다.

그림 5는 파단면의 두께변화를 나타낸다. 두께 980 μm 시편의 연신율은 19.2%로 360, 480 μm의 11.7%에 비해 현저히 증가하였으나 그림에서 보듯이 두 경우 모두 파단면의 단면적은 거의 점으로 줄어들어 인장시험편의 단면적감소를 정확하게 알기 힘드나 최소한 모두 95% 이상 감소하는 연성파괴거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 도금층의 두께가 얇아지거나 인장시험평의 단면적이 작아지면 늘어난 길이로 측정하는 연신율은 감소하는 경향을 보이는데, 이것으로 재료자체의 물성이 연성에서 취성으로 바뀐다고는 할 수 없다. 두께가 얇게 되면 bulk 때보다 가공경화능력이 떨어져 국부적인 necking이 쉽게 일어나기 때문이다[12]. 본 연구에서도 그림 5에서는 명확히 보이지는 않지만 necking 부위에서는 직선으로 성장한 columnar 구조가 붕괴되고, 붕괴된 영역은 두께가 두꺼워 질수록 확대되는 것을 관찰하였다. 그 영역을 측정한 결과 두께가 360 μm에서는 파단면에서 직선거리로 150~200 μm, 480 μm에서는 200~250 μm으로 큰 차이는 없었으나, 두께 980 μm에서는 450~500 μm으로 약 2배 정도 증가하였다. 이와 같은 차이로 인해서 두께 980 μm의 연신율이 높게 나온 것으로 사료된다.

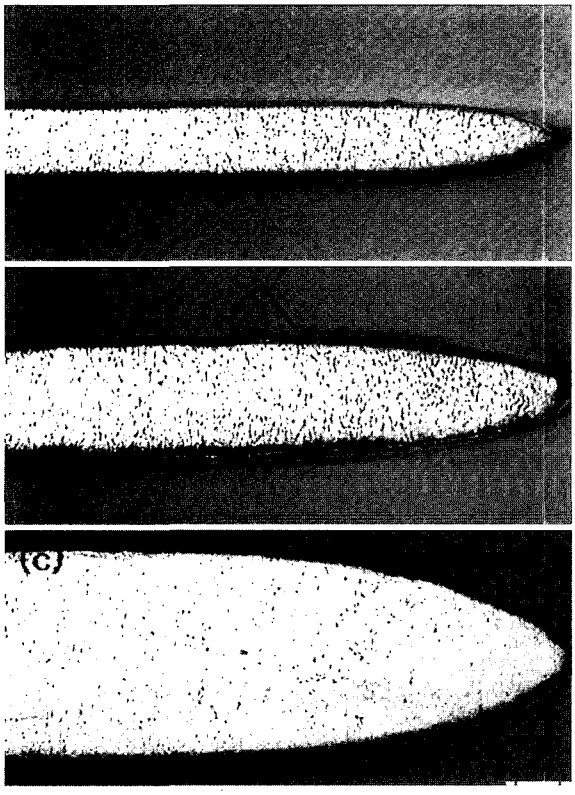

Fig. 5. Nickel electroform of varying thickness after tensile testing, showing significant necking in all three specimens: (a) 360 μm, 11.7% elongation, (b) 480 μm, 11.7% elongation, (c) 980 μm, 19.2% elongation. X50

그림 6은 니켈 전주층의 두께에 따른 경도를 나타내었다. 그림 6에서 보듯이 멘드렐과 인접해 있던 부위는 경도가 증가하였고 내부로 갈수록 낮아지고, 일정한 값을 나타내고 있다. 경도 증가 이유는 그림 7의 미세구조와 관련이 있는 것으로 전주초기에는 그림 7에서 보듯이 니켈은 스테인리스강판의 미세구조를 따라 보다 치밀한 에페텍시층 성

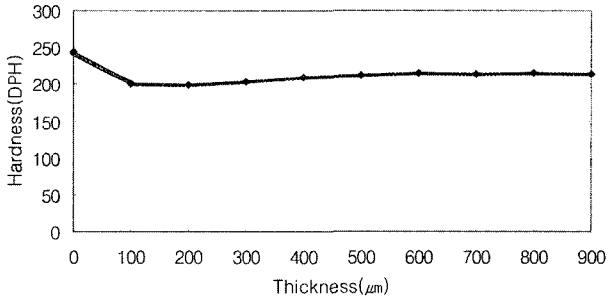

Fig. 6. Hardness variation with thickness of 980 μm nickel electroform.

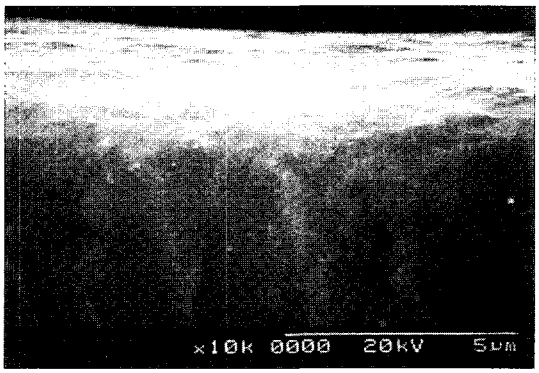

Fig. 7. Cross sectional SEM image of nickel electroform at 20 mA/cm^2.

장하였기 때문인 것으로 보아진다. 그러나 에피텍시층은 오래 지속되지 못하고 불과 2~3 μm 정도의 두께로 성장하다 non-epitaxy로 바뀌어 일부의 특정 방향을 가지는 결정립만이 도금면에 수직 방향으로 우선적으로 성장하여 columnar로 발전하게 된다. 그림 7은 고 배율에서 촬영한 것으로 상부의 밝은 부분이 에피텍시층으로 판단되며, 어두운 columnar 구조로 이 층을 뒤이어 성장한 것을 볼 수 있다.

전류밀도에 따른 경도도 인장 및 항복강도와 유사하게 40 mA/cm^{2}에서 가장 높은 216 DPH를 나타내었다. 이 경도치 역시 본 연구와 유사한 도금욕에서 보고되는 전형적인 경도범위에 해당된다[1]. 전류밀도에 따른 미세구조는 그림 8에 나타냈는데, 그림에서 보듯이 니켈 쌀파메이트욕에서 나타나는 전형적인 columnar 구조를 그림 7보다 선명하게 볼 수 있다[13]. 그림 9는 전주층을 수평 방향에서 관찰한 것으로 결정립의 형상은 둥근 형태를 나타내며, 이로부터 columnar 구조는 크게는 20 μm, 작게는 수 μm의 원통형으로 존재해서 성장함을 추정할 수 있다. 그림 8의 columnar 조직을 비교해보면 전류밀도 40 mA/cm^{2}에서 columnar의 폭이 다른 전류밀도에 비해 좁아진 것을 알 수 있다. 경도와 강도가

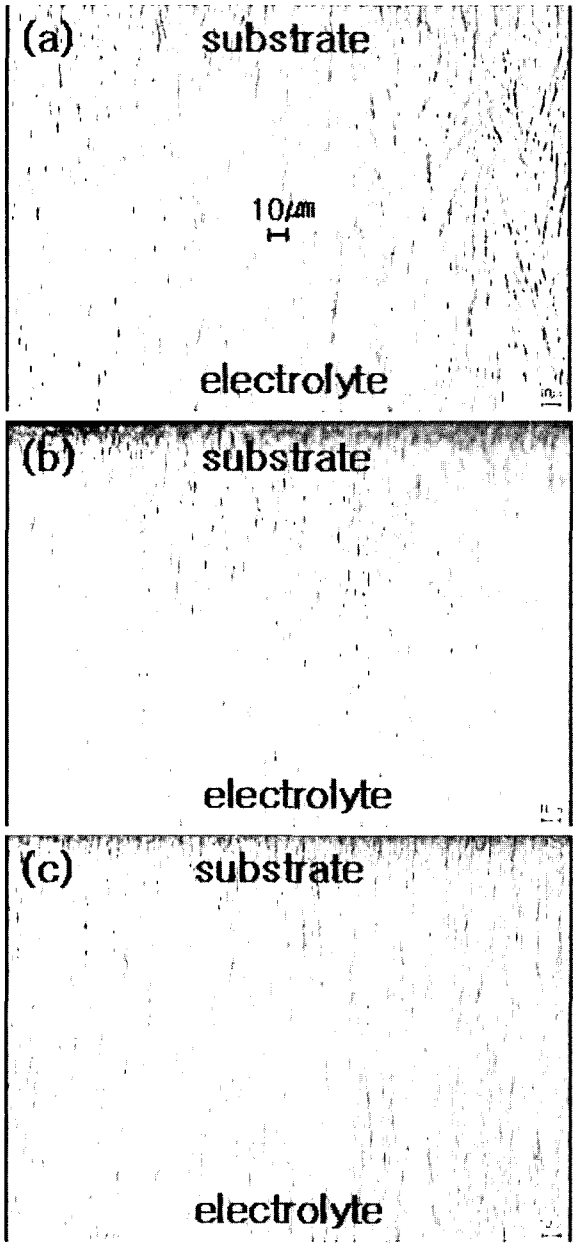

Fig. 8. Cross sectional Optical Micrographs of nickel electroform at (a) 20 mA/cm^2, (b) 40 mA/cm^2, (c) 60 mA/cm^2. (50°C, PH4.5: X200).

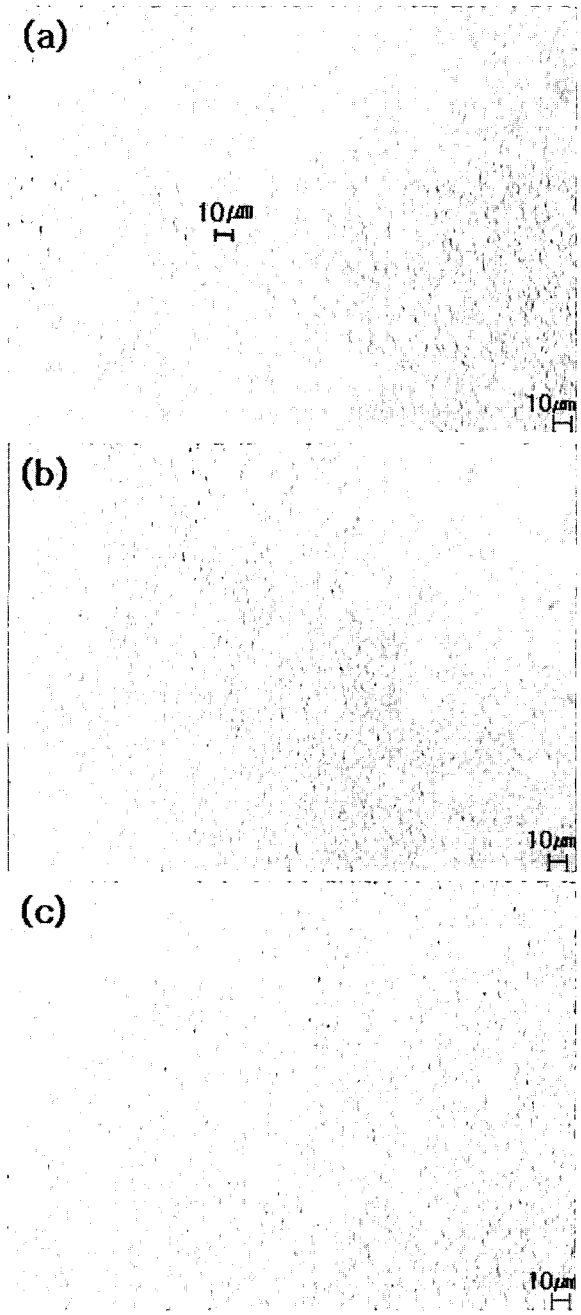

Fig. 9. Sucface Optical Micrographs of nickel electroform at (a) 20 mA/cm^2, (b) 40 mA/cm^2, (c) 60 mA/cm^2. (50°C,PH4.5: X200).

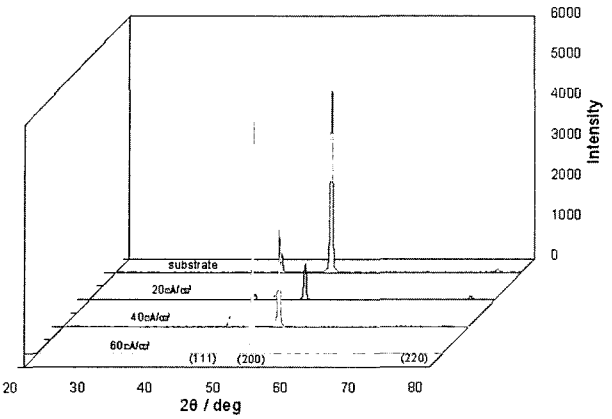

Fig. 10. XRD of nickel electroform at different current density.

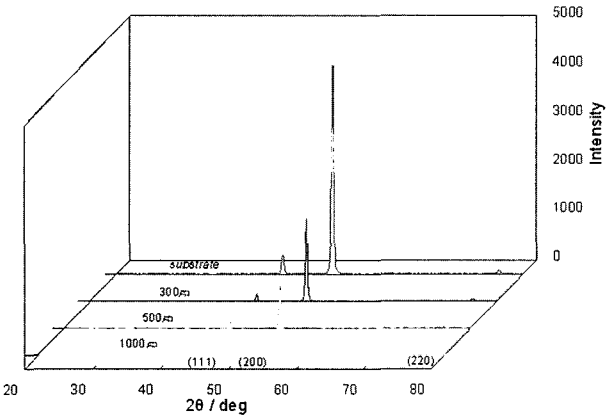

Fig. 11. XRD of nickel electroform at different thickness.

이 전류밀도에서 높은 것은 columnar 조직이 치밀하게 되었기 때문인 것으로 사료된다.

그림 10은 전류밀도에 따른 니켈 도금층의 우선방위를 알아보기 위한 XRD 데이터이다. Substrate는 니켈 전주층이 스테인레스 멘드렐과 인접했던 부위에서 얻은 것이며, 나머지는 모두 용액과 인접한 면에서 XRD를 얻었다. 초기의 강한 (200)면은 전류밀도가 낮은 경우 크게 약해졌으나 전류밀도가 증가함에 따라 비례해서 증가하였고 상대적으로 (111)과 (220)면은 증가하였다. Ye[14] 등도 Watts 욕에서 유사한 우선방위를 관찰하였다.

그림 11은 두께에 따른 니켈 도금층의 XRD 데이터이다. 각 두께별 XRD는 도금액과 인접하는 표면에서 취한 것으로, 초기의 강한 (200)면은 도금층의 두께가 두꺼워 짐에 따라 감소한 반면 (111)과 (220)면은 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 결론 및 향후 연구방향

chloride 및 첨가제가 없는 단순 니켈 쌀파메이트 욕에서 전류밀도(20~60 mA/cm^2)와 두께에 따른 (360~960 μm) 니켈도금층의 인장물성과 미세구조에 대한 주요 결과는 다음과 같다.

(1) 문헌조사와 비교한 결과 본 실험에서 얻은 인장물성데이터는 재현성과 신뢰성이 좋았다.

(2) 전류밀도 40 mA/cm^{2}에서 인장응력, 항복응력, 경도는 각각 83.7 ksi, 53.6 ksi, 216 DPH로 최대값을 나타내었고 반면 연신율은 7.9%로 가장 낮았다.

(3) 시험한 두께범위에서 물성은 두께가 증가할수록 증가하는 경향이 있었다.

(4) 두께가 얇을수록 연신율은 현저히 감소하였으나 두께에 관계없이 니켈 전주층은 모두 연성파괴거동을 나타내었다.

(5) 니켈전주층의 미세구조는 columnar 구조를 나타내었으며, 전류밀도 40 mA/cm^{2}에서 columnar 폭이 가장 작아 이 때문에 기계적물성이 향상된 것으로 사료된다.

(6) 전류밀도가 높을수록 (200)면의 우선방위는 증가하였고 상대적으로 (111)과 (220)면은 증가하였다. 같은 전류밀도에서는 두께가 두꺼워질수록 초기의 강한 (200)면은 감소한 반면 (111)과 (220)면은 증가하는 경향을 나타내었다.

(7) 앞으로 도금변수(PH, 온도, 첨가제 등)에 따른 물성데이터를 지속적으로 확보하고자 한 다.

후 기

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업인 차세대 소재성형시술개발사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. W. H. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, American Elsevier Publishing Company, INC. (1974).
2. A. Brenner, V. Zentner, C. W. Jennings, Plating, August (1952).
3. W. H. Safranek, Plating, October (1966).
4. O. J. Klingenmaier, Plating, November (1965).
5. B. B. Knapp, Plating, December (1971).
6. J. W. Dini, H. R. Johnson, Thin Solid Films, 54 (1978) 183-188.
7. F. Ebrahimi, Z. Ahmed, Materials Characterization 49 (2003) 373-379.
8. R. C. Barrett, Plating, September (1954).
9. R. K. Asher, W. B. Harding, Plating, July (1962).
10. G. A. Malone, D. M. Winkelman, "High Performance Alloy Electroforming, Final Report", BAT REPERT

NO. 8874-927001.
11. H. R. Johnson, J. W. Dini, R. E. Stoltz, Plating & Surface Finishing, March (1979).
12. I. Kim, R. Weil, Thin Solid Films, 169, 35 (1989).
13. I. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 37(1) (2004).
14. G. C. Ye, D. N. Lee, Plat. Surf. Finish. 68, April (1981).