



NiW 기능성 합금도금을 위한 전해

정구진^a, 이철경^{b*}

^a금오공과대학교 그린에너지인력양성센터, ^b금오공과대학교 신소재시스템공학부

Electrolysis for NiW Functional Alloy Plating

Goojin Jeong^a, Churl Kyoung Lee^{b*}

^aGreen Energy System Center, Kumoh National Institute of Technology

^bSchool of Advanced Materials & System Eng., Kumoh National Institute of Technology

(Received January 4, 2011 ; revised February 16, 2011 ; accepted February 27, 2011)

Abstract

A NiW functional alloy plating was investigated as variables of metal ion concentration, complexing agent, temperature, pH and applied current density. Even if numerous studies on reaction mechanism of NiW induced codeposition were carried out during couples of decade, it has not been acceptable reaction mechanism. This study was focused on the effect of the plating variables on the alloy composition in the NiW alloy plating. Applied current density could control mainly the alloy composition rather than other plating variables. It has also been confirmed that the functional alloy plating such as layered or gradient plating was possible by controlling applied current density.

Keywords: NiW alloy, Induced codeposition, Tungsten composition, Functional alloy plating

1. 서 론

텅스텐이 가지고 있는 고유의 성질, 즉, 고용점(3,370°C), 낮은 열팽창계수($4.40 \times 10^{-6}/K$), 높은 인장강도(750~980 MPa), 높은 열전도도(163.3 W/m·K), 고비중(19.3 g/cm³)의 성질 때문에 경질도금 대체물질로서 관심의 대상이 되어 왔다. 그러나 텅스텐은 수용액에서 자체만으로는 전착이 되지 않지만 니켈, 코발트, 철 등과 같은 전이금속과 합금형태로 전착이 되기 때문에 크롬도금의 대체 기술로 오랫동안 연구되어 왔다¹⁻¹¹⁾.

1946년 Vaaler와 Holt에 의해 구연산(citric acid)과 암모늄을 착체(complexing agent)로 사용한 염기성 NiW 도금 연구가 발표되었지만 상당기간 큰 진전을 보지 못하였다¹⁻³⁾. Brenner 등이 구연산염(citrate), 주석산염(tartrate), 말산염(malate), 글루콘산염(gluconate)

등의 유기산에 암모늄을 첨가한 도금액에서 니켈, 코발트, 철과 텅스텐의 합금도금 결과를 특허로 발표하면서 합금도금의 가능성이 개선되었다. 또한 기존의 연구결과를 모아 NiW 합금도금의 특성을 설명하고 텅스텐이 환원되는 이유와 도금액의 조성에 비하여 도금층의 텅스텐 조성이 높은 현상을 유기공식(induced codeposition)이라고 명명하고 이를 설명할 수 있는 반응기구(reaction mechanism)를 제안하였다²⁾.

구연산을 사용한 암모늄 도금액은 텅스텐 조성이 높은 도금층을 생성할 수 있으며, 주석산의 경우는 견고하고 두꺼운 도금층을 만들 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 수용액에서 도금된 NiW 합금은 고온합성과는 다른 결정구조를 갖는데, 습식도금된 NiW 합금에서 텅스텐 조성이 낮은 경우 니켈과 텅스텐은 1:1 고용체(solid solution)를 이루면서 결정질을 형성한다. 또한 NiW₂의 결정질 도금층을 얻을 수 있는 도금조건을 제시한 연구결과도 발표되

*Corresponding author. E-mail : cklee@kumoh.ac.kr

기도 하였다. 전반적으로 텅스텐 조성이 약 40% 이상이 되면 합금 내 텅스텐이 과고용되면서 비정질화가 되며 내식성도 증가하는 경향을 나타낸다.

1989년 크롬도금의 공해문제 등으로 인해 재촉발된 텅스텐 합금도금에 관한 관심은 미국과 일본 등에서 성과를 거두고 있으며, NiW 합금도금을 일부 제품에 적용하고 있는 것으로 알려져 있다¹²⁾.

본 연구에서는 구연산 암모늄 도금액에서 NiW 합금도금에 대한 것으로 도금조건이 NiW 조성에 미치는 영향을 조사하였으며, 층상(layered) 혹은 경사(gradient) 도금과 같은 기능성 도금을 위한 도금 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1 도금액조성

본 실험에 사용한 도금액의 조성 및 도금조건은 표 1과 같다. 도금액은 탄산니켈(Nickel carbonate, $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 텅스텐 나트륨(Sodium tungstate, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 구연산 암모늄(Ammonium citrate monohydrate, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)과 붕산(Boric acid, H_3BO_3)을 사용하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

모든 전기화학적 실험에서 EG&G 사의 Potentiostat 273을 사용하였으며, 동전위 특성은 2 mV/sec의 전압 변화속도로 전극전위를 평형전위에서 음극방향으로 이동시키면서 전류밀도의 변화를 측정하는 방법으로 조사하였다.

NiW 합금도금은 사각 형태의 도금조를 사용하였고, 음극(cathode)은 황동(30% Zn) 평판을, 양극(anode)은 탄소판을 사용하였다. 기준전극(reference electrode)은 HgO/Hg 전극(0.0977 V vs. SHE)을 사용하였다. 도금액은 자성 교반기를 이용하여 교반시켰으며, 온도조절기를 이용하여 도금액의 온도가 설정 값의 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이내가 되도록 조절하였다. 사용된 음극은 실험 전에 1200번 연마지로 연마한 후 탈지, 산세 과정을 거친 후 실험하였고, 양극의 면

Table 1. Electrolysis conditions for NiW electrodeposition

Nickel carbonate ($\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) : 0.003~0.1 M
Sodium tungstate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : 0.03~0.6 M
Ammonium citrate monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : 0.06~0.27 M
Boric acid (H_3BO_3) : 0.1 M
pH : 8~8.5
Temperature : 25~80°C
Anode : carbon plate (50 cm ²)
Cathode : brass (30% Zn) plate (1 cm ²)

적은 음극에 비하여 50배 이상 크게 하였다. 텅스텐의 조성이 조절된 도금시편의 표면형상 및 단면은 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL)을 이용하여 관찰하였고, 도금층의 텅스텐 조성은 EDS를 통하여 분석하였다. 전착된 합금 도금층의 결정상은 XRD(Rigaku, Co. K α)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분극거동

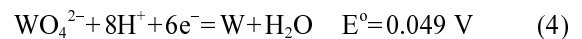
그림 1은 Ni 0.1 M, W 0.24 M 및 pH 8.3의 조성을 갖는 도금액에서 온도를 변수로 하고, 반전위를 음극방향으로 2 mV/sec 속도로 변화시키면서 환원시켰을 때 동전위 결과이다.

음극과전압과 도금온도의 증가는 전착전류의 증가, 즉, 도금속도의 증가로 이어짐을 볼 수 있다. 분극곡선의 형상에 의하면 NiW 환원반응에는 최소한 3개 이상의 환원반응이 포함되어 있는 것으로 생각된다. 열역학적 자료에 의하면 NiW 도금에서는 3가지 반응 이상이 일어나게 되며, 분극곡선을 A, B 및 C 구간으로 나누어 생각할 수 있다.

산성용액



알칼리 용액



A의 전위구간에서는 수소가 발생하는 것으로 생각되며, 전극표면에서의 수소발생은 극부교반효과에 의한 전류 증가의 장점이 있는 반면에 도금액의 pH 변화, 전류효율의 감소와 함께 도금층의 조직에

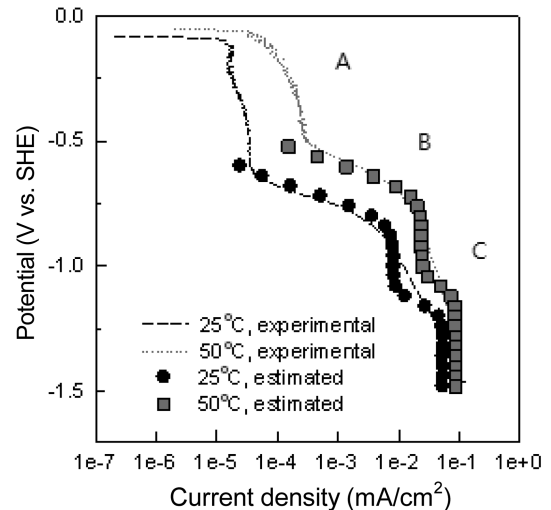


Fig. 1. Polarization curves of NiW alloy electrodeposition.

악영향을 미치며, 도금결정상에 침투하여 수소취성 (hydrogen embrittlement)을 일으키는 등의 단점이 있다. 전극전위가 -0.5 V 이하인 B 지역에서는 니켈이 전착되는 것으로 보이며, 먼저 활성과전압이 지배하는 Tafel 구간이 나타나다가 -0.7 V부터 물질 전달에 의한 한계전류밀도가 보인다. 그리고 C 지역은 니켈 전착과 함께 텅스텐의 전착이 이루어지기 시작하는 전위구간으로 생각된다. 열역학 자료에 의하면 알칼리용액에서는 음극과전압이 증가하면서 니켈 전착 - 수소발생 - 텅스텐 전착 순으로 일어날 것으로 예측하였으나, 여러 조건에서의 동전위 결과에서는 수소발생 - 니켈 전착 - 텅스텐 전착 순으로 다르게 나타났다. 이는 실제 니켈과 텅스텐이 전착되기 시작하는 환원전위는 열역학적 평형전위와 기질(substrate)에 따른 전착과전압(deposition overvoltage)에 의하여 결정되기 때문으로 생각된다. 예를 들어 니켈 전착 상에 니켈을 1 mA/cm²의 전류밀도에서 전착할 때 필요한 음극과전압은 -0.68 V 이므로 실제 니켈 환원전위는 -0.9~-1.0 V 정도로 매우 크다.

이를 확인하기 위하여 같은 조성, 50°C에서 음극 반전위가 -0.4 V, -0.6 V와 -1.0 V인 정전위 조건에서 각각 환원실험을 수행한 후, 전착물의 조성을 EDS로 분석한 결과를 표 2에 수록하였다. 전위에 따른 전착물의 조성을 보면 A 구간(-0.4 V)에서는 금속의 전착없이 수소만이 발생하는 것으로 확인되었으며, B 구간(-0.6 V)에서는 거의 Ni(98.4 at%)이, 그리고 C 구간(-1.0 V)에서는 Ni(71.9 at%)과 함께 W(28.1 at%)도 전착됨을 확인하였다.

3.2 정전류에 의한 NiW 합금도금

3.2.1 전류밀도의 영향

그림 2는 전류밀도에 따른 도금층의 텅스텐 조성 변화를 측정된 결과를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 도금액 중 텅스텐 농도가 0.15 M 이상인 경우 전류밀도가 증가함에 따라 텅스텐의 조성은 50~100 mA/cm²의 범위에서 50 wt%(22.5 at%)를 상회하는 최고치를 나타내고 있으며, 더 높은 전류밀도에서는 큰 변화가 없다. 이는 50~100 mA/cm²

Table 2. NiW electrodeposit composition at different applied potential

Content	-0.4 V vs. SHE		-0.6 V vs. SHE		-1.0 V vs. SHE	
	Ni	W	Ni	W	Ni	W
wt %	-	-	95	5	45	55
at %	-	-	98.4	1.6	71.9	28.1

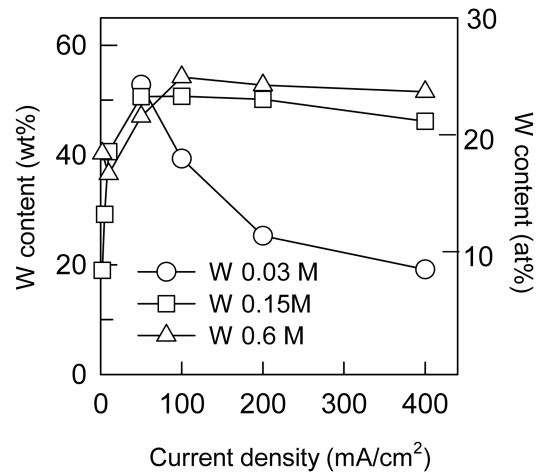


Fig. 2. Effect of applied current density on alloy composition (Ni 0.015 M, 50°C, pH 8.3).

이상의 고전류밀도에서는 니켈과 텅스텐이 함께 한계전류밀도에 도달하기 때문에 더 이상 텅스텐의 조성 증가가 일어나지 않는 것으로 생각된다. 그러나 도금액 중 텅스텐 농도가 0.03 M로 낮은 경우 앞서의 경우가 다른 경향을 보이고 있다. 이는 용액 중의 텅스텐 농도가 낮기 때문에 니켈 전착이 우선하기 때문으로 생각된다.

3.2.2 구연산 암모늄 농도의 영향

그림 3은 도금액중의 구연산 암모늄(AC) 농도를 0.06~0.27 M로 변화시키고 정전류(100 mA/cm²)에서 전착한 도금층에서 텅스텐의 조성 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보면 AC 농도가 증가하면서 전착층의 텅스텐 조성이 증가함을 볼 수 있는데, 이는 니켈이 착화물을 형성하기 때문에 니켈 전착전위가 음의 방향으로 이동하고 니켈 전착에 대한 과전압

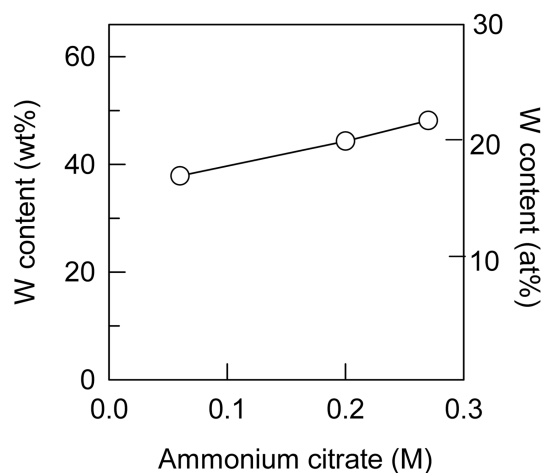


Fig. 3. Effect of ammonium citrate concentration on alloy composition (Ni 0.015 M, W 0.15 M, 50°C, pH 8.3).

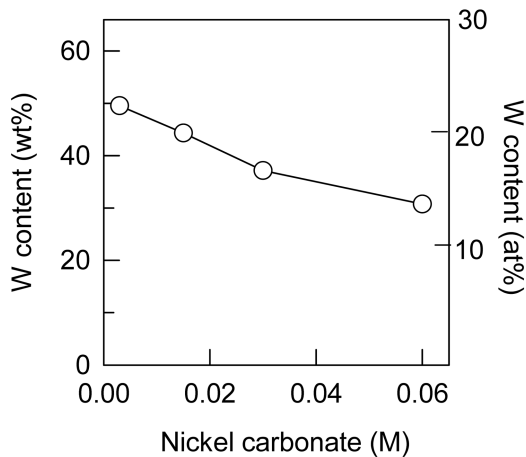


Fig. 4. Effect of nickel carbonate concentration on alloy composition (W 0.15 M, 50°C, pH 8.3).

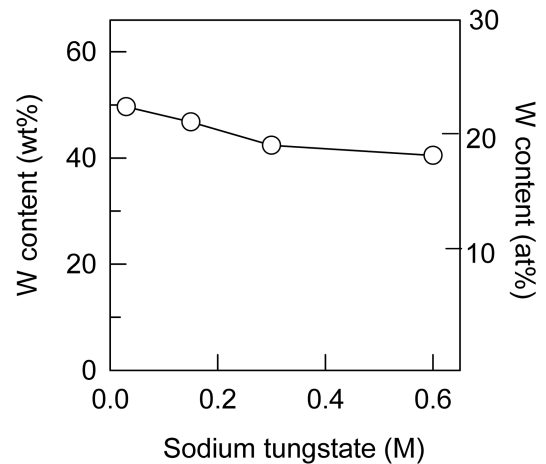


Fig. 5. Effect of sodium tungstate concentration on alloy composition (Ni 0.015 M, 50°C, pH 8.3).

이 텅스텐의 경우에 비하여 상대적으로 낮아지기 때문으로 생각된다. 일반적으로 금속이온이 착화물을 형성하면 전극전위가 음의 방향으로 이동하며, 자유 착체 농도에 따라 전극전위가 영향을 받기 때문이다. 그리고 NiW 전착과 같은 유기공석은 텅스텐 자체의 전착이 어렵기 때문에 착화물에 대한 이론적인 영향은 알 수 없지만, 니켈의 경우 암모늄 및 구연산과 착화물을 형성하는 반면에 텅스텐은 음이온 형태로 존재하며 일부는 구연산과 착화물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 AC 농도는 니켈과 텅스텐에 각각 다른 영향을 주므로 AC 농도에 따라 도금층의 조성에 영향을 주게 된다.

3.2.3 니켈 농도의 영향

도금액 중의 니켈 농도에 따른 도금층의 텅스텐 조성변화를 도시한 그림 4에서 보면 니켈 농도가 증가함에 따라 전착층의 텅스텐 조성이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는 도금액중 착체의 농도와 전류밀도가 일정하다면 니켈의 농도 증가에 따라 전착과전압이 감소하면서 니켈의 전착속도가 증가하기 때문이다. 다만 니켈의 농도에 따른 텅스텐 조성의 감소가 크지 않은 것은 텅스텐 전착이 자체로는 어렵지만 니켈과 공석이 가능하기 때문으로 전극표면에 니켈 원자의 흡착 자리가 텅스텐을 환원시킬 수 있는 촉매 역할을 하는 것으로 생각된다.

3.2.4 텅스텐 농도의 영향

그림 5는 정전류(100 mA/cm²) 조건에서 도금액 중의 텅스텐 농도에 따른 도금층의 텅스텐 조성변화를 나타낸 것으로 텅스텐 농도가 증가함에 따라 도금층의 텅스텐 조성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 도금액중의 텅스텐 농도 증가가 도금층 내 텅

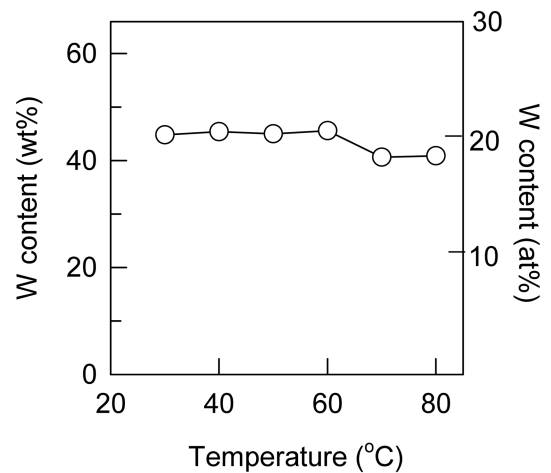


Fig. 6. Effect of temperature on alloy composition (Ni 0.015 M, W 0.15 M, pH 8.3).

스텐의 조성 증가로 이어지지 않음을 의미한다.

3.2.5 온도의 영향

도금온도는 전착속도, 도금층의 조성 및 물성에 영향을 주는 인자로서 도금온도에 따른 도금층의 텅스텐 조성변화를 그림 6에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 텅스텐의 조성변화가 미미함을 볼 수 있는데 이는 도금온도가 증가하면서 니켈과 텅스텐의 전착속도가 일정하게 증가하기 때문이다. 그러나 일반적으로 도금온도가 증가하면서 도금속도, 전류효율 및 도금층의 물성은 향상되는 것으로 알려져 있으나 고온에서의 조업은 도금액의 관리가 어렵기 때문에 도금온도는 50°C가 적절하다고 생각된다.

3.3 기능성 합금도금

정전류 실험결과에 의하면 도금층 조성에 가장

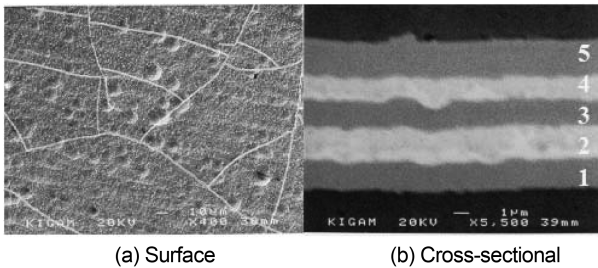


Fig. 7. Layered NiW deposits by alternative low/high current density.

큰 영향을 주는 인자는 전류밀도임을 알 수 있었으며, 전류밀도의 조절에 의하여 도금층의 조성 제어가 가능하므로 도금층의 물성제어를 위한 주요 변수는 전류밀도라 할 수 있다. 따라서 전류밀도의 변화에 따라 다양한 형태의 기능성 도금이 가능한데 저전류로부터 고전류를 증가시키면서 도금을 수행하면 경사도금이 가능하고 이는 도금층의 밀착성과 표면 경도 및 내식성을 향상을 기대할 수 있다. 또는 저전류와 고전류를 순차적으로 반복하여 통전한다면 층상도금도 가능할 것으로 예측된다.

같은 도금액 조성에서 저전류밀도(10 mA/cm^2)와 고전류밀도(100 mA/cm^2)를 주기적으로 달리하는 맥동도금을 수행한 후 층상구조의 합금을 얻을 수 있었고 도금층 내 텅스텐의 조성과 단면미세조직을 각각 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보면 텅스텐의 조성이 다른 층을 $1 \mu\text{m}$ 두께로 번갈아 가면서 전착된 것을 볼 수 있다. 각 층의 텅스텐 조성을 도시한 그림 8에서 보면 텅스텐 저함량 층과 고함량 층이 번갈아 존재하는 층상구조의 NiW 합금임을 확인할 수 있었다. 통상적으로 NiW 합금도금에서 텅스텐 조성이 적을수록 밀착성이 좋고 크랙 발생이 적다고 알려져 있으므로 통전전류의 제어로 층상도금 혹은 경사도금과 같은 기능성 도금을 한다면 밀착성이 향상되고 표면 크랙의 발생이 적은 NiW 합금도금이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결 론

구연산 암모늄을 첨가한 도금액에서 NiW 합금도금에 대한 연구를 수행하였으며, 금속이온농도, 착체농도, 온도 및 전류밀도가 NiW 도금층의 조성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 탄산니켈, 텅스텐 나트륨 및 구연산 암모늄 농도는 도금층의 조성에 영향을 주었는데 금속이온 및 착체 농도를 변화시켰을 때, 텅스텐 조성의 변화범위는 $30 \text{ wt}\%$ ($14 \text{ at}\%$)에서 $50 \text{ wt}\%$ ($22.5 \text{ at}\%$)이었으며, 도금온도가 조성에 미치는 영향은 크지

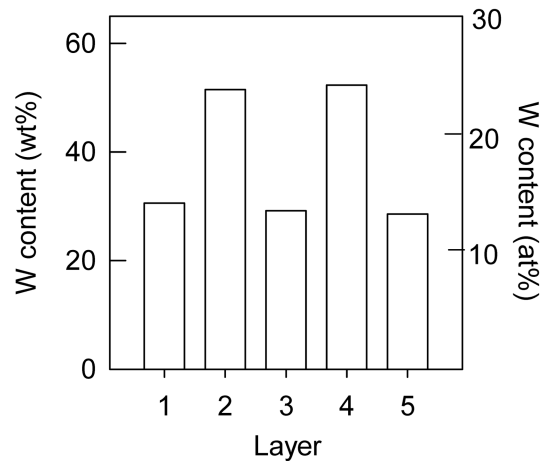


Fig. 8. W contents of NiW layered deposits.

않았다.

2. 전류밀도가 증가함에 따라 텅스텐의 조성은 증가하다가 약 100 mA/cm^2 에서 $50 \text{ wt}\%$ ($22.5 \text{ at}\%$)를 상회하는 최고치를 나타내고 있으며, 더 높은 전류밀도에서는 큰 변화가 없다. 이는 100 mA/cm^2 에서 니켈과 텅스텐의 전착속도가 최대치에 도달하기 때문으로 생각된다. 이상의 실험결과 NiW 도금의 텅스텐 조성에 가장 큰 영향을 주는 인자는 전류밀도임을 알 수 있다.

3. 저전류밀도(10 mA/cm^2)와 고전류밀도(100 mA/cm^2)를 주기적으로 통전하는 맥동도금으로 $1 \mu\text{m}$ 두께를 갖는 텅스텐 조성이 다른 NiW 합금을 번갈아 전착한 층상구조를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 2009년 금오공과대학교 교내학술연구비에 의하여 수행하였다.

참고문헌

1. M. L. Holt, L. E. Vaaler, Trans. Electrochem. Soc., 82 (1942) 193.
2. A. Brenner, P. Burkhead, E. Seegmiller, J. Res. Natl. Bur. Stand., 39 (1947) 351.
3. M. L. Holt, L. E. Vaaler, J. Electrochem. Soc., 94 (1948) 50.
4. M. Kawane, J. Electrochem. Soc., Japan, 17 (1949) 231.
5. R. F. McElwee, M. L. Holt, J. Electrochem. Soc., 99 (1952) 48.
6. T. Ishida, S. Yoshioka, K. Mizuno, T. Kudo, Japanese Patent, 6064 (1958).
7. J. S. Sallo, R. D. Fisher, J. Electrochem. Soc., 107

- (1960) 277.
8. B. S. R. Sastry, *Met. Finish.*, 63(10) (1965) 86.
 9. T. Omi, H. Yamamoto, H. L. Glass, *J. Electrochem. Soc.*, 119(2) (1972) 168.
 10. G. A. Croopnick, D. M. Scruggs, U.S. Patent, 4,529,668 (1985).
 11. Y. Nishi, Y. Mogi, K. Oguri, T. Watanabe, *J. Mater. Sci. Lett.*, 14 (1995) 1.
 12. T. Omi, M. Okuda, *Denki Gakaku*, 60-6 (1992) 550.