

Ni-Mn-B 삼원합금도금 가속수명 및 신뢰성 평가에 대한 연구

마승환¹, 노영태¹, 장건익^{2*}

¹한국건설생활환경시험연구원, ²충북대학교 신소재공학과

The study on Accelerated Life-Time Reliability Test Methods of Ni-Mn-B ternary alloy Plating(electrodeposit)

Seung-hwan Ma¹, young-tai Noh¹, gun-ik Jang^{2*}

¹Korea Conformity Laboratories

²Department of materials Science and Engineering, Chungbuk National University

요약 강 제조 회사들은 연속주조금형의 표면을 보호하기 위해 Ni-B 또는 Ni-Co 합금 도금을 적용하고 있으며, 도금 층에 균열이 생기게 하는 황을 함유한 사카린 윤활제를 사용하고 있다. 균열 및 인장 응력을 유발하는 것은 Ni-S 화합물로 여겨진다. Ni-Mn-B 삼원합금은 Ni-S 화합물이 형성되기 이전에 Mn-S 화합물을 형성하여 균열을 억제하기 위해서 개발되었으나, Ni-Mn-B 합금 도금에 관한 국내나 해외 기준이 없다. 그리하여 새로이 개발된 Ni-Mn-B 도금을 평가하기 위한 신뢰성 평가 기준을 개정하려 한다. 가속수명시험을 개발하기 위해 FMEA(고장형태 영향분석)가 사용되어 도금의 주요 파괴 원인을 분석하였다. Ni-Mn-B 신뢰성 기준은 가속수명시험 방법을 포함하였고, 기본 성능 시험과 환경시험, 가속수명시험으로 분류되었으며, 80% 신뢰수준으로 B10수명 1 000시간을 보장하도록 고안되었다.

Abstract Steel companies are applying Ni-B or Ni-Co alloy plating to protect the surface of Continuous casting mold, and they are using saccharin polish which causes crack on plating layer due to sulfur in saccharin. It is considered that the Ni-S compound causes the cracking and additional tensile stresses. The Ni-Mn-B ternary alloy plating was developed for suppression of crack by forming Mn-S compound before Ni-S compound is formed, but there were no domestic or international standard on the Ni-Mn-B alloy plating. Therefore, reliability evaluation standard was established to evaluate the newly developed Ni-Mn-B plating. To develop accelerating life testing method, FMEA(Failure Mode & Effective analysis) was used to analyze the cause of the main failure in plating. The Ni-Mn-B reliability standard included accelerating life test method, and it was categorized by the fundamental performance test, environment test, and accelerated life test, and was designed to guarantee 1 000 hours of B10 life with 80 % reliable level.

Key Words : Accelerated Life-Time; Continuous casting mould; FMEA(Failure Mode & Effective analysis); Reliability test; Ternary alloy plating

1. 서론

니켈 도금은 철강 및 구리합금 등에 직접 도금을 하여 방청과 장식의 목적으로 사용하는 외에 내식성과 기계적 성질이 좋아 가장 널리 사용되고 있으며 연구가 활발히 진행 중에 있다.[1] 니켈 도금은 고온에서도 내식성 및

기계적 성질이 우수하여 연속주조기의 연주금형의 표면 처리에 적용되고 있다. 연주금형의 수명을 연장시키기 위한 표면처리기술로서 Ni 도금 및 Ni-Co, Ni-B 등의 이원합금 도금이 주로 사용된다. 우선 연속주조 작업은 고온에서 실행되므로 표면층에 있는 도금 층은 고온에 대한 영향을 많이 받는다, 도금 층의 두께, 표면 거칠기

*Corresponding Author : gun-ik Jang(Chungbuk National Univ.)

Tel: +82-43-261-2412 email: gejang@chungbuk.ac.kr

Received January 22, 2015

Revised (1st February 17, 2015, 2nd February 26, 2015)

Accepted May 7, 2015

Published May 31, 2015

및 응력제어는 작업 중 금형에 영향을 줄 수 있으므로 표면층의 최적 조건 설정은 필수적이다.[2]

일반적으로 Ni 도금 시, 1차 광택제로 나프탈렌 디설펜산 나트륨과 사카린 등을 사용한다. 특히 사카린은 고온 취성을 유발시키는 S를 함유하고 있기 때문에 연주몰드금형 적용 시, S가 Crack 발생 원인이라고 판단하고 있다. 고온 취성문제를 해결하기 위하여 사용하는 원소는 Mg, Mn 등이다. Mg 은 수용액에서 도금이 불가능하다. 따라서 Mg 만큼은 아니지만 도금이 매우 어려운 Mn 을 사용하여 3원계 합금도금으로 개발한다면 S가 MnS 화합물로 결합되어 도금 층에서 S가 고갈되므로 취성 문제는 해결 가능한 것으로 판단된다.[3] S의 고온 취성 억제제를 위하여 개발된 Ni-Mn-B 삼원합금 도금 층에 대한 성능 평가 기준과 수명 추정 기법이 국내·외에 전무하기 때문에 이를 평가하기 위하여, 삼원합금 도금된 연주 금형의 고장 모드 및 고장원인을 FMEA(Failure Mode & Effective Analysis)를 사용하여 분석하였고, 열 충격 사이클에 의한 가속수명 시험법을 분석하여, 제품의 수명을 평가하는 방법인 가속수명시험을 주된 내용으로 연구하였다.[4,5,6,7]

2. 이론적 배경

2.1 연주금형의 고장원인 및 고장모드

연주금형용 Ni-Mn-B 삼원합금도금 제품의 고장모드는 Cu 소재 층에 영향을 주는 도금 층의 두께, 경도, 황 함유량, 내부응력, 인성, 열 충격으로 인한 균열 발생 이다. 이외에도 환경오염 및 기타 고장이 있으나, 이것들은 가속수명시험의 주된 고장원인으로 취급하지 않고 2차적 고장수준으로 분류하였다. Table 1.에서는 재료의 균열과피의 주요 고장 모드를 신뢰성에 관련된 중요도에 따라 작성하였고 연속주조에서 균열과피의 가장 큰 원인은 열 충격으로 확인하였다.

Table 2.에서는 해당 부품 및 소재에서 발생할 수 있는 고장 모드에 따른 고장내용을 작성하였고, 열 충격, 내부응력 및 팽윤을 고장모드 균열과 박리 현상을 주요 인으로 작성하였다.

Table 1. Requirements(Stresses and Performance) and Failure Modes/Mechanisms Matrix

Requirements (Stresses and Performance)	Failure Modes/Mechanisms	Crack Fracture
Thermal Shock		◎
Internal Stress		○
Pin Hole		◇

* relative to reliability : ◎ Most important ○ important
◇ normal

* failure modes/mechanism represents features that occur from corresponding parts-materials

Table 2. Failure Modes/Mechanisms and Test Methods Matrix

Failure Mode	Thermal Shock	Internal Stress	Pin Hole	Total
Crack	◎(10)	◎(10)	◇(5)	25
Detachment	◎(10)	○(7)	×(3)	20
Total	20	17	8	-

* relative to reliability : ◎ Most important ○ important
◇ normal × less important

* failure modes/mechanism represents features that occur from corresponding parts-materials

Table 3.에서는 연속주조 삼원합금에 대한 고장모드와 고장의 원인 등을 분석하여 고장의 영향분석을 표로 작성하여 나타내었다

Table 3. FMEA of Three-phase Plating for Continuous Casting Mould (Failure Mode & Effective Analysis)

Failure Mode	Presumed cause	Cause of failure	Effect of failure	Detection method
Crack failure	High temperature fragility of sulfur which remains on plating layer and causes fracture	crack on plating layer due to thermal shock and cumulative thermal fatigue	copper deformation due to molten metal infiltrating through cracks on plating layer	observation by eye and microscope

2.2 고장원인분석

삼원합금 도금의 고장모드 추정 원인은 연주금형의 높은 사용 온도 및 반복적인 열 충격으로 인한 열 피로 누적을 고장원인으로 추정할 수 있다. 연주 금형의 표면은 고온 작업 환경에 노출되므로, 도금 시 응력제어(인장 응력→압축응력)는 필수적이다. 따라서 이러한 응력 감소를 위하여 도금작업에서 응력 감소제를 첨가하게 된

다. 대표적인 응력 감소제로 사카린을 첨가하게 되는데, 이 사카린에는 황 성분이 포함되어 있어 도금 층에 공석 되어 연주금형 작업 시, 고온 취성을 나타내는 것으로 분석된다. 황은 균열 발생의 원인이 되는 니켈 유화물을 형성하며, 표면층이 고온과 저온의 반복적인 열 충격에 의하여 열화가 되기 시작하면, 니켈 유화물이 균열의 기점이 되어 파괴되는 것으로 추정된다.[3]

3. 실험방법

3.1 시험편 준비

시험편은 도금 생산 현장에 적용하는 동일한 도금액으로 시험실에서 도금한 시험편을 기준으로 하였다. 가로 20 mm, 세로 20 mm, 높이 8 mm Cu 시험편위에 Ni-Mn-B 도금 층을 2 mm 두께로 도금한 시험편을 사용하였다. 삼원합금 도금액의 조성은 2L 기준으로 설펜산 니켈(BARRETT SNR-24) 350 g/l, 염화니켈(DUKSAN) 10g/l, 붕산(JUNSEI) 35g/l, 설펜산 망간(JUNSEI) 30g/l, 라우릴(KANTO) 0.2g/l, DMAB(ALFA AESAR) 0.06g/l, 사카린(OSHIN CHEMISTRY) 0.018g/l 로 65 °C로 유지하여 전류밀도에 따른 내부응력 시험을 진행하였고, 열 충격시험은 위 시험편 사이즈의 시험편과 같은 크기 및 조성의 도금액을 사용하였다.

3.2 내부응력

도금을 하면 다소의 두께가 생기며, 이로써 소지 금속 층에 응력이 발생되며 도금 층이 수축하느냐 팽창하느냐에 따라 인장 또는 압축의 힘이 생긴다. 원인으로서는 물 분자가 결정결함 내에 침투 또는 도금액의 표면장력 저하에 의한 도금 층의 전위(dislocation)발생 등의 여러 가지 설이 있다.[8] 이러한 내부응력으로 인해서 도금 층의 밀착불량, 부풀음, 균열, 옅은 소지금속의 일그러짐, 피로강도의 감소 등의 해를 받게 된다. 도금 층의 열 충격에 의한 균열 발생을 줄이기 위해서는 도금 층의 내부 응력 저감이 필요한 상황이다. 이러한 내부응력은 도금 층 자체에서 측정이 곤란하므로, 삼원합금 도금액에서 내부응력 시험에 직접 도금을 함으로써 측정이 가능하다. 내부응력 시험에 대해서는 국제적인 표준은 없으나 KS D 8506의 공업용 전기니켈 도금 및 전주니켈의 내부응력 측정 방법인 간이평균전착법 이나 스파이럴법이

많이 사용되고 있으며, 본 연구에서는 Fig. 1. 과 같은 간이평균전착법을 사용하여 시험하였다.

사각형 시험편 바탕은 휨이나 비틀림이 없는 평평한 연강판 등을 이용한다. 그 크기는 두께 0.2 ± 0.1 mm, 나비 12 ± 2 mm 이고, 도금부 70 ± 20 mm의 시험편 모양을 사용하였다.

도금 층 내부응력은 Fig. 1의 시험기를 이용하여 전착 층의 두께와 응력 시험편의 벌어진 거리를 U 값으로 측정하여 아래의 식에 따라 계산하였다.

$$S = 5.94 \times \frac{UK}{T} \text{ kg / mm}^2$$

S = 전착응력 kg/mm², U = 스케일 눈금 수 합계
K = 보정계수, T = 전착된 도금두께(μm)

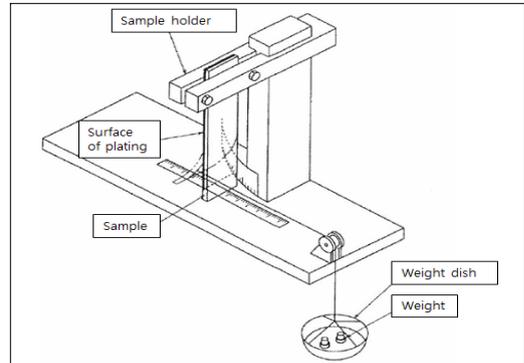


Fig. 1. Simple average deposition stress measurement device.

3.3 열 충격시험

연주 금형의 표면에서 받는 온도는 (350 ~ 400) °C 이며, 열 충격의 지속적인 반복으로 균열이 발생하는 것이 연속주조 금형의 가장 큰 고장원인으로 이론적 배경에서 분석되었다. 따라서 개발하고자 하는 삼원 합금 도금 시험편을 위의 시험편 준비와 같이 제작하여 독일 Nabertherm사의 LHT 08/18 모델을 사용하여, (400 ± 5), (600 ± 5) °C 2가지 온도조건에서 1 시간 유지 후, 10 초 이내에 일본 EYELA사의 NTT-2000의 항온수조에 (20 ± 5) °C 수중 급랭하는 것을 1 Cycle로 하여 균열이 발생할 때까지의 열 충격 사이클 시험을 실시하였다.

3.4 가속수명시험

Ni-Mn-B 삼원합금 도금 층의 주요 고장 모드 및 고장 원인을 FMEA를 통하여 분석하고, 고장 메커니즘을

가속할 수 있는 스트레스(온도, 하중, 사용횟수 등)를 결정한다. 가속 수준은 스트레스별도 2~3개의 수준을 선정하는 것이 일반적이다. 가속 수명 시험에 필요한 총 시료수를 결정하고, 평균 수명 또는 B10 수명(10% 제품이 고장 나는 시간)을 보증하는 것으로 설계를 한다.

4. 결과 및 고찰

삼원합금 도금에 대한 가속수명시험시간을 결정하기 위해서 본 연구에서는 전류밀도에 따른 전착응력변화를 분석하였고 전류밀도 1 A/dm²에서 5.34 kg/mm², 2 A/dm²에서 4.15 kg/mm², 3 A/dm²에서 1.64kg/mm², 4 A/dm²에서 0.98 kg/mm², 5 A/dm²에서 0.27 kg/mm²이 Fig. 2.와 같이 나타났다.

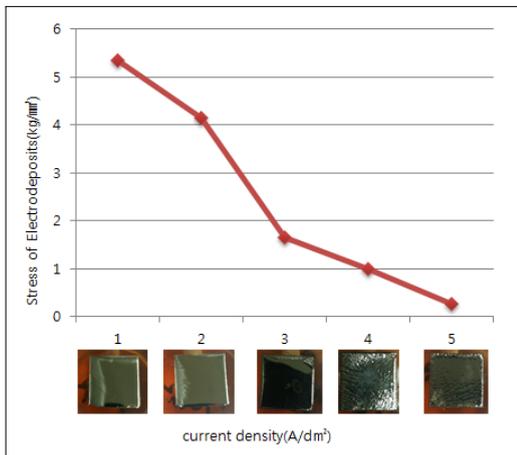


Fig 2. Electrodeposition stress due to the current density

전류밀도에 따른 내부응력거동은 1, 2번 시험편의 경우 인장응력으로 인한 테두리 부분의 구름김 현상이 발생하였고, 4, 5번은 압축응력에 의한 주름 현상이 발생한 것으로 사료된다. 3 A/dm²에서 가장 균일한 도금 층을 얻을 수 있었다. 삼원합금 도금 층의 내부응력은 균열 발생과 밀접한 관련을 가지고 있다는 것으로 확인하였다. 즉, 도금 층의 내부응력이 큰 경우에는 반복되는 열 충격에 의하여 균열 발생이 매우 민감하다는 것이다. 그러므로 고장원인 분석의 가장 큰 이유로 결정된 열 충격 시험편의 영향을 최소화하기 위하여 전류밀도는 3 A/dm²로 고정하고 열 충격 시험을 진행하고, MINITAB 프로그램을 사용하여, B10 수명 1 000 시간(50 cycles)을

보증하는 시험을 설계하였다.[9-10]

연주금형의 실제 환경에서 도금 층이 받는 온도는 (350 ~ 400) °C로 분석되었으며, 열 충격의 지속적인 반복에 의하여 균열이 발생하는 것으로 분석되었다. 열 충격 사이클 시험 설계는 열 충격이 가해지는 온도를 주요 인자로 하고, 2수준에 대해서 시험 설계를 하였다. 일반적으로 단일스트레스의 경우 3수준을 가속수명시험에서 기본적으로 하나, 해당 가속수명시험설계에서는 실제 환경 온도 400 °C, 600 °C로 2수준으로 선정하였고, 600 °C 이상으로 수준을 설정하면 주요 고장 원인인 열 충격에 의한 균열 발생 보다는 열에 의한 소지 금속인 구리가 열화 되기 때문에 2수준으로 설정하여 시험 설계를 하여 Table 4에 작성하였다.

Table 4. Stress level decision for accelerated life test

Level	Factor	Temperature (°C)
	Level 1	
Level 2		600 °C

Table 5. Test result for 400 °C, 1 hour thermal shock test

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
number of cycles when crack first occurred	45	49	57	60	62	64	65	70	71	74

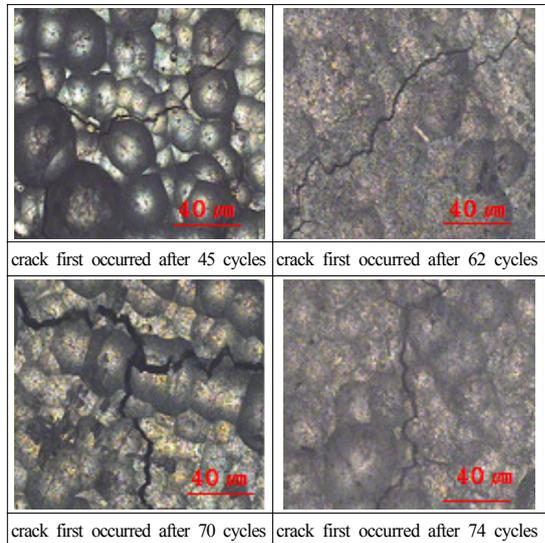


Fig 3. Fracture picture(x50) after 400°C thermal shock test

4.1 실제 환경(400 °C)에서의 열 충격 사이클 시험

Table 5.는 열 충격 사이클 시험 후, 균열이 발생할 때까지의 횟수를 나타내었다. Fig. 3은 400 °C, 1 시간 열 충격 사이클 후의 균열 발생을 현미경 50 배율 사진으로 나타내었다.

MINITAB 분석 결과에 따르면, 실제 환경 하에서 균열 발생까지의 열 충격 사이클 분포는 WEIBULL 분포를 따르며, 모수 분석 결과 형상 모수는 7.04, 척도 모수는 65.7로 Fig. 3과 같이 측정되었다.

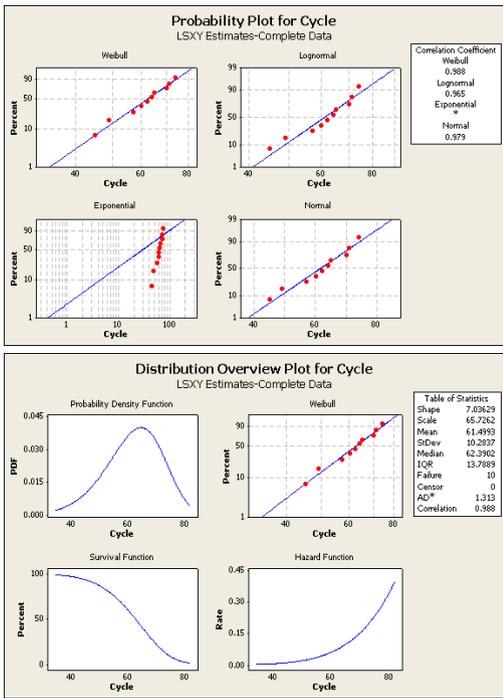


Fig. 4. Probability distribution for 400 °C thermal shock life(cycle)

4.2 가속 환경(600 °C)에서의 열 충격 사이클 시험

연주 금형의 표면의 균열 발생에 대한 고장 인자로 온도 조건을 설정하였고, 온도 환경을 400 °C에서 600 °C로 가속하였다. 그 이상의 온도 조건 설정은 소재인 Cu와 도금 층인 Ni 합금과의 열팽창계수의 차이로 인한 고장 요인이 발생할 수 있어, 가속 온도를 (600 ± 5) °C로 하였다. Table 6은 가속 환경 하에서의 균열발생까지 열 충격 사이클 후의 균열 발생을 현미경 50 배율 사진으로 Fig. 5로 나타내었다.

Table 6. Test result for 600 °C, 1 hour thermal shock test

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
number of cycles when crack first occurred	13	15	17	18	20	21	23	16	18	22

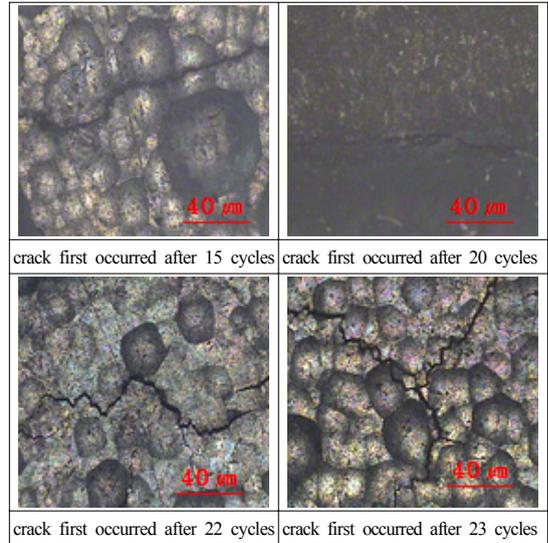


Fig. 5. Fracture picture(x50) after 600 °C thermal shock test

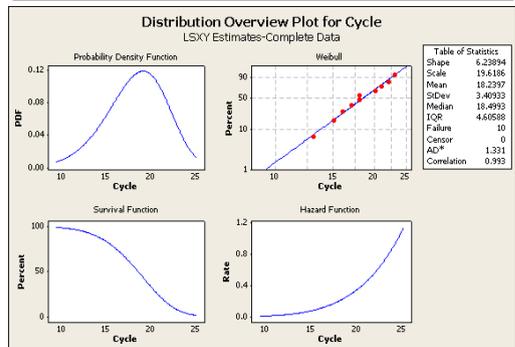
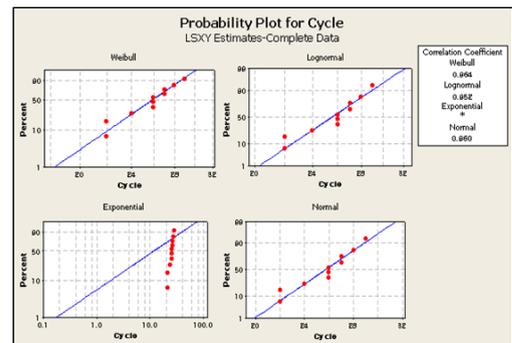


Fig. 6. probability distribution for 600 °C thermal shock life(cycle)

MINITAB 분석 결과에 따르면, 가속 환경 하에서 균열 발생까지의 열 충격 사이클 분포는 WEIBULL 분포를 따르고 있으며, 모수 분석 결과 형상 모수는 6.24, 척도 모수는 19.6으로 Fig. 6와 같이 분석 되었다.

Fig. 7.에서는 실제 환경(400 °C)과 가속 환경(600 °C)에서의 상관성 분석을 MINITAB을 이용하여 분석하였다. 실제 환경과 가속 환경의 형상 모수의 기울기가 비슷하여, 가속성이 성립하다고 판단되며, 공통형상모수 (Shape Parameter = β)를 추정한 결과 $\beta = 7.6$ 의 값을 얻었다.

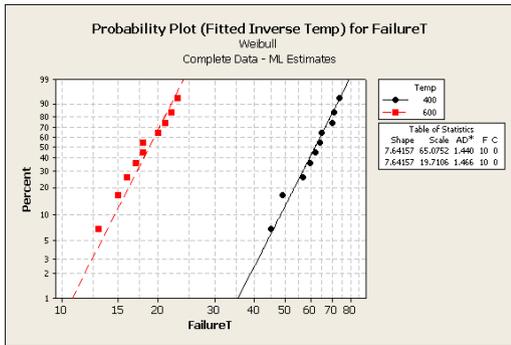


Fig. 7. common shape parameter estimation

가속계수 추정 및 수명 평가 모델링 분석은 실제 사용 환경 400 °C 척도 모수 : $\eta = 65.7$, 가속 환경 600 °C 척도 모수 : $\eta = 19.6$, 가속 계수 $AF = 3.3$ 으로 측정되었다. 열 충격 사이클 시험수와 시료 수 결정은 시험시간 t 가 주어질 경우 시료 수 n 은 다음과 같음 $r = 1$ 이면 df 는 4가되며 신뢰수준 80 % 이면 $\beta = 0.2$ 이므로 X^2 분포로부터 5.99를 얻을 수 있음(카이제곱 분포표 참조)

$$n = \frac{t_p^m x_\beta^2 (2r + 2)}{2t^m [-\ln(1 - p)]} \quad (1)$$

$$t = t_p \left(\frac{x_\beta^2 (2r + 2)}{2n [-\ln(1 - p)]} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2)$$

m : 형상모수, CL : 신뢰수준,
 r : 고장 수, Bp : 보증수명

1. 시료 수 : 15 개
2. 열 충격 사이클 시험 : [(600 ± 5) °C, 1 시간 유지] 후, 10초 이내 수중 (20 ± 5) °C에 급랭하는 것을 1사이클로 하여 30 사이클 반복
3. 합격기준 : 1개 이하의 고장이면 합격

5. 결론

본 연구에서는 삼원합금 도금의 성능 평가를 위하여 신뢰성 규격을 개발하였다. 수명 평가를 위하여, FMEA를 통한 고장모드 및 고장원인 분석을 실시하였고, 주요 고장모드인 전착응력 및 열 충격 사이클 시험에 의한 가속수명시험법을 개발하였다.

- 1) Ni-Mn-B 삼원합금 도금의 주요 고장 원인은 전착 응력 및 고온의 열 충격 사이클에 의한 균열 발생이 주요 고장 모드로 분석되었다.
- 2) 전착응력의 시험 결과 3 A/dm²일 때 가장 일정한 도금 층을 형성하였다.
- 3) 삼원합금 도금의 열 충격 사이클 시험에 의한 실제 환경과 가속 환경에서의 고장(균열) 분포는 MINITAB 분석 결과 WEIBULL 분포를 따르고 있으며, 형상 모수의 기울기가 비슷하므로 가속성이 성립한다고 볼 수 있고, 공통 모수 분석 결과 형상 모수는 6.24, 척도 모수는 19.6 그리고 가속계수는 3.3으로 분석되었다.
- 4) 삼원합금 도금 층의 신뢰성 인증 기준으로는 기본 성능시험, 환경시험의 기준을 만족하고 본 논문의 가속수명시험 판정 기준을 만족하는 경우 신뢰수준 80 % 에서 B10 수명 1 000 시간(50 cycles)을 보증하는 것으로 설계하였다.

References

- [1] Ji-wung Shin, Seung-gi Yang and Woon-suk Hwang, "Influences of Electrodeposition Variables on Mechanical Properties of Ni-Mn Electrodepositions" Corros. Sci. Tech. pp.102, vol 13, No. 3, 2014.
DOI: <http://dx.doi.org/10.14773/cst.2014.13.3.102>
- [2] Daejungilung "Melting processing, Pearson education korea" pp.223-229, 2000.

- [3] C.L. White, J. H. Schneibel, and R. A. Padgett,, "High Temperature Embrittlement of Ni and Ni-Cr Alloys by Trace Elements" Metall. Trans. A, pp.595-610 14A, 1983.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02643776>
- [4] Seosungeun "MINITAB Reliability Analysis" ireatech, 2002.
- [5] LEV M. KLYATIS "Accelerated Reliability And Durability Testing Technology" WILEY, 2012.
- [6] Samuel Field "The Principles Of Electro-Deposition A Laboratory Guide To Electro-Plating", KESSINGER PUBLISHING, 2013.
- [7] Alex Porter "Accelerated Testing and Validation" Newnes, 2004.
- [8] Y.S. Park, T.H. Kim, M.H.Lee, S.C.Kwon "Study on the effect of ultrasonic waves on the characteristics of electroless nickel deposits from an acid bath" Surface & Coatings Technology 153 pp.245-251, 2002.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01683-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01683-8)
- [9] Guangbin Yang "Life Cycle Reliability Engineering" WILEY, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470117880>
- [10] Luis A. Escobar and William Q. Meeker "A Review of Accelerated Test Models" Institute of Mathematical Statistics in Statistical Science, pp.552-577, Vol. 21, No. 4, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1214/088342306000000321>

마 승 환(Seung-hwan Ma)

[정회원]



- 2007년 2월 : 전남대학교 금속공학과(공학석사)
- 2011년 3월 ~ 현재 : 충북대학교 재료공학과(박사과정)
- 2008년 8월 ~ 현재 : 한국건설생활환경시험연구원 선임연구원

<관심분야>

금속재료, 표면처리

노 영 태(young-tai Noh)

[정회원]



- 2001년 8월 : 연세대학교 금속공학과(공학석사)
- 2009년 3월 ~ 현재 : 연세대학교 신소재공학과(박사과정)
- 2014년 5월 ~ 현재 : 금속재료기술사, 표면처리기술사
- 2001년 11월 ~ 현재 : 한국건설생활환경시험연구원 책임연구원

<관심분야>

금속재료, 표면처리

장 건 익(gun-ik Jang)

[정회원]



- 1988년 12월 : 미국 University of Utah, 재료공학과(공학석사)
- 1992년 5월 : 미국 Michigan State University, 재료공학(공학박사)
- 1993년 2월 ~ 1994년 9월 : 한국과학기술원 연구원
- 1994년 9월 ~ 1995년 9월 : 한국원자력연구소 선임연구원
- 1995년 9월 ~ 현재 : 충북대학교 신소재공학과 정교수

<관심분야>

전자 재료, 무기 재료