

〈研究論文〉

80Ni-20Fe Permalloy 薄膜의 同時析出 機構에

關한 電氣化學的 考察

李敬鎬* 康卓* 羅亨用***

An Electrochemical Analysis on the Alloy Deposition
of 80Ni-20Fe Permalloy Thin Film

K. H. Lee Tak Kang and H. Y. Ra

Abstract

80% Ni-Permalloy is soft magnetic material with high initial permeability and low magnetic coercive force H_c , and is used to computer memory cores and minirelays of communication engineering.

In this paper 80 Permalloy thin film on copper cathode was alloy-deposited from Watts solution containing $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. The amount of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in the solution, pH, temperature of the solution and plating current density were varied as parameters and the resulting composition changes of deposited film were analyzed electrochemically with respect to the parameters.

From the above procedure electroplating conditions for deposition of 80 Permalloy were established as following: 17-21 g/l of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in Watts solution, current density 1.0-2.0 Amp/dm², pH 2.5-3.0 and temperature range of 50-60°C.

☆ 초 록

Ni 80%인 80 Permalloy는 높은 初透磁率과 낮은 保磁力을 갖는 電磁石 材料로서, 高速 및 大容量의 電子計算機 記憶素子나 通信工學用的 mini-relay 등에 많이 사용된다.

本 實驗에서는 이 80 Permalloy를 Watts 溶液과 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 混合浴중에서 合金鍍金하였으며 이 때의 變數로서 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 量, pH, 溫度, 電流密度를 變換시켜, 이에 따른 鍍金屬 組成의 變化를 電氣化學的으로 解析하여 80% Ni 組成을 얻는 變數의 범위를 確立하였다.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 量이 많아지면 도금층의 Fe 함

량이 증가하였으며, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 量이 17~21 g/l, 電流密度가 1.0~2.0 Amp/dm², pH가 2.5~3.0일 때 80 Permalloy를 얻었다. 鍍金浴의 온도가 상승하면 Ni 함량이 증가하였으며, 80 Permalloy를 얻기 위한 溫度區間은 50~60°C이었다.

I. 序 論

I-1. 目 的

Ni 80%, Fe 20%인 80 Permalloy는 높은 初透磁率과 낮은 保磁力 H_c 의 特性을 갖는 電磁石 材料이다. 특히 낮은 保磁力의 特性은 記憶開閉時間(Memory switching time)을 짧게 한다는 利點이 있어 高速, 大型의 電子計算機 磁氣記憶素子나 通信工學用的 少型 relay 등에 적합한 材料로

* 서울大 工科大學 金屬工學科 大學院
Graduate School S. N. U.

** 서울大 工科大學 金屬工學科 副教授
Faculty, College of Eng. S. N. U.

알려져 있다.(1,2)

이 80 Permalloy를 電氣鍍金法에 의해 合金鍍金하게 되면 製造가 方便하고 特定 局部位置에 사용할 수 있다는 利點이 있다.

따라서 本 研究에서는 鍍金浴의 變數에 따른 鍍金層의 Ni과 Fe의 組成變化를 測定하였으며, 80 Permalloy의 同時析出機構를 電氣化學的으로 解析하였다.

[- 2. 製造原理 및 鍍金變數

單體 Ni과 Ni²⁺ ion, 單體 Fe와 Fe²⁺ ion간의 標準還元電位는 각각,

$$E_{Ni/Ni^{2+}}^{\circ} = -0.2480V$$

$$E_{Fe/Fe^{2+}}^{\circ} = -0.4265V(3)$$

이며, Nernst eq.에 의한 각각의 平衡還元電位는,

$$E_{Ni/Ni^{2+}} = E_{Ni/Ni^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln A_{Ni^{2+}}$$

$$E_{Fe/Fe^{2+}} = E_{Fe/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}} \quad (1)$$

로 表示된다. 여기서, R은 氣體常數이고 T는 絕對溫度, F는 Faraday 常數를 각각 나타낸다.

실제 鍍金 時에는 分極作用을 고려해야 하므로 Ni, Fe의 地電壓을 각각 W_{Ni}, W_{Fe}라 할 때 실제의 還元電位는,

$$E_{Ni} = E_{Ni/Ni^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ni^{2+}} - W_{Ni}$$

$$E_{Fe} = E_{Fe/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}} - W_{Fe} \quad (2)$$

가 된다.

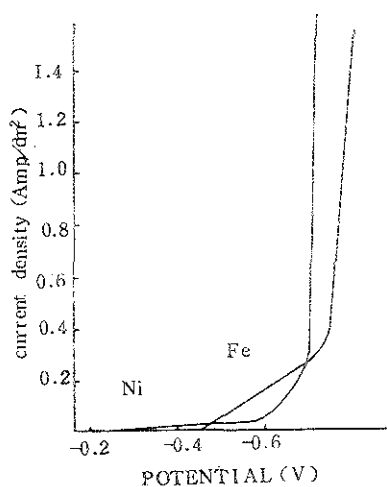


Fig.1 Potential-Current Density Curve of Ni/Ni²⁺ and Fe/Fe²⁺

여기서 Ni과 Fe가 동시에 析出하는 조건은

$$E_{Ni} = E_{Fe}$$

따라서 本 實驗에서는 NiSO₄·6H₂O, NiCl₂·6H₂O 및 H₃BO₃를 一定量 넣은 Watts 溶液에 FeSO₄·7H₂O의 添加量을 변화시키고, pH, 溫度 및 電流密度를 변화시켜 이들 각 變數와 鍍金層의 Ni, Fe의 組成比와의 關係를 확립하였다.

Fig.1은 Ni과 Fe의 각각의 ion과의 平衡에 對한 電位-電流密度曲線이다.

II. 實驗方法

I-1. 鍍金溶液 製造

鍍金浴으로는 NiSO₄·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, H₃BO₃ 및 FeSO₄·7H₂O를 순서대로 증류수에 녹여 만든 溶液을 250 cc beaker에 넣어 사용하였다. 鍍金溶液의 溫度는 恒溫槽와 溫度調節器에 의해 40~70℃로 조절했으며 電流密度는 整流기에 의해 0.5~2.5 Amp/dm²으로 조절했다.

Fig.2는 鍍金裝置를 나타낸 그림이다.

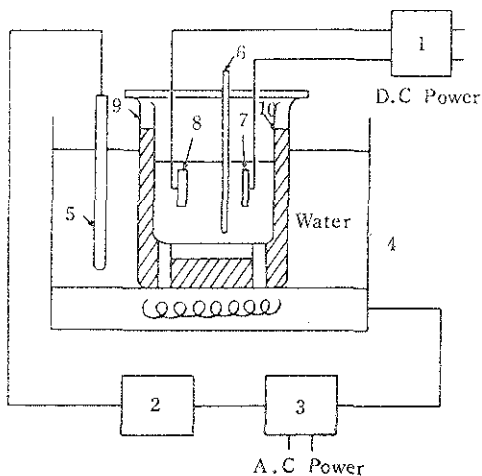


Fig.2 Schematic Diagram of Plating Bath
 1. Rectifier 2. Magnetic Switch & Mini-Relay 3. Transformer(2KVA) 4. Water Bath
 5. Thermoregulator 6. Thermometer 7. Pt-Wire(Anode) 8. Cu Plate(Cathode) 9. φ150 Beaker 10. φ70 Beaker

II-2. 鍍金系地의 前處理 및 鍍金

鍍金系地인 陰極은 0.1 mm 두께의 Cu 板을 사용했는데 前處理로는 脫脂 後 電解研磨하였다. 陰極의 電流密度를 조절하기 위하여 지름이 30 mm인 원형으로 구리板을 잘라 電解研磨하였다.

電解研磨條件은 다음과 같고 電解研磨裝置의 개략적인 그림을 Fig.3에 나타내었다.

< 電解研磨條件 >

- 電解密度: 10 Amp/dm²
- 時間: 2~3分
- 溶液: 인산 (d = 1.4 g/cc)
- 陰極: Mo 線

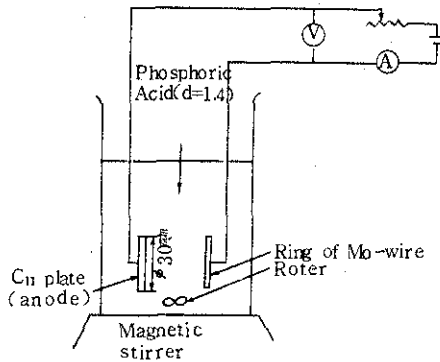


Fig.3 Schematic Diagram of Electropolishing Apparatus

II-3. 鍍金方法

鍍金陽極은 Pt 線을 사용했으며 鍍金時 電極間의 거리가 變하지 않도록 補助物을 사용하여 固定시켰으며, 鍍金溶液은 攪拌하지 않고 鍍金하였다. 鍍金時의 變數로서 FeSO₄·7H₂O의 量은 13g/l, 17g/l, 21g/l, 25g/l로 변화시켰고 電流密度는 정류기를 사용하여 1~3 Amp/dm²으로, pH는 진한 黃酸과 진한 암모니아수를 사용하여 0.5~3으로 조절하였다.

pH의 測定은 TOA Electronics 製品의 pH-meter를 사용하여 하였다. 鍍金溫度는 40, 50, 60, 65, 75 °C로 변화시켰다.

III. 實驗結果

III-1. FeSO₄·7H₂O 量에 따른 鍍金層의 組成

鍍金層의 Ni 과 Fe의 組成은 螢光 X-ray로 定量分析하였으며, 溶液 중의 FeSO₄·7H₂O의 量에 따른 鍍金層의 組成變化는 Fig.4와 같다. 이 Fig.4에서 FeSO₄·7H₂O의 量이 증가함에 따라 鍍金層의 Fe 含量이 증가하였으며, 20% Fe의 鍍金層을 얻기 爲해서는 溶液에 添加되는 FeSO₄·7H₂O가 17~21 g/l인 것을 알 수 있다.

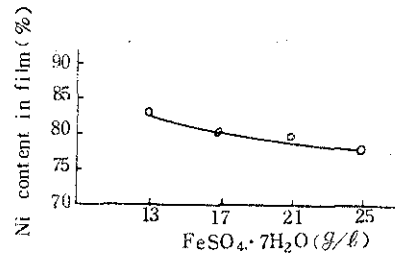


Fig.4 The variation of Ni content in the deposited film with the amount of FeSO₄·7H₂O in the solution

III-2. 電流密度에 따른 鍍金層의 組成

Fig.5는 電流密度에 따른 鍍金層의 Ni含量變化를 나타낸 그림으로, 電流密度가 1.0~2.0 Amp/dm²인 부근에서 鍍金層의 Ni 含量이 約 80인 것을 알 수 있다.

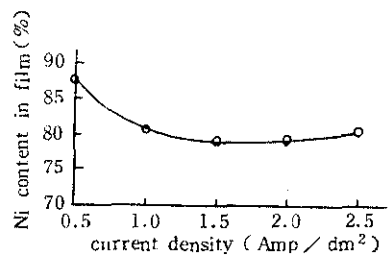


Fig.5 Ni content change in the deposited film with respect to the change of current density

III-3. pH에 따른 鍍金層의 組成

Fig.6은 pH의 變化에 대한 鍍金層 Ni 含量의 變化를 나타낸 그림으로, pH가 2.5~3.0일때 鍍金된 薄膜의 Ni 組成이 80%에 가까운 것을 알 수 있다. pH가 2.5以上에서는 Fe(OH)₃의 Colloid 狀態의 浮游物이 생기기 시작하고, 鍍금이

진행될수록 陰極 주위의 pH는 점점 높아지므로 더욱 水酸化鐵의 침전량은 증가하였다.

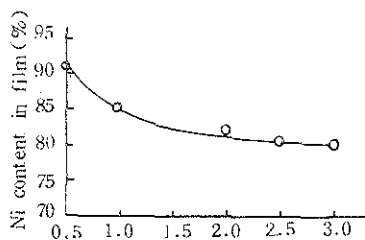


Fig. 6 The variation of Ni content in the deposited film with respect to pH of the solution

III-4. 溫度變化에 따른 鍍金層의 組成

Fig. 7은 溶液의 溫度上昇에 따른 鍍金層 Ni含量的 변화를 나타낸 그림으로 鍍金浴의 溫度가 50~60°C일 때에 鰐膜의 Ni含量이 80%에 가까운 것을 알 수 있다.

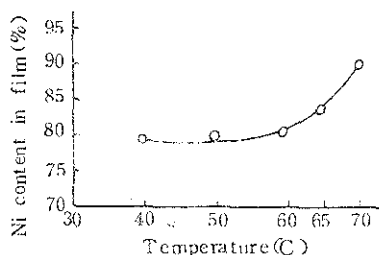


Fig. 7 The variation of Ni content with respect to temperature of the solution

따라서 以上에서 설명한 80 Permalloy의 鍍金條件은 다음과 같이 정리할 수 있다.

Watts solution : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 g/l
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g/l
 H_3BO_3 30 g/l

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 17 ~ 21 g/l

pH : 2.5 ~ 3.0

온도 : 50 ~ 60 °C

전류밀도 : 1.0 ~ 1.5 Amp/dm²

IV. 考 察

IV-1. 合金鍍金機構

鍍金素地인 Cu板과 Ni/Ni²⁺ 및 Fe/Fe²⁺의

初期析出電位는 計算할 수는 없으나, Ni素地上的 Ni/Ni²⁺ 및 Fe素地上的 Fe/Fe²⁺ 각각의 平衡還元電位보다는 좀더 높다고 알려져 있다⁽⁴⁾

Fig. 8은 Cu 陰極板에 대한 Ni/Ni²⁺, Fe/Fe²⁺의 初期析出電位 및 陰分極에 대한 그림으로, Cu板에 대한 Fe/Fe²⁺의 初期析出電位는 -92 mV로, Ni/Ni²⁺의 -221 mV보다 월등히 높으나, 실제로 反應이 시작된다고 볼 수 있는 分解電壓은 비슷하게 -600 mV 근처이다. 따라서 Ni²⁺ ion과 Fe²⁺ ion은 실제로 거의 동시에 析出이 시작된다고 생각된다. 合金鍍金溶液의 경우에는, 初期析出電位가 -216 mV로서 Ni²⁺ ion과 Fe²⁺ ion이 따로 存在하는 溶液에서의 初期析出電位 사이의 값인데, 이것은 Glasston이 설명한 同時析出 시의 固溶體化에 의한 減分極 (depolarization) 현상과 부합된다.⁽⁵⁾ 이 溶液에 의해 鍍金된 鍍金層의 Ni과 Fe의 組成비

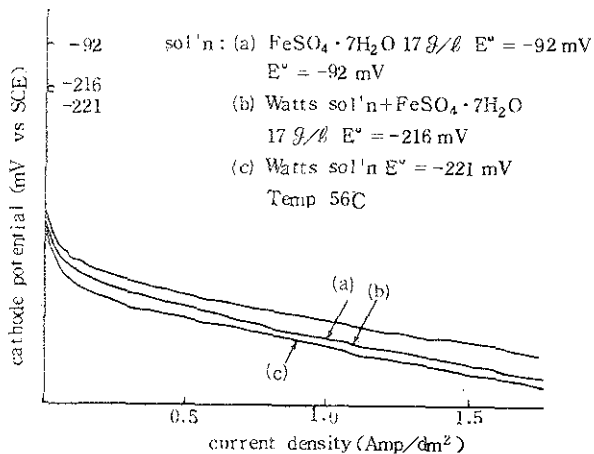


Fig. 8 Cathodic polarization of solutions with chemical compositions of solutions as a parameter

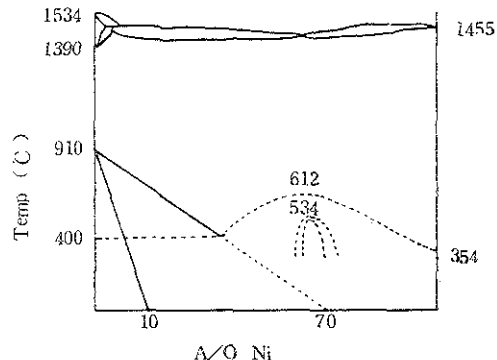


Fig. 9 Ni-Fe Binary Phase diagram

는 80對20으로 Fig.9에서 보듯이 이 組成의 合金은 Ni이 γ -Fe 內에 固溶體로 存在하는 組成이다.

IV-2. 鍍金變數에 따른 合金鍍金 溶液의 分極 現象

가). 溫度에 따른 溶液의 分極

水溶液에서의 ion의 速度에 대한 식은 다음과 같은 Boltzmann 分布를 취한다.

$$\lambda = A \exp(-E/RT) \quad (6) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 λ 는 ion의 傳導度, A는 常數 E는 活性化 에너지, R은 氣體常數이고 T는 絕對溫度를 나타낸다.

式 (3)에서 보듯이 溫度가 上昇하면 모든 ion의 傳導度는 증가되므로, Fig.1에서와 같이 Watts 溶液의 分極은 약간 감소하며, 初期析出電位는 증가한다.

合金鍍金 溶液의 경우에도 溫度가 증가하면 分極이 감소하므로 還元電位가 더 貴한 Ni^{++} ion의 析出이 調整되어 鍍金層의 Ni 含量은 增加한다.(7)

Fig.11은 溫度에 따른 合金鍍金溶液의 分極을 나타낸 그림이다.

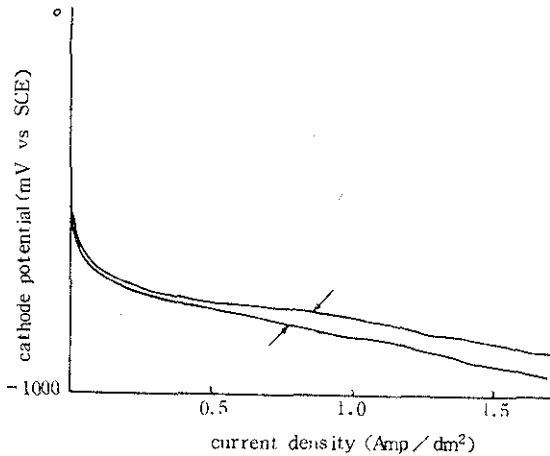


Fig.10 Cathodic polarization of Watts solution with temperature of solution as a parameter

나). 溶液 中の Fe^{++} 量에 따른 鍍金浴의 分極
Watts 溶液에 Fe^{++} ion이 增加될수록 析出加能한 Fe^{++} ion의 量이 增加하므로 鍍金層의 Fe 含量은 增加한다.

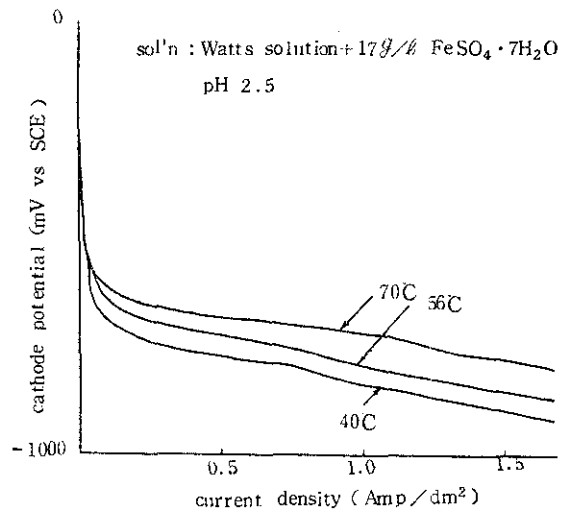


Fig.11 Cathodic polarization of plating solution with temperature of solution as a parameter

Fig.12는 溶液 中の Fe^{++} ion의 量 變化에 대한 鍍金浴의 分極을 나타내는 그림으로, Fe^{++} ion의 量이 많아지면 陰極에 氧化 및 析出되려는 Ni^{++} ion과 Fe^{++} ion이 상호 拮抗하므로 分極이 調整된다.

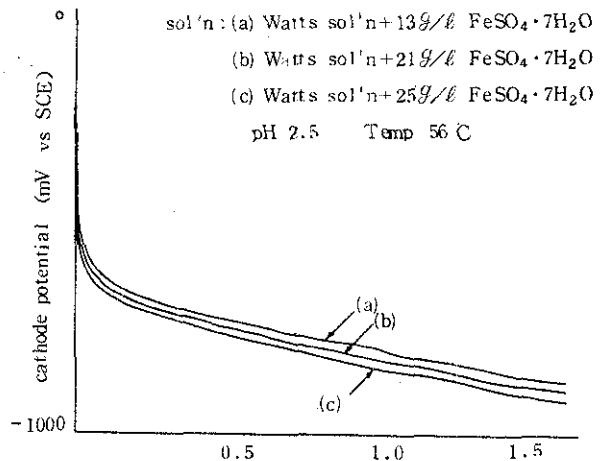
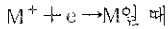


Fig.12 Cathodic polarization of plating solution with Fe^{++} amount in the solution as a parameter

IV-3. 率速反應

Glasstone에 의하면 Fe-group ion의 느린 脫水化(dehydration)로 인한 ion의 느린 放電이 全體反應의 率速이 된다고 하며 (8,9) Bockris에 의하면 Fe-group ion은 水化(hydration)되면서 에너지가 감소하여 보다 안정한 狀態가 된다고 한다.(10) 따라서 陰極板에 擴散된 ion이 脫水化되고 格子點을 찾아가는 反應이 率速反應이라 생각된다.

일반적으로 1價 ion M⁺에 대한 陰極 反應速度式은



陰極速度 = k₁a₊e^{αFE'/RT} 양극속도와 같이

로 표시된다.

비슷하게 陽極反應速度式은

陽極速度 = k₂e^{-(1-α)FE'/RT}

로 표시된다.

여기서, k₁, k₂; 常數

a₊; 陽 ion의 活動度

α; 常數

E'; 電極주위 二重層에서의 電位差

그러므로, 陰極電流 I_c와 陽極電流 I_a는 각각

I_c = Fk₁a₊e^{αFE'/RT} (5)

I_a = Fk₂e^{-(1-α)FE'/RT} (6)

따라서, 陰極 純電流는

I = F { k₁a₊e^{αFE'/RT} - k₂e^{-(1-α)FE'/RT} } (7)

E' = E + W라 하면

(E: 平衡電位, W: 過電壓)

式 (7)은

I = F { k₁a₊e^{αFW/RT}e^{αFE/RT} - k₂e^{-(1-α)FW/RT}e^{-(1-α)FE/RT} } (8)

平衡電位 E에서는, k₁a₊e^{αFE/RT}와 k₂e^{-(1-α)FE/RT}가 같으므로 式 (8)은

I = F { k₁a₊e^{αFE/RT} { e^{αFW/RT} - e^{-(1-α)FW/RT} } } (9)

가 된다.

式 (9)에서 괄호 앞의 값은 平衡電位에서의 陰極 (= 陽極) 電流 값이므로 이것을 I₀라 하면

I = I₀ { e^{αFW/RT} - e^{-(1-α)FW/RT} } (10)

실제로 鍍金하는 領域에서는 分極되는 量이 크므로 다음과 같이 간단히 한다. 즉 W가 증가할수록 괄호 안의 첫 項은 급히 커지지만 둘째 項은 감소하므로 첫 項에 비하여 무시할 수 있다.

따라서 式 (10)은

I = I₀e^{αFW/RT} (11)

와 같이 정리할 수 있으며,

W = 常數 + $\frac{RT}{\alpha F} \ln I$

= 常數 + $\frac{2.3RT}{\alpha F} \log I$ (12)

式 (12)에 의해 過電壓과 이에 따른 陰極電位는 log I에 直線의 比例하며 이때 기울기는 $\frac{2.3RT}{\alpha F}$ 가 된다.(11)

여기서 α의 意味는 電極 주위의 二重層에서의 電位差 E' 중, αE'만큼은 反應을 방해하는 뜻을 갖는 常數이다.

V. 結 論

以上の 研究에서 80 Permalloy를 合金鍍金하는 鍍金變數를 조사하고 電氣化學的으로 考察한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. FeSO₄·7H₂O의 量이 증가하면 鍍金層의 Fe 含量도 증가하며 溶液中の FeSO₄·7H₂O의 量이 17~21 g/l일 때 鍍金된 薄膜의 Ni 含量이 80%에 가까웠다.

2. 鍍金 時의 電流密度가 1.0~2.0 Amp/dm²일 때 Ni이 80%인 鍍金層이 얻어진다.

3. 鍍金浴의 pH는 2.5~3.0일 때 Ni이 80%인 鍍金層이 얻어진다.

4. 鍍金 時의 溶液의 溫度가 上昇하면 鍍金層의 Ni 比率도 커지며, 80% Ni의 鍍金層을 얻는 條件은 50~60°C이다.

參 考 文 獻

1. D.A.Meier: J. Appl. Phys., Supplement to 30(1959) 453 S
2. T.R.Long: J. Appl. Phys., Supplement to 31(1960) 1235 S
3. 青谷 薫: 日本金屬學會誌, 14(5), 55(1960) 52
4. S.Glasstone: An Introduction to Electrochemistry, East-West Press(1975) 444
5. S.Glasstone: ibid. 488-489
6. S.Glasstone: ibid. 61
7. E.Raub and K.Müller: Fundamentals of Metal Deposition, Elsevier Publishing Co. (1967) 81
8. S.Glasstone: An Introduction to Electrochemistry, East-West Press(1975) 461
9. S.Glasston: ibid. 459

10. J. Bockris and A. Reddy: Modern Electrochemistry, Plenum Press, Vol.1(1970) 108-113

11. S. Glasstone: An Introduction to Electrochemistry, East-West Press(1970) 459-461

질 의 응 답

㉠ 유연성의 니켈도금을 하고 싶은데 어떠한 조건으로 하는것이 좋은가?

㉡ 광택제를 사용하지 않는 욕에서 pH를 될수록 낮추어 2~3 정도로 하고 온도를 높여, 음극전류밀도를 약 5 A/dm^2 정도로 하여 도금한다. 니켈의 농도, 염화물의 농도는 너무 높지않은 것이 좋다. 그러나 욕중의 불순물은 극히 적도록 해야하며 활성탄처리와 약전해를 하여 깨끗하게 하는 것이 필요하다.

㉢ 니켈도금에서 광택제를 가하여 도금하면 광택은 나나 경도가 커진다. 어느정도까지 경도가 커지는가?

㉣ 광택제의 종류와 첨가하는 양에 따라 경도가 각기 다르다. 첨가량이 적을때는 첨가량을 증가함에 따라 경도가 크게 되지만 어느정도 가하면 그이상 가해도 경도가 더 커지진 않는다.

삭카린, 나푸타린 디(트리) 솔폰산나트륨과 같은 1차광택제만 넣었을때는 보통 비커스경도 300 전후이며 2차 광택제와 병용하면 비커스경도 600 혹은 그 이상이 된다. 그러나 경도가 높을수록 균열, 기타 지장이 발생하기 쉬우므로 상당히 경도가 커도 실용적이 못된다.

참고적으로 기술하면 니켈합금도금의 경도는 니켈-코발트합금이 비커스 500~550, 니켈-철합금 및 니켈-인합금이 550~700이 되며 니켈-인합금도금은 열처리를 하면 좀더 경도가 커진다.

㉤ 장식크롬도금면의 내식성을 높이기 위한 기본적인 주의사항은 무엇인가?

㉥ 크롬도금면의 내식성을 좌우하는 인자는 여러가지가 있으나 주로 다음 3가지이므로 그것에 주의하면 된다.

① 도금층이 필요이상 두껍게 되면 도금면에 균열이 많아짐으로 전체 도금두께가 $0.5 \mu\text{m}$ 이하가 되도록 관리해야 한다.

② 도금두께 $0.5 \mu\text{m}$ 이하로 균일화 할 수 없을

때는 하지도금의 두께를 크롬도금의 균열에 의한 응력에 견딜수 있을 만큼 크게 해야 한다.

③ 하지도금층의 전연성을 크게하기 위해서는 도금욕의 불순물제거, 첨가제관리, 전류분포관리등의 작업관리를 철저히 해야한다.

㉦ 장식크롬도금에 있어서 강전류부분의 크롬도금두께가 표준치의 수배까지 되어버리는 경우가 있다. 이부분에 심한 균열이 생겨 내식성을 나쁘게 할 염려가 있는데 이와같은 균열을 방지함에는 어떤 좋은 방법이 있는가?

㉧ 크롬도금층은 도금면의 부식을 방지하는 가장 밖갈층이므로 만약 하지도금층까지 도달하는 균열이 발생하면 그부분의 내식성은 당연히 나쁘게 된다. 이와같은 균열이 발생하지 않도록 하기 위해서는 우선 크롬도금의 균일전착성을 향상시키기 위해서 전류분포를 충분히 관리할 필요가 있으며 아울러 다음과 같은 하지니켈도금의 작업관리를 철저히 하는것이 중요하다.

① 광택니켈도금욕의 pH나 붕산의 양등, 욕조성을 언제나 잘 관리할것과 또 제 1, 제 2 광택제의 과잉첨가나 불균형상태가 되지 않도록 하여 강전류밀도부분의 내부응력을 될수록 적게 한다.

② 광택니켈도금조내에 철소재의 물품을 떨어트린 그대로 방치하면 욕중의 철 불순물이 증가하여 내부응력을 높이는 원인이 되므로 물품을 떨어트리지 않도록 해야 한다.

③ 광택니켈도금욕중의 유기불순물을 제거하기 위해서 상시 또는 정기적으로 활성탄처리를 해야 한다.

그런데 일반적으로 말해, 강전류부분의 크롬도금 균열을 완전히 없이한다는 것은 곤란함으로 물품의 형상이나 품질규격을 고려하여 필요에 따라 하지도금층(예, 구리 니켈)의 두께를 충분히 입히는 것이 중요하다.