

Co-Fe-Cr 합금도금층의 조성 및 우선방위에 미치는 전해조건의 영향

예길춘, 문근호

영남대학교 재료·금속공학부

The effect of electrolysis conditions on the composition and the preferred orientation of Co-Fe-Cr alloy electrodeposits

G. C. Ye and G. H. Moon

Dept. of Materials & Metallurgical Eng., Yeungnam University

Abstract

The composition and the preferred orientation of Co-Fe-Cr alloy electrodeposits were investigated according to the electrolysis conditions using sulfate bath.

The current efficiency and the cathode overpotential decreased noticeably with the increase of Cr content in the bath.

As the D.C. current density increased, the Cr content in the alloy increased, while Co content decreased and Fe content remained constant. In the pulse current electrolysis, the Cr content of the alloy increased with the mean current density and off-time and then its content increased more noticeably with the peak current density than that of D.C. electrolysis.

The preferred orientation of the alloy changed from (220) + (111) to (220) with decreasing cathode overpotential.

1. 서 론

Co-Fe 2원합금에 Cr 또는 Cu를 공석시킨 Co-Fe-Cr¹⁾ 및 Co-Fe-Cu 합금^{2,3)} 박막은 매우 낮은 보자력 및 자왜값과 높은 포화자화값을 갖는 박막 헤드용 연자성 재료로서 최근에 연구된 바 있다.

Omata 등¹⁾은 욕 중의 Fe/Co비 (10.0)가 높은 황산염욕을 사용하여 파형전류(P.C.) 전해한 Co-Fe-Cr 합금도금층은 최대전류밀도가 5~60A/dm²

범위의 조건에서 합금의 Cr 및 Fe 함량이 각각 0.5~5.5at.% 및 10~16at.% 범위의 조성을 갖는 fcc 단상조직을 형성하고, 이때 합금박막은 대체로 (111) 우선방위를 나타냄을 조사하였다. 또한 Co₉₀-Fe₁₀인 박막에 Cr이 소량 공석됨으로써 연자성이 향상됨을 발표하였다. 그러나 욕 조성(Fe/Co비 및 Cr염 첨가량 등)과 전해법(D.C. 및 P.C. 전해)에 따른 합금의 조성변화에 대한 연구가 부족하였으며, D.C. 전해조건의 변화에 따른 합금의

우선방위의 변화를 체계적으로 분석·검토하지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 Co-Fe 이원합금의 조성이 90/10wt.% 비를 유지하는 낮은 Fe/Co 비(0.1)의 황산염욕을 사용하고 Cr염의 첨가량 및 전해법(D.C. 및 P.C. 전해)에 따른 합금조성의 변화를 조사하여 조성에 미치는 전해조건의 영향을 검토하였다. 또한 D.C. 전해조건이 Co-Fe-Cr 합금층의 우선방위 변화에 미치는 영향을 조사함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

Co-Fe-Cr 합금도금은 Table 1과 같이 황산염욕을 사용하여 전해조건(전류밀도 및 Cr염 첨가량 등)을 변화시켜 4.0 μ m의 두께로 전해하였다. 전해 장치는 Ye^{40} 등의 선행연구와 같이 Paddle 교반장치를 부착한 2ℓ 용량의 아크릴 전해조를 사용하였으며, 음극은 보조전극을 부착하여 전류밀도분포를 균일하게 유지하였다. 음극전류효율은

Table 1 Bath composition and electrolysis conditions of Co-Fe-Cr alloy electrodeposits

Bath Composition (g/L)	CoSO ₄ ·6H ₂ O	105
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	9
	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·nH ₂ O	0~120
	H ₂ BO ₃	30
	Na saccharin	2.0
	Na lauryl sulfate	0.2
	Electrolysis Conditions	pH
Temp.		40°C
D.C. current density		1.0~7.0A/dm ²
Mean current density (i_m)		3.0~7.0A/dm ²
On-time (t_{on})		10ms
Off-time (t_{off})		10~100ms
Other Conditions		Cathode
	Anode	Co-sheet
	Electrode distance	5.5cm
	Electrode area	4×4cm
	Paddle speed	40cm/sec

일정시간 전해한 합금층의 무게와 그 조성 분석치를 사용하여 계산하였다. 합금 및 그 성분 금속만을 함유한 전해액을 각각 사용한 분극곡선의 측정은 정전류법을 사용하였고, 이때 석출전위 측정에는 백금양극과 포화칼로멜(참조) 전극을 사용하였다.

합금의 조성은 I.C.P. (LAB-TAM 8440)를 사용하여 분석하였다. 또한 합금조성에 미치는 파형전류(P.C.) 전해인자의 영향을 조사하고 직류(D.C.) 전해의 경우와 비교하였다. P.C. 전해의 경우 액중의 크롬염 첨가량은 80g/L로 고정시켰다.

합금의 우선방위는 X-선 회절장치(CuK α)를 사용하여 결정격자면의 적분강도를 측정한 후(111) 격자면의 값에 대한 상대강도비(R)로 환산하여 결정하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 음극전류효율 및 음극과전압

Co-Fe 이원합금에 Cr을 공석시킨 Co-Fe-Cr 합금의 전류효율은 Fig. 1의 결과와 같이 크롬염의

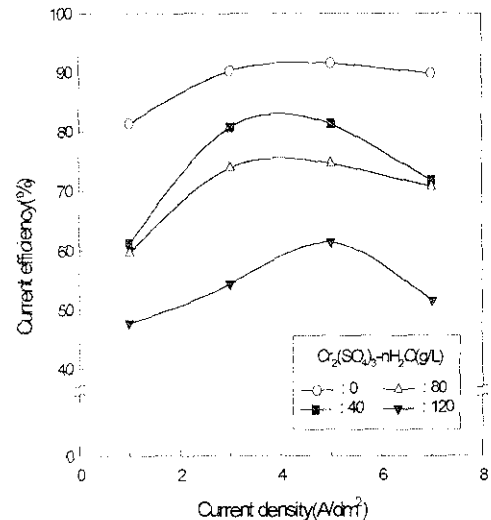


Fig. 1 Cathode current efficiency of Co-Fe-Cr alloy deposition vs. current density.

첨가량이 0~120g/L 범위에서 증가함에 따라서 80~90% 범위에서 50~60% 범위로 뚜렷이 낮아졌으며, 따라서 Co-Fe 이원합금의 경우에 비하여 전류효율이 현저히 저하되었다. Omata 등¹⁾은 Co-Fe-Cr 합금의 경우 D.C. 전해조건에서 수소가스 발생이 현저하여 양호한 광택표면상태를 얻을 수 없음을 조사한 바 있다. 한편, 전류밀도가 1~5A/dm² 범위에서는 전류효율이 증가하였으나 7A/dm²의 높은 전류밀도조건에서는 그 효율이 다소 감소되었다.

Fig. 2는 전해조건의 변화에 따른 음극과전압의 변화결과를 나타내고 있다. 전류밀도가 증가함에 따라서 과전압은 증가되었으며 그범위는 380~950mV에 이른다. 반면에, Cr염 함량이 40~120g/L 범위에서 첨가됨으로써 과전압은 Co-Fe 이원합금에 비교하여 현저히 감소된 결과를 나타내었으며, 이 결과는 액 중의 금속이온의 농도 증가에 따른 확산과전압의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 동시에 Cr염의 첨가량이 증가함에 따라서 과전압은 다소 감소되는 경향이였다.

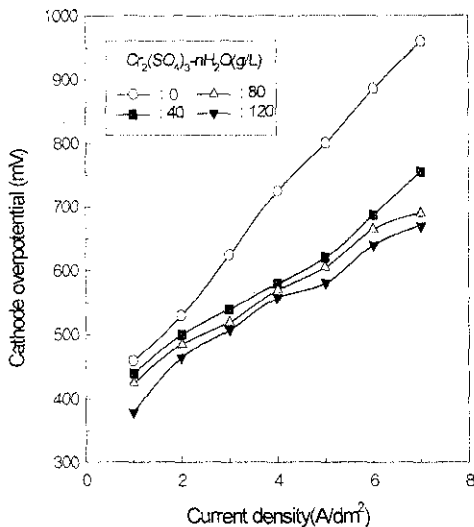
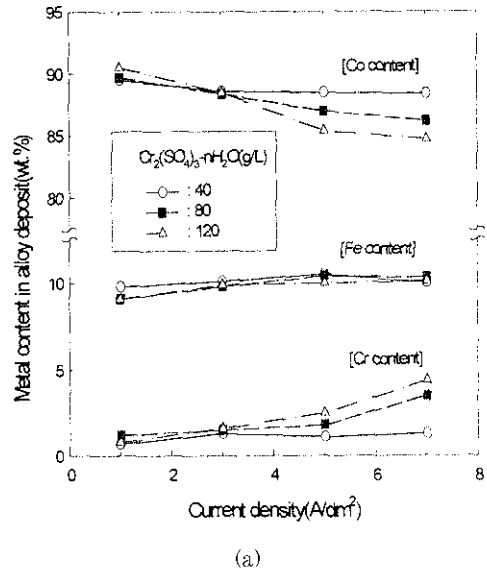


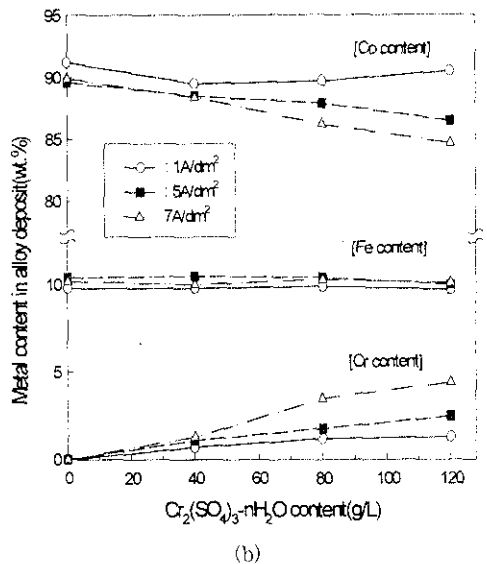
Fig. 2 Cathode overpotential of CoFeCr alloy deposition vs. current density.

3. 2 합금의 조성

직류전해된 Co-Fe-Cr 합금의 조성은 Fig. 3-(a)의 결과와 같이 Cr염 첨가량 80~120g/L 범



(a)



(b)

Fig. 3 Metal content of Co-Fe-Cr alloy deposit vs. D.C. electrolysis conditions.
(a) Current density
(b) Cr₂(SO₄)₃·nH₂O content in bath

위의 조건에서 전류밀도가 $1A/dm^2$ 에서 $7A/dm^2$ 으로 증가함에 따라서 Co 함량은 85~90% 범위에서 감소한 반면에, Cr 함량은 0.7~5.0% 범위에서 증가하였고, Fe 함량은 9~10%로 거의 일정한 값을 나타내었다. 그러나 Cr염의 첨가량이 40g/L로 낮은 조건에서는 전류밀도 변화에 따른 합금조성의 변화는 미소한 결과를 나타내었다.

또한, 액 중의 Cr염의 함량이 40g/L에서 120g/L로 증가함에 따라서 합금의 Cr 함량은 Fig. 3-(b)와 같이 증가하였고, 이에 상응하여 Co 함량은 감소하였다.

이상과 같이 액 중의 Cr 첨가량이 증가하거나 전류밀도의 증가에 따라서 합금의 Cr 및 Co 함량이 각각 증감된 결과는 Fig. 4와 같이 합금 및 성분금속에 대한 분극곡선으로부터 정성적으로 설명될 수 있었다.

Co 성분만의 분극곡선은 전착전위의 증가에 따라서 전류밀도의 변화가 일정한 기울기의 직선적 변화를 나타낸 반면에 Cr 성분의 분극곡선은 전착전위가 증가함에 따라서 그 기울기가 점진적으로

증가하는 경향을 나타내고 있다. 동시에 Cr염 함량이 증가함에 따라서 그 기울기의 변화가 보다 현저함을 알 수 있었다.

따라서 전해시 전류밀도의 증가에 상응하여 전착전위가 증가하거나 크롬염의 첨가량이 증가함에 따라서 Cr 성분의 부분전류밀도의 증가율이 Co의 경우에 비교하여 보다 높게됨으로써 합금의 Cr 함량이 증가된 것으로 판단된다.

한편, 과형전류전해시 평균전류밀도(i_m) 및 비전해시간(t_{off}) 등의 과형전류인자가 합금조성에 미치는 영향은 Fig. 5의 결과와 같다.

평균전류밀도가 $3A/dm^2$ 에서 $7A/dm^2$ 으로 증가함에 따라서 합금의 Co 및 Cr 함량은 각각 감소하거나 증가하였으며, Fe 함량의 변화는 거의 없었다.

이 결과는 직류전류전해의 경우 전류밀도 증가에 따른 조성변화와 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 위의 평균전류밀도 범위에서 비전해시간이 10ms에서 100ms로 증가함에 따라서 합금의 Cr 함량은 1.7~2.6wt.%에서 6.8~11.0wt.% 범위로 뚜렷이 증가하고, 이에 상응하여 Co 함량은 88~78% 범위에서 감소하였으며, Fe 조성의 변화는 거의 없었다. 이 결과는 t_{off} 값의 증가에 따른 비전해시간 중에 Cr 이온의 음극에의 확산 공급이 Co 성분에 비하여 보다 촉진된데 기인한 것으로 판단된다.

한편, i_m 및 t_{off} 값의 증가에 상응하여 최고전류밀도(i_p)가 $6A/dm^2$ 에서 $77A/dm^2$ 으로 증가함에 따라서 합금조성은 Fig. 5-(b)의 결과와 같이 Cr 및 Co 함량은 1.7~11.0wt.% 및 78~88wt.% 범위에서 각각 증가하거나 감소되었다. 따라서 P.C. 전해의 경우 i_p 값이 증가됨으로써 합금의 Cr 함량의 변화는 D.C. 전해조건의 경우 (0.7~5.0wt.% Cr)에 비교하여 현저히 증가됨을 알 수 있었다. Y. Omata 등¹⁾도 10~60A/dm² 범위의 i_p 값 증가에 따라서 Co-Fe-Cr 합금의 Cr 함량이 0.5~6.0wt.% 범위에서 증가함을 조사한 바, 본 실험의 Cr 공석량

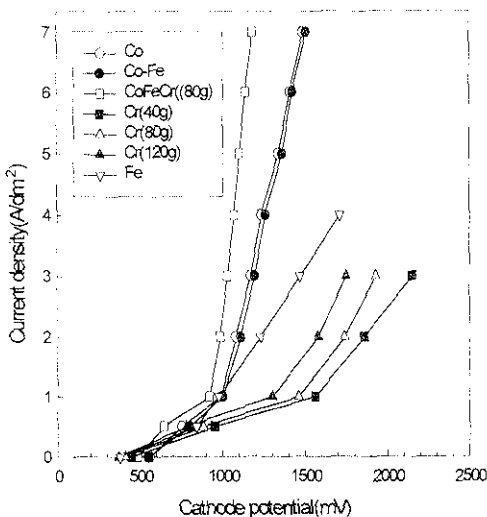


Fig. 4 Cathode deposition potential of CoFeCr alloy and its components in the baths containing alloy composition and its components vs. current density

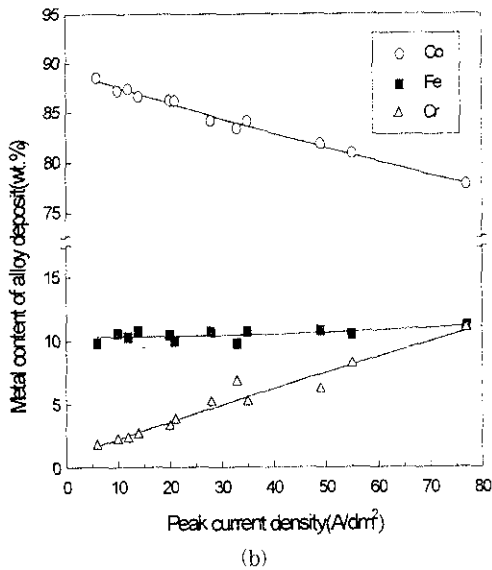
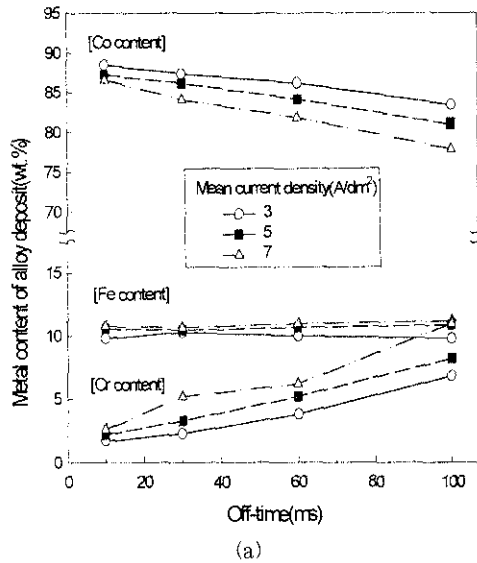


Fig. 5 Metal content of Co-Fe-Cr alloy deposit vs. P.C. electrolysis conditions.
(a) off-time.
(b) peak current density (i_p)

의 증가는 이 경우 보다 현저하였다. 이 결과는 본 실험의 전해액 중 Fe/Co 비가 전자의 경우에 비하여 현저히 낮고 따라서 본 합금의 Fe 함량

(10wt.%)이 전자의 경우(15~18wt.%)에 비하여 낮은 값을 나타냄으로써 본 합금층의 Cr 함량은 보다 증가된 것으로 판단된다.

3.3 우선방위

fcc 단상 조직을 갖는 Co-Fe-Cr 합금의 우선방위는 D.C. 전해조건의 변화에 따라서 Table 2와 같은 결과를 나타내었다. 전류밀도가 1A/dm²의 낮은 조건에서는 (220)면의 X-선 강도비(R-값: (hkl)/(111))는 3.2~4.5로써 (220) 우선방위를 나타내었으며, 전류밀도가 3~7A/dm²범위로 증가함에 따라서 기지면에 나란하게 (220) 격자면의 결정 성장은 다소 억제되고, (111) 격자면의 결정이 병행

Table 2 X-ray intensity of crystal planes of Co-Fe-Cr alloys according to electrolysis conditions

C.D. (A/dm ²)	Crystal plane	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·nH ₂ O content in bath (g/L)							
		0		40		80		120	
		Int. (cps)	R	Int. (cps)	R	Int. (cps)	R	Int. (cps)	R
1	(111)	411	1.00	266	1.00	178	1.00	201	1.00
	(200)	126	0.31	221	0.83	176	0.99	204	1.01
	(220)	437	1.06	858	3.22	633	3.56	911	4.53
	(311)	174	0.42	342	1.28	247	1.39	336	1.67
3	(111)	362	1.00	265	1.00	384	1.00	419	1.00
	(200)	96	0.26	94	0.35	108	0.28	174	0.41
	(220)	302	0.83	320	1.21	481	1.25	630	1.56
	(311)	154	0.43	174	0.66	181	0.47	258	0.61
5	(111)	336	1.00	467	1.00	465	1.00	382	1.00
	(200)	120	0.37	100	0.21	172	0.37	183	0.48
	(220)	334	0.99	425	0.91	486	1.04	560	1.46
	(311)	185	0.55	188	0.40	189	0.41	229	0.60
7	(111)	381	1.00	401	1.00	682	1.00	458	1.00
	(200)	97	0.25	120	0.30	203	0.34	158	0.34
	(220)	318	0.83	419	1.04	534	1.36	623	1.36
	(311)	156	0.41	161	0.40	197	0.48	222	0.48

R : X-ray intensity ratio of (hkl) plane, (hkl)/(111)

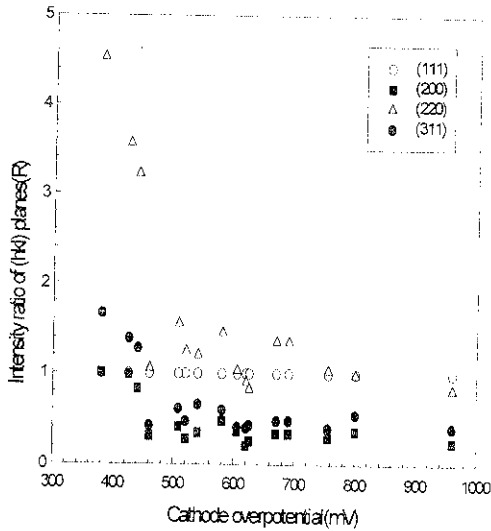


Fig. 6 X-ray intensity ratio of lattice planes (hkl) vs. cathode overpotential

됨으로써 (220) + (111) 혼합방위를 형성하였다.

한편, 액 중의 크롬염의 첨가량이 증가하여 합금도금층의 Cr 함량이 증가함에 따라서 (220) 격자면의 R 값이 증가되는 경향을 나타내었으며, 특히 1A/dm²의 저전류밀도조건에서는 그 경향이 뚜렷하였다.

이상의 우선방위 변화는 전착층의 우선방위가 음극과전압과 결정격자표면에너지의 상관관계에 의해 결정되고 음극과전압이 증가함에 따라서 fcc 조직의 경우 (110) → (100) → (111)의 순서로 변화된다고 설명한 Lee⁵⁾의 이론에 대체로 부합됨을 알 수 있었다.

전해액의 Cr 함량이 증가하거나 전류밀도가 1 ~ 7A/dm² 범위에서 감소됨에 따라서 음극과전압은 Fig. 2의 결과와 같이 현저히 낮아지며 따라서 380 ~ 450mV 범위의 가장 낮은 과전압을 나타낸 저전류밀도에서는 격자표면에너지가 가장 높은 (220) 격자면의 우선방위가 형성되었다. Fig. 6의 결과와 같이 과전압이 증가함에 따라서 우선방위는 (220)에서 (220) + (111) 혼합방위로 변화됨을 알 수 있었다.

이상의 결과를 Co-Fe 이원합금의 경우((111)

+ (220) 혼합방위)의 결과와 비교하면 Cr이 공석됨으로써 (220) 우선방위의 형성이 촉진됨을 알 수 있었다.

Ye 등³⁾은 Co-Fe-Cu 합금의 경우 Cu가 공석됨으로써 (220) 격자면의 결정성장이 저지된 반면에 (111) 우선방위의 형성이 촉진되는 효과를 나타냄을 조사한 바 본 실험의 Cr 공석효과는 전자의 경우와 상이하였다. 이 결과는 Cr의 석출전위가 Cu의 경우와 반대로 모합금성분(Co 및 Fe) 보다 비한(less noble) 조건에 해당됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

황산염욕을 사용한 Co-Fe-Cr 합금도금층의 조성 및 우선방위의 형성에 미치는 전해조건의 영향을 조사한 바 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) Co-Fe-Cr 합금의 전해시 음극전류효율은 Cr 첨가량의 증가에 따라서 감소되었으며, Co-Fe 이원합금에 비하여 현저히 저하되었다.

음극과전압은 전해액 중의 Cr 함량이 0 ~ 120g/L 범위에서 증가함에 따라서 감소되었으며, 높은 전류밀도조건에서 그 감소 경향이 보다 현저하였다.

2) Co-Fe-Cr 합금의 조성은 직류전류(D.C.) 전해법의 경우 전류밀도(1 ~ 7A/dm²범위)가 증가함에 따라서 Cr 함량은 0.7 ~ 5.0wt.% 범위에서 증가되었으며, 이에 상응하여 Co 함량은 감소하였다.

특히 Cr 첨가량이 80 ~ 120g/L로 증가된 조건에서 그 증감되는 경향이 현저하였다. 한편 Fe 함량은 거의 일정하였다. 이상의 결과는 분극과전측정 결과로부터 해석될 수 있었다.

3) 파형전류 전해법의 경우 평균전류밀도(3 ~ 7A/dm²)가 증가함에 따라서 합금의 Co 및 Cr 함량은 각 각 감소하거나 증가하며 D.C. 전해법과 동일한 변화경향을 나타내었다. 또한 비전해시간(10 ~ 100ms)이 증가하고 동시에 최고전류밀도(i_p)

가 증가함에 따라서 Cr 함량은 1.7~2.6wt.%에서 6.8~11.0wt.%로 증가하였다. 따라서 과형전류전해의 경우 직류전해조건에 비하여 Cr 함량이 현저히 증가됨을 알 수 있었다.

4) Co-Fe-Cr 합금층의 우선방위는 Co-Fe 이원합금과 같이 대체로 (220) + (111) 혼합방위를 형성하였으나, 음극과전압이 낮은 조건(1A/dm² 저전류 및 Cr염 첨가량 증가)에서는 (220) 우선방위로 변화되어 Cr 공석이 (220) 우선방위의 형성을 촉진함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Omata and N. Kaminaka, Proc. Symp. on Magentic Materials, Processes and Devices, L.T. Romankiw et al., 92-10 Electrochem. Soc., (1992) 255
2. J.W. Chang, P.C. Andricacos and L.T. Romankiw, *ibid.*, 92-10 (1992) 275
3. G.C. Ye, Y.W. Kim and S.Y. Kim, J. of Korea Inst. of Surface Eng., 30-1 (1997) 3
4. G.C. Ye and Y.W. Kim, Proc. of RETCAM meeting on Thin Film and Crystal Growth, (1994) 245
5. D.N. Lee and G.C. Ye, Proc. of a Symp. sponsored by TMS-AIME, (1981) 493