

## 전착법으로 제조한 나노결정질 저Ni 퍼멀로이의 미세 조직과 자기적 특성

허영두\*, 이흥렬, 황태진, 임태홍  
 한국생산기술연구원, 나노표면기술팀

### Microstructure and Magnetic Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Low-Nickel Permalloy

YoungDu Heo\*, HeungYeol Lee, TaeJin Hwang, TaiHong Yim

Nano Surface Technology Team, Korea Institute of Industrial Technology  
 (35-3, HongChonRi, IbjangMyun, ChonAnSi, 330-825, Korea)

(Received 27 October 2003 ; accepted 3 December 2003)

#### Abstract

Microstructural and magnetic properties of nanocrystalline Fe-46 wt%Ni and Fe-36 wt%Ni alloys were investigated. Alloys were prepared by the electrodeposition process. The electrolytes were iron sulfate/nickel chloride-based and iron chloride/nickel sulfamate-based solutions. Fe-46 wt%Ni alloy was FCC structure with grain size of 10 nm, but FCC and BCC phases were found in Fe-36 wt%Ni alloy and its grain size was smaller. Effective permeability of Fe-36 wt%Ni alloy was higher than that of Fe-46 wt%Ni alloy in the high frequency range because of large electrical resistivity and small eddy current loss resulted from grain size decrease. Up to 300°C of annealing temperature, grain growth of Fe-Ni alloys slowly occurred. Conversely, annealing above 450°C led to a drastic grain growth. In that case, effective permeability was decreased at the temperature lower than 300°C but at 300°C or higher effective permeability was increased. At the high frequency of 1 MHz, electrodeposited Fe-Ni alloys had higher effective permeability with an decrease in the grain size.

*Keywords* : Electrodeposition, Nanocrystalline, Fe-Ni alloys, Soft-magnetic alloys, Permeability

## 1. 서 론

퍼멀로이(permalloy)는 Fe-Ni 합금으로 투자율이 높은 연자성 재료다. 상업화된 Fe-Ni 합금은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. Ni 함량이 약 79 wt%인 고Ni 합금(high-nickel alloy)은 초투자율과 최대투자율이 높고 이력손실(hysteresis loss)이 적은 반면, 저Ni 합금(low-nickel alloy, 약 45~50 wt%Ni)은 Fe-Ni 합금 중 포화자속밀도가 가장 높다<sup>1)</sup>. 그러므로 저Ni 합금은 규소강판보다는 투자율이 높고 포화자속밀도가 커야하는 곳에 사용하고 있다. 본 연구에서는 저Ni 합금을 전착(electrodeposition)법으로 제

조하여 고주파 대역에서 응용 가능성이 있는 연자성 금속 재료의 특성을 분석하였다. 전착한 Fe-Ni 합금은 결정립 크기가 10 nm 이하인 나노결정질로 연자성 특성이 우수하고 고강도이며, 기존의 제조법으로는 곤란한 수  $\mu\text{m}$  두께까지도 쉽게 만들 수 있는 장점이 있다<sup>2)</sup>. 전착법은 벌크형태의 나노결정질을 연속작업으로 대량 제조할 수 있는 방법이며 전착조건에 따라 여러 특성을 조절할 수 있어 응용분야가 매우 다양한 장점이 있다<sup>3)</sup>.

## 2. 실험방법

Fe-Ni 합금 전착은 두 종류의 용액을 사용하여 46 wt%와 36 wt%Ni 합금 두 가지를 준비하였다. 두

\*Corresponding author. E-mail : landu@hanmail.net

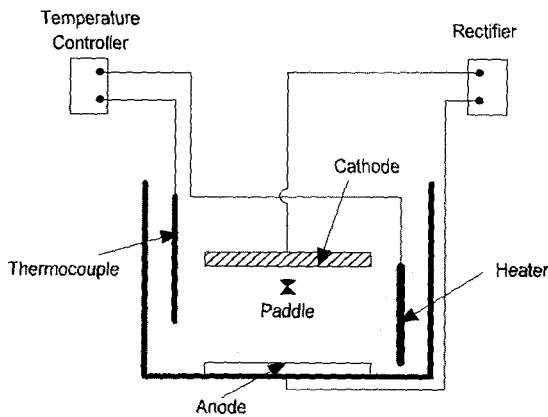


Fig. 1. Schematic diagram of electrodeposition apparatus.

가지의 전착 용액은 각각 iron sulfate와 nickel chloride, iron chloride와 nickel sulfamate를 금속염으로 사용하였다. 전착 용액 조성이 0.24 M iron sulfate, 0.46 M nickel chloride인 것과 0.09 M iron chloride, 0.59 M nickel sulfamate인 것으로 46 wt%Ni 합금을 각각 전착하였다. 또한 0.14 M iron chloride, 0.59 M nickel sulfamate인 용액을 사용하여 36 wt%Ni 합금을 전착하였다. 위의 각 용액에는 pH 변화를 완화하기 위한 boric acid, 응력완화제로 sodium saccharine, 계면활성제로 sodium lauryl sulfate, Fe<sup>2+</sup> 이온의 산화를 방지하기 위한 L-ascorbic acid를 적당량 첨가 하였다.

전착 실험은 그림 1과 같은 패들 셀(paddle cell) 장치를 사용하였다. 음극과 양극의 재질은 스테인레스 스틸을 사용하였고 크기는 50 mm×50 mm이다. 전착시 음극 주변에서는 용액의 농도 변화가 생기고 수소가 발생하므로 균일한 전착 합금을 만들기 위해서는 용액을 교반해야 한다. 이 실험 장치에서는 음극 표면과 3 mm의 간격을 두고 평행하게 패들을 왕복하여 교반을 하였다.

전착 조건은 용액 종류에 따른 전착 합금의 특성을 알아보기 위하여 pH를 제외하고는 같게 하였다. 용액의 온도는 45±0.5°C로 유지하였고 pH는 앞의 용액은 2.5, 뒤의 것은 3.0으로 하였다. 전류밀도는 135 mA/cm<sup>2</sup>으로 하여 각 시편의 두께가 약 10 μm가 되도록 전착하였다.

전착 합금의 조성은 SEM-EDS로 분석하였으며 XRD와 TEM으로 결정립 크기 및 미세조직을 관찰하였다. 전기비저항은 4-point probe 법으로 5회 측정하여 평균값을 구하였다. 실효투자율(effective permeability; μ<sub>eff</sub>) 측정은 페라이트 코아법과 8자 코일법으로 측정하였다. 페라이트 코아법은 그림 2에서와 같이 코일이 감겨진 페라이트 코어를 시편 위에 얹어서 100 kHz에서 1 MHz까지 범위에서 인덕

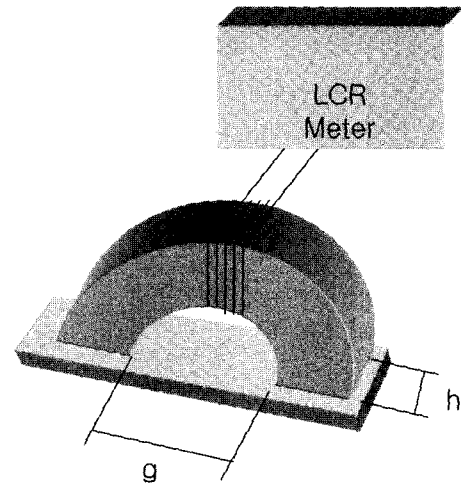


Fig. 2. Schematic diagram of ferrite core method for permeability measurement.

턴스를 측정하여 다음 식으로 실효투자율을 계산하였다.

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{g}{\mu_0 h n^2 t} (L - L_0) \tag{1}$$

g : 갭 크기(gap size)(m)

μ<sub>0</sub> : 공기 중에서의 투자율

h : 코어의 높이(m)

n : 코일의 감은 수

t : 시편의 두께(m)

L : 시편이 있을 때의 인덕턴스

L<sub>0</sub> : 시편이 없을 때의 인덕턴스

페라이트 코어는 1 MHz 이상에서 손실이 커져 투자율이 떨어지는 문제가 있어 1에서 100 MHz 범위에서는 8자 코일법으로 실효투자율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

전착한 Fe-46 wt%Ni과 Fe-36 wt%Ni 합금의 XRD 패턴은 그림 3과 같다. 46 wt%Ni 합금은 FCC 구조를 나타내고 있어 Ni에 Fe가 고용된 것으로 보인다. 그러나 36 wt%Ni 합금은 주 피크가 나타나는 44° 근처에서 두 부분으로 나뉘지며 FCC와 BCC가 혼합된 구조를 보이고 있다<sup>4)</sup>. 그러나 BCC 구조는 (110) 이외의 피크는 관찰되지 않았다. 이는 36 wt%Ni 합금 전착시 (110) 집합조직이 매우 발달하여 다른 곳에서의 피크는 거의 나타나지 않은 것으로 생각한다. 기존의 주조, 압연한 36 wt%Ni 합금은 FCC 구조이나 전착한 합금에서 FCC+BCC 혼합상이 나타나는 것은 높은 전극 분극(electrode

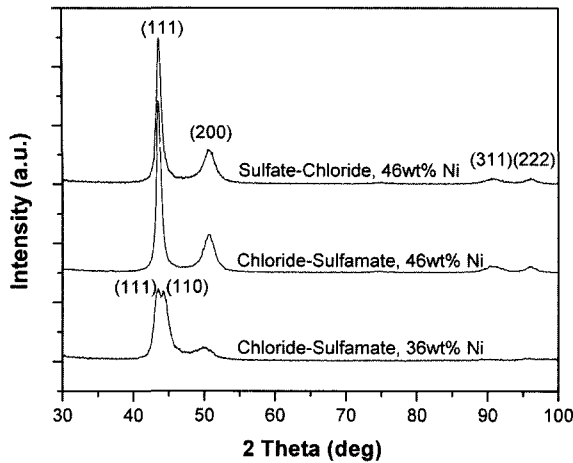


Fig. 3. XRD patterns of electrodeposited Fe-Ni alloys.

Table 1. Grain size of electrodeposited Fe-Ni alloys

	Sulfate-chloride	Chloride-sulfamate	Chloride-sulfamate
	Fe-46 wt%Ni	Fe-46 wt%Ni	Fe-36 wt%Ni
(111)	9.5 nm	10.1 nm	4.0 nm
(200)	4.4 nm	4.6 nm	3.3 nm

polarization) 때문이다. 혼합상이 나타나는 조성 범위는 여러 연구자에 따라 많은 차이를 보이고 있으나<sup>5)</sup> 대체로 Fe가 Ni 보다 많을 때 나타나고 있다. 결정립의 크기는 XRD 패턴에 아래와 같은 Scherrer의 식을 적용하여 계산하였으며 표 1에 나타내었다. 36 wt%Ni 합금에서 (111)과 (200)의 결정립 크기를 계산할 때 피크를 BCC의 (110)과 분리하여 B를 결정해야 하나 여기서는 고려하지 않았다. 상대적으로 FCC가 주를 이루고 있으므로 큰 차이는 나지 않고 표 1의 결정립 크기보다 다소 클 것으로 추측된다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

$\lambda$  : wave length

t : the mean dimension of the crystallites

B : the half width on the  $2\theta$  scale in radians

Fe-46 wt%Ni 합금의 경우 용액의 종류에 상관없이 결정립 크기는 10 nm 정도였으나 36 wt%Ni 합금은 4 nm 정도로 더 작았다. 이는 Fe-Ni계 전착에서 Fe 함량 증가<sup>6,7)</sup>와 혼합상의 존재<sup>8)</sup>에 따라 결정립이 작아지는 이전의 실험 결과와 잘 일치한다.

전착한 Fe-Ni 합금의 투자율을 측정한 결과를 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 투자율 측정은 1 MHz 이하에서는 페라이트 코아법, 이상에서는 8자 코일 법으로 측정하였다. 이 두 가지 값을 직접적으로 비

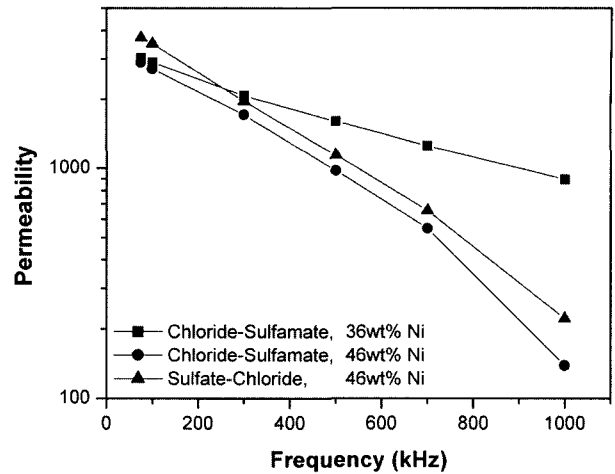


Fig. 4. Permeability variation of frequency of electrodeposited Fe-Ni alloys (Ferrite Core Method).

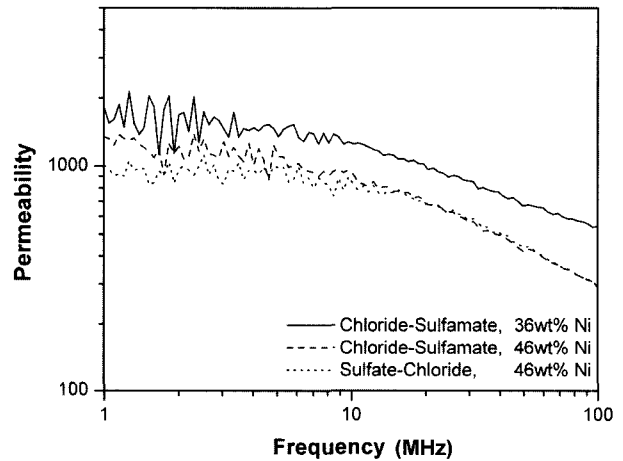


Fig. 5. Permeability variation of frequency of electrodeposited Fe-Ni alloys (Figure 8 method).

교하기는 곤란하나 각각에서 볼 때 전체적으로 고주파 대역으로 갈수록 36 wt%Ni 합금이 46 wt%Ni 합금보다 투자율이 높았고, 용액의 종류에 따라서는 비교적 차이가 적었다.

연자성 재료는 보자력이 작고 투자율이 커야 특성이 우수하다. 일반적으로 결정립이 자구벽 두께보다 크면 보자력은 결정립이 커질수록 감소하고, 자구벽 두께보다 작으면 결정립이 작아질수록 감소한다<sup>9)</sup>. 연자성 재료의 자구벽 두께( $\delta$ )는 다음 식으로 계산할 수 있다<sup>10)</sup>.

$$\delta = \sqrt{\frac{0.3kT_c\pi^2}{4Ka}} \quad (3)$$

k : Boltzmann's constant

$T_c$  : Curie temperature

K : anisotropy constant

a : lattice constant

문헌<sup>11)</sup>에서 찾을 수 있는 값을 이용하여 계산하면 46 wt%Ni 합금의 자구벽 두께는 148 nm, 36 wt%Ni 합금은 165 nm이다. 또한 강자성 변환 길이 ( $L_{ex}$ )보다 작을수록 보자력이 작아지고 투자율이 커진다는 견해도 있다<sup>12)</sup>. 이들의 보고에 의하면 46 wt%Ni과 36 wt%Ni 합금의 강자성 변환 길이는 각각 86, 155 nm이다. 그러므로 나노 결정질 합금에서는 결정립의 크기를 작게 하여 보자력을 낮출 수 있으며 그 영향은 Alben<sup>13)</sup>과 Herzer<sup>14)</sup> 등이 유도한 바와 같이 결정립 크기의 6승에 비례한다.

나노결정질 합금은 전자의 산란이 많이 일어나는 결정립계 분율이 높아 전기비저항이 증가한다. 연자성 재료의 교류 특성은 와전류(eddy current)의 발생이 적을 때 유리하다. 자심 손실 중 와전류에 의한 손실에 영향을 주는 인자는 여러 가지이나 재료의 특성에 관계되는 것은 두께, 자속밀도, 전기비저항 등이다. 그러므로 이 인자들이 와전류 발생에 영향을 미칠 것이며 이 중 전기비저항이 클수록 와전류에 의한 손실이 줄어들므로 결정립의 크기를 작게 하는 것이 유리하다. 특히 고주파 영역에서는 주로 스핀회전자화에 의해 자화가 결정되며 와전류는 이를 방해한다.

연자성 재료는 불순물이나 잔류응력을 제거하여 특성을 높이고자 열처리를 하는 경우가 있다. 그림 6은 전착한 Fe-Ni 합금의 열분석 결과이며 그림 7은 열처리 온도에 따른 결정립 크기를 나타낸 것이다. 열분석 결과 chloride-sulfamate 전착 용액을 사용한 경우가 조금 더 높은 온도에서 피크가 나타났으며 약 300°C 근처부터 결정립의 성장이 본격적으로 일어남을 알 수 있다. 결정립의 크기는 약 250°C까지는 30 nm 이하이나 DTA 곡선의 피크인 450°C를 지나면서 급격히 커졌다. 본 연구에서는 450°C 이상에서 열처리한 것의 결정립 크기는 SEM

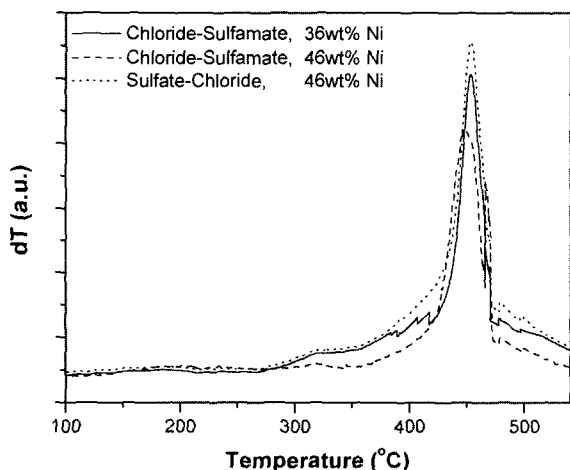


Fig. 6. DTA curves of electrodeposited Fe-Ni alloys.

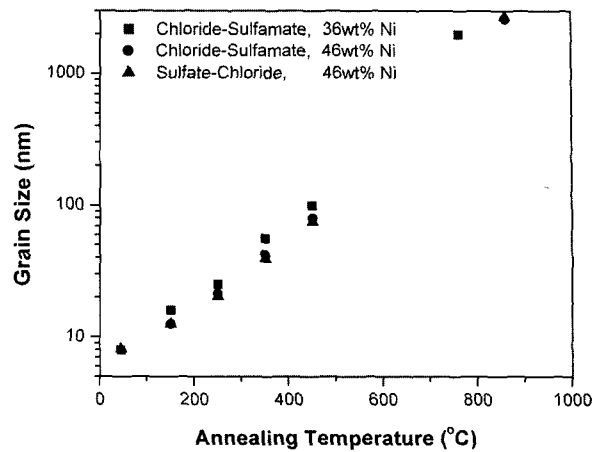
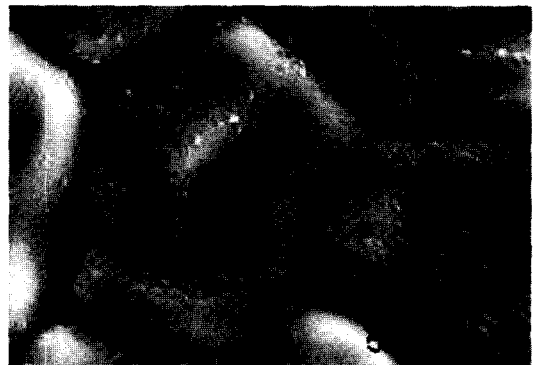


Fig. 7. Grain size as a function of annealing temperature.



(a) Chloride-sulfamate, 36wt%Ni, 760 °C, 1h



(b) Chloride-sulfamate, 46wt%Ni, 860 °C, 1h



(c) Sulfate-chloride, 46wt%Ni, 850 °C, 1h

Fig. 8. SEM micrography of electrodeposited Fe-Ni alloys annealed at high temperature.

사진에서 직접 측정하였다. 나노 결정질의 경우는 Scherrer 식이 결정립 크기를 결정하는데 매우 유용하지만, 결정립 크기가 커지면 이 식을 적용하기 곤란하기 때문이다<sup>15)</sup>. 그림 8은 고온에서 열처리한 전착 합금의 표면 사진이다.

그림 9와 그림 10은 열처리한 전착 합금의 투자율을 100 kHz와 1 MHz에서 측정한 것이다. 먼저 둘 다 투자율이 450°C 근처까지는 감소하다가 이후에는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 결정립 크기가 80~150 nm 보다 작을 경우, 위에서 설명한대로 나노결정질 합금에서 결정립 크기가 증가하고 전기비저항이 감소하여 투자율이 감소하는 것으로 생각한다. 이보다 결정립이 커질 경우는 일반적인 결정질이 되어 결정립이 클수록 투자율이 증가하는 것이다. 투자율을 100 kHz에서 측정한 결과 저온 영역에서는 chloride-sulfamate 용액을 사용한 46 wt%Ni 합금이 전착 상태에서 최대 3700이었다. 고

온에서는 36 wt%Ni 합금을 860°C에서 열처리 한 것이 5500 이상이었다. 한편 1 MHz에서 측정한 결과는 전 열처리 온도에서 36 wt%Ni 합금의 투자율이 가장 높았다. 전체적으로 볼 때 chloride-sulfamate 용액으로 전착한 합금이 투자율이 높으며, 100 kHz에서는 열처리로 투자율을 더 높일 수 있으나 1 MHz에서는 전착 상태가 투자율이 더 높았다. 이것은 고주파 대역으로 갈수록 금속계 연자성 재료는 나노결정질 상태가 유리하다는 것을 나타내고 있다.

Chloride-sulfamate 용액으로 전착한 합금의 투자율이 높은 이유는 명확하게 알 수는 없지만 불순물의 영향을 알아보기 위하여 전착 합금에 대해 황 함량을 분석하였고 그림 11에 나타내었다. 황은 Fe-Ni 합금의 연자성 특성을 떨어뜨리나 전착 용액의 금속염과 첨가물에 포함되어 있어 전착 합금에 존재하게 된다. Fe-Ni 합금은 첨가제를 사용하지 않으면 내부응력이 많이 생기고 대부분의 경우 전착 자체가 매우 어려워진다. 그림에서 보는 바와 같이 황은 전착 상태에서 0.05~0.07 wt% 정도 있다가 550~650°C 정도로 열처리를 해야 빠져나가는 것을 알 수 있다. 전착 상태에서는 sulfate-chloride 용액을 사용할 때가 chloride-sulfamate 용액 보다 황 농도가 높았다. 이것은 투자율 저하의 한 원인이 될 것이다.

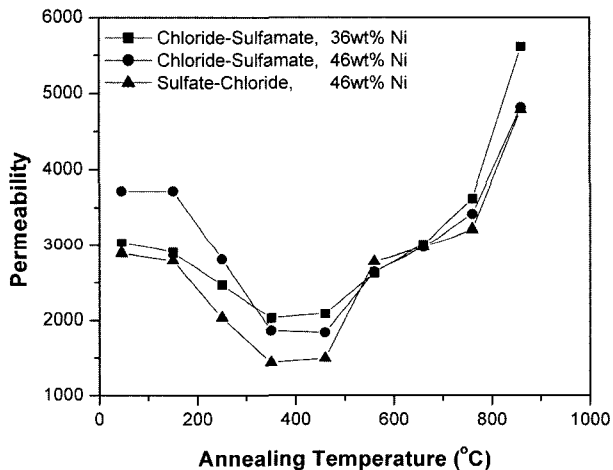


Fig. 9. Permeability as a function of annealing temperature (100 kHz).

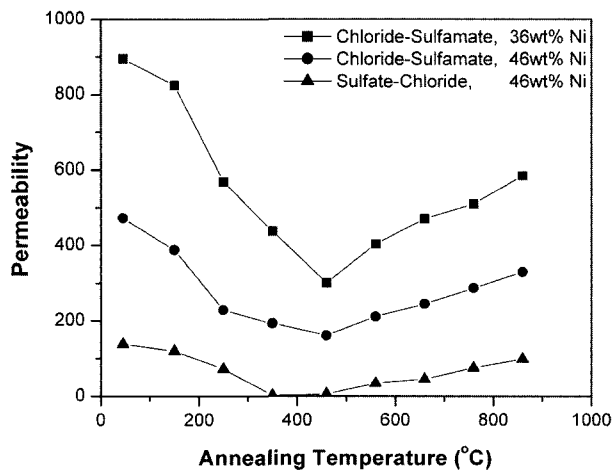


Fig. 10. Permeability as a function of annealing temperature (1 MHz).

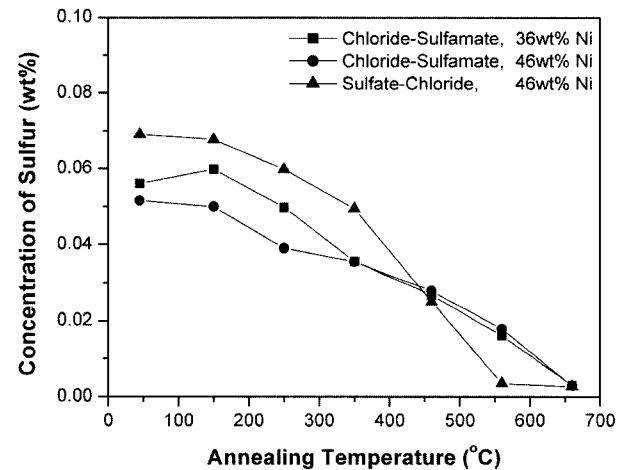


Fig. 11. Sulfur content as a function of annealing temperature.

#### 4. 결 론

전착용액으로 iron sulfate와 nickel chloride, iron chloride와 nickel sulfamate 두 가지를 사용하여 전착한 Fe-46 wt%Ni과 Fe-36 wt%Ni 합금의 미세조직과 자성특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을

얻었다.

1. 전착한 Fe-46 wt%Ni 합금은 FCC 구조였으며 결정립의 크기가 10 nm인 나노결정질이었다. Fe-36wt%Ni 합금은 FCC+BCC 구조의 혼합상이 나타났으며 결정립의 크기는 이보다 더욱 작았다. 결정립의 크기는 Fe 함량이 높을수록, FCC 단일 구조보다는 FCC+BCC 혼합상일 때 작아졌으며 용액의 종류와는 무관하였다.

2. 전착상태에서의 실효투자율은 고주파 대역으로 갈수록 Fe-36 wt%Ni 합금이 우수하였다. 이는 결정립 크기가 작아짐에 따라 전기비저항이 커지고 와전류 발생이 줄어들기 때문이다.

3. 열처리 온도가 300°C 근처까지는 결정립의 성장이 느리다가 450°C부터 급격한 성장을 보였다. 이에 따른 투자율의 변화는 감소하다가 증가하는 양상을 보였다. 나노결정질 범위에서는 결정립 크기의 증가가 투자율 감소의 원인이며, 결정립 크기가 80~150 nm 보다 클 경우는 결정립 크기가 증가함에 따라 실효투자율이 증가한다. 100 kHz에서는 열처리에 의한 실효투자율 증가가 가능하고, 1 MHz의 고주파 대역에서는 전착상태의 실효투자율이 가장 높아 고주파로 갈수록 나노결정질이 연자성 특성 향상에 유리함을 알 수 있었다.

4. 전착용액은 iron chloride와 nickel sulfamate를 사용하는 것이 황 농도가 낮아 실효투자율을 높이는 한가지 방법이 된다.

## 감사의 글

본 연구는 21C 프론티어연구개발사업 중 하나인 차세대소재성형기술개발사업의 연구비(과제번호 M101KF010001-03K0601-01410) 지원으로 수행되었

으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Metals Handbook, 10th ed., ASM, 2 (1990) 770.
2. 임태홍, 이흥렬, 고주파용 Fe-Ni계 박판 자심재 제조 기술 개발, 산업자원부 연구보고서 (2000).
3. A. Robertson, U. Erb, G. Palumbo, Nanostruc. Mater., 12 (1999) 1035.
4. Elżbieta Jartych, Jan K. Żurawicz, Dariusz Oleszak, Marek Pękała, J. Magn. Mater., 208 (2000) 221.
5. F. Czerwinski, H. Li, M. Megret, J. A. Szpunar, Scr. Metall., 37 (1997) 1967.
6. C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, G. Palumbo, Nanostruct. Mater., 5 (1995) 513.
7. Hongqi Li, Fereshteh Ebrahimi, Mater. Sci. Eng., A347 (2003) 93.
8. T. Osaka, M. Takai, Y. Sogawa, T. Momma, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2092.
9. G. Herzer, IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 3327.
10. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Pub. Co., Massachusetts, (1972) 291.
11. R. M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New Jersey (1963) 104, 111, 571.
12. X. Y. Qin, J. G. Kim, J. S. Lee, Nanostruc. Mater., 11 (1999) 259.
13. R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, J. Appl. Phys., 49 (1978) 1653.
14. G. Herzer, Mater. Sci. Eng., A133 (1991) 1.
15. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Pub. Co., Massachusetts, (1978) 127.