



전착법에 의한 Fe-45 wt%Ni-P 합금의 조직과 자기적 성질에 관한 연구

구승현^{a*}, 이흥렬^a, 김동환^b, 황태진^a, 임태홍^a

^a한국생산기술연구원 나노표면기술팀, ^b고려대학교 재료공학부

A Study of Structures and Magnetic Properties of Electrodeposited Fe-45 wt%Ni-P Alloys

SeungHyun Koo^{a*}, HeungYeol Lee^a, DongHwan Kim^b,
 TaiJin Hwang^a, TaiHong Yim^a

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

^bMaterial Science Engineering, Korea University
 (1, 5-ka Anman-dong Sungbuk, Seoul, 136-701, Korea)

(Received 27 October 2003 ; accepted 1 December 2003)

Abstract

The microstructures and magnetic properties of electrodeposited Fe-45 wt%Ni-P alloys have been investigated. The structures of electrodeposited Fe-45 wt%Ni alloy was FCC i.e. γ phase and the size of crystallite was 10 nm. The structure of electrodeposited Fe-45 wt%Ni-1 wt%P alloy showed γ phase and 7 nm sized nanocrystalline. The electrodeposited Fe-45 wt%Ni-P alloys containing 2~3 wt% of P exhibited $\gamma + \alpha$ dual phases. The electrodeposited Fe-45 wt%Ni-P alloys above 3.5 wt% showed an amorphous structure. P in the alloys acted grain refining and phase changing element. The resistivity of the electrodeposited alloys increased with P contents. Effective permeability at high frequency (above 1 MHz) increased with P contents up to 2 wt% and this was ascribed to the easier magnetization rotation owing to the reduction of eddy current. Effective permeability decreased with P contents above 3 wt% and this was ascribed to the transformation of the ferromagnetism of Fe-45 wt%Ni alloy gradually into paramagnetism with the introduction of P into the electrodeposited alloy matrix.

Keywords : Fe-Ni-P alloys, Electrodeposition, Nanocrystalline, Permeability

1. 서 론

Fe-Ni합금은 연자성 재료로서 투자율이 높아 통상 permeability alloy의 약칭인 퍼멀로이(permalloy)로 불리운다¹⁾. 퍼멀로이는 합금중 Ni의 조성이 35~90 wt% 범위에 속한다²⁾. 이중 Fe-45 wt%Ni 합금은 Fe-Ni 합금중 포화자속밀도가 가장 높으므로³⁾ 저Ni계 퍼멀로이로서 규소강판보다 투자율이 크면서 포화자속밀도가 커야하는 부분에 응용된다. 본 연구팀에서는 전착법으로 Fe-45 wt%Ni 합금과 Fe-50 wt%Ni 합금등 저 Ni계 퍼멀로이를 제조하는 기술

을 개발하였으며 이재료의 결정립 크기는 8~9 nm 인 나노결정립 재료임을 확인하였다⁴⁾.

연자성 재료의 경우 나노결정립재료의 보자력은 결정립크기의 6승에 비례한다⁵⁾. 일반적으로 연자성 재료의 경우 보자력이 작을수록 연자성 특성이 우수하다. 전착법에 의한 Fe-45 wt%Ni 합금의 경우도 나노결정립재료이므로 결정립 크기를 줄인다면 연자성 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 그런데 P첨가는 나노결정립 재료인 전착 Ni의 결정립을 미세화시킬 수 있다⁶⁻⁸⁾. Ni-P 전착에 대한 연구는 경도의 향상, 내식성 향상, 내마모성의 향상 등 다양한 목적으로 많은 연구가 수행되었으며 상업적으로는 무전해 도금 방식으로 사용된다.

*Corresponding author. E-mail : kshyun75@korea.ac.kr

또한 전착된 나노결정립 Fe-Ni 합금에서도 P첨가는 결정립을 줄이는데 유용하다⁹⁾는 보고가 있다.

본 연구에서는 전착법으로 제조되는 저 Ni계 퍼멀로이인 Fe-45 wt%Ni 합금의 결정립을 미세화시키기 위하여 P를 첨가하였으며 이 P가 미세조직과 자성특성에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

Fe-Ni 합금 전착 용액으로 황산염 용액, 염화물 용액, 인산염 용액, 설페이트 용액 등이 있다. 이 중 설페이트 용액을 Fe-45 wt%Ni 합금 전착용액으로 선택하였으며 P첨가를 위해 이 용액에 차아인산염을 첨가하였다. 여기에 pH 완충제로서 붕산을, 광택제와 응력완화제로서 사카린을, 산화방지제로서 아스코브릭을 그리고 표면의 계면 활성제로서 라우릴 설페이트를 사용하였다. 전착 도금시 음극 표면에 발생하는 수소와 용액의 농도 차를 없애주기 위해서 교반이 필요하다. 여기서 선택한 방법은 패들 방식이다. 패들은 음극과 양극사이에서 왕복운동을 하여 전착용액을 교반 시켜준다. 전착장치의 개념도는 참고문헌¹⁰⁾에 있는 것과 동일하다. 도금용액의 온도는 45±0.5°C이었다. 용액의 pH를 맞추기 위해서 황산을 이용하였고 pH를 2.0으로 고정하여 실험하였다. 전착시편의 두께를 8 μm로 하기 위해서 전착시간을 7분으로 하였으며 전류밀도는 135 mA/cm²이었다.

결정립의 크기는 XRD 회절패턴의 퍼짐 현상을 이용하는 Scherrer eq.으로 계산하여 구하였다. Scherrer eq.은 다음과 같다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \tag{1}$$

- $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54050\text{\AA}$
- B : 회절폭 rad($\Delta 2\theta$)
- θ_B : 회절각

전착시편의 비저항은 4 point probe법으로 측정하였으며 기기의 모델 번호는 CMT-SR1000N이다.

실효투자율은 페라이트 코아법으로 측정하였다. 측정방법은 참고문헌¹⁰⁾에 있는 방법과 동일하다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 전착된 Fe-45 wt%Ni 합금 및 Fe-45 wt%Ni-X wt%P 합금 시편의 XRD 회절패턴을 나타내고 있다. Fe-45 wt%Ni 합금의 회절 패턴은 fcc

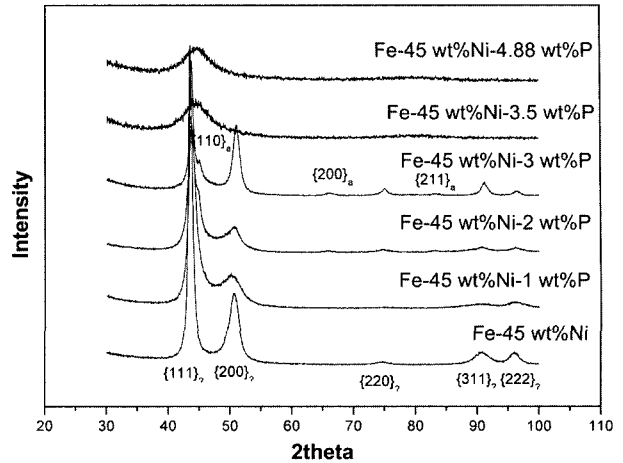


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Fe-45 wt%Ni-P alloys.

구조임을 보여 준다. 또한 모든 (hkl)면의 회절패턴은 퍼짐 현상을 보여주고 있다. 이것은 전착시편의 결정립이 나노미터 크기로 미세화 되었기 때문이다. 그리고 전착시편에 P가 첨가되었을 경우 회절패턴의 퍼짐 현상이 더욱더 두드러지게 나타났다.

P 첨가량이 3.0 wt% 이하일 경우 전착시편의 회절패턴에는 다양한 면의 회절피크가 나타났다. 그러나 P가 3.5 wt% 이상 함유하게 되면 넓게 퍼진 하나의 회절패턴 형상이 나타난다. Scherrer eq.으로 계산된 결정립의 크기는 1.66 nm이다. D. B. Lewis 등은 Ni-P 전착 시편의 경우 1.5 nm이하이면 비정질 상으로 판단 하였다⁶⁾. 그리고 이들은 P가 조직에 직접적으로 영향을 미치며 8 wt%P에서 완전히 비정질화 한다고 하였다. G. Mc Mahan 등은 16at%P에서 비정질화가 되며 계산된 결정립의 크기는 1nm 정도로 판단한다⁷⁾. D. H. Jeong 등의 보고에 의하면 Ni-P 이원 합금 도금에서 전착층 내에 P 첨가량이 6.54 wt% 이상 함유하게 되면 전착시편은 결정질 재료에서 비정질 재료로 상변화 한다고 하였다¹²⁾. K. Sridharan 등은 10 wt%P 이상이 되어야 전착된 Ni-P 시편이 완전히 비정질이 되고 Ni 조성이 각기 다른 Fe-Ni-P 합금의 경우 7 wt%P 이상에서 비정질이 된다고 하였다⁹⁾. 그림 2는 P가 첨가되지 않은 Fe-45 wt%Ni 전착시편의 회절패턴과 4.88 wt% P를 함유한 전착시편의 회절 패턴을 비교해 놓았다. 두개의 회절패턴을 비교해보면 결정질 재료가 과잉된 P 첨가에 의해 비정질 재료로 상변화 한다는 것을 확인할 수 있다. P가 3.5 wt% 이상일 때 계산된 결정립의 크기가 같고 넓게 퍼진 하나만의 회절패턴 형상이 나타나는 결과로부터 전착된 Fe-45 wt%Ni 합금의 경우 P가 3.5 wt% 이상 첨가되면 비정질화 한다는 것을 알 수 있다.

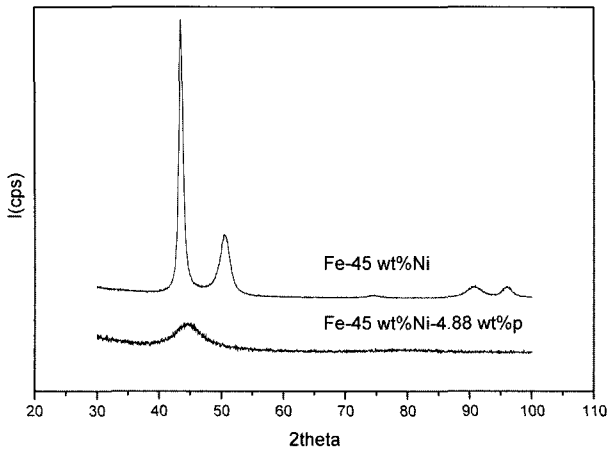


Fig. 2. Diffraction patterns of electrodeposited Fe-45 wt%Ni alloy and Fe-45 wt%Ni-4.88 wt%P alloy.

그러나 그림 1에서 2 wt%P, 3 wt%P가 첨가된 합금의 경우 회절패턴에서 BCC구조를 갖는 α상의 {200}, {211} 회절피크가 관찰된다. α상의 {110} 회절피크는 γ상의 {111} 피크와 비슷한 위치에서 회절이 일어난다. 더구나 결정립이 미세하여 각 피크가 퍼지게 되면 중첩되게 된다. 그림 3은 Fe-45 wt%Ni-2 wt%P 전착시편의 FCC구조를 갖는 γ상인 {111} 회절패턴 부위를 확대한 것이다. 이 회절패턴을 γ상의 {111} 피크와 α상의 {110} 피크로 분리하였다. 분리된 피크는 회절이 일어나는 각도에 잘 대응된다. 그러므로 2 wt%P, 3 wt%P가 첨가된 합금의 경우 α상과 γ상이 공존하고 있다고 판단된다. Ni-P^{6,8)} 및 Fe-Ni-P⁹⁾ 합금 전착연구에서도 혼합상이 존재한다고 보고하고 있다. 이 경우는 비정질상과 나노결정립상으로 이루어진 것이다. 그러나 Ni가 45 wt%인 Fe-Ni-P 삼원계 합금에서는 α상과 γ상의

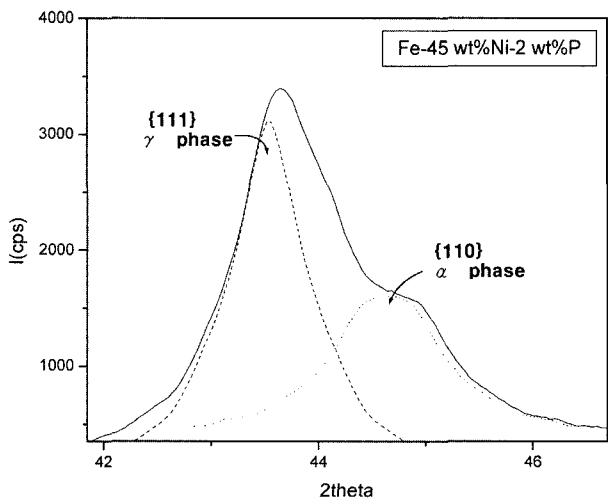


Fig. 3. X-Ray diffraction pattern showing the fitted profiles for α and γ phases in an electrodeposited Fe-45 wt%Ni-2 wt%P alloy.

Table 1. The crystallite size of electro-deposited Fe-45 wt%Ni-P alloys (nm)

P concentration (wt%)	0	1	2	3	3.5
γ phase{111}	10.34	7.54	9.92	16.66	1.66
α phase{110}			6.77	5.52	

혼합상을 이루게 된다. 이상 전착법으로 제조된 Fe-45 wt%Ni-P 합금의 X-선 회절 실험결과 이 합금의 상은 P가 증가함에 따라 γ상 단상상태에서 γ+α상 혼합상 상태 그리고 비정질상 단상 상태로 변함을 알 수있다. P가 2 wt% 및 3 wt% 첨가된 합금의 경우는 γ+α 혼합상태이므로 분리된 X-선 회절피크를 이용하여 각상의 결정립 크기를 계산하였다. P 조성에 따른 Fe-45 wt%Ni-P 합금의 결정립 크기는 표 1과 같다.

P가 첨가되지 않은 시편의 경우 결정립 크기는 약 10 nm이었다. 그러나 전착시편 내에 P 첨가량이 1 wt%일 때 결정립 크기는 7 nm 정도의 나노 결정립을 가지는 것으로 나타났다. 그리고 P 첨가량이 3.5 wt% 되었을 경우 계산된 결정립 크기는 1.66 nm 이나 이는 비정질상이다.

첨가된 P의 조성이 증가함에 따라 합금이 단상일 경우는 결정립이 작아진다. 혼합상인 경우 γ상의 결정립은 커지나 α상의 결정립은 작아지는 경향을 나타낸다. 표의 α상 및 γ상의 분율을 다음 식¹³⁾들을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{I_\gamma}{I_\alpha} = \frac{R_\gamma C_\gamma}{R_\alpha C_\alpha}, \quad C_\alpha + C_\gamma = 1 \quad (2)$$

여기서 C는 각상의 분율, I는 각상의 X-선 회절 패턴의 적분강도이며 R은 다음과 같다.

$$R = \left(\frac{0}{v^2}\right) \left[|F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] e^{-2M} \quad (3)$$

여기서 v는 각상의 단위격자의 부피, F는 구조인자, P는 다중도인자, θ는 브래그각, e^{-2M}은 온도인자이다. P가 2 wt% 첨가된 합금의 γ상과 α상의 분율은 각각 0.776, 0.224이고 P가 3 wt% 첨가된 합금의 γ상과 α상의 분율은 각각 0.756, 0.244이다. 이 분율을 대응되는 상의 결정립 크기에 곱하여 합한 평균 결정립 크기는 P가 2 wt%인 합금의 경우 7.69 nm, P가 3 wt%인 합금의 경우 13.8 nm이다.

Fe-45 wt%Ni 합금은 P첨가에 의해 혼합상 상태가 되었을 경우에 P 첨가량이 증가하면 결정립 크기는 오히려 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 P

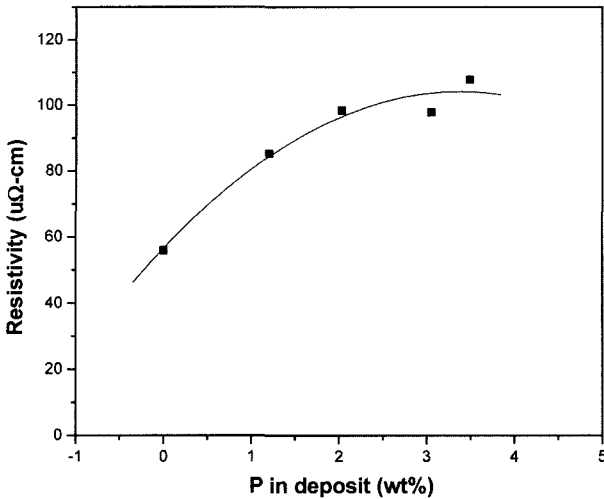


Fig. 4. Variation of resistivity with phosphorus content of electrodeposited Fe-45 wt%Ni-P alloys.

첨가량이 증가함에 따라 α상의 분율이 커지고 α상 결정립은 점점 더 작아지면서 비정질이 되는 것으로 생각된다. P첨가에 의해 Fe-45 wt%Ni 합금의 결정립 크기는 작아지나 γ+α 혼합상 상태가 되면 α상 분율이 늘어나고 그 크기는 작아지게 되고 이러한 미세화 과정을 거쳐 비정질상으로 변하게 되는 것으로 생각된다.

그림 4는 전착합금의 P 함량에 따른 비저항 값의 변화를 보여주고 있다. P는 전착시편의 결정립 성장을 억제하여 결정립 크기를 줄이거나 비정질화시키는 원소이다. 나노미터 크기를 갖는 결정립의 경우 입계의 원자 분율이 매우 높게 나타난다. 전착시편 내의 함량이 증가함에 따라 결정립 크기가 작아져 결정립계의 원자 분율이 증가하면 결정립계에서의 전자 산란 빈도가 증가하게 되어 비저항 값이 증가하게 된다. 그러나 P가 3 wt% 첨가되었을 때 결정립의 크기는 P가 첨가되지 않은 합금의 것과 같아진다. 결정립계에서의 산란에 의한 비저항만을 고려한다면 P가 첨가되지 않은 합금과 같아야 할 것이다. 그러나 P가 3 wt% 첨가된 합금의 비저항이 P가 첨가되지 않았거나 P가 1 wt% 첨가된 합금의 것 보다 높게 나타났다. 이는 전착 시편내에 있는 P도 비저항을 증가시키는 즉 전자산란을 야기시키는 요소로 작용했음을 나타내는 것이다.

연자성 재료의 경우 나노결정립재료의 보자력은 결정립크기의 6승에 비례한다⁵⁾. 보자력이 작을 수록 연자성 특성이 우수하므로 나노결정립재료의 경우 결정립을 미세화시킴으로써 투자율을 증가시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 그림 5는 페라이트 코아법을 사용하여 측정된 전착합금의 실효투자율 변화를 보여주고 있다. P가 첨가되지 않은 전착

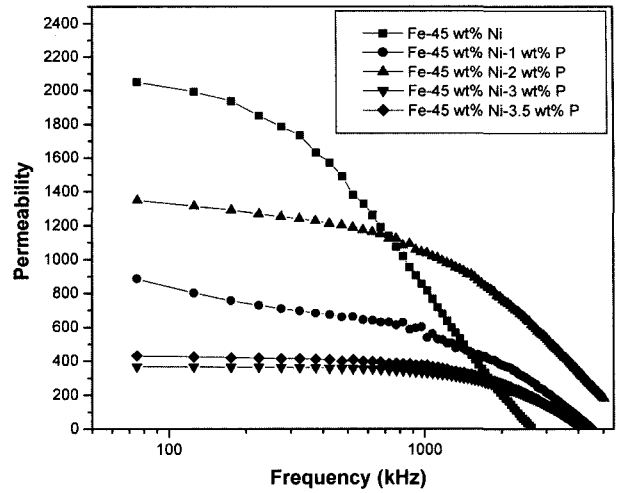


Fig. 5. Variation of the permeability of Fe-45 wt%Ni-P alloys with frequency (ferrites core method).

시편의 실효투자율은 주파수 0.1 MHz 영역에서 약 2000 정도를 나타내고 있다. P 함량이 2 wt% 경우 실효투자율이 1400 정도로 나타났다. 그러나 P 첨가량이 3.5 wt%인 경우 800 정도의 낮은 실효투자율을 보여주고 있다. P 첨가에 의한 결정립 크기 감소로 높은 투자율을 기대했으나 나타나지 않았다. 이는 첨가된 P가 자벽이동에 의한 자화가 주자화 모드인 저주파에서 자벽이동을 방해하기 때문으로 생각된다. 그러나 P가 첨가되지 않은 전착시편의 경우 주파수가 증가할수록 투자율이 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있는 반면 P의 첨가량이 증가할수록 주파수 증가에 따른 투자율의 감소 폭이 작아진다. 상대적으로 고주파 영역인 1 MHz 이상에서는 P가 첨가된 전착시편의 투자율이 높게 나타난다. 고주파에서 연자성재료의 주 자화 모드는 스핀회전자화이다. 고주파에서 와전류 발생이 감소하면 스핀회전자화가 용이하여 연자성재료의 투자율이 증가하게 된다¹⁴⁾. 자심손실의 주요 구성성분인 와전류 손실의 수식은 다음과 같으며 비저항에 반비례함을 알 수 있다. 즉 비저항이 높아지면 와전류

$$P = \frac{10^{-9} \pi^2 d^2 B_0^2 f^2}{6\rho} \text{ erg/sec cm}^3 \quad 15)(4)$$

- d : 자심재료 두께(cm)
- B₀ : 자심의 자속밀도(Gauss)
- f : 주파수(Hz)
- ρ : 비저항(Ωcm)

의 발생이 억제된다. 그러므로 고주파인 1 MHz 이상에서의 실효투자율은 비저항이 클수록 높게 된다. 한편, Ni는 강자성체이나 P가 12 at% 이상이 되

어 완전 비정질상이되면 상자성체가 된다⁸⁾고 한다. P의 첨가는 비저항을 높여 와전류발생을 감소시킴으로써 고주파에서 연자성 특성을 향상시킨다. 그러나 과도한 P는 강자성체를 상자성체로 변환시키므로 투자율을 떨어 뜨리게 된다. Ref 8에 있는 자료를 검토했을때 전착된 Ni 속의 P가 0, 4, 8 at%, 즉 0, 2.22, 4.35 wt%로 증가함에 따라 H=0.1T에서의 Ni의 자화값은 1.8, 0.3, 0.25 emu/g로 급격하게 감소함을 알 수 있다. 그러므로 첨가된 P량이 증가함에 따라 외부자기장에 대한 자화값의 비인 투자율이 감소하는 것으로 추정할 수 있다. 그림 5에서 P첨가된 삼원계 합금 중 P가 2 wt% 첨가된 합금의 경우 고주파에서의 투자율 특성이 가장 우수하다. 그러므로 P는 전착법으로 제조된 저 Ni계 퍼멀로이의 고주파에서의 연자성특성을 향상시킬 수 있는 원소임을 알 수 있다.

4. 결 론

전착법으로 제조된 저 Ni계 퍼멀로이인 Fe-45 wt%Ni 합금의 미세조직과 자성특성에 미치는 P의 영향을 알아보고자 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전착법으로 제조된 Fe-45 wt%Ni합금의 조직은 γ 상이었으며 결정립 크기가 10 nm인 나노결정립 조직이었다. Fe-45 wt%Ni-P 합금의 조직은 P첨가량이 증가함에 따라 γ 상 단상 상태에서 $\gamma + \alpha$ 혼합상 상태로 그리고 비정질상 단상상태로 변화하였다. Fe-45 wt%Ni-P 합금의 결정립 크기는 γ 상 단상일 경우 P첨가에 의해 작아진다. $\gamma + \alpha$ 혼합상 조성에서는 P조성이 증가하면 이합금의 α 상 분율이 증가하고 α 상의 결정립 크기는 감소하나 γ 상 결정립의 크기는 증가하였다. P가 3.5 wt%이상 첨가된 Fe-45 wt%Ni-P 전착합금은 비정질상으로 변화하였다. 전착법으로 제조된 Fe-45 wt%Ni-P 합금에서 P는 결정립 미세화와 상변화를 야기하는 인자로 작용하였다.

2. Fe-45 wt%Ni-P 전착합금에서 P는 비저항을 증가시킨다. 전착합금에 첨가된 P는 결정립을 미세화시켜 결정립계 분율을 높임으로써 입계에서의 전자산란 빈도를 높이게 되기 때문이다. 또한 첨가된 P가 직접 전자산란의 요소로 작용함으로써 전착합금의 비저항을 높이게 된다.

3. 전착법으로 제조된 Fe-45 wt%Ni 합금에 P가 첨가되면 스핀회전자화가 자화의 주 모드인 1MHz 이상 고주파영역에서 주파수 증가에 따른 투자율 저하속도가 낮아지고 투자율이 높아지는 것으로 나타났다. 이는 P첨가에 의해 전착합금의 비저항이

증가하여 와전류의 발생이 감소하였기 때문이다. 주파수 1 MHz 이상에서 P가 2 wt% 첨가된 합금의 투자율이 높게 나타났다. 그러나, Ni에 첨가된 과도한 P는 Ni을 상자성체화 시키게 되는 바 P가 3 wt% 이상 첨가된 합금의 경우 P증가에 따라 투자율이 저하하는 것은 이와 같은 요소가 작용했기 때문으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 21C 프론티어연구개발사업중 하나인 차세대 소재성형기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1972) 525.
2. E. P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, vol. 2, North-Holland Publishing Com., Amsterdam, (1980) 123.
3. R. M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, (1963) 109.
4. 임태홍, 박용범, 강 탁, 전병기, 제2회 21C 프론티어 연구개발사업 Workshop, 차세대 소재성형기술개발사업, (2003) 211-219.
5. G. Herzer, IEEE, Tras. Magn. 26, 5 (1990) 1397-1402.
6. B. D. Lewis, G. W. Marshall, Surf. Coat. Technol., 78 (1996) 150-156.
7. G. Mc Mahon, U. Erb, J. Mat. Sci. Letters, 8 (1989) 865-868.
8. C. C. Hu, A. Bai, Mat. Che. and Phys., 77 (2002) 215-225.
9. K. Sridharan, K. Sheppard, J. Mat. Pro. Tech., 68 (1997) 109-116.
10. 허영두, 이홍렬, 황태진, 임태홍, 한국표면공학회, 36(6) (2003) 455-460.
11. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1978) 102.
12. D. H. Jeong, U. Erb, Mat. Sci. Forum. Vols. 408-412 (2002) 925-930.
13. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing company, Massachusetts, (1978) 407-415.
14. 노태환, 한국자기학회지, 8, 4 (1998) 255-260.
15. B. D. Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing company, Massachusetts, (1972) 497.