

## Ni-Fe의 도금 층의 조성과 표면 형상에 영향을 미치는 도금인자들에 관한 연구

고영권 · 임태홍<sup>1</sup> · 이재호\*

홍익대학교 신소재공학과  
<sup>1</sup>한국생산기술연구원 생산기반기술본부

## The Effects of Electroplating Parameters on the Morphologies and Compositions of Nickel-Iron Alloy Electrodeposits

Yeong-Kwon Ko, Tai-Hong Yim<sup>1</sup>, and Jae-Ho Lee\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University  
72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791 Korea

<sup>1</sup>Div. of Production Technology, Korea Institute of Industrial Technology  
7-47 Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-840 Korea

**초 록:** Ni-Fe 전해도금 시 전류밀도, 펄스주기와 전류인가 방식, 도금욕의 Fe 이온의 농도, 첨가제 등의 인자들이 도금 층의 조성, 표면형상, 표면 경도에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 시편에 가해지는 전류밀도, 전류인가방식과 Fe 이온의 농도를 변화시킴으로써 Ni-Fe의 도금 층 내에 Ni-Fe의 조성을 조절하는 것이 가능하였고 또한 첨가제의 양을 변화시킴으로써 표면형상이 변화됨을 확인하였다. PC를 사용한 경우 직류를 사용한 경우보다 높은 550~600Hv의 경도값을 얻을 수 있었다. 사카린을 첨가한 경우 도금층의 잔류응력을 낮추어 균열이 없는 도금층을 얻었다. Ni-Fe의 단면의 조성을 분석함으로써 도금 층의 두께에 따른 조성의 변화를 확인하였다.

**Abstract:** Nickel iron (Ni-Fe) alloy coating was investigated. The effects of the current density, current type, pulse duration and bath compositions on the morphologies and surface hardness of nickel-iron deposits as well as the chemical compositions were investigated. The morphologies, surface hardness and chemical compositions of nickel-iron deposits were varied with current density, current type and bath compositions. The surface hardness was increased up to 550~600Hv when PC plating was employed. Crackless coating was obtained when saccharin was added. The change of composition with thickness was analyzed with EDS and FESEM.

**Key words:** nickel-iron, permalloy, anomalous codepositon, pulse plating, pulse-reverse plating

### 1. 서 론

퍼말로이(permalloy)란 투자율이 좋은 합금이란 뜻으로 니켈에 철이 합금된 자성재료를 말한다. 예전부터 니켈-철 합금은 다양한 산업분야에서 폭

넓게 응용되어 그 중요성이 날로 증대되고 있는 소재로서 기존에 우수한 연자성 특성을 가진 퍼말로이 합금과 아주 낮은 열팽창계수를 가진 인바 합금이 주요 관심에 대상이었으나 최근 들어 우주 항공 산업, 전자소재 산업 등 그 응용분야가 확대

\*Corresponding author  
E-mail: jhlee@hongik.ac.kr

되고 있는 추세이다.<sup>1)</sup> 특히, 니켈-철 합금은 소재 산업에서 다양한 연구가 진행되고 있으며 자성특성과 내마모성 특성에 관한 연구를 비롯하여 MEMS(Micro Electro Mechanical System)에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 니켈-철 합금의 제조 방법에는 증착법, 전기도금법, 스퍼터링법 등이 있으나 경제적인 효율성 측면에서 전기 도금법이 니켈-철 코팅에 주로 사용되고 있다.<sup>3)</sup> 전기도금법에 의한 니켈-철 합금도금층은 전류인가방식, 전류밀도, 첨가제, 도금층의 두께, 도금욕에서 철과 니켈에 농도비 등에 따라 그 조성이 변화하고 특히 전류인가방식에 따라 도금층의 경도 값이 달라지는 경향을 보이고 있으며 최근에는 음극 전체에 걸쳐 조성과 두께 분포가 균일한 도금층을 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>3,5)</sup> 본 연구에서는 금속이온농도, 전류인가방식, 첨가제, 전류밀도 등이 니켈-철 도금층에 미치는 영향을 살펴보고 균일한 조성의 도금 두께와 내마모성을 위한 경도증가 방안에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용된 니켈-철 도금욕은 니켈과 철의 금속 공급원으로서 황산니켈과 염화철을 포함하는 것으로 table 1에 도금조건을 나타내었다. 도금욕에서 포함된 붕산(boric acid)은 철의 환원속도를 증가시키는 역할을 하고 표면성질을 개선시키는 역할을 한다.<sup>6-9)</sup> 또한 음극에서의 수소발생으로 인해 pH가 올라가는 것을 붕산이온의 해리를 통한 완충 작용을 통해 막아준다. 사카린(sac-

charin)은 도금되면서 발생하는 도금층의 응력을 완화해주며, 결정립의 크기를 작게 만들어주는 역할을 한다. 소듐 로릴 설페이트는 음극에서 환원된 수소 기체가 쉽게 떨어지고, 도금층의 피트가 생기는 것을 방지한다. 마지막으로 아스코르빈산은 니켈-철 합금도금에서 2가철이 3가철로 산화되는 것을 막아준다.

니켈-철 합금 전기 도금액은 250 ml의 일정한 양을 사용하였으며 도금액을 자석교반기 (magnetic stirrer)를 이용하여 500 rpm의 고정된 교반속도로 교반하였다. 금속이 전착되는 음극으로는 구리-아연 합금(brass)을 사용하였고, 전착되는 면적은 1 cm<sup>2</sup> (1cm×1cm)로 고정하였으며, 양극으로는 백금 전극을 사용하였다. 본 연구에서는 직류를 이용한 정전류 도금법과 펄스 도금법, 펄스 리버스 도금법을 사용하여 그 결과를 비교하였다. 정전류 도금법에서 전류밀도는 10~80 mA/cm<sup>2</sup> 범위에서 하였다. 펄스 도금의 경우에는, 통전시간과 단전시간을 10ms~90ms 범위에서 정전류 도금법과 같은 전류밀도 범위에서 하였으며 총 통전량은 시간을 변화시켜 정전류 도금법과 같은 양의 두께가 되도록 하였다. 펄스 리버스 도금의 경우 통전시간을 90ms로 하였고 정전류와 역전류의 전류비는 3:1로 하였다. pH는 붕산을 사용하여 2.6~3.0의 값을 유지하였으며, 온도는 40~60°C 범위에서 하였다. 도금층의 경도는 미소경도계를 사용하여 측정하였으며 모재의 기계적 특성이 도금층에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 도금층의 두께는 Vickers 경도기의 압흔의 크기를 고려하여 40 μm로 하였다. 도금층의 표면 및 단면의 조성분석과 형상분석을 위해 EDS와 FESEM을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

전류인가 방식과 전류밀도를 변화시킬 때 도금층의 경도 변화와 조성 변화를 분석하였다. Fig. 1은 니켈-철 도금욕에서 철 이온의 농도를 0.2M로 고정하고 전류밀도와 전류인가방식에 따른 경도 변화를 나타낸 그림이며 table 2는 전류인가방식과 전류밀도 변화에 따른 조성분석표이다. 전기 도금법에 의해 생성된 니켈-철 합금은 도금층은 전류밀도보다는 전류인가 방식에 따라 경도 값에 변화가 민감하게 나타났다. 대체적으로 DC(direct cur-

**Table 1.** Electrodeposition bath conditions of nickel iron alloy

Chemical Compounds	Concentration
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.6 M
FeCl <sub>2</sub>	0.1-0.2 M
Boric acid	0.5 M
Ascorbic acid	1g/L
Sodium lauryl sulfamate	0.5g/L
Saccharin	0-0.4g/L
Temperature	40°C
Current Density	10-80mA/cm <sup>2</sup>

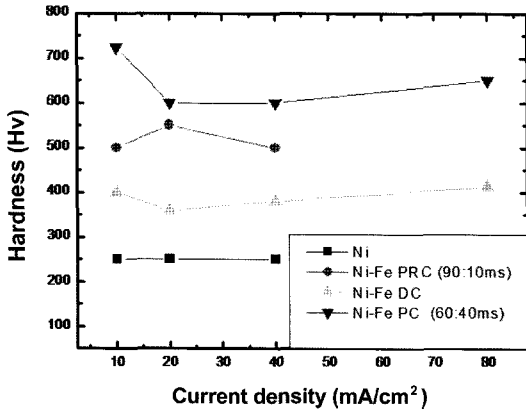


Fig. 1. The effects of current type and current density on the hardness of Ni-Fe deposits.

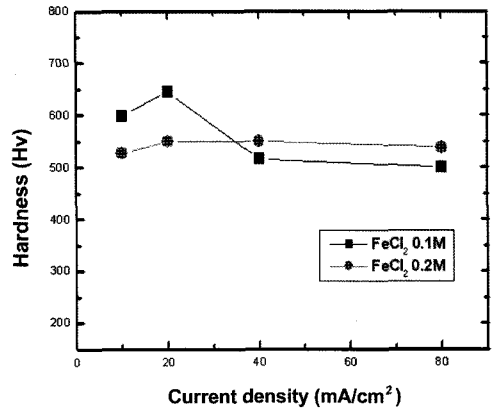


Fig. 2. The effects of FeCl<sub>2</sub> concentration on the hardness of Ni-Fe deposits.

rent) 보다는 PRC(pulse reverse current) 에서 PRC 보다는 PC(pulse current) 에서 보다 높은 경도 값에 측정되었다. 전류밀도에 대해서는 그 변화폭이 PC에서만 상대적으로 크게 나타났고 DC와 PRC에서는 전류밀도에 영향이 거의 없었다. 경도값에 영향을 미치는 주요인자는 전류인가 방식인 것을 알 수 있다. 하지만 table 2에서 보듯이 철 이온의 농도가 0.2M인 경우 EDS로 분석된 니켈-철 도금층의 철의 조성은 주로 사용되는 자성재료의 조성이 Ni-22Fe, Ni-50Fe 인 점을 감안할 때 향후 자성 재료에 적용하기에는 부적절하므로 도금욕에서 철 이온농도 조절이 필요하다.

철 이온의 농도를 0.1M로 낮추고 전해도금을 한 결과 니켈-철 합금 도금층의 경도값과 조성을 Fig. 2와 table 3에 나타냈다. 철 이온의 농도를 0.1M로 하여 실험한 결과 도금층의 경도 값의 변화는 크

Table 2. Compositions of Ni-Fe deposits with current type and current density

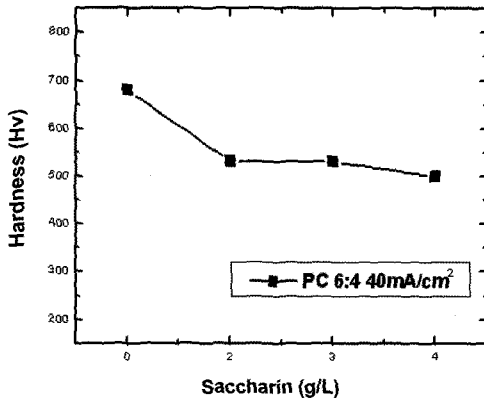
Current type	Current density			
	10mA/cm <sup>2</sup>	20mA/cm <sup>2</sup>	40mA/cm <sup>2</sup>	
DC	Ni(wt%)	35	14	17
	Fe(wt%)	65	86	83
PC	Ni(wt%)	31	17	15
	Fe(wt%)	69	83	85
PRC	Ni(wt%)	63	41	29
	Fe(wt%)	37	59	71

지 않으면서 조성은 향후 자성재료에 적용할 수 있는 범위에 데이터가 분석되었다. 이를 통해 도금욕에 철 이온의 농도가 감소하면 도금층에서 철의 조성이 감소함을 알 수 있다. 그리고 경도 값은 전류밀도와 철 이온의 농도에 크게 영향을 받지 않지만 도금된 니켈-철 조성은 민감하게 변화하는 것을 확인하였다. 니켈-철의 합금도금은 이상합금 석출현상을 보이는 도금계(anomalous codeposition system)로서 니켈의 철에 비해 더욱 귀한 금속임에도 불구하고 전착되는 도금층의 분석하여 보면, 철의 조성이 높게 나타나는 것을 알 수 있다.<sup>5)</sup> 이와 같은 이상합금현상에 대해서는 여러 연구자들에 의해 반응기구에 대한 연구가 진행되어 여러 가지 견해가 있으나 아직 반응기구에 대한 명확한 이해와 규정이 이루어지지 않고 있다. 그러나 table 2, 3에서 확인된 바와 같이 이상합금 현상은 전류인가 방식과 전류밀도에 변화에 따라 어느 정도 제어가 가능하다는 것을 보여주고 있다. 니켈-철 합금 도금은 이상합금현상으로 인해 도금층의 철의 조성이 도금욕에서 니켈과 철의 비 보다 훨씬 높았지만 전류밀도와 전류인가 방식을 변화함으로써 전착되는 철의 양을 감소시켜 자성재료의 조성에 가까운 도금층을 얻는 것이 가능하였다.

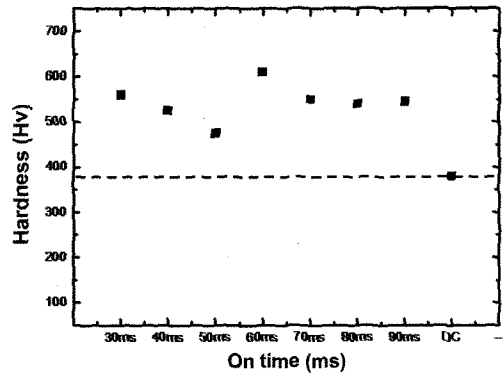
전기 도금법으로 형성된 니켈-철 합금 도금층은 600~700Hv에 이르는 경도와 전류인가방식을 이용한 조성 조절은 가능 하였지만 도금층의 표면에 균열이 존재하였다. 이러한 균열은 도금층의 잔류 응력에 의한 현상으로 결정립의 크기를 줄여주고

**Table 3.** Effect of FeCl<sub>2</sub> concentration on the compositions of Ni-Fe deposits with current type and current density

Current density		10mA/cm <sup>2</sup>	20mA/cm <sup>2</sup>	40mA/cm <sup>2</sup>	80mA/cm <sup>2</sup>
FeCl <sub>2</sub>					
0.1M	Ni(wt%)	44	60	70	66
	Fe(wt%)	56	40	30	34
0.2M	Ni(wt%)	31	17	15	15
	Fe(wt%)	69	83	85	85



**Fig. 3.** The effects of saccharin concentration on the hardness of Ni-Fe deposits.



**Fig. 4.** The effects of pulse on-time on the hardness of Ni-Fe deposits.

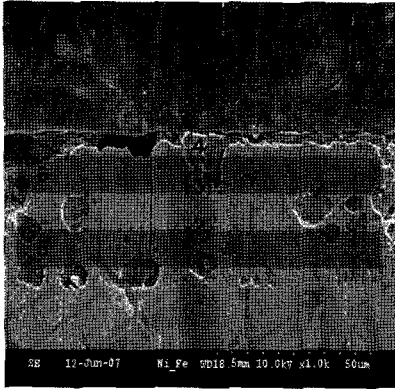
도금 시 발생하는 응력을 완화시켜주기 위하여 사카린 첨가하였다.<sup>2)</sup> 사카린 첨가에 따른 니켈-철 도금층의 표면형상 및 경도 변화가 어떻게 일어나는지 알아보았다. Fig. 3은 사카린 첨가량에 따른 도금층의 경도 변화를 나타낸 그림이다. 사카린의 첨가량에 따라 니켈-철 합금의 표면에 균열의 존재 유무가 결정되었는데, 사카린 첨가량 3g/L에서 균열이 없는 도금층이 형성되었다. 기존에 알려진 사카린의 역할은 결정립미세화를 통한 강도증가였으나, 본 실험에서는 오히려 사카린의 첨가에 따라 경도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 보고된 바 있는, 결정립의 결정구조가 FCC와 BCC가 공존하는 조성의 합금도금에서 사카린의 역할이 기존에 알려진 대로 결정립의 크기를 줄이는 것이 아니라 연구내용을 따른다고 볼 수 있다.<sup>2,9)</sup>

DC와 PC를 사용한 경우 도금층의 경도를 비교해본 결과 PC를 사용한 경우 DC를 사용한 경우보다 경도값이 증가 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

위와 같은 조건에서 전기 도금법으로 얻은 니켈-철 합금 도금층은 경도분석과 도금 두께에 따른 조성 분석을 위하여 40 μm 이상의 두께까지 도금하였다. 이렇게 얻은 니켈-철 합금 도금층의 두께에 따라 조성을 비교하였다. Fig. 5는 도금층의 두께에 따른 조성분석 결과이다. 1~4는 좁은부분 (spot) 조성 결과이며 조성의 대표성을 고려하여 5, 6은 넓은부분 (band) 조성 결과이다. 니켈-철 단면의 EDS분석을 통하여 두께 30 μm까지는 도금층의 조성이 비교적 균일하였지만 30 μm 이상 표면에 가까운 경우 니켈의 조성이 감소하였다. 이는 도금액의 용량 등을 고려할 때 용액내의 작은 농도 변화가 표면에서의 큰 조성 변화를 가지고 올 수 있으며 도금액을 보충하거나 reservoir 등을 통하여 용액을 순환시켜 도금층이 조성을 일정하게 하여야 한다.

**4. 결 론**

니켈-철 합금 도금층 내에서 니켈과 철의 비율



	Ni (wt%)	Fe (wt%)	EDS
<b>1</b>	<b>44</b>	<b>56</b>	<b>spot</b>
<b>2</b>	<b>42</b>	<b>58</b>	<b>spot</b>
<b>3</b>	<b>42</b>	<b>58</b>	<b>spot</b>
<b>4</b>	<b>32</b>	<b>68</b>	<b>spot</b>
<b>5</b>	<b>41</b>	<b>59</b>	<b>band</b>
<b>6</b>	<b>35</b>	<b>65</b>	<b>band</b>

Fig. 5. Compositions of Ni-Fe deposit with thickness.

은 전류밀도, 전류인가방식, 첨가제의 양, 그리고 도금두께에 따라 다양하게 변화하였다. DC에서 보다 PRC나 PC에서 높은 경도값을 보였고 니켈의 조성을 제어하기도 용이하였다. 표면형상은 사카린 첨가량에 따라 변하였고, 사카린 첨가량 3g/L에서 균열이 없는 표면을 얻을 수 있었다. 니켈-철 합금 도금층의 단면을 EDS로 분석한 결과 두께에 따라 조성의 변화는 크지 않으나 도금액 조성의 변화에 따라 민감하게 변화하므로 도금액의 정확한 조절이 중요하다.

### 감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원의 지원으로 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. K. Msellak, J.-P. Chopart, O. Jbara, O. Aaboubi, J. Amblard, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 281 (2004) 295
2. C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb and G. Palumbo, Nano Structured Materials, 5 (1995) 513
3. K.-M. Yin, S.-L. Jan, Surface and Coatings Technology, 79 (1996) 252
4. K.-M. Yin, S.-L. Jan, C.-C. Lee, Surface and Coatings Technology, 88 (1996) 219
5. B. C. Baker, A. C. West, Electrochemical Acta, 44 (1999) 1567
6. K.-M. Yin, B.-T. Lin, Surface and Coatings Technology, 78 (1996) 205
7. P. Andricacos, C. Arana, J. Tabib, T. Dukovic and L. T. Romankiw, J. of Electrochemical Society, 136 (1989) 1336
8. D. L. Grimmett, M. Schwartz, K. Nobe, J. of Electrochemical Society, 137 (1990) 3411
9. D. L. Grimmett, M. Schwartz, K. Nobe, J. of Electrochemical Society, 140 (1993) 937