

전주성형한 Fe-Ni 합금 극박재의 나노결정질 조직에 관한 연구  
Nanocrystalline structure of electroformed Fe-Ni alloy thin foil

임태홍<sup>1\*</sup>, 이홍렬<sup>1</sup>, 구승현<sup>1</sup>  
(1) 한국생산기술연구원, 나노표면기술팀

초 록 : 전주는 표면코팅을 목적으로 하기보다 금속제품을 제조하기 위해 사용하는, 도금법과 유사한 기술이다. 다양한 조성의 Fe-Ni 합금들을 전주성형하여 극박형상으로 제조하였다. 2원계 Fe-Ni 합금의 결정립 크기는 10 nm 정도였으며 P 첨가에 의해 결정립 크기를 더욱 미세하게 할 수 있다. 전주한 2원계 Fe-Ni 합금들의 비저항은 전형적인 나노결정질 소재의 특성을 나타낸다.

1. 서 론

전해에 의해 순금속, 합금들을 전극에 석출시키는 전착공정은 나노결정질 금속이나 합금을 제조할 수 있는 방법이다. 전주는 표면코팅을 목적으로 하기보다 금속제품을 제조하기 위해 사용하는 도금법과 유사한 기술이다.<sup>1)</sup>음극에 전착시킨 금속이나 합금을 분리시켜 금속제품을 제조하는 전주는 나노결정질 금속이나 합금을 다양한 형상으로 제조할 수 있는 유용한 방법이 된다.

Fe-Ni 합금은 연자성, 열팽창특성, 내식, 내열 재료 등으로 다양하게 쓰이고 있다.

나노결정의 전착은 일반적으로 비평형 조건에서 일어나며 전착재는 결정립이 작고, 결정립계와 triple junction 의 부피 분율이 큰 비평형 조직을 갖는다. 또한 다른 비평형 공정으로 제조한 재료와 같이, 합금일 때는 고용 범위가 상당히 늘어난다. 예를 들면, 상온에서 Ni 에 대한 P의 고용도는 거의 없지만 전주성형한 Ni-P 합금은 P의 함량이 10 wt% 이상인 고용체를 이룰 수 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 전주성형한 Fe-Ni 합금 극박재의 나노결정질 조직과 제 3원소가 미세조직에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

연속전주 장비를 사용하여 Fe-Ni 합금 극박재를 제조하였다. 제조된 Fe-Ni 합금 극박재 제조 용액은 염화니켈, 황산철, 차아인산염 및 각종 첨가제를 첨가하여 제조하였으며, 전주성형 조건중 온도는 30 ~ 50 °C 이며, pH 는 2.0 ~ 3.0, 전류밀도는 50 ~ 100 mA/cm<sup>2</sup> 이었다. 그림1<sup>3)</sup>은 연속전주 성형 개념도를 보여주고 있다.

제조된 Fe-Ni 합금은 SEM-EDS를 사용하여 성분을 분석하였으며, XRD 및 TEM을 사용하여 결정립 크기를 확인 하였다. 그리고 열팽창 특성은 TMA 장비를 사용하여 확인하였다. 또한 비저항은 4 point probe 를 사용하여 측정하였다.

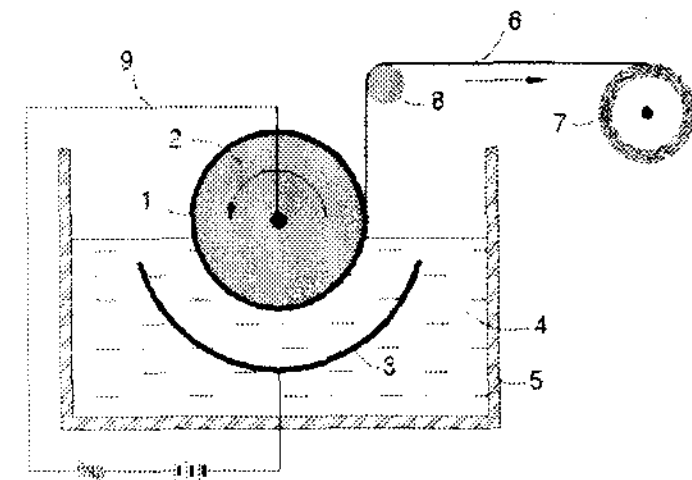


Fig. 1 Schematic diagram of electroforming

그림 2<sup>4)</sup>는 연속적으로 전주성형한 Fe-Ni 합금 극박재를 보여주고 있다. 크기는 폭 290 mm 이며, 두께는 7 μm 의 Fe-Ni 합금 극박재 이다.

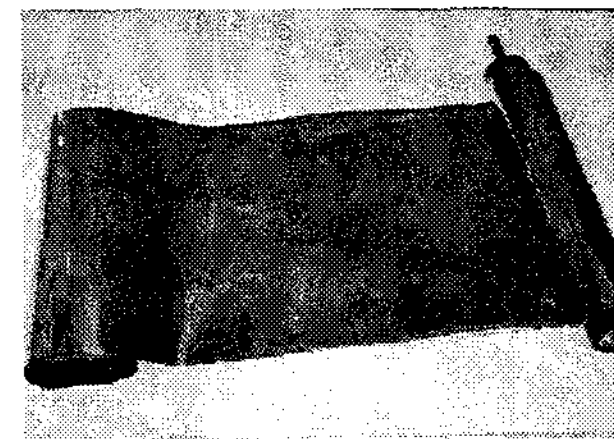


Fig. 2 Electroformed Fe-80wt%Ni foil

2.2 결과 및 고찰

그림 3은 전주성형한 Ni 및 Fe-Ni 합금의 XRD 회절 패턴이다. 용액의 조성과 전주 성형 공정을 조절하여 Ni 조성범위를 35 ~ 100 wt%로 할 수 있었다. 회절 피크의 퍼짐 현상을 관측하여 결정립 크기를 계산 하였으며, 결정립 크기는 10 nm 정도였다.

그림 4는 전주성형된 Fe-Ni 합금의 TEM 사진이다. 결정립크기는 XRD 회절의 퍼짐현상을 scherrer eq.에 적용하여 계산한 결정립 크기와 비슷한 10 nm 이다.

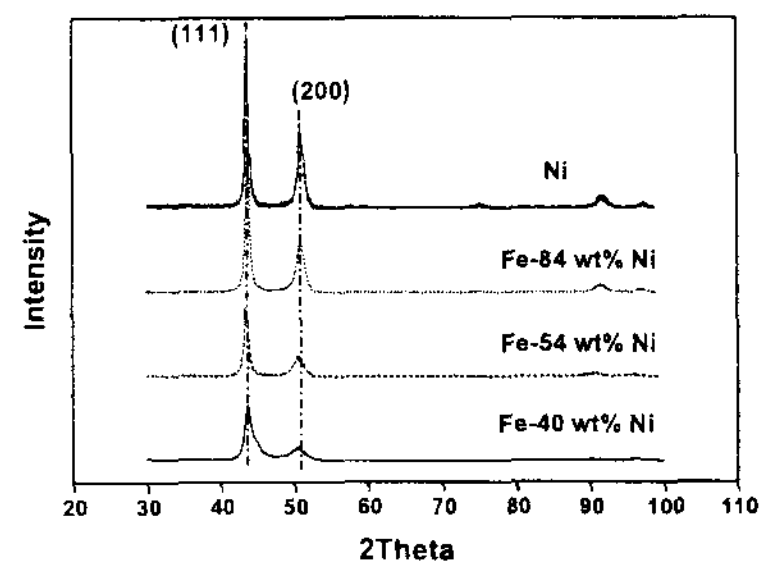


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of electroformed Fe-Ni foils and Ni foil

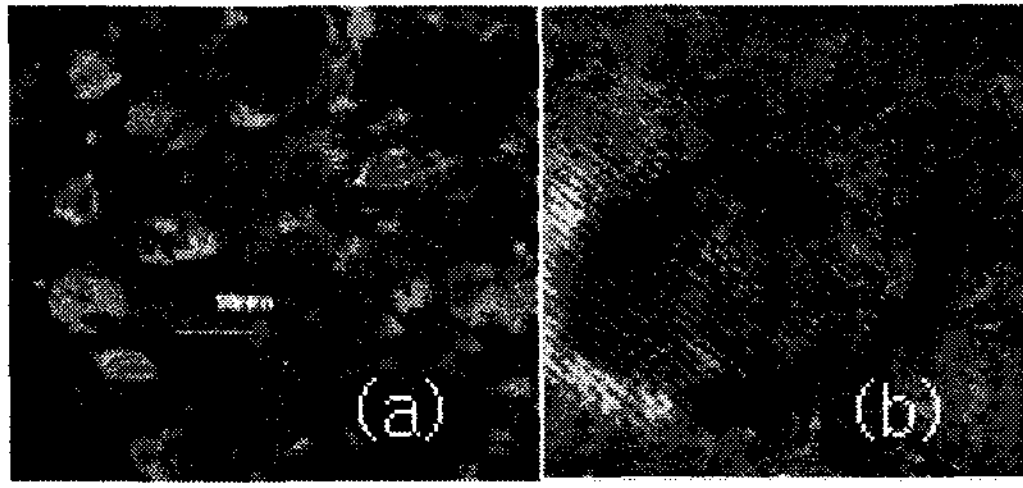


Fig. 4 Transmission electron micrographs of electroformed nanocrystalline Fe-80wt%Ni(a) and Fe-42 wt% Ni(b)

그림 5는 전주된 Fe-45 wt%Ni 합금 및 Fe-45 wt%Ni-X wt%P 합금 시편의 XRD 회절패턴이다. Fe-45 wt%Ni 합금의 회절 패턴은 fcc 구조임을 보여 준다. 또한 모든 (hkl)면의 회절패턴은 퍼짐 현상을 보여주고 있다. 전착시편에 P가 첨가되었을 경우 회절패턴의 퍼짐 현상이 더욱더 두드러지게 나타났다. 그리고 3 wt% 이상의 P가 함유될 경우 비정질 재료로 변화되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 제 3 원소인 P 첨가에 따라 Fe-Ni 합금 극박재는 더 미세화 된 결정립 크기를 가질 수 있으며, 비정질 재료도 될 수 있다.

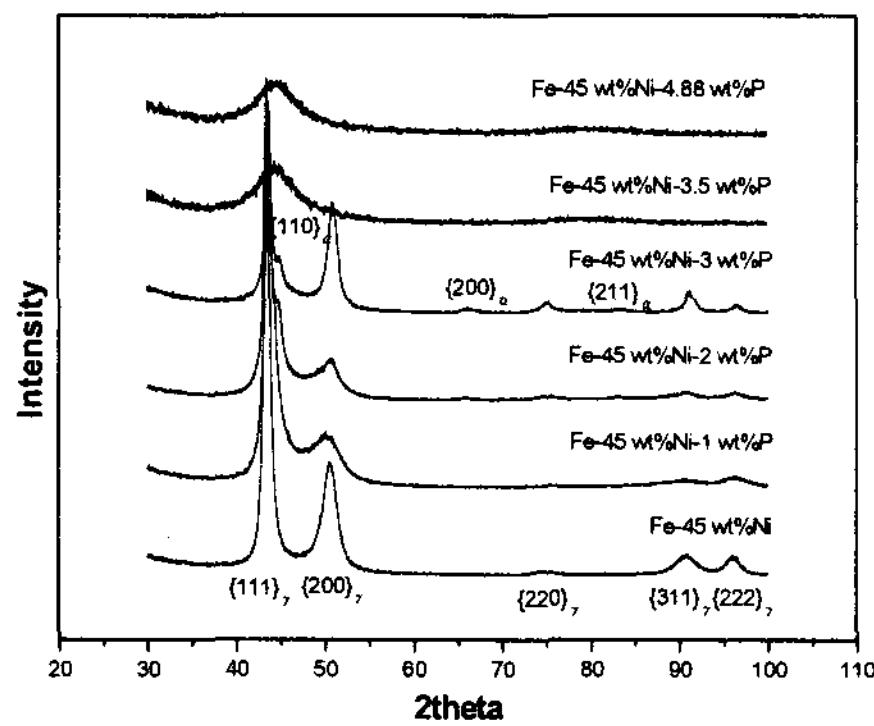


그림 5 X-ray diffraction patterns of electrodeposited Fe-45 wt%Ni-P alloys .

그림6은 Fe-Ni 합금 극박재의 선열팽창 특성을 보여주고 있다. 전주성형한 Fe-Ni 합금의 경우 열팽창과정에서 특정온도 근처에서 수축하는 현상이 나타났다. Fe-40 wt%Ni 경우 352 °C, Fe-45 wt%Ni 경우 366°C, Fe-52 wt%Ni 경우 385°C에서 수축하였다. Ni 함량이 증가할수록 수축현상이 나타나는 온도도 상승한다.

그림7은 니켈함량 변화에 따른 전착시편과 일반적인 용해구조법으로 제조한 bulk 재료의 전기비저항 값을 보여주고 있다. 저 니켈영역에서는 bulk 재료가 높은 값을 나타내고 있으나 니켈함량이 증가함에 따라서 전착시편의 값이 커지는 것을 보여주고 있다.

나노결정질 재료의 경우 입계에 존재하는 원자분율이 높게 나타난다. 이에 따라 결정립계에서의 전자산란빈도가 증가하여 비저항 값이 증가하게 된다<sup>5)</sup>는 경향과 일치한다. 다만 36 wt%Ni의 경우는 반대현상을 나타내는데 이는 전착 상태에서 비저항이 낮은 BCC 구조를 갖는 결정립과 FCC 구조를 갖는 결정립이 공존하기 때문인 것으로 사료된다.

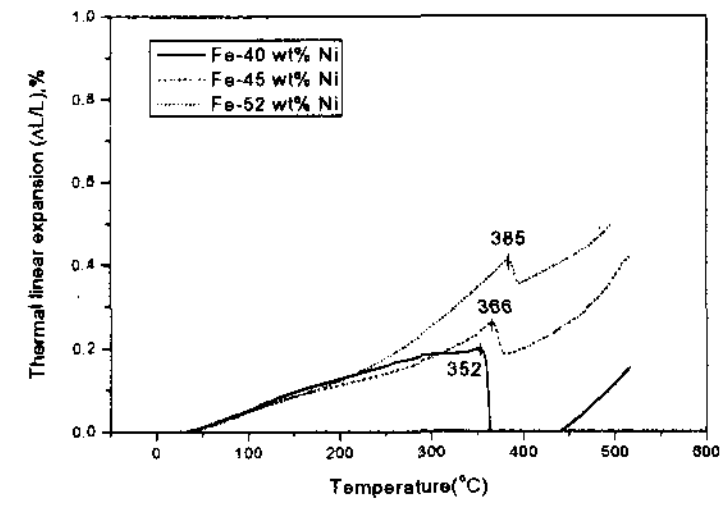


Fig.6 Variation of thermal expansion of electroformed Fe-40 wt%Ni, Fe-45 wt%Ni, and Fe-52 wt%Ni foil

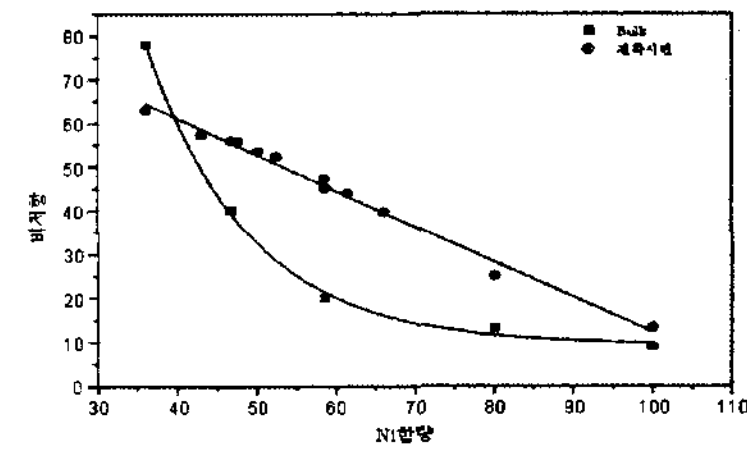


Fig.7 Variation of specific resistance of bulk Fe-Ni and electroformed Fe-Ni foil with Ni contents

### 3. 결 론

전주성형으로 제조된 Fe-Ni 합금 극박재를 분석하여 다음과 같은 특성을 확인하였다.

- 1) 전주성형한 2원계 Fe-Ni 합금의 결정립 크기는 10 nm 이다.
- 2) Fe-Ni 합금에 제 3원소인 P 첨가시, P 양이 증가함에 따라 결정립 크기를 10 nm 이하로 제어할 수 있다. P 양이 3 wt% 이상 이면 비정질로 변화하게 된다.
- 3) 전주성형한 Fe-Ni 합금 극박재는 열팽창 분석시 특정 온도 부근에서 수축하는 현상이 나타났으며, 이것은 상변화에 의한 영향인 것으로 생각된다.
- 4) 나노결정질 구조를 갖는 Fe-Ni 합금의 경우 비저항은 일반적인 용해구조법으로 제조한 bulk 재료의 것에 비해 높게 나타났다.

### 감 사 의 글

본 연구는 신·재생에너지개발사업 (06-FN-1-0002) 및 차세대소재성형기술개발사업 (03-NP-3-0001) 지원으로 이루어졌습니다.

### 참 고 문 헌

- 1) T. Hart and A. Watson, "Electroforming", Metal finishing vol 98 Issue 1, p388, 2000
- 2) 이호신, 김경호, 이홍렬, 임태홍 "전착에 의한 나노결정립 금속제조기술", 한국과학기술정보연구원, P10, 2005
- 3) 임태홍, 이홍렬, "Fe-Ni 합금 극박재 제조를 위한 전주성형기술 및 극박재 특성" 한국소성가공학회지, Vol 14, No2, p122, 2005
- 4) 임태홍, 이홍렬, 강탁 등 "고주파용 Fe-Ni 계 박판 자심재 제조기술 개발" 산업자원부 지원과제 최종보고서 p 48, 2000
- 5) C.Suryanarayana, "Nanocrystalline materials" International Materials Reviews vol 40 No2 1995