

Fe-Co-Ni 합금박막의 조성 및 자기적 성질

예길촌, 김용웅, 문근호

영남대학교 금속공학과

Composition and Coercivity of Fe-Co-Ni Alloy Electrodeposits

C. G. Ye, Y. W. Kim, G. H. Moon

Dept. of Metallurgical Eng., Yeungnam Univ., 713-749, KOREA

Abstract

The composition, the microstructure and the magnetic properties(HC and Hk) of Fe-Co-Ni alloy electrodeposits were investigated according to the electrolysis conditions using sulfate bath paddle agitated. The current efficiency of the alloys electrodeposition was considerably low in the range of 16~50%. The Fe content(wt.%) of the alloy increased from 20% to 57% with current density, while Ni content of them decreased in the range of 70~24% respectively, and Co content was nearly constant. As a result, Fe/Ni ratio of the alloy increased from 0.3 to 2.0 showing the anomalous codeposition.

The structure of the alloy changed from fcc to the mixed one of fcc+bcc with the increase of Fe/Ni ratio. The preferred orientation of the alloy with fcc and bcc structure were (220) and (110) respectively. The alloy with Fe/Ni ratio(0.3~1.2) had the lowest coercivity of 0.4~0.8 Oe.

1. 서 론

Ni-Fe 합금 등의 연자성 합금도금 박막은 디스크 드라이브 시스템을 위한 박막헤드의 핵심재료로써 널리 활용되고 있으며¹⁾, 고밀도 자기기록등 헤드기능 향상을 위하여 높은 포화자화, 낮은 보자력 및 자왜 등의 향상된 연자성을 갖는 재료개발에 대한 연구가 이루어져 왔다²⁻⁵⁾. 최근에는 Omata 등⁵⁾이 Fe-Ni 합금에 Co 또는 Cr을 공석시킨 합금박막의 조성 및 자성을 연구한 바 있다. 그러나 이들 합금의 조직 및 자성에 미치는 용 조성 등 전해조건

의 영향에 대한 조사가 제한적이며, 자기이방성에 대한 조사가 이루어지지 못하였다. 특히, Fe-Co-Ni 합금박막에 대하여 전해조건과 합금의 조직 등의 상호연관성에 대한 검토가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 황산염욕을 사용하여 제3원소로써 Co를 공석시킨 Fe-Co-Ni 합금박막을 전착하고 전해조건(욕 중의 Co함량 및 전류밀도 등)에 따른 합금의 조성, 조직 및 자기적 성질(보자력 및 자기이방성)을 조사하여 이들 성질에 미치는 전해조건의 영향과 조직 및 자성의 상호연관성을 검토함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

Fe-Co-Ni 합금박막은 Table 1과 같이 황산염 용을 사용하여 전해조건(Co염의 함량, 전류밀도, 자장부가)을 변화시켜 $3.5\mu\text{m}$ 의 두께로 전해하였다. 전해장치는 Ye 등의 선행연구⁶⁾와 같이 2ℓ 용량의 아크릴 전해조 및 paddle교반장치를 사용하였으며, 40cm/sec의 선속도로 패들을 왕복운동시켜 교반하였다. 음극전류효율은 일정시간 전해한 합금층의 무게와 그 조성치를 사용하여 계산하였으며, 합금층의 조성은 I.C.P.(LAB-TAM 8440)를 사용하여 분석하였다. 합금층의 우선배향은 X-선 회절장치($\text{CuK}\alpha_1$)를 사용하여 결정격자면의 적분강도를 측정하여 그 상대강도로써 비교 검토하였으며, 표면조직은 S.E.M.을 사용하여 3000배로 관찰하였다. 합금층의 연자성(보자력 및 이방성자기장)은 V.S.M.을 사용하여 B-H곡선으로부터 측정하였다. 이방성자기장은 300 Oe의 외부자장을 음극에 평행한 방향으로 부가하여 전해한 합금박막층을 사용하여 측정하였다.

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

Composition (g/ℓ)	NiSO ₄ · 6H ₂ O	: 240
	FeSO ₄ · 7H ₂ O	: 98
	CoSO ₄ · 7H ₂ O	: 12~35
	H ₃ BO ₃	: 40
	Na Saccharin	: 1.5
	Na lauryl sulfate	: 0.25
Electrolysis conditions	pH	: 2.0
	Temp.	: 50°C
	Current density(A/dm ²)	: 0.5~3.0
	Cathode	: Cu-sheet
	Anode	: Ni-sheet
	Electrode distance	: 5.5cm
	Electrode area	: 4 × 4cm
Paddle speed	: 40cm/sec	

3. 실험결과 및 검토

3. 1 음극전류효율 및 음극과전압

Fe-Co-Ni 합금 전해시 음극전류효율은 Fig. 1과 같이 전류밀도가 0.5A/dm²에서 2.0A/dm²으로 증가함에 따라서 15~50% 범위에서 증가하였으며, 2.0~3.0A/dm² 전류밀도 범위에서는 거의 일정하였다. 따라서 본 전해조건의 전류효율은 Ni-Fe 합금^{3, 6)}의 경우(90% 전후)에 비하여 현저히 저하된 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 위의 전류효율이 저하된 결과는 일차적으로 철이온의 전착효율이 낮을 뿐 아니라 saccharin 등의 첨가제의 영향⁷⁾에 기인하고 더욱이 합금상의 수소환원전위가 합금 또는 성분금속의 석출전위에 상당히 근접된 때문이라 판단된다. 또한 전해액의 Co염의 함량이 12~35g/ℓ 범위에서 증가함에 따라서 전류효율은 15~43% 범위에서 35~52% 범위로 증가하였다. 피로인산염을 사용한 Ni-Co-Fe 합금 전해의 경우⁷⁾ 전류효율은 15~46% 범위의 낮은 효율을 나타내었으며, 전류밀도 및 액 중의 Co함량이 증가됨에 따라서 전류효율이 증가된 결과를 발표

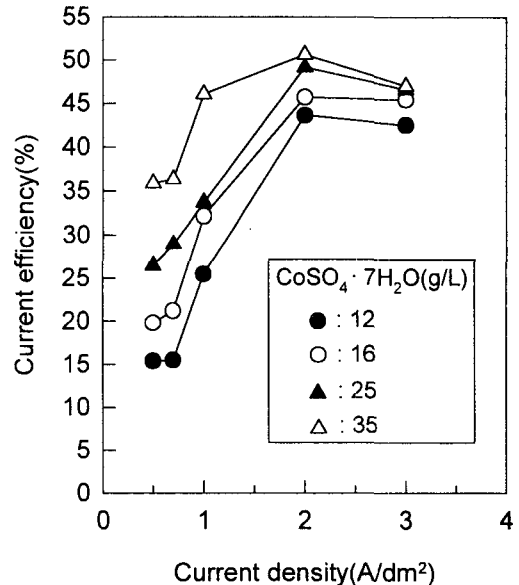


Fig. 1. Cathode current efficiency vs. electrolysis conditions.

한 바 본 실험결과와 유사한 경향을 나타내었다.

Fe-Co-Ni 합금 전해시 음극과전압은 Fig. 2와 같이 전류밀도의 증가에 따라서 500~830mV 범위에서 증가하였으며, 이는 전류밀도 증가에 따른 농도과전압의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 반면에 액중의 Co함량이 증가함에 따라서 음극과전압은 다소 감소되는 결과를 나타내었으며, 이 결과는 Co함량의 증가에 따라서 전류효율이 향상된 결과에 상응하였다.

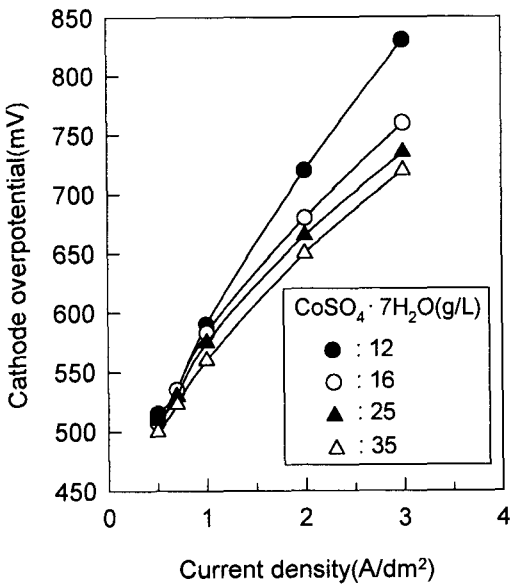
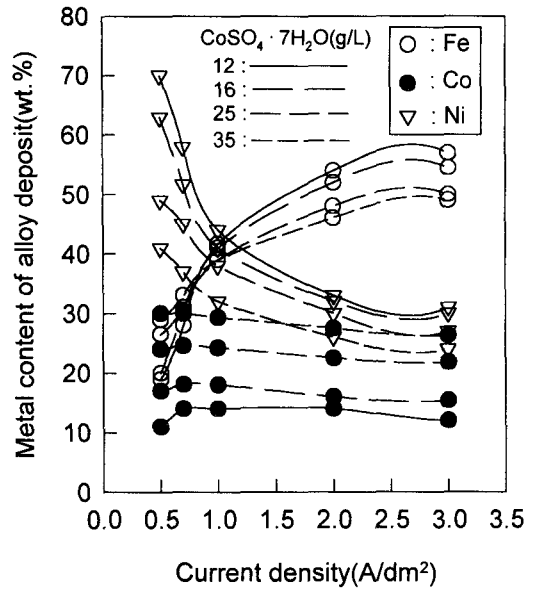


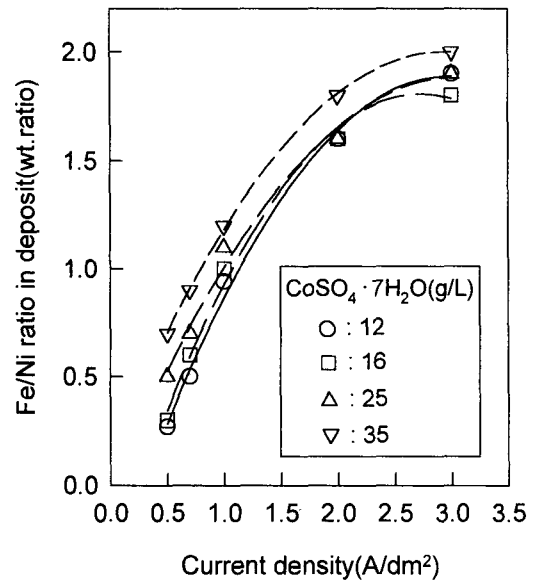
Fig. 2. Cathode overpotential vs. electrolysis conditions.

3.2 합금조성 및 조직

Fe-Co-Ni 전착층의 Fe 및 Ni함량은 Fig. 3-a와 같이 전류밀도가 0.5A/dm²에서 3.0A/dm²으로 증가함에 따라서 각각 20~57wt.% 및 70~24wt.% 범위에서 증가하거나 감소하였으며, 특히 1.0A/dm² 이하의 저 전류밀도 영역에서 조성변화가 현저하였다. 반면에 Co함량은 전류밀도의 증가에도 불구하고 대체로 일정한 값을 나타내었다. 따라서 합금층의 Fe/Ni조성비는 Fig. 3-b와 같이 전류밀도의 증가에 따라서 0.3~0.7에서 1.8~2.0



(a)



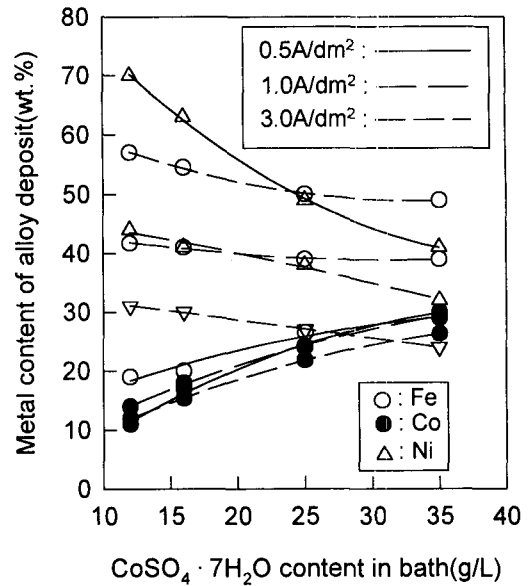
(b)

Fig. 3. Metal content and Fe/Ni ratio of Fe-Co-Ni alloy deposit vs. current density. a) Metal content of alloy deposit, b) Fe/Ni ratio in alloy deposit.

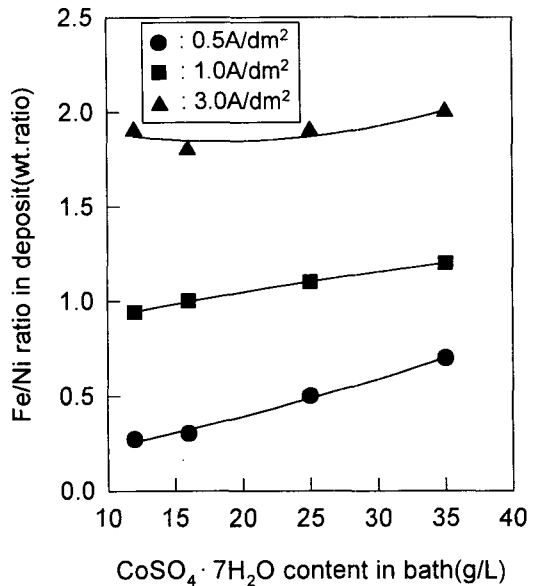
범위로 현저히 증가되었다. 특히 전류밀도가 1.0A/dm² 이상으로 증가된 조건에서 합금의 Fe/Ni 비가 1.0~2.0범위로써 액 중의 Fe/Ni 비(0.37)에 비하여 상당히 증가되고 따라서 가장 비한 성분인 Fe의 함량이 현저히 증가된 이상형 합금전착 (Anomalous codeposition)의 특징을 나타냄을 알 수 있었다. Ni-Fe 합금의 이상형 합금전착에 대한 Hessami-Tobias 모델⁸⁾에 의하면 Ni-Fe의 전착은 Ni²⁺ 및 Fe²⁺이온의 환원으로 이루어질 뿐 아니라 반응상수가 금속이온의 경우보다 현저히 높은 NiOH⁺ 및 FeOH⁺의 수산화물의 전착에 의해 진행된다고 가정하였다. 전해과정에 수소발생에 의하여 음극표면 부위의 pH 값이 증가하여 FeOH⁺ 및 NiOH⁺의 표면농도가 용액 내부보다 증가된다. 또한 FeOH⁺의 해리상수가 NiOH⁺의 경우보다 3차수 정도로 낮으므로 음극표면의 FeOH⁺ 수산화물 이온의 농도가 후자의 경우보다 현저히 높게 되고 따라서 FeOH⁺ 이온의 표면반응기점의 흡착확율이 보다 증대됨으로써 Ni전착이 억제된다고 해석하였다. 본 합금조성의 변화결과도 Hessami 등의 모델에 의하여 대체로 해석될 수 있었다.

본 실험결과 0.7A/dm² 이하의 저 전류밀도에서는 음극표면의 pH상승이 미소함으로써 Fe수산화물 이온의 형성이 억제되고 따라서 합금의 Fe함량이 액 조성에 근접된 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다. 반면에 전류밀도가 1.0A/dm² 이상으로 증가함에 따라서 수소발생 및 OH⁻이온의 농도증가에 의하여 금속수산화물 이온의 농도가 증가됨으로써 이상형 전착이 현저히 이루어지고 따라서 합금의 Fe함량 및 Ni함량이 각각 증감된 것으로 해석된다. H. Dahms 등⁹⁾은 Ni-Fe합금의 경우 저 전류밀도 또는 낮은 수소발생전류의 조건에서 Ni함량이 증가됨을 조사하였으며, S. Hessami 등⁸⁾은 Ni-Fe 합금 전해에서 전류밀도의 증가 또는 음극 전위가 음의 방향으로 증가함에 따라서 표면부위의 OH⁻이온의 농도가 증가됨을 조사한 바 있다.

또한 전해액 중의 Co염의 함량이 12~35g/l



(a)



(b)

Fig. 4. Metal content and Fe/Ni ratio of Fe-Co-Ni alloy deposit vs. electrolysis conditions. a) Metal content of alloy deposit, b) Fe/Ni ratio in alloy deposit.

범위에서 증가함에 따라서 합금의 Co함량은 Fig. 4와 같이 11~14wt.%에서 26~30wt.% 범위로 뚜렷이 증가되었다. 또한 Co함량의 증가에 따라서 합금층의 Fe 및 Ni함량은 각각 완만히 감소하여 Fe/Ni 비는 Fig. 4-b와 같이 완만히 변화되고 따라서 액 중의 Co함량 변화가 이상형 전착에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있었다.

Fe-Co-Ni합금의 결정구조는 Table 2의 결과와 같이 전류밀도가 0.5~1.0A/dm²으로 낮은 조건의 경우는 fcc 단상구조를 형성하였다. 이 경우 합금의 Fe 및 Ni함량은 각각 19~42wt.% 및 32~70wt.% 범위의 조성을 갖고 따라서 Fe/Ni 비가 0.3~1.2로써 Ni-rich 합금이거나 Ni 및 Fe함

량이 비슷한 조성을 가진 합금이었다. 한편 전류밀도가 3.0A/dm²으로 증가한 조건에서는 합금층은 fcc 및 bcc 두 상이 혼합된 조직을 형성하였으며, 이 때 합금은 Fe함량이 45~57wt.% 범위로써 Fe/Ni 비가 1.8~2.0으로써 Fe-rich한 합금조성이었다. 또한 fcc 단상조직의 합금은 R값이 2.5~3.5 범위를 나타냄으로써 (220) 우선배향에 약간의 (111) 조직이 혼성됨을 알 수 있었다. 한편 fcc+bcc 혼합상의 합금인 경우 각 상은 (220) 및 (110) 우선배향을 나타내었다. Omata 등⁵⁾은 Fe-Co-Ni-Cr 합금전착의 경우 3.0A/dm² 이하의 저 전류밀도의 경우 각각 (111) 및 (110) 우선배향을 갖는 fcc+bcc 혼합상 조직을 나타내었으며, 그 이상의 전류밀도에서는 (111) 우선배향의 fcc 단상조직을 형성함을 발표한 바 본 실험결과와 상이한 결과를 나타내었다.

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

C.D. (A/dm ²)	Crystal plane	CoSO ₄ · 7H ₂ O content in bath(g/L)							
		12		16		25		35	
		Int. (cps)	R	Int. (cps)	R	Int. (cps)	R	Int. (cps)	R
0.5	(111)	501	1.00	536	1.00	370	1.00	429	1.00
	(110)								
	(200)	410	0.82	393	0.73	301	0.81	306	0.71
	(220)	1441	2.88	1605	3.00	1291	3.49	1363	3.18
0.7	(111)	548	1.00	512	1.00	455	1.00	327	1.00
	(110)								
	(200)	403	0.73	460	0.90	388	0.85	320	0.98
	(220)	1592	2.91	1690	3.30	1681	3.69	1221	3.73
1	(111)	495	1.00	605	1.00	614	1.00	593	1.00
	(110)								
	(200)	383	0.77	494	0.82	362	0.59	474	0.80
	(220)	1243	2.51	1607	2.66	1546	2.52	1454	2.45
3	(111)	244	1.00	204	1.00	143	1.00	126	1.00
	(110)	813	3.33	434	2.13	1203	8.41	966	7.67
	(200)	240	0.98	231	1.13	175	1.22	166	1.32
	(220)	768	3.15	774	3.79	831	5.80	698	5.54
R : Intensity ratio (hkl)/(111)									
(110) : lattice plane of bcc									

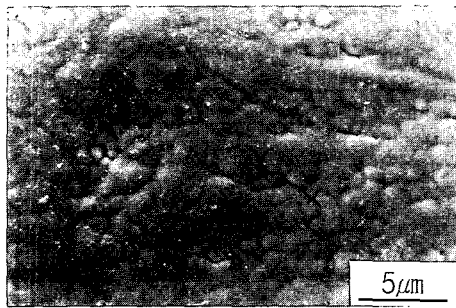
Fe-Co-Ni합금의 표면조직은 대체로 평활한 조직을 형성하였다. fcc 단상합금은 Fig. 5-a,b와 같이 등근모양의 성장된 결정립을 나타내었으나, fcc + bcc 혼합조직은 Fig. 5-c와 같이 비교적 미세한 결정이 불규칙하게 혼성된 특징을 나타내었다. 후자의 경우는 두 상의 경쟁적 성장에 의해 결정성장이 다소 저지된데 기인한 것으로 판단된다.

3.3 합금의 보자력

Fe-Co-Ni 합금박막의 보자력(HC)은 Fig. 6과 같이 전류밀도가 0.5~3.0A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 0.4~10 Oe 범위에서 증가하였다.

또한 전해액의 Co염의 함량이 16~25g/l 인 조성의 경우가 그 함량이 이 보다 증감된 조건(12 또는 35g/l)에 비하여 보자력의 변화가 보다 완만하고 낮은 값을 나타내었다. 특히 Co염의 함량이 16~25g/l 범위의 전해액 조성에서 0.5~1.0A/dm²의 낮은 전류밀도의 조건으로 전해된 Fe-Co-Ni 합금의 경우 보자력은 0.4~0.8 Oe 범위로 가장 낮은 값을 나타내었다.

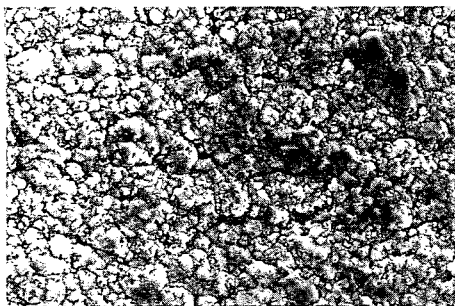
이들 합금박막의 Co함량 및 Fe/Ni비는 각각 17



(a) 0.5A/dm²



(b) 1.0A/dm²



(c) 3.0A/dm²

Fig. 5. SEM microstructure of Fe-Co-Ni alloys.

있고, 합금의 조직은 fcc 단상조직을 나타내었다. 반면에 전류밀도가 2.0~3.0A/dm²으로 증가한 조건에서는 합금의 보자력이 2~10 Oe 범위로 현저히 증가되었다. 이 때 합금의 Fe/Ni 비는 대체로 1.6~2.0 범위로 증가하여 Fe-rich한 합금조성을

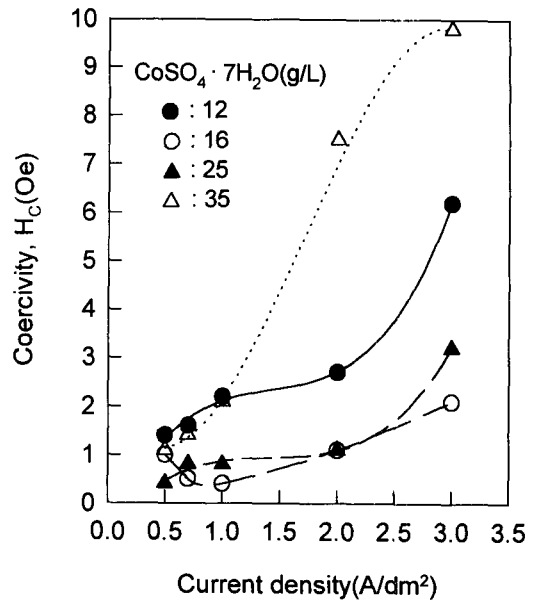


Fig. 6. Coercivity of Fe-Co-Ni alloy vs. current density.

~24wt.% 및 0.3~1.2 범위가 나타내었으며, 합금은 bcc 및 fcc 두 상이 혼성된 조직임을 알 수 있었다.

Fe-Co-Ni 합금의 이방성자기장(Hk)은 Fig. 7과 같이 1.0A/dm²의 전류밀도 조건에서 16~22 Oe의 최소값을 나타내었으며, 이들 합금의 Fe/Ni 조성비는 1.0~1.1의 값을 나타내었다. 이 최소값은 Co-Fe 및 Ni-Fe 합금의 경우(15~20 Oe)보다 다소 높은 값이며 Co-Fe-Cu합금의 경우⁹⁾와 유사한 값을 알 수 있었다.

또한 전해액 중의 Co염의 함량이 16에서 25g/l로 증가됨에 따라서 Hk 값은 현저히 감소되었으며, 이 때 합금의 Co함량은 16~18wt.%에서 22~24wt.%로 증가된 조건임을 알 수 있었다. 이방성자기장(Hk)의 증가는 전착층의 자벽구조의 안정성을 증가시키나 투자율을 감소시킴으로써 상당한 투자율을 유지시키는 적절한 수준의 Hk 값이 요망된다. Co-Fe-Cu 합금의 Hk 값은 13~18 Oe 수준으로써 박막헤드용으로 충분한 투자율이 유지됨을 발표한 바 있다¹¹⁾.

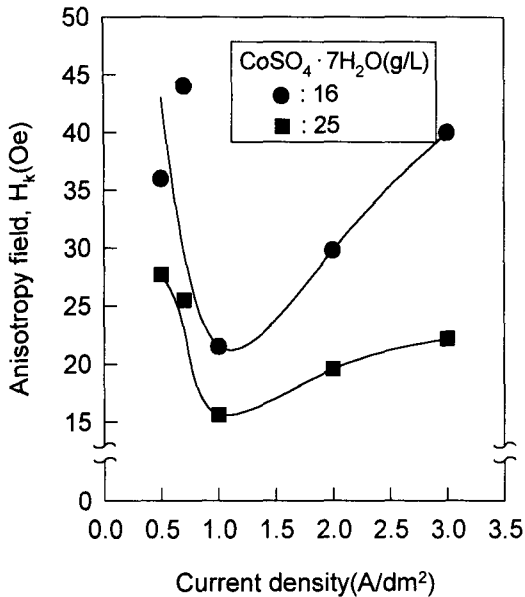


Fig. 7. Anisotropy field of Fe-Co-Ni alloy vs. current density.

4. 결 론

황산염욕을 사용한 Fe-Co-Ni 합금의 조성, 조직 및 보자력에 미치는 욕조성 및 전해조건의 영향을 조사한 바 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) Fe-Co-Ni합금도금의 음극전류효율은 전류 밀도 및 액 중의 Co함량의 증가에 따라서 16~50% 범위에서 증가하였으나 대체로 낮은 전류효율을 나타내었다.

2) Fe-Co-Ni 합금의 조성은 전류밀도(0.5~3.0A/dm²)의 증가에 따라서 Fe 및 Ni함량이 각각 20~57wt.% 및 70~24wt.% 범위에서 증가하거나 감소하고 Co함량은 대체로 일정하였다.

따라서 합금의 Fe/Ni비는 0.3~2.0 범위에서 증가하여 1.0A/dm² 이상의 전류밀도 영역에서는 이상형 합금전착현상이 촉진됨을 알 수 있었다. 또한 합금의 Fe/Ni 비가 0.3~1.2 및 1.6~2.0 범위인 경우 합금은 각각 fcc 단상 또는 fcc+bcc 혼합상의 조직을 형성하였다. 합금의 fcc 및 bcc 상의 우

선배향은 각각 (220) 및 (110) 배향을 나타내었다.

3) (220) 우선배향의 fcc 단상조직을 형성한 합금은 등근모양의 결정립을 가진 평활한 표면조직을 나타내었으며, fcc+bcc 혼합상의 합금은 불규칙한 미세결정립으로 구성된 다소 거친 표면조직을 나타내었고 이 결과는 두 상의 경쟁적 성장에 기인한 것으로 판단된다.

4) Fe-Co-Ni 합금의 보자력은 액 중의 Co염의 함량이 16~25g/l 인 경우 0.5~1.0A/dm²의 낮은 전류밀도의 조건에서 0.4~0.8 Oe의 가장 낮은 값을 나타내었다. 이때 합금의 Co함량 및 Fe/Ni 비는 각각 17~24wt.% 및 0.3~1.2 범위으로써 fcc 단상의 합금조직임을 알 수 있었다. Fe/Ni 비가 1.6~2.0으로 증가하여 bcc+fcc 혼합상조직인 합금은 보자력이 2~10 Oe 범위로 증가하였다. Fe-Co-Ni 합금의 이방성자기장(H_k)은 1.0A/dm²의 저 전류밀도에서 16~22 Oe의 최소값을 나타내었으며, 이 때 Fe/Ni 비는 1.0 전후이었다.

후 기

본 연구는 1995년도 과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L.T. Romankiw, I.M. Croll, and N. Hatazakis : IEEE Trans. Magn., MAG-6 (1990) 597.
2. J.C. Lloyd and R.S. Smith : Canadian J. of Phys., 40(1962) 454.
3. H.H. Law and C.A. Holden Plat. and Surf. Finish., 79(1992) 80.
4. D.A. Herman, Jr. : Proc. Symp. on Magnetic Materials, Processes and Devices, L.T.

- Romankiw et al., 90-8 Electrochem. Soc., (1990) 329.
5. Y. Omata and N. Kaminaka : *ibid*, 92-10 (1992) 255.
6. G.C. Ye, Y.W. Kim, and S.Y. Kim : Proc. of RETCAM Meeting on Thin Film and Crystal Growth, (1995) 245.
7. D.V. Subrahmanyam and T.L. Rama Char : Metal Fin., 64(1966) 68.
8. S. Hessami and C.W. Tobias : J. Electrochem. Soc., 136(1989) 3611.
9. H. Dahms and I.M. Croll : J. Electrochem. Soc., 112(1965) 771.
10. Y. Nakamura, Y. Yamakama, and S. Iwasaki : IEEE Trans. Magn., 21(1985) 1578.
11. J.W. Chang, P.C. Andricacos, and L.T. Romankiw : *ibid*, 92-10 (1992) 275.