

Fe-Ni 합금 극박재 제조를 위한 전주성형기술 및 극박재 특성

임태홍[#], 이홍렬¹

Electroforming and Properties of Fe-Ni Alloy Thin Foils

T. H. Yim, H. Y. Lee

(Received October, 29, 2004)

Abstract

Electroforming is a process that employs technology similar to that used for electroplating but which is used for manufacturing metallic articles, rather than as a means of producing surface coatings. Electroforming provides a cost-effective means of producing alloys and fully dense nanocrystalline metals as foils, sheets and complex shapes. Fe-Ni nanocrystalline alloy foils with composition in the 36~80 wt% Ni range were fabricated by electroforming. The thickness of electroformed foils was in the range of 5~30 μm . TEM and XRD analysis was applied for measuring the grain size. Very fine grain size(~10nm) was obtained in alloy foils. The yield and tensile strength of electroformed Fe-Ni alloy were 2000~2800 MPa and 2500~3300 MPa respectively. The magnetic permeability at high frequency of electroformed Fe-Ni foil was higher than that of thicker foils.

Key Words : Electroforming, Fe-Ni Alloy, Thin Foil

1. 서론

전주(electroforming)는 전기도금과 비슷하나 표면 코팅을 목적으로 하는 것이 아니라 독립적인 금속 제품을 제조하는 기술[1]이다. 음극으로 사용하는 금형 표면에 금속을 전착한 후, 이를 금형과 분리하여 전주 제품을 얻을 수 있다. 전주에서 음극에 금속을 전착하는 방법은 전기도금과 같고, 다른 점은 금형과 전착 금속의 밀착력이 적절해야 한다는 것과 전착층이 매우 두껍다는 것이다. 밀착력은 금속이 전착 되는 도중에 떨어지지 않을 정도로 충분하며 나중에 분리가 쉬워야 한다. 전주와 전기도금에서 사용하는 전해액의 형식은 같다[2].

Fe-Ni 합금은 투자율(permeability)이 매우 높은

대표적인 금속 연자성 재료로서 일반적으로 퍼멀로이(permalloy)라고 부른다[3]. 퍼멀로이의 조성은 Ni 함량이 35~90wt% 범위[4]이며, Ni 함량이 36~50 wt%인 저 Ni계 퍼멀로이와 78 wt% 정도의 Ni이 포함된 고 Ni 계 퍼멀로이로 분류 할 수 있다. 이 중 Fe-45 wt%Ni 합금은 Fe-Ni 합금 중 포화자속밀도가 가장 높아[5] 저 Ni계 퍼멀로이는 구조강관보다 투자율이 높으면서 포화자속밀도가 커야 하는 부분에 사용하고 있다. 저 Ni계 퍼멀로이에 속하는 Invar 합금인 Fe-36 wt%Ni 합금은 열팽창 계수가 0에 가깝고, Fe-42 wt%Ni 합금은 열팽창 계수가 반도체와 비슷하여 리드프레임 재료로 사용한다. 이와 같이 Fe-Ni 합금은 저열팽창 특성을 요구하는데 사용되기도 한다. 반면 고 Ni계 퍼멀로이는 높은 투자율이 요구되

1. 한국생산기술연구원
교신저자: 한국생산기술연구원
E-mail: thyim@kitech.re.kr

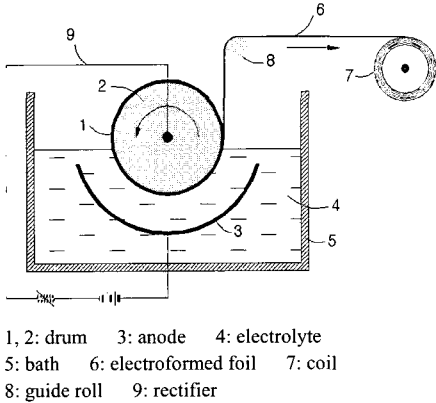
는데 사용한다.

본 연구에서는 연자성 재료, 저열팽창 특성 재료 등으로 사용되는 Fe-Ni 합금 극박재를 제조하기 위한 전주성형 공정과 전주한 Fe-Ni 합금 극박재의 특성을 밝혀보고자 하였다.

2. Fe-Ni 합금 극박재 전주 장치

Fig. 1은 드럼형 음극을 이용한 Fe-Ni 합금 극박재 연속 전주 장치의 개념도이며, Fig. 2는 본 연구에서 사용한 전주 장치이다.

Fe-Ni 합금 극박재를 연속적으로 제조하기 위해 전해액 속에 음극 드럼을 일정 부분 잠기도록 설치하고 회전하면서 음극 표면에 Fe-Ni 합금을 전착한다. 그리고 전해액 밖으로 나오는 전착층을 음극 드럼에서 분리하면 연속적으로 극박재를 제조할 수 있다. 일정한 전착 조건에서는 극박재의 두께가 전착 시간에 비례하므로 드럼의 회전 속도로 두께를 조절할 수 있다.



1, 2: drum 3: anode 4: electrolyte
5: bath 6: electroformed foil 7: coil
8: guide roll 9: rectifier

Fig. 1 Schematic diagram of electroforming[6]

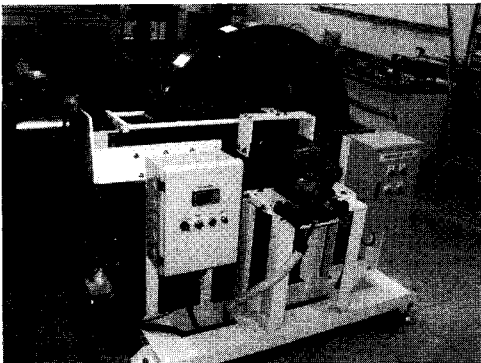


Fig. 2 Electroforming equipment for making Fe-Ni foils

3. 실험 방법

본 연구에서는 nickel chloride, iron sulfate 를 전착 용액으로 사용하였다. 여기에 pH 완충제인 boric acid와 응력 완화제, 기타 첨가물을 적당량 넣었다. 극박재의 조성은 전착 용액의 성분이나 pH, 전류밀도, 온도, 교반 등의 전착 조건에 따라 달라진다. 이 실험에서는 전착 조건과 용액 중의 Ni/Fe 이온 농도 비율을 달리하여 극박재의 조성을 조절 하였다.

전주한 Fe-Ni 합금의 조성은 SEM-EDS 로 분석 하였으며 XRD 와 TEM 으로 결정립 크기 및 미세조직을 관찰하였다. XRD 회절 패턴으로 극박재의 결정립 크기를 계산하는 데는 Scherrer 의 식을 이용하였다[7].

또한 전착한 극박재의 연자성 특성을 알아보기 위해 페라이트법 및 팔자코일법으로 실효투자율(effective permeability; μ_{eff})을 측정하였다[8].

4. 결과 및 고찰

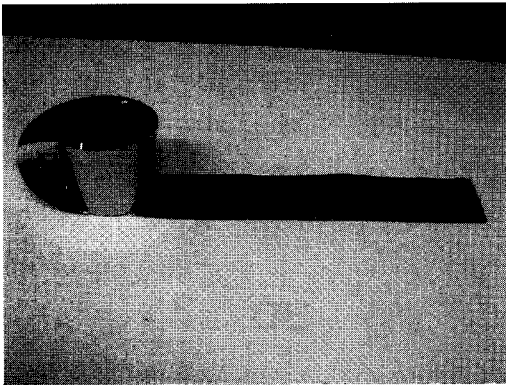
자체적으로 설계 제작한 연속전주 장치를 이용하여 다양한 형상의 Fe-Ni 합금 극박재를 제조할 수 있었다.

Fig. 3은 연속적으로 전주성형한 Fe-Ni 합금 극박재이다. Fig. 3(a)는 두께 $7\mu\text{m}$, 폭 90mm 인 Fe-80 wt%Ni 합금 극박재이고 Fig. 3(b)는 두께 $10\mu\text{m}$, 폭 290mm 인 Fe-80 wt%Ni 합금 극박재이다. 보유하고 있는 연속전주 장치는 음극 드럼 표면의 폭이 300mm이며 전착 가능한 부분을 조절함으로써 다양한 폭의 극박재를 제조할 수 있다. 이 장치를 이용하여 폭이 90, 120, 250, 90mm 인 극박재를 제조하였다. 극박재의 두께는 용액 조성 과 전착 조건을 달리하여 5, 10, 15, 20, $30\mu\text{m}$ 로 제조하였다.

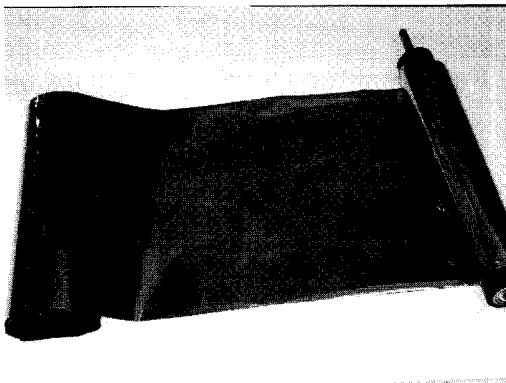
철강의 경우 일반적으로 두께가 0.15mm 이하인 강판을 극박 강판이라 한다. 극박 강판의 제조법에는 압연법, 전주법, 피박법 등이 있다[9]. 압연법의 경우 통상의 연속식 냉간 압연기에서 얻은 coil을 sendzmir 압연기 등 특수한 압연기로 2차 압연해야 한다. 이러한 압연법으로 가능한 최소 두께는 기술적으로 $25\mu\text{m}$ 정도가 한계인 것으로 알려져 있다. 피박법은 원주상의 재료를 원주 축 중심으로 회전시키면서 공구로 재료 표면의 피박을 연속적으로 하여 strip을 권취하는

것으로 설비가 간단하나 좁은 폭의 포일 제조에 한 사용되는 한계가 있다.

이에 비해 전주법은 넓은 폭으로 이론상 초극박재의 제조도 가능하다. 압연법 및 피박법은 제조할 수 있는 극박재의 두께와 폭에 한계가 있으나 전주성형 기술은 이러한 기술적 한계를 극복할 수 있다



(a) thickness 7 μm, width 90 mm



(b) thickness 10 μm, width 290 mm

Fig. 3 Electroformed Fe-80 wt%Ni foils

Fig. 4는 전주한 Ni 및 Fe-Ni 합금의 XRD 회절 패턴이다. 회절 피크의 퍼짐 현상을 관측하여 결정립 크기를 계산하였다. 결정립의 크기는 10 nm 정도로 매우 미세하였으며 Ni 함량이 줄어들수록 피크의 퍼짐 현상이 커져 결정립 크기가 작아지는 경향이 있었다.

Fig. 5는 전주한 Ni 및 Fe-Ni 합금의 투과전자현미경 사진이다. 전주한 Fe-78 wt%Ni 합금의 항복강도는 2000~2800 MPa, 인장강도는 2500~3300 MPa, 경도는 800Hv 이었다. 이는 전위 집적이

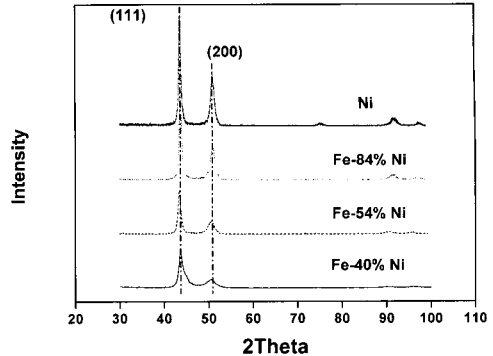
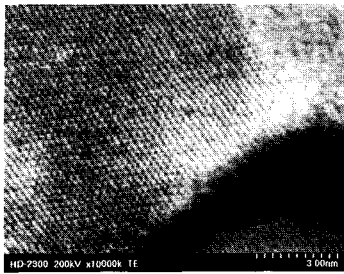


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of electroformed Fe-Ni and Ni foil

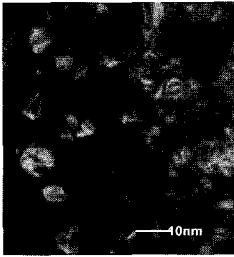
일어나지 않는 이론 강도인 3710 MPa[10] 및 Ni 휘스커의 3825 MPa[11], G/16로 계산한 Ni의 이론 강도 4738 MPa에 상당히 근접한 값이다. 반면 용해 주조법으로 제조한 Fe-78 wt%Ni 합금의 항복강도 103~207 MPa, 인장강도 517~621 MPa [12]에 비하면 매우 높아진 값을 알 수 있다. 이와 같이 전주한 Fe-Ni 합금의 강도가 용해 주조법으로 제조한 합금의 것보다 높은 것은 조직의 나노 결정립화에 기인한 것이다.

Fig. 6은 전착 용액의 iron sulfate 첨가량과 전착 온도에 따른 Fe-Ni 합금의 조성을 나타낸 것이다. 전주한 Fe-Ni 합금의 합금조성은 용액중의 iron sulfate 농도에 의해 직접적인 영향을 받는 것을 알 수 있으며, iron sulfate첨가량이 20~25g/l인 범위에서 Ni함량이 44~66wt%인 Fe-Ni 합금 박판재를 제조할 수 있었다. 전착온도 또한 합금 조성에 큰 영향을 미치는데 35~75°C 범위에서 전주한 합금을 보면 같은 용액 조성에서 Ni함량이 최대 17wt% 정도가 차이가 났다. 전주성형한 Fe-Ni 합금의 조성은 용액중의 Ni과 Fe이온 농도 비율과 온도 등 전착조건을 변화시켜 조절할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 전주한 Fe-40 wt%Ni 합금 극박재의 주파수에 따른 자기투자율 측정 결과이다. Fig. 7(a)는 주파수 범위 75~1000 kHz에서의 투자율로 페라이트법으로 측정된 것이며 Fig. 7(b)는 주파수 범위 1~100 MHz에서의 투자율로 팔자코일법으로 측정된 것이다. 페라이트법의 경우 1000 kHz 근처에서, 팔자코일법의 경우 1~5 MHz 범위에서 불안정하여 정확한 투자율을 측정할 수 없었다. 그러나 두 경우 모두 주파수가 높아짐에



(a) Ni



(b) Fe-80wt%Ni alloy

Fig. 5 TEM micrographs of electroformed nano-crystalline Ni and Fe-80wt%Ni alloy

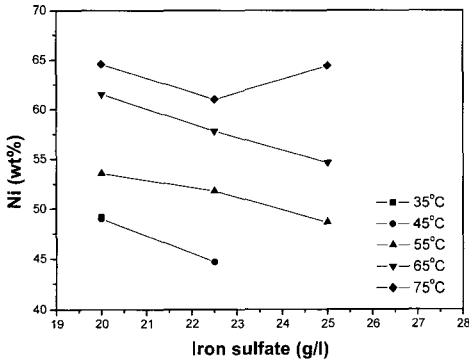
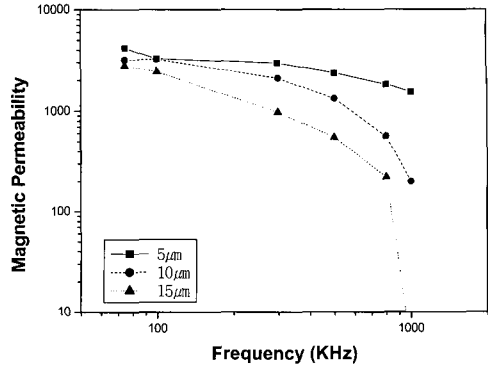
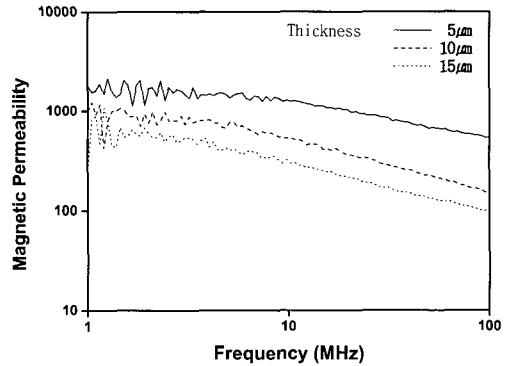


Fig. 6 Variations of the Ni content of electroformed Fe-Ni foils with the concentration of iron sulfate in solution

따라 투자율이 떨어지는 경향은 동일하게 나타났다. 그러므로 1 MHz 근처에서의 투자율은 페라이트법에 의한 투자율과 상대적으로 더 고주파수 영역에서 측정되는 팔자코일법에 의한 투자율의 변화를 연결하여 유추하면 알 수 있을 것이다. 또한 여기서 극박재의 두께가 얇아지면



(a) measured by ferrite core method



(b) measured by figure-8 coil method

Fig. 7 Variations of the magnetic permeability of electroformed Fe-40 wt%Ni foils with frequency

투자율이 높아지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 연자성 재료는 투자율과 포화자속밀도가 높을수록 보자력과 자심 손실이 적을수록 우수하다. 그러므로 Fe-Ni 합금을 100kHz 대역이상의 고주파에서 연자성 재료로 사용하기 위해서는 합금이 얇을수록 유리하다. 결론적으로 전주성형기술은 연자성 특성이 우수한 Fe-Ni 합금 극박재 제조를 위한 유용한 기술이 될 수 있다.

5. 결론

Fe-Ni 합금 극박재 제조를 위한 전주 성형 공정 및 극박재 특성 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 자체 설계 제작한 전주성형장치로 Fe-Ni 합금을 두께가 5~30 μm 인 극박재로 전주할 수 있는 제조기술을 확보하였다

(2) 전착 용액 중의 Ni/Fe 이온 농도 비율과 용액의 온도는 전주한 Fe-Ni 합금의 조성에 직접적인 영향을 미쳤다.

(3) 전주성형 기술로 Fe-Ni 합금 중 상업적으로 유용한 Fe-78 wt%Ni, Fe-50 wt%Ni, Fe-45 wt%Ni, Fe-36 wt%Ni 합금 등을 제조할 수 있었다.

(4) 전주한 Fe-Ni 합금의 결정립 크기는 10nm 정도로 매우 미세하며 전주한 Fe-Ni 합금의 높은 항복강도와 인장강도는 이에 기인한다.

(5) 전주성형 기술로 고주파 연자성 특성이 우수한 극박 형상의 Fe-Ni 합금을 제조할 수 있었다.

후 기

이 논문은 21C 프론티어연구개발사업 중 하나인 차세대소재성형기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] T. Hart, A. Watson, Electroforming p. 388.

[2] 도금기술편람편집위원회, 1993, 도금기술편

람, 기전연구사, pp.785~786.

[3] B. D. Cullity, 1972, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, p. 525.

[4] E. P. Wohlfarth, 1980, Ferromagnetic Mterials, vol. 2, North-Holland Publishing com, Amsterdam, p. 123.

[5] R. M. Bozorth, 1963, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Com, Inc, Princeton, New Jersey p. 109.

[6] T. H. Yim, H. Y. Lee, et.al, USA Patent 6428672.

[7] B. D. Cullity, 1978, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, p. 102.

[8] 허영두, 이흥렬, 황태진, 임태홍, 2003, 전착법으로 제조한 나노결정질 저Ni 퍼멀로이의 미세조직과 자기적 특성, 한국표면공학회지 vol.35, No 6, pp. 455~460.

[9] 신정철 등, 1989, 극박강판 제조기술연구, 산업과학기술연구소 보고서, pp. 4~7.

[10] N. Wang et al., 1995, effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials, Acta metal. Mater. Vol.43, No.2, pp. 519~528.

[11] 青柳全, 1984, 先端材料活用 マニアル, 新技術開發センター, 東京 p. 537.

[12] R. M. Bozorth, 1951, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Com, Inc, Princeton, p. 108.