

코발트-鐵을 電解析出한 陽極酸化皮膜의 磁氣特性

강 희 우*

주성전문대학

Magnetic Properties of Anodic Oxidized Films Electrodeposited Cobalt-Iron

Kang, Hee Woo

Ju Seong Junior College

Abstract -The magnetic properties of aluminium anodized film in which Co-Fe alloy electrodeposited are investigated with regard to the alloy composition of magnetic films.

The electrodeposited Co-Fe particles are confirmed to be single phase Co-Fe alloys by X-ray diffractions. The coercive force as well as the magnetic anisotropy energy can be controlled by changing the composition of the alloy.

Magnetic films having high saturation magnetization and high coercive force were obtained.

1. 서 론

酸性 수용액 중에서 금속알루미늄판을 양극산화하여 얻어지는 산화피막 중에는, 膜面에 수직으로 무수한 微細孔(pore:포아)이 生成되어 있다. 이와 같이하여 얻어진 Al_2O_3 피막은 기계적硬도가 크게 향상한다. 또 금속鹽의 수용액 중에서 電解시키면 금속이온의 還元에 의하여 포아중에 금속이 析出함으로 皮膜이 着色되기 때문에, 裝飾 및 下部 금속의 보호를 위한 표면처리 기술로서 淺田(1) 이후, 工業적으로 널리 사용되어져 왔다.

한편, 이러한 피막의 포아중에 強磁性 금속을 전해 석출시킴으로, 종래의 표면처리용으로서가 아니라, 磁性膜으로서 기능을 갖게하는 연구가 Morral, Brownlow 및 川合 등에 의하여 이루어졌다(2)-(4). 그 결과, 포아의 針狀(needle-shaped) 구조의 形狀異方性에 起因한 高磁자력을 膜面에 수직으로 나타내고, 기본적으로는 垂直磁氣 記錄用 재료로서 응용가능함을 보고하였다.

그러나, 이러한 연구들은 피막의 극히 제한적인 조건, 즉 포아의 직경(pore diameter) D_p 가 100 Å 및, 有孔率(산화피막에서 단위 셀의 체적에 대한 포아의 체적비를 나타내고, 포아의 체적과 석출한 자성체 금속의 양은 같기 때문에, 이것을 보통 충전율, packing density로 표시한다.) P 가 0.10 정도의 것에 불과하였다. 이것은 포아중에 석출하는 금속은 물론,

양극산화피막의 幾何學的 구조(포아의 크기 및 간격)가 자기특성을 결정하는 중요한 要因이 되는 것을 고려할 때, 그 연구는 아직 미흡하다고 볼 수 있다. 또 실제 응용면을 고려할 때 膜의 磁化 깊은 클수록 바람직하기 때문에, 보다 넓은 피막의 범위에 대하여 포아의 크기 및 충전율을 변화시켰을 때, 磁氣의 특성을 검토할 필요성이 있다고 생각된다.

따라서 저자는 지금까지 포아의 크기를 150-1150 Å, 충전율을 0.13-0.43까지 변화시켜 작성한 鐵 및 코발트 析出膜에 있어서 자기특성을 규명하고, 더 나아가 자기특성의 제어가 가능하다는 것을 보고해 왔다(5)-(7).

본 연구에서는 鐵이나 코발트보다 더 큰 飽和磁化를 가진 強磁性體인 코발트-鐵 合金에 着眼하였다. 試料은 알루미늄을 양극산화한 皮膜을, 코발트이온과 鐵이온을 혼합한 酸性水溶液 중에서 이들을 전해석출시켜서 陽極酸化 磁性皮膜을 作成하였다. 이와같은 試料에 대하여, 組性變化에 따른 結晶構造 및 抗磁力, 磁氣異方性 에너지 등에 대한 기초적인 특성을 검토하였다.

2. 자성막의 作成 및 측정방법

2-1 磁性膜의 作成

試料의 제작을 위해 基板으로서 양극산화용 알루미늄판(純度 99.99%, 두께 95 μ m)를 사용하였다. 먼저 양극산화하기 전에 前處理로서 불순물을 제거하기 위하여 알칼리에칭을 하였다. 양극산화는 그림 1과 같은 실험장치를 이용 하였으며, 이때 생성되는 피막층 육각형의 기본셀(unit cell)의 직경은 양극산화의 전압에 비례하여 成長하게 된다. 본 연구에서는 20(V)미만인 경우에 硫酸 수용액 중에서, 20-60(V)인 경우에는 醋酸 수용액 중에서 실시하였다. 또 酸化皮膜의 두께는 흘려준 전기량에 비례하며, 수용액의 종류, 온도 및 濃度에 따라 피막의 生成率을 실험적으로 구한 후, 여기에서 사용하는 시료의 두께는 전부 5 μ m가 되도록 전기량을 조정하였다.

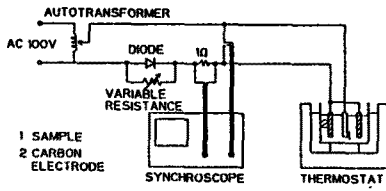


그림 1 陽極酸化 皮膜作成用 실험장치의 概略圖.

이때, 셀의 크기가 증가함에 따라 포아의 크기는 약간씩 증가하기 때문에, 피막의 有孔率은 너무작다. 그러므로 포아의 크기와 유공율을 필요한 만큼 증가시키기 위하여, 셀의 크기를 일정히 유지하면서 磷酸 수용액 중에서 포아의 內壁만 溶解시켰다.

포아의 일부분과 금속알루미늄 사이에 존재하는 경계층(barrier layer)은 산화도중에 있기때문에 반도체적 성질을 갖으며, 그 두께에 비례하여 저항값이 증가한다. 그런데 이 층의 저항값은 금속이온이 還元析出 할때, 전류의 흐름을 방해하여 석출시간이 길어지거나, 포아 내부에서의 석출이 불균일하게 되는 원인이 된다. 따라서 여기서의 모든 시료들은 적당한 저항값을 갖도록 경계층을 100Å까지 얇고 균일하게 하는 처리를 한후 금속석출에 사용하였다.

그림2와 같은 장치에 의해 코발트와 鐵의 이온을 혼합한 산성 수용액 중에서 전해석출 하였다.

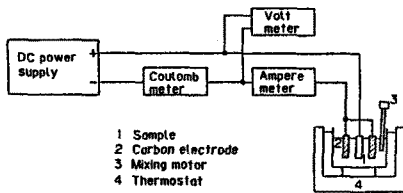


그림 2 陽極酸化 皮膜의 포아중에 코발트-鐵을 電解析出하기 위한 실험장치의 概略圖.

2-2 자성막의 측정

두께 5 μ m로 작성된 자성막은 微視적으로 보면 皮膜속에 석출한 粒子의 길이는 일정치않기 때문에, 표면에 알루미늄나 粉末을 사용한 바프(buff)연마를 하여 막두께를 1.5 μ m로 한다음, 6mm 圓盤으로 하여 측정하였다. 시료의 組成은 EPMA에 의해 분석하였고, 결정구조와 配向性은 X線 回折法에 의하여, 融化는 試料振動型 磁力計(VSM), 또 磁氣異方性은 토오코법에 의하여 구했다.

3. 결과및 검토

3-1 膜의 결정구조

코발트-鐵석출 양극산화 피막에 있어서 석출입자의 결정구조를 조사하기 위하여 Co-K α 線으로 X선 회

절을 하였다. 組成 40at%Co이고 포아직경 Dp가 200 Å, 충전율 P가 0.20의 피막구조를 갖는 試料에 대한 예를 그림 3에 나타내었다.

그림에서 鐵의 bcc결정구조 중 (110)면이 강하게 배향하고 있는 것을 알 수 있다. 또 (110)면의 X선 회절 각도로부터 구한 막의 격자정수와 벌크인 경우의 코발트-鐵합금의 格子定數를 비교하여 그림 4에 나타내었다. 코발트가 87at%까지는 bcc, 92at% 이상에서는 코발트와 같은 六方晶인 hcp구조를 갖는다.

코발트-鐵 합금의 벌크에서 결정 자기이방성은 코발트 40at%를 경계로 하여 正에서 負로 변하고, 融化

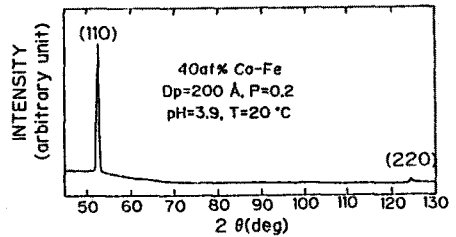


그림 3 코발트-鐵을 석출한 피막의 X線 回折 패턴.

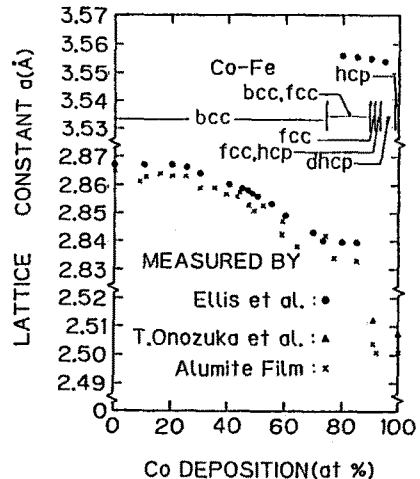


그림 4 코발트-鐵석출 피막의 組成에 대한 格子定數 a의 변화.

容易軸은 [100]축에서 [111]축으로 轉移한다(8). 이 때 bcc구조를 갖는 영역에서 그결대치는 鐵보다 작기 때문에, 鐵의 경우와 마찬가지로 코발트-鐵 합금의 결정 자기이방성이 자기특성에 미칠 영향은 작다고 생각된다. 그러나 이 組成영역을 벗어난 hcp구조에서는, 코발트 결정의 큰 결정 자기이방성이 크게 영향을 미치는 것이 예상된다.

3-2 膜의 자기특성

그림 5에 포아직경 Dp가 150Å, 충전율P가 0.20인

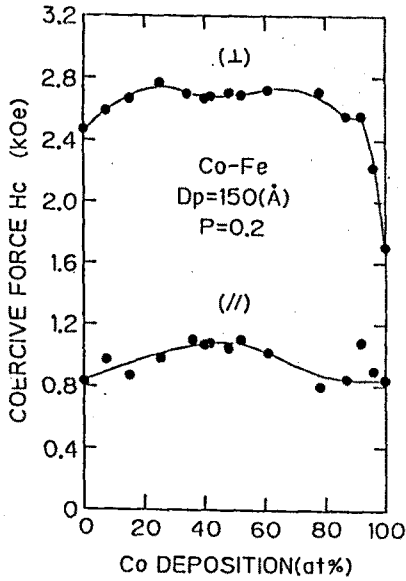


그림 5 抗磁力 Hc의 組成 依存性.

막에서, 코발트의 조성을 변화시켰을 때 항자력 Hc의 관계를 나타낸다. 여기서 Hc는 膜面에 대하여 수직과 수평방향에서 각각 측정된 것이다. 먼저 수직방향의 항자력(Hc_v)은 30-80at%Co에서 純鐵의 경우보다 높은 값인 2800 Oe를 나타낸다. 이 그림에서 항자력의 변화는 벌크의 포화자화의 값의 변화와 대응하고 있음을 알 수 있다. 결정배향을 조사한 결과에 의하면, bcc 결정 구조에서 (110)면에 대한 (200)면 및, (211)면의 強度比는 코발트 조성에 의해 그다지 변화하지 않으나, hcp영역의 시료에서는 磁化容易軸인 c軸이 膜面內의 방향으로 기울어 질수록 항자력이 감소하였다. 이것은 코발트를 석출한 막의 경우에 대하여 이미 보고한 것과 一致한 것이다(6).

한편, 膜面內방향의 항자력(Hc_{||})에서 40at%Co附近에서 증가하는 경향은, 이 組成에서는 규명되지 않은 어떤 原因에 의하여 면내방향으로 자기이방성을 증가시키는 방향으로 작용하여, 그것에 의하여 수직방향의 항자력은 감소하고 면내방향의 항자력이 증가한다고 추측되어 진다.

일반적으로, 양극산화 자성피막과 같은 圓柱狀의 입자구조를 갖는 자성막의 자기이방성 에너지는, 柱狀입자의 형상에 의한 형상자기 이방성 에너지, 입자와 입자사이의 상호작용에 의한 靜磁에너지, 및 입자의 결정자기 이방성에 의한 결정자기 이방성 에너지의 합으로서 나타낼 수 있다. 이미 보고한 것처럼 (5), 철을 석출하였을 때 결정 자기이방성을 무시하여 적용한 예가 실측치와 계산치가 잘 설명 가능했던 것으로부터, 코발트-鐵 합금의 경우에도 hcp 결정구조를 갖는 영역 이외에서는 鐵의 결정자기 이방성보다

작기때문에, 여기에서도 결정자기 이방성을 무시하였다.

上記의 그림 5에서 組成과 항자력과의 관계를 설명한 것과 동일한 시료에 대하여, 자기이방성 에너지 Ku의 조성 의존성을 측정한 결과를 그림 6에 나타낸다. 그림에서 實線은 형상 자기이방성 에너지와 磁性粒子 相互間의 靜磁 에너지를 고려하였을 때의 理論值(9)이다. 實測値는 80at%Co의 범위에서 鐵보다 높은 값을 갖는다. 이 경우 코발트가 30at%에서 최대치 10×10^5 erg/cc를 갖고, Ku와 Hc는 서로 대응관계를 나타낸다.

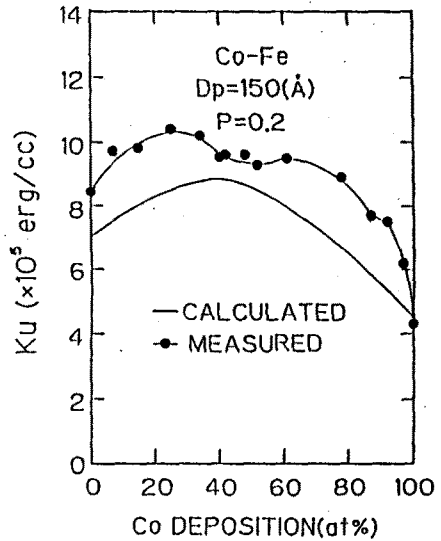


그림 6 一軸 磁氣異方性 에너지 Ku의 組成 依存性.

그림에서 자기이방성 에너지 Ku의 實測値와 計算値와의 差는, 계산時에 적용한 理想的인 圓筒形 磁性粒子的 모델과, 실제 膜中에 석출한 입자와의 차, 즉 작성한 막에 있어서 석출입자의 직경, 및 증진율의 불균일 등이 主된 원인이라고 생각된다.

일반적으로 우수한 硬磁氣特性을 얻기 위해서는 포화자화 Ms의 값이 가능한 클것, 항자력 Hc 및 자기이방성 K가 클것, 그리고 포화자화에 대한 잔류자화의 값의 비, 즉 Ms/Mr가 클것 등이 요구된다. 이러한 점에서 생각할때, 코발트-鐵합금을 전해석출시킨 양극산화 磁性皮膜은 위의 조건을 대부분 만족하고 있기 때문에, 로타리 엔코더 및, 薄膜磁石 등에 적용할 가능성이 충분히 있다.

4. 결 론

코발트-鐵의 이온을 混合한 酸性水溶液 中에서 알루미늄양극산화 피막에 전해석출하여 얻어진 자성막에 있어서, 결정구조, 항자력 및, 자기이방성 에너지

등에 관하여 조사한 결과, 다음과 같은 사실이 규명되었다.

(1)코발트이온과 鐵이온의 混合水溶液 중에서 鐵이온이 析出한 양극산화 자성피막 중에는, 코발트-鐵 합금이 析出하는 것이 밝혀졌다. 또 組成을 변화시켰을때 膜의 結晶構造는, 발크의 경우와 마찬가지로 bcc에서 fcc, hcp로 相轉移하였다.

(2)포아직경 150 Å, 충진율 0.20의 시료에서 코발트 조성을 높은 포화자화를 갖는 25-35at%로 선택할 때, 膜面에 대하여 수직방향의 항자력은 2800 Oe, 자기방성 에너지는 10×10^5 erg/cc로 鐵석출 피막의 경우보다도 높은 값이 얻어졌다. 이것은 高 포화자화 및 高 항자력등, 硬磁氣특성에서 요구하는 磁氣에너지 積(BHmax)의 값을 증가시킬 가능성이 있음을 의미한다.

참 고 문 헌

- [1] 淺田太平, 日本特許, No. 310401(1963)
- [2] F. Morral, Metal Finishing, 62, 59(1964).
- [3] J. Brownlow: IBM Technical Disclosure Bulletin, 11, 238 (1968).
- [4] S. Kawai and Ueda: J. Electrochem. Soc., 222, 32(1975).
- [5] K. I. Arai, H. W. Kang, K. Ishiyama, T. Kamigaki, I. Tokunaga, S. Yanagita, S. Tonegawa, K. Hyasaka, IEEE Trans. Magn., MAG-26, 2295(1990).
- [6] K. I. Arai, H. W. Kang and K. Ishiyama, IEEE Trans. Magn., MAG-26, 1635(1990).
- [7] K. I. Arai, H. W. Kang, and K. Ishiyama, IEEE Trans. Magn, MAG-27(1991).
- [8] E. P. Wohlfarth, Ferromagnetic Materials, 2, pp. 171 (North-Holland).
- [9] M. Masuda, S. Shimoi and M. Shiraki, Jpn. J. Appl., 26, 1680(1987).