



황산철 도금액 중 Si 입자의 공석 특성

문성모*, 이상열, 이규환, 장도연
 한국기계연구원 재료기술연구소 표면연구부

Co-deposition of Si Particles During Electrodeposition of Fe in Sulfate Solution

Sung-Mo Moon*, Sang-Yeal Lee, Kyu-Hwan Lee, Do-Yon Chang

Dept. of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials,
 Changwon-Si, Kyungnam 641-010, Korea

(Received 18 November 2004 ; accepted 2 December 2004)

Abstract

Fe thin films containing Si particles were prepared on metallic substrates by electrodeposition method in sulfate solutions and the content of codeposited Si particles in the films was investigated as a function of applied current density, the content of Si particles in the solution, solution pH, solution temperature and concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in the solution. The amount of Si codeposited in the film was not dependent on the applied current density, solution pH and solution temperature, while it was dependent on the content of Si particles in the solution and the concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in the solution. The amount of Si codeposited in the film increased with increasing content of Si particles in the solution but reached a maximum value of about 6 wt% when the content of Si particles in the solution exceeds 100 g/l. On the other hand, the content of Si codeposited in the film increased up to about 17 wt% with decreasing concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in the solution. These results would be applied to the fabrication of very thin Fe-6.5 wt%Si sheets for electrical applications.

Keywords : Fe thin film, Fe-6.5 wt%Si sheet, Co-deposition, Electroforming, Electrophoretic deposition

1. 서 론

6.5 wt% 규소강판(Fe-6.5 wt%Si)은 종래의 3 wt% 규소강판에 비해 고 투자율, 저 자왜(magnetostriction) 그리고 높은 고유저항을 가지기 때문에 고주파 특성이 대단히 우수하고 소음이 감소됨은 물론 소비 전력을 크게 줄일 수 있는 연자성 재료로서, 각종 motor, 고속발전기, 각종 트랜스, 리액터, 자동차 배기가스센서, 차폐재, 인다터, 저소음필터 등 수많은 전자기기부품에 널리 사용되고 있다. 6.5 wt% 규소강판은 이러한 우수한 특성을 가짐에도 불구하고 매우 큰 취성으로 인하여 압연에 의한 강판의 제조가 어려운 단점이 있다¹⁾. 현재 유일하게 상용화된 6.5 wt% 규소강판의 제조방법은 일본강판

(NKK)에서 개발된 것으로서 3.5 wt% Si 강판을 목표하는 두께로 열간압연한 후 화학증착기술을 통해 Si를 표면에 증착하고 어닐링공정을 통해 균질화 처리하여 6.5 wt% Si 강판을 얻는 방법이다²⁻⁴⁾. 그러나 이 방법은 화학증착공정에 따른 높은 제조비용 및 제품 크기의 제한, 어닐링 시 Si이 표면에서 내부까지 확산하는데 소요되는 시간이 길어지는 점 등의 문제점들을 가지고 있기 때문에 보다 경제성이 있는 새로운 제조방법의 개발이 필요하다.

화학증착법을 이용하지 않고 6.5 wt% Si 강판을 제조할 수 있는 방법으로는 Fe-6.5 wt%Si 용탕을 급냉하여 얻는 방법^{5,6)}과 Si 입자나 Si을 함유하고 있는 입자들을 Fe와 동시에 전해석출 시킨 후 열 처리하여 Si이 균일하게 고용되어 있는 강판을 얻는 방법이 있다^{7,8)}. 그 중에서 전해석출법은 Si 혹은 Si을 포함하고 있는 미세 입자들을 Fe내부에 균

*Corresponding author. E-mail : sungmo@kmail.kimm.re.kr

일하게 석출시킴으로써 열처리 공정이 용이할 뿐만 아니라 제조할 수 있는 박판의 크기에 대한 제약을 받지 않으며 제조비용도 비교적 저렴하여 매우 경제성이 있는 방법이다. 염화물 도금액 중에서 전해 석출법에 의해 Fe-Si 강판을 제조할 경우 Si이 Fe 내부에 무게비로 4%까지 공석 되는 것으로 보고되어 있다⁷⁾. 또한 Si 입자가 아닌 FeSi 입자를 포함한 염화물 용액에서 전기도금액법을 이용하여 철과 FeSi 입자를 강판의 표면에 동시에 입히고 1150°C 불활성 가스분위기 중에서 확산 처리하여 고농도의 규소강판을 얻는 방법이 제시되어 있다⁸⁾. 그러나 FeSi 입자의 경우 전도성 입자로서 전기도금을 할 경우 불균일한 성장을 하게 되어 공업적으로 이용되지 못하고 있다. 만약 비전도성 Si 입자를 이용하여 Fe와 전기도금액으로 공석시켜 적정량의 Si이 함유된 Fe 도금층을 얻을 수 있다면 최적의 특성을 나타내는 Fe-6.5 wt% Si 박판을 제조할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 전해석출법을 이용하여 Fe 도금시 Si의 공석에 미치는 여러 변수들의 영향에 대한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 Si 입자가 포함된 황산염 Fe도금액에서, 전류밀도, 도금액 내 Si 입자의 량, 도금액의 pH, 온도 및 도금액 내 FeSO₄ 농도가 Si 입자의 공석에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Si 입자가 공석된 Fe 도금층은 약 6 cm² 면적의 순철판 또는 알루미늄판 위에 형성되었으며, Anode로는 공업용 순철판이 사용되었다. 균일한 Fe 도금층을 얻기 위하여 순철판은 Ni 도금한 후 그리고 알루미늄판은 zincating 처리 후 각각 Si 입자-Fe의 복합도금에 사용되었다. Ni이 도금된 순철판이나 zincating 처리된 알루미늄판을 소지 금속으로 사용하여 Si 입자-Fe의 복합도금을 실시한 결과 두 소지금속에서 모두 균일한 Si 입자-Fe의 복합도금층이 얻어졌으며, 소지금속은 Si 입자의 공석특성에 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다.

도금액은 염화물이 포함되지 않은 황산염 단독 용액으로서 조성은 표 1과 같으며, 도금액의 제조방법은 다음과 같다. 먼저 필요한 양의 FeSO₄·7H₂O

Table 1. Composition of sulfate bath for co-deposition of Fe-Si particles

FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.5 M~2 M
Si particles	10~80 g/l
Ethylene glycol	56 ml/l
Ascorbic acid	1 g/l

를 약 40°C의 증류수에 녹이고 Si 입자의 분산 안정제로 1 M ethylene glycol을 첨가하였다. 그리고 환원제로 1g의 Ascorbic acid을 넣어서 용액의 색이 투명한 녹색으로 돌아올 때까지 교반시켜 준 후 1 M NaOH 혹은 1 M H₂SO₄ 용액을 첨가하여 용액의 pH를 원하는 값으로 조정하였다. 위와 같이 제조된 철도금액 500 ml를 cell에 붓고 일정한 속도로 magnetic stirring을 하며 원하는 량의 Si 입자를 첨가하였다. 본 연구에서는 Showa에서 생산된 평균 1.4 μm 크기의 Si 입자를 사용하였다. Si 입자-Fe의 복합도금은 정전류 방식으로 DC power supply (Hewlett Packard E3610A)를 이용하여 10~30 A/dm² 전류밀도, 2~4의 pH, 50~70°C의 도금액 온도 및 일정한 속도로 도금액을 교반하면서 행하여졌다.

Fe 도금층내 Si 입자의 분산상태를 관찰하기 위하여 Si 입자-Fe 복합도금층이 형성된 금속판을 합성수지 내에 mounting하고 그 단면을 1 μm 크기의 다이아몬드 입자를 사용하여 최종 연마하였다. 연마된 단면은 Confocal Scanning Laser Microscope (type VL2000, Lasertec Co.) 혹은 SEM을 이용하여 관찰되었으며, EDS를 이용하여 성분분석을 행하였다. 도금층 내부에 공석된 Si의 양은 EDS 정량분석을 통하여 측정되었으며, 도금층 내부의 서로 다른 세 부분의 평균값을 그래프에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Si 입자의 공석에 미치는 전류밀도의 영향

Si 입자는 불순물이 함유되어 있지 않을 경우 전기적으로 부도체이며 수용액에서 이온으로 용해되지 않는다. 따라서 금속이온처럼 환원반응에 의하여 전기화학적으로 석출시키기 어렵다. 이러한 부도체 입자들은 용액중에서 입자들 표면에 이온들을 흡착시켜 전하를 띠게 하고 두 전극 사이에 전압을 가하여 전위차에 의해 이동시키는 전기영동법을 이용하여 전극표면에 석출될 수 있다^{9,10)}.

그림 1은 황화물 Fe도금액 중에서 전류밀도에 따른 Si 입자의 석출량을 보여주는 SEM 사진이다. 도금층 내부에 1~5 μm 크기의 검은 색의 입자들이 관찰되고 있으며, 이 입자들은 EDS 분석 결과 Si임을 알 수 있었다. 전류밀도가 증가함에 따라 도금층 표면의 거칠기나 두께의 불균일성은 증가하였으나, 공석된 Si 입자의 개수는 큰 차이를 보이지 않았다. EDS 정량분석 결과에서도 공석된 Si의 양은 전류밀도에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. Fe 도금속도는 전류밀도에 비례함을 고려해 볼 때, 전류밀도가 증가함에도 불구하고 Si의 농도가 낮아

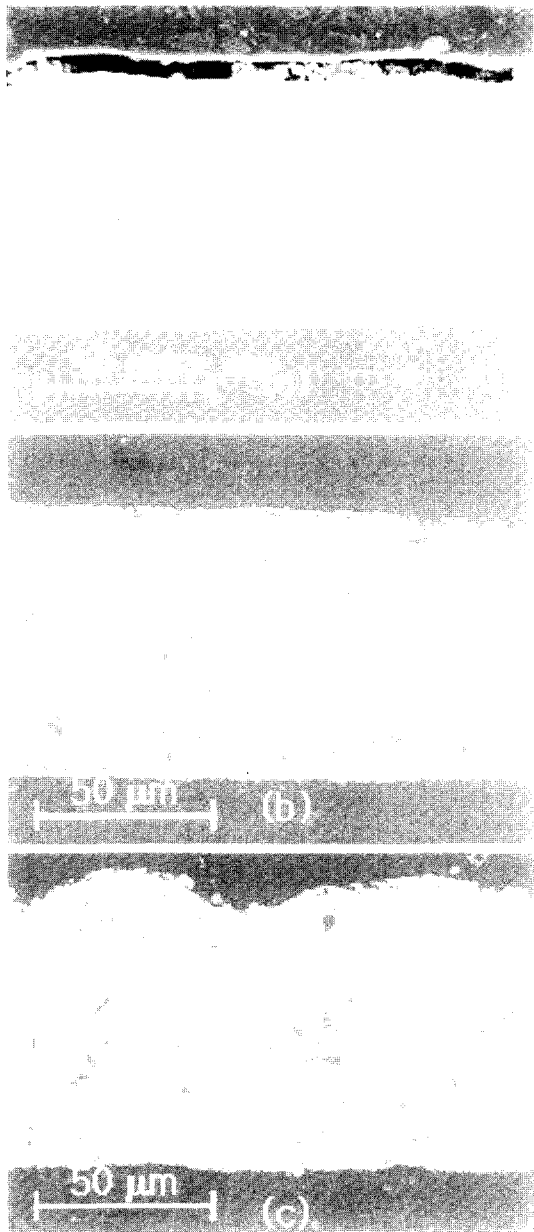


Fig. 1. SEM micrographs of the cross-section of Si particle-containing Fe films deposited at 75°C and pH=3 at different applied current densities of: (a) 10 A/dm² (b) 20 A/dm² (c) 30 A/dm². Bath composition: FeSO₄·7H₂O 556 g/l, Si particles 10 g/l, ethylene glycol 56 m/l and ascorbic acid 1 g/l.

지지 않는 것은 전류밀도의 증가에 따라 Fe 도금 속도 뿐만 아니라 Si 입자의 공석속도도 동시에 증가하기 때문으로 해석된다.

전류밀도의 증가에 따른 Si 입자의 공석속도의 증가는 가해진 전기장의 세기와 하전된 Si 입자의 상호작용과 관련되어 있다. Si 입자의 하전된 상태는 Zeta 전위의 변화로 나타난다. 용액 중에 전도성 Fe 이온이 존재할 경우 Zeta 전위의 측정시 Fe가 전극에 도금되는 현상으로 Zeta 전위의 측정이 불가능

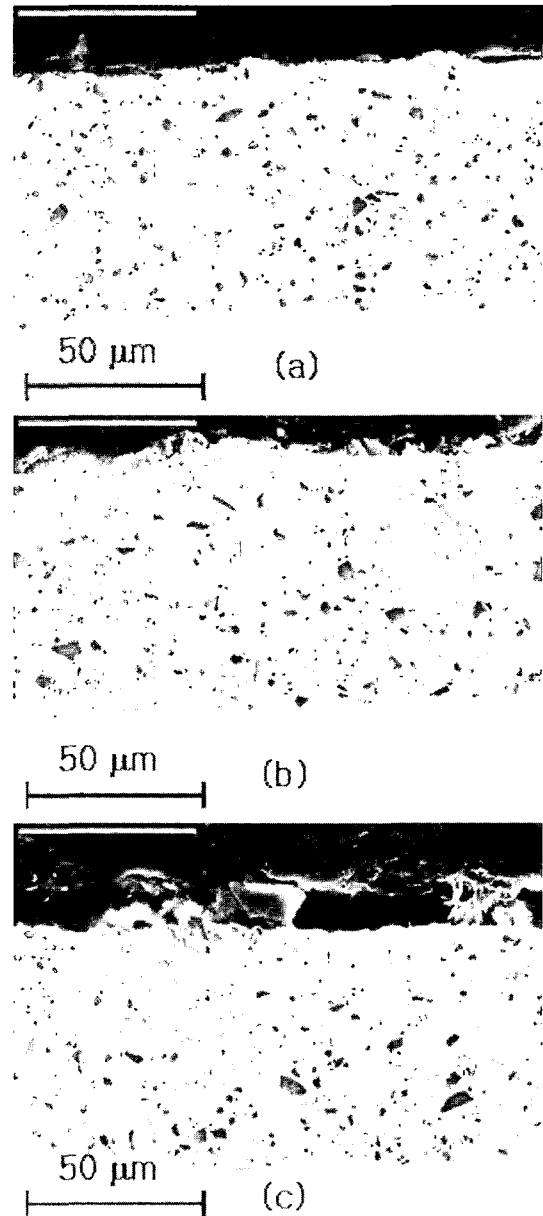


Fig. 2. SEM micrographs of the cross-section of Si particle-containing Fe films deposited at 10 A/dm² and 75°C at different pHs of: (a) pH=2 (b) pH=3 (c) pH=4. Bath composition: FeSO₄·7H₂O 556 g/l, Si particles 80 g/l, ethylene glycol 56 m/l and ascorbic acid 1 g/l.

하다. 또한 Fe 이온이 포함되지 않은 용액내에서 측정된 Zeta 전위의 값은 Fe-Si 입자의 공석조건에서의 Zeta 전위와의 상관관계를 알기 어렵다. 이러한 이유로 황산철 도금액내에서 Si 입자의 하전상태 및 전기장의 세기에 따른 Si 입자의 이동이나 흡착에 대한 연구는 아직 미미하며, 앞으로 더 연구되어야 할 부분으로 남아 있다.

3.2 Si 입자의 공석에 미치는 pH의 영향

그림 2는 Si 입자가 공석된 Fe 도금층의 단면을

도금용액의 pH에 따라 보여주는 SEM 사진이다. 공석된 Si 입자의 개수는 도금용액의 pH에 의존하지 않고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 용액의 pH가 변화되면 부도체 입자들의 하전된 상태도 변화된다⁹⁾. 만약 Si 입자의 하전된 상태가 pH의 변화에 따라 양에서 음으로 변화할 만큼 극단적으로 바뀐다면 Si 입자의 공석량은 pH의 변화에 따라 크게 달라질 것이다. 그러나 만약 Si 입자의 하전된 상태가 pH의 변화에도 불구하고 크게 바뀌지 않는다면 공석된 Si 입자의 양은 그림 2에서 보는 것처럼

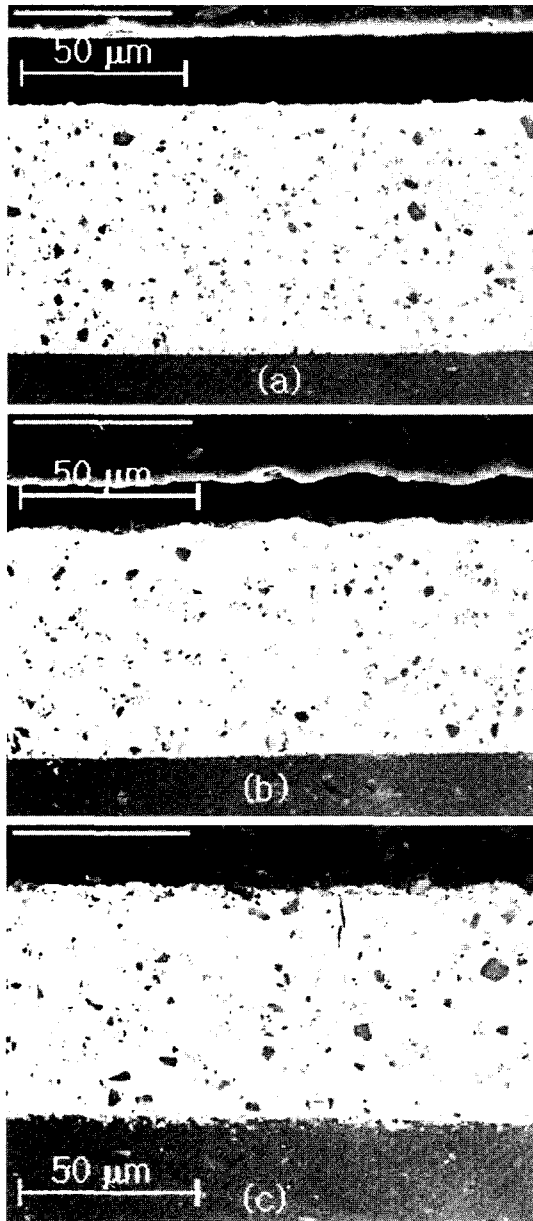


Fig. 3. SEM micrographs of the cross-section of Si particle-containing Fe films deposited at 10 A/dm² and pH=3 at different temperatures of: (a) 50°C (b) 60°C (c) 75°C. Bath composition: FeSO₄·7H₂O 556 g/l, Si particles 80 g/l, ethylene glycol 56 m/l and ascorbic acid 1 g/l.

pH의 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않을 수 있다.

3.3 Si 입자의 공석에 미치는 온도의 영향

Fe도금시 Si의 공석에 미치는 온도의 영향은 그림 3에서 볼 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 일정 전류 조건하에서 공석된 Si 입자의 분포는 온도에 따라 크게 달라지지 않았다. 일반적으로 온도가 높아질수록 용액내 입자의 이동도는 커진다¹⁰⁾. Si 입자의 공석량이 온도의 증가에 따라 변화가 없는 것으로 미루어 보아 용액내 입자의 이동도와 Si 입자

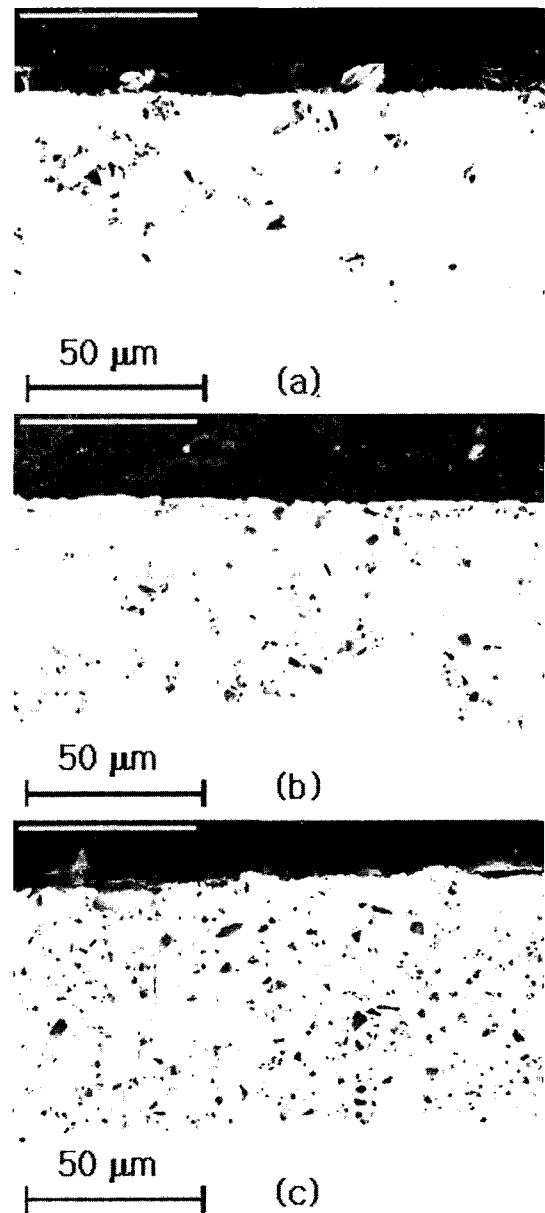


Fig. 4. SEM micrographs of the cross-section of Si particle-containing Fe films deposited at 10 A/dm², 75°C and pH=3 at different contents of Si particles in the solution: (a) 10 g/l (b) 40 g/l (c) 80 g/l. Bath composition: FeSO₄·7H₂O 556 g/l, ethylene glycol 56 m/l and ascorbic acid 1 g/l.

의 공석량은 상관관계가 없는 것으로 판단된다. 특히 도금액의 교반속도를 변화시켰을 경우에도 공석된 Si 입자의 양에는 변화가 없음을 관찰하였고, 이로부터도 Si 입자의 공급속도와 공석된 Si 입자의 양은 상관관계가 없음을 알 수 있다.

3.4 Si 입자의 공석에 미치는 도금액내 Si 함량의 영향

그림 4는 Si 입자가 공석된 Fe 도금층의 단면을 도금액 중 Si 입자의 농도에 따라 보여주고 있다. 도금액 중 Si 입자의 농도가 증가할수록 공석된 Si의 양은 증가되고 있음을 쉽게 볼 수 있다. 일반적으로 전기영동에 의한 비전도성 물질의 석출은 Hamaker에 의해서 제안된 다음 식 (1)을 따르는 것으로 알려져 있다^{10,11)}.

$$m = C ue E t \tag{1}$$

여기서, m은 석출된 질량, C는 용액 중 입자의 함량, ue는 용액 중 입자의 이동도, E는 전기장 그리도 t는 시간을 나타낸다. 식 (1)에서 보는 것처럼 전기영동에 의해 석출된 물질의 양은 용액 중 입자의 농도에 비례한다. 본 연구에서는 용액 중 Si 입자의 함량을 증류수 1000 ml 당 10 g부터 150 g까지 변화시키며 그 영향을 살펴보았다.

그림 5에서 볼 수 있는 것처럼 Fe 도금층 내에 석출된 Si의 양은 용액 중 Si 입자의 함량에 따라 소량 첨가시에는 급격히 증가하다가 100 g/l 이상 첨가하게 되면 포화상태에 이르며 최고로 얻을 수 있는 Si 입자의 석출량은 6 wt%를 넘지 못했다. 이는 식 (1)에서 볼 수 있는 전기영동법에 의한 부도체 입자의 석출량과 용액중 함량과의 비례관계와는

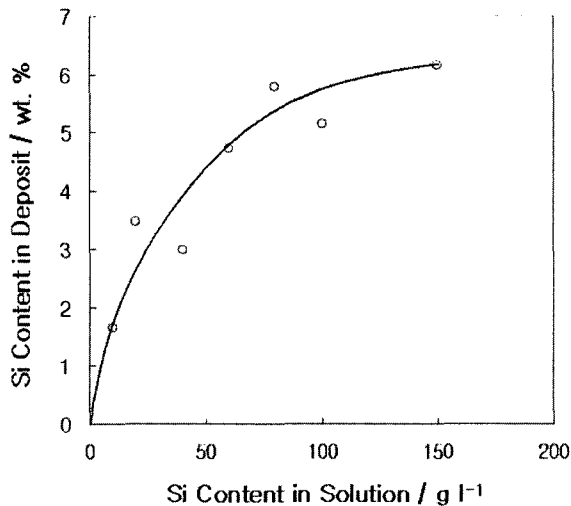


Fig. 5 Variation of Si content in the film against the amount of Si in the solution of pH=3.

다르다. 따라서 Si 입자의 석출기구는 부도체 입자의 전기영동에 의한 석출기구와는 다를 수 있다.

3.5 Si 입자의 공석에 미치는 도금액 내 FeSO₄ 농도의 영향

본 연구에서는 Fe도금층 내 공석된 Si의 함량을 조절할 방법으로 용액 중 Fe이온의 농도를 조절하였다. 그림 6은 첨가된 FeSO₄·7H₂O의 농도에 따라 얻어진 Si 입자가 분산된 Fe 도금층의 단면을 보여주고 있다. 공석된 Si 입자의 개수는 낮은 Fe 이온

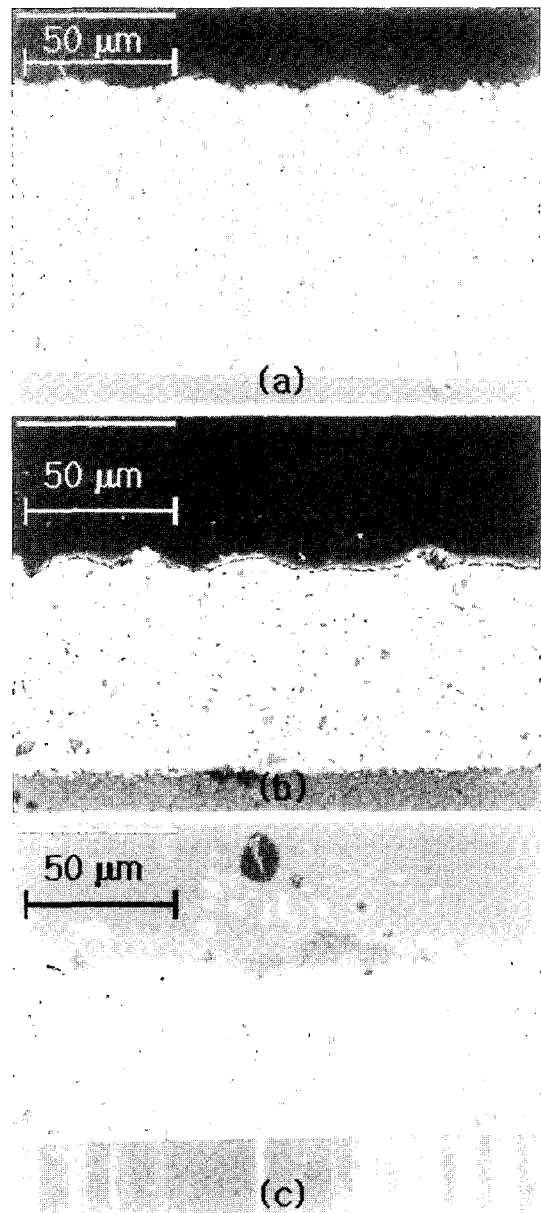


Fig. 6. SEM micrographs of the cross-section of Si particle-containing Fe films deposited at 10 A/dm², 75°C and pH =3 in various concentrations of FeSO₄·7H₂O in the solution: (a) 0.5 M (b) 1 M (c) 1.5 M. Bath composition: Si particles 80 g/l, ethylene glycol 56 m/l and ascorbic acid 1 g/l.

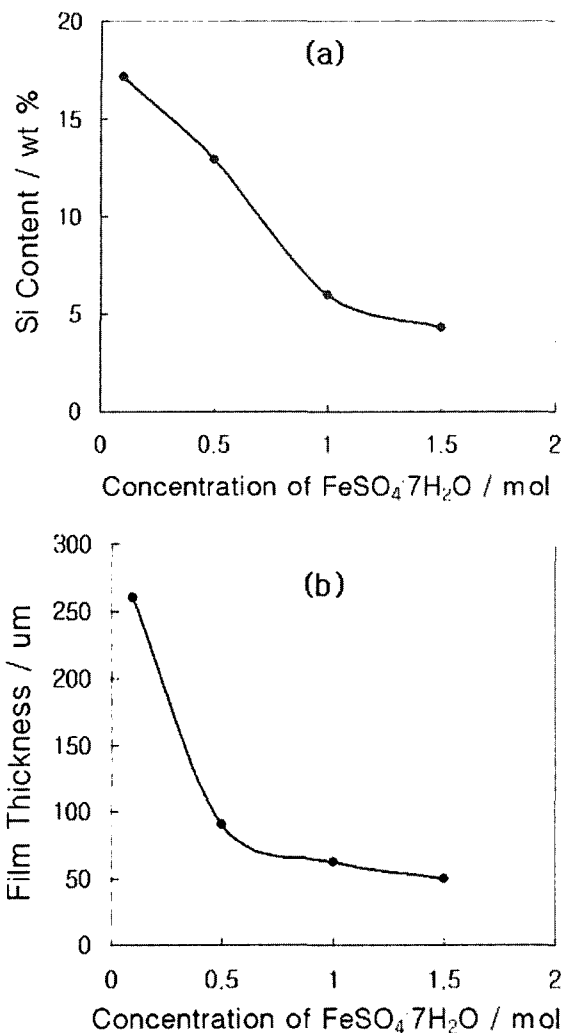


Fig. 7. Plots of (a) Si content and (b) thickness of the films deposited at 75°C and pH=3 against the concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in the solution.

의 농도에서 더욱 많이 나타남을 볼 수 있다. 특이한 점은 같은 전하량을 흘려주었을 때 도금층의 두께는 용액 중 Fe 이온의 농도가 낮을수록 더 두꺼워진다는 것이다.

그림 7은 공석된 Si의 양과 도금층의 두께를 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 농도에 따라 나타낸 그림이다. 용액 중 Fe 이온의 농도가 높아질수록 공석된 Si 입자의 양은 줄어들고 도금층의 두께도 감소하고 있음을 분명하게 볼 수 있다. 이 결과에서 중요한 점은 공석된 Si의 양을 6.5 wt% 이상으로 조절할 수 있다는 점이다. 그림 7(a)에서 볼 수 있는 최대 17 wt%의 Si의 공석량은 지금까지 보고된 Si의 공석량 중에서 최고의 값이다. 따라서 전해석출법에 의한 6.5 wt% 규소강판을 황산염도금액 조건하에서 얻을 수 있음을 보여준다.

그림 7(b)에서 Fe 이온의 농도가 높아질수록 도금층의 두께가 감소하는 이유에 대한 의문점이 남

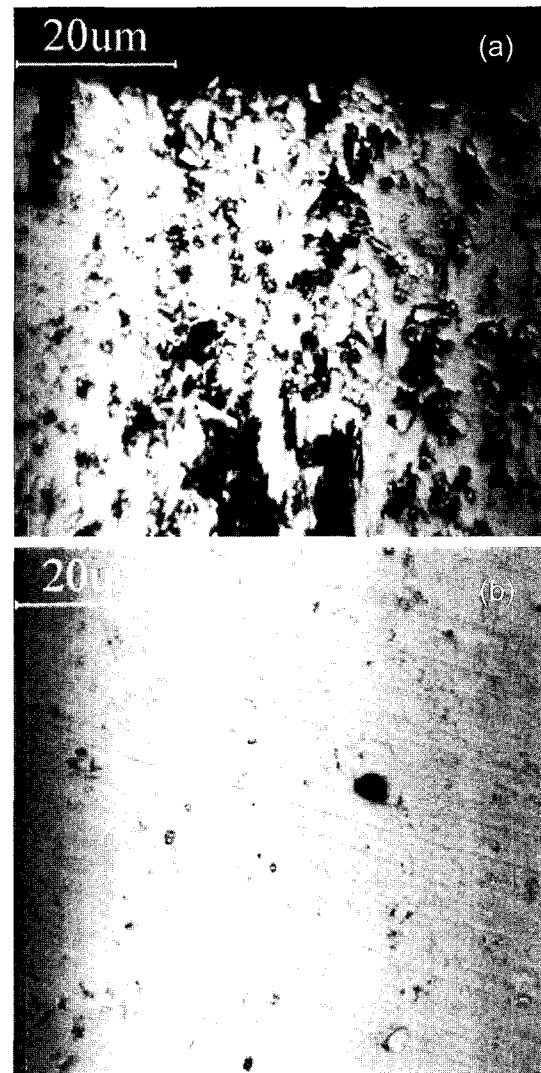


Fig. 8. Typical CSLM micrographs of the cross-section of Si particle-containing Fe films deposited at 10 A/dm^2 , 75°C and pH=3 in (a) 0.5 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and (b) 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solutions. Bath composition: Si particles 80 g/l, ethylene glycol 56 ml/l and ascorbic acid 1 g/l.

아있다. 이를 설명하기 위해서 CSLM(Confocal Scanning Laser Microscope)을 이용하여 도금층의 단면을 관찰하였고 그 대표적인 결과를 그림 8에 나타내었다. CSLM 사진에서 검게 나타난 부분은 SEM 사진(Fig. 6(a))에서는 볼 수 없었던 부분으로 다공성 구조에서 나타난다¹²⁾. 다공성 표면의 경우 레이저 빛을 난반사 시킴으로써 검출기에 도달하는 빛의 양이 급격히 줄어들어 CSLM 사진에서 검게 나타난다¹²⁾. 따라서 같은 전하량을 흘려주었음에도 불구하고 Fe 이온의 농도가 낮을수록 도금층의 두께가 증가하는 이유는 같은 부피의 Fe 도금층이 다공질의 형태로 형성되기 때문임을 알 수 있다. Fe 도금층이 다공질 형태로 되는 이유는 용액 중 Fe

이온 농도가 낮으면 Fe 이온의 공급이 원활하지 않아 불규칙적으로 도금이 일어나기 때문에 사료된다.

Si 입자는 SEM 사진(Fig. 6(a))에서는 어둡게 나타나는 반면 CSLM 사진에서는 밝게 나타난다. 이는 SEM 사진에서는 재료의 성분이나 결정구조에 따라 밝기가 영향을 받는 반면, CSLM 사진에서는 재료의 성분이나 결정구조에 상관없이 빛의 반사도에만 영향을 받기 때문이다. 즉, Si 입자는 CSLM 사진에서 밝게 나타난 것으로 비루어 보아 다공성이 아닌 치밀한 조직으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

최적의 자기특성을 나타내는 6.5 wt% 규소강판을 만들기 위해서는 Fe내부에 공석된 Si의 양을 6.5 wt% 이상으로 만들어야 한다. 6.5 wt% 규소강판을 제조하기 위해서는 먼저 다공성 Fe 도금층 내에 Si 입자들을 공석시키고, 도금층내의 공공들은 Si의 확산처리 공정에서 제거되거나 최종 압연 공정에서 압착되어 제거하는 방법이 이용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

Si 입자가 포함된 황산철도금액 중에서 전류밀도, 도금액의 pH, 온도 도금액 내 Si 입자의 함량 및 도금액 내 FeSO₄ 농도가 Fe 도금시 Si 입자의 공석에 미치는 영향에 대하여 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전류밀도가 증가함에 따라 공석된 Si 입자의량은 변화되지 않았다.
2. pH 2~pH 4 사이의 구간에서 용액의 pH는 Si의 공석량에 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다.
3. 공석된 Si의 양은 도금액의 온도에 의존하지 않는 것으로 나타났다.
4. 2M FeSO₄·7H₂O 용액 중에서 Si 입자의 함량에 따라 소량 첨가시에는 급격히 증가하다가 100 g/l 이상이 되면 포화상태에 이르며 최고로 얻을 수 있는 Si 입자의 석출량은 약 6 wt%로 나타났다.

5. FeSO₄·7H₂O의 농도에 따라 Si의 공석량은 최대 17 wt%까지 가능한 것으로 관찰되었다. 이 결과는 고성능 박판형태의 고규소강판을 공업적으로 생산하는데 응용될 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 소재성형 기술개발사업단의 연구비(과제번호 M101KF010001-02K0601-03710) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. F. Fiorillo, J. Magn. Magn. Mater., 157/158 (1996) 428.
2. Y. Takada, T. Murakami, M. Abe, Y. Tanaka, S. Masuda, Y. Okami, NKK Tech Rev., 125 (1989) 58.
3. Y. Takada, Y. Tanaka, M. Abe, S. Masuda, J. Magn. Magn. Mater., 83 (1990) 375.
4. S. Crottier-Combe, S. Audisio, J. Degauque, J. L. Porteseil, E. Ferrara, M. Pasquale, F. Fiorillo, J. Magn. Magn. Mater., 160 (1996) 151.
5. B. Viala, J. Degauque, M. Baricco, E. Ferrara, M. Pasquale, F. Fiorillo, J. Magn. Magn. Mater., 160 (1996) 315.
6. O. A. Lambri, J. I. Perez-Landazabal, L. M. Salvatierra, L. M. Milani, C. Gomez-Polo, V. Recarte, J. Non-Cryst. Solids, 287 (2001) 70.
7. Germany PAT. 1247778, Sept. 29 (1971).
8. US PAT. 5262039, Nov. 16 (1993).
9. J. Ma, R. Zhang, C. H. Liang, L. Weng, Mater. Lett., 57 (2003) 4648.
10. R. Moreno, B. Ferrari, Mat. Res. Bull., 35 (2000) 887.
11. H. C. Hamaker, Trans. Faraday Soc., 36 (1940) 279.
12. S.-M. Moon, M. Sakairi, H. Takahashi, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) B473.