

## 수소환원법으로 제조된 나노구조 Fe-Co 합금분말의 미세구조 및 자성특성

안봉수<sup>†</sup> · 이백희 · 이규환\* · 김영도

한양대학교 재료공학부

\*한국과학기술연구원 미래기술연구부

### Micro Structures and Magnetic Properties of Nanostructured Fe-Co Alloy Powders Produced by Hydrogen Reduction Process

Bong Su Ahn<sup>†</sup>, Baek-Hee Lee, Kyu Hwan Lee\* and Young Do Kim

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

\*Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(2002년 4월 15일 받음, 2002년 6월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** Magnetic properties of nanostructured materials are affected in complicated manner by their microstructure such as grain size, internal strain and crystal structure. Thus, studies on the synthesis of nanostructured materials with controlled microstructure are necessary for a significant improvement in magnetic properties. It is well known that when Fe-Co alloy undergoes ordering transformation, soft magnetic properties could be obtained. There are many reports that the magnetic properties of the materials can be changed with variation of grain size. In the present work, nanostructured Fe-50at.%Co alloy powder produced by hydrogen reduction process (HRP) starting with two oxide powder mixtures of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The mean grain size of the HRP powders was about 40 nm and coercivity of the powders was about 43 Oe.

**Key words**: Fe-Co alloy powder, hydrogen reduction, soft magnet, coercivity

### 1. 서 론

나노구조 재료는 극미세구조로 인한 결정립계의 높은 부피분율로 기존의 재료와 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>1~5)</sup> 최근에는 자성재료에서의 초미세 나노결정 합금에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 특히 연자성 특성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 결정립 크기가 수십 나노미터 이하로 감소될 때 보자력값이 급격히 감소하여 우수한 연자성 특성이 나타나는 것으로 많은 연구자들에 의하여 발표되고 있으며,<sup>6~7, 9, 10~12)</sup> 이와 같은 나노구조 재료에서의 우수한 연자성 거동에 대한 해석은 완전히 이루어지고 있지는 않지만 현재까지는 초상자성이론<sup>10~12)</sup>과 이방성 분산모델<sup>14)</sup>을 이용한 Herzer<sup>7, 8, 11)</sup>의 해석에 의해 설명되고 있다. 일반적으로 재료의 자화는 자장이 인가되었을 때 자장과 같은 방향의 자화 스핀을 가지는 자구에 에너지적으로 안정하여 확장을 하게 됨으로써 이루어지게 된다. 이 때 벌크재료에서는 결정립 크기가 감소할수록 자구의 확장에 수반되는 자력 이동을 저지하는 결정립계의 비율이 증가하여 보자력값이 증가하게 된다. 그러나 결정립 크기가 수십 나노미터 정도로 작아지게 되면 열요동 효과의 증가로 자화 스핀의 안정성이 감소되어 보자력값이 급격하

게 감소한다.<sup>6~9, 15)</sup> 본 연구에서는 상대적으로 높은 자왜 (magnetostriction) 값을 가지며 대표적인 강자성체 (ferromagnetic) 인 Fe에 포화자화의 향상을 목적으로 Co를 첨가하여 수소환원법을 통해 규칙-체심입방정구조 (ordered body centered cubic structure)를 갖는 나노결정의 자성합금분말을 제조하였으며 이러한 합금분말의 제조 공정, 미세구조 그리고 자성특성에 대해 연구하였다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서는 입도 1~3 $\mu$ m, 순도 99.9%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 산화분말 (Kojundo Chem. Lab. Co., Japan.)을 원료분말로 사용하였으며 grinding media로 3/16 inch 크기의 stainless steel ball을 사용하여 1:5의 분말 대 볼의 장입비와 62rpm의 회전속도로 3차원 혼합기인 Turbular (Glen Mills Inc.)에서 Fe-50at.%Co를 목적조성으로 하여 1시간에서 10시간까지 불밀공정을 수행하였다. 이렇게 제조된 산화혼합분말은 수소환원조건을 결정하기 위해서 TGA (ThermoGravimetric Analysis)를 실시하였으며 이러한 TG분석을 바탕으로 수평식관상로 (ThermVac Co.)에서 분당 10 $^{\circ}$ C의 승온속도로 분당 1 l의 수소분위기에서 450~600 $^{\circ}$ C의 환원온도로 1시간동안 환원하였다. 수

<sup>†</sup> E-mail: bbong@ihanyang.ac.kr

소환원공정에 의해 제조되었던 합금분말의 분포와 형상은 주사전자현미경 (SEM : JEOL, JSM-6330F)으로 관찰하였으며, 이 분말들의 결정립크기와 결정구조를 투과전자현미경 (TEM : JEOL, JEM 2000EX II)과 XRD 분석 (Rigaku, RINT/DMAX 2500,  $\lambda : CuK\alpha (=1.5406 \text{ \AA})$ )을 통해 관찰하였다. 또한 VSM (Vibrating Sample Magnetometer ; TOEI INDUSTRY Co., LTD.)을 이용하여 최고 15kOe까지의 자장을 인가하여 자성특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 밀링시간에 따른 산화혼합분말의 형상 및 입도 변화를 SEM을 통하여 관찰한 결과이다. Fig. 1에서처럼 Fe 산화물과 Co 산화물의 혼합분말이 볼밀링처리됨에 따라 분말은 볼밀링 5시간 처리까지는 산화분말의 압접과 응집에 따라 분말입도가 커지는 것을 확인할 수 있으며 10시간 처리되었을 때 응집된 분말이 과도한 가공에 의해 파괴되어 미세한 응집체를 구성하였다. 일반적으로 금속분말의 합금화에 사용되는 고에너지 볼밀링에 의해 이루어지는 기계적합금화공정은 볼 사이에서 가해지는 높은 압축응력에 의해 일어나는 압접단계와 이러한 압접된 분말들이 과도한 가공에 의해 파괴되는 파괴단계로 크게 구분되고, 이러한 두 특정 단계들의 연속적인 반복과정을 거친 후 최종적으로 초미세-균일 구조를 이루게 된다. 이러한 고에너지 볼밀을 이용한 기계적합금화공정에 의한 합금분말의 제조는 나노구조의 합금분말을 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있지만<sup>17)</sup> 볼밀과정에서 발생하는 변형과 불순물의 혼입이 합금분말의 연자성 특성을 저하시키기 때문에<sup>18)</sup> 본 연구에서는

62rpm의 비교적 낮은 회전속도로 산화분말을 볼밀링처리한 후 수소환원법으로 불순물의 혼입과 변형의 축적을 배제하여 우수한 연자성 특성을 가지는 나노구조의 자성합금분말을 제조하고자 하였다.

산화혼합분말의 평균 결정 입도는 밀링시간에 따른 XRD분석결과에서 각 피크에 대해서 분당 0.01°의 속도로 스캔한 후 반가폭 (FWHM)을 측정하여 공정도중 축적되는 내부변형과 입자 미세화와 같은 요인을 고려하여 밀링시간에 따른 결정립의 크기변화를 Hall-Williamson<sup>19)</sup>식을 이용하여 이론적으로 계산하였다.

$$\beta_{\text{sample}} \cos \theta = \frac{K\lambda}{\delta} + 2\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

위 Hall-Williamson 식에서  $\beta_{\text{sample}}$ 은 분말자체의 적분폭, K는 Scherrer상수 ( $\equiv 1$ ),  $\lambda$ 는 사용된 X-선의 파장,  $\delta$ 는 결정립 크기,  $\epsilon$ 은 내부변형량 그리고  $\theta$ 는 회절에 의한 Bragg 각이다.  $\beta_{\text{sample}}$ 은 다음식에 의해 구해진다.

$$\beta_{\text{sam}} = \beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}} \quad (2)$$

여기서  $\beta_{\text{inst}}$ 은 기계자체의 오차를 보정하기 위하여 사용한 Si 표준시료의 적분폭,  $\beta_{\text{exp}}$ 은 실제 측정된 피크의 적분폭이다. 이와 같이 Hall-Williamson식을 이용하여 밀링시간에 따른 결정립의 크기를 이론적으로 계산해보면 Fe산화분말의 경우 밀링 초기 약 40 nm에서 27 nm까지 입자미세화가 진행되는 반면 Co산화분말의 경우엔 입자미세화의 폭이 매우 작은 것을 알 수 있었다.

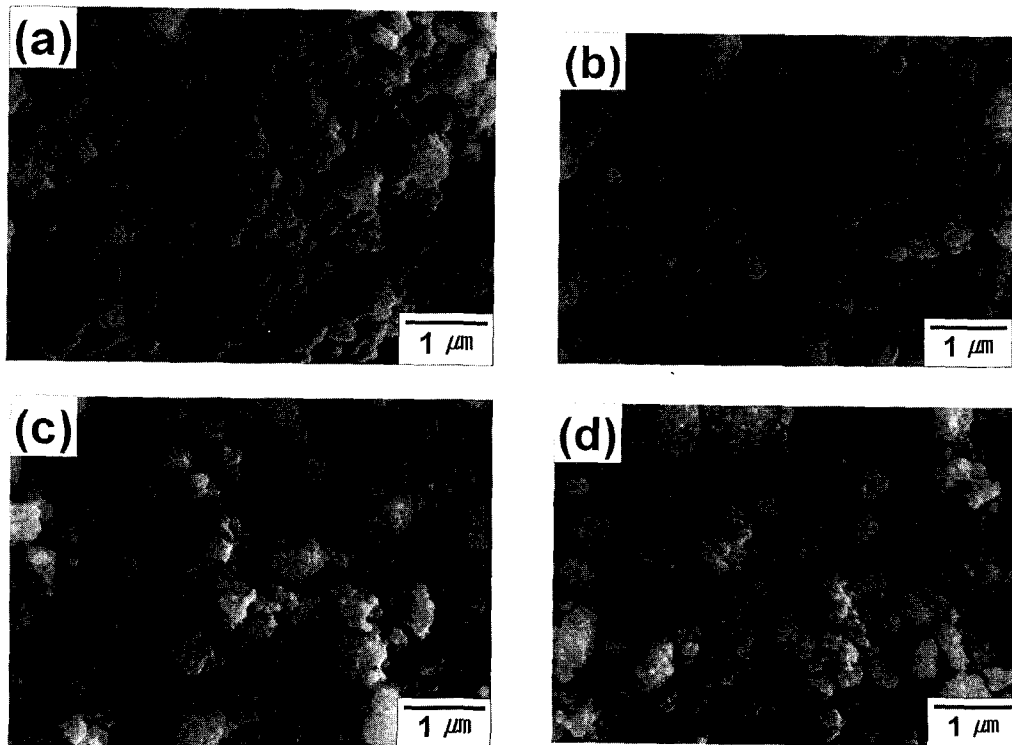


Fig. 1. SEM micrographs of oxide mixture powders with milling time; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 5 h and (d) 10 h.

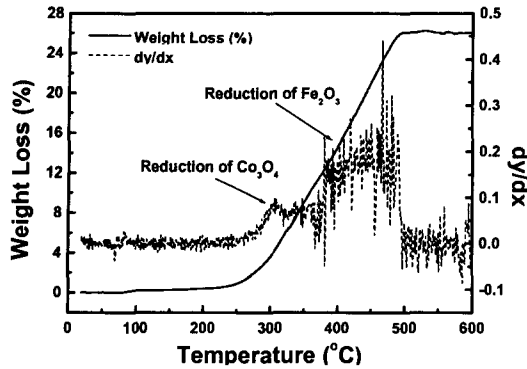


Fig. 2. Thermogravimetric (TG) curves for the hydrogen reduction process of Fe-Co oxide powders during heat-up to 600°C with the heating rate of 10°C/min.

수소환원공정의 조건을 결정하기 위하여 10시간 동안 불밀링한 산화혼합분말을 분당 10°C의 승온속도로 600°C까지 승온시키면서 TG (ThermoGravimetric) 분석을 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$  산화혼합분말의 환원 과정은 300°C 부근에서 상대적으로 산소분압이 낮은  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 환원 반응이 먼저 일어나고 이 후 온도가 증가함에 따라 400°C 부근에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 환원 반응이 일어나 최종적으로는 500°C 이상의 온도 영역에서 환원반응이 완료되는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 10시간동안 불밀링한 후 수소환원공정에 의해 제조된 Fe-50at.%Co의 조성을 갖는 환원분말의 각각의 환원온도에 따른 미세구조의 변화를 SEM으로 관찰한 결과

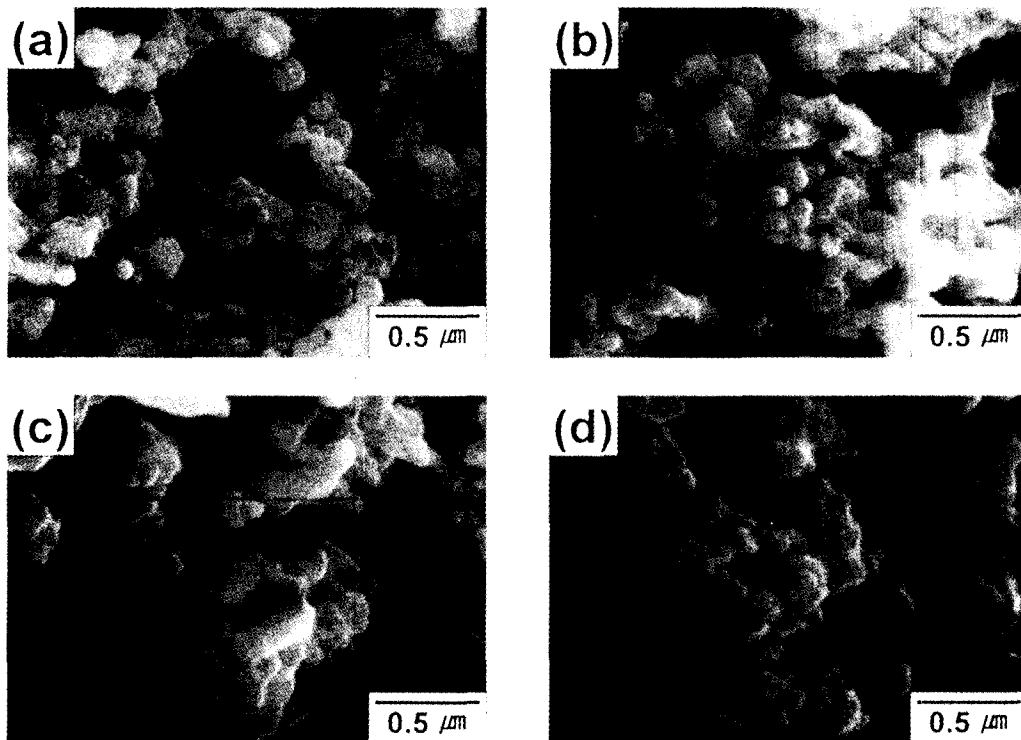


Fig. 3. SEM micrographs of the reduced powders (Fe-50at.%Co) with reduction temperature; (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C and (d) 600°C.

이다. 그림에서 보듯이 환원온도가 증가함에 따라 입자의 성장이 보여진다. 450°C에서 1시간 환원한 경우에는 약 100 nm의 입도를 보이는 분말응집체를 나타내며, 600°C에서 1시간 환원공정을 수행한 경우에는 약 150 nm까지 입도가 증가한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 단순불밀링된 산화혼합분말의 밀링시간과 환원온도에 따른 XRD 결과이다. Fig. 4(a)는 환원온도 600°C에서 밀링시간에 따른 XRD 분석 결과로 밀링시간이 증가함에 따른 산화혼합분말의 혼합도 증가와 입자 미세화로 인해 환원된 Co가 Fe기지상으로의 고용에 의한 합금화가 더욱 빠르게 진행되고 이로 인해 Co의 회절선은 사라지게 되어 오직 체심입방정 Fe의 회절도형만이 남게 된다. 또한 합금화로 인한 격자상수의 감소로 인하여 주회절선이 높은 회절각도쪽으로 이동하게 된다. Fig. 4(b)는 10시간 불밀링한 분말의 환원온도에 따른 XRD 분석 결과로 환원온도가 증가함에 따라 Fe기지상에 Co의 고용이 증가하여 이에 의한 합금화가 진행되는 것을 알 수 있다. Fig. 4(a)와 (b)의 결과에서 10시간 불밀링된 혼합분말이 600°C에서 1시간 환원되었을 때 산화물의 환원과 함께 Fe기지에 Co의 완전고용이 일어남을 판단할 수 있었으며 10시간동안 불밀링된 혼합분말이 550°C에서 1시간 환원되었을 때는 미량의 Co의 회절선이 존재하여 Co와 Fe가 완전고용되지 않았음을 보여준다.

Fe-Co합금의 결정구조는 Fe-Co 격자점의 Fe원자가 Co원자로 치환되는 치환형으로 체심입방형 (body centered cubic)의 구조를 갖는다. 일반적으로 금속내의 격자간 원자의 용해도는 금속원자들이 조밀한 형태로 결정을 이

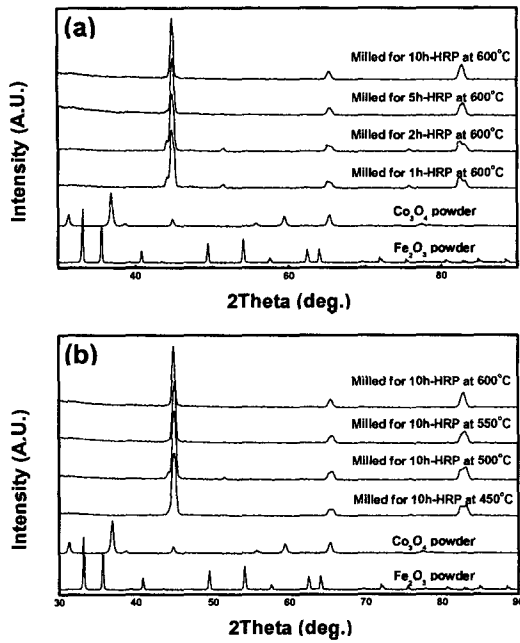


Fig. 4. Change of XRD patterns with (a) milling time and (b) reduction temperature.

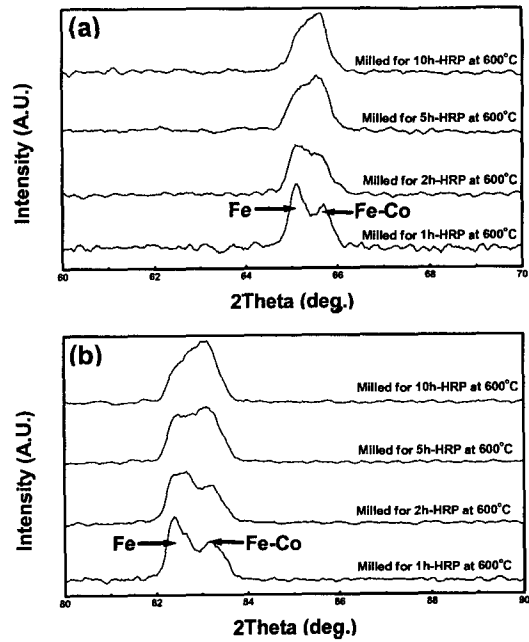


Fig. 5. Shift of diffraction peaks; (a) (200) and (b) (211).

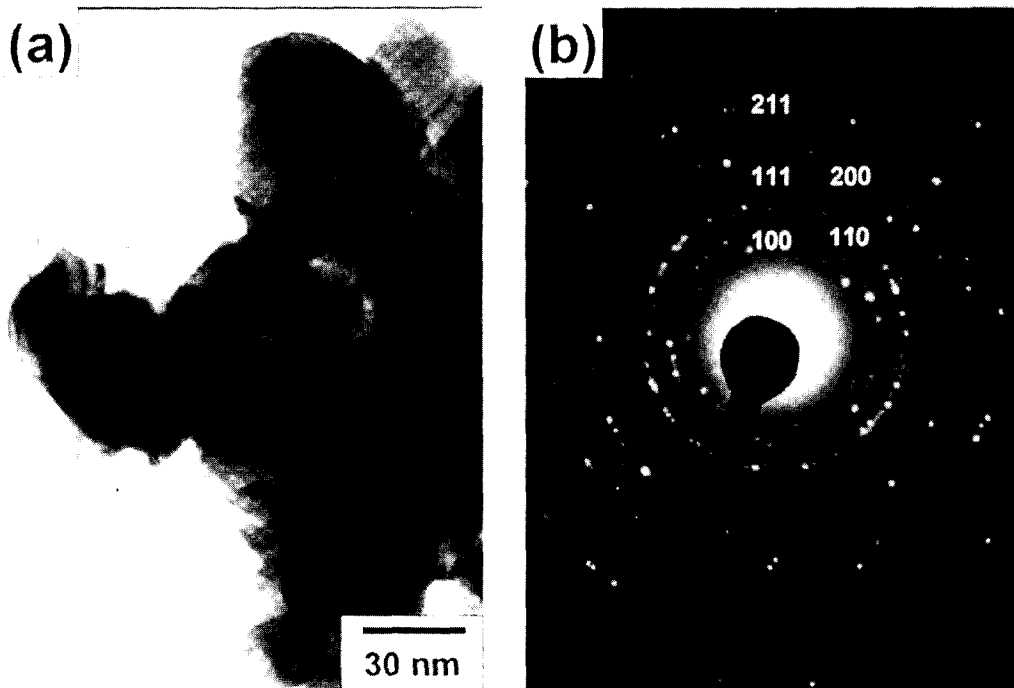


Fig. 6. TEM micrographs of Fe-50at.%Co alloy powders; (a) bright field image and (b) ring diffraction pattern.

루기 때문에 상당히 제한을 받는다. 치환형 합금에서 용질 원자들은 다소 불규칙하게 격자자리의 원자로 치환되어 있다. 용해되는 금속원자들의 양이 증가됨에 따라 그들은 더 많은 격자점을 차지하며 결정은 체적이 증가한다. 이 때 구조는 대부분의 경우 격자상수가 미세하게 변하는데 고용에 의한 격자상수의 변화를 확인하기 위해 XRD 분석 결과에서 Fe와 Fe-Co합금의 회절선 (diffraction peak) 이 존재하는 (200) 면과 (211) 면을 나타내는 회절선들의 변화를

Fig. 5에 나타내었다. 체심입방정의 구조를 갖는 Fe 단위 격자의 격자상수는 2.867 Å 이고 면심입방정 (face centered cubic) 의 구조를 가지는 Co의 경우 격자상수는 3.544 Å 이다. 또한 치환형의 규칙-체심입방정구조 (ordered bcc) 를 가지는 Fe-Co합금의 격자상수는 Fe보다 약간 작은 2.855 Å 이다. Fig. 5의 (a) 와 (b) 에서처럼 밀링시간이 증가함에 따라 Co고용의 증가로 인해 Fe의 회절선이 사라지고 Fe-Co의 회절선이 증가하여 결국에는 Fe의 회절

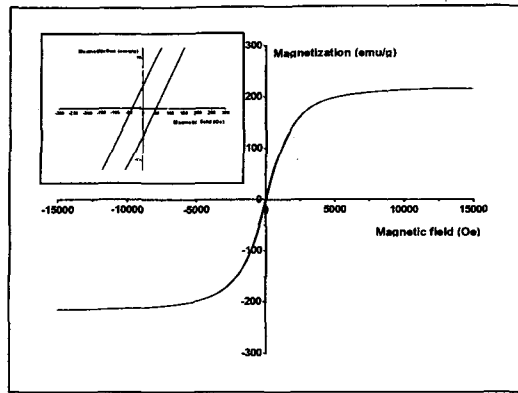


Fig. 7. Hysteresis loop of Fe-50at.Co alloy powders measured at room temperature.

선이 high angle 방향으로의 이동을 일으킨다. Nelson-Riley<sup>20)</sup> 분석에 의해 Co의 고용에 따른 격자상수의 변화를 계산해보면 2.867 Å에서 2.858 Å까지 Co의 고용에 의해 격자상수가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 600 °C에서 산화혼합분말을 환원시에 Co의 확산에 의하여 규칙구조의 체심입방정을 가지는  $\alpha$  상의 Fe-Co 합금분말로 합금화되기 때문에 판단된다.

위의 수소환원공정에 의해 제조되어진 Fe-50at.%Co 합금분말의 결정구조 및 결정립의 크기를 더욱 자세히 확인하기 위해서 Turbular에서 10시간동안 불밀링한 후 600 °C의 환원온도에서 환원되어진 합금분말의 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였으며, 관찰결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 TEM 명시야상(bright field image) 관찰로 그림에서 보듯이 환원분말의 내부 결정립의 크기는 약 40 nm 이하로 관찰된다. Fig. 6(b)는 합금분말의 결정구조를 SAD(Selected Area Diffraction) pattern을 통해 분석한 결과로 수소환원법으로 제조된 Fe-50at.%Co 합금분말은 규칙구조를 갖는 체심입방정의  $\alpha$  상(B2-BCC)을 가지는 것을 확인하였다. 일반적으로 Fe-Co합금계는 30~70 at.%의 조성비와 730 °C 아래의 영역에서 규칙구조를 갖는 체심입방정의  $\alpha$  상(B2-BCC)을 가지며 일반적으로 이러한 규칙구조의  $\alpha$ 상이 불규칙구조의  $\alpha$  상에 비하여 우수한 연자성 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

Fig. 7에 VSM으로 측정된 Fe-50at.%Co 합금분말의 자화곡선을 나타내었다. 포화자화값(magnetization)은 약 215 emu/g의 값을 나타냈으며 보자력값(coercivity)은 약 43 Oe를 나타내었다. 이는 보자력값에 중요한 변수로써 충전율 p(packaging fraction p)가 작용하게 되는데, 이 때 보자력값의 p에 대한 의존성은 내재하는 이방성의 종류에 따라 달라지지만 일반적으로 입자간의 상호작용 때문에 p가 증가함에 따라 보자력값은 감소하게 된다. VSM으로 자성분말의 자성특성을 측정할 때에는 holder에 분말을 충전시킨 후 측정하게 되는데 앞에서 설명한 결정립의 성장과 낮은 충전율 때문에 일반적으로 연자성재료에 사용되는 벌크재료에 비해 비교적 높은 43 Oe의 보자력값을 나타낸 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수소환원공정으로 나노구조의 Fe-50at.%Co 자성합금분말을 제조하였다. 불밀공정중 혼입되는 내부 변형과 불순물을 최소화하기 위하여 62rpm의 낮은 회전속도로 10시간 동안 불밀링한 산화혼합분말을 600 °C에서 1시간 동안 수소분위기로 환원하였을 때 산화물의 환원과 함께 Fe기지에 Co의 완전고용이 일어났으며, 이 때 약 40 nm의 결정립 크기를 가졌다. TEM의 SAD pattern 분석을 통해 Fe-Co 합금분말에서 연자성을 향상시키는 규칙구조를 가지는 체심입방정의  $\alpha$  상(B2-BCC)을 관찰하였다. 합금분말의 자성특성 평가는 Fe 기지상에 Co의 완전고용으로 약 215 emu/g의 포화자화값을 가졌으며 연자성 벌크재료에 비해 낮은 충전율로 인해 약 43 Oe의 보자력값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-1997-00048) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. R.W. Siegel and G.E. Fougere, *Nanostruct. Master.*, **6**, 205 (1995).
2. C. Suryanarayana, *J. Korean. Powder. Metall. Inst.*, **3**, 233 (1996).
3. R. Birringer, *Master. Sci. Eng.*, **A117**, 33 (1989).
4. J. Eastman, R.W. Siegel, *Res. Dev.*, **31**, 56 (1989).
5. H. Gleiter, *Prog. Master. Sci.*, **33**, 223 (1989).
6. D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, *Chem Mater.*, **8**, 1770 (1996).
7. G. Herzer, *J Mag Mag Mater.*, **157/158**, 133 (1996).
8. G. Herzer, *IEEE. Trans. Mag.*, **26**, 1397 (1990).
9. G. Herzer, *J. Mag. Mag. Master.*, **112**, 258 (1992).
10. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1972).
11. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Proc. Phys. Soc.*, **240**, 599 (1948).
12. N. Kurti, *Selected Works of Louis Neel*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, USA, (1988).
13. G. Herzer, *J. Mag. Mag. Master.*, **112**, 258 (1992).
14. R. Alben, J.J. Becker and M.C. Chi, *J. Appl. Phys.*, **4**, 1653 (1978).
15. M. Muller, N. Mattern and U. Kuhn, *J. Mag. Mag. Mater.*, **157/158**, 209 (1996).
16. J.S. Benjamin, *Metall. Trans.*, **1**, 2943 (1970).
17. K.M. Lee, Ph. D. Thesis, Hanyang University, Seoul, Korea, (1991).
18. C. Kuhrt, L. Schultz, *J Appl Phys.*, **73**, 6588 (1993).
19. G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953).
20. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (2nd ed.), Addison-Wesley, Pub. Co. Inc., 356 (1978).