

## 마그네시아 코팅 나노 자성입자의 작성과 자성특성 평가 (Preparation and Magnetic Properties of Nano-magnetic Particles Coated by Magnesium Oxide)

전북대학교 신소재공학부/신소재개발연구소 좌 용호\*

요업기술원 나노소재연구팀 김 경자

일본 오사카대학 산업과학연구소 T. Sekino, K. Niihara

### 1. 서론

나노크기의 비자성체를 피복시킨 자성입자나 비전도성입자를 피복시킨 전도성 나노복합입자는 최근 전기적, 광학적, 자성적, 복합기능등의 응용가능성으로 인해 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 자성 특성에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔는데, 이는 Ferri-또는 Ferro-자성을 띄는 나노입자에 세라믹스 산화물을 피복시키는 방법으로 주로 보자력의 증진이나 Superparamagnetism 등의 현상과 함께, 자성금속입자 분산 산화물 피복의 형태는 Quntum Tunneling 현상으로 GMR(Giant Magnero Resistance)을 나타내기 때문에 다방면으로 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 간단한 용해-화학적 방법(Solution-Chemistry)과 하소, 환원처리를 통하여 세라믹스코팅 나노자성입자를 제조하고 이들에 대한 자기적 성질을 평가하였다.

한편, 이들 분말을 소결을 통하여 복합체를 제조하면 자성적 특성을 겸비한 세라믹스/금속 복합체를 얻을 수 있어, 이러한 복합체에 대해서도 기계적특성과 함께 자성적 특성을 평가하였다.

본 연구에서는 복합분말에 대해서는 Ferri자성입자로서  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 Ferro-자성입자로서 Ni, Co, Fe와 이들의 합금을 마그네시아(MgO) 로 피복시키고, 소결체로서는 MgO/Ni, Co, Fe와 이들의 합금계에 대하여 소결/복합재료를 작성하여 물리적 특성과 미세조직과의 상관관계를 고찰하였다.

### 2. 실험방법

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 들의 혼합분말을 80도의 온도에서 BuOH에 충분히 녹인 후 세라믹 지지상 분말로 하여 마그네시아(MgO)를 적정량(전체 부피의 80에서 100%) 첨가하여 Ball-milling을 행하였다. 이들 슬러리를 건조/하소/환원과정을 통하여 복합분말을 제조하였다. 하소/환원 프로세스인자는 최종적인 금속입자의 크기를 결정하는데 중요한 역할을 하므로, DTA/TG, DSC로 하소/환원 온도를 결정하였고, 이로부터 온도/시간을 제어하여 수 나노에서 수 100나노 오더의 금속입자를 얻은 복합분말을 작성한 후에 VSM 이나 SQUID를 이용하여 자기적 특성을 평가하여 입자크기에 따른 자기적 특성의 변화와 함께 TEM에 의하여 미세조직관찰을 하여 상호비교 검토하였다.

또한 이들 분말을 소결을 통하여 치밀화 되는데, 치밀화와 함께 분말프로세스를 통하여 얻어진 수 nm 오더의 금속입자가 입성장 할 수 있으므로, 치밀화의 기구의 검토는 최종적인 소결체특성에 지대한 영향을 끼친다. 이러한 치밀화 기구는 소결시의 승온속도, 온도, 시간에 지배되므로, 최적의 미세조직을 갖는 나노복합재료를 얻기 위해서는 이를 검토하였다. 얻어진 소결체에 대하여 파괴인성과 경도 실험 등의 기계적 특성을 평가함과 동시에 자기적 특성을 평가하여, 금속입자의 크기와 기계적/자기적 특성과의 상관관계를 밝혔다.

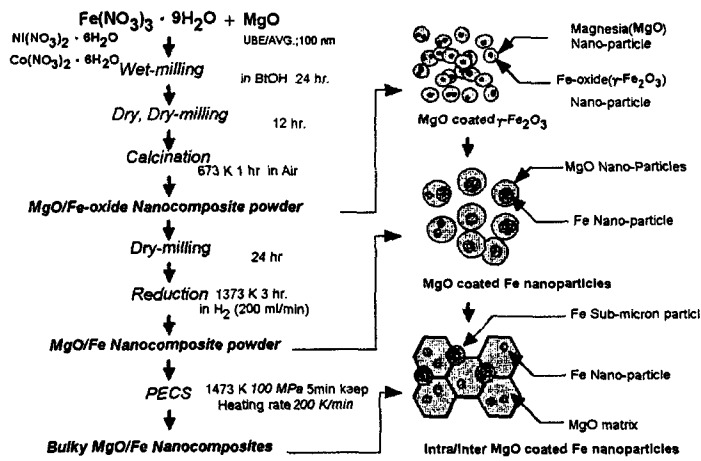


Fig. 1 Preparation process of MgO/Fe nanocomposite powder and sintered materials

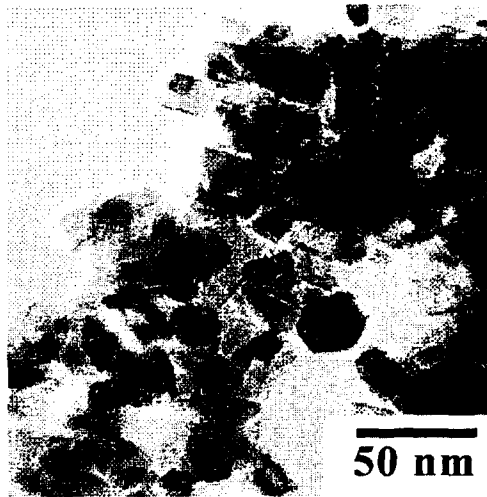


Fig. 2 Typical microstructure for MgO/Co nanocomposite powder

이들 MgO/금속 복합분말을 Pulse Electric Current Sintering Process(방전소결법)을 통하여 소결한 결과 우측하단의 모식도와 같은 조직을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 MgO/금속 복합체의 파괴 인성은 MgO단상의 인성값보다 약 2배로 개선되었다. 그리고 이들 복합체의 보자력은 순수한 금속의 보자력보다 수 오더 큰 값을 나타내었다. 이러한 기계적 특성의 개선은(특히 파괴인성과 강도) 주로 상대적으로 큰 입계에 존재하는 Sub-micron order의 금속입자가 Crack Deflection/Yielding/Bridging을 통하여 기계적 특성을 증진시키고, 자기적 특성의 개선은 주로 입내에 존재하는 수 nm에서 수십 nm 정도의 금속입자에 의한 것이라고 고찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에는 실험방법과 함께 SEM과 TEM에 의하여 관찰된 각 프로세스에 있어서의 미세조직을 MgO/Fe 계에 대해 그림으로 도식화하여 보여준다. 첫 번째 단계로 MgO 분말과 함께 각각의 금속원으로써  $Me(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  ( $Me=Fe, Co, Ni$ )을 Alcohol을 Media로 하여 습식혼합을 하는 과정에서 Mechano-Chemical Reaction에 의해  $Me(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 종의 물과 MgO가 반응하여  $Mg(OH)_2$ 가 형성되어 Me-산화물주위에 Coating되어 하소 과정을 통하여 그림1의 우측상단의 조직을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 MgO/Me-산화물 복합분말(예, MgO/ $Fe_2O_3$  복합분말) 수 나노오더의  $Fe_2O_3$  주위에 MgO가 Coating되어 있어 SQUID를 통하여 자기적 특성을 측정 한 결과 Superpara Magnetism을 보임을 알 수 있었고, 이 복합분말들을 환원시킨 결과, Fig. 1의 우측중간 모식도와 같은 조직을 가짐을 알 수 있었다. 이들 MgO/금속 복합분말의 자기적 특성을 조사한 결과, 이들의 보자력은 순수한 금속의 보자력보다 수 오더 컸으며, 이는 금속입자가 Single Domain 영역의 나노입자임을 알 수 있었다. Fig. 2는 MgO/Co 계의 TEM사진이며 Co주위에 MgO가 Coating되어 있음을 확인할 수 있었다.