

화학용액혼합과 수소환원법으로 제조된 나노 구조 Fe-Co 합금분말의 미세구조 및 자성 특성

박현우 · 이백희 · 이규환* · 김영도

한양대학교 재료공학부, *한국과학기술연구원 미래기술연구부

Microstructure and Magnetic Properties of Nanostructured Fe-Co Alloy Powders Produced by Chemical Solution Mixing and Hydrogen Reduction Methods

Hyun Woo Park, Baek-Hee Lee, Kyu Hwan Lee* and Young Do Kim

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

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

(Received 16 July 2003 ; Accepted form 8 September 2003)

Abstract The purpose of this study is the fabrication of nano-sized Fe-Co alloy powders with soft magnetic properties by the slurry mixing and hydrogen reduction (SMHR) process. FeCl_2 and CoCl_2 powders with 99.9% purities were used for synthesizing nanostructured Fe-Co alloy powder. Nano-sized Fe-Co alloy powders were successfully fabricated using SMHR, which was performed at 500°C for 1 h in H_2 atmosphere. The fabricated Fe-Co alloy powders showed α' phase (ordered body centered cubic) with the average particle size of 45 nm. The SMHR powder exhibited low coercivity force of 32.5 Oe and saturation magnetization of 214 emu/g.

Keywords : Fe-Co alloy powders, Hydrogen reduction, Slurry mixing, Soft magnetic, Coercivity

1. 서 론

나노구조 Fe-Co 합금은 낮은 보자력과 높은 포화자화값으로 인하여 비교적 낮은 외부 자기장으로 쉽게 포화자화에 도달하고 낮은 자기이력 에너지 손실을 나타낸다. 그렇기 때문에 교대로 방향이 바뀌는 자기장이 가해지면서 에너지 손실이 적어야 하는 소자들인 변압기나 발전기의 코어 등의 재료로 사용된다.

최근 나노구조 합금의 연구에 대한 관심이 크게 증가하고 있으며, 나노결정립화에 따른 연자성 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노구조 재료에서의 우수한 연자성 거동에 대한 해석은 완전히 이루어지고 있지 않지만 현재까지는 초상자성이론^{1,3)}과 이방성 분산모델⁴⁾을 이용한 Herzer의 해석^{2,5,6)}에 의해 설명되고 있다.

본 연구에서는 FeCl_2 와 CoCl_2 를 원료분말로 하여,

slurry mixing과 수소환원법(slurry mixing and hydrogen reduction, SMHR)으로 불순물의 혼입과 변형의 축적을 배제하고 나노구조 합금분말을 제조하고자 하였다. 본 연구에서의 염혼합분말의 환원 거동을 고찰하기 위하여 XRD와 TG 분석을 실시하였으며, SMHR 공정으로 제조된 나노구조 Fe-Co 합금분말의 미세구조 및 자성특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99.9%의 FeCl_2 와 CoCl_2 염분말(Kojundo Chem. Lab. Co., Japan)을 원료분말로 사용하였다. 원료 분말을 Fe-50 wt.%Co의 목적 조성으로 하여 알코올에 용해 시킨 후 건조시켜 혼합도가 높은 FeCl_2 와 CoCl_2 의 염혼합 분말을 얻는다. 이렇게 제조된 염혼합분말의 수소환원 조건을 결정

하기 위하여 수평관상로에서 분당 10°C의 승온 속도로 분당 1의 수소분위기에서 400~550°C의 환원 온도로 1시간 동안 환원하였다. 이렇게 제조된 Fe-Co 합금분말의 분포, 형상, 결정립크기와 결정구조를 투과전자현미경(TEM : JEOL, JEM 2000EXII)과 XRD 분석(Rigaku, RINT/DMAX 2500)을 통해 관찰하였다. 또한 VSM(Vibration Sample Magnetometer, TOEI INDUSTRY Co., LTD.)을 이용하여 최고 15 KOe까지의 자장을 인가하여 자성 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 건조 분말의 환원온도에 따른 XRD 분석 결과이다. Fig. 1(a)에서처럼 400°C에서 1시간 수소 환원공정을 수행하였을 경우 염혼합분말의 환원이 완전히 진행되지 않아 잔류 염혼합물의 회절선이 발견된다. 450°C에서 1시간 수소환원공정을 수행하였을 경우에는 염혼합물이 모두 환원되어 더 이상 잔류 염혼합물의 회절선은 발견되지 않으나 낮은 온도로 인하여 Fe 기지상으로 Co의 고용이 모두 이루어지지 않아 잔류 Co의 회절선이 확인된다[Fig. 1(b)]. 환원 온도가 550°C까지 증가함에 따라 Fe 기지상으로 Co의 고용이 증가하여 이에 의한 합금화가 진행되는 것을 알 수 있다. Fig. 1(d)에서 550°C에서 1시간 환원 되었을 때 염혼합물의 환원과 함께 Fe 기지상에

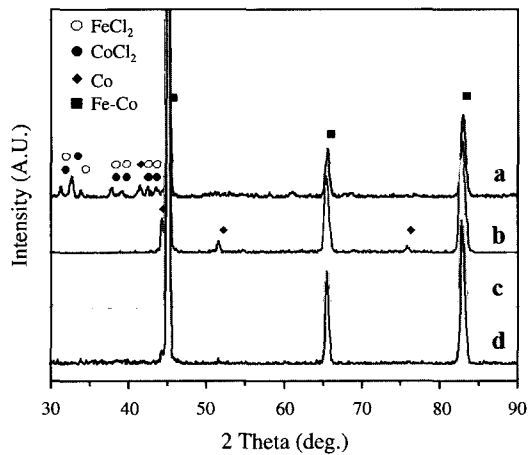


Fig. 1. XRD patterns of the Fe-50 wt%Co alloy powders reduced (a) at 400°C for 1 h, (b) at 450°C for 1 h, (c) at 500°C for 1 h and (d) at 550°C for 1 h.

Co의 완전고용이 일어나 Fe-Co 합금분말로 존재하는 것을 확인하였다. 체심입방정의 구조를 갖는 Fe 단위 격자의 격자상수는 2.867 Å이고 면심입방정의 구조를 가지는 Co의 경우 격자상수는 3.544 Å이다. 또한 치환형의 규칙-체심입방정구조를 가지는 Fe-Co 합금의 격자상수는 Fe보다 작은 2.855 Å이다⁷⁾.

염분말의 수소환원반응은 $\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ 와 $\text{CoCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Co}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ 이다. 환원되어진 Fe와 Co는 수소환원시의 높은 온도(500°C 이상)로 인하여 합금화 되는 것으로 판단된다.

화학용액혼합과 수소환원공정에 의해 제조되어진 Fe-50 wt.%Co 합금분말의 결정구조 및 결정립의 크기를 더욱 자세히 확인하기 위해서 염혼합분말을

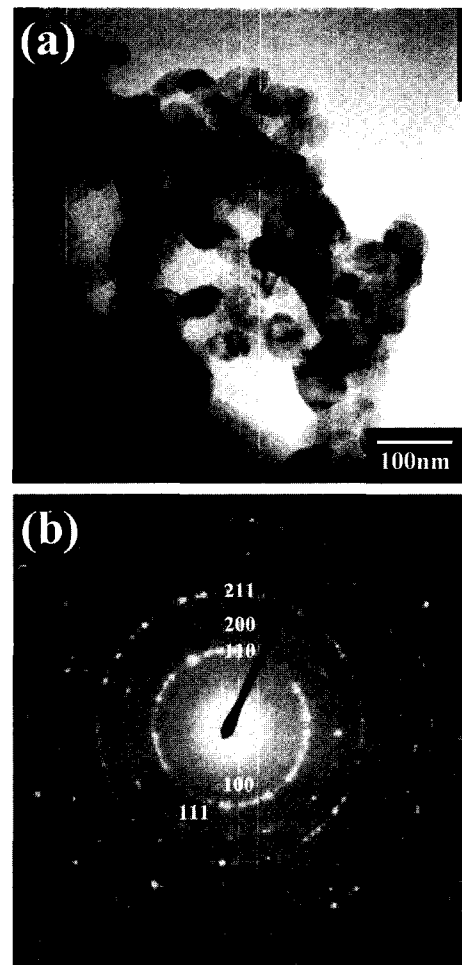


Fig. 2. TEM micrographs of Fe-50 wt.%Co alloy powders. (a) bright field and (b) ring diffraction pattern.

550°C의 환원온도에서 환원되어진 합금분말의 투과 전자현미경으로 관찰하였으며, 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 명시야상관찰로 그림에서 보듯이 환원분말의 크기는 약 45 nm 이하로 관찰되며, 응집되어 있는 것을 확인하였다. Fig. 2(b)는 Fe-Co 합금 분말의 SAD(Selected Area Diffraction) pattern 을 통해 제조된 Fe-Co 합금 분말의 결정구조를 분석한 것이다. 화학용액혼합과 수소환원공정에 의해 제조된 Fe-50 wt.%Co 합금분말은 Fig. 1의 XRD 결과와 Fig. 2(b)의 SAD pattern 분석을 통하여 규칙 구조를 갖는 체심입방정의 α' 상(B2-BCC)을 가지는 것으로 해석된다⁹⁾. 일반적으로, Fe-Co합금계는 750°C 이하의 영역과 Co 조성 30~70 wt.%의 범위에서 체심입방정의 α' 상(B2-BCC)을 가진 규칙구조의 α' 상이 불규칙한 α 상에 비하여 우수한 연자성 특성을 갖는 것으로 알려져 있다⁹⁾.

Fig. 3에 VSM으로 측정된 Fe-50 wt.%Co 합금분말의 자화곡선을 나타내었다. 214 emu/g의 포화자화값이 나타났으며 보자력값은 약 32.5 Oe를 나타냈다. 일반적으로 보자력값은 결정립 크기, 내부 변형량, 그리고 전위밀도에 영향을 받는다고 알려져 있다. 화학 기상응축법으로 제조된 Fe-Co 합금 분말의 경우 결정립 크기는 약 15 nm 이하를 갖지만 분말 표면의 산화층으로 인해 약 210 Oe의 보자력값을 나타내는 것으로 보고되었고¹⁰⁾, 기계적합금화법으로 제조된 Fe-Co 합금 분말의 경우 약 20 nm 이하의 결정립 크기

에도 불구하고 내부에 축적된 strain과 불규칙 구조인 α 상을 갖기 때문에 약 97 Oe의 보자력값을 나타낸다고 보고된 바 있다¹¹⁾. 이에 반해 본 연구에서 제조된 Fe-Co 합금 분말은 표면에 산화층을 발견할 수 없었으며, 우수한 연자성 특성에 영향을 미치는 규칙 구조 α' 상을 갖기 때문에 화학기상응축법이나 기계적합금화법으로 제조된 Fe-Co 분말보다 우수한 연자성 특성을 갖는 것으로 판단된다. 위의 결과들에 기인하여 화학용액혼합과 수소환원공정은 낮은 보자력과 높은 포화자화값을 가지는 우수한 연자성 특성의 나노구조 Fe-Co 합금분말 제조에 적합한 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학용액혼합법으로 제조된 FeCl₂·CoCl₂ 건조분말을 수소환원공정을 이용하여 나노구조 Fe-50 wt.%Co 자성합금분말을 제조하였다. 건조된 염혼합분말을 550°C에서 1시간 동안 수소분위로 환원하였을 때 염혼합물의 환원과 Fe기지상으로 Co의 완전고용이 일어났으며, 이 때 약 45nm의 분말이 응집체를 이룬다. 나노 구조 Fe-Co 합금분말의 자성특성은 약 214 emu/g의 포화자화값을 가졌으며 약 32.5 Oe의 보자력값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 한양대학교 신뢰성분석연구센터 사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1972) 543.
2. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Proc. Phys. Soc., **240** (1948) 599.
3. N. Kurti, Selected Works of Louis Neel, Gordon and Brek Science Publishers, New York, USA (1998).
4. R. Alben, J.J. Becker and M.C. Chi, J. Appl. Phys., **4** (1978) 1653.
5. G. Herzer, J. Mag. Mag. Mater., **157/158** (1996) 133.
6. G. Herzer, IEEE. Trans. Mag., **26** (1990) 1397.

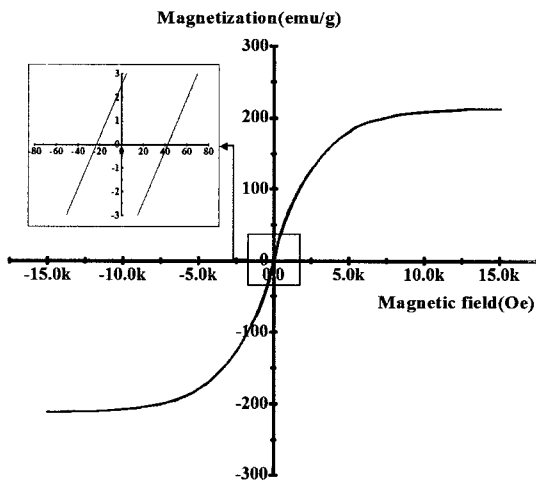


Fig. 3. Hysteresis loop Fe-50 at.%Co alloy powders measured at room temperature.

7. B. S. Ahn, B. H. Lee, K. H. Lee and Y. D. Kim, Korea Journal of Materials Research, **12** (2002) 488.
8. B. H. Lee, B. S. Ahn, D. G. Kim, S. T. Oh, H. T. Jeon, J. H. A and Y. D Kim, Mater. Lett., **57** (2003)1103.
9. Z. Turgut, J. H. Scott, M. Q. Huang, S. A. Majetich and M. E. Mchenry, J. Appl. Phys., **83(11)** (1998) 6468-6470.
10. Z. H. Wang, C. J. Choi, J. C. Kim, B. K. Kim and Z. D. Zhang, Mater. Lett., **4381** (2003) 1-5.
11. B. H. Lee, B. S. Ahn, D. G. Kim and Y. D. Kim, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 182-188.