Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 11, No. 2, 2004

화학용액 혼합과 수소환원법을 이용한 나노구조 Fe-Co 합금분말의 제조

박광현 · 박현우 · 이백희 · 장시영* · 이정근** · 김영도
한양대학교 재료공학부
*한국항공대학교 항공재료공학과
**산업자원부 기술표준원

Chemical Solution Mixing and Hydrogen Reduction Method for Fabrication of Nanostructured Fe-Co Alloy Powders

Kwang Hyun Park, Hyun Woo Park, Baek-Hee Lee
Si-Young Chang*, Jeong-Keun Lee and Young Do Kim**
Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
**Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Kyounggi-do 412-791, Korea*
***Korean Agency for Technology and Standards, Kyounggi-do 427-716, Korea*
(Received 3 March 2004 ; Accepted form 12 April 2004)

Abstract In this study, chemical solution mixing and hydrogen reduction method was used to fabricate nanostructured Fe_xCo_{1-x} alloy powders. Fe-Co chloride mixture, $FeCl_2$ and $CoCl_2$ with 99.9% purity, were reduced in hydrogen atmosphere. Nanostructured Fe-Co alloy powders with a grain size of 50 nm were successfully fabricated. Magnetic properties of fabricated Fe_x-Co_{1-x} (x=0, 10, 30, 50, 70, 100) alloy powders with the same grain size were measured because size factor can affect magnetic properties. Coercivity of Fe-Co alloy powders were increased with increasing Co contents. Maximum value of coercivity in various Co contented Fe-Co alloy powders with similar grain size was 125 Oe at Fe_{100}. Saturation magnetization value at $Fe_{70}Co_{30}$ composition showed maximum value of 219 emu/g and saturation magnetization value decreased with increasing Co contents and minimum value of 155 emu/g was observed at Co_{100}.

Key words : Fe-Co alloy powder, chemical solution mixing, Hydrogen reduction, coercivity

1. 서 론

나노구조 연자성 재료는 결정립 크기가 수십 나노미터 이하의 크기로 감소될 때 낮은 보자력과 높은 포화자화값으로 인하여 비교적 낮은 외부 자기장으로 쉽게 포화자화에 도달하고, 낮은 자기이력 에너지 손실을 나타내는 연자성 특성이 우수하다고 발표되고 있다[1-6].

나노구조 재료의 제조 방법으로는 기상응축법(gas condensation), 전착(electrodeposition), 화학기상응축법(chemical vapor condensation), 기계적합금화법(mechanical alloy) 등의 물리 · 화학적 방법 및 기계적 방법이 있다. 기상응축법이나 전착 등의 방법은 미세한 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 제조비용이 비싼 것이 단점으로 지적되고 있으며, 화학기상응축법 역시 미세한 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있으나, 분말 표면에 산화층이 생기기 때문에 연자성 재료에는 적합하지 않다[7]. 기계적합금화법은 미세한 분말 제조와 대량생산을 할 수 있다는 장점이 있으나 제조 과정중에 생기는 internal strain 이나 불순물 때문에 연자성 재료의 제조에는 적절하지 않은 것으로 알려져 있다[8-9].

위와 같은 극미세 분말 제조 방법들의 단점을 보완하고 장점을 최대한 얻기 위해 본 연구에서는 화학용액혼합(chemical solution mixing)과 수소환원(hydrogen reduction) 법을 이용하여 연자성 특성이 우수한 나노구조 Fe-Co 합금 분말을 제조하고자 하였다. $FeCl_2$, $CoCl_2$를 알코올에 용해시키면 Fe, Co 등이 이온상태로 존재하게 되며, 이온상태에서 분말을 건조 시키면 혼합도가 높은 Fe, Co 등의 미세한 시작분말 제조가 가능하다. 그리고 상대적으로 높은 자기변형(magnetostriction) 값을 가지며 대표적인 강자성체(ferromagnetic) 인 Fe 에 포화자화의 향상 및 우수한 연자성 특성을 얻기 위하여 Co 를 첨가하였다. 수소환원법을 통해 일정 조성에서 규칙-체심입방정구조(ordered body centered cubic structure) 를 갖는 나노구조의 자성합금분말을 제조하였으며, 보자력과 포화자화값의 변화를 Fe-Co 전 조성에 대하여 연구하여 비교하였다. 본 연구는 $FeCl_2$, $CoCl_2$의 원료분말을 사용하여 목적 조성을 Fe_xCo_{1-x}(x=0, 10, 30, 50, 70, 90, 100)으로 하여 나노구조 Fe-Co 합금분말을 제조하였으며, 조성의 변화에 따른 보자력 값과 포화자화값을 관찰하기 위하여 Fe-Co 합금분말의 결정립 크기를 약 50 nm로 제어하여 자성특성을 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 순도 99.9%의 $FeCl_2$ 와 $CoCl_2$ 염분말(kojundo Chem. Lab. Co., Japan) 을 원료 분말로 사용하였다. 원료 분말을 Fe_xCo_{1-x}(x=0, 10, 30, 50, 70, 90, 100)의 목적 조성으로 하여 알코올에 용해시킨 후 건조시켜 혼합도가 높고 미세한 $FeCl_2$와 $CoCl_2$ 의 염혼합 분말을 얻는다. 이렇게 제조된 염혼합분말의 수소환원 조건을 결정하기 위하여 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 를 실시하였고, 이러한 TG 분석을 바탕으로 수평식 관상로에서 분당 10°C의 승온속도로 분당 1 L의 수소분위기에서 450-650°C의 환원온도로 각각 1시간 동안 환원하였다.

제조되어진 합금분말의 환원과 고용과정을 통한 결정구조 및 결정립 크기의 변화 과정을 투과전자현미경(TEM: JEOL, JEM 2000EXII) 과 XRD 분석(Rigaku, RINT/DMAX 2500, 1:$Cu_{K\alpha}$=1.5406Å) 을 통해 관찰하였다. 최종적으로 VSM(Vibrating Sample of Magnetometer: TOEI INDUSTRY Co., LTD.) 을 이용하여, 최고 15 kOe까지의 자장을 인가하여 자성특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

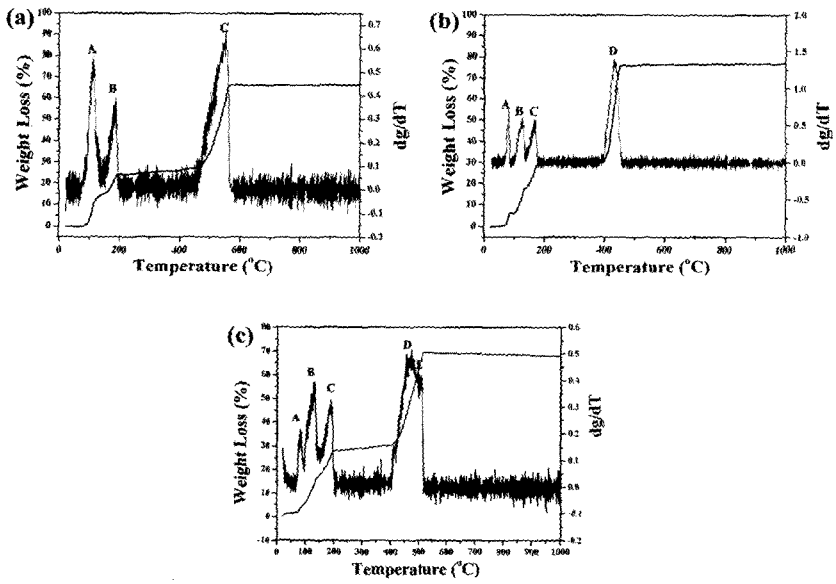

Fig. 1. Thermogravimetric (TG) curves for the hydrogen reduction process : (a) $FeCl_2$, (b) $CoCl_2$, (c) $FeCl_2$ and $CoCl_2$ Mixture (50 : 50).

수소환원공정의 조건을 결정하기 위하여 TG (Thermo Gravimetric) 분석을 수행하였다. TG 분석은 $FeCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$-$CoCl_2$ 분말을 사용하여 수소 분위기에서 분당 10°C의 승온속도로 1000°C까지 승온시키면서 수행하였으며, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. $FeCl_2$ 분말의 TG 분석(그림 1(a))에서 100°C부근의 Peak A 는 잔류수분 증발에 의한 질량감소이며, Peak B 는 잔류수분이 증발하면서 산소원자가 Cl 기를 떼어내고 염분말을 산화시키는 과정으로 판단된다. 이 때 공급되는 O_2의 양은 한정되어 일정량의 염만이 산화되며, 이로 인한 약 10%의 질량감소가 발생한다. 이 과정을 관찰하기 위하여 $FeCl_2$ 분말을 수소분위기에서 200°C까지 승온시켜 로냉시킨 분말을 XRD 측정을 하였고, 그 결과 그림 2(a)에서와 같이 염의 회절선 및 산화선 회절선이 함께 발견되어 산화반응이 확인된다. Peak C의 질량감소는 산화분말과 염분말이 환원되는 것으로 약 470°C에서 환원이 시작되어 약 560°C에서 환원이 끝나는 것을 알 수 있다. 그림 1(b)는 $CoCl_2$분말의 TG결과를 나타낸다. Peak A의 질량 감소는 완전히 건조되지 않은 에틸알코올이 약 70°C에서 증발되어 발생한다. 100°C에서 Peak B의 질량 감소는 잔류수분의 증발에 의한 것이다. Peak C에서 $CoCl_2$ 의 산화거동 역시 $FeCl_2$의 산화 거동과 비슷하게 수분 증발 시 O_2에 의해 산화 반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 $CoCl_2$ 분말을 수소분위기에서 200°C까지 승온시킨 분말의 XRD 회절선을 나타낸 그림 2(b)의 XRD 회절선에서 확인할 수 있다. 수분의 양이 한정되어 있기 때문에 모두 산화되지 않고, 염분말과 함께 존재하는 것을 알 수 있다. Peak D의 질량감소로 Co 염분말과 산화분말은 약 400°C에서 환원이 시작되어 약 450°C에서 환원이 종결되는 것을 관찰할 수 있다. 그림 1(c)에 $FeCl_2$-$CoCl_2$ 염혼합분말의 TG 결과를 나타내었다. Peak A 에서 건조되지 않은 에틸알코올이 증발되는 것을 알 수 있고, 약 100°C의 Peak B 는 잔류수분 증발에 의한 것으로 판단된다. Peak C에서 $FeCl_2$-$CoCl_2$의 산화거동 역시 앞의 $FeCl_2$, $CoCl_2$와 같이 수분이 증발하면서 산소원자에 의한 산화반응이 관찰되고, Peak D에서는 400°C 부근에서의 $FeCl_2$ 분말보다 환원 온도가 낮은 Co의 염분말과 산화분말의 환원이 시작되어, Peak E에서 Fe의 염분말과 산화분말의 환원이 470°C에서 시작되어 최종 환원은 510°C에서 끝나는 것을 알 수 있다.

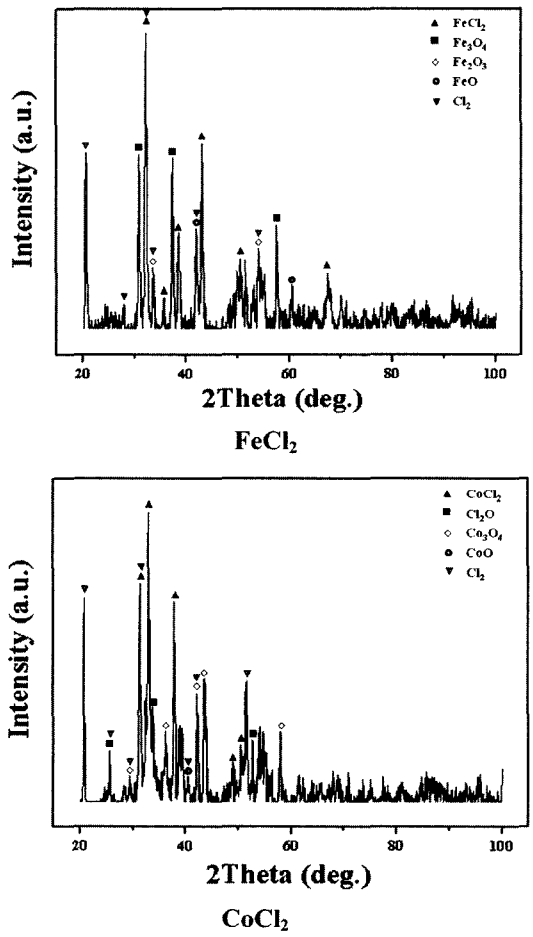

Fig. 2. XRD patterns of (a) $FeCl_2$ powder and (b) $CoCl_2$ powder reduced at 200°C in hydrogen environment.

그림 3은 450-650°C의 환원 온도 범위에서 조성에 따라서 환원된 합금분말의 XRD 결과이다. 거의 모든 조성에서 수소분위기, 550°C에서 1시간 유지하였을 때 환원이 끝나는 것을 알 수 있다. 환원 온도가 500°C이하의 경우 염과 산화물의 회절선이 나타나는 것을 관찰할 수 있으며 환원온도가 증가할수록 염과 산화물의 회절선이 사라지면서 550°C에서는 모든 조성에서 환원이 완료되는 것을 볼 수 있다. 이는 TGA 결과와 일치한다. XRD 결과로부터 Fe_{100} 에서 $Fe_{30}Co_{70}$의 조성 범위에서는 환원 후 체심입방형(BCC) 의 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 Co가 Fe 기지상으로 완전히 고용된 것으로 판단된다.

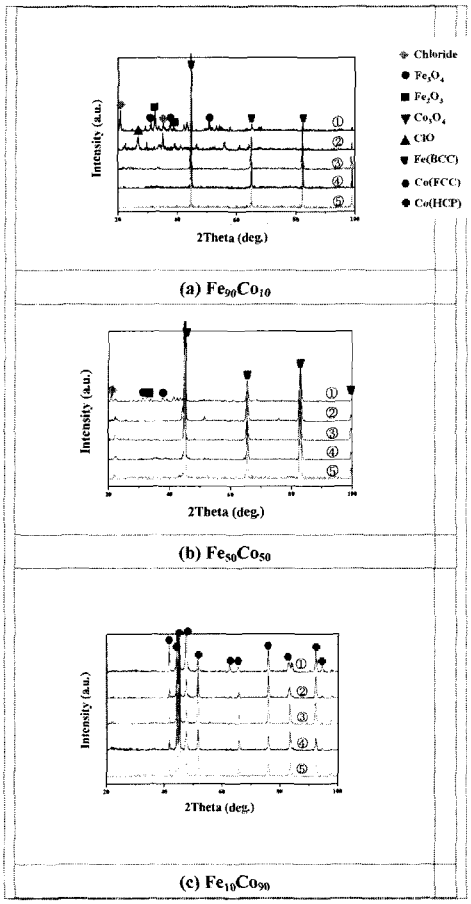

Fig. 3. XRD patterns of reduced Fe_x-Co_{1-x} alloy powders with various reduction temperature: (a) x=90, (b) x=50 and (c) x=10.

그림 3(c)를 보면, $Fe_{10}Co_{90}$에서 조밀육방정(HCP) 구조와 면심입방(FCC)의 결정구조가 나타나는 것을 관찰할 수 있다. Co는 상온에서는 α-Co의 조밀육방정(HCP) 구조이나 Neel 온도인 477°C이상에서는 면심입방정(FCC) 구조의 β-Co 가 된다[10]. 본 연구에서 $Fe_{10}Co_{90}$ 이상의 조성에서 나타난 조밀육방정구조와 면심입방정 구조는 477°C이상의 환원온도에서 면심입방정의 구조로 존재하다가 로냉되면서 477°C이하의 온도에서 조밀육방정구조로 변태 중 완전히 변태하지 못하여 조밀육방정구조와 면심입방정구조가 같이 존재하는 것으로 판단된다. 그림 3(c)에서 보듯이 환원온도가 증가할수록 조밀육방정의 XRD 회절선이 줄어들고 면심입방정 회절선이 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

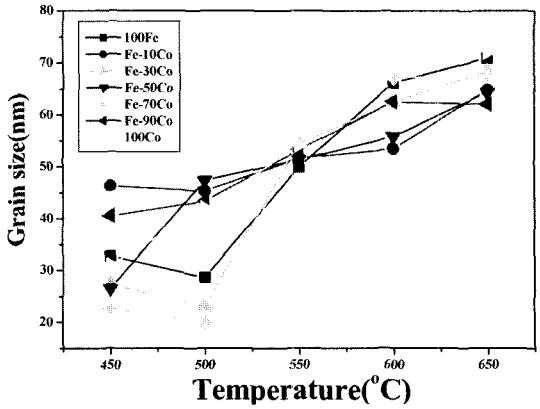

Fig. 4. Variation of grain size with reduction temperature of Fe_xCo_{1-x} powders.

제조된 합금분말의 결정립 크기를 계산하기 위해 합금분말의 XRD 분석결과를 이용하여 Hall-Williamson equation 을 적용하였다[11]. 그림 4는 식 1과 2를 이용하여 계산된 환원온도에 따른 결정립 크기의 변화를 나타낸 것이다. 그림 4에서 보듯이 환원온도의 증가에 따라 결정립 크기가 증가하는 것을 알 수 있고, 550°C에서 환원 하였을 경우 결정립 혹은 입자 크기가 약 50 nm가 되는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 550°C에서 환원한 Fe-Co 합금분말의

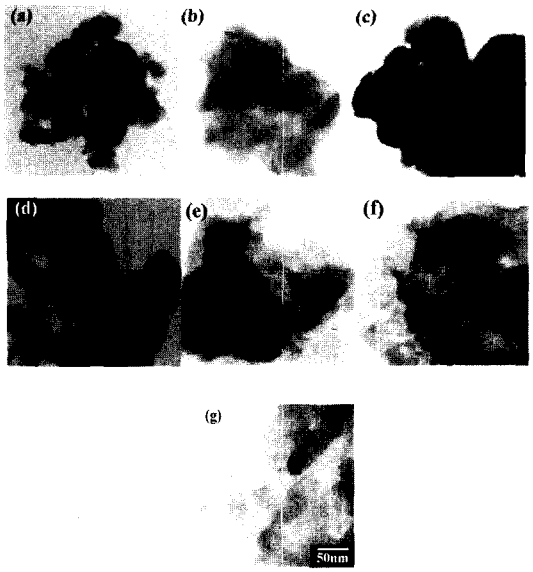

Fig. 5. TEM micrograph of Fe_xCo_{1-x} alloy powder with Co contents: (a) x=100, (b) x=90, (c) x=70, (d) x=50, (e) x=30, (f) x=10 and (g) x=0.

TEM 명시야상(bright field image)이다. 그림에서 보듯이 550°C에서 환원한 분말의 내부 결정립의 크기는 약 50 nm로 관찰되어지며 분말의 형상은 구형으로 서로 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 그림 4에서 보듯이 XRD로 Hall-Williamson equation[11]을 이용하여 계산된 550°C에서 환원된 Fe-Co 합금분말의 결정립 크기가 TEM 으로 관찰한 환원분말의 결정립크기와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다.

자성재료의 보자력값은 조성뿐만 아니라, internal strain이나 결정립 크기, 불순물 등의 영향을 많이 받는다. 본 연구에서 제조된 Fe-Co 자성합금의 경우 열처리 공정이 포함되어 있어 internal strain 을 최대한 배제할 수 있었고, 모든 조성에서 550°C의 온도로 환원을 하였을 경우 분말의 결정립 크기를 약 50 nm 정도로 제어 할 수 있었다. VSM 측정 시 holder에 분말 충진율도 보자력값에 큰 영향을 미치는데 본 연구에서는 이를 최대한 배제하고자 holder 안의 분말질량을 모두 동일하게 하고 최대한 충진시켜 측정하였다. 보자력값은 결정립 크기에 영향을 받기 때문에 본 연구에서는 결정립 크기를 50 nm로 고정하고 조성을 변수로 하여 보자력 값을 비교하였다 (Fig. 6). 실험 결과는 Fe_{100} 조성에서 125 Oe의 최대값을 나타내고, $Fe_{90}Co_{10}$ 조성에서 약 23.9 Oe의 최소값을 나타내었다. $Fe_{90}Co_{10}$으로부터 $Fe_{10}Co_{90}$ 조성에 이르기까지는 40 Oe 전후의 값을 나타내며 조금씩 변하다가 Co_{100} 조성에서 비교적 높은 108.9 Oe의 값을 나타내었다. Fe_{100}나 Co_{100} 같은 단일조성의 경우 높은 보자력값을 나타내는 반면, 합금화가 이루어지면 40 Oe 안팎의 낮은 보자력값을 나타내는데 단일조성보다 Fe에 Co를 첨가시켜 합금화를 이루었을 때 우수한 연자성 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 이미 보고 되어진 내용과 유사한 경향성을 나타낸다[9]. 본 실험에서 화학용액 혼합과 수소환원법으로 제조된 입자 혹은 결정립의 경우, 그 크기는 MA에 의하여 생성된 것보다 상대적으로 커지지만 기계적 합금화 과정에서 생기는 내부 응력의 효과를 배제함으로써 우수한 연자성 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

그림 7에서는 조성에 따른 포화자화값을 Co 양의 증가에 따라 나타내었다. 포화자화값은 Fe_{100}의 조성에서 180 emu/g 의 값을 나타내었고, Co 조성이 증가하면서 포화자화값은 점점 증가하다가 $Fe_{70}Co_{30}$ 조성에서 최대값 215 emu/g 을 나타내었다. 최대값에서 Co 조성이 증가함에 따라 포화자화값은 다시 감소하는 경향을 나타내다가 결국 Co_{100} 조성에서 최소값 158 emu/g 을 나타내는 것을 알 수 있다. 각 조성에서 환원온도에 따른 포화자화값 변화는 환원온도가 증가할수록 포화자화값이 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 환원온도가 증가할수록 Co가 Fe의 기지상으로 합금화가 더 잘 이루어지는 것으로 판단된다. 보통 포화자화값 변화에 따라 합금화가 얼마나 잘 이루어졌는가를 알 수가 있는데 이와 같이 환원온도 증가에 따른 포화자화값의 증가로 합금화 정도가 어느 정도 이루어졌는가를 판단할 수 있다.

4. 결 론

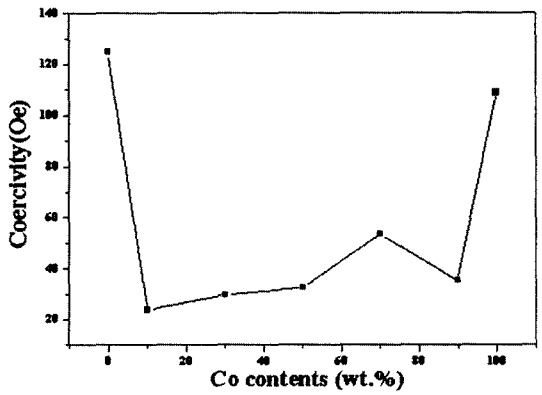

Fig. 6. Variation of coercivity with Co contents of Fe_xCo_{1-x} alloy powders.

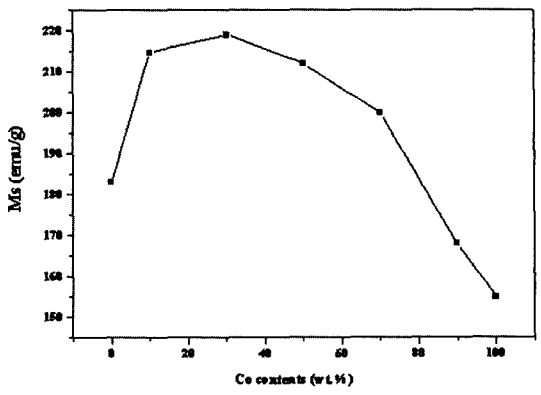

Fig. 7. Variation of the saturation magnetization values with Co contents of Fe_xCo_{1-x} alloy powders.

본 제조 공정에서는 우수한 연자성 특성을 갖는 나노구조 합금분말의 제조를 목적으로 염화합물을 이용하여 화학용액 혼합 공정과 수소환원공정을 수행하여 분말야금 공정에의 응용을 위한 합금분말을 제조하였다.

본 연구에서는 $FeCl_2$ 와 $CoCl_2$ 분말을 사용하여 FexCo1-x(x=0, 10, 30, 50, 70, 90, 100)을 목적조성으로 하여 약 50 nm의 결정립 크기를 갖는 Fe-Co 자성합금분말을 제조하였다. 보자력값은 Co_{100} 조성에서 약 23.9 Oe의 값을 나타내었다. Co 조성이 10~90wt.%범위에서 보자력값은 40 Oe 안팎의 값을 가지면서 Co양이 증가 할수록 보자력값이 조금씩 높아지는 것을 알 수 있다. 포화자화값은 $Fe_{70}Co_{30}$ 조성에서 215 emu/g 의 최대값을 나타내었고, 이후 Co양이 증가할수록 포화자화값은 계속 감소하여 Co_{100} 조성에서 최소값 158 emu/g 을 나타내었다.

감사의 글

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

참고문헌

1. D. L. Lesile-Pelecky and R.D. Rieke. : Chem Mater., **8** (1996) 1770.
2. G. Herzer : J. Mag. Mag. Mater., **157/158** (1996) 133.
3. G. Herzer : J. Mag. Master., **112** (1992) 258
4. B. D. Cullity : Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1972).
5. E. C. Stoner and E.P. Wohlfarth : Proc. Phys. Soc., **240** (1948) 599.
6. N. Kurti : Selected Works of Louis Neel, Gordon and Break Science Publishers, New York, USA, (1988).
7. Z. H. Wang, C. J. Choi, J. C. Kim, B. K. Kim and Z. D. Zhang : materials Letters, **57** (2003) 3560-3564.
8. B. H. Lee, B. S. Ahn, D. G. Kim and Y. D. Kim : Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 182-188.
9. C. Kuhrt and L. Schultz : J. Appl. Phys. **73** (1993) 6588-6590.
10. H. Schumann : Metallographie, trans., Korean, S. R. Kim, 금속조직학, (1993) 193.
11. G. K. Williamson and W. H. Hall : Acta Metall., **1** (1953) 22.