

## 나노 구조 Fe-Co 합금분말의 제조 및 자성특성

이백희 · 안봉수 · 김대건 · 김영도  
한양대학교 재료공학부

### Fabrication and Magnetic Properties of Nanostructured Fe-Co Alloy Powder

Baek-Hee Lee, Bong Su Ahn, Dae-Gun Kim, and Young Do Kim

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

(Received 29 April 2002 ; Accepted form 5 June 2002)

**Abstract** - Conventional Fe-Co alloys are important soft magnetic materials that have been widely used in industry. Compared to its polycrystalline counterpart, the nanostructured materials have showed superior magnetic properties, such as higher permeability and lower coercivity due to the single domain configuration. However, 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 synthesis of nanostructured materials with controlled microstructure are necessary for a significant improvement in magnetic properties. In the present work, starting with two powder mixtures of Fe and Co produced by mechanical alloying (MA) and hydrogen reduction process (HRP), differences in the preparation process and in the resulting microstructural characteristics will be described for the nano-sized Fe-Co alloy particles. Moreover, we discuss the effect of the microstructure such as crystal structure and grain size of Fe-Co alloys on the magnetic properties.

**Keywords** : Fe-Co alloy powder, Hydrogen reduction, Soft magnetic, Coercivity

### 1. 서 론

나노구조 재료는 초극미세구조로 인한 결정립계의 높은 부피분율로 기존의 재료와 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>1-5)</sup> 최근에는 자성재료에서의 초미세 나노결정합금에 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>6-8-11)</sup> 이와 같은 나노구조 재료에서의 우수한 연자성 거동에 대한 해석은 완전히 이루어지고 있지는 않지만 현재까지는 초상자성 이론<sup>8-10)</sup>과 Alben<sup>12)</sup>등에 의해 제안된 이방성 분산모델을 이용한 Herzer<sup>7,9,13)</sup>의 해석에 의해 설명되고 있다. 일반적으로 재료의 자화는 자장이 인가되었을 때

자장과 같은 방향의 자화 스핀을 가지는 자구가 에너지적으로 안정하여 확장을 하게 됨으로써 이루어지게 된다. 이 때 벌크재료에서는 결정립 크기가 감소할수록 자구의 확장에 수반되는 자벽 이동을 저지하는 결정립계의 분율이 증가하여 보자력값이 증가하게 된다. 그러나 결정립 크기가 수십나노정도로 작아지게 되면 열진동 효과의 증가로 자화 스핀의 안정성이 감소되어 보자력값이 급격하게 감소한다.<sup>6,7,13,14)</sup>

나노합금분말의 제조를 위해 기존에 수행되어진 기계적 합금화 (MA)에 의한 합금분말의 제조는 나노구조의 합금분말을 대량으로 생산할 수 있다는 장점이 있지만<sup>15,16)</sup> 공정도중 발생하는 변형과 불순물의 혼입이 합금분말의 연자성 특성을 저하시킨다. 이에 본 연구에서는 수소환원법을 이용하여 불순물의 혼입과 변형의 축적을 배제하여 나노구조의 자성합금분말을 제조하고자 하였다. 기존에 수행되었던 기계

적합금화공정과 이를 보완하기 위해 수행되어진 수소환원공정에 의해 제조된 합금분말의 자성특성을 비교, 평가하였으며 Fe-Co합금에서 내부 변형량과 규칙변태가 자성특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 실험 방법

기계적합금화공정에서는 10  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 가지는 순도 99.9%의 Fe와 Co의 금속분말 (CERAC Co.)을 원료분말로 사용하였다. stainless steel ball을 사용하여 1:30의 분말 대 볼의 장입비와 800 rpm의 회전속도로 고에너지 볼밀장비인 Simoloyer (Zoz GmbH, CM101)에서 Fe-50at.%Co를 목적조성으로 하여 1시간에서 30시간 까지 기계적합금화 공정을 수행하였다. 공정도중 일어나는 산화를 방지하기 위해 Ar 분위기에서 기계적합금화를 수행하였다.

수소환원공정에서는 입도 1~3  $\mu\text{m}$ , 순도 99.9%의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 산화분말 (Kojundo Chem. Lab. Co., Japan.)을 원료분말로 사용하였으며 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 볼밀공정을 수행하였다. 이렇게 제조되어진 산화혼합분말을 수평식관상로에서 분당 10°C의 승온속도로 분당 1l의 수소분위기에서 450~600°C의 환원온도로 1시간동안 환원하였다.

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

## 3. 결과 및 고찰

기계적합금화분말에서 밀링시간에 따른 분말의 미세구조 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 일반적으로 고에너지 볼밀링에 의해 이

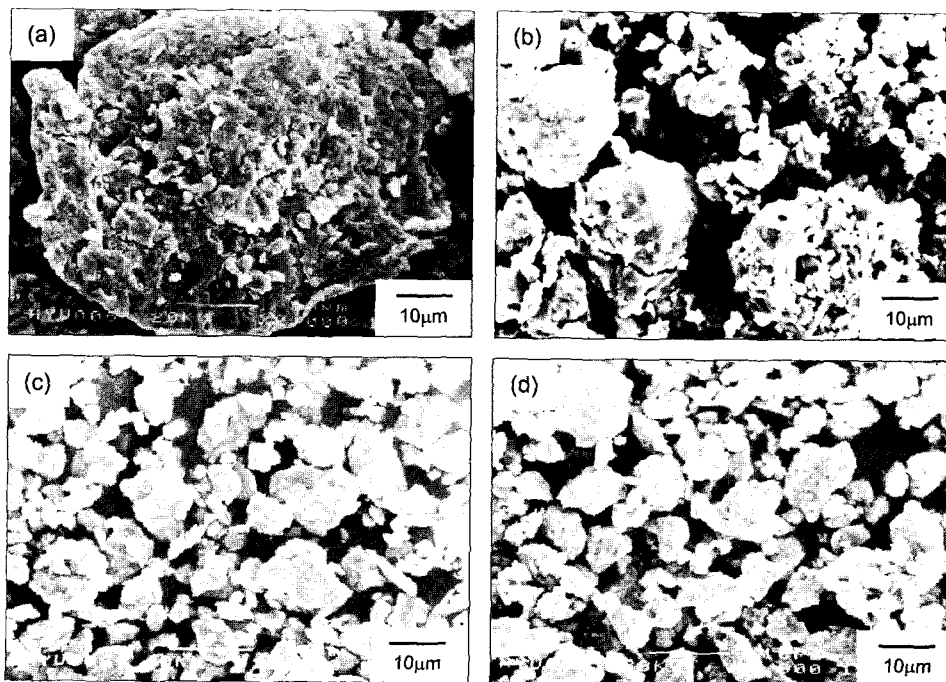


Fig. 1. SEM micrographs of MA powders with milling time; (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 15 h and (d) 30 h.

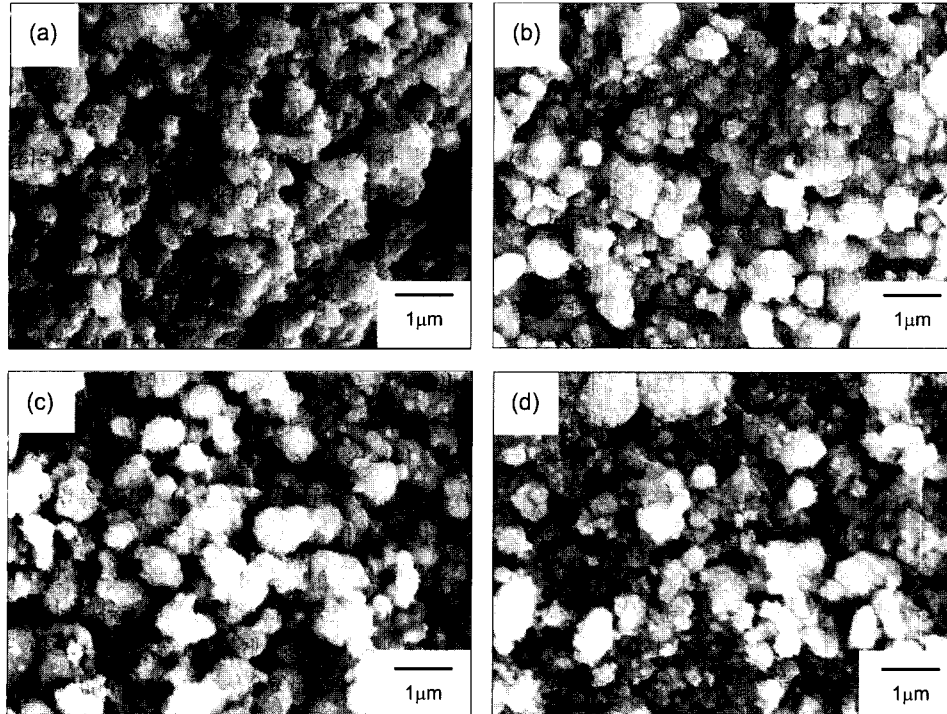


Fig. 2. SEM micrographs of oxide mixture powders with milling time; (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 5 h and (d) 10 h.

루어지는 기계적합금화공정은 불 사이에서 가해지는 높은 압축응력에 의해 일어나는 압접단계와 이러한 압접된 분말들이 과도한 가공에 의해 파괴되는 파괴 단계로 크게 구분되고, 이러한 두 특정 단계들의 연속적인 반복과정을 거친 후 최종적으로 균일한 구조를 이루게 된다. 그림 1에서 볼 수 있는 것과 같이 밀링 초기에는 압접 지배단계에 의해 평균입자크기가 증가하다가 밀링시간이 증가함에 따라 과도한 가공에 의해 파괴단계에 이르러 입자의 크기가 지속적으로 감소하게 되는 것으로 보여진다.<sup>17)</sup>

그림 2는 밀링시간에 따른 산화혼합분말의 형상 및 입도 변화를 SEM을 통하여 관찰한 결과이다. 밀링 초기에는 입자들의 응집에 의해 입도가 증가하다가 밀링시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 점차적으로 감소하는 것을 관찰 할 수 있다.

산화혼합분말의 평균 결정 입도는 밀링시간에 따른 XRD분석결과에서 주피크(110면)에 대해서 분당  $0.01^\circ$ 의 속도로 스캔한 후 반가폭(FWHM)을 측정하여 아래의 Scherrer 공식을 이용해서 계산하였다.<sup>18)</sup>

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

여기서 B는 주피크의 반가폭이고,  $\theta$ 는 주피크의 각도,  $\lambda$ 는 Cu 타겟으로부터 나오는 X선의 파장값, 그리고 d는 결정립의 크기이다. 이러한 계산에 의한 결과를 살펴보면 Fe 산화분말의 경우 밀링 초기 약 40 nm에서 27 nm까지 입자미세화가 진행되는 반면 Co산화분말의 경우엔 입자미세화의 폭이 매우 작은 것으로 판단된다.

그림 3은 10시간동안 볼밀링한 후 수소환원공정에 의해 제조된 환원분말의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 환원온도가 증가함에 따라 결정립의 성장에 의한 입자의 성장과 확산에 의해 입자들이 응집된 형태가 나타나는 것으로 보여진다.

그림 4(a)는 기계적합금화분말에서의 밀링시간에 따른 XRD 분석결과이다. 밀링시간이 경과함에 따라 회절선 (diffraction peak)의 세기 (intensity)가 급격히 감소하고 그 폭은 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이러한 현상은 밀링에 의한 입자 미세화와 내부 변형량의 증가에 의한 것으로 판단된다. 또한 밀링이

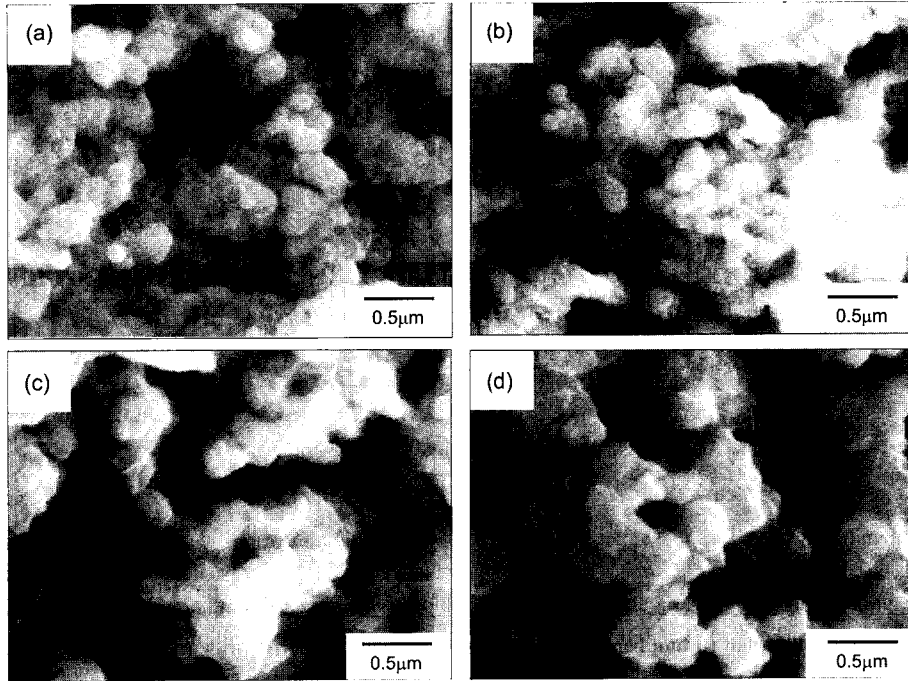


Fig. 3. SEM micrographs of the reduced powders with reduction temperature; (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C and (d) 600°C.

진행 될수록 Co 피크가 사라지는 것이 확인되며, 기계적 합금화에 의하여 Co가 Fe 기지로의 고용에 따른 격자상수의 변화로 Fe-Co 회절선의 high angle side로의 shift 현상을 관찰할 수 있다. 기계적 합금화는 800 rpm의 회전속도로 30시간동안 밀링공정을 수행하였을 때 Co의 완전고용이 일어나는 것으로 판단된다.

그림 4(b)는 10시간동안 볼밀링된 산화혼합분말의 환원온도에 따른 XRD 결과이다. 그림에서처럼 수소 환원시 Co의 회절선은 사라지는 것을 확인할 수 있으며, 환원된 Co가 Fe기지상으로의 고용에 의해 합금화가 진행됨에 따라 오직 체심입방정 Fe-Co 합금의 회절선만이 남게 되며, 고용에 의한 격자상수변화로 인하여 회절선(diffraction peak)의 high angle 방향으로의 peak shift가 일어난다. 이 결과들로 10시간 볼밀링된 혼합분말이 600°C에서 1시간 환원되었을 때 산화물의 환원과 함께 Fe기지에 Co의 완전 고용이 일어남을 판단할 수 있다. 10시간동안 볼밀링된 혼합분말이 550°C에서 1시간 환원되었을 때는 미량의 Co의 회절선이 존재하여 Co와 Fe가 완전 고용되지 않았음을 보여준다.

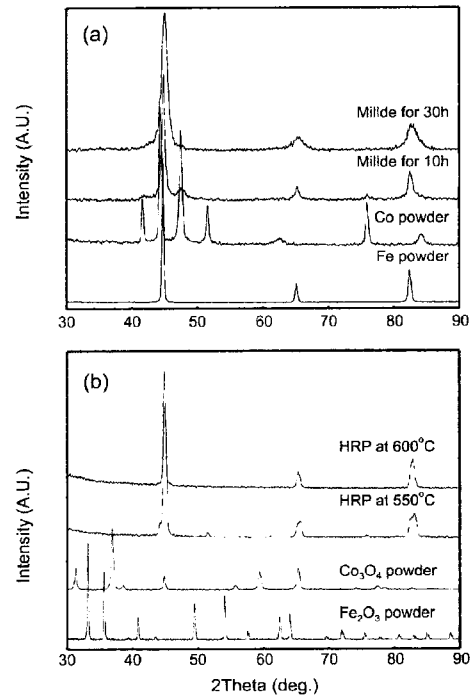


Fig. 4. Change of XRD patterns; (a) MA powders and (b) HRP powders.

그림 4(a)의 XRD 분석결과에서 기계적합금화공정 도중 축적되는 내부변형과 입자 미세화와 같은 요인을 고려하여 밀링시간에 따른 결정립의 크기변화를 Hall-Williamson<sup>19)</sup>식을 이용하여 Fe-Co 합금분말의 결정립 크기를 이론적으로 계산하였다.

$$\beta_{sample} \cos \theta = \frac{K\lambda}{\delta} + 2\epsilon \sin \theta$$

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

$$\beta_{sample}^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2$$

여기서  $\beta_{inst}$ 은 기계자체의 오차를 보정하기 위하여 사용한 Si 표준시료의 적분폭,  $\beta_{exp}$ 은 실제 측정된 피크의 적분폭이다. 이와 같이 Hall-Williamson식을 이용하여 밀링시간에 따른 결정립의 크기를 이론적으로 계산해보면 밀링시간에 따라 결정립의 크기는 큰 폭으로 감소하여 30시간에 이르러서는 약 20 nm이하의 미세한 결정립 크기를 갖는 정상상태를 보이는 것으로 판단된다.

그림 4(b)의 XRD 분석결과에서 앞에서 설명한 Scherrer식을 이용하여 환원분말의 결정립 크기를 이론적으로 계산해보면 환원온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 점차적으로 증가하여 10시간 동안 불 밀링한 후 600°C의 환원온도에서 환원한 환원분말의 경우 약 40 nm의 결정립 크기를 가지는 것으로 계산된다.

앞에서의 XRD 분석결과에서 이론적으로 계산한 결정립의 크기를 확인하기 위하여 TEM 관찰을 하였으며 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)와 5(b)는 각각 기계적합금화분말과 환원분말의 TEM 분석결과로서 TEM 명시야상 관찰에 의해 내부 결정립의 크기는 각각 약 20 nm이하와 약 40 nm이하를 나타내었으며 이는 XRD 분석결과에 의한 이론적인 계산결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

그림 6은 기계적합금화와 수소환원에 의해 제조된 합금분말들의 결정구조를 SAD(Selected Area Diffraction) pattern을 통해 분석한 결과이다. 그림 6(a)의 기계적합금화분말은 불규칙 구조를 갖는 체심 입방정의  $\alpha$ 상 (A2-BCC)을 가졌으며 격자상수는 Nelson-Riley<sup>15)</sup>식에 의해 2.88Å으로 계산되며, 이는 고에너지볼밀링 과정에서 내부 변형량 증가에 의한 상의 불안정성 때문인 것으로 판단된다.

그림 6(b)의 환원분말의 경우 규칙구조를 갖는 체

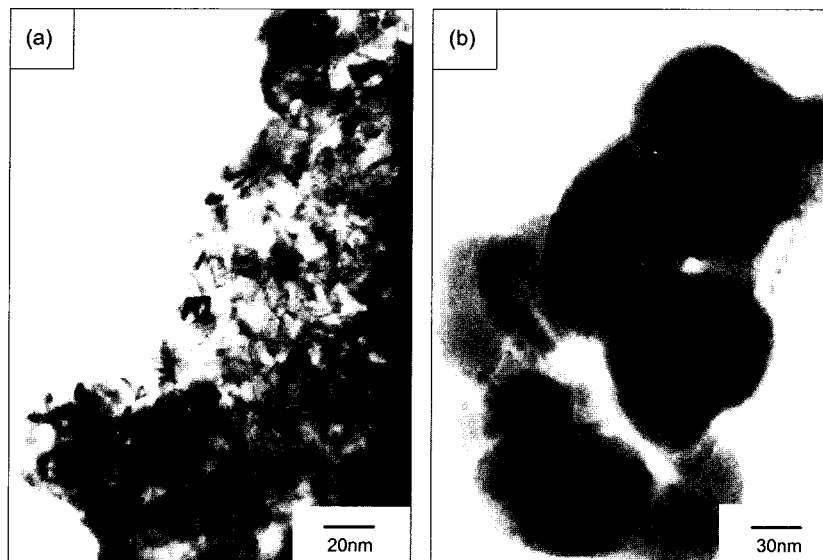


Fig. 5. TEM micrographs of Fe-50at.%Co alloy powders; (a) bright field image in powders by MA at 800 rpm for 30 h and (b) bright field image in powders by HRP at 600°C for 1 h.

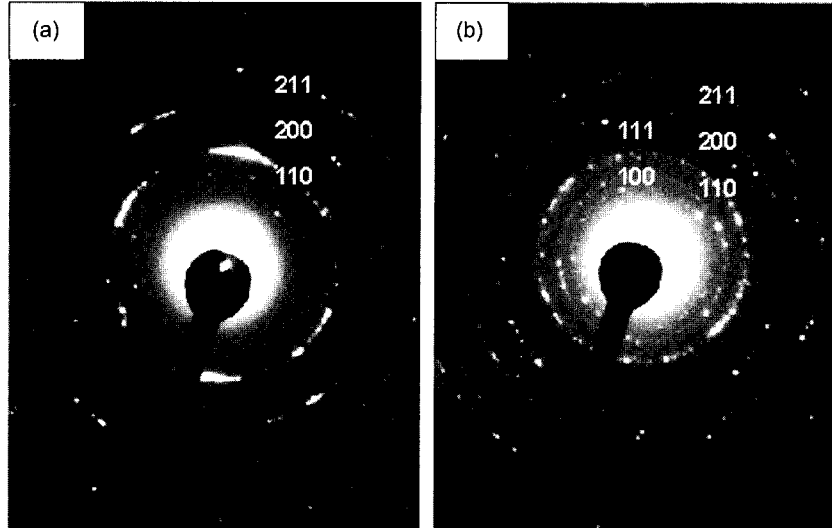


Fig. 6. TEM micrographs of Fe-50at.%Co alloy powders; (a) ring diffraction pattern in powders by MA at 800 rpm for 30 h and (b) ring diffraction pattern in powders by HRP at 600°C for 1 h.

심입방정의  $\alpha'$ 상 (B2-BCC)을 가졌으며 격자상수는 2.87Å으로 계산된다.

그림 7에 VSM으로 측정한 Fe-Co 합금분말들의 자화곡선을 나타내었다. 두 합금분말의 포화자화값 (magnetization)은 모두 약 215 emu/g으로 일정하였으나 두 합금분말의 보자력값 (coercivity)을 비교해 보면 기계적합금화분말은 약 97 Oe를 나타낸 반면 환원분말은 약 43 Oe를 나타내었다. 일반적으로 보자력값은 결정립의 크기, 내부 변형량 그리고 전위밀도에 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>20)</sup> XRD 분석결과에서 30시간동안 밀링한 기계적합금화분말의 내부 변형량은 약 1.4 %로<sup>21)</sup> 계산되어졌는데 이와 같이 공정 도중 내부에 축적된 strain에 의해 기계적합금화분말은 비록 미세한 구조 (20 nm이하의 결정립 크기)를 가짐에도 불구하고 높은 보자력값을 나타내었다. 반면에 환원분말의 경우엔 기계적합금화분말에 비해 비교적 낮은 43 Oe의 보자력값을 나타내었다. Fe-Co 합금계는 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. 환원분말이 기계적합금화분말에 비해 낮은 보자력값을 가지는 것은 환원시에 보자력값을 증가시키는데 기인하는 축적된 strain을

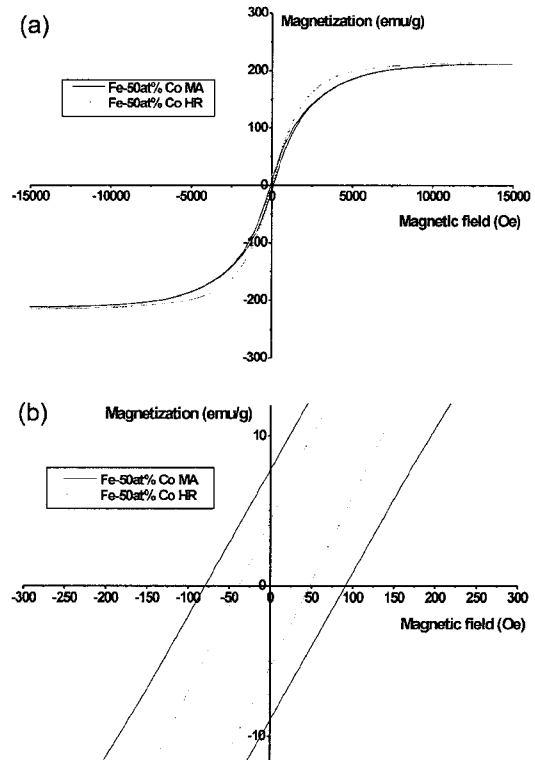


Fig. 7. Hysteresis loops of Fe-50at.%Co alloy powders measured at room temperature; (a) magnetization value and (b) coercivity.

이완시키며, 규칙구조  $\alpha'$ 상을 가지기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기계적합금화공정과 수소환원공정으로 나노구조의 Fe-Co 합금분말을 제조하였다. 기계적합금화를 이용한 합금분말의 제조에서는 고에너지 볼밀로 30시간 동안 볼밀링 하였을 때 20 nm이하의 결정립 크기를 가지는 Fe-50 at.%Co 합금분말을 제조하였다. 수소환원공정의 경우 10시간 동안 볼밀링 한 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 pattern분석을 통해 기계적합금화분말에서는 공정 도중 축적된 strain으로 인해 불규칙구조를 가지는 체심입방정의  $\alpha$ 상 (A2-BCC)이 관찰되었고 환원분말에서는 연자성을 향상시키는 규칙구조를 가지는 체심입방정의  $\alpha'$ 상 (B2-BCC)이 관찰되었다. 환원분말이 기계적합금화분말에 비해 낮은 보자력값과 높은 투자율을 나타내었는데 이는 환원분말의 경우 수소환원공정에서 규칙구조가 형성되었고 strain이 제거되었기 때문으로 판단된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. R. W. Siegel and G. E. Fouger: Nanostruct. Master., **6** (1995) 205.
2. C. Suryanarayana: J. Korean. Powder. Metall. Inst., **3** (1996) 233.
3. R. Birringer: Master. Sci. Eng., **A117** (1989) 33.
4. J. Eastman, R. W. Siegel: Res. Dev., **31** (1989) 56.
5. H. Gleiter: Prog. Master. Sci., **33** (1989) 223.
6. D. L. Lesile-Pelecky, R. D. Rieke: Chem Mater., **8** (1996) 1770.
7. G. Herzer: J. Mag. Mag. Mater., **157/158** (1996) 133.
8. B. D. Cullity: *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1972).
9. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth: Proc. Phys. Soc., **240** (1948) 599.
10. N. Kurti: *Selected Works of Louis Neel*, Gordon and Break Science Publishers, New York, USA, (1988).
11. G. Herzer: J. Mag. Mag. Mater., **112** (1992) 258.
12. R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi: J. Appl. Phys., **4** (1978) 1653.
13. G. Herzer: IEEE. Trans. Mag., **26** (1990) 1397.
14. M. Muller, N. Mattern and U. Kuhn: J. Mag. Mag. Mater., **157/158** (1996) 209.
15. J. S. Benjamin: Metall. Trans., **1** (1970) 2943.
16. 이광민: 박사학위논문, 한양대학교, (1991).
17. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction* (2nd ed.), Addison-Wesley, Pub. Co. Inc (1978) 356.
18. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction* (2nd ed.), Addison-Wesley, Pub. Co. Inc (1978) 118.
19. G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metall., **1** (1953) 22.
20. C. Kuhrt, L. Schultz: J Appl Phys., **73** (1993) 6588.
21. G. K. Williamson, W. H. Hall: Acta Metal., **1** (1953) 22.