

화학적-기계적 혼성공정에 의한 초미세 Fe-6Al-9Si 합금분말의 합성

윤중운 · 이기선[†]

공주대학교 나노소재응용공학부

Synthesis of Extremely Fine Fe-6Al-9Si Alloy Powders by Chemical-Mechanical Hybrid Process

Jong Woon Yoon and Kee-Sun Lee[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National Univ., Kongju City 314-701, Korea

(2005년 1월 17일 받음, 2005년 3월 7일 최종수정본 받음)

Abstract Fe-6Al-9Si(N) alloy powders were synthesized by hybrid process of chemical nitriding and mechanical milling. The nitriding treatment on Fe-6Al-9Si alloy powders formed γ' -Fe₄N phase on the powders surface. The nitriding-treated powders were pulverized by horizontal high-energy ball milling machine. The longer ball milling time tended to reduce the size of alloy powders. In ball milling for 36h, extremely fine powders with about 7~9wt% nitrogen were obtained. Through X-ray diffraction analysis on the powders, it was found out that the longer milling time caused a disappearance of the crystallinity of α -Fe in the powders. TEM study confirmed that the powders is comprised of a few tens nano-meter sized crystals, including α -Fe phase with partially γ' -Fe₄N phase. Hysteresis curves of the synthesized powders measured by VSM revealed lower saturation magnetization and higher coercivity, which seemed to be attributed to nitrogen-impregnation and severe residual stress developed during the high energy milling. Microstructure observation on the powder annealed at 873 K for 1 h showed 10 to 20 nm sized α -Fe crystal. Such a enhanced crystallinity significantly increased the magnetization and decreased the coercivity, which was attributed to not only the crystallinity but also residual stress relaxation.

Key words FeAlSi, nitriding treatment, fine powder, horizontal high energy ball mill, γ' -Fe₄N.

1. 서 론

나노구조 연자성체(Nano-structured soft-magnet)에 대한 연구가 활발히 보고되고 있다.¹⁻⁵⁾ 이는 고주파영역에서도 높은 투자율을 유지하고, 자심손실이 낮을 가능성 때문이다. Fe계 나노구조 연자성체 분야의 연구에 따르면, α -Fe 및 DO₃상의 결정립크기가 약 100 nm 이하에서 보자력(Coercivity)이 결정립 크기의 6승에 비례하여 감소하며, 초기 투자율(Permeability)은 크게 증가한다.⁶⁾ 기존의 나노구조 연자성체는 비정질리본을 제조 후 결정화 처리를 통해서 결정립크기를 나노 규모로 제어하고 있다.^{7,8)} 이러한 개념을 금속 분말형 자기코어 개발에 적용할 수 있을 것으로 예상된다. 분말형 자기 코어는 고주파영역에서 안정된 투자율, 저손실의 특성을 요구한다. 이러한 특성은 적당한 air gap을 포함시켜 달성되고 있다. 그러나, 보다 높은 투자율과 주파수(1 MHz 내외)에서 사용되기 위해서는 밀도를 높이고 코어의 저항을 증가시켜 자심손실 증가에 따른 투자율의 감소를 억제해야 한다. 최근 보고

에 따르면, 수백 kHz 이상의 고주파에서 사용하기 위해 나노구조 연자성체 리본을 분쇄 및 성형,^{9,10)} 원소분말의 기계적합금화에 의한 Fe-Si, Fe-Si-Al 합금 분말의 합성¹¹⁾ 등이 다양하게 시도되고 있다. 상용 코어의 분말은 크기가 약 수십 μ m로 크며, 낮은 전기저항으로 투자율이 감소하고, 자심손실이 증가하는 문제점을 여전히 갖고 있다. 이를 해결하기 위해서는 초미세한 연자성체 합금분말의 합성과 분말의 절연코팅을 위한 표면처리기술의 개발이 선행되어야 한다. 따라서, 이 연구에서는 먼저 초미세 Fe-6Al-9Si 연자성체 분말의 합성기술 개발을 시도하였다. 우선 가스분무법으로 제조된 20~40 μ m 크기의 조대한 Fe-6Al-9Si 분말을 출발재료로 사용하였다. 이를 화학적인 방법으로 질화처리¹²⁾하여 분말에 취성을 부여한 후 고에너지 수평형 볼밀링장치를 이용하여 분쇄하는 방법으로 분말의 초미세화방법을 개발하고자 하였다. 분말의 미세화는 분말코어에서 air gap의 분산을 미세화, 균일화하며, 추후에 절연 코팅할 경우 코어의 저항을 증가 시킴으로서 고주파에서 자심손실을 감소시킬수 있는 장점이 있다.

[†]E-Mail : kslee@kongju.ac.kr

이 연구는 조대한 Fe-6Al-9Si 분말을 이용하여 질화처리 후 기계적 분쇄공정을 통한 초미세 분말의 합성과정에서 나타나는 공정변수에 따른 결정구조, 미세조직 변화 등에 관해서 주로 연구되었다.

2. 실험 방법

출발재료로 Atomization법으로 제조된 20~40 μm 크기의 Fe-6Al-9Si 합금 분말이 사용되었다. 이를 화학적으로 질화처리하기 위한 조건으로, 반응가스인 암모니아의 농도는 암모니아와 수소의 혼합가스 중에서 60%, 반응온도와 시간은 각각 873 K와 4시간으로 정하였다. 균일한 질화반응을 유도하기 위하여, 질화처리용기가 반응시간동안 기계적으로 진동하도록 제작되었다. 질화처리된 분말은 고에너지 수평형 볼밀장치(Simoloyer CM01, Zoz GmbH)를 사용하여 분쇄하였다. 그 장치의 용기재질은 스테인레스강이고 용적은 2L이었다. 볼은 직경 5 mm의 Cr 강이었다. 볼과 분말의 장입 비율은 20:1이며, 분말간의 압접을 방지하기 위해 윤활제로 stearic acid를 사용하였다. 밀링용기 내 암모니아 압력은 0.2 atm으로 일정하게 유지하고, 밀링 시간은 최대 36시간이었다. 분쇄는 임펠러(Impeller)의 회전속도와 시간을 900 rpm에서 9분 30초, 1300 rpm에서 30초로 정하여 반복적으로 수행되었다. 분말의 표면산화막을 막기 위해 합성된 분말은 아르곤 가스 분위기의 Glove box안에서 보관되었다. 질화처리 후 생성상과 분쇄공정시간에 따른 분말의 결정구조는 타겟 CuKα의 X선 회절장치로 분석하였다. 분말의 질소 농도는 원소분석기(Elemental analyzer)로 분석되었다. 분말시료의 크기와 형상은 주사전자현미경(SEM)을 사용하였고, 합성된 분말의 미세조직은 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 제조된 분말의 입도분포는 레이저 입도분석기를 이용하였다. 분말의 자기적 특성은 VSM(Vibrating sample magnetometer)을 이용하여 자기 이력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

이 연구에서는 Fe-6Al-9Si 합금분말에 대하여 질화처리 후 기계적 분쇄공정으로 분말의 미세화를 시도하였다. 질화과정 동안에 Fe가 철질화물을 형성 할 것으로 기대되었다. 질화철은 질소의 농도에 의존하여 γ'-Fe₄N, ε-Fe₂₋₃N상이 생성될 수 있다.¹³⁾ Fig. 1은 가스분무법으로 제조된 Fe-6Al-9Si 분말과 그 분말을 873 K에서 4시간 동안 질화처리 한후 각각의 표면을 관찰한 것이다. 질화처리 된 분말 표면에는 반응 생성물로 보이는 미세한 결정들이 형성되었다. 이들의 결정구조가 Fig. 2와 같이 X선 회절분석시험을 통해 조사되었으며, 질화처리 시간이 경과함에 따라 γ'-Fe₄N상이 발달하며, α-Fe 피크는 폭이

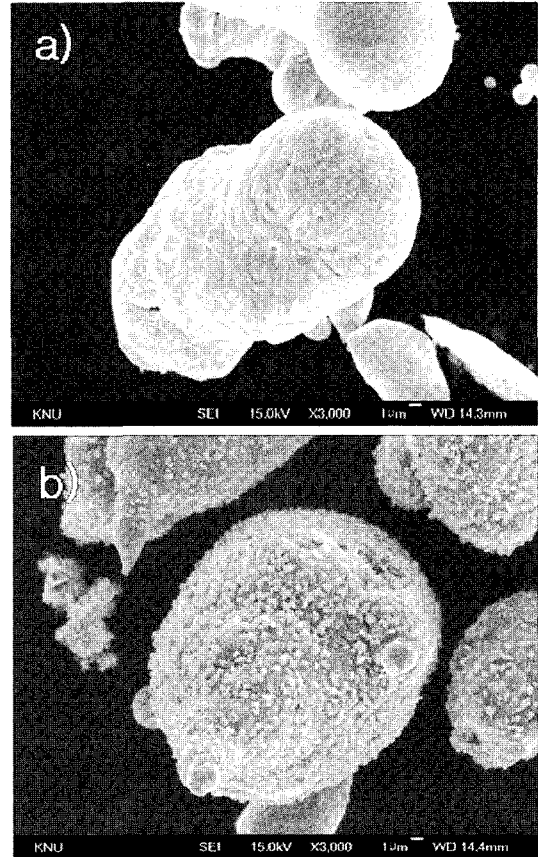


Fig. 1. SEM-images showing morphology of (a) as received powders and (b) nitriding-treated the powders for 4 h at 873 K.

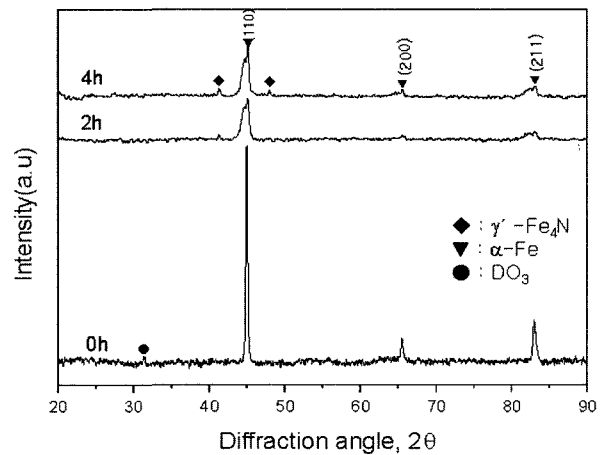
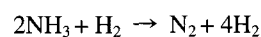
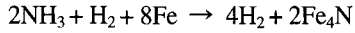


Fig. 2. X-ray diffraction peaks showing crystal structure changes in nitriding-treated Fe-6Al-9Si powders for various nitridation time.

넓어지고(Broadening), 대칭성을 상실하였다. 질화처리에 의한 γ'-Fe₄N상의 형성은 다음과 같은 반응으로 형성된다.





α -Fe 피크의 Broadening과 대칭성의 상실은 질화에 의해 질소원자가 α -Fe 결정으로 고용될 수 있음을 의미한다. 따라서, Fig. 1의 질화처리에 의해 형성된 결정들은 γ' -Fe₄N 상으로 판단되었다.

Fig. 3은 873 K에서 4시간동안 질화처리 된 분말의 볼 밀링 공정시간에 따른 X선 회절결과이다. 밀링시간이 8

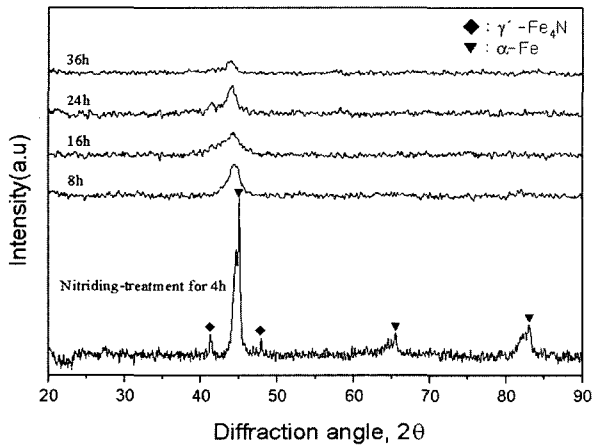


Fig. 3. X-ray diffraction peaks showing crystal structure changes as a function of mechanical milling time in preliminary nitriding-treated Fe-6Al-9Si powders.

시간을 경과하면서 γ' -Fe₄N상의 피크가 사라졌으며, broadening이 심하고 약한 강도의 α -Fe 피크가 주로 관찰되었다. 이는 비정질 상과 결정상이 혼재하고, 질화반응을 통해 형성되었던 γ' -Fe₄N 결정이 밀링과정에서 대부분 분해 되었음을 의미한다. 이러한 분해는 불과 분말의 지속적인 충돌로 인하여 결정구조가 붕괴된 것으로 추정된다.

이 연구에서 특히 결정성이 급속히 상실되는 이유로 예비질화처리 과정을 고려할 수 있다. 종래의 연구들이 기계적 합금화 과정을 질소분위기하에서 단순히 수행한 것과 달리, 미리 분말 표면을 질화처리하였기 때문에 합금 분말과 질화철이 직접 접촉하게되어, 기계적 밀링과정으로 합금화가 촉진되는 결과를 초래하였다.

Fig. 4는 예비질화 처리된 분말을 8~36시간동안 밀링한 후 관찰한 사진이다. 8시간이 경과하면서 급속히 미세화되었고, 36시간의 경우 대부분의 분말이 1 μm 정도로 초미세화 되었다. 이러한 크기의 분말들은 더욱 미세한 분말들로 덩어리를 형성하고 있어, 실제 분말 크기는 적어도 1 μm 이하로 판단되었다.

밀링시간에 따른 합금 분말의 질소농도를 원소분석기로 분석한 결과 약 7~9% 정도의 질소가 검출되었다. 결국, 이러한 높은 농도의 질소는 주로 질화물 형태로 존재하기보다 α -Fe 결정에 원자상태로 존재하거나 비정질 상내 불안정하게 고용되어 존재하는 것으로 추정되었다.

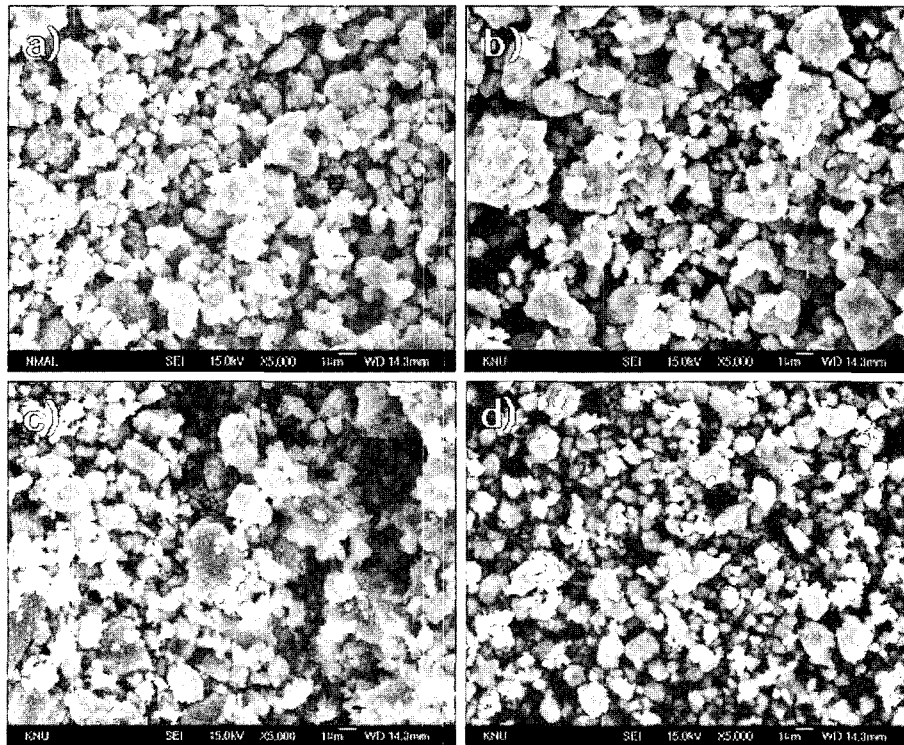


Fig. 4. SEM-images on powder morphology as a function of mechanical milling time in preliminary nitriding-treated Fe-6Al-9Si powders. a) 8h, b) 16h, c) 24h, d) 36 h.

Fig. 5는 36시간동안 milling된 분말을 열분석한 결과이다. 773~873 K 부근에서 약 5% 이상의 급격한 무게의 감소를 나타냈다. 이러한 결과는 milling과정 중에서 과포화 상태로 존재하던 질소가 방출되어 나타난 결과라고 추정되었다. 이러한 사실을 뒷받침하기 위하여, Fig. 6과 같이 여러 온도에 걸쳐 annealing을 실시하였다. 그 결과 열처리 온도가 증가할수록 결정성이 증가하였는데, 이는 재결정에 의해서 나타난 결과로 판단되었다. 원소 분석기를 통해 잔류 질소 농도를 측정한 결과 질소는 0.1 wt% 이하로 검출되었다. Fig. 5의 DSC-curve상에 823~873 K 온도 부근에서 약간의 발열피크가 관찰되었다. 명확하지는 않지만 이러한 피크의 출현이 재결정을 의미하는 것으로 보인다.

Fig. 7은 36시간동안 milling된 분말의 미세조직을 투과전자 현미경으로 관찰한 사진이다. a)와 같이 기계적 milling과정에서 발생된 심한 격자변형으로 인해 뚜렷한

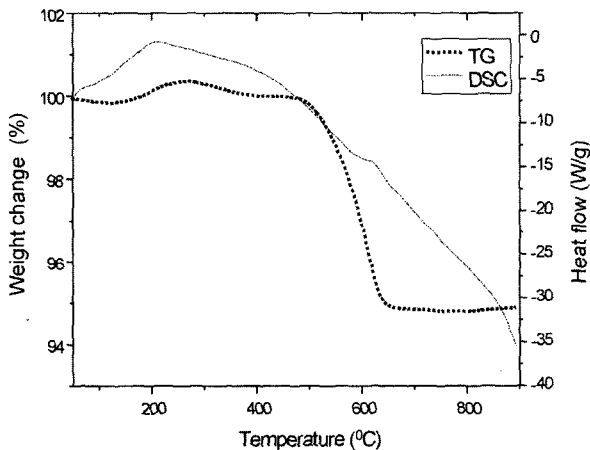


Fig. 5. TGA and DSC-curve in the powder produced by mechanical milling for 36 h.

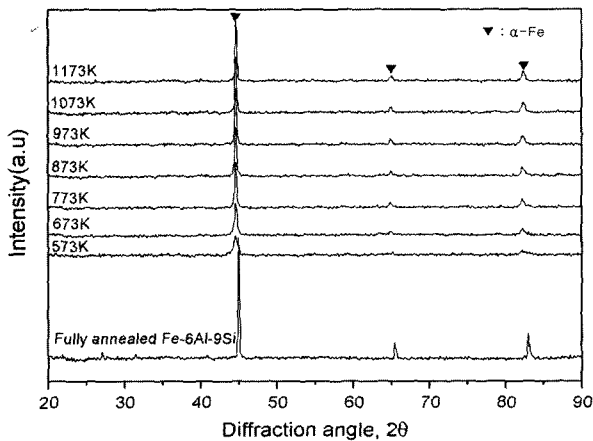


Fig. 6. X-ray diffraction peaks showing crystal structure changes as a function of annealing temperature for 1 h.

결정을 관찰하기 어려웠다. b)는 a)의 점선영역을 확대한 사진이며, 이러한 부분에 대한 회절패턴을 그림 c)와 같이 분석한 결과 α -Fe와 γ -Fe₄N상이 같이 발견되었다. 이러한 부분에 대한 회절패턴에서 α -Fe 회절 강도가 강하게 발달한 반면에, γ -Fe₄N 상의 회절도형은 약하게 나타났는데, 이러한 γ -Fe₄N 상은 X선 회절 분석에서 발견되지 않았다. 따라서, 분말의 결정조직은 대부분 α -Fe 결정들로 구성되며, 소량의 γ -Fe₄N 상이 존재한다고 판단되었다.

Fig. 8은 36시간동안 기계적으로 milling한 분말을 873 K에서 1시간동안 열처리하여 얻어진 투과전자현미경 사진이다. 내부에는 10~20 nm 정도 크기의 미세결정들이 특정방향으로 정렬된 형태를 나타냈다. 분말과 불의 압접에 따라 분말이 판상형을 취하기 때문에 결정들도 배열

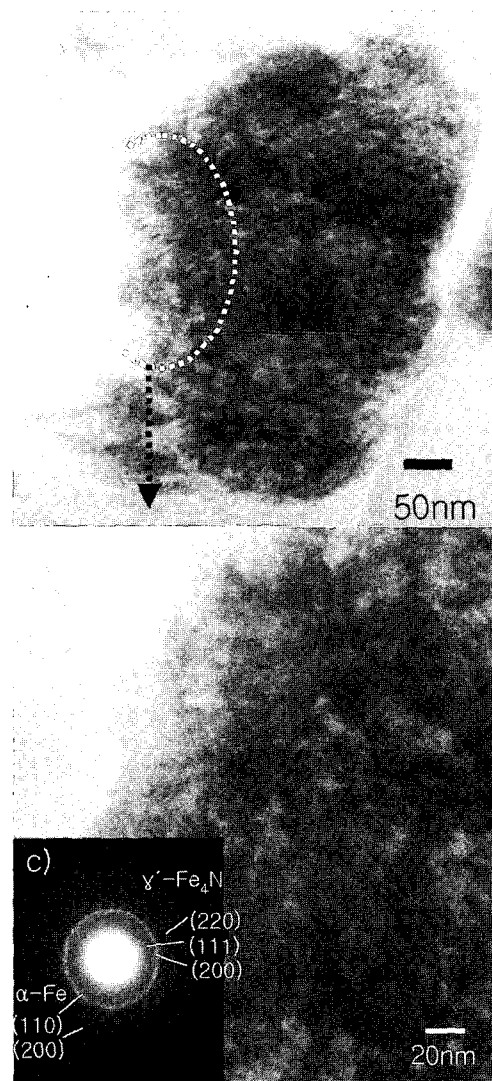


Fig. 7. Transmission electron micrograph and its diffraction pattern in the powder mechanically milled for 36 h after preliminary nitridation. a,b) bright field image, c) diffraction pattern.

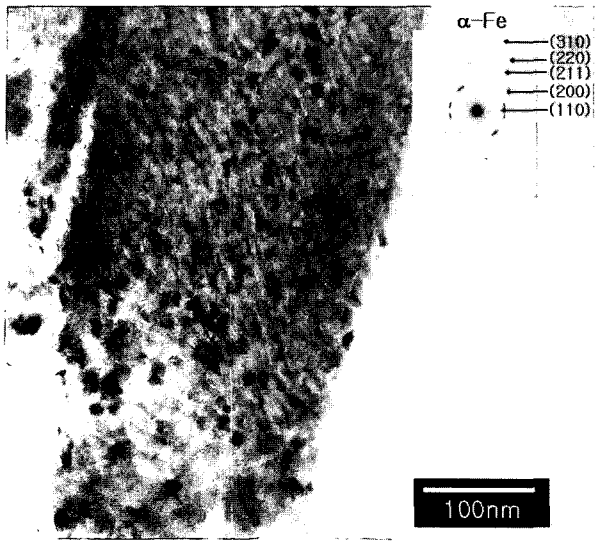


Fig. 8. Transmission electron micrograph and its diffraction pattern in the powder annealed at 873K for 1h after mechanical milling for 36 h.

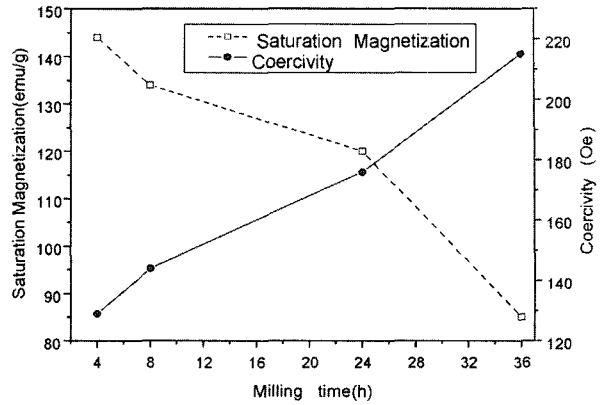
된 형태로 관찰되었으며, 이러한 결정에 대한 회절패턴 분석결과 α -Fe상으로 확인되었다. 따라서 기계적으로 milling된 상태에서는 심한 격자변형으로 결정성이 약화되었지만 열처리과정 중에 재결정에 의하여 나노크기의 결정들로 변화된 것으로 보인다.

Fig. 9에는 (a) 질화처리된 분말과 (b) 36시간동안 milling된 분말의 열처리에 따른 자화거동을 VSM으로 분석하여 포화자화와 보자력의 변화를 나타냈다. 질화처리한 분말은 milling시간에 따라 포화자화가 감소하고, 보자력이 증가하는 경향을 나타냈다. 분말의 자화는 결정형태, 결정구조 및 성분원소들의 농도 등에 의존한다.¹⁴⁾ 합성과정에서 동반하는 큰 격자변형, 잔류 질소 등이 포화자화를 감소시키고, 보자력을 증가시키는 작용을 하였다고 추정된다. 또한, 36시간동안 milling한 분말은 열처리에 따라 포화자화가 회복되고 보자력이 급격히 감소하는 경향을 보였다.

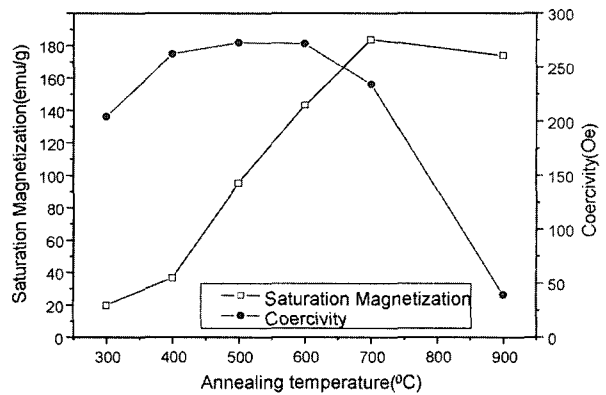
이상과 같은 연구결과를 정리하면, 조대한 Fe-6Al-9Si 합금분말을 이용하여 질화처리 및 고에너지 불밀링의 혼성공정을 실시한 결과, 질소를 함유한 초미세 결정의 미세한 분말을 단시간에 성공적으로 합성 할 수 있었다. 또한, 이를 열처리함으로써 본래의 자기적 특성을 회복시킬 수 있다. 따라서, 이 연구의 기술적 개념을 이용하여 초미세 분말을 효과적으로 얻을 수 있다고 판단되었다.

4. 결 론

화학적 질화처리 및 기계적 분쇄과정의 혼성공정을 적용하여 질소를 함유한 Fe-6Al-9Si(N) 합금 분말이 합성



(a)



(b)

Fig. 9. Saturation magnetization and coercivity changes as a function of (a)milling time in nitridation-treated powder time and (b)annealing temperature on the powders, milled for 36 h.

되었다.

Fe-6Al-9Si 합금분말의 예비 질화처리에 따라, 그 분말의 표면에 γ -Fe₄N상이 출현하였다. 이러한 분말은 고속으로 회전하는 수평형 고에너지 불밀링에 의해 분쇄되었다. 36시간동안 불밀링에 의해 질소가 약 7~9 wt% 함유된 약 1 μ m 이하의 미세한 분말을 얻을 수 있었다. TEM 분석 결과 합성된 분말은 수십 나노미터 크기의 미세결정들을 포함하였고, 대부분은 α -Fe 상으로 구성되며, 부분적으로 γ -Fe₄N 상이 혼재하였다. 이러한 분말을 결정화 열처리한 결과 질소 농도가 급격히 감소하고 결정성이 향상되었다. 이들 분말의 자기적 특성을VSM으로 평가한 결과 포화자화가 회복되고 보자력이 급격히 감소하였다. 결국, Fe-6Al-9Si 합금분말을 이용하여 질화처리 및 고에너지 불밀링의 혼성공정을 실시한 결과, 초미세 결정의 미세한 분말을 단시간에 성공적으로 합성 할 수 있었다. 또한, 이를 열처리함으로써 본래의 자기적 특성을 회복시킬 수 있다. 따라서, 이 연구의 기술적 개념을 이용하여 초미세 분말을 효과적으로 얻을 수 있다고 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 산업기술평가원에서 지원하는 IMT 2000기술개발 지원사업(나노기술분야)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. L. Trudeau, *Mater. Sci. Eng. A.*, **204**, 233 (1995).
2. M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, P. Sharma and S. K. Kulshreshtha, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272**, 1401 (2004).
3. W. J. Lee, B. K. Min, J. S. Song and J. S. Heo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **232**, 189 (2001).
4. R. N. Panda, J. C. Shih and T. S. Chin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **257**, 79 (2003).
5. Y. R. Uhm, J. H. Park, W. W. Kim, C.-H. Cho and C. K. Rhee, *Mater. Sci. Eng. B.*, **106**, 224 (2004).
6. M. E. Mchenry and D. E. Laughlin, *Acta mater.*, **48**, 227 (2000).
7. A. K. Panda, M. Manimaran, A. Mitra and S. Basu, *Appl. Surf. Sci.*, **235**, 475 (2004).
8. J. Tang, A. Wu, K. Peng and Y. Du, *J. Non-Cryst. Solids.*, **337**, 276 (2004).
9. M. Manivel Raja, N. Ponpandian, B. Majumdar, A. Narayanasamy and K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Eng. A.*, **304**, 1062 (2001).
10. F. Mazaleyrat and L. K. Varga, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215**, 253 (2000).
11. B. Zuo, N. Sarawati, T. Sritharan, H. H. Hng, *Mater. Sci. Eng. A.*, **210**, 371 (2004).
12. T. B. Byeon and J. H. Oh, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**, 96 (1991).
13. A. Sokolowska, J. Rudnicki, P. Beer, L. Maldzinski, J. Tacikowski and J. Baszkiewicz, *Surf. Coat. Technol.*, **142**, 1043 (2001).
14. Michael E. McHenry, Matthew A. Willard and David E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.*, **44**, 304-305 (1999).