Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 34, No. 4 (2024) 125-130
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2024.34.4.125

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Consolidation and magnetic properties of ferromagnetic Fe-MgO powders prepared by ball milling process

Chung-Hyo Lee†

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Korea

(Received June 13, 2024)
(Revised July 15, 2024)
(Accepted July 18, 2024)

Abstract Preparation of ferromagnetic powders for the mixture of hematite and pure Mg powders by ball milling has been investigated. Also, consolidation of the ball-milled powders was performed in a spark plasma sintering machine at 800-1,000°C. It is found that a ferromagnetic Fe-MgO composite powders are obtained by ball milling of hematite and pure Mg powders before 1 hour. The magnetization and coercivity of ball-milled samples change at the results of the solid state reaction of hematite by pure Mg during ball milling. The saturation magnetization of ball-milled samples increases with increasing ball milling time and reaches to a maximum value of 93.4 emu/g after 5 hours of ball milling. Shrinkage change after sintering of ball-milled sample for 5 hours was significant above 300°C and gradually increased with increasing temperature up to 800°C. X-ray diffraction result shows that the average grain size of Fe in Fe-MgO bulk sample sintered at 900°C is 50 nm. It can be also seen that the coercivity of bulk sample sintered at 900°C is still high value of 90 Oe, indicating that the grain growth of magnetic Fe phase during sintering process tend to be suppressed.

Key words Ball milling, Ferromagnetic Fe-MgO powders, Magnetic properties, Consolidation

볼밀링법으로 제조된 강자성 Fe-MgO 분말의 벌크화 및 자기적 특성

이충효†

목포대학교 첨단재료공학과, 무안, 58554

(2024년 6월 13일 접수)
(2024년 7월 15일 심사완료)
(2024년 7월 18일 게재확정)

요 약 헤마타이트와 순금속 Mg 분말에 대하여 볼밀링법을 이용하여 강자성 분말재료를 제조하였으며, 얻어진 분말시료를 800-1,000°C에서 방전플라즈마 소결법을 이용하여 벌크화를 실시하였다. 헤마타이트와 순금속 Mg의 혼합분말을 볼밀링 처리한 결과, 1시간 이전에 강자성 Fe-MgO 복합분말을 얻을 수 있었다. 얻어진 시료의 자화값 및 보자력은 볼밀링 처리 중 헤마타이트와 순금속 Mg의 고상반응에 의하여 변화하였는데, 포화자화 값은 볼밀링 시간에 따라 증가하여 5시간 후에 93.4 emu/g을 나타내었다. 볼밀링 5시간 시료는 방전플라즈마 소결 시 300°C 이상에서 급격히 수축이 발생한 후 800°C까지 서서히 수축이 진행됨을 알 수 있었다. XRD 피크의 반가폭을 이용한 hall-plot으로부터 900°C에서 소결된 Fe-MgO 벌크체의 Fe 평균 결정립 크기는 50 nm 이었다. 또한 이 벌크시료의 보자력은 90 Oe로 여전히 높은 값을 보였는데 이것은 강자성 Fe 상의 결정립 성장이 소결과정 중에 억제되었기 때문인 것으로 판단된다.

1. 서 론

최근 metal-metal oxide 계 강자성 재료는 독특한 물성 예를 들어 우수한 기계적, 전기적 및 자기적 특성 때문에 그 응용이 기대되고 있다. 특히 강자성 Fe 계 복합재료는 단일상의 자성재료에 비하여 기지금속의 우수한 기계적 특성과 산화물상의 뛰어난 고온 특성 때문에 자동차 부품산업 분야 등에서 그 응용이 기대된다[1-4].

볼밀링에 의한 고상반응법(이하 볼밀링법으로 표기)은 금속분말을 볼밀링함으로써 분말입자에 전위, 공공(vacancy), 격자변형 등 결정결함이 축적되고 분말을 초미세 입자로 분쇄하거나 합금화, 복합화시킬 수 있다. 또한 비정질상을 비롯한 비평형상의 제조수단으로서 학문적 뿐만 아니라 실용적인 측면에서 크게 주목받고 있다. 종래의 비평형상 제조방법인 액체급냉법이나 기상급냉법에서는 순간

†Corresponding author
E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

www.kci.go.kr

Table 1
Results of ball milling in Fe_2O_3-Mg system and chemical reaction heat related with the solid state reaction of hematite by Mg

Alloy system	Reaction heats (kcal/mol)	Intermediate phase	Final products
Fe_2O_3-Mg	−78.3	-	Fe + MgO

적으로 반응이 일어나는 반면 볼밀링에서는 결정상으로부터 생성상까지 긴 시간에 걸쳐 고상반응이 진행되어 그 중간과정을 관찰할 수 있다[5-8].

한편 볼밀링법에서는 분말입자의 초미세화에 의하여 벌크체에서 보다 낮은 온도에서 산화나 환원 등 화학반응이 일어나기도 한다. 실제로 금속분말을 출발재료로 하여 볼밀링 공정을 적용한 무기재료의 제조, 표면효과를 이용한 반응속도의 고속화나 산화 및 환원반응 등의 예가 있다[9,10]. 볼밀링 중 발생하는 화학반응을 이용하면 성분원소를 용융시키거나 하지 않아도 실온에서 고상반응을 통하여 초미세 복합재료를 직접 제조할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 환원반응 시 반응열이 −78.3 kcal/mole로 비교적 큰 값을 가지는 철산화물 헤마타이트와 순금속 Mg 계를 선택하여 실온에서 볼밀링에 의한 고상반응 처리를 실시하였다[11]. 특히 볼밀링 처리된 시료에 대하여 고상반응에 따른 결정구조 변화, 자기특성 및 승온에 따른 상변화를 조사하여 고상 환원반응에 미치는 볼밀링 효과를 명확히 밝히고자 하였다. 또한 얻어진 강자성 분말시료에 대하여 방전플라즈마소결을 통하여 벌크화를 실시하였으며 자기특성도 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Table 1에 나태낸 바와 같이 반응열이 −78.3 kcal/mole 인 계를 선택하여 고순도 화학제 헤마타이트(99.9 % 평균입경 0.1 μm)와 순금속 Mg(99.9 % 평균입경 180 μm)을 출발원료로 몰비 Fe_2O_3 : Mg = 1.0 : 3.0 조성이 되도록 각각 혼합하여 볼밀링을 실시하였다[11].

볼밀링은 Spex 볼밀장치(진동형)를 사용하였고, 용기는 볼밀링 중 분위기 가스로의 치환이 가능하도록 제조하여 고순도 Ar 분위기에서 행하였다. 볼밀용기 및 볼의 재질은 stainless steel로 하였다.

볼밀링한 용기를 Ar 분위기의 chamber 내에 넣어 시료를 채취하였다. 볼밀링 처리된 시료는 X선 회절시험(λ = 1.542 Å), 전자현미경(FE-SEM), 진동시료형자력계를(VSM) 사용하여 생성상, 분말 형상, 자기특성 변화를 분석함으로써 고상반응 과정을 관찰하였다. VSM을 이용한 포화자화 값은 pure Ni로 자화 값을 calibration 후 자기장 5 kOe에서, 보자력 값은 M-H curve의 감자곡선에서 각각 측정하였다. XRD 분석은 모노크로메타가 장착된 장치를 이용하였으며, 정성분석의 경우 2θ = 10~90°에서 2°/분 고니오메타의 연속 스캔모드로, 정밀한 측정 시에는 step 스캔모드로 실시하였다. 볼밀링한 시료의 평균 결정립 크기는 XRD peak의 적분 반가폭(FWHM)으로부터 Hall-plot에 의하여 계산하였다[12,13].

볼밀링법으로 제조된 분말시료의 벌크화는 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 단시간 소결을 실시하였다. 소결은 진공 중에서 소결압력 60 MPa, 승온속도 100°C/min로 800~1,000°C에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 헤마타이트와 순금속 Mg 분말을 몰비 1:3으로 불활성 Ar 분위기 중에서 5시간까지 볼밀링 시 XRD 분석에 의한 결정 구조변화를 나타내었다. 여기서 볼밀링 0시간은 볼밀링을 행하지 않는 헤마타이트와 Mg 분말에 대한 XRD 패턴이다. 볼밀링 30분 시료에서 출발상은 모두 소멸하고 Fe와 함께 MgO 상이 생성되어 고상반응에 의한 환원이 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

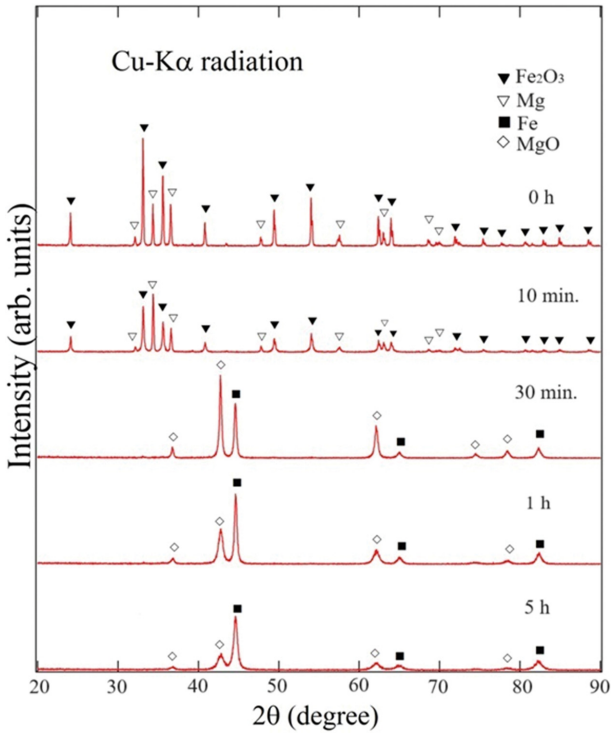

Fig. 1. XRD spectra of the Fe_2O_3-Mg samples as a function of ball milling time.

www.kci.go.kr

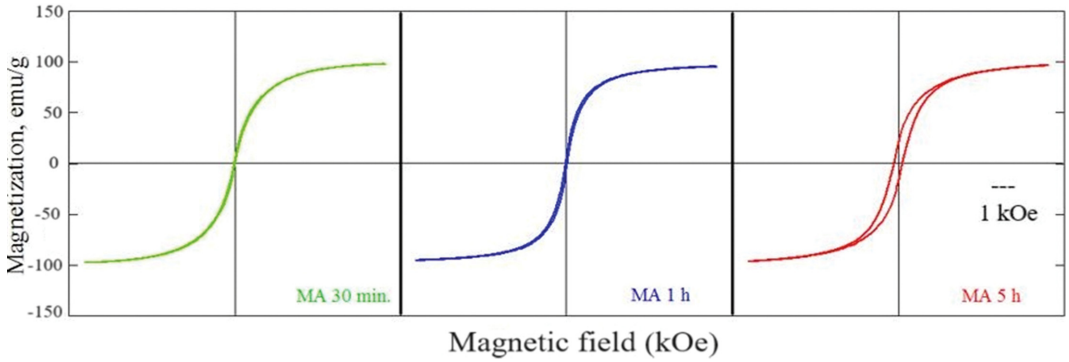

Fig. 2. M-H curves at room temperature of the Fe_2O_3-Mg samples as a function of ball milling time.

볼밀링을 1시간에서 5시간까지 계속하면 Table 1에 나타낸 바와 같이 새로운 상은 관찰되지 않고 최종적으로 강자성 Fe-MgO 복합분말이 합성됨을 알 수 있다. 이것은 볼밀링 중 헤마타이트가 금속 Mg에 의하여 고상 환원반응을 일으켜 생성된 것임을 알 수 있다.

또한 생성된 Fe 및 MgO는 볼밀링 중 분말입자에 전위, 공공(vacancy), 격자변형 등 결정결함의 축적에 의하여 회절선의 반가폭이 넓어지는 것으로 판단되며 매우 미세한 복합분말이 얻어졌음을 암시한다[12,13]. 따라서 볼밀링 30분 이후 고상반응에 의한 환원이 완료되고 최종적으로 매우 미세한 강자성 Fe-MgO 복합분말이 생성되는 것으로 판단된다[12].

Figure 2에는 볼밀링에 의한 고상 환원과정을 자기적 특성변화로부터 관찰하기 위하여 헤마타이트와 순금속 Mg 분말의 볼밀링 시간에 따른 실온 자기이력곡선을 측정한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 볼밀링 30분 이후 시료에서 강자성체의 특징인 뚜렷한 자기이력곡선이 관찰되며, 이것은 볼밀링 중 고상반응에 의하여 생성된 강자성 Fe에 의한 것으로 이 결과는 Fig. 1의 X선 회절 결과와 잘 일치한다. 또한 볼밀링 5시간 시료의 보자력 값은 다른 시료와 큰 차이를 보이는데, 이것은 X선 회절 결과에서도 알 수 있듯이 고상반응에 의한 환원 초기과정에서 생성된 자성상 Fe가 볼밀링 시간에 따라 결정립은 작아지고 전위, 격자변형 등의 증가로 자기적 경화(magnetic hardening)가 일어나며, 그 결과 큰 보자력 값이 얻어지는 것으로 생각된다[14,15].

Figure 3은 헤마타이트와 Mg 분말시료의 볼밀링 시간에 따른 자화 값(Ms) 및 보자력 값(Hc)의 변화를 나타낸 것이다. 자화 값은 볼밀링 0시간 및 10분의 경우 관찰되지 않았으나, 볼밀링 30분에 큰 값이 관찰된 후 볼밀링 1시간까지 증가하고 5시간 이후에 93.4 emu/g 값으로 포화됨을 알 수 있다. 이것은 볼밀링 30분까지 헤마타이트의 Mg에 의한 고상 환원반응이 빠르게 진행된 후, 볼밀링 1시간까지 계속되고 있음을 나타내는 것으로, Fig. 1의 볼밀링 30분 시료에서는 아직 출발상인 헤마타

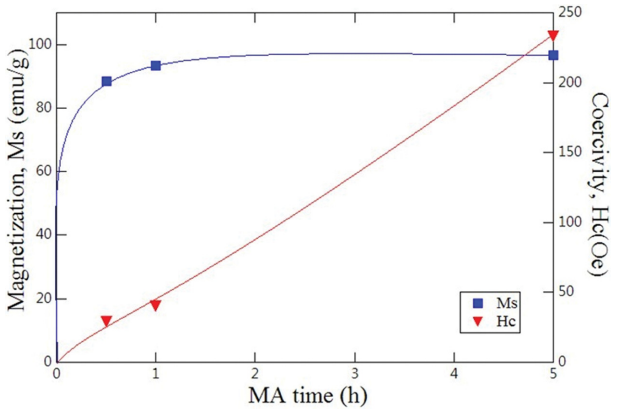

Fig. 3. Saturation magnetization and coercivity of the Fe_2O_3-Mg samples as a function of ball milling time.

이트와 Mg가 잔존하고 있음을 알 수 있다. 한편 보자력 값은 그림에서 알 수 있는 바와 같이 자화값 변화와 다르게 볼밀링 시간에 따라 서서히 증가하여 볼밀링 5시간 후에 231 Oe으로 매우 큰 값이 관찰되었다. 여기서 초기단계인 볼밀링 30분 시료의 경우 비교적 낮은 30 Oe의 보자력 값이 관찰되는데, 이것은 고상반응 초기에 생성되는 Fe의 결정립이 비교적 크고 결정결함이 적은 것에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 볼밀처리를 5시간까지 계속하면 볼밀링에 의해 생성된 자성상 Fe의 결정립은 작아지고 전위, 격자변형 등 격자결함의 증가로 자기적 경화가 일어나며, 그 결과 5시간 후에는 비교적 큰 보자력이 얻어지는 것으로 생각된다[15,16].

Figure 4에는 헤마타이트와 Mg 분말을 5시간 동안 볼밀링 후 방전플라즈마 소결법으로 벌크화 하기 위하여 소결온도 900°C 및 1,000°C까지 각각 승온시킨 후 시료의 수축곡선을 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 방전플라즈마 소결과정에서 볼밀링 분말의 수축은 소결 개시 후 300°C부터 일어나기 시작하여 800°C까지 서서히 수축함을 알 수 있다.

Figure 5에는 헤마타이트와 Mg 분말을 5시간 동안 볼밀링 후 방전플라즈마 소결하였을 때 상변화를 조사하기

www.kci.go.kr

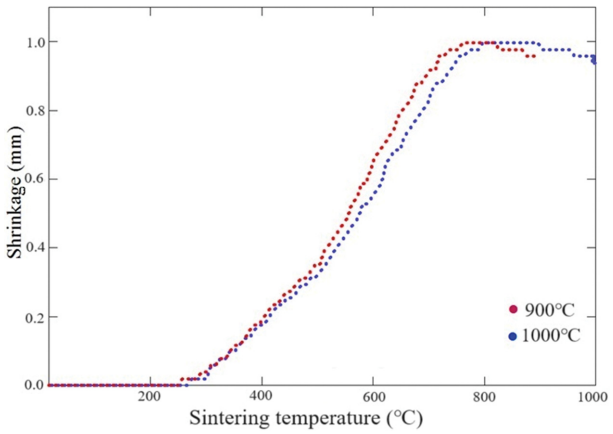

Fig. 4. The change of shrinkage during sintering of 5 h samples heated up to 900°C and 1,000°C.

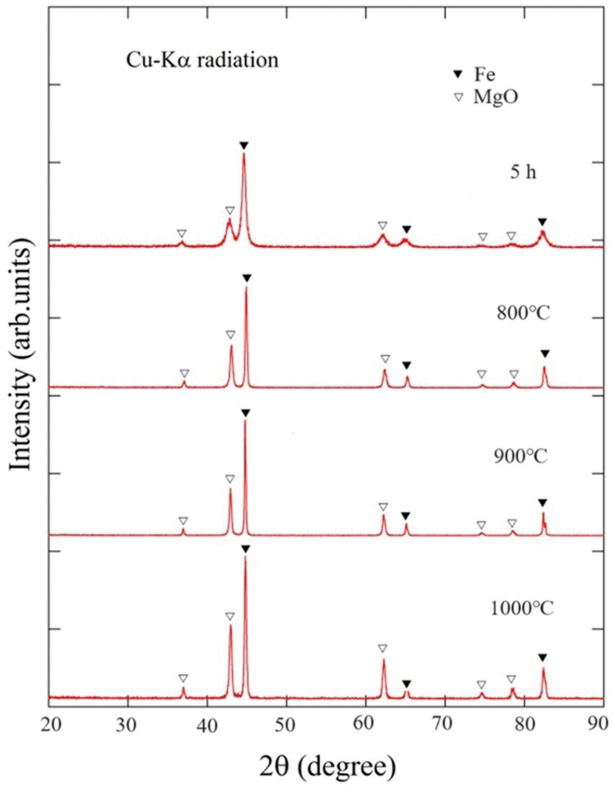

Fig. 5. XRD spectra for bulk samples of Fe-MgO sintered at various temperatures.

위하여 XRD 분석 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 소결온도에서 Fe와 함께 MgO가 관찰되었고 그 외의 생성상은 관찰되지 않았다. 또한 900°C 및 1,000°C에서 소결한 벌크체에서 Fe 회절선의 반가폭은 여전히 broad하여 매우 미세한 결정립이 유지되고 있는 것으로 판단된다.

여기서 볼밀링 5시간 분말을 900°C에서 방전플라즈마 소결하였을 때 Fe 상의 평균결정립 크기를 알아보기 위하여 X선 회절 피크의 반가폭을 이용하여 Hall-plot을

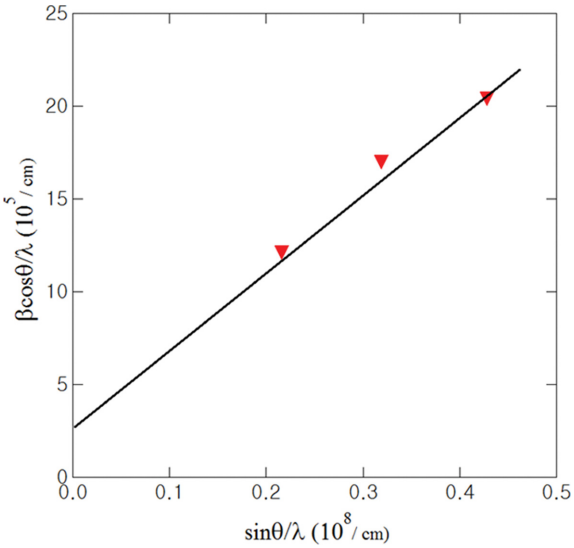

Fig. 6. Hall-plot of Fe diffraction peaks for bulk samples sintered at 900°C.

실시하였다[12,13]. 정확한 피크의 반가폭(FWHM)을 측정하기 위하여 표준시료로 광학계 보정을 실시한 후 적분 반가폭을 구했으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 절편값을 이용하여 볼밀링 5시간 시료를 900°C에서 방전플라즈마 소결하였을 때 Fe의 평균결정립 크기를 구한 결과, 50 nm로 소결과정 중 결정립 성장이 억제되어 매우 미세한 값을 보였다. 따라서 헤마타이트와 Mg 혼합분말을 5시간 동안 볼밀링했을 때 고상 환원반응 결과 생성된 강자성 Fe-MgO 복합분말은 900°C에서 방전플라즈마 소결법으로 벌크화시켰을 때에도 취성인 MgO 입자가 연성인 초미세 Fe 기지에 균일 분산된 미세조직을 하고 있을 것으로 판단된다.

헤마타이트와 Mg 분말을 5시간 볼밀링하여 제조한 강자성 Fe-MgO 복합분말을 방전플라즈마 소결하였을 때 얻어진 벌크체의 미세조직을 자세히 알아보기 위하여 FE-SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 1만 배 및 5만 배로 각각 나타내었다. Figure 7의 FE-SEM 1만 배율에서 보여주듯이 모든 소결온도에서 비교적 조대한 입자와 작은 입자가 혼합되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 소결온도가 800°C, 900°C 및 1,000°C로 높아질수록 전체적으로 조대한 입자가 커지고 그 비율도 증가하여 불균일한 형상을 보이고 있다.

한편 Fig. 8의 FE-SEM 5만 배율에서는 입자(particle)의 크기를 확인할 수 있는데, 소결온도 900°C 및 1,000°C에서 각각 100 nm와 250 nm 정도의 비교적 균일하고 미세한 입자가 관찰되었다. 소결온도 800°C 시료의 경우에는 미세한 입자와 함께 입자끼리의 응집된 조대한 입자도 함께 관찰되었다. 또한 Fig. 6에서 보여주듯이 비자성 MgO 상 회절피크의 반가폭은 Fe 보다 broad 하

www.kci.go.kr

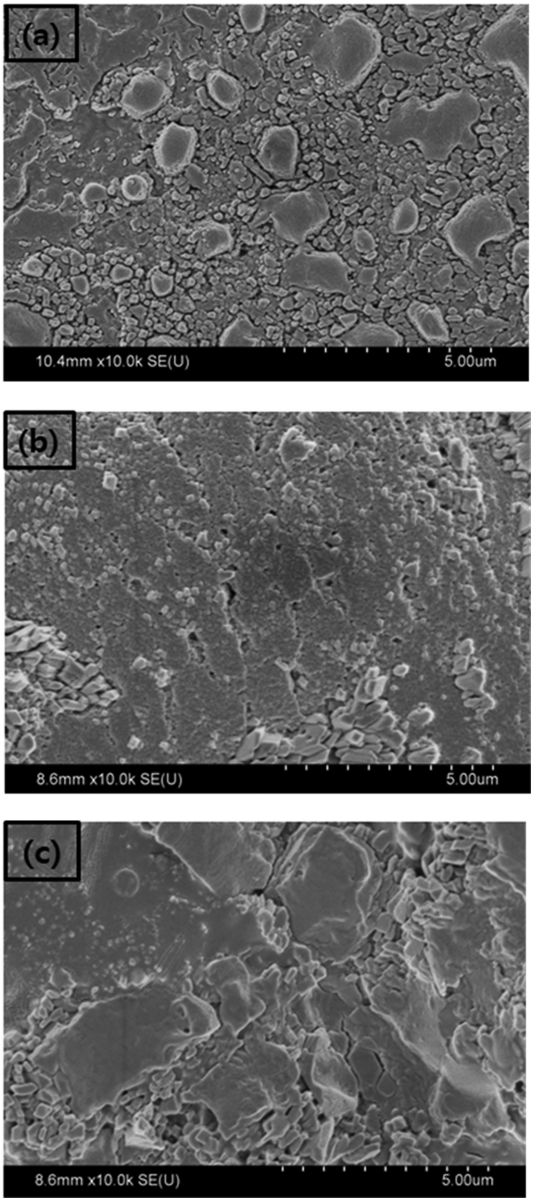

Fig. 7. FE-SEM micrographs of Fe-MgO bulk samples sintered at (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1,000°C, magnification of 10,000.

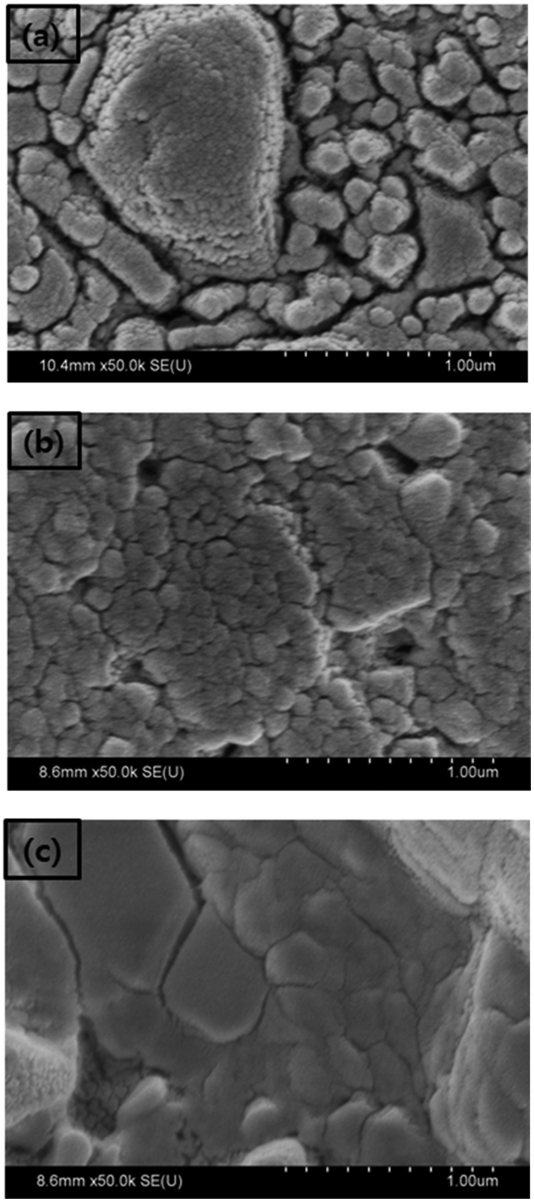

Fig. 8. FE-SEM micrographs of Fe-MgO bulk samples sintered at (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1,000°C, magnification of 50,000.

여 입자크기가 자성상보다 더 미세할 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 Fe-MgO 복합분말을 900°C에서 방전플라즈마 소결시킨 벌크체는 입자 크기가 100 nm 정도이고 Fe의 평균결정립 크기는 50 nm이며 MgO가 연성 Fe 기지에 미세하게 분산된 강자성 Fe-MgO 복합재료로 판단된다.

또한 일반적으로 자성소재는 소결과정 중 격자변형 등 결정결함의 완화 및 결정립 성장에 의하여 보자력이 크게 감소하는 자기적 연화(magnetic softening) 현상이 발생하는데[15,16], Fe-MgO 복합분말을 900°C에서 방전플라즈마 소결시킨 벌크체의 경우 보자력 값이 5시간 볼밀링에 의하여 얻어진 Fe-MgO 분말의 231 Oe에 비하여 낮지만 90 Oe으로 여전히 높은 값을 보였다. 이것은 볼밀링에 의하여 제조된 강자성 Fe-MgO 복합분말의 소결과정 중 자성상인 Fe의 결정립 성장이 크게 억제된 결과라고 판단된다.

4. 결 론

헤마타이트와 순금속 Mg에 대하여 실온에서 볼밀링에 의한 고상반응을 실시하였고, 결정구조, 열분석, 미세조직 및 자기특성 분석을 통하여 고상 환원반응 거동을 조사하였다. 또한 얻어진 분말시료의 방전플라즈마 소결을

www.kci.go.kr

실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 헤마타이트와 Mg 혼합분말을 볼밀링한 결과 비교적 짧은 30분 볼밀처리로 고상반응에 의한 환원이 진행되었으며, 볼밀링 1시간 이후 고상반응이 완료되고 최종적으로 강자성 Fe-MgO 복합분말이 합성됨을 알 수 있었다.

2) 헤마타이트와 Mg 분말의 볼밀링에 의한 고상환원 과정은 분말의 볼밀링 시간에 따른 자기적 특성을 측정함으로써 자세히 관찰할 수 있었다. 자화 값은 볼밀링 시간에 따라 자성상인 Fe의 생성에 의하여 증가하였다. 보자력 값은 볼밀링 공정 초기에 30 Oe으로 최소값을 보였으며, 볼밀링을 5시간 후에는 그 값이 231 Oe으로 크게 증가하였는데, 이것은 볼밀링에 의하여 결정립은 작아지고 전위, 격자변형 등 결정결함의 증가 의한 자기적 경화에 기인하는 것으로 생각된다.

3) 헤마타이트와 Mg 분말을 5시간 볼밀링 후 900°C에서 방전플라즈마 소결시켜 얻어진 Fe-MgO 벌크체의 Fe상 평균결정립 크기는 회절피크의 반가폭을 이용한 Hall-plot으로 구하였으며 그 값은 약 50 nm로 매우 미세함을 알 수 있었다.

4) 5시간 볼밀링한 시료를 900°C에서 소결시켜 얻어진 강자성 Fe-MgO의 미세조직을 FE-SEM으로 분석한 결과, 입자크기 약 100 nm로 입자성장이 크게 억제된 벌크체를 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 헤마타이트와 순금속 Mg 분말에 대하여 볼밀링 및 방전플라즈마 소결을 이용하여 초미세 강자성 Fe-MgO 벌크체를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

This results were supported by “Regional Innovation Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-002).

References

[1] H. Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani and D.P.F. Hurley, “Magnetic properties of a new series of rare-earth iron nitride: $R_2Fe_{17}N_y$”, J. Phys.: Condens. Matter. 2 (1990) 64.

[2] C.H. Lee, S.H. Lee, S.Y. Chun, S.J. Lee and Y.S. Kwon, “Nanocomposite formation in the Fe_2O_3-M (M=Al,Ti,Zn,Cu) system by mechanical alloying”, Mat. Sci. Forum 449-452 (2004) 253.

[3] C.H. Lee, “Formation of nanocrystalline $MoSi_2$ compound subjected to mechanical alloying”, J. Ceram. Proc. Res. 9 (2008) 321.

[4] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, “Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling”, Metal. Trans. 21 (1990) 2333.

[5] C.H. Lee, “Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying”, Journal of Korean Association of Crystal Growth 21 (2011) 246.

[6] J. Eckert and L. Schultz, “Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys”, J. Less-Common Metals 166 (1990) 293.

[7] U. Mizutani and C.H. Lee, “Effect of mechanical alloying beyond the completion of glass formation for Ni-Zr alloy powders”, J. Mat. Sci. 25 (1990) 399.

[8] K. Sakurai, C.H. Lee, N. Kuroda, T. Fukunaga and U. Mizutani, “Nitrogen effect in mechanical alloying of immiscible Cu-V: extended X-ray absorption fine structure study”, J. Appl. Phys. 75 (1994) 7752.

[9] T. Ban, K. Okada, T. Hayashi and N. Otsuka, “Mechanochemical effects for some Al_2O_3 powders of dry grinding”, J. Mat. Sci. 27 (1992) 465.

[10] K. Tokumitsu, “Mechanochemical reaction between metals and hydrocarbons”, Mat. Sci. Forum 88-90 (1992) 715.

[11] O. Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon International Library 268 (1983).

[12] U. Mizutani and C.H. Lee, “Mechanical alloying in Cu-V and Cu-Ta systems characterized by a positive heat of mixing”, Mater. Trans., JIM 36 (1995) 210.

[13] W.H. Hall, “Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction”, J. Inst. Met. 75 (1948) 1127.

[14] L. Schultz and J. Wecker, “Coercivity in $ThMn_{12}$-type-magnets”, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5711.

[15] G. Herzer, “Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets”, IEEE. Trans. Magn. 25 (1989) 3327.

[16] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter, “High coercivity in $Sm_2Fe_{17}N_x$ magnets”, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2853.

www.kci.go.kr