

기상 반응법에 의한 철-실리콘 합금의 나노 분말 제조

박종관, 박균영
공주대학교 화학공학과

Synthesis of Iron-Silicon Alloy nanoparticles by Gas Phase Reaction.

Jongkwan Park, and Kyun Young Park
Department of Chemical Engineering, Kongju National University

서론

연자성재료는 자장을 가하면 쉽게 자화 되고, 자장을 제거하면 쉽게 자기적 성질을 잃어버리는 재료로서 전동기, 발전기, 변압기, 펄스 변환기, 전자파 소음제거, 자기헤드, 센서, 전자기차폐, 자기 스위칭 코어 등 전자부품의 핵심재료이며, 시장 규모의 증가와 전자부품의 소형화 추세에 따라 기술 향상 요구가 높은 분야이기도 하다.

현재 연자성체는 금속 산화물계인 Mn-Zn ferrite, Ni-Zn ferrite 등 soft ferrite 가 주류를 이루고 있지만, 포화자화(saturation magnetization) 값이 낮고 (0.5 T이하) 투자율(permeability) 또한 낮아 부품 소형화의 걸림돌이 되어 왔다. 따라서 금속 산화물 대신 금속을 사용하면 포화자화값이 증가할 것임으로 산화물 대신 금속계를 연자성재료로 사용하고자 하는 노력이 진행되어 왔으며, 그 결과로서 여러 가지 Fe-Si-B계 등의 비정질 합금이 개발되어 포화자화값이 1.0~1.5T로 향상되었지만, 이러한 금속 비정질계 연자성재료의 투자율은 별로 크게 향상되지 못하였다. 근래 나노기술을 이용하여 포화자화값과 투자율을 동시에 높은 값으로 유지시킬 수 있는 기술 개발이 보고 되었고 그 실례로 1988년 Yoshizawa등에 의해 Fe-Si계 나노 결정 구조를 가지는 "Finemet"로 불리는 합금이 합성되었고, 1997년에 일본의 동북대학의 Makino등은 Finemet의 Fe 함량(74%정도)을 83~89%로 증가시켜 포화자화값을 1.7 T까지 증가시킬 수 있다고 보고하였다.

최근에는 일본 알프스전기회사에서는 동북대학의 연구결과를 토대로 "Nanoperm" 이라는 상품명을 갖는 새로운 연자성 재료를 개발하였으며, 그 성능향상에 의해 기존의 연자성 코어의 크기를 1/4 로 줄임으로써 연자성 부품 소형화에 커다란 공헌을 하고 있는 것으로 조사되었다. Ferrite계, 비정질금속계, 나노결정 금속계 중 특히 나노결정성 금속계 연자성 재료가 현재 가장 연자기적 특성이 우수한 것으로 평가받고 있지만, 이들 재료는 금속으로만 이루어져 전기 저항이 낮기 때문에 고주파대역(MHz)에서 와류(eddy current) 손실이 큰 원천적 문제점을 안고 있다. 이를 보완하기 위해 성형시 유기물 binder나 절연재 등을 혼합하고 있으나 근본적인 해결방법은 되지 못하고 있다. 기존의 알프스 전기에서 채택하고 있는 제조방법은 비정질 합금을 만든 후 결정화 온도 이상에서 열처리하여 나노결정립이 생성되도록 하는데 비해 본 연구에서 수행하고자하는 방법은 입자 표면에 SiO₂층이 미리 형성된 결정성 Fe-Si계 나노입자분말을 만든 후 바로 압축 성형하여 다양한 형태로 연자성 코어의 제조가 가능하기 때문에 연자기적 특성 향상은 물론 제조공정의 단축 등에 의한 경제적 효과도 기대할 수 있다.

실험

기상 반응법을 이용한 Fe-Si 합금 분말을 제조하기 위한 장치의 기본 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

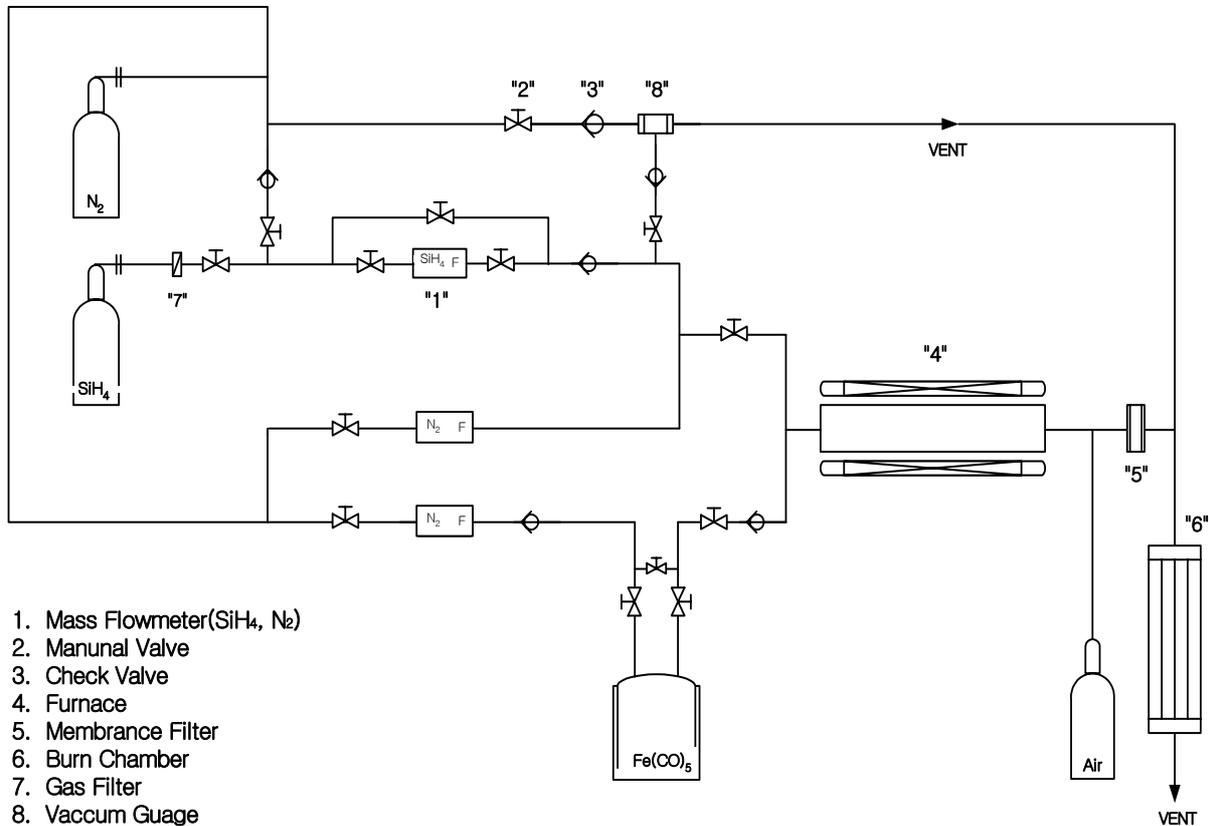


Fig.1 Schematic drawing of experimental apparatus for synthesis of Fe-Si nanoparticles.

1. 실험장치

시료 가스 주입부분과 반응장치, 생성된 입자의 포집 및 배기 가스 처리부분으로 구성되어 있다. 시료 가스 주입부분에는 Fe(CO)₅의 bubbler, SiH₄의 조절부분과 운반가스(N₂)로 구성되는데, 운반 가스로 쓰이는 N₂가스는 전구체의 농도 조절 역할 뿐만 아니라, 전구체로 쓰이는 SiH₄가 공기와 접촉시 강한 폭발성을 갖기 때문에 라인상의 purging용으로도 사용된다. 반응장치부분은 두 전구체가 분해 합성되는 부분으로서 수평으로 된 석영관과 석영관 주위를 가열하는 관상로 형태의 Furnace로 구성되어 있다. 입자 포집 부분은 반응에 의해 생성된 입자를 채취하는 부분으로 분리하기 쉬운 teflon membrane filter를 사용하며, 배기 가스 처리 부분은 반응 중의 미 반응가스와 반응전의 라인 purging시, 나오는 배관상의 잔류 가스를 Burn Chamber를 사용하여 연소시켜서 배출하는 곳이다.

2. 실험방법 및 원리

Fe의 전구체로는 Fe(CO)₅, Si의 전구체로는 SiH₄를 사용하는데, SiH₄는 가연성가스이기

때문에 장치 내의 소량의 잔류 공기와의 반응하여 폭발할 수 있는 위험성이 있다. 그렇기 때문에 실험 전에 예비 동작이 매우 중요하다. SiH_4 쪽 라인뿐 만 아니라, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 쪽 까지도 N_2 의 반복적인 purging을 통해 잔류 공기를 완전히 제거하고 라인을 질소 충전 상태로 만들어주어야 한다. 라인상의 purging이 다 이루어진 후에는 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bubbler부터 furnace의 석영관까지 이동 중에 전구체가 응축되지 않도록 열선으로 heating해준다. 예비 동작이 모두 끝난 뒤 액체 상태인 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 는 N_2 가스로 bubbling시켜 증기압에 의해 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 의 증기로 포화한 후 빠져나가게 하여, 희석된 SiH_4 와 함께 gas mixer를 통해 혼합상태로 전기로 내의 석영관속으로 들어가게 한다. 가스 중에서 먼저 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 가 200°C 정도에서 분해되기 시작해서 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 에서는 매우 짧은 시간에 분해가 완료되어 철 입자를 생성된다. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 보다 분해 온도가 높은 SiH_4 는 600°C 정도에서 분해되기 시작하여 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 정도에서 Si입자를 만들어 낸다. 두 전구체의 분해 온도차에 의해 혼합 기체 중에서 반응기의 입구 부근에서 철 입자 먼저 생성되게 되고, 그 후 Si입자가 생성되어, 먼저 생성된 Fe입자의 표면에 Si가 퇴적하게 될 것이다. 높은 온도에서 일어나는 반응이기 때문에 Fe에 퇴적된 Si의 일부는 입자간의 상호 확산에 의해 Fe-Si 합금을 생성 할 것이고, 나머지 일부는 Fe-Si의 합금의 표면에 남아있게 될 것이다. 반응관에서 빠져 나온 Fe-Si입자는 필터에 쌓이게 되는데, 금속계 나노입자는 표면적이 매우 크기 때문에 상온에서도 공기 중에 노출되었을 때 격렬한 반응을 일으키게 된다. 이를 방지하기 산소를 약간 포함한 질소가스를 통과시켜 Fe-Si합금의 표면에 남아 있던 Si를 산소와 반응시킴으로써 SiO_2 막 층을 생성시켜준다. 산화피막을 형성시키는 과정에서 산화반응이 너무 격렬하지 않도록 산소의 양을 조절하는 것이 매우 중요하다.

반응기내에서의 입자의 생성과정은 Fig.2 나타내었다.

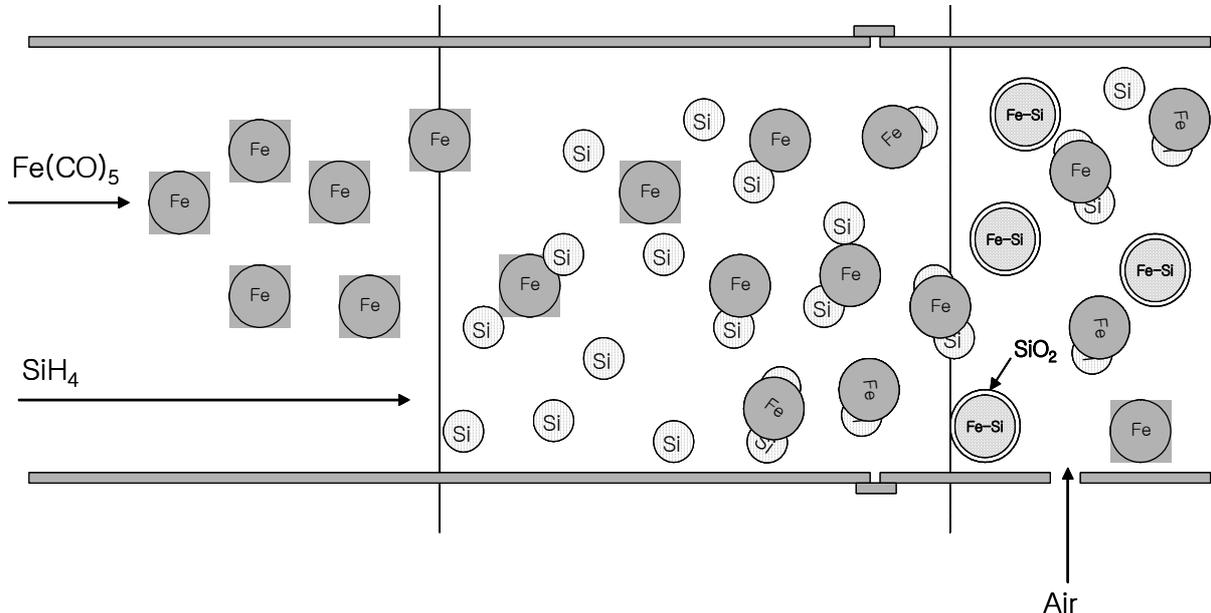


Fig 2. Generation and growth of particles in the gas phase.

결과 및 고찰

나노입자의 형태 및 크기는 투사전자현미경(Transmission Electron Micro)에 의해 분석하고, 입자의 결정형은 XRD(X-ray Diffractometer)을 통해 그리고, 화학적 조성은

ICP(Inductively Coupled Plasma)로 확인할 것이다. 또한, 전구체의 농도, 반응 온도, 체류 시간 등의 변수를 조절하여 Fe-Si 나노입자 크기에 미치는 영향을 조사할 것이다.

감사

본 연구는 과학기술부 자원 국가 지원 연구실 연구비에 의해 수행되었다.

참고문헌

1. 박균영, 오의경, 김선근, 장희동, “기상반응에 의한 초미립 무기 분말 제조시 입자성장 모델 연구”, 화학공학, 34, 534-542(1996)
2. S.Martelli, O.Bomati-Miguel, L.de Dominicis, R.Giorgi, F.Rinali, S. Veintemillas-Verdaguer, “Synthesis of Fe-Si nanoparticles by cw CO₂ laser assisted pyrolysis from gaseous precursors”, Applied Surface Science 186, 562 ~ 567(2002)