

피스바우어 분광법에 의한 Fe-나노입자의 탄화물 코팅에 관한 연구

오세진*

충북 청원군 내수읍 주성대학 음향공학과

최철진 · 김진천

경남 창원시 상남동 한국기계연구원 재료연구부

권순주 · 진상호

경북 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 재료공학과

(2005년 5월 12일 받음, 2005년 6월 16일 최종수정본 받음)

화학기상응축법(CVC)에 의한 제조된 네 개의 나노-Fe 입자 시료들이 피스바우어, XRD, BET와 TEM에 의하여 조사되었다. 네 개의 시료들은 고순도 이송가스와 분해온도에 의해 구성이 되었다. 각 시료를 구성하고 있는 입자들은 2 또는 3층구조로 형성되었음을 TEM분석으로 알 수 있었다. 평균입도의 경우에는 분해온도에 정비례하는 특성을 보여 주었다. 분해온도가 500°C일 경우에, 이송가스를 CO로 사용하게 되면 Fe₃C의 형성이 CH₄보다 용이한 것으로 나타났다. 그러나 1,100°C의 경우에는, CO와 CH₄ 모두에서 Fe₃C의 형성이 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

주제어 : 나노-Fe 입자, 화학기상응축법, 피스바우어 분광법, 평균입도, 자기적 성질

I. 서 론

최근에는 Fe-나노(nano)입자에 대한 연구가 자성재료의 분야에서 매우 활발하게 이루어지고 있다[1, 2]. 이는 벌크(bulk) 또는 마이크로(micro)입자들에 비하여 나노입자들의 체적에 대한 표면적 비율이 상대적으로 클 뿐만 아니라, 입자의 나노화에 따른 재료의 고유특성들로 인하여 전자공학, 촉매, 광학, 자성유체와 자기기록장치 등에 광범위하게 활용될 수 있기 때문이다[3]. 특히 입자의 크기가 감소할 경우에 입도에 따른 자기적 성질이 크게 변하게 된다. 예를 들면, 재료의 입도가 어느 특정한 크기 이하가 되면 초상자적(superparamagnetic) 성질을 갖게 된다. 입자들의 자기적 성질은 제조방법과 조건(이송가스의 종류와 유속, 내부압력, 반응온도 등)들에 따른 결정성, 형상, 조성, 구조 등에 의해서도 달라질 수 있다. 나노입자들은 기상응축법, 열분해법, 플라즈마법, 기계적 밀링법 등에 의하여 제조될 수 있다[4, 5]. 여기서 많은 재료의 제조에 응용되고 있는 화학기상응축공정(Chemical Vapor Condensation : CVC)은 나노입자들의 응집을 최소화시키고, 생산성을 높일 수 있기 때문에 연구개발 및 응용에 급속히 확산되고 있다. 이 제조방법에 의하면, 분자단위의 화학적 균일성을 유지할 수 있으며, 모든 재료의 단일상 및 복합상의 나노분말입자의 제조도 가능하게 된다[6]. 그리고 이

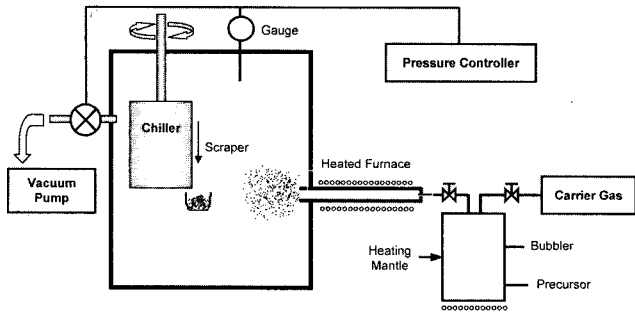
송 및 반응 가스의 종류를 제어하여 제조되는 미립자의 표면에 코팅층을 제어할 수도 있다.

본 연구에서는 화학기상응축법으로 Fe-나노입자들을 제조하는 과정에서 그들의 표면을 탄화물로 코팅하였다. 이처럼 입자들을 코팅하는 것은 나노입자들이 제조되는 과정에서 산소와 반응하여 폭발이나 접화되는 것을 방지하기 위함이다. 그리고 표면의 코팅을 통해 자기적 특성을 변화시켜 사용목적에 따른 기능을 최대한으로 높일 수 있는 기능성 Fe-나노분말을 제조하고자 하였다. 이 때 화학기상공정의 공정변수에 따른 상변화, 표면층의 구조 및 자기적 특성변화 등을 상세히 분석하고자 하였다.

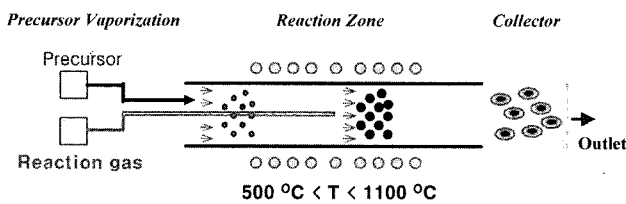
II. 실험 방법

본 연구에 사용한 CVC 장비의 기본 구성과 *in-situ* CVC 코팅에 대한 개략도를(Fig. 1)에 나타내었다. 반응가스와 전구체 기화물이 동시에 반응로로 장입되어 분자 클러스터 상태에서 반응한 후 나노미립자를 형성시키게 된다(Table I). 이 때에 금속 증기상과 반응가스가 급격하게 반응할 수도 있다. 탄화물 코팅을 위하여 고순도 CO와 CH₄를 이송가스로 사용하였다. 마이크로 펌프 버블링 유닛(bubbling unit)을 사용하여 용액 형태의 전구체 [Fe(CO)₅]를 기화기에 공급하였다. 기화기에서 형성된 전구체 증기를 이송가스가 반응기로 이동시키는데, 이 때 전구체는 가열된 로를 통과하면서 열 분해

*Tel: (043) 219-1200, E-mail: seijin@jsc.ac.kr



(a) CVC 장치도



(b) in-situ CVC 공정

Fig. 1. Schematic diagram of Chemical Vapor Condensation (CVC) and coating system.

Table I. Content of the preparation conditions for Fe nanoparticles

Sample	Carrier gas	Carrier flow rate (cc/min)	Decomposition temp. (°C)	Vacuum pressure (Torr)
A	CO	400	500	760
B	CO	400	1,100	760
C	CH ₄	400	500	760
D	CH ₄	400	1,100	760

되고 응축부에 도달하여 금속 클러스터나 입자로 응축된다. 유송가스 양과 내부압력을 400 cc/min과 760 Torr로 일정하게 유지하며, 반응로의 온도(전구체의 분해온도)를 500°C와 1100°C로 변화시키면서 합성 미립자의 조성과 코팅층의 특성을 제어하였다(Table I).

본 연구에서 제조된 각 시료들의 피스바우어 분광분석을 위하여, 약 15~20 mg의 시료들을 5 mg의 보론과 균일하게 섞은 후에 펠렛(지름=10 mm)으로 만들어 사용하였다. 피스바우어 스펙트럼은 투과형 피스바우어 분광기법(Transmission Mössbauer Spectroscopy)을 사용하여 상온(300 K)에서 실험하였다. 이 때 사용된 감마선원은 50 mCi의 ⁵⁷Co/Rh이 사용되었다. 피스바우어 스펙트럼들이 상용되고 있는 PCMOSSII 프로그램에 의해 트랜스미션 인테그랄 방법(transmission integral method)으로 피팅(fitting)된 후에, 각 시료에 대한 정량적인 상분석 결과들을 제공하였다. 그리고 CuK α 선을 이용한 XRD를 활용하여 정성적인 상분석을 하였으며, 그 결과들을 피스바우어 분석과 서로 비교하였다. 각 시료들의 평균

입도를 결정하기 위하여, 입자들을 완전한 구형으로 가정하 가운데 BET법에 의하여 평균 비표면적을 측정하였다. 입자의 형상은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy)을 사용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

BET법에 의한 입도의 변화를 (Table II)에 나타내었다. 일반적으로 CVC나 에어로졸 합성공정에서 미립자의 형성과 입도변화는 (1) 응축(condensation) 과정과 응축핵 간의 coalescence 의한 (2) 합체(coagulation)의 과정으로 설명하게 된다. 응축과정에 따른 입자크기는 반응온도가 증가함에 따라 과포화도가 증가하여 작아지는 반면 합체(coagulation) 과정은 온도증가가 증가할수록 압체 구동력이 증가하므로 입자크기는 증가한다(Fig. 2). 따라서 본 연구의 결과는 온도가 증가할수록 입도가 증가하므로, 합성과정이 응축핵 간의 coalescence에 의한 합체 과정에 따라 형성된 것으로 판단된다.

Fe-나노입자의 XRD 회절의 분석결과를 (Table III)에 나타내었다. 분해온도가 500°C의 경우에 있어서, Fe-나노입자 시료(시료A & C)들은 이송가스의 종류(CO 또는 CH₄)에 관계

Table II. Average particle size determined by BET

Sample	A	B	C	D
Particle size (nm)	7	29	25	47

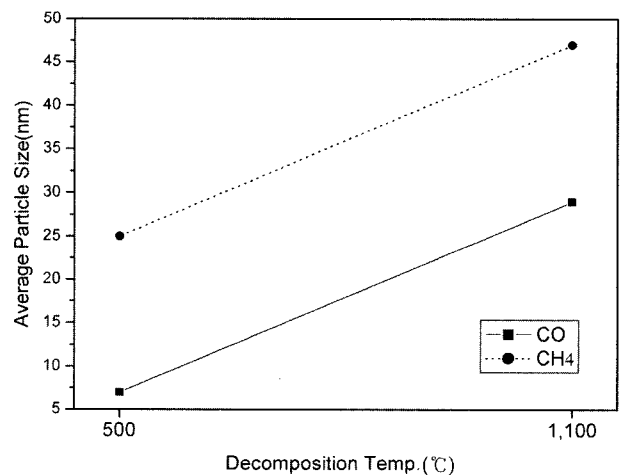


Fig. 2. Average particle size by BET.

Table III. Phase analysis of Fe nanoparticles by XRD

Sample	A	B	C	D
α -Fe	○	△	○	△
Fe ₃ C	○	○	△	○

※○ : 존재, △ : 존재 가능

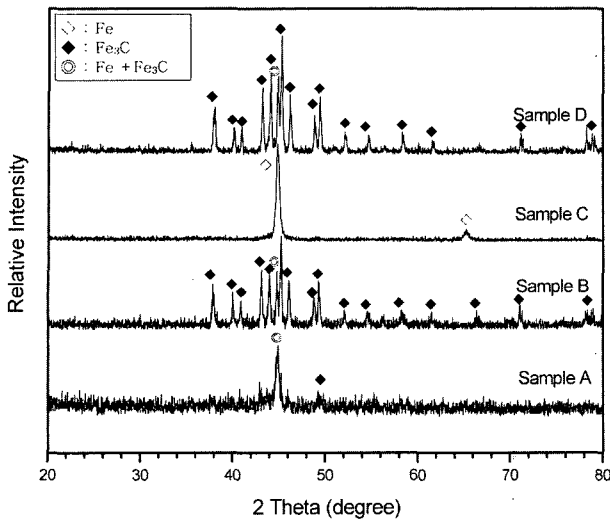


Fig. 3. XRD spectra for four samples.

없이 bcc 구조의 Fe 피크들이 뚜렷하게 나타났다. 그리고 Fe₃C 피크들은 이송가스가 CO인 경우에 분명하게 회절상에 나타나지만, CH₄를 이송가스로 사용한 경우에는 분명하지 않았다(Fig. 3). 이는 Fe와 Fe₃C 상들 사이에 주 피크(intensive

peak)들의 위치(=2θ)가 거의 유사할 뿐만 아니라, Fe의 양이 상대적으로 많기 때문일 것으로 판단된다. 분해온도를 1,100°C로 상승시키게 되면, 시료(시료B & D)들은 Fe보다도 Fe₃C로 구성되어 있음을 알 수 있다(Fig. 3). 이송가스에 관계없이 XRD 회절들이 Fe₃C의 피크들로 구성되어 있었으며, Fe 피크들의 존재는 뚜렷하지 않았다. 이와 같은 결과들은 저온에서 형성된 Fe 금속입자가 온도 증가에 따라 반응가스에서 나오는 탄소와 반응하여 안정상인 Fe₃C 상을 형성함을 의미한다. 이들 반응상과 Fe-C의 상의 형성으로부터 본 CVC 공정의 반응은 다음과 같이 이루어짐을 알 수 있었다.

- Fe(CO)₅ 분해: $Fe(CO)_5 \rightarrow Fe + 5CO + xCO(\text{carrier gas})$
T=140~300°C
- CO 가스 분해: $Fe + (5+x)CO \rightarrow Fe + (5+x)C + (5+x)CO_2$
T=600~1000°C
- Fe 형성: $Fe + C + CO_2 \rightarrow Fe + \text{free C} + CO_2$ T<600°C
- 침탄 반응: $Fe + C + CO_2 \rightarrow Fe/C + CO_2$ T>700°C

4개의 시료들에 대한 뫼스바우어 스펙트럼과 분석결과를 (Fig. 4)와 (Table IV)에 나타내었다. (Fig. 4a)를 살펴보면, 여러 개의 피크들로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 이들 피크

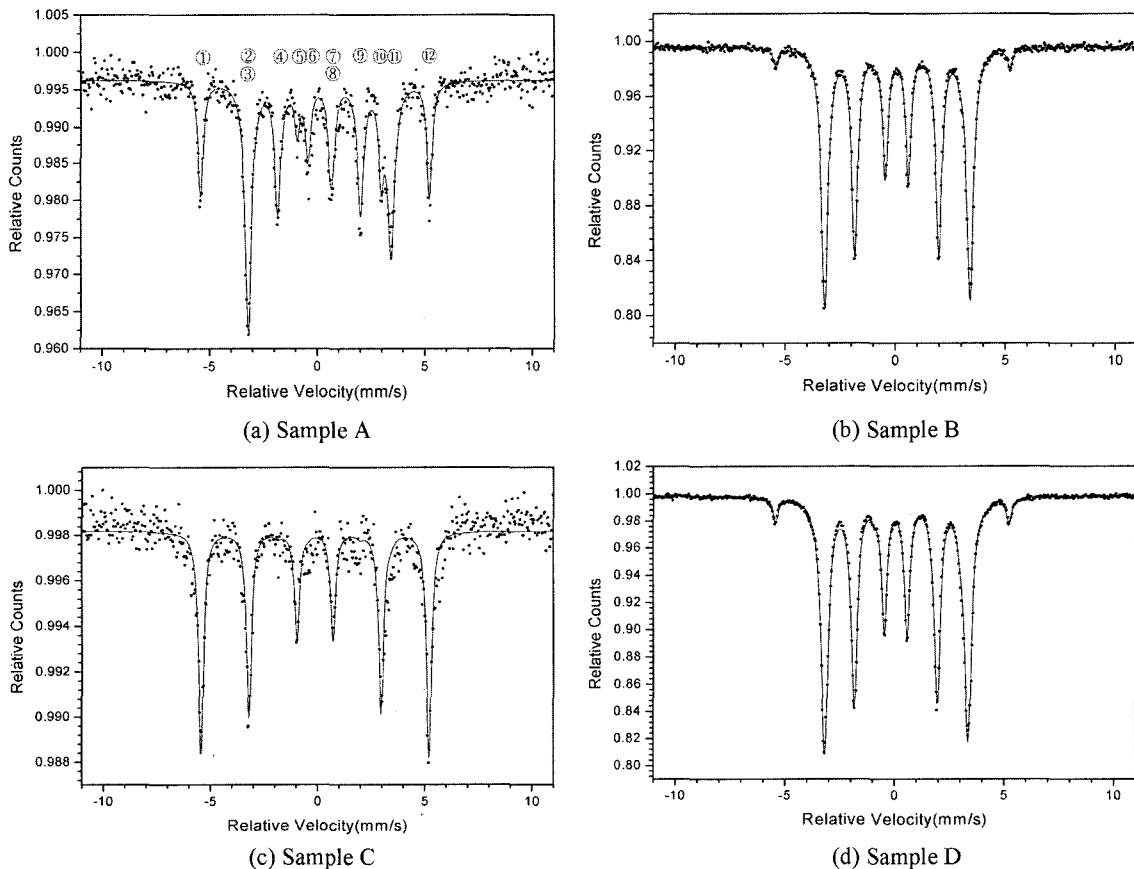


Fig. 4. Mössbauer spectra for four samples.

Table IV. Mössbauer phase analysis of Fe nanoparticles (Error range : $\pm 2\%$)

Sample	A	B	C	D
α -Fe	34 %	4 %	97 %	6 %
Fe ₃ C	66 %	96 %	3 %	94 %

들은 6개씩 한 쌍(sextet)이 되어 하나의 상(phase)을 의미한다. 실질적으로 Fe₃C의 경우에는 3개의 sub-sextet들로 구성 되어 있으나, 본 연구에서는 두 개의 sub-sextet들의 기여가 매우 작은 편이어서 나머지 하나의 sub-sextet(H=20.1 T, IS=0.19 mm/s, EQ=0.08 mm/s)만을 Fe₃C의 거동을 연구하는데 사용하였다. (Fig. 4a)에서는 Fe와 Fe₃C를 구성하는 12개의 피크들이 모두 나타나지는 않았다. 이는 Fe와 Fe₃C의 피크들 중에서 ②과 ③ 그리고 ⑦과 ⑧의 피크들이 서로 겹치기 때문이다. (Fig. 4a)의 스펙트럼 상에서 Fe의 상에 해당하는 피크들은 ①, ②, ⑤, ⑧, ⑩ 그리고 ⑫로 이루어지는 반면에, Fe₃C는 ③, ④, ⑥, ⑦, ⑨ 그리고 ⑪로 구성된다. 이러한 결과는 XRD에서 보여 준 상분석과 정확하게 일치한다. 그리고 Fe와 Fe₃C 사이의 상분율은 34:66으로써, Fe₃C의 양이 Fe에 비하여 두 배정도로 높게 나타났다(Fig. 5). 이는 500°C라는 분해온도가 Fe-나노입자들을 완벽하게 Fe₃C로 상변환시킬 수 있는 온도보다 낮음을 의미하는 것이다. 동일한 조건에서 분해온도를 1,100°C로 높이면, ①과 ⑫의 피크가 (Fig. 4a)에서보다도 많이 감소한 것을 볼 수 있다(Fig. 4b). 다시 말하면, Fe의 양이 불과 4%만이 남아 있고 나머지 96%의 나노입자들이 Fe₃C로 상변환 되었음을 말해주는 것이다(Fig. 5). 이처럼 1,100°C의 분해온도에서는 거의 모든 Fe-나노입자들이 Fe₃C로 상변환됨을 의미한다.

만약 이송가스를 CO에서 CH₄로 바꾼 경우에 대한 결과를 (Fig. 4c & d)와 (Table IV)에서 보여준다. 500°C의 분해온

도에서 이송가스가 CO인 경우에는 Fe의 양이 34%를 차지 하였는데, 이송가스가 CH₄로 바뀌면서 Fe가 거의 97%까지 증가하였다(Fig. 5). 이러한 결과는 (Fig. 4a)와 (Fig. 4c)를 비교함에 의하여 쉽게 알 수 있는데, (Fig. 4c)에서는 ①, ②, ⑤, ⑧, ⑩과 ⑫로 이루어진 Fe 스펙트럼이 대부분인 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 CH₄의 이송가스에서 500°C의 분해 온도는 Fe 입자를 Fe₃C로 상변환시키는데 불충분함을 말해주는 것으로써, CO의 이송가스보다 효율적이지 못함을 말해 준다. 그러나 분해온도를 1,100°C로 높여주게 되면, 대부분의 Fe 입자들이 Fe₃C로 상변환되는 것을 볼 수 있다(Fig. 4d). 이러한 결과는 이송가스로 CO를 사용하던지 아니던 Fe₃C를 사용하던지 간에 이 분해온도에서는 Fe 나노입자들이 Fe₃C로 상변환된다는 것을 말한다(Fig. 5). 따라서 분해온도를 높여주면, 이송가스에 관계없이 Fe₃C의 양을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

(Fig. 6)는 분해온도가 500°C와 1,100°C인 시료A와 B에 대해 투과전자현미경(TEM)으로 분석한 결과로써, 구형인 입자들이 얇은 표면층과 코어(core)로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 시료A의 코어는 주로 Fe로 이루어진 중심부와 Fe₃C의 비율이 높아지는 외각부로 이루어져 있을 것으로 판단된다. 그리고 Fe-나노입자의 표면층은 결정구조를 가지지 않는 비정질의 탄소층으로 형성된 것으로 보인다. 이와 같은 결과는 XRD와 피스바우어 분석으로부터 Fe와 Fe₃C가 동시에 존재함을 보여 주었으며, Fe 성분의 나노입자들이 탄소가스와 쉽게 반응할 수 있는 외각부로부터 Fe₃C로 상변화가 일어날 것으로 판단되기 때문이다. 사실상 500°C는 Fe-나노입자들을 Fe₃C로 완전히 전환시키지 못하는 온도이기 때문에 Fe와 Fe₃C가 동시에 존재하게 됨을 앞에서 지적한 바 있다. 따라서 본 시료의 Fe-나노입자들은 표면층과 코어로 형성된 2중 구조라기 보다는 표면층(비정질 Fe), 중간층(Fe₃C) 그리고 코

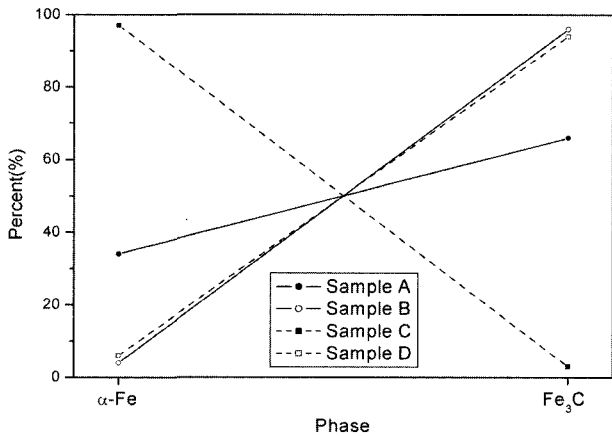


Fig. 5. Phase transformation due to the variation of carrier gas and decomposition temperature.

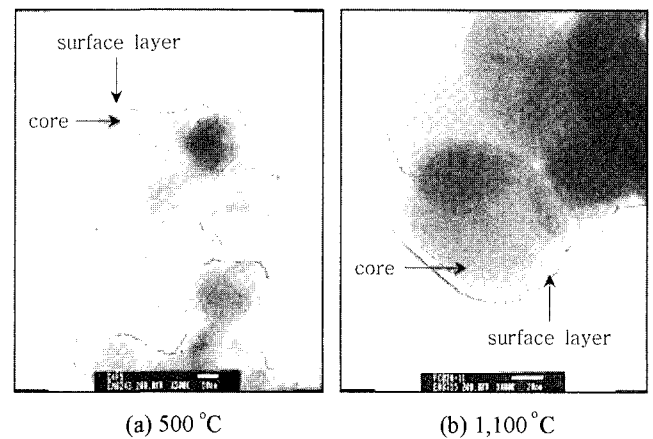


Fig. 6. Micro-structure of *In-situ* CVC Fe-nano particles.

아(Fe) 등으로 구성된 3중구조로 볼 수도 있다. 그러나 분해 온도가 1,100°C인 시료B에서는 표면층과 코어로 구성된 2중 구조로 보여준다(Fig. 6b). 다시 말하면, XRD와 포스바우워 분석에서 보여주는 것처럼, 이 분해온도에서는 나노입자들의 내부까지도 Fe에서 Fe₃C로 상변화가 일어났기 때문이다. 따라서 입자들은 탄소의 비정질로 구성된 표면층과 Fe₃C의 코어로 형성되어 있다고 할 수 있다.

VI. 결 론

In-situ 공정에 의한 Fe 나노자성입자들은 분해온도와 이송가스의 종류에 관계없이 원형으로 형성되었음을 알 수 있었다. 분해온도가 500°C에서는 표면층, 중간층 그리고 내부층으로 이루어진 3중적 구조를 갖는 반면에, 1,100°C에서는 표면층과 코어된 형성된 2중적 구조를 가지고 있었다. Fe-나노입자들의 평균입도가 분해온도가 높아짐에 따라서 증가하는 것을 볼 수 있었다. 분해온도가 500°C일 경우에 이송가스를

CO로 사용하는 것이 Fe-나노입자들을 더 효율적으로 상변환(=Fe₃C)시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 1,100°C의 분해온도에서는 이송가스의 종류에 관계없이 Fe-나노입자들의 내부까지 Fe₃C로 상변환이 발생하였다.

참고문헌

- [1] M. Nastasi, D. M. Parkin, and H. Gleiter, Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructure, Kluwer Academic Publishers (1993) pp. 3-35.
- [2] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata: Nanomaterial: Synthesis Properties and Application, (Institute of Physics Publishing, London, 1996) pp. 3-10.
- [3] H. Gleiter, Nanostructured Mater., **1**, 1(1992).
- [4] W. R. Canon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, and R. A. Mara, J. Amer. Cer. Soc., **65**, 330(1982).
- [5] G. D. Ulrich, Chem. and Engin. News, August 22(1984).
- [6] H. Hahn and R. S. Averbach, J. Appl. Phys., **67** 1113(1990).

Studying Carbon Coating on the Surface of Nano-sized Fe Particle by Mössbauer Analysis

Sei-Jin Oh*

Department of Acoustics Eng. JuSeong College

Chul-Jin Choi and Jin-Chun Kim

Materials Engineering Department, Korea Institute of Machinery & Materials

Soon-Ju Kwon and SangHo Jin

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology

(Received 12 May 2005, in final form 16 June 2005)

Four nano-sized Fe-nano particle samples synthesized by Chemical Vapor Condensation (CVC) were analyzed using Mössbauer spectroscopy, XRD, BET and TEM. The samples were consisted as functions of carrier gas and decomposition temperature. The synthesized nanoparticles consisted of two- or three-layers with the circular shape. The average particle size was increased with increasing the decomposition temperature. At 500°C for the decomposition temperature, Fe₃C was formed more under the environment of CO carrier gas than that of CH₄. However, at 1,100°C, almost of Fe-nano particles were transformed into Fe₃C with using both carrier gas.

Key words : Nano-sized Fe particle, Chemical Vapor Condensation, Mössbauer spectroscopy, Average particle size, Fe₃C, Magnetic property