[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 8, No. 2 (1998)

기계적합금법에 의한 $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 1, 2, 3) 분말의 제조

김택수 · 황 연 · 이효숙
한국자원연구소 자원활용소재부

Preparation of $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 1, 2, 3) Powders by Mechanical Alloying

Taek-Soo Kim, Yeon Hwang and Hyo-Sook Lee
Minerals Utilization & Materials Division, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Taejon 305-350

(1997년 11월 7일 받음, 1997년 12월 12일 최종수정본 받음.)

초 록 Ball mill을 이용하여 Ar 분위기에서 기계적 합금법으로 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ 분말을 제조하고, 제조된 분말을 연속 진공 열처리 시킨 후 Si 첨가에 따른 결정구조 및 자기적성질을 조사하였다. 250시간 볼밀처리한 Fe_5B_5 합금에서 전체적으로 비정질 구조가 형성되었으나 일부분에 결정질이 존재하고 있었으며, 800℃에서 2시간 열처리하면 FeB와 Fe_2B 상이 혼재된 구조를 얻었다. 250시간 볼밀처리한 $Fe_5Si_2B_3$ 합금에서 전체적으로 비정질 구조를 얻을 수 있었고, 이 시료를 2시간, 800℃로 열처리 하였을 때 Fe_2B 상은 사라지고, 대부분 FeB의 균질한 상을 나타내었다. Fe_5B_5 조성에서는 분말 입자크기가 약 1㎛이었으나, Si이 첨가되면 분말 입자크기가 약 10㎛로 커졌다. Si의 첨가에 의해서 비정질상의 형성을 촉진시켜 단일 FeB상의 합성시간을 단축시킬 수 있었다.

Abstract $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0,1,2,3) powders were prepared by mechanical alloying in Ar atmosphere, and their crystal structure and magnetic properties were investigated with the subsequent vacuum heat treatment. The Fe_5B_5 powders milled for 250 hours were found to have amorphous phase with a small part of crystallites. Heating the powders at 800 ℃ for 2 hours resulted in two phases of FeB and Fe_2B. In the case of $Fe_5Si_2B_3$ composition, complete amorphization was achieved after milling for 250 hours and FeB phase was mainly obtained after the heat treatment. The particle size of Si-substituted composition was about 10㎛, whereas it was 1㎛ for Fe_5B_5 powder. It is revealed that the substitution of Si for B enhance the amorphization of $Fe_5Si_xB_{5-x}$ powders, and reduce the synthesis time by mechanical alloying.

1. 서 론

분말야금에 있어서 볼밀은 일반적으로 분말의 분쇄 및 혼합에 이용되어 왔다. 1970년대부터 볼밀을 사용하여 합금구조를 변형시키거나 고상반응을 통하여 새로운 화합물을 제조하기 시작되었고, 이 방법은 기계적합금법(mechanical alloying)이라고 불린다[1]. 기계적합금법은 초기에 용융온도의 차이가 큰 금속의 화합물을 제조하기 위하여 출발되었는데, 용융온도의 차이가 큰 경우 금속원료를 혼합하여 용융시키면 액상에서는 고용되지만 냉각시 저 융점 금속이 석출하는 경향이 있어 균질한 합금을 만들기 어렵다. 그러나 기계적합금법에서는 볼의 기계적 충격에너지에 의하여 금속분말이 파쇄되거나 압접되면서 다른 종류의 금속분말과 접합되는 과정을 반복하여 합금이 형성되므로 WC와 같이 형성되기 어려운 고융점탄화물의 합성도 가능하다.

최근 기계적합금법을 이용하여 무정형 자성재료를 제조하기 위한 연구가 보고된 바가 있는데[2~4], 무정형 합금은 자기이방성을 갖고 있지 않으므로 고투자율 연자성 특성을 나타내며, 특히 포화자화가 높은 Fe계 무정형 재료는 저 손실 변압기의 자심 재료로서 이용이 기대된다. 또한 기계적합금법은 결정립의 크기가 수 나노미터이고, 결정입계의 원자가 매우 무질서하게 배열되어 있으며, 단결정이나 다결정과 매우 다른 물리적 특성을 갖는 나노결정(nanocrystalline) 재료의 제조에도 이용된다[5].

무정형 Fe-B 및 관련된 metal-metalloid 화합물[6]과 Fe-Si 합금[7]은 흥미로운 자기적 성질을 갖고 있는 것으로 알려져 있는데, 지금까지 Fe-B계[2,8~10] 및 Fe-Si계[11]의 기계적합금법에 의한 합성은 몇몇 연구가 보고된 바 있으나 boron을 silicon이 치환함에 따른 기계적합금 과정의 체계적인 연구는 아직 없다. 본고에서는 $Fe_5Si_xB_{5-x}$에서 x값을 0부터 3까지 변화시키면서 Si을 치환한 조성물에 대하여 기계적합금법으로 합성하고, 합성전후의 상변화, 분말의 합성과정, 열적성질 및 자기적 특성에 관하여 보고하고자 한다.

2. 실 험 방 법

자석이 부착된 금속제 볼밀을 사용하여 $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 1, 2, 3) 계의 분말을 기계적합금법으로 합성하였다. 자석은 철제 볼의 움직임을 조절하고 볼의 낙하시 분말에 가해지는 충격 에너지를 증가시키기 위하여 사용하였는데, 이와 같은 형태의 볼밀구조 및 특성은 다른 문헌에 상세히 설명되어 있다[12,13]. 스테인레스제 볼밀은 직경이 200mm, 폭이 25mm이고, 볼은 직경 25mm의 철제 볼을 6개 사용하였다. 자석은 크기가 50×50×25mm이고 자계가 약 0.3T

인 NdFeB계를 사용하였으며, 2개의 자석을 회전 방향으로 각각 90° 및 45°의 각도로 볼밀의 측면에 1cm의 간격을 두고 부착하였다. 볼밀의 회전수는 80rpm으로 고정하였다.

출발 원료로 Fe(고순도화학)은 순도 99.9%, 입경 150 ㎛ 이하의 분말, B(고순도화학)은 순도 99%, 입경 45㎛ 이하의 분말, Si(CERAC)은 순도 99.96%, 입경 45㎛ 이하의 분말을 사용하였다. 철제 볼과 분말 시료의 무게비는 20 : 1로 칭량하였다.

기계적합금법에 의한 볼밀의 사용 순서는 다음과 같다. 칭량된 시료를 볼밀에 넣은 후, 볼밀의 내부에 순도 99.9999%의 Ar 가스를 3기압으로 채워서 milling시 시료의 산화를 방지하였다. Milling이 끝나면 볼밀을 순도 99.999%의 Ar가스가 순환되는 glove box에 넣고 시료를 채취하였다. 비정질로 합성된 분말은 매우 빨리 산화되므로, 열처리시 산화를 방지하고자 열처리용 전기로를 glove box에 직접 부착하여 시료를 glove box 내부에서 공기와 접촉함이 없이 직접 전기로로 장입되도록 하였다. 전기로의 보호관으로는 석영관을 사용하였으며, 확산펌프를 사용하여 2×10^{-6}Torr의 압력까지로 진공 배기한 후 열처리하였다. 열처리된 분말은 glove box내에서 시료병에 담은 후 고무마개로 밀봉하여 측정기기까지 운반하였다.

합성된 시료의 상분석은 X-선 회절법으로 하였다. Rigaku사의 분말회절기를 사용하여 타게트는 Cu, 전압은 30kV, 시편전류는 30mA, 주사속도는 8°/min, step의 0.05°인 조건에서 회절상을 얻었다. 비정질의 형성여부를 확인하기 위하여 타게트는 Mo, 주사속도는 0.3°/min인 조건에서 회절상을 얻었다. 고온 DSC를 사용하여 합성된 분말의 열분석을 행하였으며, 엄밀한 상분리를 위하여 5℃/min의 속도로 승온 시켰다. 포화자화와 보자력은 VSM으로 상온에서 측정하였다. 이때 인가자장을 7kOe로 하였다. JEOL사의 전자현미경을 사용하여 SEM 사진을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Fe_3B_5 조성의 혼합분말을 볼밀처리 하였을 때 X-선 회절분석 결과를 나타낸 그림이다. Milling 전의 X-선 회절선은 bcc-Fe 및 B의 회절선을 나타내고 있고, 150시간 milling한 후에는 bcc-Fe의 주피크만 제외하고 나머지 회절상이 사라진다. Boron의 회절상이 없어진 것은 boron이 bcc-Fe 격자 내에 침입하여 과포화 됨에 따른 것으로 생각된다. bcc-Fe 회절상의 경우는 결정의 미세화, 스트레인의 증가로 인하여 폭이 넓어지고 강도도 감소하였다. 250시간 milling후에는 bcc-Fe의 주피크 회절선의 폭이 더욱더 넓어지며(broadening) 강도가 감소되고 있음을 볼 수 있다. 250시간 milling후 전체적으로 비정질 구조가 형성되었으나 일부분에 결정질이 존재하고 있었다{그림 4(X=0) 참조}. 이 시료를 800℃에서 2시간 열처리하면 FeB와 Fe_2B상의 혼합된 회절상이 나타났다. 즉, 250시간 milling후에도 완전한 FeB 단일상을 얻지 못했고 FeB 및 Fe_2B가 혼재된 구조를 얻었다.

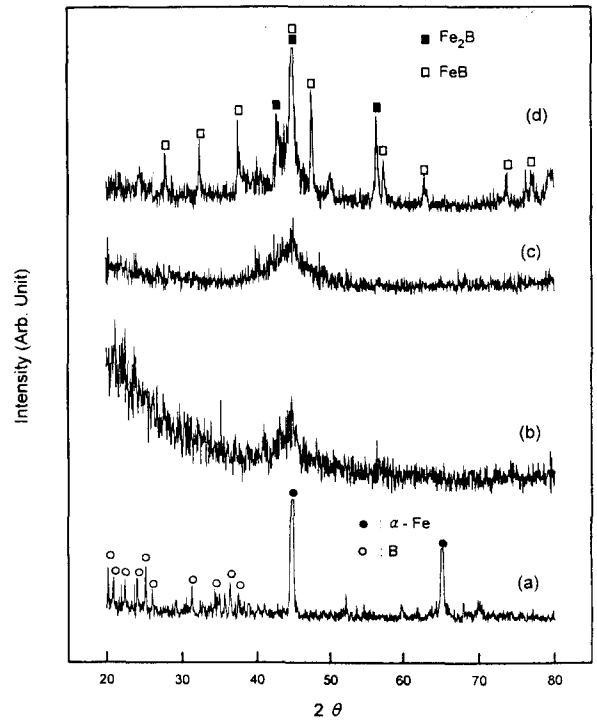

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed mixture of 50 at.% Fe and 50 at.%B, (a) mixing state ; (b) after milling for 150h ; (c) after milling for 250h ; (d) after milling for 250h followed by annealing at a temperature of 800℃ for 2h.

그림 2는 $Fe_5Si_2B_3$ 조성의 혼합분말을 볼밀처리 하였을 때의 X-선 회절분석 결과이다. 250시간 milling하면 남아있던 결정질 피크는 모두 사라지고, 전체적으로 비정질 구조가 형성되었음을 알 수 있었다{그림 4(X=2) 참조}. 이 시료를 800℃, 2시간 열처리하였을 때 소량의 FeSiB 화합물과 전체적으로는 FeB 상을 나타내었다. Okumura 등[9]에 의하면 FeB 상은 기계적합금법에 의하여 milling이 진행됨에 따라 Fe+B 혼합분말로부터 amorphous+Fe와 Fe_2B의 단계를 순차적으로 거쳐서 FeB 단일상으로 생성된다고 알려져 있다. 본 연구의 경우 XRD 결과로부터 B의 일부를 Si으로 치환함으로써 FeB 구조에서 B 대신에 Si가 치환된 FeB 구조를 갖는 균질한 상이 얻어짐을 알 수 있다. 즉 같은 milling 시간에 대하여 Fe_5B_5 조성에서는 합성시간이 불충분하여 Fe_2B 및 FeB 상이 함께 석출되는 반면에, $Fe_5Si_2B_3$ 조성에서는 합성이 빠르게 진행되어 소량의 FeSiB 화합물과 전체적으로는 FeB상으로 합성된다. Fe+B 혼합분말이 amorphous+Fe 단계를 거쳐 FeB로 합성됨을 고려하면, Si의 첨가는 비정질상의 형성을 촉진시키고 따라서 Si이 첨가되지 않은 경우보다 빠른 시간 내에 단일상을 형성시키는 것으로 생각된다.

Si을 과량으로 첨가시킨 $Fe_5Si_3B_2$ 조성의 볼밀처리 조건 및 열처리 조건에 대한 X-선 회절분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 이 조성의 경우 250시간 milling한 결과 열처리를 하지 않아도 비정질에서 다시 결정질로 석출되고 있음을 알 수 있다{그림 4(X=3) 참조}. 즉 milling에 의하여 비정질화가 완료되고 최종적으로 안정한 상이 석출되었으며,

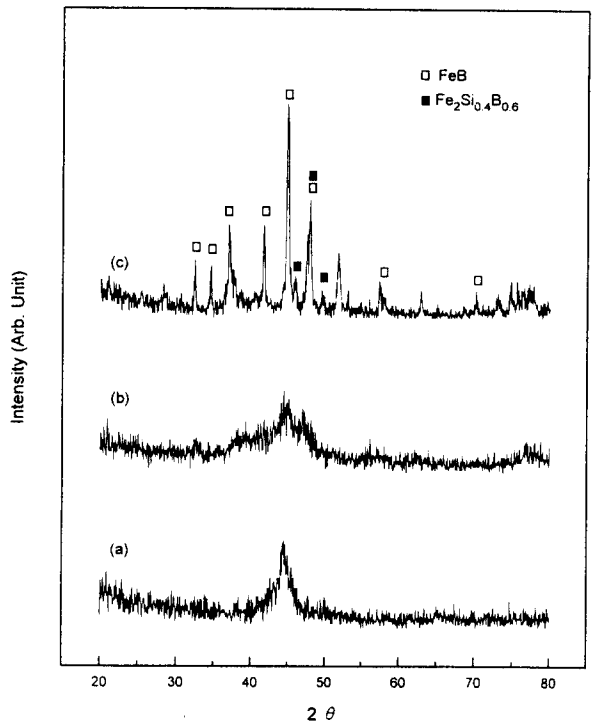

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed mixture of 50 at.% Fe, 20at.% Si and 30at.%B, (a) after milling for 150h ; (b) after milling for 250h ; (c) after milling for 250h followed by annealing at a temperature of 800℃ for 2h.

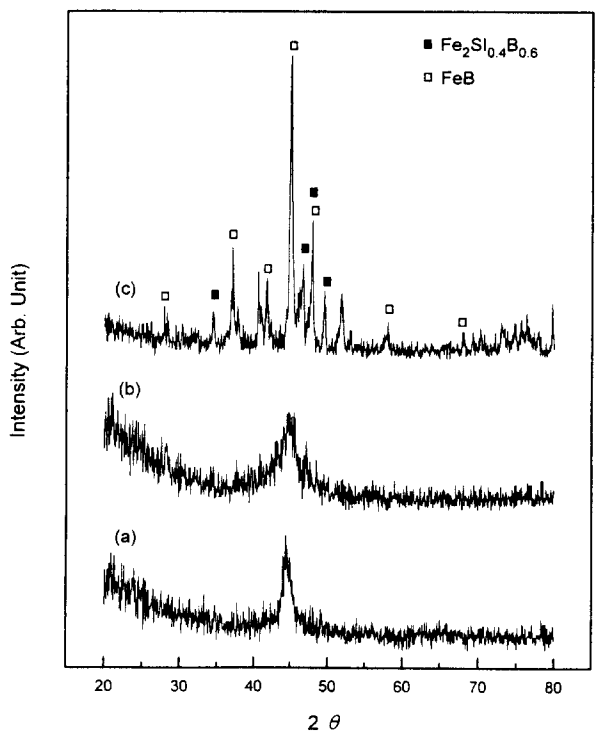

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed mixture of 50at.% Fe, 30at.% Si and 20at.%B (a) after milling for 150h ; (b) after milling for 250h ; (c) after milling for 250h followed by annealing at a temperature of 800℃ for 2h.

첨가된 Si이 이와 같은 상변화 과정을 촉진시키는 것으로 판단된다. $Fe_5Si_3B_2$를 250시간 milling한 후, 800℃에서 2시간 동안 열처리하면 FeB 및 $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 상이 나타나는데, 이는 과량의 Si이 첨가됨에 따라 FeB 상에 고용되지 못한 여분의 Si이 $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 상을 생성한 것으로 사료된다.

그림 4는 250시간 볼밀 처리한 $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 2, 3) 합금의 Si량의 변화에 따른 Mo 타게트를 사용한 X-선 회절분석 결과이다. 이때 비정질의 형성여부를 정밀히 확인하기 위하여 step 크기 0.05°, 노출시간 10sec/step인 조건에서 회절상을 얻었다.

그림 5는 250시간 볼밀 처리한 $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 1, 2, 3) 합금의 Si량의 변화에 따른 열분석 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 전 조성에서 420℃~550℃ 사이에서 발열반응이 관찰되었다. 이 발열반응은 비정질상의 결정화에 의한 것으로 판단된다[9,10]. Fe_5B_5 조성에서는 430℃와 510℃에서 두 개의 발열피크가 나타나는데, 이 발열반응은 앞의 XRD에서와 비교하여 보면 각각 Fe_2B와 FeB의 생성에 의한 것으로 보인다. x=1, 2 조성에서는 하나의 발열피크만 관찰되어 단일 FeB 상만 석출된 XRD 결과와 일치하고 있다. x=3 조성에서는 2개의 발열피크가 나타나는데 앞의 XRD에서와 비교하여 보면 각각 $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$과 FeB 상의 생성에 해당된다. 또한 Si의 첨가량이 증가됨에 따라 FeB

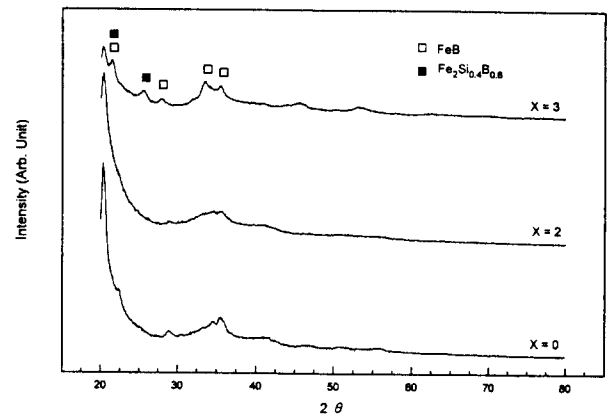

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 2, 3) after 250h of milling.

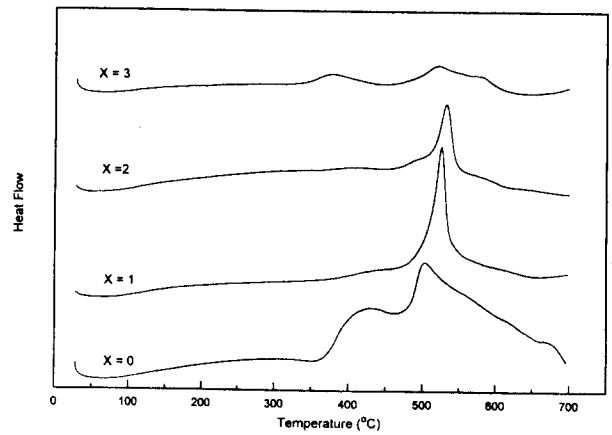

Fig. 5. DSC thermograms of $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 1, 2, 3) after 250h of milling.

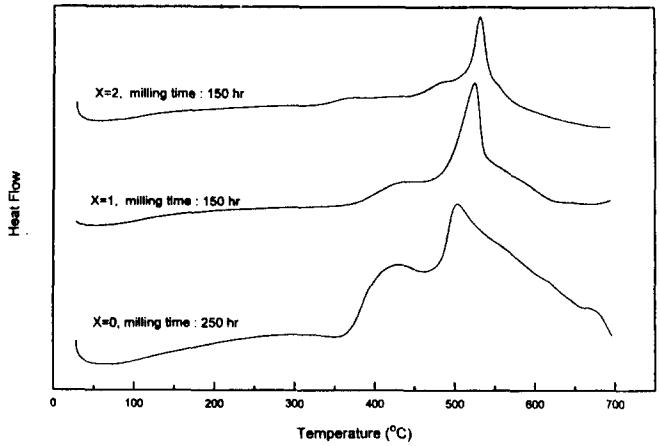

Fig. 6. DSC thermograms of Fe_5B_5 after 250h of milling and $Fe_5Si_xB_{5-x}$ (x=1, 2) after 150h of milling.

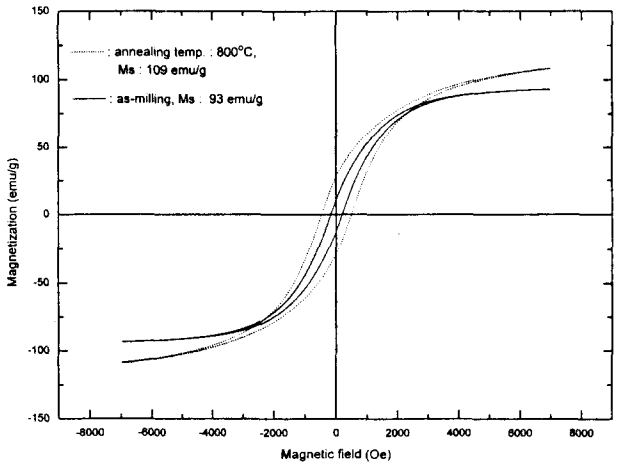

Fig. 7. Hysteresis loop of mechanically alloyed Fe_5B_5 powder.

발열 피크가 점차 고온 측으로 이동하고 있으며, 이는 비정질의 결정화 온도가 높아지고 있음을 의미한다. 즉 Si의 첨가는 비정질상의 열적 안정성을 높이는 것으로 판단된다.

그림 6는 250시간 볼밀 처리한 Fe_5B_5의 합금과 150시간 볼밀 처리한 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ (x=1, 2) 합금의 열분석 결과이다. Fe_5B_5 조성에서는 250시간 볼밀처리를 하여도 2개의 발열 피크가 보이며 단일 FeB 상이 얻어지지 않고 있으나, $Fe_5Si_xB_{5-x}$ 조성에서는 150시간의 볼밀처리만으로도 약간의 Fe_2B 발열피크가 포함된 FeB 상의 결정화 피크를 나타내고 있다. 따라서 DSC 결과로부터 Si의 첨가는 기계적합금법으로 단일상을 얻기 위하여 필요한 볼밀처리 시간을 단축시킴을 알 수 있으며, 이는 앞서 설명한 XRD 결과와 일치한다.

각 조성의 시료에 대하여 VSM 측정을 하였다. 그림 7에는 250시간 볼밀 처리한 Fe_5B_5 조성의 열처리 전후의 M-H 자기이력곡선을 나타내었다. 열처리된 시료의 자화값이 열처리전의 시료보다 높은 자화값을 나타내는데, 이는 열처리동안에 FeB, Fe_2B 상의 석출에 기인한 것이다. 보자력은 열처리 전에는 XRD에서와 같이 비정질 구조를 가지고 있어 작고, 열처리 후에는 FeB, Fe_2B의 강자성 입자 석출에

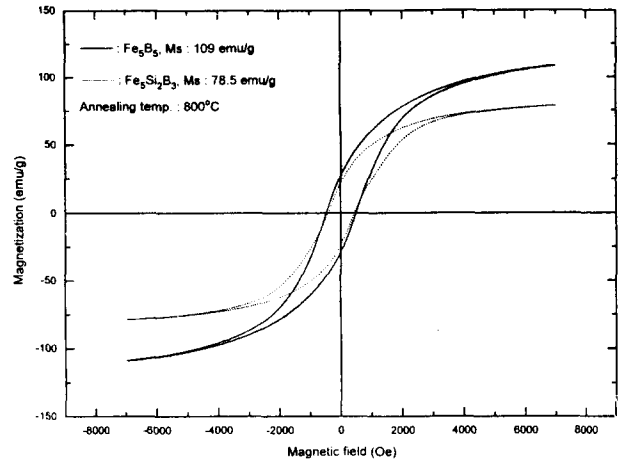

Fig. 8. Hysteresis loop of mechanically alloyed Fe_5B_5 and $Fe_5Si_2B_3$ powder.

의하여 보자력이 증가하는 것으로 판단된다. 그림 8은 250시간 볼밀처리 후 800℃로 열처리한 Fe_5B_5와 $Fe_5Si_2B_3$ 조성의 M-H 자기이력곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Fe_5B_5의 포화자화값은 109emu/g이고, $Fe_5Si_2B_3$의 포화자화값은 79emu/g이다. Fe_2B는 FeB보다 포화자화값이 크므로, FeB와 Fe_2B 상이 공존하는 Fe_5B_5 조성이 전체적으로 FeB의 단일상과 소량의 FeSiB으로 이루어진 $Fe_5Si_2B_3$ 보다 포화자화 값이 큰 것으로 판단된다. 이와 같이 자기적 성질을 측정하여 생성상의 비율을 간접적으로 예상할 수 있으리라 생각된다.

그림 9은 250시간 볼밀 처리한 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ (x=0, 1, 2, 3) 화합물의 Si 첨가량의 변화에 따른 주사현미경 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전 조성에서 둥근 형태의 입도분포가 균일한 분말이 얻어졌다. Fe_5B_5 조성에서는 분말 입자크기가 약 1㎛이었으나, Si이 첨가되면 결정 입자크기가 약 10㎛로 커졌다. 즉 Si이 첨가되면 응집 또는 입성장이 일어남을 알 수 있다. 앞 절에서 설명한 바와 같이 Si의 첨가는 비정질화를 촉진시키는데, 입계에서 생성된 비정질상이 milling 시간이 경과함에 따라 입자의 내부로 확대됨과 동시에 높은 변형율로 인한 국부적인 온도의 상승[14]으로 인하여 입자의 조대화가 이루어진다고 생각된다.

기계적합금법에 의한 합성은 우선 각각의 분말이 미분쇄되고, milling이 진행됨과 동시에 분말이 응집되며, 응집 분말의 계면에서 비정질 구조로 화합물이 형성되는 과정이 반복되어 원래 분말과는 다른 새로운 합금이 합성되는 단계로 이루어진다[1,15]. 고에너지 볼밀에 의한 비정질상 형성은 다층 금속박막에서 발견된 SSAR (solid state amorphizing reaction) 기구[16]로 설명되며, 금속분말의 비정질화에 대하여 최초로 적용되었다[17,18]. 분쇄 에너지가 온도 및 조성에 의존하는 임계치를 넘으면 완전한 비정질화가 이루어지며, 임계치 이하에서는 비정질상과 결정상이 공존한다. 비정질화는 분쇄 에너지에 비례하며, 분쇄 에너지의 임계치는 온도에 비례하고 출발원료의 경도에 반비례하는 것으로 알려져 있다[19]. 본 연구의 경우는 metal-metalloid계의 기계적

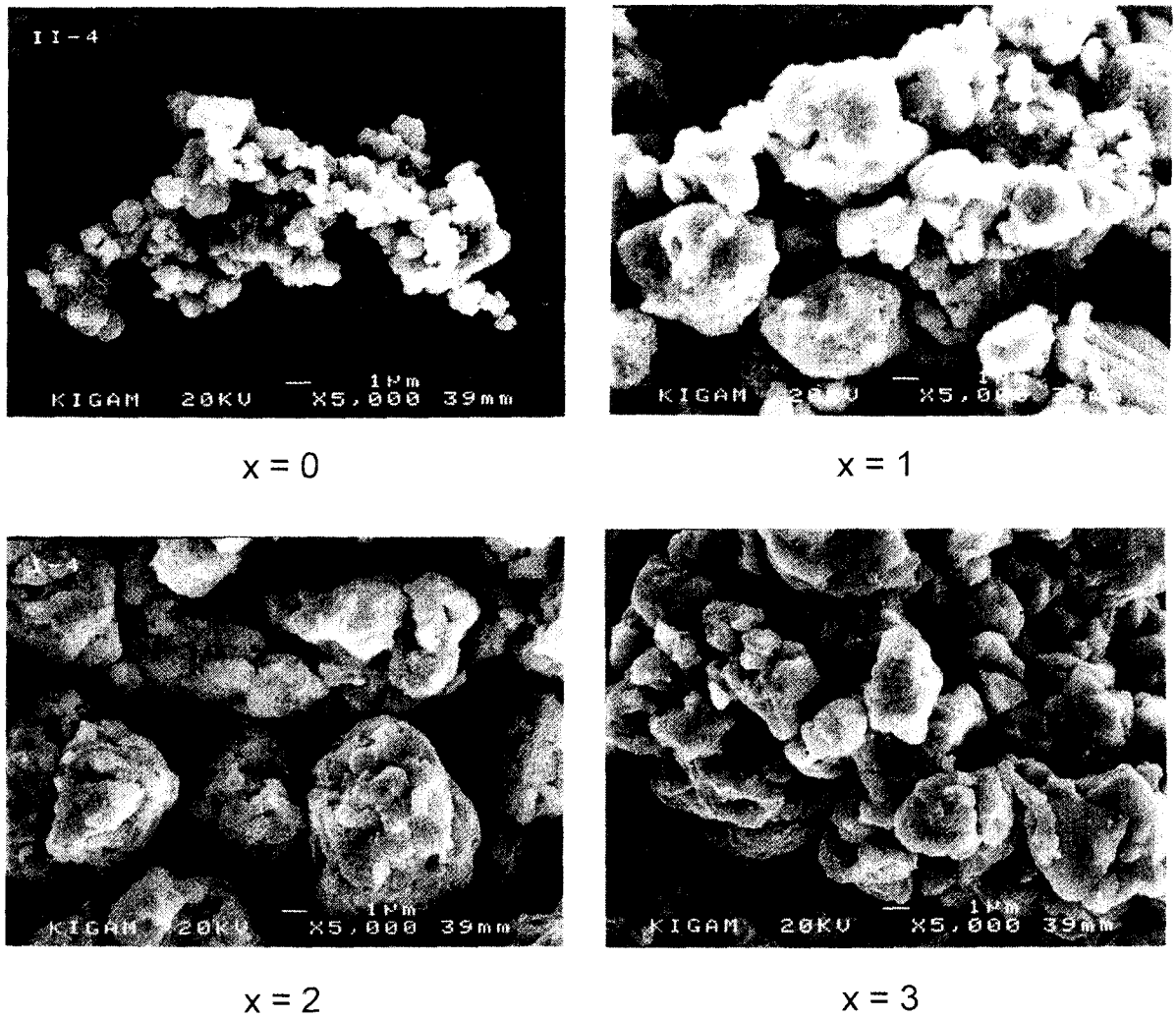

Fig. 9. SEM photographs of mechanically alloyed $Fe_5Si_xB_{5-x}$(x=0, 1, 2, 3) powder.

합금법에 의한 합성인데 위에서 살펴 본 바와 같이 볼밀에 의하여 Fe-B계의 화합물이 합성 가능하고, Si의 첨가는 비정질상의 형성을 통하여 합성시간을 단축시키는 것으로 밝혀졌다. 따라서 SSAR 기구는 비금속 원소가 함유된 원료의 기계적합금화에 대하여도 적용이 가능할 것으로 사료된다. 한편 Fe 격자 내에 침입형으로 들어간 boron이 상변화에 미치는 영향은 금후 고찰이 더 필요하리라 생각된다.

4. 결 론

Ball Mill를 이용하여 Ar 분위기에서 기계적 합금법으로 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ 분말을 제조하고, 제조된 분말을 연속 진공 열처리 시킨 후 XRD, SEM, DSC, VSM으로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 250시간 볼밀처리한 Fe_5B_5 합금에서 전체적으로 비정질 구조가 형성되었 으나, 일부분에 결정질이 존재하고 있었다. 250시간 Milling후에도 완전 한 FeB 단일상을 얻지 못했고 FeB 및 Fe_2B가 혼재된 구조를 얻을 수 있었다.

2) 250시간 볼밀처리한 $Fe_5Si_2B_3$ 합금에서 전체적으로 비정질 구조를 얻을 수 있었고, 이 시료를 2시간, 800℃로 열처리 하였을 때 Fe_2B 상은 사라지고, 대부분 FeB의 균질한 상을 나타내었다.

3) Si의 첨가에 의해서 비정질상의 형성을 촉진시켜 단일 FeB 상의 합성시간을 단축시킬 수 있었다.

4) Fe_5B_5 조성에서는 분말 입자크기가 약 1㎛이고 Si이 첨가되면 결정 입 자크기가 약 10㎛로 커졌으며 전 조성에서 둥근 형태의 입도분포가 균일한 분말이 얻어졌다.

참 고 문 헌

1. J. S. Benjamin, Scientific American, **234**, 40 (1976)
2. A. Calka and A. P. Radlinski, Appl. Phys. Lett. **58** (2), 119 (1991)
3. A. Handstein, J. Wecker, K. Schnitzke, D. Hinz and L. Schultz, J. Magn. and Magn. Mater. **157/158**, 15 (1996)
4. N. Kunitomi, Mater. Sci. Eng. **A181/A182**, 1296 (1994)
5. R. C. O. Handley, J. Appl. Phys. **62**, R15 (1987)
6. 櫻井良文, 金丸文一, 磁性材料セラミックス, (オーム

社, 1986)
7. K. I. Arai and K. Ishiyama, J. Magn. Mag. Mater. **133**, 233 (1994)
8. J. Jing, A. Calka and S. J. Campbell, J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 7413 (1991)
9. H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu, H. S. Park and S. Nasu, J. Mater. Sci. **27**, 153 (1992)
10. A. Calka, A. P. Radlinski and R. Shanks, Mater. Sci. Eng. **A133**, 555 (1991)
11. T. Zhou, J. Zhang, J. Xu, Z. Yu, G. Gu, D. Wang, H. Huang, Y. Du, J. Wang and Y. Jiang, J. Magn. and Magn. Mater. **164**, 219 (1996)
12. A. Calka and A. P. Radlinski, Mater. Sci. Eng. **A134**, 1350 (1991)
13. A. Calka and J. S. Williams, Mater. Sci. Forum **88-90**, 787 (1992)
14. W. L. Johnson, in *Material Interfaces: Atomic-Level Structure and Properties* (eds. D. Wolf and S. Yip), Chapman and Hall, London (1992), Chapter 20.
15. A. Calka, Key Eng. Mater. **81-83**, 17 (1993)
16. W. L. Johnson, Prog. Mater. Sci. **30**, 81 (1986)
17. R. B. Schwartz and C. C. Koch, Appl. Phys. Lett. **49**, 146 (1986)
18. C. C. Koch, O. B. Cabin, C. G. McKamey and J.O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. 43, 1017 (1983)
19. Y. Chen, M. Bibole, R.Le Hazif and G. Martin, Phys. Rev. B **48**, 14 (1993)