

기계적합금법으로 제조된 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) 분말의 상분석 및 자기적 특성

황 연 · 김택수 · 이효숙

한국자원연구소 자원활용소재부

(1997년 12월 2일 받음, 1997년 12월 22일 최종수정본 받음)

기계적합금법으로 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ 분말을 제조하고, Si 치환에 따른 합성상의 변화 및 합성분말의 자기적 성질을 XRD, TEM, Mössbauer spectroscopy, VSM 등으로 조사하였다. 각 출발 원소들은 milling 초기에 α -Fe 구조로 고용되어 비정질(amorphous) 상태로 되며, 기계적합금화가 진행됨에 따라 최종 안정상이 석출되었다. Fe_5B_5 조성의 경우($x=0$) 250 시간 불밀 처리한 후 800 °C에서 2시간 열처리하면 FeB와 Fe_2B 상이 혼재된 구조가 얻어진다. B의 일부를 Si으로 치환하면 Fe_2B 상의 생성이 억제되는 반면에 여분의 Si이 Fe_5SiB_2 , $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 상 및 상자성 상을 형성한다. FeB 상은 800 °C에서 열처리한 후에도 결정성이 높지 않아서 넓은 범위의 초미세자장 값을 갖는 반면에, 다른 상들은 결정화가 이루어져 일정한 초미세자장 값을 보였다. 포화자화 값은 Fe_2B 상이 가장 많이 함유된 Fe_5B_5 조성에서 가장 크게 나타났다.

I. 서 론

기계적합금법(mechanical alloying)이란 불밀을 사용하여 합금구조를 변형시키거나 고상반응을 통하여 새로운 화합물을 제조하는 방법을 가리킨다[1]. 기계적합금법은 용융온도의 차이가 큰 금속의 화합물을 제조하기 위하여 시작되었다. 용해에 의하여 화합물을 제조할 경우 용융온도의 차이가 크면 금속원료를 혼합하여 용융시켰을 때 액상에서는 고용되지만 냉각시 저 용점 금속이 석출되는 경향이 있어 균질한 합금을 만들기 어렵다. 그러나 기계적합금법에서는 불의 기계적 충격에너지에 의하여 금속분말이 파쇄되거나 압축되면서 다른 종류의 금속분말과 접합되는 과정을 반복하여 합금이 형성되므로 상온에서 WC와 같은 고용점탄화물의 합성도가 가능하다.

기계적합금법을 이용한 자성재료 제조의 예로 비정질 자성재료가 있는데[2-4], 무정형 합금은 결정 자기이방성을 갖고 있지 않으므로 고투자율 연자성 특성을 나타내며 포화자화가 높은 Fe계 무정형 재료는 저 손실 변압기의 자심 재료로서 이용이 기대된다. 또한 기계적합금법은 나노결정(nanocrystalline) 재료의 제조에도 이용된다[5].

비정질 Fe-B 및 관련된 metal-metalloid 화합물과[6] Fe-Si 합금은[7] 흥미로운 자기적 성질을 갖고 있는 것으로 알려져 있는데, 지금까지 Fe-B계[2, 8-10] 및 Fe-Si계[11]의 기계적합금법에 의한 합성은 몇몇 연구가 보

고된 바 있으나 Fe-B계에서 silicon의 boron 치환에 따른 기계적합금 과정의 연구는 아직 없다. 본 연구에서는 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ 에서 x값을 0부터 3까지 변화시키면서 Si을 치환한 조성물에 대하여 기계적합금법으로 합성하고, 합성시의 상변화 및 자기적 특성에 관하여 보고하고자 한다.

II. 실험 방법

불의 낙하시 분말에 가해지는 충격 에너지를 증가시키기 위하여 자석을 부착시킨 금속제 불밀[12, 13]을 사용하여 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 계의 분말을 기계적합금법으로 합성하였다. 스테인레스제 불밀은 직경이 200 mm, 폭이 25 mm 이고, 직경 25 mm인 철제 볼을 6개 사용하였다. 자계가 0.3 T인 NdFeB계 자석을 90° 및 45°의 각도로 불밀의 측면에 1 cm의 간격을 두고 부착하였다. 불밀의 회전수는 80 rpm으로 고정하였다.

출발 원료로 Fe(고순도화학 제품)은 순도 99.9%, 입경 150 μ m 이하의 분말, B(고순도화학 제품)은 순도 99%, 입경 45 μ m 이하의 분말, Si(CERAC 제품)은 순도 99.96%, 입경 45 μ m 이하의 분말을 사용하였다. 철제 볼과 분말 시료의 무게비는 20:1로 하였다. 칭량된 시료를 불밀에 넣은 후, 불밀에 순도 99.9999%의 Ar 가스를 3기압으로 채워서 시료의 산화를 방지하였다. Milling이 끝나면 불밀을 순도 99.999%의 Ar 가스가 순환되는 glove box에 넣고 시료를 채취하였다. 열처리용 전기로를

glove box에 직접 부착하여 시료를 glove box 내부에서 공기와 접촉함이 없이 직접 전기로로 장입한 후 열처리하였다. 전기로의 보호관으로는 석영관을 사용하였으며, 확산펌프를 사용하여 2×10^{-6} Torr의 압력까지로 진공 배기한 후 열처리하였다.

열처리된 분말은 glove box 내에서 시료병에 담은 후 고무마개로 밀봉하여 측정기기까지 운반하였다. X-선 분말회절기를 사용하여 합성된 시료의 상분석을 하였으며, TEM을 사용하여 분말의 형상 및 구조를 관찰하였다. ^{57}Co 단일선원을 사용하여 Mössbauer 스펙트럼을 얻었으며, VSM으로 상온에서 자기이력을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{Fe}_5\text{Si}_x\text{B}_{5-x}$ ($x=0, 1, 2, 3$) 조성을 250 시간 milling에 의하여 기계적합금화 시킨 후 800°C 에서 2시간 열처리시킨 분말의 XRD 결과이다. Si이 첨가되지 않은 Fe_5B_5 조성의 경우 FeB 및 Fe_2B 상이 공존하고 있는 반면에 Si이 B를 치환하면 Fe_2B 상의 생성이 억제되는데, Fe_2B 상을 대신하여 새로이 나타나는 상은 Fe_5SiB_2 및 $\text{Fe}_2\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ 상으로 판단되었다. Fe_5SiB_2 및 $\text{Fe}_2\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ 상은 과량의 Si이 첨가됨에 따라 FeB 상에 고용되지 못한 여분의 Si이 생성한 것으로 생각된다.

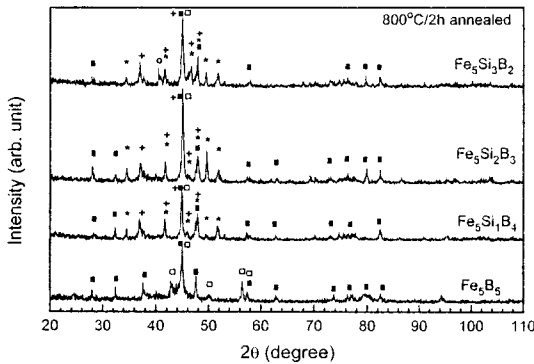


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed $\text{Fe}_5\text{Si}_x\text{B}_{5-x}$ ($x=0, 1, 2, 3$) powders. All samples were milled for 250 h, and annealed at 800°C for 2 h in vacuum. (■: FeB, □: Fe_2B , +: Fe_5SiB_2 , *: $\text{Fe}_2\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6}$, ○: unidentified)

Fig. 2는 $\text{Fe}_5\text{Si}_2\text{B}_3$ 조성의 혼합분말을 볼밀처리 하였을 때 기계적합금화 시간 및 열처리에 따른 XRD 결과를 나타내고 있다. 혼합분말의 경우 α -Fe, Si 및 B의 회절선

이 보이고 있으나, 150시간 동안 기계적합금 처리한 후에는 α -Fe의 주피크만 제외하고 나머지 회절상이 사라진다. B 및 Si의 회절상이 없어진 것은 각 원소들이 α -Fe 격자 내에 침입하여 과포화 됨에 따른 것으로 판단된다. α -Fe 피크는 결정의 미세화 또는 스트레인의 증가로 인하여 폭이 넓어지고 강도도 감소하였다. 250 시간 milling 후에는 α -Fe의 주피크 회절선의 폭이 더욱더 넓어지며 강도가 감소되었다. 또한 열처리 후 나타나는 FeB, Fe_5SiB_2 및 $\text{Fe}_2\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ 의 회절각도에서 회절피크가 형성되고 있음을 볼 수 있다. 따라서 250 시간 milling한 경우 합금화가 진행되어서 미세한 크기의 결정질이 무정형과 혼재된 상태로 판단된다. Milling의 진행에 따른 미세 결정질의 형성은 전 조성에 걸쳐서 나타났다.

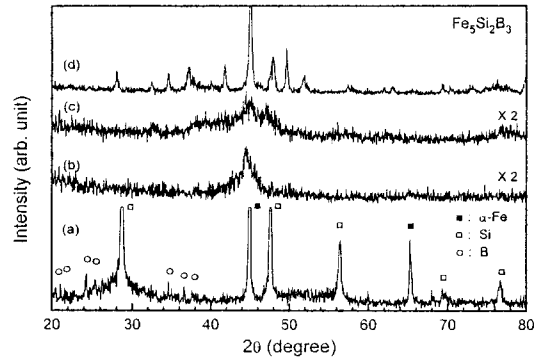
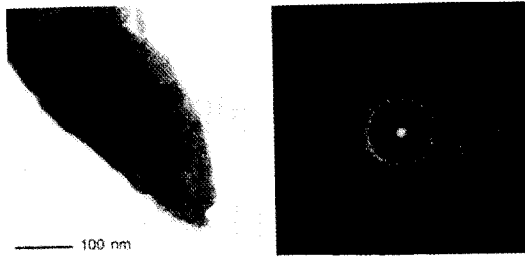
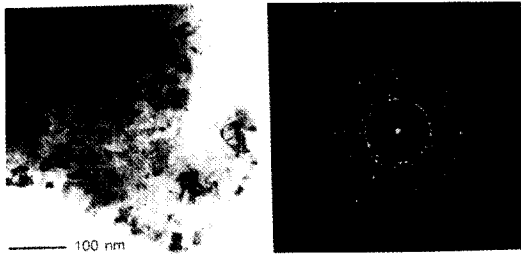


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed $\text{Fe}_5\text{Si}_2\text{B}_3$ powder. (a) Raw material before milling, (b) milled for 150 h, (c) milled for 250 h, and (d) annealed at 800°C for 2 h in vacuum.

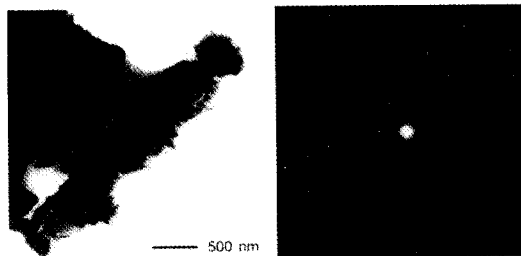
Fe_5B_5 조성의 경우 ($x=0$), FeB 상은 기계적합금법에 의하여 milling이 진행됨에 따라 Fe와 B의 혼합분말로부터 amorphous + Fe와 Fe_2B 의 단계를 순차적으로 거쳐서 단일 FeB 상으로 생성되며, Si의 첨가는 기계적합금시 비정질화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다[9]. 거의 모든 금속은 한가지 이상의 보론화합물을 형성할 수 있으며 넓은 금속/보론의 조성에서 합성이 가능한데, B은 취성이 없는 원소이므로 취성이 큰 금속 원소들간의 기계적합금화에 비하여 보론화합물의 경우가 합금시간이 길어진다. 따라서 FeB의 합금화 초기에는 B의 농도가 낮은 조성(이 경우는 Fe_2B)이 먼저 합성되고, 시간이 경과함에 따라 초기 혼합조성에 접근하게 된다. 그런데 Si의 첨가에 의하여 에너지 상태가 높은 비정질 상을 얻기 위한 milling 시간이 단축되면 전체적으로 최종 안정상



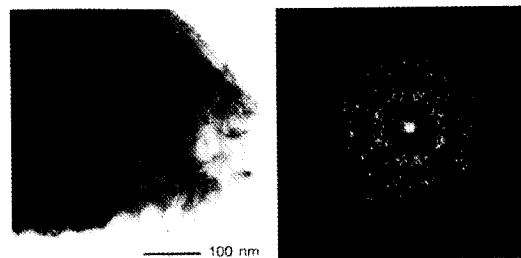
(a) Fe₅B₅ as-milled



(b) Fe₅B₅ annealed



(c) Fe₅Si₂B₃ as-milled



(d) Fe₅Si₂B₃ annealed

Fig. 3. Transmission electron microscopy images and diffraction patterns of (a), (b) Fe₅B₅ powders, and (c), (d) Fe₅Si₂B₃ powders.

인 FeB 상이 합성되는 시간도 단축될 것으로 예상된다. 이러한 이유로 동일한 milling 시간에 대하여 Si이 치환된 Fe₅Si_xB_{5-x} (x=1, 2, 3) 조성에서 중간 생성물인 Fe₂B 상의 분율이 낮게 나타났다고 사료된다.

TEM을 사용하여 250 시간 milling한 분말과 이를 열처리한 분말의 투과 image 및 회절 pattern을 얻었으며 Fig. 3에 이를 나타내었다. Fe₅B₅와 Fe₅Si₂B₃ 조성 모두에서 비정질 상태와 결정질이 혼재된 구조를 보이고 있다. 열처리 후에는 열처리 전에 비하여 비정질 상이 적어지고 결정질 상이 상대적으로 증가하며, 투과 사진으로부터 열처리 후의 결정질은 수십 nm의 크기를 갖는 것으로 보인다. 그러나 각 조성에서 열처리 후에도 FeB 상의 주피크에 해당되는 위치에 비정질 상을 나타내는 hollow pattern이 나타나는 것으로 보아 결정성이 높지 않은 상이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 각 조성의 열처리한 합성분말에 대하여 상온에서 Mössbauer 분광법으로 얻은 스펙트럼을 나타내었다. Table I에는 least square fitting으로 구한 Mössbauer parameter를 표시하였다. Fe₅B₅ 조성의 경우 2가지 상이

Table I. The room temperature Mössbauer parameters for ball-milled and annealed Fe₅Si_xB_{5-x} powders. (H_f: hyperfine magnetic field, Q. S.: quadrupole splitting, δ: isomer shift)

	Phase	H (kOe)	Q. S. (mm/s)	δ (mm/s)	Area (%)
Fe ₅ B ₅	I	72.8-121.0	0.19	0.15	46
	II	234.0	0.03	0.006	54
Fe ₅ Si ₁ B ₄	I	71.6-118.4	0.19	0.15	35
	II	234.0	0.21	0.03	16
Fe ₅ Si ₂ B ₃	III	178.0	-0.23	0.17	26
	IV	168.0	0.05	0.05	19
	V	0	0.49	0.18	4
Fe ₅ Si ₃ B ₂	I	71.6-118.4	0.19	0.15	32
	II	232.6	0.19	0.03	11
Fe ₅ Si ₂ B ₃	III	178.1	-0.25	0.16	15
	IV	168.8	0.03	0.19	23
	V	0	0.49	0.18	19
Fe ₅ Si ₃ B ₂	I	71.6-118.4	0.22	0.11	17
	II	234.0	0.18	0.05	15
Fe ₅ Si ₃ B ₂	III	178.0	-0.26	0.16	29
	IV	168.0	0.01	0.01	25
	V	0	0.48	0.17	14

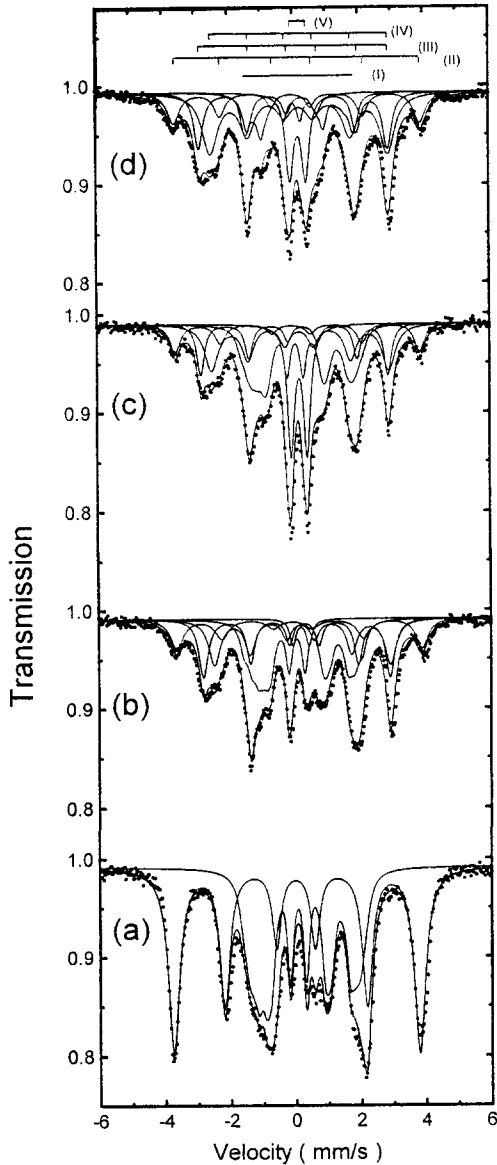


Fig. 4. Mössbauer spectra of $Fe_5Si_xB_{5-x}$ ($x=0, 1, 2, 3$) powders mechanically alloyed for 250 h with subsequent annealing at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h in vacuum, (a) Fe_5B_5 , (b) Fe_5SiB_4 , (c) $Fe_5Si_2B_3$, and (d) $Fe_5Si_3B_2$ powders.

검출된 반면에 Si이 첨가된 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ ($x=1, 2, 3$) 조성 에 대해서는 4개의 강자성 및 1개의 상자성 상이 검출 되었다. 모든 조성에서 $\alpha\text{-Fe}$ 는 검출되지 않았다. Fe_5B_5 조성에서 FeB와 Fe_2B 상은 거의 비슷한 비율로 존재하고 있으나, Si이 B을 치환하면 Fe_2B 상의 비율은 크게 저하된다. 또한 Si의 치환에 따라 상자성체가 나타나며

(부스펙트럼-V) FeB와 Fe_2B 상 이외에 다른 2가지 강자성체가 나타난다(부스펙트럼-III, IV).

Table I을 보면 부스펙트럼-I은 Fe_5B_5 조성의 경우 초미세자장이 72.8-121.0 kOe의 넓은 분포를 나타내며, $Fe_5Si_xB_{5-x}$ ($x=1, 2, 3$) 조성 역시 71.6-118.4 kOe의 넓은 분포를 갖는다. 이는 Fig. 4(a)의 스펙트럼에서 보듯이 부스펙트럼-I의 피크폭이 넓고 뚜렷하지 않기 때문이다. 앞에서 설명한대로 FeB 상의 결정화도는 높지 않아서 비정질을 포함하거나 매우 미세한 크기의 결정립으로 이루어져 있다. 초미립 철 분말의 Mössbauer 연구 결과에 의하면 초미립자의 Mössbauer 스펙트럼은 2가지 형태의 결정구조로 나눌 수 있다[14]. 하나는 결정입자로부터의 스펙트럼이며, 다른 하나는 계면에 위치하는 무질서한 구조의 스펙트럼이다. 후자의 원자구조는 원자간 거리가 불규칙하고 그 정도는 같은 조성의 무정형 상보다 큰데 이러한 구조의 Mössbauer 스펙트럼은 피크폭이 넓은 것이 특징이다. 따라서 $Fe_5Si_xB_{5-x}$ 계에서 FeB 상은 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여도 잘 정렬된 결정 구조로 존재하지 않음을 알 수 있다. 앞서 설명한 TEM 회절사진에서 비정질 상태를 나타내는 원형 pattern은 FeB 상에 해당된다고 결론지을 수 있다. 초미세자장의 분포가 넓은 것은 부스펙트럼-I의 폭이 넓은 피크에 fitting한 결과이다. 이에 반하여 Fe_2B 상의 초미세자장은 234 kOe로서 전 조성에 걸쳐 변화가 없고, 이미 발표된 결과와 유사하다[15-17].

Mössbauer 스펙트럼에는 부스펙트럼-III 및 IV로 표시한 강자성체가 검출되었고, 이들의 초미세자장은 각각 178 kOe 및 168 kOe로서 FeB 보다 크고 Fe_2B 보다 작은 값을 갖는다. 각 부스펙트럼은 앞서 Fig. 1의 XRD 결과에서 검출된 바와 같이 Fe_5SiB_2 및 $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 상에 상응하는 것으로 보여진다. 철 원자의 주위에 위치하는 자기 모멘트를 갖지 않는 원자(B과 Si)의 배위수를 고려하면 부스펙트럼-III 및 IV의 초미세 자기장의 값이 FeB와 Fe_2B 의 중간 값을 갖는 것이 타당하다. 그러나 Fe_5SiB_2 및 $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 상의 자기적 특성 또는 전자구조에 관하여 알려진 사실이 적으므로 각 부스펙트럼에 상을 정의하기에는 무리가 있다. 한편 Mössbauer 스펙트럼에 나타난 상자성체는 FeSi 상으로 보여지는데, 그 이유는 XRD 회절도에서 FeSi 상의 주 피크가 FeB 및 $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 상과 일치하여 존재 유무를 확인할 수 없었지만 FeSi는 Fe-Si-B 계에서 합성될 수 있는 상자성체이므로 [18] 부스펙트럼-V는 FeSi 상으로 추정된다.

Fig. 5에 250시간 불밀처리 후 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 로 열처리한 각 조성의 분말을 8.5 kOe의 인가자장에서 VSM으로 측정

한 M-H 자기이력곡선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Fe₅B₅의 포화자화 값이 가장 크며, Si이 치환될수록 포화자화값이 저하된다. 또한 항자력도 Si의 치환에 따라서 작아진다. Fe₂B는 FeB보다 포화자화 값이 크므로, FeB와 Fe₂B 상이 공존하는 Fe₅B₅ 조성이 Fe₂B 상의 비율이 적어진 Fe₅Si_xB_{5-x} (x=1, 2, 3) 조성보다 포화자화 값이 큰 것으로 판단된다.

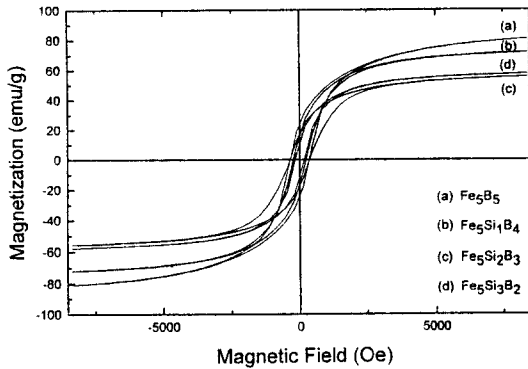


Fig. 5. Hysteresis loop of Fe₅Si_xB_{5-x} (x=0, 1, 2, 3) powders mechanically alloyed for 250 h with subsequent annealing at 800 °C for 2 h in vacuum.

IV. 결 론

기계적합금법으로 Fe₅Si_xB_{5-x} 분말을 x=0~3의 조성범위에서 제조하고, 합성상의 변화 및 합성분말의 자기적 성질을 XRD, TEM, Mössbauer spectroscopy, 및 VSM을 사용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 기계적합금화의 초기 단계에서 각 출발 원소들은 α-Fe 구조로 고용되어 비정질 상태로 되며, 합금화가 진행됨에 따라 최종 안정상으로 석출되기 시작한다. Fe₅B₅ 조성의 경우 250 시간 불밀 처리한 후 800 °C에서 2 시간 진공 열처리하면 FeB와 Fe₂B 상이 거의 일정한 비율로 혼재된 구조가 얻어진다. B의 일부를 Si으로 치환하면 Fe₂B 상의 생성이 억제되면서 여분의 Si이 Fe₅SiB₂, Fe₂Si_{0.4}B_{0.6} 및 상자성 상을 형성하였다. Fe₅SiB₂, Fe₂Si_{0.4}B_{0.6} 및 상자성 상의 비율은 Si이 B를 치환할수록 증가하였고, 이들 상은 800 °C에서 열처리하여 결정화가 이루어져 일정한 초미세 자장 값을 보였다. 그 반면에 FeB 상은 열처리한 후에도 결정성이 높지 않아서 넓은 범위의 초미세자장 값을 나타냈다. 포화자화 값은 Fe₂B 상이 가장 많이 포함된 Fe₅B₅ 조성에서 가장 크게 나타났다.

감사의 글

Mössbauer spectrum의 측정에 도움을 주신 포항공과대학교의 권순주 교수님께 감사드립니다.

참고 문헌

- [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] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, Appl. Phys. Lett. **50**, 472 (1987).
- [15] J. D. Cooper, T. C. Gibb, N. N. Greenwood and R. V. Parish, Trans. Faraday Soc. **10**, 2097 (1964).
- [16] I. D. Weisman, L. J. Swartzendruber and L. H. Bennett, Phys. Rev. **177**, 465 (1969).
- [17] C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, F. E. Luborsky and J. L.

- Walter, Phys. Rev. **B 20**, 283 (1979).
[18] O. Beckman and L. Lundgren, in Handbook of
Magnetic Materials, Vol. 6, (ed. K. H. J. Bus-

chow) Elsevier Science Publishers, Amsterdam
(1991), Chapter 3.

Phase Analysis and Magnetic Properties of $\text{Fe}_5\text{Si}_x\text{B}_{5-x}$ ($x=0, 1, 2, 3$) Powders Prepared by Mechanical Alloying

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

(Received 2 December 1997, in final form 22 December 1997)

$\text{Fe}_5\text{Si}_x\text{B}_{5-x}$ ($x=0, 1, 2, 3$) powders were prepared by mechanical alloying, and their phases and magnetic properties were investigated by using XRD, TEM, Mössbauer spectroscopy and VSM. Starting elements are incorporated into α -Fe in the early stage of mechanical alloying, and the stable phases are formed as the milling proceeds. After the annealing at 800 °C for 2 hours, it is found that the FeB and Fe_2B phases coexist for the Fe_5B_5 ($x=0$) composition. By substituting Si for B, the formation of Fe_2B phase is restricted and the Fe_5SiB_2 , $\text{Fe}_2\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ and paramagnetic phases begin to appear. The FeB phase has wide range of hyperfine magnetic field because it is not fully crystallized on the annealing at 800 °C. On the contrary, others have good crystalline phases and show well-defined hyperfine magnetic field. Magnetic saturation is highest for the Fe_5B_5 composition where the amount of the Fe_2B phase is large.