

Fe-Si-C 합금의 합금화 과정에 따른 구조 및 자기적 특성 변화 연구

유용구 · 김태엽 · 김약연 · 한기평 *

한국전자통신연구원 반도체 · 원천연구소 신기능정보소자팀
대전광역시, 305-350

유성초

충북대학교 물리학과
청주시, 361-763

양등석

충북대학교 과학교육과
청주시, 361-763

J. M. Greneche

Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087
Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France

(2002년 8월 19일 받음, 2002년 10월 7일 최종수정본 받음)

기계적 합금화 방법을 통하여 Fe-Si-C 계 합금을 제조하였으며, 합금화 과정에 따른 구조 및 자기적 특성을 분석하였다. 구조적 특성의 분석은 X선 회절 실험과 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 실험을 통하여 수행하였고, 자기적 특성은 시료진동형자력계와 Mössbauer 분광법으로 연구하였다. 합금화 시간이 증가함에 따라 Si, C 원자들은 Fe 구조 속으로 확산되었으며, 12시간 이후로는 과포화된 bcc 고용체를 형성하였다. 합금화 시간에 따른 포화 자화값 및 초미세 자기장은 4시간까지 급격한 감소를 나타내었으며, 그 이후로는 완만한 감소를 나타내었고, 12시간 이후로는 변화가 적음을 나타내었다. 이러한 변화는 구조 특성 분석 결과와 일치하였다.

주제어 : 기계적 합금화, Fe-Si-C, EXAFS, Mössbauer, 포화자화값

I. 서 론

지난 반세기 동안 Fe를 주로 포함하는 합금은 우수한 자성 재료로서 각광을 받아왔다. 특히 Fe-Si, Fe-C과 같이 Fe-반금속 합금은 기본적인 자성에 대한 연구와 연자성 재료로서 응용 분야에 대해 많은 연구가 되어져 왔다[1,2]. Fe를 주로 포함하는 이원 혹은 삼원 합금은 우수한 연자성 특성을 나타내는 FeCuNbBSi과 같은 초미세결정합금의 기초 연구를 위해 연구되어졌으며, 초미세 결정 합금은 주로 급랭법, 스퍼터법에 의해 제조되어왔다[3]. 그러나 최근에 와서 기계적 합금화(mechanical alloying) 방법에 의해 초미세결정 구조를 나타내는 이원 혹은 삼원 합금계를 제조하는 방법이 연구되어져 왔다[4]. 기계적 합금화는 비평형 상태의 고용체, 비정질 그리고 초미세결정 합금을 제조하는데 유용한 방법으로 알려져 있으며, 다른 반응과 같이 고온으로 가열하지 않고, 저온에서 그리고 넓은 조성범위에서 합금을 제조할 수 있는 특징을 갖

고 있다. 기계적 합금화에 의한 합금화는 순수한 원소 분말들 혹은 금속 화합물이 반복적인 볼의 충돌에 의해 심한 소성변형과 반복적인 분쇄와 접착을 통하여 입자 크기의 감소, 원소들간의 확산에 의한 합금화 그리고 상변태를 이끌어 낸다[5]. 기계적 합금화 방법에 의한 합금제조는 주로 잘 섞이지 않는 이원 혹은 삼원 합금계를 넓은 영역의 조성에서 합금화 하여 과포화된 고용체와 같은 합금을 제조하는데 주로 연구되어져 왔다[6,7].

본 연구에서는 기계적 합금화법을 이용하여 Fe에 Si와 C을 첨가한 이원 합금과 Fe-Si-C의 삼원 합금을 제조하였으며 합금화 시간에 따른 구조적 변화와 그에 의한 자기적 특성 변화를 조사하였다. 특히, EXAFS 실험과 Mössbauer 실험을 통하여 Fe 원자를 둘러싼 원자들의 국소 구조를 조사하여 이들이 구조 및 자기적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

II. 실험방법

Fe₈₀Si₂₀, Fe₈₀C₂₀, Fe₈₀Si₁₀C₁₀(at%)의 조성을 갖는 합금은

*Tel: (033)730-0415, E-mail: gphan@etri.re.kr

순수한 Fe, Si, C 분말(-80 mesh, 99.9%)을 SPEX-8000 mixer/mill을 이용하여 기계적 합금화 하여 제조하였다. 제조는 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기에서 수행하였으며, 볼과 분말의 비율은 6:1로 하였다. 합금화 시간에 따른 구조 및 자기적 특성을 조사하기 위하여 합금화는 1, 2, 4, 6, 12, 24시간으로 각각 수행하였다.

제조된 합금의 구조적 특성 분석은 X선 회절법과 EXAFS 실험을 이용하여 수행하였다. X선 회절 실험은 CuK α 선을 사용하였다. EXAFS 실험은 포항가속기연구소(PAL)의 포항방사광 3C1 EXAFS 빔라인에서 수행하였다. EXAFS 스펙트럼은 Fe K-edge(7112 eV) 근처에서 시료투과방식으로 수행하였다.

합금의 자기적 특성은 시료진동형자력계(VSM)와 Mössbauer 분광학 실험을 통하여 조사하였다. VSM 실험은 상온에서 10 kOe의 외부자기장을 인가하여 자화값을 측정하였으며, Mössbauer 스펙트럼은 Rh 매트릭스에 들어 있는 ⁵⁷Co 선원을 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 분석

Fig. 1은 기계적 합금화된 Fe₈₀Si₁₀C₁₀ 합금의 합금화 시간에 따른 X선 회절 결과를 나타낸다. 0시간은 합금화 하기 전 Fe, Si, C 분말들의 X선 회절선들을 나타낸다. 합금화가 시작되면서 Si, C의 회절선들이 급격히 사라짐을 볼 수 있다. 합금화 시간이 더 진행됨에 따라 Fe 회절선들의 세기가 감소함을 볼 수 있으며, 회절선의 폭이 넓어짐을 볼 수 있다. 이러한 과정은 Fe 분말의 표면에 붙어 있는 Si, C들이 Fe 분말 내부로 확산하는 과정을 나타내며, 지속적인 Si, C의 확산에 의해 고용이 일어남을 알 수 있다[8]. 그리고 12시간 이상 합금화한 합금은 bcc 고용체의 형성을 나타낸다. Fe₈₀Si₂₀, Fe₈₀C₂₀ 합금의 X선 회절선 변화도 Fe₈₀Si₁₀C₁₀ 합금의 변화와 유사함을 나타내었다. Williamson-Hall plot을 이용하여 X선 회절선으로부터 결정립 크기를 계산하였다[9]. 24시간 합금화한 합금들의 결정립의 크기는 모든 합금 조성에서 평균 1~3 nm의 크기를 갖는 것으로 계산되었다.

합금화 과정에 따른 bcc 고용체의 형성은 격자상수의 변화로 확인할 수 있다. Fig. 2는 Fe₈₀Si₂₀, Fe₈₀Si₁₀C₁₀, Fe₈₀C₂₀ 합금의 합금화 시간에 따른 격자상수의 변화를 나타낸다. Fe₈₀Si₂₀과 Fe₈₀Si₁₀C₁₀ 합금은 합금화 시간의 증가에 따라 격자상수가 감소함을 나타내었으며, 반면 Fe₈₀C₂₀ 합금은 증가함을 나타내었다. Fe-C 합금의 격자상수 증가는 Fe 구조 속으로 C 원자들의 침입형 확산에 의한 결과로 볼 수 있다. Fe-Si와 Fe-Si-C 합금의 경우 합금화 초기 단계에서는 격자상수의 변화가 급격히 일어났으며, 6시간 이상 합금화한 합금

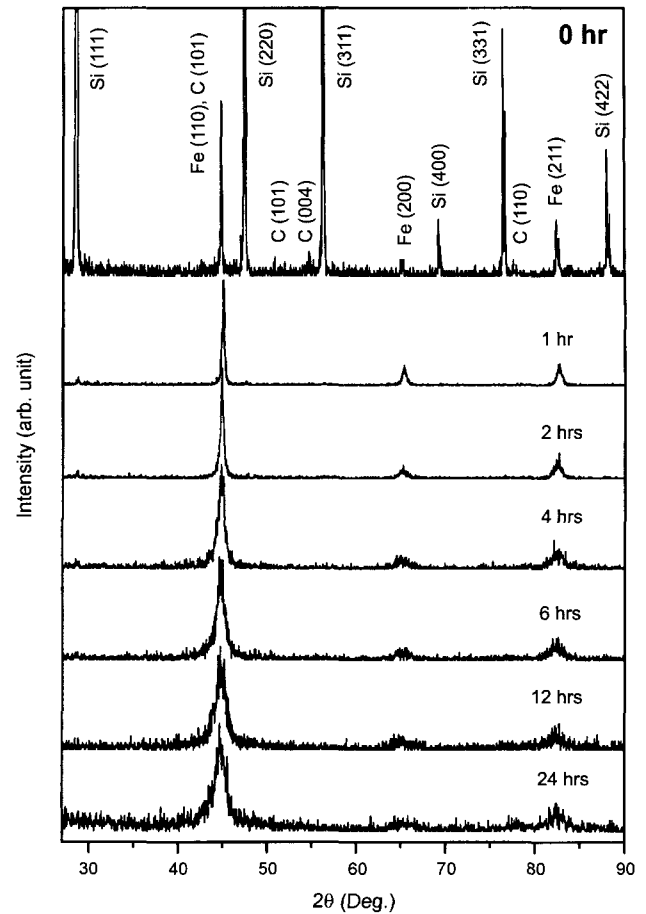


Fig. 1. XRD patterns for mechanically alloyed Fe₈₀Si₁₀C₁₀ alloy with processing time.

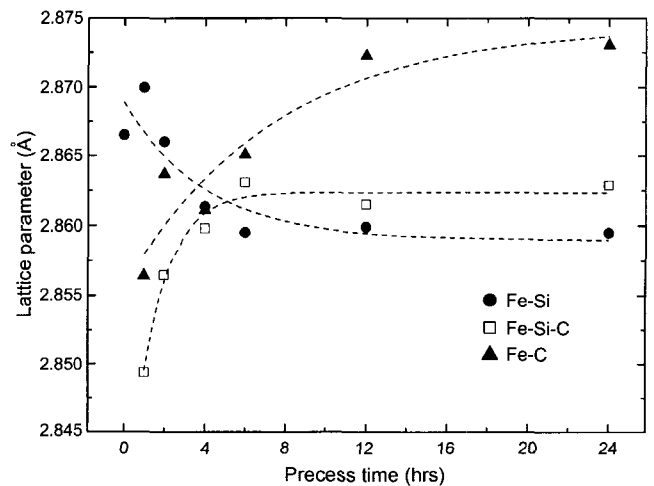


Fig. 2. A variation of lattice parameter of mechanically alloyed Fe₈₀Si₂₀, Fe₈₀Si₁₀C₁₀ and Fe₈₀C₂₀ alloys with processing time. The dotted lines show guide line.

에서는 격자상수의 변화가 적음을 알 수 있다. 반면, Fe-C 합금은 합금화 시간 6시간까지 격자상수가 급격히 변화하였

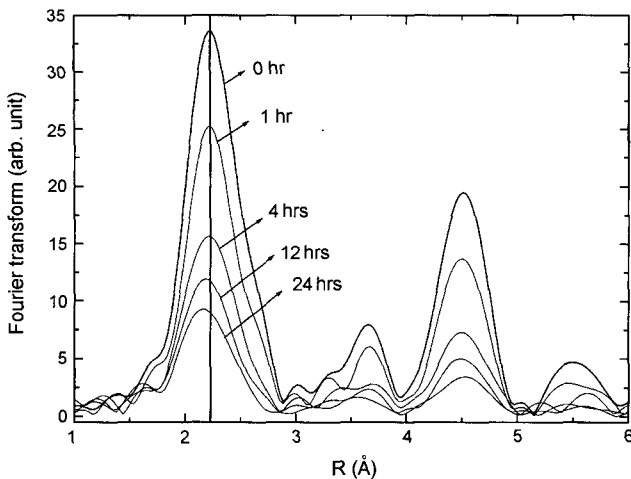


Fig. 3. Fourier transform of EXAFS spectra of mechanically alloyed $Fe_{80}Si_{10}C_{10}$ alloy with processing time. The vertical solid line indicates the location of Fe first shell.

으며, 12시간 이후부터 완만한 변화를 보였다. 따라서 Fe-C 합금의 합금화가 Fe-Si, Fe-Si-C 합금보다 느리게 진행됨을 알 수 있다.

합금화 시간에 따른 고용체 형성의 국소 구조 변화를 조사하기 위하여 EXAFS 실험을 수행하였다. EXAFS는 X선 에너지의 변화에 따른 흡수계수의 변화를 측정하여 구성원자 배열의 국소구조를 조사하는 것으로 EXAFS 스펙트럼은 진동하는 스펙트럼이고 위상이 서로 다른 원자간 거리가 있을 경우 스펙트럼에서 다른 진동수로 나타나기 때문에 Fourier 변형을 통하여 서로 다른 원자를 분리할 수 있다[10]. Fourier 변형을 하기 위해서 UWXAFS package를 이용하였다[11]. Fig. 3은 $Fe_{80}Si_{10}C_{10}$ 합금의 합금화 시간에 따른 EXAFS 스펙트럼을 Fourier 변형한 결과이다. 실험은 Fe K-edge의 에너지 부근에서 수행하였으며, x축은 Fe의 이웃 원자들간의 거리를 나타낸다[12]. 즉, 첫 번째 피크는 Fe 원자의 첫 번째 이웃하는 원자들의 거리를 나타낸다. Fig. 3에서 0시간은 순수한 Fe 분말의 스펙트럼을 나타내며, 첫 번째 피크에 있는 실선은 첫 번째 피크의 중심을 나타낸다. 합금화 시간이 증가하면서 첫 번째 피크의 세기는 감소하면서 넓어짐을 나타낸다. 이는 합금화 시간이 증가하면서 Fe 원자 주위에 Fe 원자보다는 다른 원자들의 분포가 증가함을 의미한다. 즉, 합금화 시간이 증가하면서 Fe 구조속에 Si와 C 원자들이 확산되어짐을 나타낸다. 4시간 이후로는 첫 번째 피크의 위치가 앞쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이것은 Fe 원자와 주위 원자들간의 거리가 변하고 있음을 나타낸다. 따라서 4시간 이후로는 Fe의 구조가 변형되고 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 앞의 X선 회절 실험과 일치함을 알 수 있다.

합금화 시간에 따라 Fe-Si-C 계 합금의 합금화 과정을 X-

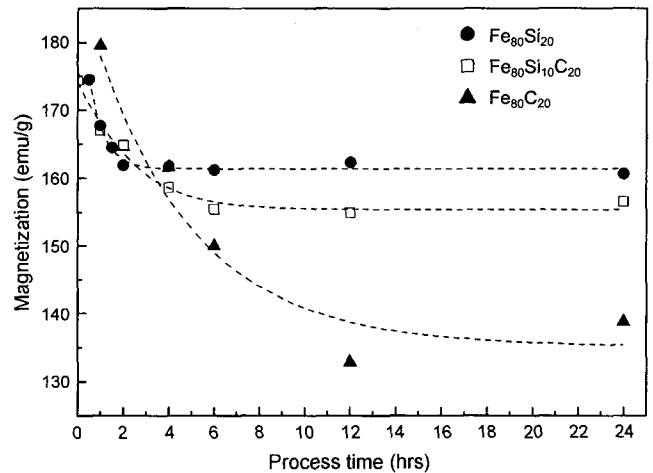


Fig. 4. A variation of saturation magnetization of mechanically alloyed $Fe_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}Si_{10}C_{20}$ and $Fe_{80}C_{20}$ alloys with processing time. The dot lines show guide line.

선 회절분석과 EXAFS 실험을 통하여 알아 보았다. 이러한 구조적 변화가 자기적 특성에서는 어떻게 나타나는지를 알아보려 한다. Fig. 4는 $Fe_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}Si_{10}C_{20}$, $Fe_{80}C_{20}$ 합금의 합금화 시간에 따른 포화 자화값의 변화를 나타낸다. 자화값은 시료진동형 자력계를 이용하여 상온에서 10 kOe의 자기장을 인가하여 구하였다. 합금화 시간이 증가함에 따라, 합금화의 초기단계에서는 모든 조성의 합금이 급격한 자화값의 감소를 나타내었으며, FeSi의 경우 2시간, FeSiC의 경우 4시간 그리고 FeC의 경우 12시간 이상 합금화한 합금에서는 자화값의 변화가 작음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞의 구조적 변화와 일치하는데, 합금화 시간이 증가하면서 Si, C 원자들이 Fe 구조 속으로 확산됨에 따라 Fe 원자간의 교환상호작용이 약해지기 때문에 일어난 것을 알 수 있다[13]. 또한 12시간 합금화한 합금에서는 자화값의 변화가 거의 없는데, 이로부터 12시간 이상 합금화한 합금에서는 과포화된 고용체가 형성되었음을 알 수 있다.

Fe 원자를 둘러싼 국소 구조를 조사하기 위하여 Mössbauer 분광 실험을 수행하였다. Fig. 5는 $Fe_{80}Si_{20}$ 합금의 합금화 시간에 따른 Mössbauer 스펙트럼을 나타낸다. 합금화 초기 단계인 1~2시간에는 α -Fe 상과 유사한 6개의 흡수선을 나타내었다. 그러나 합금화 시간이 증가하면서 흡수선의 형태가 변하고, 넓어짐을 볼 수 있다. 이러한 변화는 합금화 시간의 증가에 따라 Fe 구조속으로 Si 원자들의 확산에 의해 Fe 구조가 변화함에 따른 것으로 볼 수 있다. 즉, 합금화 시간이 증가함에 따라 α -Fe 구조가 약하게 결합되거나 결합되지 않은 구조를 나타내며, 이에 따라 Fe-Fe 결합 거리가 변하고 있음을 나타낸다[14-16]. Fig. 6은 이로부터 구한 $Fe_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}Si_{10}C_{20}$, $Fe_{80}C_{20}$ 합금의 합금화 시간에 따른 초

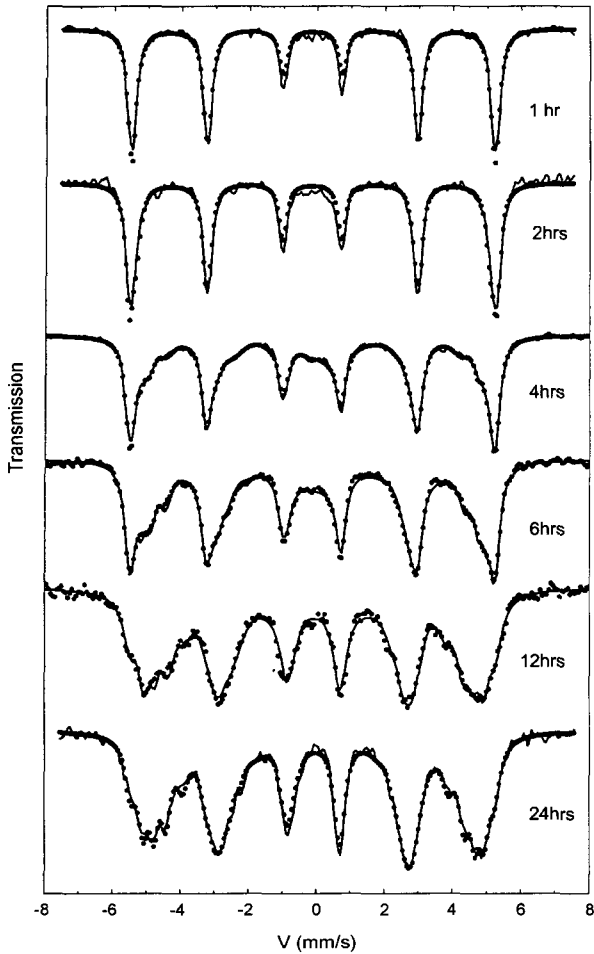


Fig. 5. Mössbauer spectra of mechanically alloyed $Fe_{80}Si_{20}$ alloy with processing time.

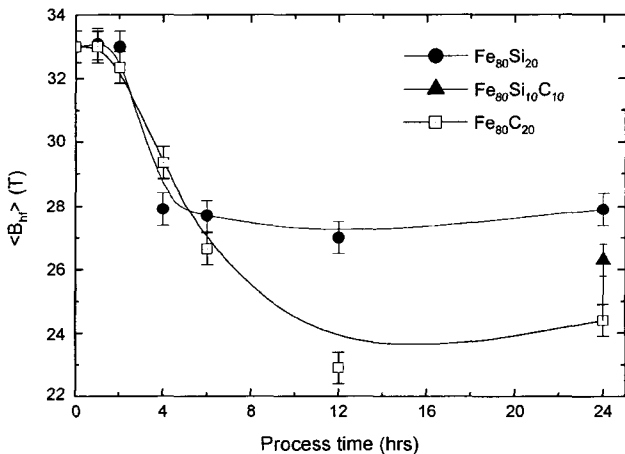


Fig. 6. Hyperfine field distribution of mechanically alloyed $Fe_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}Si_{10}C_{10}$ and $Fe_{80}C_{20}$ alloys with processing time.

미세 자기장의 변화를 나타낸다. 합금화 시간이 증가함에 따라 α -Fe의 초미세 자기장 값인 33 T에서 감소함을 나타내는

데, 합금화의 초기단계인 4시간까지 급격한 감소를 보였고, 그 이후로는 완만한 변화를 나타내었다. 24시간 합금화한 $Fe_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}Si_{10}C_{10}$, $Fe_{80}C_{20}$ 합금의 초미세 자기장 값은 각각 27.9 T, 26.3 T, 24.4 T를 나타내었다. 이러한 결과는 앞의 구조적 변화와 포화 자화값의 변화와 일치함을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 실험에서는 $Fe_{80}Si_{20}$, $Fe_{80}Si_{10}C_{10}$, $Fe_{80}C_{20}$ 합금을 기계적 합금화를 이용하여 제조하였으며, 제조된 합금의 합금화 시간에 따른 구조 및 자기적 특성 변화를 조사하였다. 구조적 특성 분석은 X선 회절과 EXAFS 실험을 통하여 수행하였다. 합금화 초기단계에서는 bcc-Fe 구조를 나타내었으나 합금화 시간이 진행되면서 Fe 구조속으로 Si, C 원자들이 확산하여 Fe 구조가 변화함을 알 수 있었다. 그리고 12시간 이상 합금화한 합금에서는 과포화된 bcc 고용체가 형성됨을 나타내었다. 자기적 특성 분석은 시료진동형 자력계와 Mössbauer 실험을 수행하여 분석하였다. 합금화 시간이 증가함에 따라 포화 자화값 및 초미세자기장 값이 감소함을 나타내었으며, 이는 합금화 시간이 증가함에 따라 Fe 구조속으로 Si, C 원자들의 확산으로 인해 Fe 구조 변화가 일어났기 때문이다. 이와 같은 결과는 구조 분석결과와 일치함을 나타내었다.

참고문헌

- [1] J. Ding, Y. Li, L. F. Chen, C. R. Deng, Y. Shi, Y. S. Chow, T. B. Gang, *J. Alloys & Compounds*, **314**, 262(2001).
- [2] K. Oka, N. Yano, S. Furukawa, I. Ogasawara, J. Yamasaki, F. B. Humphrey, *IEEE Trans. Magn.*, **31**(6), 3997(1995).
- [3] N. Randrianantoandro, E. Gaffet, J. Mira, J. M. Greneché, *Solid State Comm.*, **111**, 323(1999).
- [4] M. Pekala, M. Jachimowicz, V. I. Fadeeva, H. Matyja, A. Grabias, *J. Non-Cryst. Solids*, **287**, 380(2001).
- [5] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, *Intermetallics*, **4**, 339(1996).
- [6] A. R. Yavari, P. J. Desre, T. Benameur, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(14), 2235(1992).
- [7] Y. G. Yoo, S. -C. Yu, W. T. Kim, *IEEE Trans. Magn.*, **31**(6), 3769(1995).
- [8] Nurul Taufiqu Rochman, K. Kawamoto, H. Sueyoshi, Y. Nakamura, T. Nishida, *J. Mat. Proc. Tech.*, **89-90**, 367(1999).
- [9] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Met.*, **1**, 22(1953).
- [10] D. C. Koningsberger, R. Prins, eds. *X-ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York (1988).
- [11] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, *Physica B*, **208&209**, 117(1995).
- [12] D.-S. Yang, Y.-G. Yoo, S.-C. Yu, *J. Phys. Soc. Jap.*, **71**(2), 487 (2002).

- [13] G. Le Caër, P. Delcroix, T. D. Shen, B. Malaman, Phys. Rev. B **54**(18), 12775(1996).
[14] J. M. Grenèche, J. Non-Cryst. Solids, **287**, 37(2001).
[15] H. Ino, M. Kincho, K. Oda, K. Tokumitsu, Mat. Sci. & Eng., **A312**, 262(2001).
[16] Tie-Jun Zhou, Z. Yu, Y.W. Du, J. Magn. & Magn. Mater., **202**, 354(1999).

Structural and Magnetic Properties of Fe-Si-C Alloys with Processing Times

Yong-Goo Yoo, Tae Yub Kim, Yark Yeon Kim and Gi Pyeong Han*

*New Functional Information Device Team, Basic Research Laboratory, Electronics and Telecommunications
Research Institute, Taejeon, 305-350, Korea*

Seong-Cho Yu

*Department of Physics
Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea*

Dong-Seok Yang

*Department of Science Education
Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea*

J. M. Greneche

*Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR CNRS 6087
Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9, France*

(Received 19 August 2002, in final form 7 October 2002)

Fe-Si-C alloy system has been made by mechanical alloying process. The structural and magnetic properties were analysed as a function of processing times. The structural properties were investigated by X-ray diffraction and EXAFS experiments. The magnetic properties were measured by vibrating sample magnetometer and Mössbauer spectroscopy. As processing time increases, Si and C atoms diffuse into a α -Fe structure and then bcc solid solution is formed after 12 hours of the processing time. The magnetization and the hyper fine field decreased steeply up to 4 hours and then it changed slowly. After 12 hours of the processing time, it almost saturated. These results were agreed with the structural variation.

Key words : mechanical alloying process, Fe-Si-C, EXXXAFS, Mössbauer magnetization.