

## 고에너지 볼밀링으로 제조된 나노구조 Fe-20 wt.%Si 합금 분말의 자성 특성에 미치는 결정립 크기의 영향

김세훈 · 이영중 · 이백희 · 이규환<sup>a</sup> · 김영도\*  
한양대학교, <sup>a</sup>한국과학기술연구원 미래기술연구부

### Effect of Grain Size on Nanostructured Fe-20 wt.%Si Alloy Powders Produced by High-energy ball milling

Se-Hoon Kim, Young Jung Lee, Baek-Hee Lee, Kyu Hwan Lee<sup>a</sup> and Young Do Kim\*

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Haengdang-dong,  
Seongdong-ku, Seoul 133-791, South Korea

<sup>a</sup>Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology,  
P.O. Box 131, Seongdong-ku, Cheongryang, Seoul 130-650, South Korea

(Received September 22, 2005; Accepted October 14, 2005)

**Abstract** The structural and magnetic properties of nanostructured Fe-20 wt.%Si alloy powders were investigated. Commercial Fe-20 wt.%Si alloy powders (Hoeganaes Co., USA) with 99.9% purities were used to fabricate the nanostructure Fe-Si alloy powders through a high-energy ball milling process. The alloy powders were fabricated at 400 rpm for 50 h, resulting in an average grain size of 16 nm. The nanostructured powder was characterized by fcc Fe<sub>3</sub>Si and hcp Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phases and exhibited a minimum coercivity of approximately 50 Oe.

**Key words :** Fe-Si, Nanostructured alloy powder, High-energy ball milling.

## 1. 서 론

높은 자기 투자율과 낮은 보자력의 우수한 연자성 특성으로 인해 변압기나 발전기의 코어 등의 전기장치에 널리 이용되고 있는 Fe-Si 합금 분말은 Si이 자기 이방성을 낮추고 전기저항성을 높이는데 결정적인 역할을 함으로써 보자력과 맵돌이전류 손실을 감소시키는 효과를 가진다고 보고되고 있다<sup>1-3)</sup>.

일반적으로 나노구조 재료는 벌크 재료와 비교해 그 물리적, 화학적 특성이 상이하다고 알려져 있으며 몇몇 자성 재료에 있어서 자성 특성과 결정립 크기의 관계에 대한 연구들이 발표되었다<sup>4-7)</sup>.

일축 자기이방성을 가지는 단자구입자로 된 집합

체를 가정한다면, 이 입자들은 입자 부피와 이방성 상수의 곱으로 표현된 입자가 자화반전을 위해 극복해야 할 에너지 장벽이 생기게 된다. 또한 어떠한 물질에서도 미시적 관점에서는 열에너지의 요동 (fluctuation of thermal energy)이 존재하게 되는데, 만약 단자구입자의 크기가 매우 작아지게 된다면 외부자장 없는 상태에서도 열에너지 요동이 이방성 힘을 극복하고 자발적으로 다른 방향으로 자화반전 시키게 된다. 이러한 거동을 Bean은 초상자성(Superparamagnetism)이라 명명했다<sup>8)</sup>.

특히 Herzer<sup>5-7)</sup>들은 자성재료에 있어서 결정립 크기가 초상자성을 일으킬 수 있는 임계 크기 이하로 줄어들게 되었을 때 자성특성과 결정립 크기의 관계

\*Corresponding Author : [Tel : +82-02-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

에 대해 다음과 같은 식으로 표현하였다.

$$H_c = \frac{P_c K_1 d^6}{A^3 M_s} \quad (1)$$

여기서  $H_c$ 는 보자력,  $M_s$ 는 포화자화,  $P_c$ 는 대칭성 상수,  $K_1$ 는 자기 이방성 상수, 그리고  $A$ 는 교환상수이다. 식(1)은 결정립의 크기가 임계 크기 이하로 작아지면  $H_c$ 는  $d^6$ 에 비례하여 급격하게 작아지는 것을 나타낸다.

더불어, Lee<sup>9)</sup>등은 나노구조 Fe-Co 합금 분말의 자성특성에 결정립과 입자크기가 영향을 미치고 있음을 발표하며 앞서의 이론을 뒷받침 하고 있다<sup>10,11)</sup>.

이러한 나노구조 재료의 제조 방법으로는 기상응축법(Gas Condensation), 전착법(Electrodeposition), 졸-겔법(Sol-Gel), 기계적합금화법(Mechanical Alloying), 화학기상 응축법(Chemical Vapor Condensation) 등의 물리·화학적 방법 및 기계적 방법이 있다<sup>12,13)</sup>. 기상응축법이나 전착 등의 방법은 매우 미세한 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 제조 비용이 비싸다는 단점이 지적되고 있으며, 화학기상응축법 역시 제조된 분말의 표면에 산화층이 생기는 문제점이 있다. 본 연구에서 쓰인 고에너지 볼밀링을 이용한 기계적합금화법은 제조과정 중 내부 응력과 불순물의 유입이라는 문제점이 있으나 분말제조와 벌크 제품화가 쉽고 비용이 싸다는 장점을 가지고 있으며<sup>8,14,15)</sup> 나노 결정 합금 분말의 벌크 제품화 종류들 중 가장 강력하고 편리한 방법이다.

본 연구에서는 상용 Fe-20 wt.%Si 합금 분말을 사용하여 고에너지 볼밀링 과정을 거쳐 나노구조 Fe-Si 합금 분말을 제조하였으며, 그 미세구조와 자성 특성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 가스 분사법으로 제조된 80 wt.%Fe와 20 wt.%Si의 조성을 가지는 상용 Fe-Si 합금 분말(Hoeganaes Co. USA)을 원료분말로 사용하였다.

원료 분말의 초기 순도는 99.9%였으며 평균 입자 크기는 10  $\mu\text{m}$  정도였다. 분말은 Ar 분위기에서 용기에 밀봉되었으며, 수직식 볼밀링기인 attritor(Union Process Co.)에서 400 rpm의 회전속도로 100시간 동안 고에너지 볼밀링 과정을 수행하였다. 이때 볼 대 분말의 장입비는 10:1이었으며, 밀링 매체는 스테인리스 스틸 볼을 사용하였다.

제조된 분말의 입자 크기는 PSA(Particle Size Analyzer)로 측정하였다. 분말의 상 분석과 결정립 크기를 계산하기 위하여 XRD(X-ray Diffractometer: Rigaku, RINT2500, Cu  $K\alpha$ :  $\lambda=1.540562 \text{ \AA}$ ) 분석을 실시하였으며, Hall-Williamson 식을 이용하여 볼밀링된 합금분말의 결정립 크기를 계산하였다<sup>16,17)</sup>. 조직형태, 입자크기, 결정 구조 같은 미세구조적 특성을 분석하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope: JEOL, JSM-6340F)과 TEM(Transmission Electron Microscope: JEOL, JEM-2000)분석을 실시하였다. 분말의 자성특성은 VSM(Vibration Sample Magnetometer: TOEI INDUSTRY, VSM-5)을 통해 상온에서  $\pm 12.5 \text{ kOe}$  자기장을 인가하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)와 (b)는 본 연구에 사용된 상용 Fe-20wt.%Si 합금 분말과 입자 단면의 미세구조를 보여 준다. 원료분말은 10  $\mu\text{m}$  정도의 평균 입자 크기의 불규칙한 모양을 가지고 있다. 또한 그림 1(b)의 EDS mapping[그림 1(c)]을 통해 Fe 기지상에 Si이 합금화되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 원료분말의 대부분이 체심입방형(Body Centered Cubic) 구조를 가지는  $\text{Fe}_3\text{Si}$  상과 적은 양의 육방 최조밀(Hexagonal Close-Packed) 구조의  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  상으로 이루어져 있음을 그림 1(d)의 XRD pattern 분석으로부터 확인할 수 있다<sup>18,19)</sup>.

이러한 원료분말을 가지고 볼밀링 시간에 따른 Fe-20 wt.%Si 분말의 입자크기와 모양 변화를 관찰하기 위하여 수직식 볼밀링기인 Attritor에서 분당 400

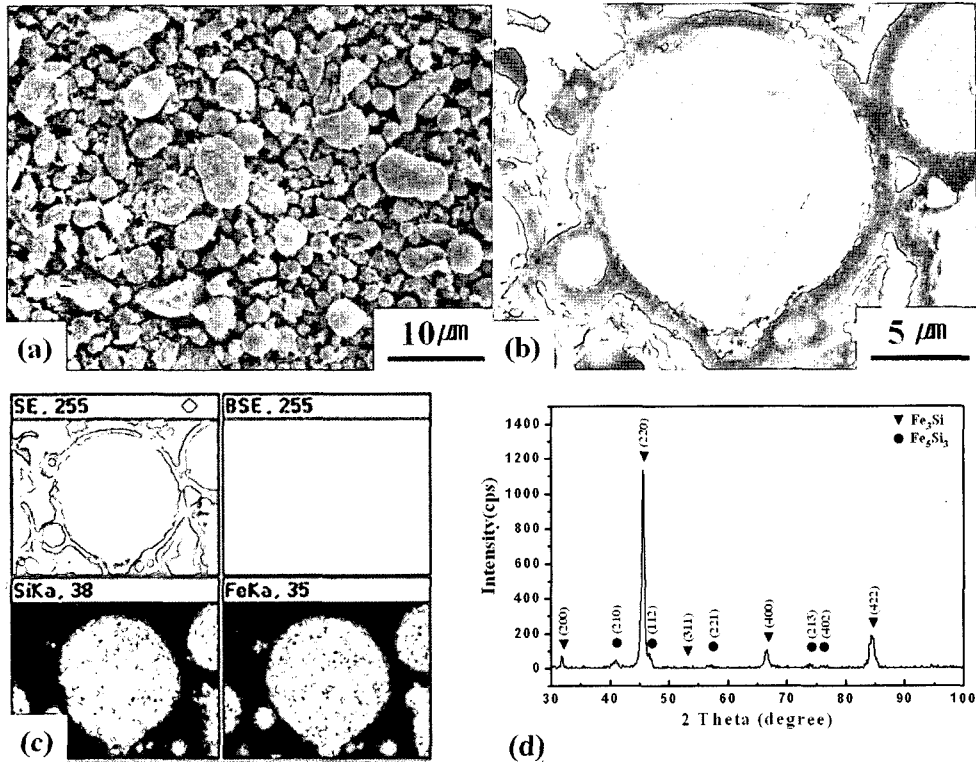


Fig. 1. Characteristics of Fe-20 wt.%Si raw powder: (a), (b) SEM micrograph, (c) EDS mapping corresponding to (b), and (d) X-ray diffraction pattern.

rpm의 회전속도로 고에너지 볼밀링을 수행하였으며 볼밀링 시간에 따른 입자크기와 모양 변화를 SEM 관찰을 통하여서 그림 2에 나타내었다. 5시간까지의 볼밀링한 분말의 SEM 사진으로는 뚜렷한 입자 크기의 변화는 관찰되지 않았으며 10시간 이후에 입자크기가 감소하여서 50시간의 볼밀링 후에는 2  $\mu\text{m}$  정도에 도달하였음을 알 수 있다.

일반적으로 분말의 분쇄(Pulverization)는 높은 에너지를 가지는 볼과의 충돌에 의해 혼합분말들간의 압접(Welding)과 파괴(Fracturing), 그리고 재압접(Rewelding)이 반복되어 일어난다고 알려져 있다<sup>2,3,10</sup>. 볼밀링 초기단계에는 입자 간의 압접이 지배적으로 나타남으로 인해서 입자크기의 변화가 뚜렷하게 일어나지 않았으며, 10 시간 이후의 볼밀링 과정에서는 파괴 과정이 지배적으로 나타나면서 입자 크기가 감소하고 이후 입자 크기는 2  $\mu\text{m}$  정도에 도달한 것

로 판단된다. 이것은 고에너지 볼밀링 과정이 입자들의 균일한 크기와 모양을 가지게 됨으로써 평형상태에 도달했음을 나타내는 것이다. 또한 J. Ding과 B. Zuo<sup>2,3</sup> 등에 따르면, 입자의 크기가 마이크로 크기의 입자로 관찰되는 것은 상대적으로 연성이 좋은 금속간 상을 가지는 나노결정이 쉽게 응집되기 때문인 것으로 판단된다.

그림 3은 볼밀링 시간에 따른 XRD pattern 변화를 나타낸 것이다. 볼밀링 시간이 증가할 때 체심 입방형 구조의  $\text{Fe}_3\text{Si}$ 와 육방 최조밀 구조의  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ 의 특성 피크가 넓어졌으며, 그 강도는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 고에너지 볼밀링 과정에서 결정립 크기의 감소와 외부 에너지에 의한 내부 변형의 증가가 동시에 일어나기 때문이며,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ 와  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  상을 나타내는 특성 피크들이 100 시간 동안의 볼밀링 후에도 감소하긴 하나 없어지지 않는

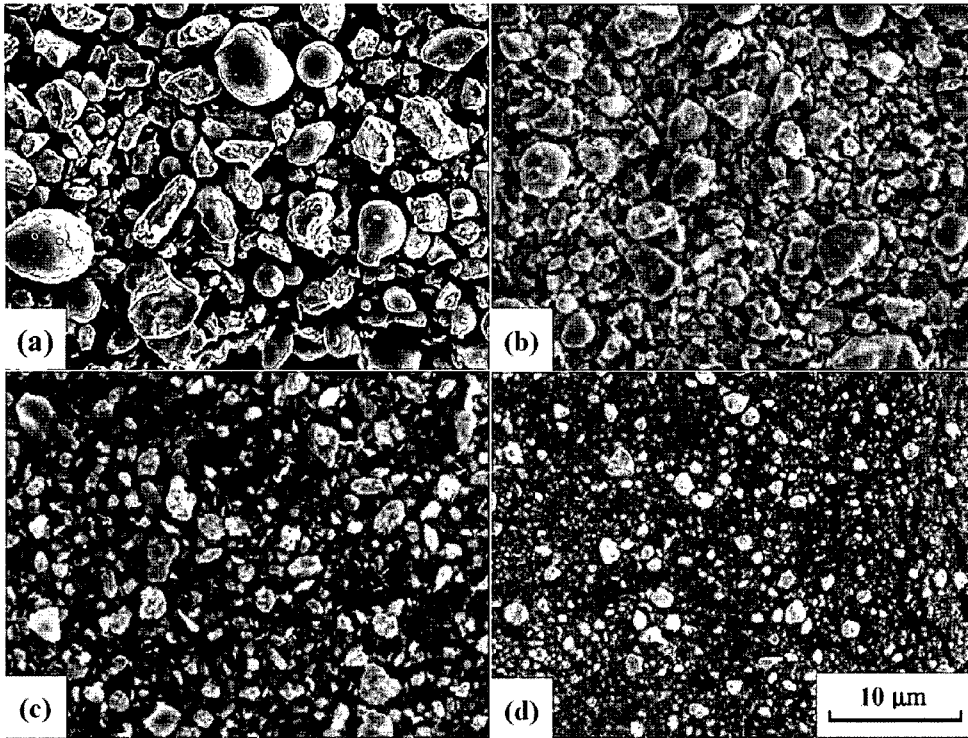


Fig. 2. SEM micrographs of Fe-20 wt.%Si powders for various ball-milling time: (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 20 h, and (d) 50 h.

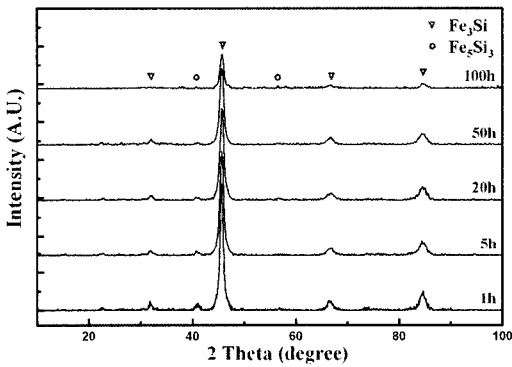


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe-20 wt.%Si powders for various ball-milling time.

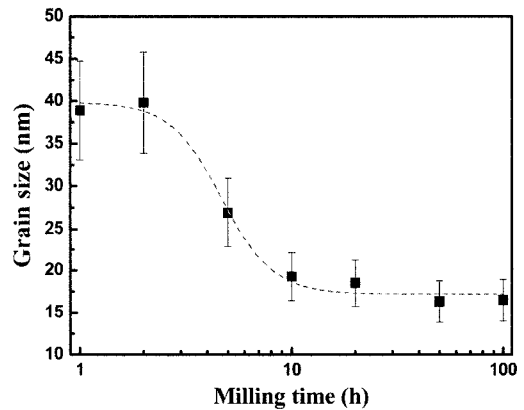


Fig. 4. Average grain sizes of Fe-20 wt.%Si powders for various ball-milling time.

것으로 보아 두 상이 모두 유지되는 것을 확인 할 수 있다.

볼밀링 시간변화에 따른 Fe-20 wt.%Si 분말의 결정립 크기변화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 결정립 크기를 구하기 위해 Hall-Williamson 식을 이용하였다(그림 4)<sup>16,17</sup>.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2 \varepsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{L} \quad (2)$$

여기서  $\lambda$ 는 X-선 파장길이,  $\theta$ 는 회절각도,  $\varepsilon$ 는 격자 변형,  $\beta$ 는 반가폭, 그리고  $L$ 은 결정크기이다. 식(2)을 이용하여 격자 변형과, 결정립 크기를 계산할 수 있

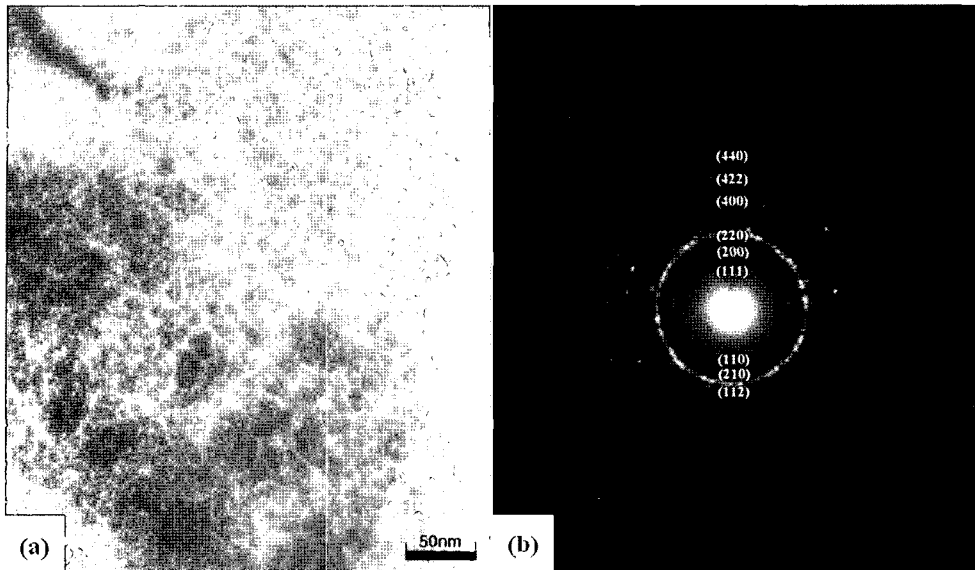


Fig. 5. TEM micrographs of Fe-20 wt.%Si powder milled for 50 h: (a) bright-field image and (b) electron diffraction pattern corresponding to (a).

다. 우선 결정립 크기를 계산하기 위하여  $\beta \cos \theta / \lambda$ 를 y축,  $\sin \theta / \lambda$ 를 x축으로 놓고 XRD로 측정된 회절 피크들에 대한 값을 대입한 후 최소자승법을 사용하여 1차 함수의 기울기와 y절편을 얻는다. 이때 y절편의 역수를 취한 값이 결정립의 크기이며, 기울기를 2로 나눈 값이 격자 변형이 된다.

볼밀링 시간이 증가함에 따라 결정립 크기는 감소되었으며, 특히, 10 시간 정도의 볼밀링 과정 동안 결정립 크기는 급격하게 감소하여 16 nm 정도의 결정립 크기를 가지게 되었다.

그림 5(a)는 결정립 크기와 결정 구조를 결정하기 위해 투과전자현미경(TEM) 관찰이 시행되었다. 50 시간 동안 볼밀링한 Fe-20 wt.%Si 합금 분말의 명시야상관찰 그림이며, 그림 5(b)는 그림 5(a)에 해당하는 Fe-20 wt.%Si 분말의 제한시야회절(Selected Area Diffraction) 패턴이다.

그림 5(a)에서는 10~20 nm 범위의 크기의 결정립들이 응집되어 Fe-20 wt.%Si 분말 입자를 이루고 있음을 확인할 수 있으며 SEM 관찰과 XRD 분석에서와 같이 20 nm 이하의 결정립으로 이루어진 마이크

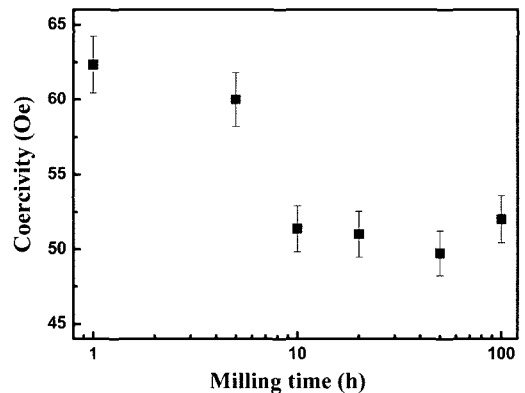


Fig. 6. Coercivity of Fe-20 wt.%Si powder as a function of ball-milling time.

론 크기의 입자들로 이루어져있음을 확인하였다. 또한 제한시야회절 패턴 분석을 통하여 체심입방형 구조를 가지는  $\text{Fe}_3\text{Si}$ 에 해당하는 (111), (200), (220), (400), (422), (440)의 회절무늬와 육방 최조밀 구조를 가지는  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ 에 해당하는 (110), (210), (112)의 회절무늬가 나타나 앞서의 XRD 분석 결과와 마찬가지로  $\text{Fe}_3\text{Si}$  상과  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  상 모두 유지되고 있다는 사실을 뒷받침하고 있다.

이에 따라 고에너지 볼밀링 시간 변화에 따른 Fe-20 wt.%Si 분말의 결정립 크기 변화가 자성특성에 어떠한 영향을 미치는지 관찰하기 위하여 VSM을 이용하여  $\pm 12.5$  KOe 의 자장을 인가하여 분말의 보자력을 측정하여 그림 6에 도시하였다.

그림 6에서 보자력 값은 볼밀링이 5 시간 이상 수행된 이후에 급격히 감소하여 약 10 시간 이상 수행된 이후에는 약 50 Oe의 보자력 값으로 평형상태에 도달하였다. 일반적으로 벌크 재료에서는 결정립의 크기가 감소하면 보자력이 증가하게 되는데, 이것은 결정립계의 부피분율이 증가하게 되어 자력의 이동을 방해하기 때문이다. 그러나 결정립의 크기가 임계 크기 이하로 줄어들 때 보자력의 급격한 감소를 가져오는데<sup>5-7)</sup>, Fe-Si 합금에서는 이러한 초상자성이 일어나는 임계크기가 약 20 nm 정도로 알려져 있다. 따라서 그림 6에서의 보자력 값의 변화는 결정립 크기가 임계크기 이하로 감소함에 따라 나타나는 초상자성과 입자 미세화로 인해 상대적으로 영향이 커지는 열 에너지에 따른 진동이 입자의 자기 모멘트를 흔들리려는 열 효과 때문인 것으로 판단되며 100 시간 밀링 후에 보자력 값이 증가하는 것은 고에너지 볼밀링이 진행됨에 따라 분말 입자내의 잔류응력의 축적으로 인해 자화시에 자구의 이동이 방해 받기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

체심입방형 구조를 가지는  $Fe_3Si$  상과 육방 최조밀 구조를 가지는  $Fe_5Si_3$  상으로 구성된 상용 Fe-20 wt.%Si 합금 분말을 원료분말로 사용하여 볼밀링한 후, 결정립 크기가 자성특성에 미치는 영향을 알아보았다. 10 시간 볼밀링 후의 Fe-20 wt.%Si 분말의 입자 크기는 약 2  $\mu m$ 에서 평형상태에 도달하는 것으로 관찰되었으며, Hall-Williamson 식으로 계산한 결정립 크기는 약 16 nm 정도에서 평형상태에 도달하였다. 이와 같은 사실은 TEM 관찰로서 10-20 nm 정도 크기의 결정립들이 마이크로론 크기의 입자를 이루

고 있음이 확인되었다. 볼밀링한 분말의 보자력 값은 10 시간까지 지속적으로 감소하였으며, 그 이후는 보자력 값이 거의 평형상태에 도달하였으며, 50 시간 볼밀링 한 Fe-Si 분말이 가장 낮은 보자력 값인 50 Oe를 가지는 것으로 측정되었다. 이는 그림 4의 볼밀링 시간과 결정립 크기의 관계와 그림 6의 볼밀링 시간과 보자력의 관계에서 볼 수 있듯이 Fe-Si 합금계에서의 초상자성이 나타나는 임계크기인 약 20 nm 이하로 결정립 크기가 감소하는 시점에서 보자력도 급격하게 감소하는 동일한 형태를 가짐을 확인할 수 있어 임계크기 이하의 결정립이 보자력에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있다.

#### 참고문헌

1. J. Smit : Magnetic Properties of Materials, McGraw-Hill, New York, 1971.
2. J. Ding, Y. Li, L. F. Chen, C. R. Deng, Y. Shi, Y. S. Chow and T. B. Gang : J. Alloys Compd. **314** (2001) 262.
3. B. Zuo, N. Saraswati, T. Sritharan and H. H. Hng : Mater. Sci. Eng. A **371** (2004) 210-216.
4. R. C. O. Handley : J. Appl. Phys. **62** (1987) R15.
5. G. Herzer : IEEE Trans. Mag. **25** (1989) 3327.
6. G. Herzer : J. Mag. Mag. Mater. **112** (1992) 258.
7. G. Herzer : J. Mag. Mag. Mater. **157/158** (1996) 133.
8. B. D. Cullity and C. D. Graham : Introduction to Magnetic Materials, Wesley-IEEE, 2006.
9. B. H. Lee, S. S. Hong, K. H. Lee and Y. D. Kim : J. Alloys Compd. **385** (2004) 264.
10. R. H. Yu, S. Basu, Y. Zhang and J. Q. Xiao : J. Appl. Phys. **85** (2000) 6034.
11. A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans. JIM **36** (1995) 924.
12. H. J. Fecht : Nanostruct. Mater. **6** (1995) 33-42.
13. X. Y. Qin and J. S. Lee : J. Appl. Phys. **86**(4) (1999) 2146-2154.
14. C. C. Koch, O. B. Cavin and C. G. Mckamey : J.O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 1017.
15. J. S. Benjamin and T. E. Volvin : Metall. Trans. **5**(1974) 1929.
16. G. K. Williamson and W. H. Hall : Acta Metal. **1**(1953)

- 22.
17. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, 1978.
18. Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS), #451207.
19. Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS), #380438.
20. Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim, J. C. Kim and Z. D. Zhang : J. Alloys Comp. **351** (2003) 319.
21. M. Li, R. Birringer, W. L. Johnson and R. D. Shull : Nanostruct. Mat. 3 (1993) 407.
22. L.K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac and A. Kakay : J. Magn. Magn. Mat. **215-216** (2000) 121.
23. T. Zhou, J. Zhang, J. Xu, Z. Yu, G. Gu, D. Wang, H. Huang, Y. Du, J. Wang and Y. Jiang : J. Magn. Magn. Mat. **164** (1996) 219.