

# 機械的 合金化 方法에 의한 Fe-Si 合金製造에 관한 研究

## A Study on the Synthesis of Fe-Si Alloy by Mechanical Alloying

전 훈\*                  황 성 민\*\*                  이 성 만\*\*\*  
Jun, Hoon              Hwang, Sung-Min              Lee, Sung-Man

### Abstract

The microstructural evolution during mechanical alloying of elemental Fe and Si powders, average composition  $Fe_{30}Si_{70}$  and  $Fe_{50}Si_{50}$ , has been investigated by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and Differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical alloying was performed by using a SPEX 8000 Mixer/Mill under argon atmosphere with/without hexane as a process control agent (PCA). In the presence of PCA, the milling process was dominated by fracture resulting in the decrease in particle size to about  $1\mu m$ . The structural development with milling time depended on the average composition of starting powders.

The mixture of  $Fe_{50}Si_{50}$  and  $Fe_{30}Si_{70}$  resulted in the formation of  $FeSi(\epsilon - phase)$  and  $FeSi_2(\beta - phase)$ , respectively. In the case of  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$ , a mixture and  $FeSi_2(\beta)$  was formed. These results were discussed by considering the thermodynamics and kinetics concerning the milling process.

키워드 : 기계적 합금, 열전 재료,  $\beta-FeSi_2$ , 공정제어제.

keywords : mechanical alloying, thermoelectric material,  $\beta-FeSi_2$ , PCA.

### 1. 서론

Mechanical Alloying (M.A.)은 metal이나 ceramic 분말을 높은 기계적 에너지로 ball milling하여 균일한 미세 조직 및 균일한 입자의 크기와 형상을 가지는 분말을 제조하는 방법으로서 1960년대말 INCO사의 Merica 연구 그룹의 Benjamin[1]을 중심으로 gas turbine용 Ni기 초내열 합금의  $\gamma'$  상에 의한 석출강화와 미세 산화물을 분산강화 시킴으로서 높은 온도

에서 우수한 기계적 성질을 가지는 합금 제조를 목표로 개발된 것으로 이 분야의 발전이 거듭되면서 비정질 합금인 Ni-Ti, Fe-Zr, Ni-Zr계 등의 제조라든가, 결정립 크기가 수 nanometer에 불과한 nano결정립을 가지는 극 미세결정립 분말제조 등의 연구에도 응용되고 있다.

Fe - Si계 합금은 thermoelectric material로서[2] 기대되는  $FeSi_2(\beta 상)$ 와 고온에서 안정한  $Fe_2Si_5(\alpha 상)$ [3] 및 magnetic material[4] 등으로의 다양한 응용이 가능하며, thermoelectric 재료로의 응용을 위해서는 재료의 열전도도( $\kappa$ ) 및 비저항( $\rho$ )을 작게 하는 것이 중요하다.

기계적 합금화 방법에 의하여 금속 분말 원소들이 균일하고 밀접하게 분포하게 되면 금속간 화합물 형성시 반응하는 원자들의 확산 거리가 크게 감소되어

\* 강원대학교 산업대학원 신소재공학과 석사과정

\*\* 강원대학교 대학원 신소재공학과 석사과정

\*\*\* 강원대학교 신소재공학과 교수, 공학박사

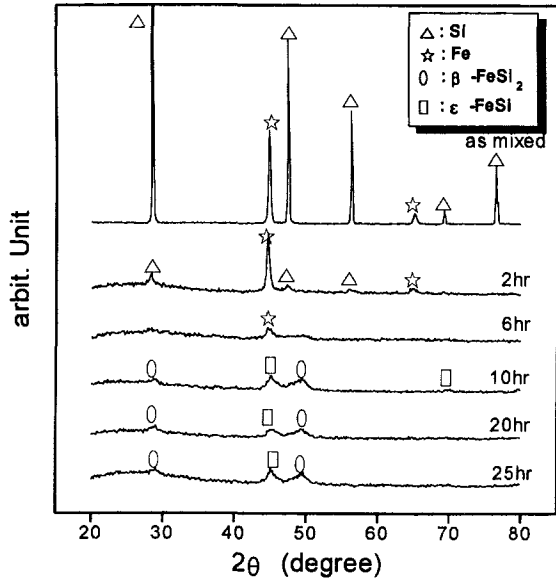


Fig 1. X-ray diffraction patterns of the  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  powder mixtures milled for different times with 2 wt% hexane.

반응 시간이 짧아지고, 결정립 크기(grain size)도 작아져서 미세화 되므로  $\rho$ 를 크게 변화시키지 않으면서  $k_L$ 을 낮출 수 있다. 이러한 면에서 M.A방법에 의한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 합성은 큰 장점을 가지고 있다.

또한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 용융하여 만들 경우에는 공정반응에 의해  $\epsilon$ -FeSi와 Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>( $\alpha$ -phase)를 생성한 후, 포석반응에 의해  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>가 형성되므로 순수한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 단일상을 얻는 것이 곤란한 반면 기계적 합금화 방법은 고상에서의 반응이므로 편석이 없는  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 용이하게 얻을 수 있다.[5]

따라서 본 연구에서는 thermoelectric 재료로서 응용이 가능한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 및  $\epsilon$ -FeSi를 기계적 합금화 방법을 이용하여 제조하고, 제조과정에 있어 상변화에 대한 반응기구를 연구하기 위하여 각각의 목적조성에 따른 상변화 거동을 조사하며, 공정 제어제인 hexane(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) 첨가에 의한 상변화 거동 및 입자의 morphology변화를 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 기계적 합금화는 Spex Mixer/Mill 8000을 이용하였으며, 목적 조성인 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>, Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub>, Fe<sub>50</sub>Si<sub>50</sub> (이하 at %)에 맞게 Fe (99.9%, 200mesh)와

Si (99%, 325mesh)의 원소 분말을 유발에서 30분간 혼합 후 Ar gas로 채워진 glove box 내에서 vial에 ball과 함께 장입후 glove box 내에서 ball mill을 실시하였다. 이때 사용한 ball의 크기는 직경이 9.5mm이었으며, milling을 위해 장입된 금속분말과 ball의 무게비는 1:8로 하였다. ball mill은 10분간 행하여지고 10분간 정지를 반복하였으며, ball mill 동안의 온도 상승을 억제하기 위하여 송풍기를 이용 공냉 시키고, 균일한 합금화를 위하여 한시간마다 vial을 회전시켜 주었다.

Ball mill 시간은 2h ~ 30h 범위 내에서 실시하였으며, 공정제어제로서 hexane 2 wt%를 사용하였고 ball, vial은 각각 stainless steel 및 tungsten carbide를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 조성 변화에 의한 상변화 거동

Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub>의 조성에 2wt % Hexane을 첨가하여 Stainless Steel ball, vial과 Ar gas 분위기 하에서 여러 시간 동안 기계적 합금화를 실시한 후의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

기계적 합금화 초기 단계인 2시간 ball mill에서는 Si의 회절 peak intensity가 유발에서 혼합만한 경우와 비교하여 거의 소멸되었으며, Fe peak은 2 $\theta$ 가 낮은 각도로 이동되고 폭이 증가하였음을 알 수 있다. milling이 6시간 이상 경과한 후에는 Si의 회절 peak은 모두 소멸

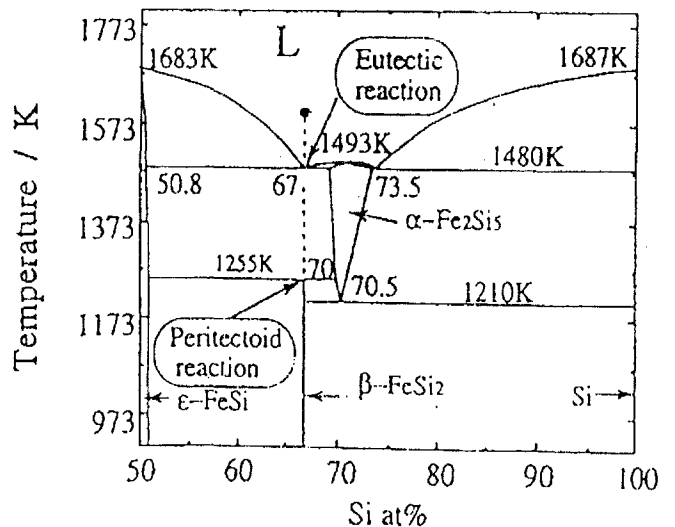


Fig. 2 Equilibrium Phase Diagram of the FeSi - Si System.

되었고, Fe의 (110)회절 peak만 약하게 남아있음을 보여준다. 이는 기계적 합금화에 의해 Fe와 Si 층이 미세하게 다층(multilayer)을 형성하고 있거나 혹은 결정립 미세화와 함께 Si 원자들이 확산 용해되어 bcc구조인 Fe(Si)의 과포화 고용체(supersaturated solid- solution)를 형성[6]하기 때문이라고 생각된다.

10시간 milling한 후에는 Si, Fe 회절 peak은 모두 사라지고 새로운  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>,  $\epsilon$ -FeSi 상이 생성되어 공존함을 나타내고, 이는 계속적인 기계적 합금화에 의해 Fe(Si) 과포화 고용체로부터  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>,  $\epsilon$ -FeSi가 형성됨을 알 수 있다.

20시간, 25시간의 milling을 한 경우  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>와  $\epsilon$ -FeSi이 계속 공존함을 알 수 있다.

이의 결과는 Fig. 2의 평형 상태도와는 다르게  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 화학양론적 조성비인 Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub>에서  $\beta$  단일상을 형성하지 않고  $\epsilon$  상과 함께 공존함을 보여주며, 이러한 원인은 크게 milling시간에 따라 stainless steel ball, vial의 Fe contamination에 의하여 조성이 처음에 비해 Fe-rich 쪽으로 이동되어 평형상태도에서  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>와  $\epsilon$ -FeSi가 공존하게 되는 것과 Miedema[7] 등의 계산에 의해  $\epsilon$ -FeSi 및  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 생성 enthalpy가 각각 -26KJ/mol, -12KJ/mol 인 것에 의하면  $\epsilon$ -FeSi생성이 더욱 안정하므로 열역학적으로 안정한  $\epsilon$ -FeSi 상이 생성되어 유지되는 것의 두가지로 생각해 볼 수 있다.

이러한 원인을 조사하기 위하여 평형상태도의 Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub> 보다 Si-rich조성인 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>을 stainless ball, vial에서, 또한 Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub> 조성에 대해서는 WC ball, vial을 사용하여 milling하였다.

Fig. 3은 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>조성의 mixture에 대한 기계적 합금화의 XRD 분석결과로서 2시간, 6시간 milling한 경우는 Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub>과 동일하게 Fe(Si) supersaturated solid- solution)을 형성하였으며, 10시간 milling한 경우 Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub>에서는  $\epsilon$ ,  $\beta$  상이 형성되었지만 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>에서는  $\epsilon$ ,  $\alpha$  상이 형성되었고 15시간이상으로 milling이 계속된 경우  $\beta$  단일상이 형성됨을 알 수 있다.

10시간 milling한 경우 생성되는  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 상의 결정구조는 Fe:Si=1:2의 원자비로 이루어진 화합물이지만 평형상태도에서 생성되는 화학조성은 약 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>이고 Fe 격자위치 7개에 대하여 1개의 Fe공공(vacancy)을 갖는 Fe<sub>30□5</sub>Si<sub>70</sub> (□:vacancy)의 구조를 하고 있으며,  $\epsilon$  상의 생성은 milling 초기 단계이므로 Fe contamination에 의한 것보다는 생성 enthalpy가 낮은 것에 의한 기여도가 더 크다고 사료된다.

또한, 계속된 기계적 합금화에 의하여 평형상태도의 1255K에서 나타나는  $\epsilon + \alpha \rightarrow \beta$ 의 포석 반응과 같이 안정하게 생성된  $\epsilon$  상과  $\alpha$  상이 milling에 의해서  $\beta$  단일상으로의 상전이가 일어난다고 생각된다. 즉 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>의 조성에서는  $\alpha$  상이 생성되어 안정하게 존재하는  $\epsilon$  상과의 반응으로  $\beta$  상을 형성하여  $\beta$  단일상을 얻을 수 있다.

이상의 결과로부터 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>의 조성에서 기계적 합금화 반응에 의한  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 상변화 과정은 다음과 같으며 이는 Gattet[6] 등의 결과와 일치되는 것이다.

- Fe-Si elemental powders
- Fe(Si) supersaturated solid solution (or nanocrystalline powders)
- $\epsilon$ -FeSi<sub>2</sub>,  $\alpha$ -FeSi
- $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>

Fig. 4에 Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub> 조성에서 Fe contamination을 제외시키기 위하여 동일 조건에서 WC ball, vial을 사용한 경우의 XRD분석결과를 나타내었다.

여기에서는 6시간 milling의 경우 Fe(Si) 과포화 고용체가 아닌 amorphous가 나타났으며 이는 ball to powder weight ratio 는 8/1로 동일하지만 ball size, weight, 개수의 차이에 따른 에너지 차이에 의

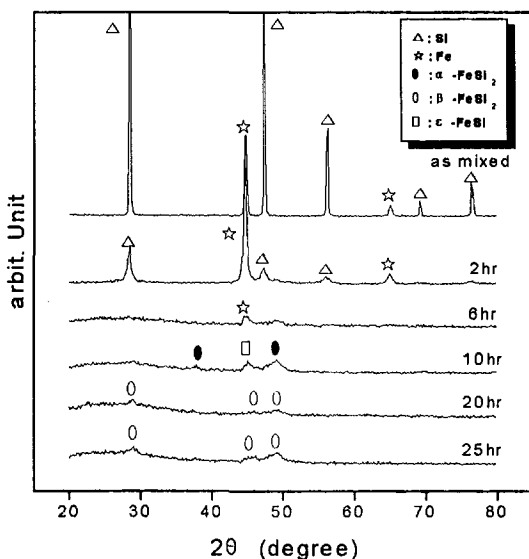


Fig 3. X-ray diffraction patterns of the Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub> powder mixtures milled for different times with 2 wt% hexane.

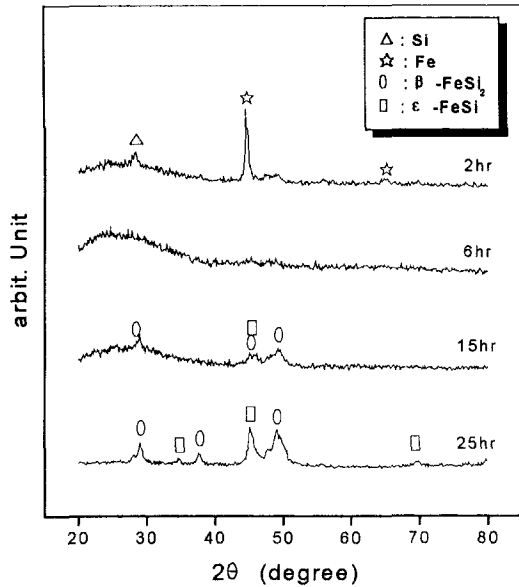


Fig 4. X-ray diffraction patterns of the  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  powder mixtures milled for different times using WC ball, vial with 2 wt% hexane.

하여 속도론적으로 우세한 준 안정상인 비정질상이 먼저 형성되는 것이다.

계속적으로 milling이 진행되어 25시간 milling한 경우, stainless steel ball, vial을 사용한 경우와 동일하게  $\epsilon$ 상과  $\beta$ 상이 생성·공존하며, 이는 milling 초기에 형성된 비정질상이 열역학적으로 안정하지 못하기 때문에 결정상으로서의 천이과정에서 속도론적인 이유로 우선적으로 형성되는 중간 천이상임을 의미한다.

WC ball, vial을 사용하여  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  조성을 milling하였을 경우 stainless steel ball, vial을 사용한 경우와 동일하게  $\epsilon$ 상이  $\beta$ 상과 함께 안정적으로 나타나는 결과로부터  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  조성에서 M·A시  $\epsilon$ 상의 생성은 Fe contamination에 의한 기여도보다  $\epsilon$ 상의 생성 enthalpy가 낮은 것에 의한 기여도가 크다고 할 수 있다.

Fig. 5는  $Fe_{50}Si_{50}$ 분말에 2wt. % Hexane을 첨가하여 Stainless Steel ball, vial과 Ar gas 분위기 하에서 여러 시간 동안 기계적 합금화를 실시한 후의 XRD 분석 결과이다.

2시간 milling을 한 경우 Si의 회절 peak intensity가 감소되며, Fe와 Si peak의 폭이 증가함을 알 수 있으며, 6시간 milling한 경우 생성 enthalpy가 낮아서 열역학적으로 안정한  $\epsilon$ -FeSi<sub>2</sub>가 생성되고 있다. 또한 10시간 이상의 지속적인 milling에 의해서도  $\epsilon$ -FeSi<sub>2</sub>상이 안정적으로 나타남을 알 수 있다.

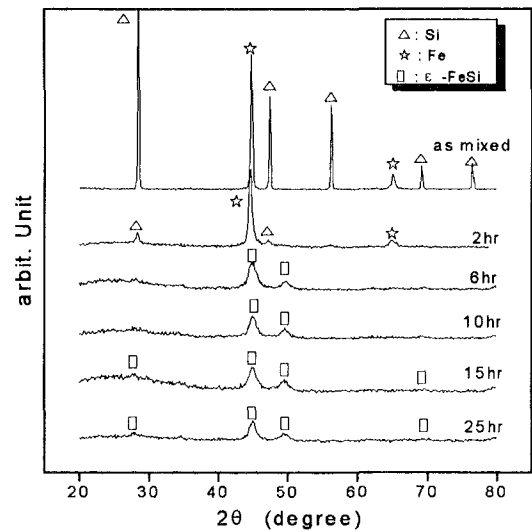


Fig 5. X-ray diffraction patterns of the  $Fe_{50}Si_{50}$  powder mixtures milled for different times with 2 wt% hexane.

### 3.2 Hexane 첨가에 의한 상변화 거동 및 morphology 변화

Fig. 6은  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  조성의 분말을 Stainless Steel ball, vial에서 Hexane을 첨가하지 않고 Ar gas 분위기 하에서 여러 시간동안 기계적 합금화를 실시한 후의 XRD 분석 결과이다.

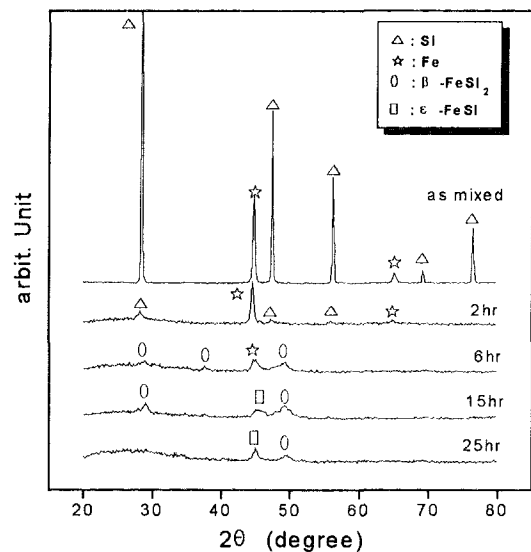


Fig 6. X-ray diffraction patterns of the  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  mixtures milled for different times without hexane.

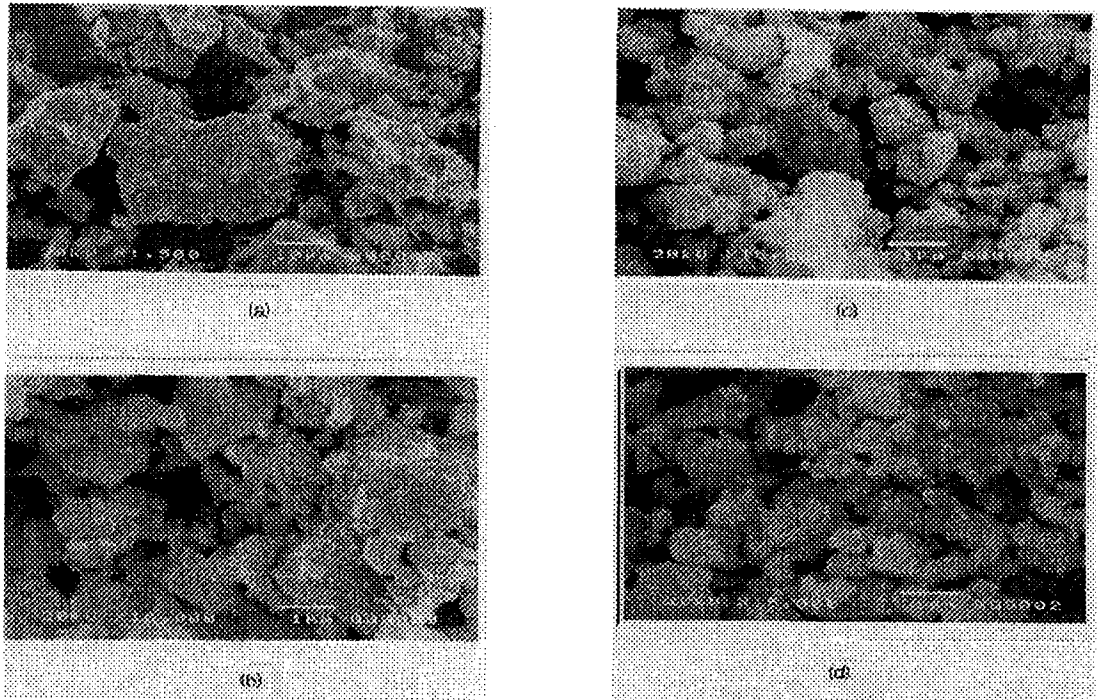


Fig 7. SEM micrographs of the  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  powders mechanically alloyed without hexane for various times :  
(a) as mixed, (b) 6h, (c) 10h, (d) 30h.

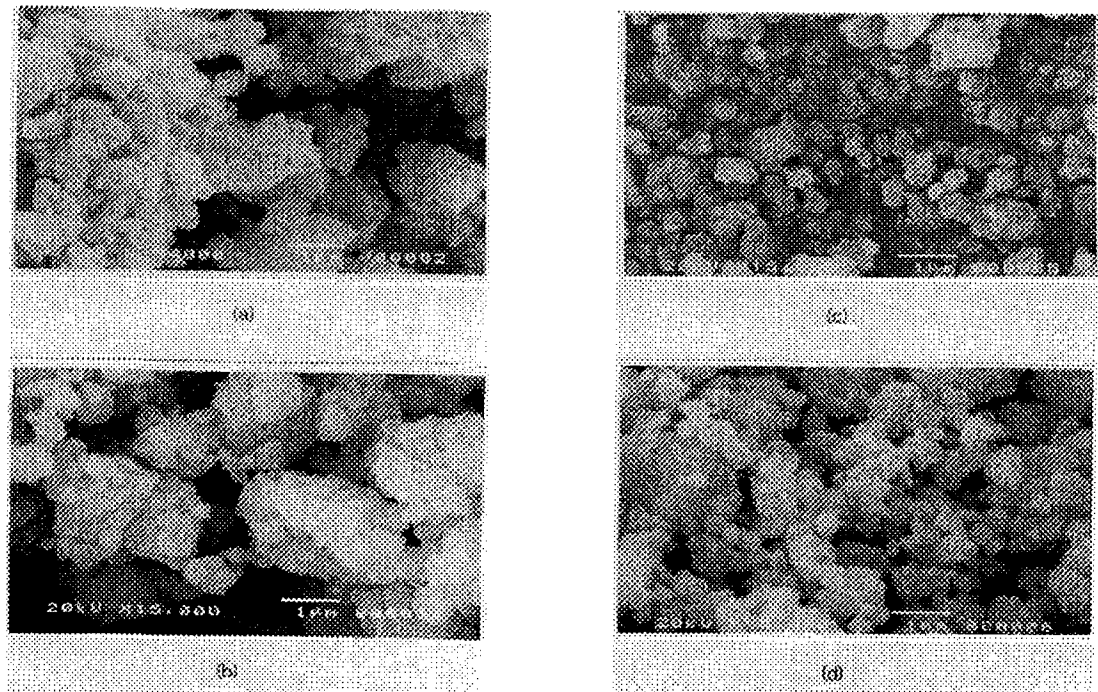


Fig 8. SEM micrographs of the  $Fe_{33.3}Si_{66.7}$  powders mechanically alloyed with 2wt % hexane for various times :  
(a) 6h, (b) 10h, (c) 20h, (d) 30h.

동일 조건에서 2wt % hexane을 첨가한 Fig. 8과 비교하여 보면 6시간 milling한 경우 2wt % hexane을 첨가했을 때에는 Fe(Si)과포화 고용체와 관련된 X-선 회절 peak만 나타나지만, 첨가하지 않았을 때에는 이외에  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>의 회절 peak이 나타남을 알 수 있으며, 이의 결과로부터 hexane을 첨가한 경우는 hexane이 Fe와 Si의 상호확산을 억제하여 전체적인 반응속도를 감소시키는 것으로 생각된다.

기계적 합금화 반응이 계속적으로 이루어지면서 15시간 이상으로 milling 하였을 경우  $\epsilon$ 상과  $\beta$ 상이 공존하며 hexane에 의한 상변화 거동에는 차이점을 보이지 않는다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 hexane을 첨가하지 않은 경우와 2wt % 첨가한 경우에 대해 milling 시간에 따른 분말의 형상 및 크기의 변화를 보여주는 SEM 관찰 결과이다.

hexane을 첨가하지 않은 경우의 (a)는 Si와 Fe를 유발에서 30분간 혼합 한 후 배율 1,500배로 측정된 것이고, (b)~(d)는 각각의 milling시간에 따라 배율 15,000배로 측정된 것이다.

6시간 milling한 후에는 분말들은 크기가 매우 불균일하며, ball 사이의 연속적인 충돌에 의해 판상으로 변형된 분말들이 겹겹이 쌓이면서 반복적인 냉간압접이 진행되어 층상의 조대한 입자 형상을 나타내고 있다.

10시간 milling 후 Fig. 6에서 보인 것과 같이 급속한 화합물로서 취성을 가지고 있는  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 상이 생성되므로 파쇄가 일어나 1 $\mu$ m 정도의 입자들이 나타나며 다소 입자크기가 감소하지만 아직 각형의 입자 형상을 하고 있으며 부분적으로 조대한 입자 크기도 나타난다.

또한 계속된 milling에 의해 파쇄 및 냉간압접이 동시에 진행되어 입자의 형태 및 크기는 크게 변화되지 않는다.

한편, 2wt % hexane을 첨가한 경우 6시간 milling을 하였을 때 hexane이 첨가되어 냉간압접을 줄이고 파쇄를 증가시킴에 따라 입자 크기가 크게 감소되었으나 아직 각형의 입자 형상을 나타내고 있으며, 20시간 milling의 경우 계속적인 milling에 의하여 파쇄가 일어나 분말들이 0.5~1 $\mu$ m 정도의 크기로 미세화 되어 분산되어 있음을 나타낸다.

30시간 milling의 경우에는 미세한 입자들이 다소 agglomeration되는 경향을 보이고 있다.

### 3.3 제조된 분말의 열적 안정성

Fig. 9는 2 wt% Hexane을 첨가한 Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub>을 각각의 시간동안 milling한 후에 얻어진 분말에(Fig. 9 참조) 대하여 Ar gas 분위기에서 10°C/min의 가열속도로 실험한 DSC결과를 나타낸 것이다.

각 경우에서 발열 peak이 형성되고 있는데 이는 각 milling시간 (2시간, 6시간, 20시간)에 의해 얻어진 분말의 상태에 따라 큰 차이를 보이고 있으며, Fig. 10에서 보이는 바와 같이 700°C 까지 DSC 실험 후 측정된 분말의 XRD pattern도 큰 차이를 나타낸다. 2시간 milling한 경우에는 483°C에서 커다란 하나의 DSC 발열 peak을 보이며, Fig. 3에서 나타난 바와 같이 분말은 아직 Fe(Si) 과포화 고용체를 형성하기 전의 M.A. 초기단계로 DSC 측정 이후의 XRD pattern은 Fe, Si에 관련된 회절 peak을 제외하면 거의  $\epsilon$ -FeSi를 형성하였다. 이에 의해 483°C의 발열 peak은  $\epsilon$ -FeSi의 생성에 관련된 것이며, 열역학적으로 안정한  $\epsilon$ 상이 우세하게 먼저 생성되고 안정하게 유지된다고 생각된다.

6시간 milling한 경우 각각 480°C와 552°C에서 발열 peak을 나타내며, 이는 Fe(Si) 과포화 고용체를 형성한 분말을 DSC 측정한 것으로서 발열 peak과 관련된 반응의 결과로 거의 모두  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 상을 형성하고  $\epsilon$ -FeSi가 소량 존재함을 알 수 있다.

이는 기계적 합금화에 의하여 Fe(Si) 과포화 고용체가 형성됨으로서 Fe 결정구조 내에서 Si 원자의 확산 거리가  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>를 생성하기에 충분할 정도로 짧아진 결과  $\beta$ 상의 생성이 용이하여 얻어진 것이라 생각된다.

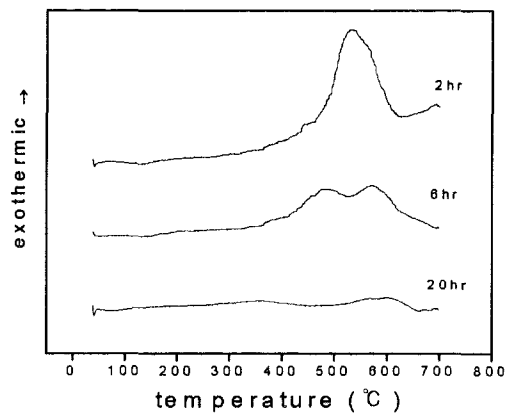


Fig 9. Differential scanning calorimetric curves of the Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub> powder mixtures milled for different times with 2 wt% hexane.

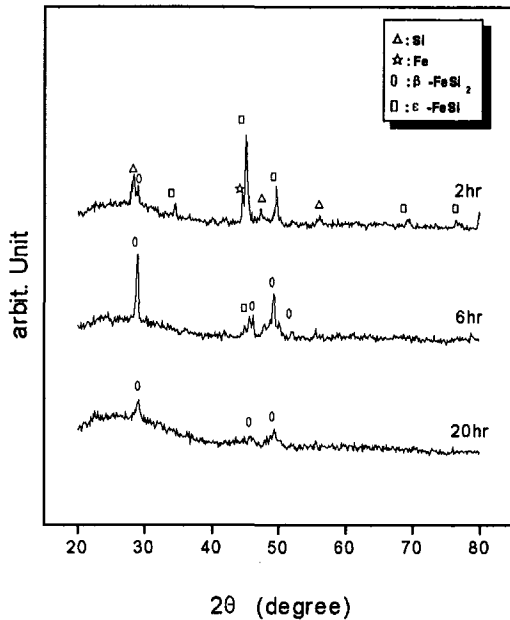


Fig 10. X-ray diffraction patterns taken after DSC experiment up to 700°C for Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub> samples previously milled for various times

20시간 milling한 경우는 비교적 작은 발열량을 나타내고 있으며 이는, 이미 milling에 의해 β-FeSi<sub>2</sub>가 형성되어 안정하게 존재하기 때문으로, DSC 측정 전·후의 XRD pattern은 아무런 변화가 없는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

Fe와 Si 금속분말을 Spex Mixer/Mill 8000을 이용한 기계적 합금화 반응에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기계적 합금화 반응시 일어나는 상변화 과정은 주어진 ball to powder weight ratio에 대하여 목적 조성 에 따라 아래와 같이 다르게 나타났다.

(1) Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub> : Fe-Si elemental powders

→ Fe-Si 과포화 고용체

→ β-FeSi<sub>2</sub>, ε-FeSi

(2) Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub> : Fe-Si elemental powders

→ Fe-Si 과포화 고용체

→ α-FeSi<sub>2</sub>, ε-FeSi<sub>2</sub>

→ β-FeSi

(3) Fe<sub>50</sub>Si<sub>50</sub> : Fe-Si elemental powders

→ ε-FeSi<sub>2</sub>

즉, Fe<sub>33.3</sub>Si<sub>66.7</sub> 에서는 열역학적으로 안정한 ε상이 먼저 생성되어 β상과 공존하며, Fe<sub>30</sub>Si<sub>70</sub> 에서는 α상이 속도론적으로 먼저 생성된 ε상과 반응하여 β단일상을 형성하였다.

2. PCA로서 hexane이 2wt % 첨가된 경우 전반적인 상변화 속도가 늦춰 졌으며, 0.5~1μm의 미세한 분말을 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] J. S. Benjamin, Metall. Trans. vol. 1, pp. 2943, 1970.
- [2] M. Umemoto, S. Shinga, "Improvement in Thermoelectric Properties of FeSi<sub>2</sub> Prepared from Mechanical Alloyed Powder", Mater. sci. Forum, vols. 225-227, pp. 841-850, 1996.
- [3] F. A. Sidorenko, P.V. Gel'd and L. B. Dubrovskaya, Fiz. Metal. Metallized., Vol. 8, pp.735, 1959.
- [4] H. Sadana, T. Arakawa, "Magnetic Properties of amorphous Si-M(M=Fe or Co)Alloy Powder Produced by Mechanical Alloying", Materials Transactions, JIM, vol. 37, No. 5, pp. 1099-1102, 1996.
- [5] S. Shinga, M. Umemoto, "Fe<sub>x</sub>Si<sub>100-x</sub>(10≤X≤50)의 메카니칼로잉과加熱による相의變化", 粉體および粉末冶金, 8, 770, 1993.
- [6] E. Gaffet, N. Malhouroux and M. Abdellaoui, "Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system", J. of Alloys and Comps. Vol. 194, pp. 339-360, 1993.
- [7] F. R. deBoer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niesen, Cohesion in Metals, North-Holland, 1988.