

## 마그네타이트와 금속(Ti, Al)의 기계적 합금화에 의한 복합분말의 합성

홍대석 · 이성희 · 이충효 · 김지순\* · 권영순\*

목포대학교 신소재공학과

\*울산대학교 지역협력연구센터

### Fabrication of Composite Powders by Mechanical Alloying of Magnetite-M (M = Ti, Al) Systems

Dae-Suk Hong, Seong-Hee Lee, Chung-Hyo Lee, Ji-Soon Kim\* and Young-Soon Kwon\*

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

\*Regional Research Center, ReMM of University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received 30 April 2004 ; Accepted form 9 June 2004)

**Abstract** Recently, it has been found that mechanical alloying (MA) facilitates the nanocomposites formation of metal-metal oxide systems through solid-state reduction during ball milling. In this work, we studied the MA effect of  $Fe_3O_4$ -M (M = Al, Ti) systems, where pure metals are used as reducing agents. It is found that composite powders in which  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  are dispersed in  $\alpha$ -Fe matrix with nano-sized grains are obtained by mechanical alloying of  $Fe_3O_4$  with Al and Ti for 25 and 75 hours, respectively. It is suggested that the large negative heat associated with the chemical reduction of magnetite by aluminum is responsible for the shorter MA time for composite powder formation in  $Fe_3O_4$ -Al system. X-ray diffraction results show that the reduction of magnetite by Al and Ti is a relatively simple reaction, involving one intermediate phase of  $FeAl_2O_4$  or  $Fe_3Ti_3O_{10}$ . The average grain size of  $\alpha$ -Fe in Fe-TiO<sub>2</sub> composite powders is in the range of 30 nm. From magnetic measurement, we can also obtain indirect information about the details of the solid-state reduction process during MA.

**Keywords** : Mechanical alloying, Nanocomposite, Solid-state reduction

### 1. 서 론

고상반응법 중의 하나인 기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)는 금속분말을 볼밀처리함으로써 많은 변형(strain)이나 결정결함이 분말입자 내에 투여되며 입자를 균일, 미세하게 나노메타 크기로 분산시키거나 성분원소를 합금화시킬 수 있다. 따라서 MA법은 산화물분산강화, 초미세조직화, 복합화 및 비평형상 생성에 좋은 제조공정이라고 할 수 있다<sup>1-7)</sup>. 지금까지 MA법은 주로 합금을 구성하는 성분원소 분말을 불활성 분위기에서 볼밀처리함으로써 합금화를 시키거나 모합금에 산화물을 분산시켜 복합화시키는 공정으로 이용되어 왔다.

한편 MA법은 재료개발을 위한 기존의 여러 방법에 비하여 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경부하의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에의 응용이 기대된다. 또한 MA 처리에서는 결정립의 미세화에 따라 통상의 벌크(bulk) 재료나 분말재료에 비하여 입체에 속하는 원자의 비율이 상대적으로 커서 독특한 물성을 나타내기도 하며<sup>8-9)</sup> 기계적 에너지의 투여에 의하여 실제 반응온도보다 낮은 온도에서 특이한 화학반응 즉 메카노케미칼(Mechanochemical: MC) 반응을 일으키기도 한다<sup>10-11)</sup>. 메카노케미칼 반응을 이용한 예로는 금속분말을 출발재료로 하여 MA 공정을 적용한 산화물 및 비산화물계 세라믹 재료의 제조, 촉매효과를 이용한 화학반응속도의 고속화나

MA에 의한 산화·환원반응 등이 있다<sup>12-14</sup>). MA법을 이용하여 고상환원 반응 시 생성되는 나노복합분말은 금속산화물과 반응열이 부(-)로 비교적 큰 순금속을 환원제로 사용하여 제조할 수 있다. 특히 기계적 합금화에 의한 환원반응은 실온에서 일어나며 환원 반응을 위한 승온 열처리과정이 없으므로 나노조직 등 초미세조직 분말재료를 얻기가 용이하다.

따라서 본 연구에서는 나노조직을 가진 복합분말을 제조하기 위하여 철(Fe) 산화물인 마그네타이트와 금속원소 Al 및 Ti의 기계적 합금화 처리를 각각 실시하였다. 여기서 금속원소는 환원제로서 사용되었으며, MA 처리 중 발생하는 고상환원반응에 의하여 초미세 조직을 가진 금속-금속산화물계 복합분말이 합성될 수 있을 것으로 생각된다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는  $Fe_3O_4$ (99.9% 평균입도 5  $\mu m$ )와 Al(99.9% 평균입도 210  $\mu m$ ) 및 Ti(99.9% 평균입도 50  $\mu m$ )을 출발원료로 사용하여 Table 1에 나타낸 환원반응 시 화학양론 조성의 몰비인 3:8 및 1:2의 조성이 되도록 각각 혼합하여 불밀을 실시하였다. 또한 금속원소의 선택은 Table 1에 나타낸 바와 같이  $Fe_3O_4$ 와 환원반응 시 반응열을 고려하여, 그 값이 부(-)로 비교적 큰 순금속 Al과 Ti로 하였다<sup>15</sup>). MA처리는 유성형 불밀장치(Fritsch P-5)를 사용하여 용기에 혼합분말을 각각 20 g씩 장입한 후 고순도 Ar 가스(99.999%) 분위기에서 실시하였다. 불밀용기는 자체 제작한 소입 다이스강(SKD11)제 진공치환형으로 내용적은 80 cc이었으며 불은 직경이 10 mm인 초경제 불을 사용하였다. 또한 유성형 불밀은 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하므로 본 연구에서는 30분 운전한 후 6분간 정지하는 과정을 반복하는 방법으로 불밀처리하여 온도상승을 최대한 억제

Table 1. Reaction heats associated with the chemical reduction of magnetite by Al and Ti, respectively.

Reaction	Q (kcal/mole of oxygen atoms in the reaction products)
$3Fe_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Fe + 4Al_2O_3$	-67
$Fe_3O_4 + 2Ti \rightarrow 3Fe + 2TiO_2$	-46

하였다.

불밀처리한 분말시료에 대하여 X선 회절(Cu-K $\alpha$ ), 주사전자현미경(SEM) 및 진동시료형자력계(VSM) 등을 이용한 상, 분말 형상, 자기특성 변화 등을 조사함으로써  $Fe_3O_4$ -M (M = Al, Ti)계의 고상환원과정을 고찰하였다. 여기서 실온 자화값 측정은 Ni(99.99%)로 자화값을 보정한 후 최대 5 kOe 인가자계에서 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는  $Fe_3O_4$ -Al계 혼합분말에 대하여 불밀처리 시간의 변화에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 불밀 초기단계인 MA 처리를 5시간한 경우 출발원료인  $Fe_3O_4$ 와 Al의 회절 피크가 거의 소실되고  $\alpha$ -Fe,  $Al_2O_3$  및 환원과정의 중간생성상인  $FeAl_2O_4$  상이 얻어짐을 알 수 있다. 여기서 MA처리를 25시간까지 증가하면  $\alpha$ -Fe상의 회절 피크 강도가 점점 증가함과 동시에 중간생성상인  $FeAl_2O_4$  상이 점차적으로 소멸되어 최종적으로  $\alpha$ -Fe와  $Al_2O_3$ 의 혼합상이 얻어짐을 알 수 있다.

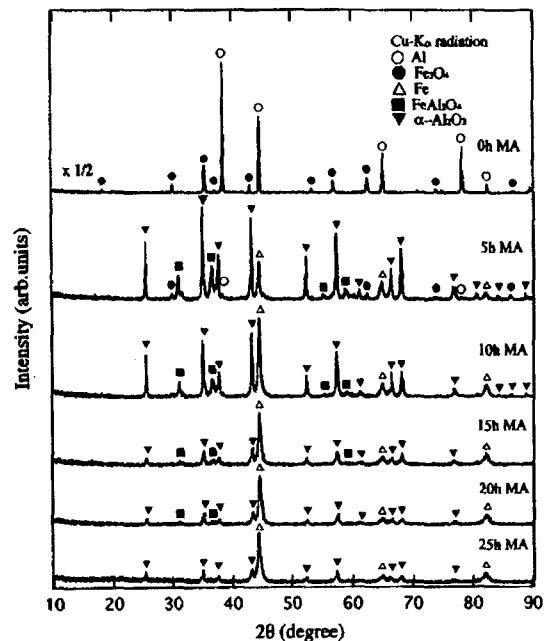


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the mixture of  $Fe_3O_4$ -Al powders subjected to MA for various time intervals.

이것은 MA 처리 중 기계적 에너지의 투여로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 Al과 고상상태에서 반응하여 α-Fe로 환원됨을 보여주는 것이다. 또한 MA 시간의 증가와 함께 α-Fe 회절선폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 MA 처리에 의해서 생성된 α-Fe의 결정립 크기가 MA 시간의 증가에 따라 점점 작아짐과 동시에 불균일한 변형에너지가 도입되었기 때문이라고 생각된다<sup>16,17</sup>.

이와 같이 MA에 의하여 생성된 α-Fe의 평균결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 peak의 반가폭을 이용하여 계산하였으며<sup>16</sup>, Fig. 2에 그 결과를 나타내었다. 여기서 시료에 의한 정확한 반가폭을 측정하기 위하여, 표준시료 α-SiO<sub>2</sub>를 사용하여 광학계 보정을 실시한 후 step scanning법으로 적분 반가폭을 구하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA 초기에 비교적 큰 결정립의 α-Fe가 생성된 후 불필처리에 의하여 결정립 크기가 점점 감소하여 25시간 후에는 그 값이 50 nm인 초미세 결정립의 복합분말이 얻어졌다.

Fig. 3에는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti계 혼합분말에 대하여 불필처리 시간에 따른 상변화를 나타내었다. 10시간의 MA 처리에 의해서 출발원료인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Ti의 회절패턴은 모두 소실되고 α-Fe와 함께 중간상인 Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>가 생성됨을 알 수 있다. 그러나 20시간 동안 불필처리를 하면 준안정상인 TiO<sub>2</sub>(Anatase)상이 새롭게 관찰되기 시작한다. MA 처리를 60시간까지 계속 실시하면 α-Fe 회절선이 현저하게 증가하며 TiO<sub>2</sub>(Rutile)상이 생성되고, 최종적으로 75시간 후에는 중간생성상 Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>은 모두 소실되어 출발원료인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 Ti에

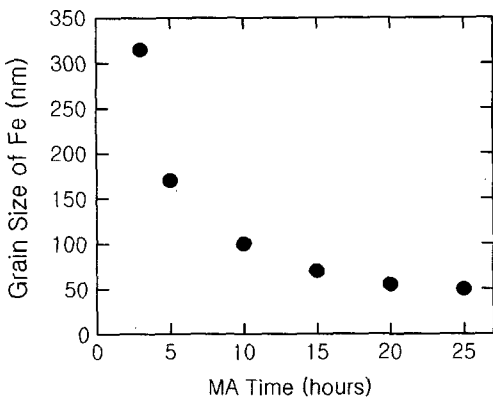


Fig. 2. Grain size of α-Fe in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al powders subjected to MA for various time intervals.

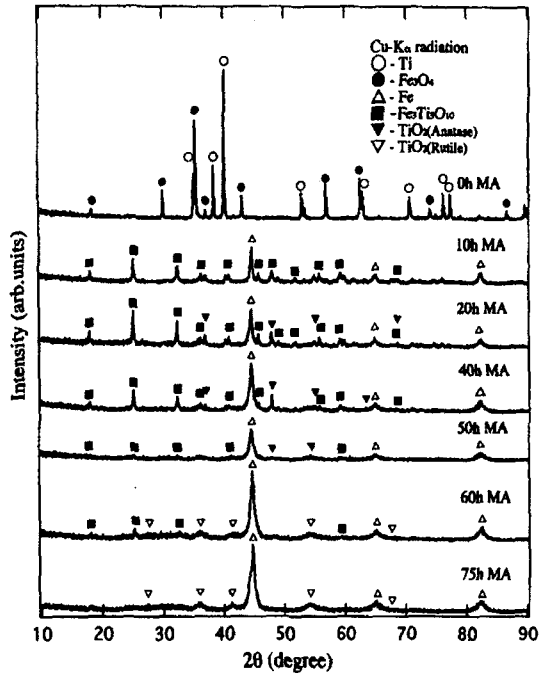


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the mixture of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti powders subjected to MA for various time intervals.

의해서 TiO<sub>2</sub>(Rutile)상과 함께 α-Fe로 모두 환원된 것을 알 수 있다. 여기서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti계는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al계에 비하여 고상환원 시 3배 정도의 긴 반응시간이 소요됨을 알 수 있다. 이것은 Table 1에 나타난 바와 같이 마그네타이트의 MA에 의한 고상환원반응 시 두 합금계 중 반응열이 부(-)로 큰 값을 가질 경우 보다 짧은 시간에 반응이 완료됨을 보여 주는 것으로, 통상의 열반응에서와 같이 MA 과정에서 반응열이 고상환원의 구동력임을 의미하는 것으로 생각된다. 또한 20시간 이상 MA 처리한 후 생성된 Fe의 회절선폭이 불필처리에 따라 점점 넓어져 75시간 후에는 α-Fe의 평균결정립 크기가 30 nm에 이를 수 있었다. 이것은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al계에서 지적하였듯이, 환원반응 초기에 생성된 비교적 큰 Fe 결정립의 미세화에 의한 것이며, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti계에서 더 미세한 α-Fe 결정립이 얻어지는 것은 긴 불필처리 시간에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti계 혼합분말의 MA시간에 따른 분말의 형상변화를 나타내었다. MA를 실시하기 전에는 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이, Ti 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

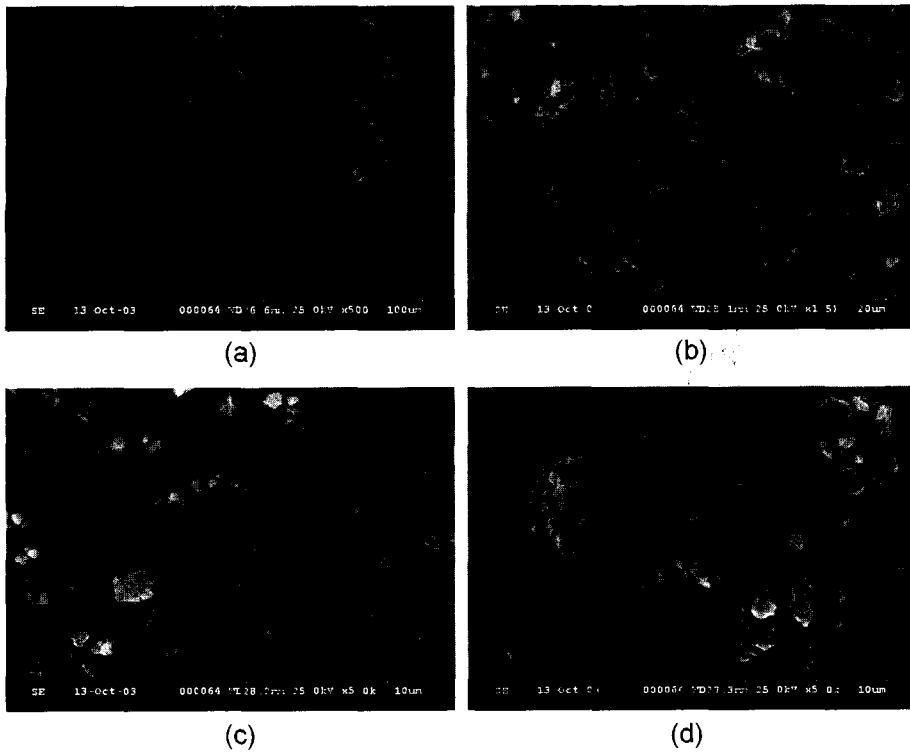


Fig. 4. SEM micrographs of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti powders subjected to MA for (a) 0 h, (b) 20 h, (c) 60 h, (d) 75 h.

이 물리적으로 혼합된 상태였으며, 비교적 큰 형상을 하고 있는 것이 Ti 분말임을 EDX에 의한 특성 X선 분석으로부터 확인할 수 있었다. Fig. 4(b)는 20시간 동안 MA 처리한 것으로, 고상반응이 진행되는 중간 단계로 불균일한 분말형상을 보이고 있다. 그러나 Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이, MA 처리를 60 시간 까지 실시하면 분말의 입자가 점차 미세해지면서 매우 균일한 초미세 복합분말(평균입도 약 1 μm)이 얻어짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4(d)에 나타난 것처럼, 75시간 동안 MA 처리한 경우에는 10 μm 정도의 조대한 분말이 관찰되는데, 이것은 매우 균일한 작은 입자끼리의 응집에 의해 형성된 것임을 알 수 있었다.

즉 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al계와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ti계에서 MA 처리를 각각 25 및 75시간 동안 실시하면 고상환원반응이 유도되면서 1 μm 정도의 균일한 복합분말이 얻어지며, 이 복합분말은 연성인 나노결정립 α-Fe 기지에 취성인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> (Rutile) 산화물입자가 각각 미세하게 분산된 복합분말인 것으로 생각된다.

MA에 의한 고상환원과정을 자기특성변화로부터 고

찰하기 위하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al계의 MA시간에 따른 자기 이력곡선, 자화값 및 보자력 값을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al계의 MA에 의한 고상환원반응에서는

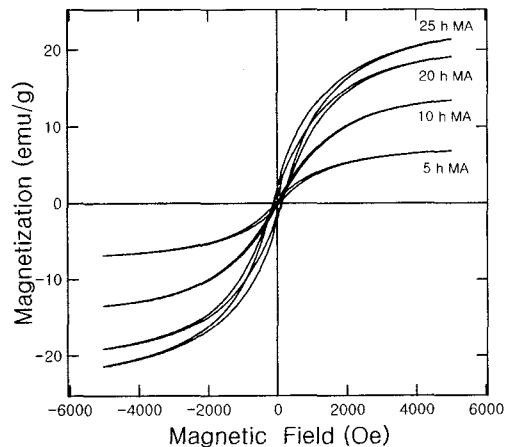


Fig. 5. Room temperature hysteresis loops of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al subjected to MA for 5 h, 10 h, 20 h and 25 h.

자성상으로서 초기단계인 MA 처리 5시간까지  $Fe_3O_4$  및  $\alpha-Fe$ 가 공존하고, 그 이후에는 환원반응이 진행됨에 따라  $Fe_3O_4$  상의 소멸과 함께  $\alpha-Fe$  상만이 생성된다. 또한 중간 생성상인  $FeAl_2O_4$ 은 비자성상이므로, 자화값 및 보자력 측정을 통하여 비교적 용이하게 MA 과정에서 환원반응의 진행정도나 생성상에 관한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 5의 실은 자기이력곡선에서 보여주듯이 각각의 MA 시료 자화값이 매우 다른 것으로부터 강자성  $\alpha-Fe$  상의 생성 정도도 서로 다른 것을 알 수 있으며, 20 및 25시간 동안 MA 처리한 분말의 보자력이 상대적으로 크게 나타난 것으로부터 MA에 의하여 현저하게 입자미세화가 일어나고 있음을 알 수 있다<sup>18)</sup>.

Fig. 6의 MA 시간에 따른 자화값 변화로부터 알 수 있는 바와 같이, MA 처리 5 시간시료는  $Fe_3O_4$ 의 고상환원반응에 의하여  $\alpha-Fe$ 가 생성되나 동시에 비자성상인  $FeAl_2O_4$ 가 생성됨에 따라 낮은 자화값이 관찰되는 것으로 판단된다. 10시간 동안 MA 처리한 시료의 경우 자화값이 급격히 증가하는 것은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 Fe 회절선 강도의 현저한 증가와 관련이 있다. 한편 MA 처리 15시간 이후 X선 회절패턴에서는 뚜렷한 변화가 관찰되지 않으나 자화값은 꾸준히 증가하여 고상환원반응이 여전히 진행 중임을 알 수 있다. 여기서 MA 처리를 25시간까지 계속하면 자화값의 증가는 거의 포화되어 23 emu/g에 이르는데, 이것은 고상환원반응의 완료와 함께 비자성  $FeAl_2O_4$  상이 소멸하는데 기인하는 것으로 생각된다.

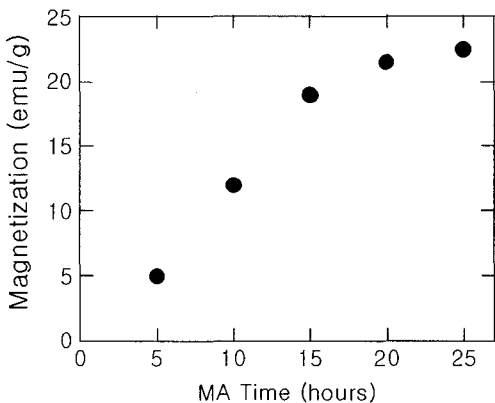


Fig. 6. Magnetization for the mixture of  $Fe_3O_4$ -Al powders subjected to MA for various time intervals.

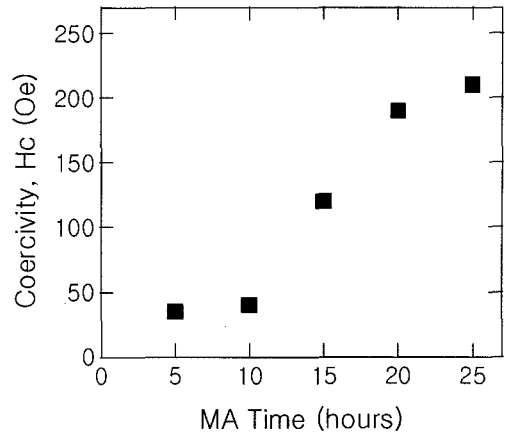


Fig. 7. Coercivity for the mixture of  $Fe_3O_4$ -Al powders subjected to MA for various time intervals.

또한 Fig. 7의 보자력(Hc) 변화를 살펴보면 Hc 값은 MA 처리 시간의 증가에 따라 꾸준히 증가함을 알 수 있다. 여기서 MA 처리 초기단계인 5시간 동안 불밀된 시료의 경우, 35 Oe 정도의 비교적 낮은 보자력 값이 관찰되는데, 이것은 환원반응 초기에 생성되는  $\alpha-Fe$  및 잔존하는  $Fe_3O_4$ 의 결정립이 비교적 크고 결정결함이 적은 데에 주요 원인이 있다고 생각된다. 한편 불밀처리를 20시간에서 25시간까지 계속하면 MA에 의한  $\alpha-Fe$  결정립의 미세화 및 변형의 증가로 magnetic hardening이 일어나며, 그 결과 MA 처리 25시간 후에는 210 Oe 정도의 비교적 큰 보자력이 얻어지는 것으로 판단된다<sup>17,18)</sup>.

이상의 결과로부터  $Fe_3O_4$ -Al 및  $Fe_3O_4$ -Ti계의 분말을 MA 처리하면, 고상환원반응이 유도되어 나노 결정립의  $\alpha-Fe$  기지에  $Al_2O_3$  및  $TiO_2$  산화물 입자가 각각 분산된 복합분말이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 향후 MA에 의한 고상환원과정과 Fe-산화물계 복합분말의 미세조직을 더욱 명확히 평가하기 위하여 투과전자현미경 (TEM)을 이용한 미세조직 관찰을 실시할 예정이다.

#### 4. 결 론

마그네타이트와 Al 및 Ti의 기계적 합금화에 의한 고상환원반응 과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MA법을 이용한  $Fe_3O_4$ -Al계의 고상환원과정에서

중간상인  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 이 관찰되었으며, 25시간 동안 MA 처리에 의하여  $\alpha\text{-Fe}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 복합분말이 생성됨을 알 수 있었다.

2.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ti}$ 계의 MA 처리에 의한 고상환원과정에서는 중간상인  $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 이 관찰되었으며, 75시간 동안 MA 처리함에 따라 평균입도  $1\mu\text{m}$  정도의  $\alpha\text{-Fe}+\text{TiO}_2$  복합분말이 얻어졌다.

3.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ti}$ 계의 MA 처리에서 생성된  $\alpha\text{-Fe}$  상의 평균 결정립크기는 최종적으로 각각 50 및 30 nm이었다.

4.  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}$ 계의 고상환원과정은 MA 시간에 따른 자화 및 보자력 값의 측정으로부터도 관찰할 수 있었는데, 환원반응 초기에 생성되는  $\alpha\text{-Fe}$ 는 결정립이 비교적 크고 결정결합이 적었으며, MA 처리를 계속 실시하면 결정립의 미세화 및 변형의 증가로 magnetic hardening이 일어남을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 논문은 2003학년도 목포대학교 학술연구비 및 울산대 RRC지원에 의하여 연구된 것이며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. J. S. Benjamin: Metal. Trans., **1** (1970) 2943.
2. J. S. Benjamin and T. E. Vollin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929.
3. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
4. R. B. Schwarz, R. R. Petich and C. K. Saw: J. Non-Cryst. Solid **76** (1985) 281.
5. U. Mizutani and C. H. Lee: J. Mat. Sci. **25** (1990) 399.
6. L. Schultz: J. Less-Common Metals, **145** (1988) 233.
7. J. M. D. Coey and H. Sun: J. Magn. Magn. Mater., **87** (1990) L251.
8. E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson: Mater. Res. Soc. Symp. Pro. **132** (1989) 137.
9. R. Sundaresan and F. H. Froes: J. of Metals **39** (1987) 22.
10. G. G. Schaffer and P. G. McCormick: Scripta Metall. **23** (1989) 835.
11. K. Tokumitsu: Mat. Sci. Forum, **88-90** (1992) 715.
12. P. Matteazzi and G. Le Caer: J. Am. Ceram. Soc. **74** (6) (1991) 1382.
13. G. G. Schaffer and P. G. McCormick: Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 45.
14. C. H. Lee: Proceeding of Korean Association of Crystal Growth (1997) 81.
15. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon International Library (1983) 268.
16. W. H. Hall: J. Inst. Met. **75** (1948) 1127.
17. C. H. Lee, S. H. Lee, S. Y. Chun, S. J. Lee and J. S. Kim: Mat. Sci. Forum, **449-452** (2004) 257.
18. L. Schultz and J. Wecker: J. Appl. Phys., **64** (1988) 5711.