

# MSR (Mechanically induced Self-sustaining Reaction)이 억제된 반응성 밀링에 의해 제조된 분산강화 페라이트의 미세조직과 기계적 특성

황 승 준<sup>†</sup>

대전대학교 신소재공학과

## Microstructure and Mechanical Properties of ODS Ferrite Produced by Reactive Milling for the MSR Suppression

Seung J. Hwang<sup>†</sup>

Dep't of Materials Science and Engineering, Daejin University

**Abstract** Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Fe with  $Al_2O_3$  dispersoid was successfully produced by reactive milling with a mixture of Fe,  $Fe_3O_4$  (Magnetite),  $Fe_2O_3$  (Hematite) and Al reactants at cryogenic temperature. The milled powders were consolidated by Vacuum Hot Press (HP) at 1323 K, and the consolidated materials were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM), and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS); the yield strength and the hardness of the consolidated materials were determined by compressive test and Vickers hardness test at room temperature. The grain size of the materials was estimated by X-ray Diffraction technique using the scherrer's formula. The TEM observations showed that the microstructure was comprised with a mixture of nanocrystalline Fe matrix and  $Al_2O_3$  nano-dispersoids with a bimodal size distribution; the 0.2% off-set yield strength of the materials was as high as  $758 \pm 29$  MPa and the Vickers hardness was  $358 \pm 2$ . The effect of the cryogenic milling and addition of extra Fe powder was discussed on the suppression of MSR (Mechanically induced Self-sustaining Reaction) for the desired microstructural evolution of ODS alloys.

(Received August 22, 2013; Revised September 6, 2013; Accepted September 10, 2013)

**Key words:** MSR suppression, Reactive milling, ODS nanocrystalline, Mechano-chemistry

### 1. 서 론

기계적 합금화(MA: Mechanical Alloying)는 1970년 Benjamin이[1] 니켈계 고온금속재료를 개발하기 위해 연구한 분말 야금법으로서, 이 기술에 의해 독특한 특성과 구조를 가지고 있는 많은 재료들이 개발되어 왔다[2-4]. 최근에는 볼 밀(Ball Mill) 또는 고에너지 밀(High Energy Mill) 내부에서 기계화학(Mechanochemistry) 반응을 유도하는 이른바 반응성 밀링(Reactive Milling) 의해 비정질합금(Amorphous alloys), 나노결정소재[5-7], 금속수화물(Metal Hydride), 금속탄화물(Metal Carbide)과 준안정상(Metastable) 재료 그리고 나노복합재료(Metal

Matrix Nano Composite: MMNC)의 개발연구가 활발하게 진행되고있다[8-12]. MMNC는 1990년대 Schaffer and McCormick등이 볼밀을 이용하여 CuO 과 Ca 또는 Mg를 치환반응(Displacement Reaction)시켜 순수한 Cu를 제조한 이후 최근까지 활발한 연구가 진행되고 있으며[13, 14] Cu계[15, 16], Fe계[17, 18], NiTi계[19], 그리고 TiAl계[20] 합금등의 기지조직에  $Al_2O_3$ [15-17], 또는 NbC [21] 등의 불용성 강화상(Reinforcement)를 첨가하여 강도증가를 꾀하고 있다. 그 중  $Al_2O_3$ 의 고온안정성 덕분에 가장 많이 연구되고 있는 Cu- $Al_2O_3$ 계를 포함한 대부분 MMNC의 경우 강화상의 크기는, 툴루엔등과 같은 공정제어제(Process Control Agent:

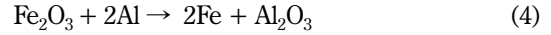
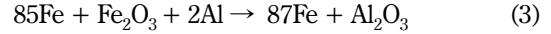
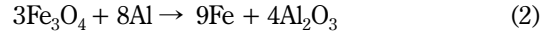
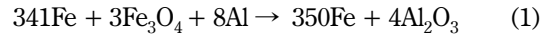
<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : sjhwang@daejin.ac.kr / xlarge105@gmail.com

PCA)를 사용하지 않을 경우[16], 대개 50-100 nm 이상이며 1  $\mu\text{m}$  이상인 경우도 보고 되고 있다[15, 22, 23]. 이와 같이 분산물 또는 강화상의 크기가 커지면 그 크기가 미세한 경우에 비해 같은 강도를 얻기 위해서 더 많은 분량의 분산물이 요구되며 이로 인해 재료의 연성이 감소할 수 있으므로 강화효과를 최대화 하기 위해서는 분산물의 미세화가 반드시 필요하게 된다. 반응성 밀링에 의해 제조된 분산물의 조대화는 볼밀의 초기에 발생하는 이른바 MSR과 관련되어 있으며 반응시 발생하는 고열에 의해 생성물이 증발하거나, 용융 또는 조대화 하기 때문인 것으로 보고되었다[24, 25]. 이 때문에 분산상의 조대화를 억제하기 위해서는 비활성 첨가물(조성 또는 반응에 무관한 물질)을 첨가하거나 냉각에 의해 반응열을 외부로 신속하게 배출함으로써 반응이 폭발적으로 일어나지 않고 점진적으로 일어나도록 하여야 한다고 알려져 있다[24-26]. 이에 본 연구에서는 MSR을 억제하여 미세한 분산물 분포를 얻기 위해 Fe분말을 과량첨가하여 식 (1) 및 (3)과 같은 써마이트(Thermite) 치환반응을 유도하였으며 액체질소(Liquid nitrogen: LN<sub>2</sub>)를 이용하여 밀 외부를 극저온 냉각함으로써 반응밀링동안 발생하는 반응열을 신속하게 제거하는 공정을 실시하였다. 이 결과 나노크기의 미세한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분산강화시킨 Fe분말합금을 제조하였고 이 분말합금을 고온성형한 후 그 미세구조와 압축항복응력과 경도 등 기계적 특성을 조사하였다. 아울러 반응밀링시 연소열에 의한 온도상승을 계산하고 추가로 과량의 Fe분말을 첨가하였을 때 억제되는 MSR이 분산물의 형성과 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

연구에 사용된 원료분말은 Fe(Aldrich, -325 mesh, 99.7%), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(자철석, Magnetite, Sigma-Aldrich, < 1 micron,  $\geq 99\%$ ), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(적철석, Hematite, Sigma-Aldrich, < 1 micron,  $\geq 99\%$ ), Al(Johnson Matthey, -40 +325 mesh, 99.8%)이다. 밀링에 사용된 각 원료는 각 식 (1), (3)의 반응식에 맞게 무게비를 계산하고 밀링이 완료된 후 4 vol. %의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되도록 정량하였다. 식 (2), (4)는 과량

의 Fe가 첨가되지 않은 상태의 각 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al의 치환반응식이다.



식 (1)과 (3)에 의해 정량된 100 g의 원료분말은 우선 균일하게 혼합하기 위해 본 밀링이 시작하기 전 200 rpm의 속도로 2시간 동안 예비교반을 실시하였다. 그 후 고에너지 밀(High Energy Attritor Mill)에 장입하여 아르곤(Ar)으로 밀 챔버(Chamber)내부를 1 bar의 양압상태로 유지하였으며 불과 분말의 무게비는 18 : 1, 밀의 회전속도는 800 rpm으로 하였고 4분간 유지후 1분간 400 rpm의 속도로 감속하는 반복밀링을 실시하였다. 밀링초기에 발생할 수 있는 MSR을 최대한 억제하기 위해 밀링 중 최초 2시간 동안 밀 외부의 냉각챔버(Cooling Chamber)를 통하여 액체질소를 주입하였다. 이때 밀의 온도가 210  $\pm$  10 K가 되도록 챔버외부에 접촉된 열전대(K-type)을 통하여 모니터링 하면서 극저온 밀링을 실시하였고 2시간 경과 후 액체질소는 냉각수로 대체하여 밀링을 완료하였다. 이와 같이 냉매로써 액화질소(LN<sub>2</sub>)를 이용하여 밀링한 분말의 이름을 각각 ODS Fe<sub>LN<sub>2</sub>(M)</sub>, ODS Fe<sub>LN<sub>2</sub>(H)</sub>라고 하였으며 여기서 (M)은 Magnetite(자철석, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 식 (1) 참고) 그리고 (H)는 Hematite(적철석, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 식 (3) 참고)가 각각 사용되었음을 의미한다. 또한 본 연구에서는 냉매로써 액화질소의 효과와 비교하기 위해 냉각수만을 이용하여 밀링한 분말을 따로 준비하여 각각 ODS Fe<sub>water(M)</sub>, ODS Fe<sub>water(H)</sub>라고 하고 냉매효과의 특성비교에 이용하였다.

장입된 분말은 각 밀링시간별로 샘플을 채취하여 X선 회절(XRD, MoK $\alpha$  radiation)에 의해 나타나는 각 성분의 피크(Peak) 크기에 의해 밀링의 완료시간을 결정하였으며 총 밀링시간은 16시간으로 하였다. 밀링이 완료된 각 분말은 진공 열간프레스(Vacuum Hot Press: HP)를 이용하여 BN(Boron Nitride)로 코팅된 고밀도 흑연몰드내에서 고온 성형하였으며 673 K에서 1시간에 걸쳐 탈가스처리 후 1  $\times$  10<sup>-5</sup>

torr의 진공분위기에서 1323 K에서 80 MPa의 압력으로 2시간에 걸쳐 고온압축성형하였다. 밀링이 완료된 분말과 HP가 완료된 성형체내의 Fe 기지조직의 결정립의 크기는 Scherrer 공식에 의해 계산되었으며, 각 XRD Fe(110) 피크의 반가폭(Full Width Half Maximum: FWHM)를 다음 식에 대입하여 측정하였다[27].

$$t = 0.9 \lambda / B \cos\theta \quad (5)$$

여기서,

t: Grain Size(nm)

$\lambda$ : Wave Length of MoK $\alpha$  radiation(nm)

B: FWHM of Fe (110) in radian

$\theta$ : Diffracted Angle of Fe(110) in radian

HP가 완료된 TEM관찰용 박막시료는 SiC 연마지를 이용하여 두께 70-100 마이크로미터까지 연마한 뒤, 다시 전해연마(Electrochemical jet polishing)하였다. 준비된 TEM용 시편을 이용하여 성형소재의 미세조직을 관찰하였으며 필요에 따라 STEM-EDS를 이용하여 기지조직내에 분포된 분산물의 크기와 분포를 확인하였다. 또한 압축항복응력시험에 사용된 시편은 원통형 성형물에서 채취하였으며 필요에 따라 전기방전기공(Electro Discharge Machining: EDM)과 원통연마기를 이용하여 제작하였으며 최종 압축시편의 크기는 5 mm(지름) × 11 mm(높이)의 원통형으로 가공하였다. 압축시험은 압축시험전용 지그(Jig) 내에 시편을 장착한 뒤 지그와 시편사이에 테프론 테이프(Teflon Tape)를 삽입하여 압축시험시 지그표면과 시편의 마찰에 의한 베렐링(Barreling)이 최소가 되도록 하였다. 압축시험에는 5톤의 로드셀(Load Cell)을 장착한 인스트론 시험기(모델 4486)를 이용하였으며 변형률속도는  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이었다. 하중-시간으로 된 압축시험 데이터는 시험도중 부피변화가 없다는 가정하에 계산에 의해 변환하여 진응력-진변형률로 나타내었으며 각 7회 이상 측정하여 평균값과 표준편차로 보고하였다.

### 3. 결과 및 고찰

식 (1)에 의해 만들어진 원료분말은 밀링시간에 따

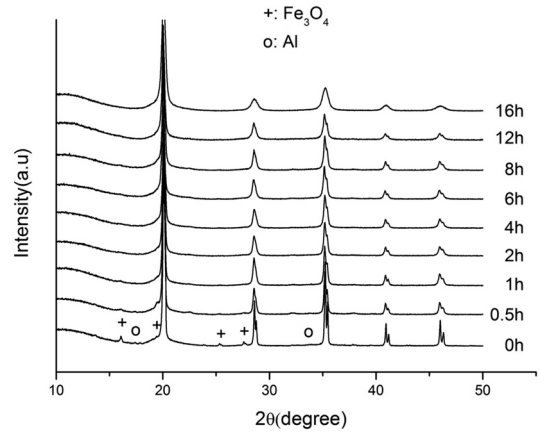
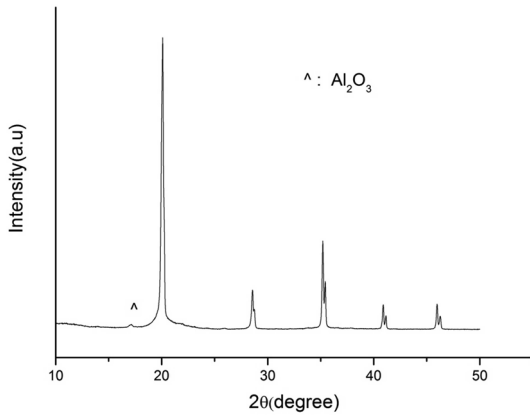


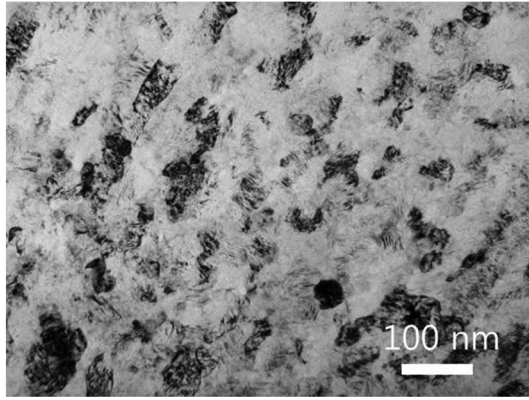
Fig. 1. XRD patterns ODS Fe<sub>LN2(M)</sub> as a function of milling time.

라 채취된 샘플분말을 이용한 XRD를 실시하여 반응정도를 확인하고 밀링완료시간을 결정하였다. 원료분말인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Al의 XRD상의 피크강도는 밀링이 시작된 이후 서서히 감소하여 밀링시간이 증가할수록 감소하고 2시간 이후 XRD상에서 확인 할 수 없었으며 16시간 이후 반응이 완전히 종료된 것으로 간주하여 밀링을 완료하였다. 또한 밀링과정 중 밀의 외부에 접촉된 열전대를 이용하여 온도를 모니터링 한 결과 예측되지 않은 갑작스러운 온도변화는 감지되지 않아, 일단 밀링시 급작스런 MSR은 시작되지 않은 것으로 판단하였다. Fig. 1은 식 (1)에 의해 준비된 원료분말(ODS Fe<sub>LN2(M)</sub>)을 반응성 밀링함에 따라 반응이 일어나는 변이를 시간별 XRD로 분석한 결과를 보여주는 그림이다. Fig. 1에서 보듯 밀링시작 후 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Al의 피크강도가 2시간까지 점진적으로 감소하였다. 이는 두 원소분말이 밀링중 치환반응하고 있음을 시사하며 16시간 밀링 후 생성물인  $\alpha$ -Ferrite로 모두 환원되었음을 알 수 있었다. 한편 다른 생성물인  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 분율이 4%로 매우 적고 그 크기 또한 미세하여 피크강도가 약하여 분말시료의 XRD상에서는 배경강도(Background)와 구별되지 않았으나 고온성형이 완료된 시료에서는 이를 확인할 수 있었다(Fig. 2 참고).

밀링이 완료된 분말은 탈가스등 예비처리를 거쳐 실험방법에 서술된 바와 같이 HP를 거쳐 고온성형하였으며 이 성형체의 미세조직과 기계적 특성을 평가하였다. Fig. 2는 HP된 성형체의 XRD 패턴이며

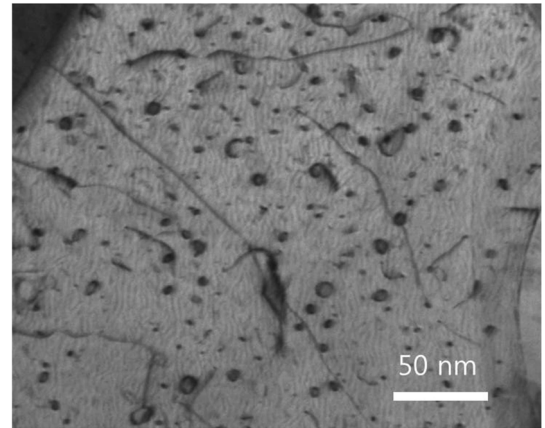


**Fig. 2.** XRD pattern of the HPed ODS Fe<sub>LN2(M)</sub> showing the mixture of Fe and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 3.** TEM micrograph of ODS Fe<sub>LN2(M)</sub> illustrating the microstructure comprise of Fe matrix with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersoids.

분말상태에서는 XRD상에서 나타나지 않던  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 페라이트(Ferrite)를 명확하게 구분할 수 있었다. 성형체의 페라이트 결정립크기는 Fe(110) XRD 피크의 FWHM을 이용하여 계산하였으며 밀링완료시 측정된 분말상태의 결정립(9.3 nm)에 비해 약간의 결정립성장이 발생되어 약 15.8 nm임을 알 수 있었다. 고온성형 한 소재는 전술한 바와 같은 준비단계를 거쳐 TEM으로 미세조직을 관찰하였으며 명시야상을 구성하여 페라이트 결정립의 크기를 관찰하였다(Fig. 3). 페라이트 결정립의 크기는 매우 미세하며 시편의 두께를 따라 몇 개 이상의 결정이 겹쳐있어 이미지 콘트라스트가 약해 결정을 구분하고 그 크기의 평균값을 정량화하기는 어려웠으나 대체로 20-

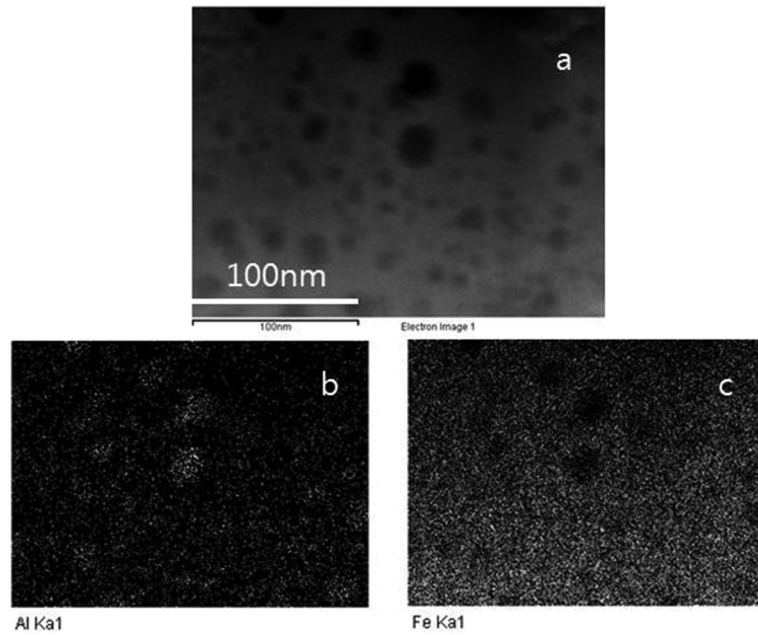


**Fig. 4.** TEM micrograph of Fe<sub>LN2(M)</sub> showing the interaction between the dislocation and dispersoids.

40 nm 정도이며 몇몇 결정은 수백 nm에 이르는 것들도 관찰할 수 있었다. 이와 같은 조대결정은 HP에 의한 고온성형시 분산물이 존재하지 않는 부분에서 비정상적으로 성장한 것으로 보인다. 페라이트의 조대결정립은 결정립 내부에 존재하고 있는 전위와 미세한 분산물의 분포 및 반응상태를 자세히 관찰하는데 이용할 수 있었다. 큰 결정립 내부에 관찰되는 전위의 일부는 분산물과 고착되어 오로완 루프(Orowan loop) 또는 전위고착(Departure side pinning)이 형성되어 강도증가에 기여하고 있음을 알 수 있었다(Fig. 4).

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분포와 그 크기는 STEM-EDS의 Al-K $\alpha$ 와 Fe-K $\alpha$ 를 Element Mapping하여 확인 할 수 있었다(Fig. 5). EDS mapping에 의해 관찰된  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분산물은 대체로 이중 크기분포(Bimodal Size Distribution)의 형태로 분산되어 있다. 작은 것은 5 nm 정도이며 결정의 내부에 존재하며 큰 것은 20-30 nm 정도로 결정립 사이에서 관찰되었다. 이 결과에 의하면 미세한 분산물은 전위와 반응하며 강도의 증가에 직접적으로 기여하며 상대적으로 조대한 분산물은 결정립의 성장을 방해하여 간접적으로 강도의 증가에 기여하는 것으로 사료된다.

Table 1은 액체질소의 사용여부로 구분한 2가지 공정조건으로 제조된 소재의 압축항복응력과 경도를 비교한 값을 보여준다. 표에서 보는 바와 같이 밀링 초기에 냉매로써 액체질소를 이용한 경우가 압축항복응력이나 경도등 기계적 특성이 더 우수함을 보여주



**Fig. 5.** A STEM-EDS picture(a) and corresponding EDS element mapping of Al-K $\alpha$ 1 (b) and Fe-K $\alpha$ 1 (c) collected from ODS Fe<sub>LN2(M)</sub>.

**Table 1.** The grain size, hardness and compressive yield strength of the materials in this study

Materials and Processes: (H): w/ Hematite (M): w/ Magnetite LN2: w/ Liquid N <sub>2</sub> Water: w/ Water	반응식 번호	결정립크기 (nm, Shererr's formula)	Vicker's Hardness number (VHN)	Compressive Yield Strength (0.2% off-set, MPa)
ODS Fe <sub>water(H)</sub>	(3)	17.7	252 ± 13	Not tested
ODS Fe <sub>water(M)</sub>	(1)	16.9	284 ± 1.5	Not tested
ODS Fe <sub>LN2(H)</sub>	(3)	15.8	303 ± 21	530 ± 9.2
ODS Fe <sub>LN2(M)</sub>	(1)	15.8	358 ± 2	758 ± 28.8

고 있다. 액체질소에 의한 냉각효과에 의해 밀링초기에 발생하는 높은 연소열이 시스템 외부로 급속히 배출되었고 이 결과 MSR이 억제되며 분산물의 크기를 감소시켜 항복응력의 증가를 가져왔다고 설명할 수 있겠다. 이 결과는 냉매를 이용하여 분산물을 미세화 시킨 다른 연구결과와 일치하는 것이며 분산물의 미세화에 MSR억제가 필요하다는 증거로서 제시되고 있다[28, 29]. 또한 흥미있는 결과로서 모든 공정조건이 동일한 경우, Table 1에서 볼 수 있듯이 원료분말로써 종래에 사용한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 아닌 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 이번 실험결과의 경우가 훨씬 우수한 기계적 특성을 보이고 있다는 점이다. 이와 같은 기계적 특

성의 차이는 식 (1) 및 (3)에 의해 형성되는 분산물의 크기에 의한 것으로 보이며, 그 이유를 MSR까지 걸리는 시간,  $t_{ig}$ 의 차이에 의한 것으로 설명해 보고자 한다. ODS Fe<sub>LN2(M)</sub>와 ODS Fe<sub>LN2(H)</sub>의 미세조직은 결정립크기(15.8nm)와 분산물의 목표분율(4 vol.%)이 거의 유사하다는 결과를 토대로, 두 시편의 기계적 특성의 차이는 밀링 중 발생하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분산물의 크기 또는 분포에 기인한 것으로 판단되고 있으며 MSR 및 그에 관련된 생성물에 관한 그 동안의 연구결과를 살펴볼 필요가 있다.

MSR은 기계화학과 기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)에 바탕을 두고 있는 분말야금의 기술

로서 종래의 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)의 원리에 기초하고 있다. 이와 같은 관점에서 SHS와 MRS는 반응이 외부의 가열에 의해 시작되는가 또는 볼 밀링(Ball milling)과 같은 기계적인 에너지의 축척에 의해 발생하는가에 따라 구분하고 있다. 초기의 MSR에 대한 연구는 Chakurov [24] 등에 의해 시작되었으며 그 후 Schaffer and McCormick[25]이 금속산화물을 반응성이 높은 금속과 치환반응을 유도하는 볼 밀링을 실시한 결과를 보고하였으며 그 후 많은 MSR과 SHS에 대한 연구결과가 속속 발표되었다[26]. 이 시기의 연구결과에 의하면 MSR이 유지되기 위해서는 반응에 의한 단열온도( $T_{ad}$ )가 1800 K 이상이 되어야 한다고 알려져 있고[30], 이 온도는 실험에 의해 경험적으로 제시되었다. 그 외에도 반응열을 생성물의 열용량으로 나눈 값,  $-\Delta H_f/C_p$  ( $-\Delta H_f$ : 생성열;  $C_p$ : 상온 열용량)가 2000 K 이상이 되면 MSR이 가능하다고 하여 높은 반응열이 MSR의 중요한 조건이라는 보고도 있었다[31-33]. 그러나 동일한 반응시스템에서도 여러 가지 변수에 의해 MSR의 조건은 바뀔 수 있으며, 반응이 매우 서서히 일어날 수도 있음을 알게 되었다. 이와 같은 반응현상을 단계적 반응(Gradual Reaction: GR) 또는 점진적 반응(Progressive Reaction: PR)라고 명명하였으며 높은  $-\Delta H_f$ 는 MSR이 생기기 위한 하나의 조건일 뿐이며 그 외에도 생성물의 열용량, 분말의 기계적 특성(연성 등)과 밀링의 조건에 더 많은 영향을 받는다는 사실도 알게 되었다[30, 34]. 특히 Takacs는 MSR의 발생조건으로서 점화(ignition)에 대한 실험적 증거를 제시하며 점화시간( $t_{ig}$ : Activation time, 점화에 이르는 시간)이 MSR의 중요한 요건임을 설명하였다[35]. 그의 설명에 따르면 볼 밀링에 의한 MSR은 분말크기의 감소, 반응물의 미세혼합, 전위나 공공 또는 새로운 계면(Interfaces)등 결합의 생성에 따른 것으로 보며 이와 같은 상태를 기계적 활성화(Mechanically activated)라고 하였다. 이 상태는 밀링이 시작된 후 일정시간이 경과하여 자발적인 반응이 시작될 때까지 유지 되는데, 이 때의 시간을  $t_{ig}$  라고 하며 MSR이 유지될 수 있는 최소온도는  $T_{ig}$ 라 하였다. 밀링에 의해 볼과 볼사이에 놓여 계속적인 압축응력을 받은 혼합반응분말은 미소 단조(Micro-forging)상태에 놓

이게 되는데 이때 분말의 온도는 순간적으로  $T_f$ 까지 상승하게 된다. 즉, 밀링 도중 어떤 순간  $T_{ig} < T_f$ 가 되면 순간적으로 발화가 시작되어 시스템 전체로 발전하는 MSR 모드로 반응이 진행되며  $T_{ig} > T_f$ 일 경우 GR 또는 PR 모드로 된다는 것이다. 또한  $t_{ig}$  그리고  $\Delta T$ (MSR에 따른 갑작스런 밀 챔버의 온도 변화)는 반비례관계에 있다고 보고,  $t_{ig}$ 가 길어지면  $\Delta T$ 는 거의 소멸되고 이는 MSR 억제에 중요한 지표가 된다고 하였다[35]. 더불어 Chakurov등의 보고에 따르면 첨가제(Additive)로서 폴리머나  $SiO_2$  등의 양을 증가시키면  $t_{ig}$ 가 직선적으로 증가하는 것으로 알려졌다. 이에 대한 설명으로는 비활성 첨가제(Inert additive)를 첨가하면 반응에 관여하지 않는 열용량이 증가하며 이 때문에  $T_{ad}$ 와  $-\Delta H_f/C_p$ 가 감소하여 모든 조건이 같다면  $t_{ig}$ 가 커지게 된다는 것이다. 기존의 연구결과에서 알 수 있듯이  $T_{ad}$ 는 MSR의 발생에 있어 하나의 필요조건이며 자발적 반응이 시작되는 시간( $t_{ig}$ )이 길수록 MSR은 억제되어 보다 미세하고 균일한 분포를 가진 분산상을 만들어 낼 수 있는 것으로 보인다[36-39].

Table 2에는 아래와 같이 직접 구한 식 (1) 및 (3)의  $T_{ad}$ , 그리고 문헌에서 보고된 식 (2)와 (4)의  $T_{ad}$ 와  $t_{ig}$ 의 데이터가 나타나 있다. 반응이 완전하게 일어나며 단열조건이라고 가정하고 식 (1)의 반응에 의해 발생하는 온도를 구해보면, ( $C_{p,Al_2O_3}$ 는 298~2325 K 범위에서  $Al_2O_3$ 의 정압 몰열용량이며,  $C_{p,Fe(\alpha)}$ 는 298~1187 K 범위에서  $Fe(\alpha)$ 의 정압 몰열용량)

$$C_{p,Al_2O_3} = 117.49 + 10.3 \times 10^{-3}T - 37.11 \times 10^5 T^{-2} J/K \rightarrow (6)$$

$$C_{p, Fe(\alpha)} = 37.12 + 6.17 \times 10^{-3}T - 56.92T^{-0.5} J/K \rightarrow (7)$$

이며

(6)와 (7)의 열역학 데이터를 이용하여 구한 식 (1)의 엔탈피의 변화,  $\Delta H_{298} = 4(H_{298,Al_2O_3}) - 3(H_{298,Fe_3O_4}) = -3,347,600 J$  ( $H_{298,Al_2O_3} = -1,675,700 J/mole$ )이고  $H_{298,Fe_3O_4} = -1,118,400 J/mole$ )이다.

따라서,  $\Delta H_{298} = \int_{298}^T [4C_{p,Al_2O_3} + 350C_{p,Fe(\alpha)}]dT = -3,347,600 J$ 이고, 이 식의 해를 구하면  $T(K) = 517$ 이다. 또한 식 (3)에 의한 엔탈피의 변화량,  $\Delta H_{298} = (H_{298,Al_2O_3}) - (H_{298,Fe_2O_3}) = -851,600 J$  ( $H_{298,Al_2O_3} =$

**Table 2.** The calculated adiabatic temperature and time to ignite MSR of the chemical reactions (1,2,3,4) in this study

Reactions	$T_{ad}$ and $t_{ig}$	Adiabatic temperature, $T_{ad}$ (K) for MSR[40, 41]	Time( $t_{ig}$ ) to ignite MSR[40] in seconds
(1) $341\text{Fe} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 350\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$		517	N/A
(2) $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$		3,805	18,860
(3) $85\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 87\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$		522	N/A
(4) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$		3,831	12,960

N/A: No T detected in this study

-1,675,700 J/mole이고  $H_{298, \text{Fe}_2\text{O}_3} = -823,400$  J/mole)이다. 따라서,

$$\Delta H_{298} = \int_{298}^T [\text{Cp} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 87\text{Cp} \cdot \text{Fe}(\alpha)] dT =$$

-851,600 J이므로  $T(K) = 522$ 이다.

Table 2에서 보듯 식 (1)과 같이 341몰의 Fe가 첨가되면 생성물의  $T_{ad}$ 는 식 (2)의 반응에 비해 발생하는 온도가 매우 감소하여 3805(K)에서 517(K)로 됨을 알 수 있다. 또한 식 (4)에 의해 발생하는  $T_{ad}$ 는 3831(K)이며 식 (3)과 같이 85몰의 Fe를 비활성 첨가제로 첨가하면 522(K)로 대폭 감소함을 알 수 있었다. 다시 말해, 식 (1) 및 (3)의 반응에 의해 각각 발생하는 각  $T_{ad}$ 의 차이는 거의 없는 것으로 보이며, 식 (2) 및 (4)의 경우의 온도상승도 거의 같다고 할 수 있다. 그러나 문헌의 데이터를 살펴보면 식 (2)의  $t_{ig}$ 는 18,860초이고 식 (4)는 12,960초로 점화까지의 시간이 45.5% 긴 것으로 나타나고 있으며 이와 같은  $t_{ig}$ 의 차이가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산물의 크기 및 분포에 영향을 미친 것으로 생각된다. 식 (1)이 비활성 첨가제로써 과량의 Fe를 첨가한 것 이외에는 본질적으로 식 (2)와 같은 반응이라고 보면, 식 (3)의  $t_{ig}$ 에 비해 긴  $t_{ig}$ 를 갖게 될 것이며 이로 인해 분산물의 크기나 분포가 달라질 수 있다고 보여진다. Table 1에서 보여주고 있는 바와 같이 동일한 분말 및 성형공정에 의해 성형물을 제조하였을 때, 식 (1)을 사용하여 ODS Fe를 제조하면 식 (3)의 경우보다 압축항복강도와 비커스 경도가 향상되는데, 이와 같은 기계적 특성의 차이는 분산물의 분포 또는 크기의 차이에 의한 것으로 보인다. 물론, ODS  $\text{Fe}_{\text{LN}_2(\text{M})}$ 과 ODS  $\text{Fe}_{\text{LN}_2(\text{H})}$ 에서 나타나는 기계적 특성의 차이를 확인하기 위한 결정립 크기의 통계분석과 분산물의 크기 및 분포에 대한 정량화 과

정이 남아 있으며 밀링시 발생할 수 있는 불순물 고용경화(O, C, H등 침입형, Cr등 치환형)등의 효과를 배제하기 어렵다. 그러나 같은 공정조건에서 제조된 시료에 있어서 만약 이와 같은 효과가 존재한다고 하더라도 그 차이는 미미하다고 할 수 있을 것이다. 따라서, 본 연구에서 제조된 소재의 항복강도는 결정립 미세화, 분산강화, 고용강화등의 누적(Additive) 효과라고 한다면, 결정립크기와 고용강화 효과가 같은 두 소재에서 나타나는 항복응력과 경도 등 기계적 특성의 차이는 분산물의 크기나 분포에 기인하는 것이라고 판단된다.

한편, 이번 연구결과 중 TEM, EDS등에서 확인한 나노크기의 Fe 결정립과 오로완 루프(Orowan loop)를 형성하고 있는 분산물은 반응밀링에 의해 분산강화 합금을 제조할 수 있는 새로운 가능성을 보여준다는 점에서 흥미롭다. TEM관찰결과(Fig. 4), 이중(Bimodal) 분포를 하고 있는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산상 중 미세한 상은 전위반응을 통해 강도증가를 일으키며, 결정립계에 존재하는 분산상은 나노결정립의 결정입계 미끄러짐(Grain boundary slip)에 의한 변형을 저지하며 결정립 성장을 방해하여 간접적 강도향상을 가져올 수 있을 것이다. 또한 TEM관찰에 의해 발견된 수백 나노미터크기의 조대결정립과 미세한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산상은 나노결정립의 인장시 조기파괴의 원인으로 보고된[42, 43] 전단띠(Shear Band)의 형성을 저지하여 결과적으로 인장변형시 연성의 증가를 꾀할 수 있는 방책으로 제시될 수 있다. 향후 과제으로써 나노크기의 결정립의 변형거동과 분산물의 강화효과를 보다 정확하게 이해하고 예측하기 위해서는 분산물의 크기와 분포 그리고 결정립의 크기에 대한 TEM을 통한 미세구조의 정량분석이 동반되어야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MSR억제를 목적으로, 냉매로써 액체질소를 이용하고 비활성 첨가제로 Fe를 첨가하여 치환반응을 유도하는 반응성 밀링을 실시하고 고온성형하여 매우 미세한 분산물  $Al_2O_3$ 로 구성된 분산강화 나노 Fe의 제조에 성공하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분산강화 나노Fe의 결정립의 크기는 15.8 nm (Scherrer 공식이용) 분산물인  $Al_2O_3$ 는 5 nm 또는 20-30 nm의 이중분포(TEM 관찰)를 하며 미세 분산물은 결정내부에 그리고 상대적으로 조대한 분산물은 입계사이에 주로 나타나고 있다.

2. 액체질소와 비활성 첨가제인 과량의 Fe로 인한 MSR의 억제효과로 인해 분산물의 크기와 분포특성이 향상되며 이로 인해 기계적 특성이 개선되는 것으로 판단된다. 이때 ODS  $Fe_{LN2(M)}$ 의 압축항복강도는 758 MPa, 비커스경도는 358 VHN이었으며, ODS  $Fe_{LN2(H)}$ 는 각각 530 MPa, 303 VHN이다.

3. 동일한 밀링조건인 경우 치환반응의 반응물로써  $Fe_3O_4$ 를 사용하여 ODS Fe를 제조하면  $Fe_2O_3$ 보다 압축항복강도와 비커스 경도가 향상되었으며, 이는 MSR의  $t_{ig}$  차이에 의해 나타난 각각의 미세구조내 분산물의 크기와 분포특성의 차이에 의한 것이라고 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2013학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

#### References

- J. S. Benjamin : Metall. Trans. **A1** (1970) 2943.
- L. G. Wright and A. Wilox : Metall. Trans. **A5** (1974) 957.
- J. S. Benjamin : Metal powder Report, **45** (1990) 122.
- S. J. Hwang : J. Metastable and Nanocrystalline Materials, **2-6** (1999) 581.
- C. Suryanarayana : In: Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, NY (2004) 419.
- C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarborough : Appl. Phys.Lett. **43** (1983) 1017.
- MSherif El-Eskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama, Ksuzuki : Appl. Phys. Lett. **70** (1997).
- M. Sherif El-Eskandarany, H. N. El-Bahnasawy, H. A. Ahmed and N. A. Eissa : J. Alloys Comp, **314** (2001).
- A. Sugiyama, K. Kobayashi, A. Misutomo, K. Ozaki and T. Nishio : J. Jpn. Soc. Powder Met, JSPM **47** (2000) 327.
- S. -I. Hahn and S. -J. Hwang : J. Alloys Comp, **403** (2009) 207.
- D. L. Zhang, S. Raynova, C. C. Koch, R. O. Scattergood and K. M. Yousef : Mat. Sci. Eng. **A410-411** (2005) 375-380.
- S. -J. Hwang and J. -H. Lee : Mat. Sci. Eng. **A 405** (2005) 140-146.
- G. B. Schaffer and P. G. McCormick : Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 45.
- G. B. Schaffer and P. G. McCormick : Met. Trans. **A 21** (1990) 2789.
- D. Y. Ying and D. L. Zhang : Mat. Sci Eng. **A286** (2000) 152-156.
- T. Venugopal, K. Prasad Rao, B. S. Murty : Mat. Sci Eng. **A393** (2005) 382.
- P. M. Botta, R. C. Mercader, E. F. Aglietti and J. M. Porto Lopez : Scripta Mat. **48** (2003) 1093-1098.
- R. K. Guduru, R. O. Scattergood, C. C. Koch, K. L. Murty, S. Furuswamy and M. K. McCarter : Scripta Mat. **54** (2006) 1879-1883.
- T. Mousavi, F. Karimzadeh and M. H. Abbasi : J. Alloys Comp. **467** (2009) 173-178.
- N. Forouzanmehr, F. Karimzadeh and M. H. Enayati : J. Alloys Comp. **478** (2009) 257-259.
- H. Zuhailawati and Y. Mahani : J. Alloys Comp. **476** (2009) 142-146.
- D. L. Zhang and J. J. Richmond : J Mat Sci **34** (1999) 701.
- N. Nachum, N. A. Fleck, M. F. Ashby, A. Colella and P. Matteazzi : Mat. Sci Eng. **A 527** (2010) 5065.
- Tschakarov Chr G, Gospodinov GG, Bontschev Z. : J Solid State Chem **41** (1982) 244.
- L. Takacs : Prog. in Mat. Sci, **47** (2002) 355-414.
- P. G. McCormick : Materials Transaction, **JIM2** (1995) 161.
- X선 회절분석, 김문집, 서일환, 반도출판사, 1993, P254-256.
- S. Z. Anvari, F. Karimaadeh and M. H. Enayati : Journal of Alloys and Compounds **477** (2009) 178-181.
- T. Venugopal, K. Prasad Rao and B. S. Murty : Materials Science and Engineering **A 393** (2005) 382-386.
- G. Mulas, M. Monagheddu, S. Doppiu, F. Cocco, F.



- maglia and U. Anselmi Tamburini : Solid State Ionics **141-142** (2001) 649-656.
31. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini : Mat Sci Rep **3** (1989) 277.
  32. J. J. Moore and J. J. Feng : Prog Mater Sci **39** (1995) 243-275.
  33. Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini Am Ceram Soc Bull **67** (1988) 342.
  34. J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, W. J. Botta, R. Tomasi, B. Derby and R. Stevens : J. Mater Sci Lett **10** (1991) 819.
  35. L. Takacs : Prog. in Mat. Sci. **47** (2002) 355-414.
  36. W. Liu and P. G. McCormick : Mater Sci Forum **315-317** (1999) 552.
  37. G. Concas, A. Corrias, E. Manca, G. Marongiu, G. Paschinna, G. Spano, Z. Naturforsch **53 A** (1998) 239.
  38. M. Pardavi-Horvath and L. Takacs : IEEE Trans Magn **28** (1992) 3186.
  39. L. Takacs, In: S. Komarnemi, J. C. Parker, F. J. Thomas editors. Nanophase and nanocomposite materials, Pittsburgh: MRS Symp. Proc. **286** (1993) 413.
  40. M. Mingliang, L. Xinkuan, X. Shengqi, C. Donglang and Z. Jing'en : J. Materials Processing Technology **116** (2001) 124-127.
  41. S. -I. Hahn, Y. -H. Hong and S. -J. Hwang : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **25** (2012) 138-145.
  42. S. Cheng, E. Ma, Y. M. Wang, L. J. Kecskes, K. M. Youssef, C. C. Koch, U. P. Trociewitz and K. Han : Acta Mater. **53** (2005) 1521-1533.
  43. Y. M. Wang, K. Wang, D. Pan, K. Lu, K. J. Hemker and E. Ma : Scripta Mater **48** (2003) 1581.