

Synthesis of Fe/Al₂O₃ and Fe/TiO₂ nanocomposite powder by mechanical alloying

Seong-Hee Lee and Chung-Hyo Lee[†]

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

(Received June 12, 2009)

(Revised June 23, 2009)

(Accepted July 22, 2009)

Abstract Nanocomposite formation of metal-metal oxide systems by mechanical alloying (MA) has been investigated at room temperature. The systems we chose are the Fe₃O₄-M (M = Al, Ti), where pure metals are used as reducing agent. It is found that Fe/Al₂O₃ and Fe/TiO₂ nanocomposite powders in which Al₂O₃ and TiO₂ are dispersed in α -Fe matrix with nano-sized grains are obtained by MA of Fe₃O₄ with Al and Ti for 25 and 75 hours, respectively. It is suggested that the shorter MA time for the nanocomposite formation in Fe/Al₂O₃ is due to a large negative heat associated with the chemical reduction of magnetite by aluminum. X-ray diffraction results show that the average grain size of α -Fe in Fe/TiO₂ nanocomposite powders is in the range of 30 nm. The change in magnetic properties also reflects the details of the solid-state reduction of magnetite by pure metals during MA.

Key words Mechanical alloying, Magnetite, Intermediate phases of FeAl₂O₄ and Fe₃Ti₅O₁₀, Metal-metal oxide nanocomposite, Large negative reaction heat

기계적합금화에 의한 Fe/Al₂O₃ 및 Fe/TiO₂계 나노복합분말의 제조

이성희, 이충효[†]

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2009년 6월 12일 접수)

(2009년 6월 23일 심사완료)

(2009년 7월 22일 게재확정)

요약 본 연구에서는 Fe/Al₂O₃ 및 Fe/TiO₂계 나노복합분말을 제조하기 위하여 실온 기계적 합금화법(MA)을 적용하였다. 합금계는 Fe₃O₄-M(M = Al, Ti)이고 여기서 순금속 Al 및 Ti은 고상반응 시 환원제로서 선택하였다. Fe₃O₄-순금속의 혼합분말을 각각 25시간 및 75시간 MA 처리한 결과 Fe/Al₂O₃ 및 Fe/TiO₂ 나노복합분말이 얻어졌으며, 이것은 나노결정립의 α -Fe 기지에 Al₂O₃ 및 TiO₂가 각각 미세하게 분산된 나노복합분말임을 알 수 있었다. 또한 Fe₃O₄-Al계에서 보다 짧은 반응 시간에 복합분말이 생성되는 것은 Fe₃O₄의 Al에 의한 환원반응 시 큰 반응열에 기인하는 것으로 사료된다. MA법으로 제조된 Fe/TiO₂ 복합분말의 X선 회절분석으로부터 α -Fe 결정립 크기는 30 nm 임을 알 수 있었다. 또한 MA 과정 중 시료의 자기 측정으로부터 Fe₃O₄의 순금속 Al 및 Ti에 의한 고상환원반응 과정을 자세히 관찰할 수 있었다.

1. 서론

현재 기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)에 관한 연구는 주로 합금을 구성하는 성분원소 분말을 불활성 분위기에서 불활 처리함으로써 합금화를 시키거나 모합금에 산화물을 분산시켜 복합화시키는 공정으로 이용되어 왔다[1-5]. 한편 MA법은 재료개발을 위한 기존

의 여러 방법에 비하여 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경부하의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에의 응용이 기대된다[6-9].

특히 MA처리에서는 결정립의 미세화에 따라 통상의 bulk 재료나 분말재료에 비하여 입계에 속하는 원자의 비율이 상대적으로 매우 커서 독특한 물성을 나타내기도 하며[10, 11] 기계적 에너지의 투여에 의하여 실제 반응 온도보다 낮은 온도에서 발생하는 특이한 화학반응 즉 메카노케미칼(Mechanochemical: MC) 반응을 일으키기도 한다. 예를 들어 금속분말을 출발재료로 MA공정을 적용한 산화물 및 비산화물계 세라믹 재료의 제조, 촉매

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2490

E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

효과를 이용한 화학반응속도의 고속화나 MA에 의한 산화·환원반응의 연구보고 등이 있다[12-16].

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 환원반응을 위한 승온 열처리과정이 없으므로 나노조직 등 초미세조직 분말재료를 얻기가 용이하다.

따라서 본 연구에서는 나노조직을 가진 복합분말을 제조하기 위하여 금속산화물인 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 연구에서 사용한 출발원료는 고순도화학제 Fe₃O₄ (99.9 % 평균입경 5 μm)와 금속원소 Al(99.9 % 평균입경 210 μm) 및 Ti(99.9 % 평균입경 50 μm)를 사용하여 Table 1에 나타난 환원반응 시 화학양론 조성의 몰비인 3 : 8 및 1 : 2의 조성이 되도록 각각 혼합하여 불밀을 실시하였다. 또한 금속원소의 선택은 Table 1에 나타난 바와 같이 Fe₃O₄와 환원반응 시 반응열을 고려하여, 그 값이 부(-)로 비교적 큰 순금속 Al과 Ti로 각각 MA처리를 실시하였다[17].

불밀에 의한 MA처리는 유성형 불밀장치(Fritsch P-5)를 사용하여 용기에 원료분말을 각각 20 g씩 장입한 후 고순도 아르곤 가스(99.999 %) 분위기에서 행하였다. 용기는 자체 제작한 진공치환형으로 내용적은 80 cc이었으며 불의 직경은 10 mm로 하였다. 본 연구에서는 기초실험을 통하여 얻어진 최적 불밀링 속도 200 rpm을 적용하여 MA를 행하였으며 사용한 불밀용기는 소입 다이스크(SKD11)제 그리고 불의 재질은 WC제로 하였다.

또한 유성형 불밀은 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 본 연구에서는 30분 운전 후 6분 정지를 반복하는 mode로 불밀 처리하여 온도상승을 최대한 억제하였다. 이와 같은 불밀조건은 초미세

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 ₃ O ₄ + 8Al → 9Fe + 4Al ₂ O ₃	-67
Fe ₃ O ₄ + 2Ti → 3Fe + 2TiO ₂	-46

결정립 분말재료의 합성에 유리하며 불밀처리매체로부터의 불순물 혼입을 최소화할 수 있었다[3-8].

불밀 처리한 분말시료에 대하여 X선 회절(Cu-Kα), 주사전자현미경(SEM) 및 진동시료형자력계(VSM) 등을 이용한 상, 분말형상, 자기특성 변화 등을 조사함으로써 Fe₃O₄-금속계 혼합분말의 고상환원과정을 고찰하였다. 여기서 실온 자화값 측정은 Ni(99.99 %)로 자화 값을 보정한 후 5 kOe 인가자계에서 행하였으며 보자력은 자기이력곡선의 감자곡선(demagnetization curve)으로부터 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2에는 Fe₃O₄-Al계 및 Fe₃O₄-Ti계 혼합분말에 대하여 불밀처리 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 불밀 초기 단계에서 각각 출발원료인 Fe₃O₄와 Al 및 Ti의 회절 피크가 소실되고 α-Fe상이 생성되기 시작함을 알 수 있다. 또한 중간 생성상으로서 FeAl₂O₄와 Fe₃Ti₃O₁₀상이 각각 얻어졌으며 이것들은 고상반응의 진행과 함께 소실됨을 알 수 있다. Fe₃O₄-Al계 및 Fe₃O₄-Ti계의 고상환원 반응은 각각 25 및 75시간 불밀처리로 완료되며, 최종적으로 α-Fe와 Al₂O₃ 및 TiO₂(Rutile)의 혼합상이 얻어짐을 알

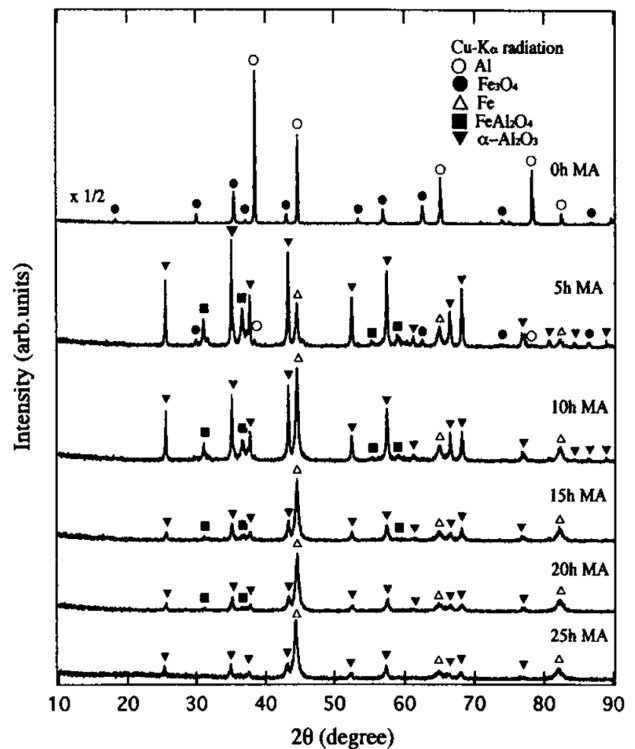


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Fe₃O₄-Al powders subjected to MA for various time intervals.

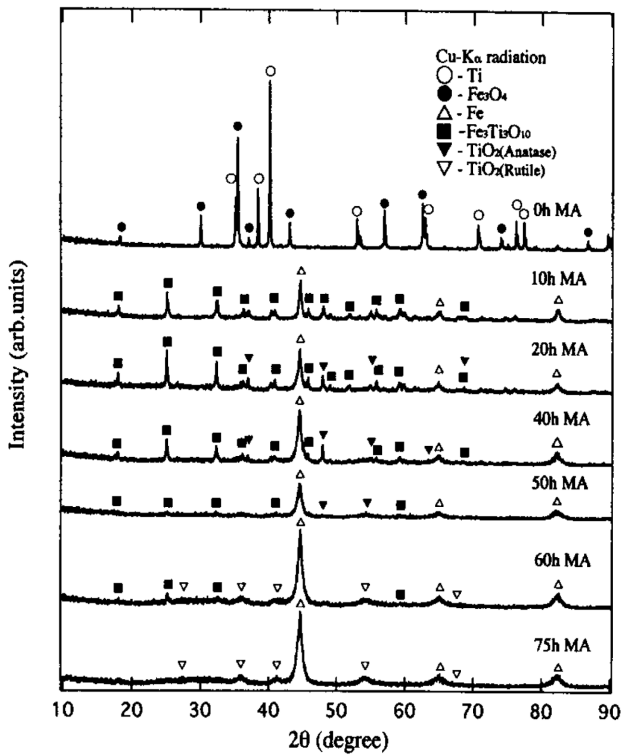


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe₃O₄-Ti powders subjected to MA for various time intervals.

수 있다.

여기서 고상환원반응 결과 생성된 α-Fe는 MA 시간의

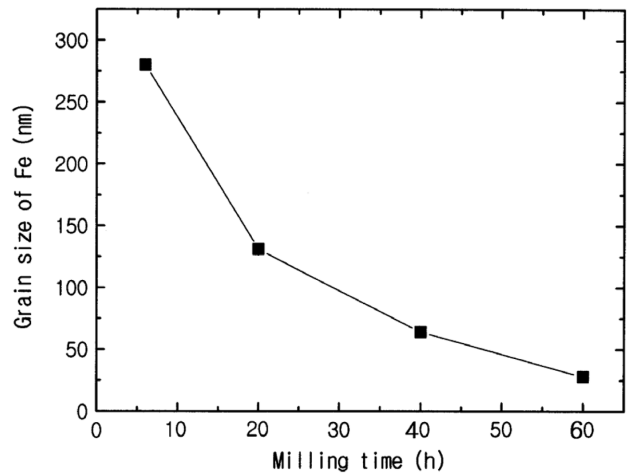


Fig. 3. Grain size of α-Fe in Fe₃O₄-Ti powders subjected to MA for various time intervals.

증가와 함께 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 [4, 18].

이와 같이 MA에 의하여 생성된 α-Fe의 평균결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 peak의 반가폭을 이용한 Hall 법으로 계산하였으며 [18], Fig. 3에 Fe₃O₄-Ti계의 결과를 나타내었다. 여기서 시료에 의한 정확한 반가

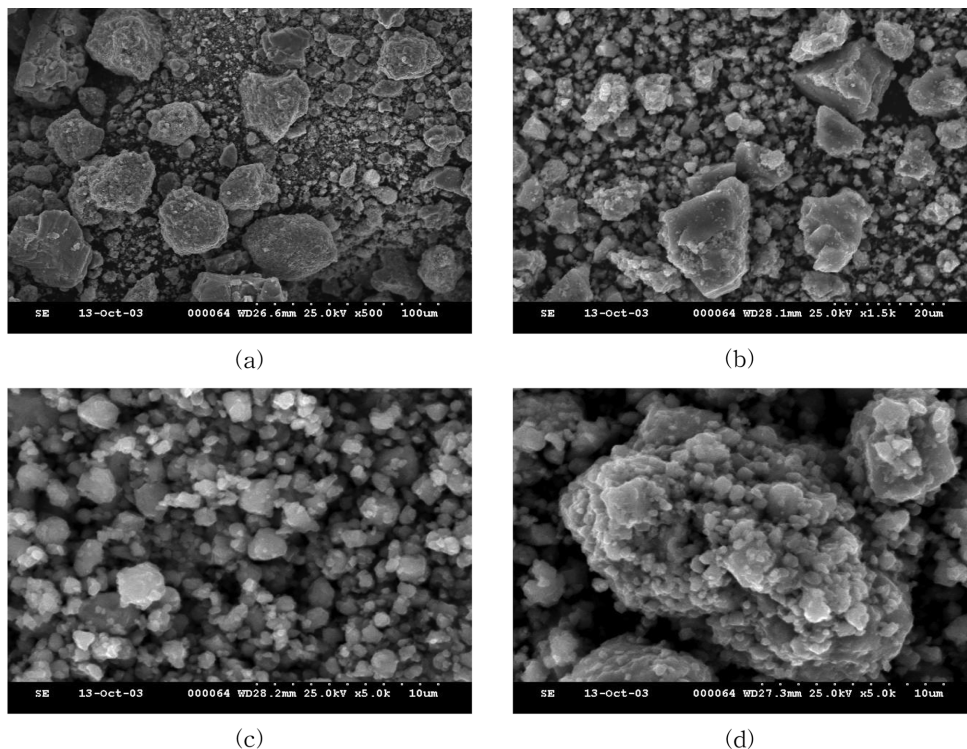


Fig. 4. SEM micrographs of the Fe₃O₄-Ti powders subjected to MA for (a) 0 h, (b) 20 h, (c) 60 h, (d) 75 h.

폭을 측정하기 위하여, 표준시료 α -SiO₂를 사용하여 광학계 보정을 실시한 후 step scanning법으로 적분 반가폭을 구하였다. 그림에서 보여주듯이 MA 초기에 비교적 큰 결정립의 α -Fe가 생성된 후 불밀처리에 의하여 결정립 크기가 점점 감소하여 60시간 후에는 그 값이 30 nm인 초미세 결정립의 복합분말이 얻어졌다[19].

여기서 Fe₃O₄-Ti계는 Fe₃O₄-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 열 반응에서와 같이 MA 과정에서도 반응열이 고상환원의 구동력임을 의미하는 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 Fe₃O₄-Ti계 혼합분말의 MA시간에 따른 분말의 형상변화를 나타내었다. MA를 실시하기 전에는 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이, Ti 및 Fe₃O₄이 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 중간단계로 불균일한 분말 형상을 보이고 있다. 그러나 Fig. 4(c)에 나타난 바와 같이, MA 처리를 60시간까지 실시하면 분말의 입자가 점차 미세해지면서 매우 균일한 초미세 복합분말(평균입도 약 1 μ m)이 얻어짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4(d)에 나타난 것처럼, 75시간 동안 MA 처리한 경우에는 10 μ m 정도의 조대한 분말이 관찰되는데, 이것은 매우 균일한 작은 입자끼리의 응집에 의해 형성된 것임을 알 수 있었다.

여기서 75시간 동안 MA 처리한 시료의 X선 회절 peak의 반가폭으로부터 계산한 α -Fe의 결정립 크기는 60시간 시료와 큰 변화가 없었으며, 이러한 사실로부터 이 계의 결정립 미세화 한계치는 30 nm인 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 Fe₃O₄-Al계와 Fe₃O₄-Ti계 혼합분말에 대하여 MA 처리를 각각 25 및 75시간 동안 실시하면 고상환원반응이 유도되면서 1 μ m 정도의 균일한 복합분말이 얻어지며, 이 복합분말은 연성인 나노결정립 α -Fe 기지에 취성인 Al₂O₃ 및 TiO₂(Rutile) 산화물입자가 각각 미세하게 분산된 복합분말이 생성된 것으로 사료된다.

MA에 의한 고상환원과정을 자기특성변화로부터 고찰하기 위하여 Fe₃O₄-Ti계의 MA시간에 따른 자기이력곡선을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fe₃O₄-Ti계의 MA에 의한 고상환원반응에서는 자성상으로서 초기단계인 MA 처리 10시간에서 Fe₃O₄ 및 α -Fe가 공존하고, 그 이후에는 환원반응이 진행됨에 따라

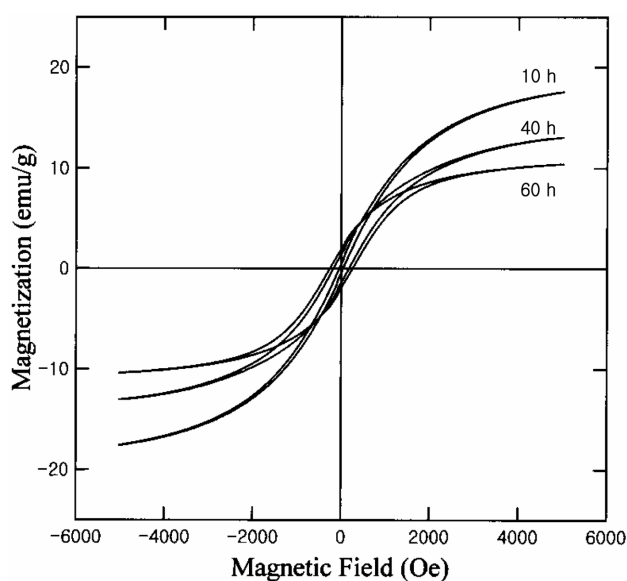


Fig. 5. Room temperature hysteresis loops of Fe₃O₄-Ti subjected to MA for 10 h, 40 h, and 60 h.

Fe₃O₄상의 소멸과 함께 α -Fe 상만이 생성된다. 또한 중간 생성상인 Fe₃Ti₃O₁₀은 비자성상이므로, 보자력 측정을 통하여 비교적 용이하게 MA 과정에서 생성상에 관한 정보를 자세히 얻을 수 있다. Fig. 5의 실은 자기이력곡선에서 보여주듯이 각각의 MA 시료 자화 값이 매우 다른 것으로부터 강자성 α -Fe상의 생성 정도도 서로 다른 것을 알 수 있으며, 40 및 60시간 동안 MA 처리한 분말의 보자력이 상대적으로 크게 나타난 것으로부터 MA에 의하여 현저하게 입자 미세화가 일어나고 있음을 알 수 있다[20, 21].

Fig. 6은 Fe₃O₄-Al계의 MA시간에 따른 자화 값의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 MA 처리 5시간 시료는 Fe₃O₄의 고상환원반응에 의하여

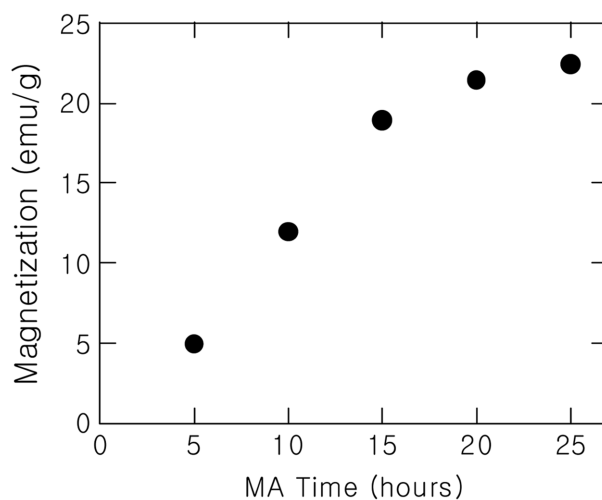


Fig. 6. Magnetization for the mixture of Fe₃O₄-Al powders subjected to MA for various time intervals.

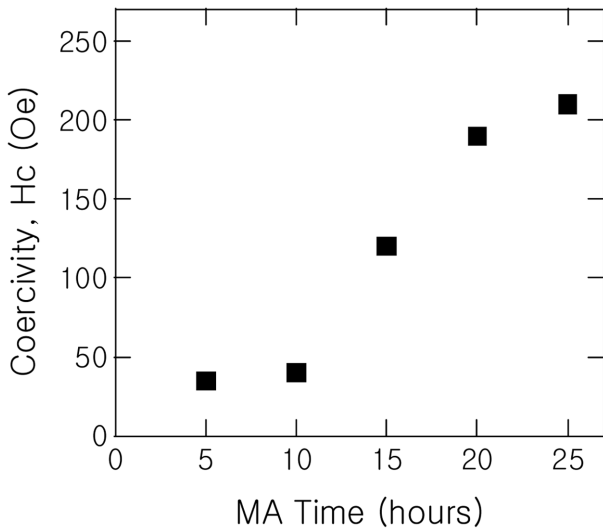


Fig. 7. Coercivity for the mixture of Fe_3O_4 -Al powders subjected to MA for various time intervals.

α -Fe가 생성되나 동시에 비자성상인 FeAl_2O_4 가 생성됨에 따라 낮은 자화 값이 관찰되는 것으로 판단된다. 또한 10시간 동안 MA 처리한 시료의 경우 자화 값이 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 자화 값은 꾸준히 증가하여 고상환원반응이 여전히 진행 중임을 알 수 있다. 여기서 MA 처리를 25시간까지 계속하면 자화 값의 증가는 거의 포화되어 23 emu/g에 이르는데, 이것은 고상환원반응의 완료와 함께 비자성 FeAl_2O_4 상이 소멸하는데 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Fe_3O_4 -Al계의 MA시간에 따른 보자력(Hc)의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 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 α -Fe 및 잔존하는 Fe_3O_4 의 결정립이 비교적 크고 결정결함이 적은 데에 주요 원인이 있다고 생각된다. 한편 불밀처리를 20시간에서 25시간까지 계속하면 MA에 의한 α -Fe 결정립의 미세화 및 변형의 증가로 magnetic hardening이 일어나며, 그 결과 MA 처리 25시간 후에는 210 Oe 정도의 비교적 큰 보자력이 얻어지는 것으로 판단된다 [19-21].

이상의 결과로부터 Fe_3O_4 -Al 및 Fe_3O_4 -Ti계의 혼합분말을 불밀처리하면, 고상환원반응이 유도되어 나노 결정립의 α -Fe 기지에 Al_2O_3 및 TiO_2 산화물 입자가 각각 분산된 복합분말이 얻어지는 것을 알 수 있었다. 현재 MA에 의한 고상환원과정 및 얻어진 금속-산화물계 복합

분말의 미세조직을 더욱 명확히 평가하기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 이용한 미세조직 관찰을 실시 중에 있다.

4. 결 론

Fe_3O_4 -Al 및 Fe_3O_4 -Ti계 혼합분말의 MA 처리에 의한 고상환원반응 과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Fe_3O_4 -Al계의 경우, 고상환원과정에서 중간상인 FeAl_2O_4 이 관찰되었으며, 25시간 동안 MA 처리 결과 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 나노복합분말이 생성됨을 알 수 있었다.

2) Fe_3O_4 -Al계의 고상환원과정은 시료의 MA 시간에 따른 자화 값 및 보자력 값의 측정으로부터 자세히 관찰할 수 있었으며, 환원반응 초기에 생성되는 α -Fe는 결정립이 비교적 크고 결정결함이 적었으며, MA 처리를 계속 실시하면 결정립의 미세화 및 격자변형의 증가로 magnetic hardening이 일어남을 알 수 있었다.

3) Fe_3O_4 -Ti계의 경우 고상환원과정에서는 중간상인 $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 이 관찰되었으며, 비교적 긴 75시간 동안 MA 처리에 의하여 Fe/TiO_2 계 나노복합분말이 얻어졌다. 여기서 긴 반응시간은 두 합금계의 고상환원에 따른 반응 열 차이에 기인하는 것으로 고찰하였다.

4) Fe_3O_4 -Ti계에서 MA 처리에서 생성된 α -Fe 상의 평균 결정립크기는 X선 회절피크의 반가폭으로부터 평가한 결과 30 nm 이었다.

감사의 글

본 논문은 2008년도 목포대학교 학술연구비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R. Schwarz and C.C. Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 146.
- [2] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [3] U. Mizutani and C.H. Lee, "Effect of mechanical alloying beyond the completion of glass formation for Ni-Zr alloy powders", *J. Mat. Sci.* 25 (1990) 399.
- [4] C.H. Lee, "Formation of nanocrystalline MoSi_2 compound subjected to mechanical alloying", *J. Ceramic Processing Research* 9 (2008) 321.

- [5] J. Eckert and L. Schultz, "Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys", *J. Less-Common Metals* 166 (1990) 293.
- [6] K. Suzuki, Y. Homma, K. Suzuki and M. Misawa, "Structural characterization of Ni-V amorphous alloys prepared by mechanical alloying", *Mat. Sci. Eng. A134* (1991) 987.
- [7] R.B. Schwarz and W.L. Johnson, "Formation of an amorphous alloy by solid state reaction of the pure polycrystalline metals", *Phys. Rev. Letters* 51 (1983) 415.
- [8] C.H. Lee, S.H. Lee, S.Y. Chun and S.J. Lee, "Fabrication of Mg₂Si thermoelectric materials by mechanical alloying and spark-plasma sintering process", *J. of Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 3429.
- [9] T. Fukunaga, N. Kuroda, C.H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani, "Nitrogen induced amorphization observed by X-ray and neutron diffractions in the immiscible V-Cu system", *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 98.
- [10] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* 21 (1990) 2333.
- [11] G.H. Li and Q.P. Kong, "Processing and thermal stability of nano-Mg₂Si intermetallic compound", *Scripta Metallurgica et Materialia* 32 (1995) 1435.
- [12] T. Ban, K. Okada, T. Hayashi and N. Otsuka, "Mechanochemical effects for some Al₂O₃ powders of dry grinding", *J. Mat. Sci.* 27 (1992) 465.
- [13] J. Liao and M. Senna, "Formation and properties of amorphous magnesium silicates", *Mat. Sci. Forum* 88 (1992) 753.
- [14] K. Tokumitsu, "Mechanochemical reaction between metals and hydrocarbons", *Mat. Sci. Forum* 88 (1992) 715.
- [15] H. Izumi, K. Izumi and K. Kudaka, "Mechanochemical reduction reaction of titanium oxides by calcium", *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy* 48 (2001) 1051.
- [16] C.H. Lee, S.H. Lee, S.Y. Chun, S.J. Lee and Y.S. Kwon, "Nanocomposite formation in the Fe₂O₃-M (M = Al, Ti, Zn, Cu) system by mechanical alloying", *Mat. Sci. Forum* 449 (2004) 253.
- [17] O. Kubaschewski and C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon International Library (1983) 268.
- [18] W.H. Hall, "Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction", *J. Inst. Met.* 75 (1948) 1127.
- [19] C.H. Lee, S.H. Lee, S.Y. Chun, S.J. Lee and J.S. Kim, "Mechanical alloying effect of hematite and graphite", *Mat. Sci. Forum* 449 (2004) 257.
- [20] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter, "High coercivity in Sm₂Fe₁₇N_x magnets", *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2853.
- [21] X.C. Kou, W.J. Qiang, H. Kronmuller and L. Shultz, "Coercivity of Sm-Fe-N ferromagnets produced by the mechanical alloying technique", *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 6791.