

기계적 합금화법에 의한 헤마타이트의 고상환원

이충효 · 홍대석 · 이만승 · 권영순*

목포대학교 신소재공학과

*울산대학교 지역협력연구센터

Solid State Reduction of Haematite by Mechanical Alloying Process

Chung-Hyo Lee, Dae-Seok Hong, Man-Seung Lee 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 11 January 2002 ; Accepted form 6 February 2002)

Abstract The effects of mechanical alloying conditions and the type of reducing agent on the solid state reduction of haematite, Fe_2O_3 have been investigated at room temperature. Aluminium, titanium, zinc and copper were used as reducing agent. Nanocomposites of metal-oxide in which oxide particles with nano size were dispersed in Fe matrix were obtained by mechanical alloying of Fe_2O_3 with aluminium and titanium, respectively. However, the reduction of Fe_2O_3 by copper was not occurred. Composite materials of iron with Al_2O_3 and TiO_2 were obtained from the system of Fe_2O_3 -Al and Fe_2O_3 -Ti after ball milling for 20 hrs and 30 hrs, respectively. And the system of Fe_2O_3 -Zn resulted in the formation of FeO with ZnO after ball milling of 120 hrs. The final grain sizes of iron estimated by X-ray diffraction line-width measurement were in the ranges of 24~33 nm.

Keywords : Mechanical alloying, Solid state reduction, Composite material, Nano grain size, Haematite

1. 서 론

지금까지 기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)에 관한 연구는 주로 합금을 구성하는 성분원소 분말을 불활성 분위기에서 불밀처리함으로써 합금화를 시키거나 모합금에 산화물을 분산시켜 복합화시키는 공정으로 이용되어 왔다.¹⁻⁵⁾ 한편 MA법은 재료개발을 위한 기존의 여러방법에 비하여 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경부하의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에의 응용이 기대된다.⁶⁻⁹⁾ 또한 MA처리에서는 결정립의 미세화에 따라 통상의 bulk 재료나 분말재료에 비하여 입계에 속하는 원자의 분율이 상대적으로 매우 커서 독특한 물성을 나타내기도 하며⁶⁾ 기계적 에너지의 투여에 의하여 실제 반응온도보다 낮은 온도에서 발생하는 특이한 화학반응 즉 메카노케미칼(Mechanochemical: MC) 반

응을 일으키기도 한다. 예를들어 금속분말을 출발재료로 MA공정을 적용한 산화물 및 비산화물계 세라믹 재료의 제조, 촉매효과를 이용한 화학반응속도의 고속화나 MA에 의한 산화·환원반응의 연구보고 등이 있다.¹⁰⁻¹³⁾

현재 MA를 이용한 고상환원반응시 생성되는 나노복합분말은 금속산화물과 Ca등의 활성금속을 불밀처리함으로써 환원반응을 유도시키거나 미세조직을 평가하는 정도의 비교적 기초연구 수준에 있다.^{11,12)} 따라서 본 연구에서는 Fe 산화물인 헤마타이트의 고상환원에 의한 금속-금속산화물계 나노복합분말을 합성하기 위하여 실온 MA공정을 적용하였다. 금속 환원제의 선택은 표 1에 나타낸 바와 같이 Fe_2O_3 와 환원반응시 반응열을 고려하여 그 값이 부(-)로 비교적 큰 Al, Ti 합금계와, 그 값이 부(-)로 비교적 작은 Zn 합금계 그리고 반응열이 정(+인) Cu 합금계로 하

Table 1. Reaction Heats of the Displacement Reactions.

Reaction	Q(Kcal/mole of oxygen)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	-68
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{TiO}_2$	-55
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Zn} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{ZnO}$	-27
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CuO}$	+19

였다.¹⁴⁾ MA공정시 최적 공정변수를 적용하였으며 볼 밀처리에 의하여 얻어진 초미세 복합분말의 결정구조, 미세조직 및 자기특성변화를 평가하여 각 합금계의 고상환원반응 특징을 고찰하였다.

본 연구내용인 MA법을 이용한 복합분말재료 합성은 실온에서 고상환원반응을 통하여 대량의 초미세 분말재료를 제조 할 수 있다는 점에서 그 기술적, 산업적 측면의 중요한 의미를 가지며 또한 기계적 합금화에 의한 복합분말재료 생성 메카니즘 이해, Nanocrystalline 복합분말재료 합성기술 확보 및 MA/MC 공정의 고기능성 초미세분말재료 개발에의 응용 활성화에 기여할 수 있으리라 생각된다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고순도화합제 Fe_2O_3 (99.9% 평균입경 0.1 μm)와 금속원소 Al(99.9% 평균입경 210 μm) 및 Ti(99.9% 평균입경 150 μm)을 환원반응시 화학양론 조성인 몰비 1:2 및 2:3의 조성이 되도록 혼합하여 볼밀처리를, 또한 Zn(99.9% 평균입경 75 μm) 및 Cu(99.9% 평균입경 200 μm)는 몰비 1:3의 조성이 되도록 MA를 행하였다. MA처리는 유성형 볼밀장치(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 볼의 직경은 10 mm로 하였다. 본 연구에서는 기초실험을 통하여 얻어진 최적 볼밀링 속도 200 rpm을 적용하여 MA를 행하였으며 사용한 볼밀용기는 소입 다이스강(SKD11)제 그리고 볼의 재질은 WC제로 하였다.^{2,15)}

또한 유성형 볼밀은 고속회전 및 연속 운전하면 용기의 온도가 상승하기 때문에 본 연구에서는 30분 운전후 6분 정지를 반복하는 mode로 볼밀처리하여 온도상승을 최대한 억제하였다. 이와같은 볼밀조건은 초미세 결정립 분말재료의 합성에 유리하며 볼

밀처리매체로부터의 불순물 혼입을 최소화할 수 있었다.

볼밀처리한 분말시료에 대하여 X선 회절시험(Cu-K α 및 Mo-K α), 열분석기(DSC, 승온속도 20°C/min.), 주사전자현미경(SEM) 및 진동시료형자력계(VSM)등을 통한 상변화, 분말의 형상 및 자기특성등을 조사하여 헤마타이트의 고상환원과정을 고찰하였다. 여기서 실온 포화자화값 측정의 경우 최대 1.2 MA/m 인가자계에서 행하였으며 보자력은 자기이력 곡선의 감자곡선(demagnetization curve)으로부터 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 Fe_2O_3 -Al계 혼합분말에 대하여 볼밀처리 시간에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 볼밀 초기단계인 MA 2시간의 경우 출발원료인 Fe_2O_3 와 Al의 회절 피크가 모두 소실되고 Fe, Al_2O_3 및 환원과정중 중간 생성상인 Fe_3O_4 상이 얻어짐을 알 수 있다. 여기

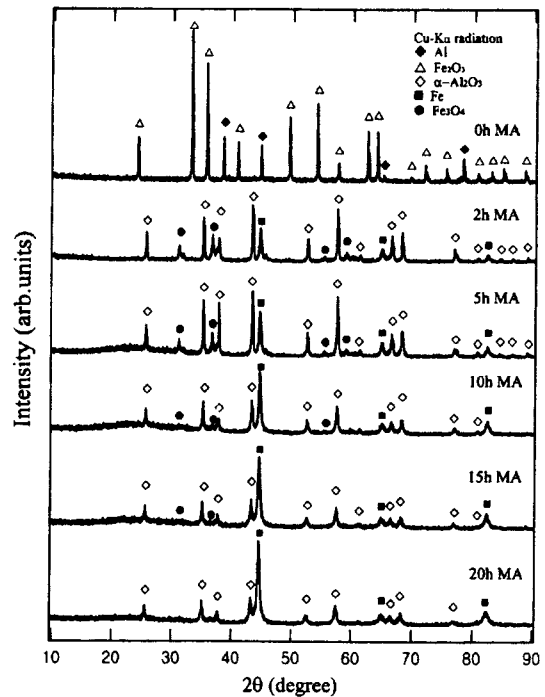


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ system as a function of milling time.

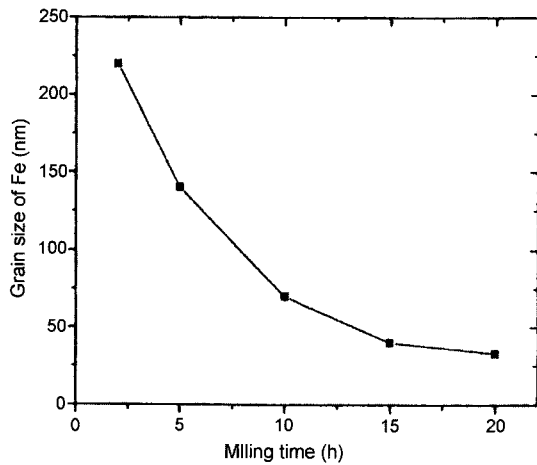


Fig. 2. Grain size of Fe as a function of milling time.

서 MA처리를 20시간까지 행하면 Fe상의 회절 피크 강도가 점점 증가함과 동시에 중간생성상인 Fe₃O₄상이 점차적으로 소멸되어 비교적 짧은 MA처리로 반응이 완료되는 것을 알 수 있다. 이것은 MA 처리중 기계적 에너지의 투여로 Fe₂O₃가 Al과 고상상태에서 반응하여 Fe로 환원됨을 보여주는 것이다. 또한 MA 시간에 따라 Fe 및 Al₂O₃의 회절선폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 MA처리에 의해서 생성된 Fe 및 Al₂O₃의 결정립 크기가 점점 작아짐과 동시에 불균일 왜(strain)가 도입되었기 때문이라고 생각된다.^{16,17)}

여기서 Fe 결정립의 평균크기를 구하기 위하여 X선 회절 peak의 반가폭을 이용하여 Hall plot하였다.¹⁶⁾ Fig. 2에는 MA시간에 따른 Fe 결정립의 평균크기 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Fe 결정립 크기는 불밀시간에 따라 점차 감소하여 MA 20시간 후 그 값이 33 nm로 초미세 결정립의 합금분말임을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 Fe₂O₃-Ti계 혼합분말에 대하여 불밀처리 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 1시간의 MA처리에 의해서 출발원료인 Fe₂O₃와 Ti의 회절패턴은 모두 소실되고 Fe와 함께 Fe₃Ti₃O₁₀의 중간상이 생성됨을 알 수 있다. 한편 10시간 불밀처리를 행하게 되면 TiO₂(Rutile)상이 관찰되기 시작하며 Fe₂O₃의 고상환원 결과 생성되는 Fe 회절선이 현저하게 증가함을 알 수 있다. 또한 동시에 반응과정중 중간생성상으로서 관찰된 Fe₃Ti₃O₁₀의 회절피크

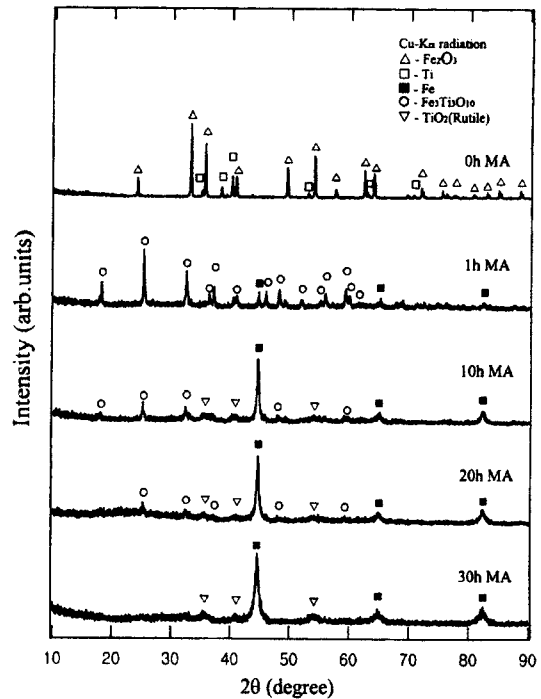


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe₂O₃+Ti system as a function of total milling time.

가 급격히 감소하고 있다. 여기서 MA처리를 30시간까지 행하면 새로운상은 관찰되지 않으며 중간생성상 Fe₃Ti₃O₁₀은 모두 소실되고 출발원료인 Fe₂O₃가 Ti에 의해서 TiO₂(Rutile)상과 함께 Fe로 모두 환원된 것을 알 수 있다. 이것은 Fe₂O₃-Al계에서와 마찬가지로 Fe₂O₃-Ti계 혼합분말의 MA에서도 고상환원 반응 즉 메카노케미칼 반응이 일어남을 보여주는 것이다.

또한 MA 10시간 이후 생성된 Fe의 회절선폭이 불밀시간에 따라 점점 넓어짐을 알 수 있으며 이것은 Fe₂O₃-Al계에서 지적하였 듯이 환원반응 초기에 비교적 큰 결정립의 Fe가 생성된 후 MA 처리시간이 증가함에 따라 결정립의 미세화와 불균일 왜(strain)의 축적에 기인하는 것이다. MA 처리를 30시간 행한 시료에 대하여 Fe₂O₃-Al계와 같은 방법으로 Fe의 결정립 크기를 평가한 결과 그 값이 24 nm이었다.

Fig. 4에는 Fe₂O₃-Ti계 혼합분말의 MA시간에 따른 분말의 형상변화를 SEM사진에 의해 나타내었다. 그림에서 보여 주듯이 MA를 행하기전 Fig. 4(a)의

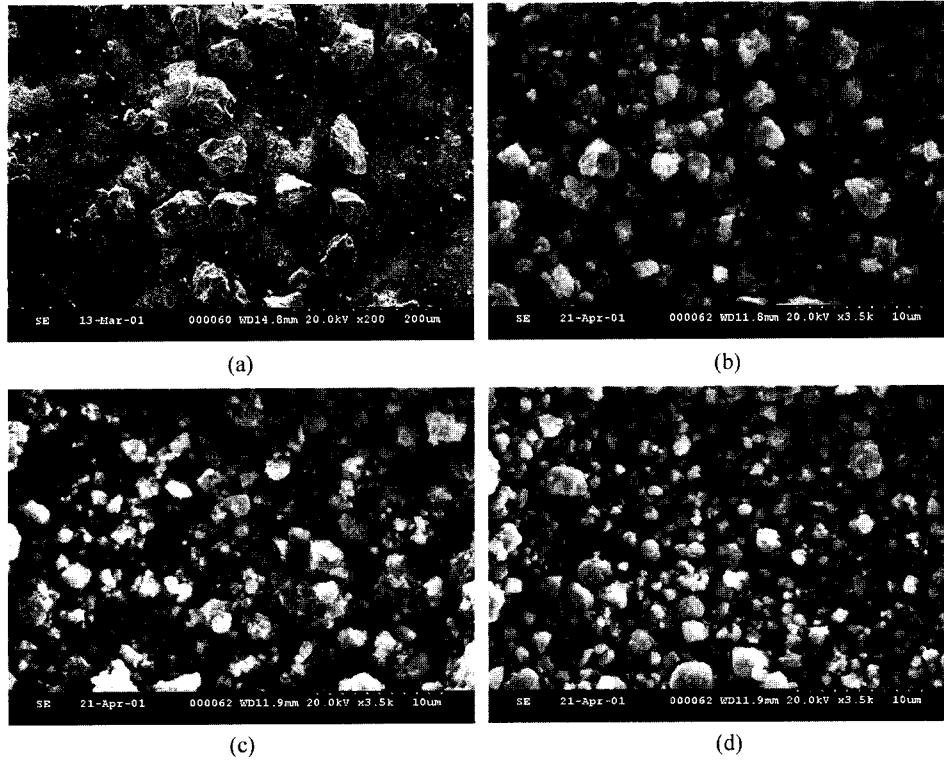


Fig. 4. SEM micrographs of the $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Ti}$ system ball-milled for (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 30 h.

경우 Ti 및 Fe_2O_3 의 물리적인 혼합상태로 비교적 크고 각진 형상을 하고 있는 것이 Ti분말임을 특성 X선 분석으로부터 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 4(b), (c)는 고상환원반응의 중간단계로 불균일한 분말형상을 보이고 있다. MA처리를 30시간까지 행함에 따라서 분말의 입자가 점차 미세해 지는 것을 볼 수 있으며 최종적으로 입자크기가 $1.5\ \mu\text{m}$ 정도의 초미세 복합분말이 얻어졌다. 또한 그림에서 $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ 의 조대한 분말이 관찰되는데 이것은 작은 입자끼리의 응집에 의해 형성된 것임을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 계와 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 계에서 MA에 의하여 고상환원반응이 유기됨과 동시에 초미세 복합분말이 얻어졌으며, 이 복합분말은 연성성질을 가진 나노 결정립의 Fe 기지에 취성의 산화물입자가 미세분산된 nanocomposite인 것으로 판단된다.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 계의 MA에 의한 고상환원과정을 자기특성변화로부터 고찰하기 위하여 MA시간에 따른 포화자화 및 보자력값을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 불밀처리 1시간에는

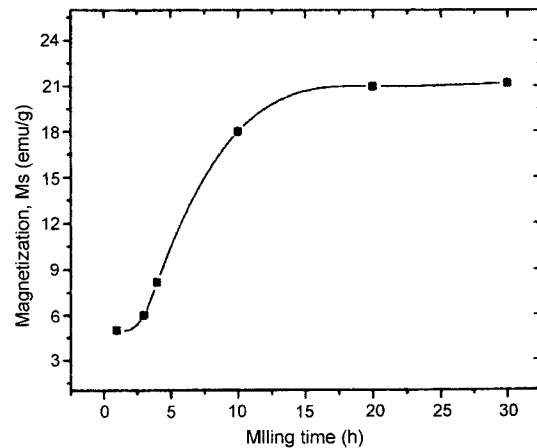


Fig. 5. The milling time dependence of saturation magnetization, Ms of ball-milled $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Ti}$ powders.

소량의 Fe생성 및 비자성상인 $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 중간상 생성으로 인하여 낮은 자화값($M_s: 5\ \text{emu/g}$)이 관찰된다. 그러나 불밀처리 10시간에는 자화값이 급격히 증가하고 있으며 30시간 이후에는 $20.3\ \text{emu/g}$ 로 포화됨

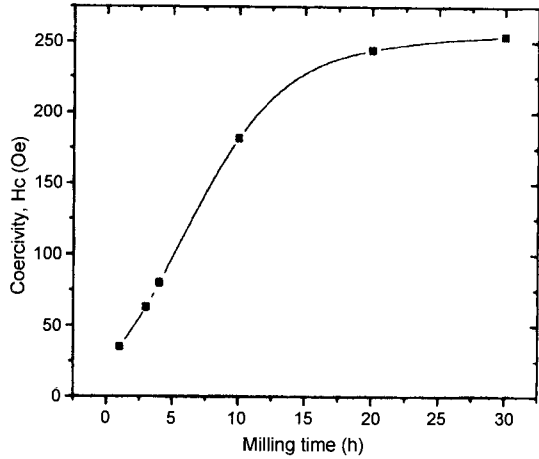


Fig. 6. The milling time dependence of coercivity, Hc of ball-milled Fe₂O₃+Ti powders.

을 알 수 있다. MA처리 10시간의 경우 자화값이 크게 증가하는 것은 Fig. 3으로부터 알 수 있는 바와 같이 고상환원에 의한 Fe 회절선 피크의 현저한 증가와 관련이 있다. 한편 MA 10시간이후 Fe 회절선에는 큰 변화를 나타내지 않으나 자화값은 계속 증가하여 MA 30시간에 포화되는데 이것은 자기특성변화로부터 고상환원과정을 자세히 관찰할 수 있음을 나타내는 것이다.

또한 Fig. 6의 보자력 변화를 살펴보면 Hc값은 볼밀처리 시간의 증가와 함께 꾸준히 증가함을 알 수 있다. 여기서 MA처리 초기단계의 Hc값은 비교적 낮은 값(Hc: 35 Oe)이 관찰되며 이것은 환원반응에 의하여 초기에 생성된 Fe 결정립이 비교적 크고 결정 결함이 적기 때문인 것으로 사료된다. 한편 볼밀처리 10시간 이후부터 30시간까지 MA에 의한 Fe입자의 미세화 및 strain의 증가로 magnetic hardening이 일어나며 그 결과 MA처리에 따라 Hc값이 점점 증가하여 30시간이후에는 260 Oe로 매우 큰 값을 나타내었다.

Fe₂O₃-Zn계 혼합분말에 대하여 MA처리 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MA처리 20시간의 경우 출발시료인 Fe₂O₃ 및 Zn가 거의 그대로 잔존하고 있어 아직 환원반응이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 여기서 MA처리를 30시간까지 행하면 새로운 생성상인 ZnO와 함께 FeO상이 생성되기 시작하여

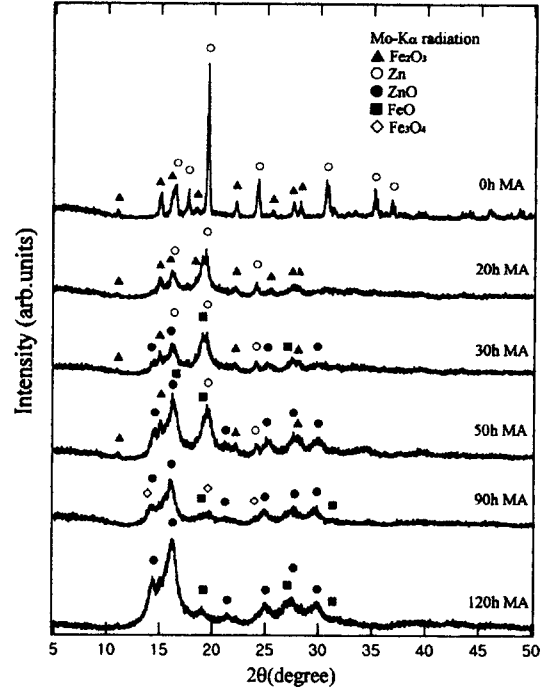


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Fe₂O₃+Zn system as a function of total milling time.

Fe₂O₃의 고상환원반응이 관찰된다. 또한 MA를 90시간까지 계속하면 출발원료인 Zn의 회절선은 모두 사라지고 ZnO와 FeO 및 중간상인 Fe₃O₄가 생성됨을 알 수 있다. 한편 MA처리를 120시간까지 행하면 Fe₃O₄는 모두 소실되나 FeO와 ZnO의 혼합분말이 얻어져 Fe₂O₃-Al계 및 Fe₂O₃-Ti계와 대조적인 거동을 보였다.

본 연구에서는 반응열 $Q \ll 0$ 인 Fe₂O₃-Al, Ti, Zn계의 MA에 의한 고상환원반응과 비교고찰을 위하여 $Q > 0$ 인 Fe₂O₃-Cu계를 선택하여 볼밀처리에 따른 상변화를 조사하였다. 이 계는 표 1에서 보여주듯이 환원반응에 의한 반응열이 +19인 합금계이다. Fig. 8에는 Fe₂O₃-Cu계 혼합분말에 대하여 볼밀처리 시간에 대한 X선 회절분석 결과를 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 120시간까지 볼밀처리를 행함에 따라서 다른 새로운상은 생성되지 않고 단지 회절강도의 감소와 회절선폭만 넓어짐을 알 수 있다. 이는 앞에서도 설명하였듯이 결정립의 미세화와 볼밀 strain의 도입에 의한 것이다. 따라서 Fe₂O₃-Cu계는 기계적 합금화에 의해서 고상환원 반응이 일어

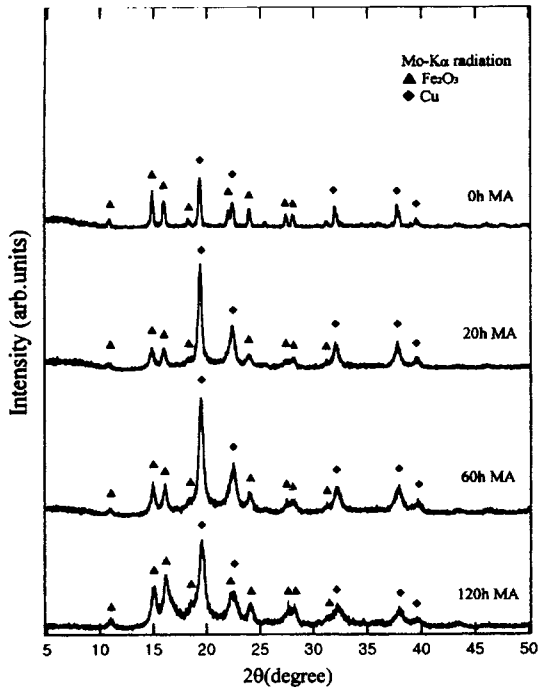


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cu}$ system as a function of total milling time.

나지 않았으며 단지 결정립의 미세화만을 확인 할 수 있었다.

표 2에는 본 연구에서 행한 각각의 합금계에 대하여 고상환원반응중 생성되는 중간상, 환원종료시간 및 최종 생성상을 반응열과 함께 나타내었다. 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$, Ti 계의 경우 비교적 짧은 MA처리로 고상환원반응이 유기됨을 알 수 있다. 또한 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 계의 경우는 고상환원반응이 매우 서서히 진행되며 120시간까지 MA를 행하여도 환원반응이 완료되지 않음을 보여주고 있다.

한편 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 계의 경우 환원반응대신 입자의 미세화만이 진행되고 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과는 헤마타이트의 MA에 의한 고상환원반응이 합금

계의 반응열과 매우 밀접한 관련이 있음을 보여 주는 것으로 이것이 통상의 열반응에서와 같이 고상환원반응의 구동력(driving force)임을 의미하는 것이다. 또한 앞에서 설명하였 듯이 본 연구의 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$, Ti 계에서 MA결과 최종 생성상으로서 금속 기지에 산화물 입자가 미세하게 분산된 nanocomposite 복합분말이 얻어지는 것으로 판단된다. 따라서 앞으로 본 연구에서 행한 MA에 의한 고상환원과정과 Fe-산화물계 nanocomposite를 더욱 명확히 평가하기 위해서는 투과전자현미경(TEM)에 의한 미세조직 관찰이 필요하며 현재 이에 관한 연구가 진행중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서 실시한 헤마타이트와 금속원소 Al, Ti, Zn 및 Cu의 기계적 합금화에 의한 고상환원반응 과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MA법에 의한 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 계 및 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 계의 고상환원과정에서 각각 중간상인 Fe_3O_4 및 $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 이 관찰되었으며 최종적으로 각각 20시간, 30시간 MA함에 의해 두계 모두 금속산화물(Al_2O_3 , TiO_2)과 함께 Fe로 환원되었다. 이때 생성된 Fe의 평균 결정립 크기는 각각 33, 24 nm로 초미세 복합분말임을 알 수 있었다.

2. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 계에서는 고상환원반응이 매우 서서히 진행되어 120시간까지 MA를 행하여도 환원반응이 완료되지 않았으며 FeO와 ZnO의 혼합상이 얻어졌다.

3. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 계는 120시간 MA에 의하여 고상환원반응이 일어나지 않았으며 결정립의 미세화만이 관찰되었다.

4. 본 연구에서 얻어진 금속 matrix에 산화물 입자가 미세하게 분산된 nanocomposite 복합분말은 초고온 합금이나 기능성 나노자성신소재 개발에 응용될 수 있으리라 기대된다.

Table 2. Results of solid state reduction by MA in Fe_2O_3 and pure metals (Al, Ti, Zn, Cu).

합금계	출발시료	반응열(Kcal/mole)	중간상	환원종료시간(hrs)	최종생성상
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$	Fe_2O_3 , Al	-68	Fe_3O_4	20	$\text{Fe}+\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ti}$	$2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 3Ti	-55	$\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	30	$\text{Fe}+\text{TiO}_2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Zn}$	Fe_2O_3 , 3Zn	-27	Fe_3O_4	120(진행중)	$\text{FeO}+\text{ZnO}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	Fe_2O_3 , 3Cu	+19		환원되지 않음	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Cu}$

감사의 글

본 연구는 "과학기술부-한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가 연구센터"의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
2. U. Mizutani and C. H. Lee: J. Mat. Sci., **25** (1990) 399.
3. E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson: Mater. Res. Soc. Symp. Pro., **132** (1989) 137.
4. L. Schultz: J. Less-Common Metals, **145** (1988) 233.
5. J. M. D. Coey and H. Sun: J. Magn. Magn. Mater., **87** (1990) L251.
6. R. Sundaresan and F. H. Froes: J. of Metals, **39** (1987) 22.
7. A. Calka: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 1568.
8. K. Aoki, A. Memezawa and T. Masumoto: Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 1037.
9. T. Fukunaga, N. Kuroda, C. H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani: J. Non-Cryst. Solids, **176** (1994) 98.
10. K. Tokumitsu: Mat. Sci. Forum, **88-90** (1992) 715.
11. P. Matteazzi and G. Le Caer: J. Am. Ceram. Soc., **74**(6) (1991) 1382.
12. G. G. Schaffer and P. G. McCormick: Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 45.
13. C. H. Lee: Proceeding of Korean Association of Crystal Growth, (1997) 81.
14. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon International Library, (1983) 268.
15. C. H. Lee: J. of Korean Association of Crystal Growth, **9** (1999) 516.
16. W. H. Hall, J. Inst. Met., **75** (1948) 1127.
17. C. H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani: J. Phase Equilibria, **14** (1993) 167.