

플라즈마 아크 방전법에서 Fe 나노 분말 형성에 미치는 공정변수의 영향

이길근 · 김성규

부경대학교 공과대학 재료공학부

Effect of the Process Parameters on the Fe Nano Powder Formation in the Plasma Arc Discharge Process

Gil-Geun Lee and Sung-Gyu Kim

Division of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 10 January 2003 ; Accepted form 12 February 2003)

Abstracts To investigate the effect of the parameters of the plasma arc discharge process on the particle formation and particle characteristics of the iron nano powder, the chamber pressure, input current and the hydrogen volume fraction in the powder synthesis atmosphere were changed. The particle size and phase structure of the synthesized iron powder were studied using the FE-SEM, FE-TEM and XRD. The synthesized iron powder particle had a core-shell structure composed of the crystalline α -Fe in the core and the crystalline Fe_3O_4 in the shell. The powder generation rate and particle size mainly depended on the hydrogen volume fraction in the powder synthesis atmosphere. The particle size increased simultaneously with increasing the hydrogen volume fraction from 10% to 50%, and it ranged from about 45nm to 130 nm.

Keywords : Nano, Plasma, Arc discharge, Metal powder, Vapor condensation, Iron

1. 서 론

입자크기 10~100 nm의 범위를 가지는 나노입자는 입자 미세화에 의해 유발되는 표면효과 혹은 체적효과에 의해 미크론 범위의 입자크기를 가지는 일반적인 입자에서는 관찰되어지지 않는 특이 물성을 나타내어, 자기기록매체, 촉매, 도전페이스트, 자성유체, 연마제 등의 기능성 소재로서의 응용이 기대되어 현재 다양한 재료들이 개발되고 있는 추세이다^{1,2)}. 그 중에서 Fe는 현재 공업용재료의 기본 원소로서 다양한 산업분야에 활용되고 있으며, 특히 Fe 나노입자는 자성재료 연구분야에서 입자 미세화에 따른 자기적 특성의 변화를 검토하기 위해 관심의 대상이 되어 왔다. 그러나 Fe 나노입자의 자기적 특성은 Fe 입자의 제조방법과 제조공정조건에 따라 다른 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다^{3,4)}. 금속 나노입자의 물리적, 화학적특성은 입자크기, 형상, 비표면적, 표면구

조 등의 입자특성에 크게 의존하며, 이러한 입자특성은 같은 금속원소인 경우에도 그 입자의 제조방법에 따라 크게 변화한다. 따라서 금속 나노입자의 효율적인 응용을 위해서는 그 입자의 제조 공정변수와 입자특성과의 상관관계를 명확히 할 필요가 있다.

금속 나노입자의 제조를 위해 기계적 밀링법, 침전법, 열분해법, 기상응축법 등의 다양한 방법이 개발되고 있으나, 그 중에서 기상응축법이 입도분포가 좁은 금속 나노입자의 대량생산이 용이하여 이에 대한 연구개발이 주류를 이루고 있다. 기상응축법 중 원료로서 금속고체를 사용하는 물리기상응축법(PVC : physical vapor condensation)이 원료로서 특정의 금속유기체를 사용하는 화학기상응축법(CVC : chemical vapor condensation)에 비하여 합금계의 설계가 용이할 뿐만 아니라 금속유기체의 분해반응에 수반되는 유해물질의 방출이 없는 장점을 가지고 있다⁵⁾. 특히 금속고체의 증발을 위한 열원으로서 DC 전류의 아

크 방전에 의한 플라즈마를 사용하는 플라즈마 아크 방전법(PAD : plasma arc discharge)은 다른 물리기 상응축법에 비하여 단시간에 높은 온도의 달성이 가능하여 모든 금속의 나노입자화가 용이할 뿐만 아니라 제조공정 장비가 단순하여 대량 생산에 용이한 장점을 가지고 있다⁶⁾.

본 연구에서는 자성재료의 기본 원소일 뿐만 아니라 일반 공업용 합금의 기본인 Fe를 대상으로 하여 플라즈마 아크 방전법으로 나노분말 제조 공정변수가 나노분말의 형성과 형성된 분말의 입자특성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1에 본 실험에서 사용한 플라즈마 아크 방전 공정 장비의 개략도를 나타내었다. 공정장비는 크게 분말합성 챔버, DC 전원 공급장치, 가스 공급장치로 구성되어 있으며, 분말 합성 챔버내에 음극의 전극과 양극의 수냉 동판을 설치하였다. 원료인 고체 금속을 수냉 동판 위에 공급하여 고체 금속과 전극 사이에 아크 방전에 의한 플라즈마를 발생시켜 발생하는 플라즈마에 의해 고체 금속을 용융, 증발시켜 금속 나노분말을 합성하는 구조로 되어있다. 본 실험의 원료로는 고순도의 Fe(순도 99.99%, 일본 고순도 화학연구소)를 사용하였으며, 분말 합성챔버는 10^{-5} Torr의 진공도로 배기한 후 Ar+H₂의 혼합가스를 설정된 챔버 압력으로 채운 상태에서 원료 금속과 전극사이에 플라즈마를 발생시켜 Fe 분말을 제조하였다. 이때 고

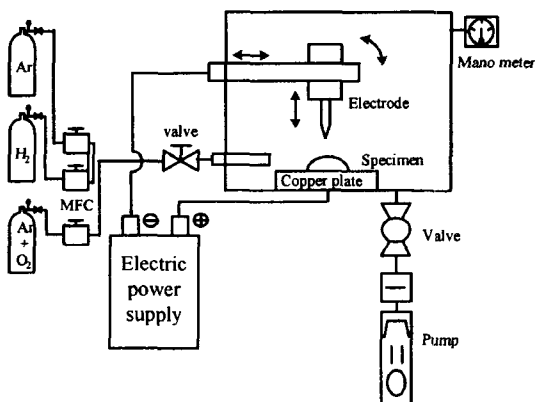


Fig. 1. Schematic diagrams of apparatus for producing nanoparticles by the plasma arc discharge method.

체 원료의 형상과 크기는 일정하게 하였으며, 챔버 압력을 100~600 Torr, Ar과 H₂의 가스혼합비를 1:9~5:5, 아크전류를 60~240 A로 각각 변화시켰다. 소정의 시간 Fe 분말을 제조한 후 챔버내 분위기를 Ar+1 vol.%O₂의 혼합 가스분위기로 치환하여 실온에서 12시간 유지한 후 분말을 채취하였다. 채취된 Fe 분말의 입자크기와 결정구조를 FE-SEM(Hitachi, S-4200), FE-TEM(Jeol, 4000FX) 및 XRD(Rigaku, RINT 2500)를 이용하여 분석하여, 플라즈마 아크 방전 공정의 분말 제조 공정변수에 따른 Fe 입자의 입자특성 변화를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 챔버압력 100 Torr, 수소가스의 혼합 비율 10 vol.%, 아크전류 60 A일 때 제조된 Fe 분말의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. 제조시 불순물 혼입과 상구조 변화 여부를 확인하기 위하여 원료로 사용한 고체 Fe의 XRD 회절패턴도 함께 나타내었다. 본 실험의 다른 분말제조 공정조건에서 제조된 Fe 분말도 모두 그림 2와 같은 XRD 회절패턴을 나타내었다. 본 실험에서 제조된 분말에서는 Fe 회절피크 이외의 다른 회절피크는 관찰할 수 없을 뿐만 아니라 회절피크도 원료로 사용한 고체와 같은 α -Fe의 회절피크를 나타내어, 플라즈마 아크 방전법에 의해 Fe 분말 제조시 제조과정에 있어서의 불순물 혼입 가능성을 배제할 수 있음을 알 수 있다.

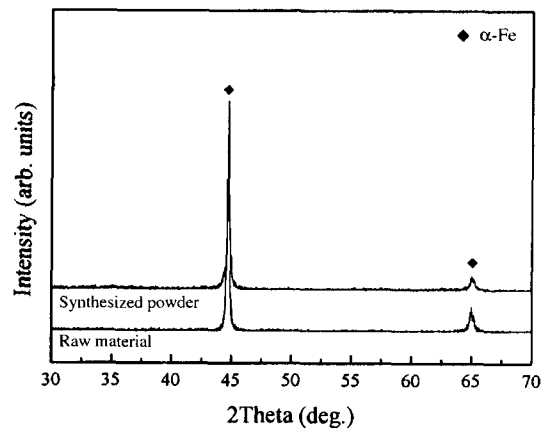


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the synthesized Fe powder and raw material.

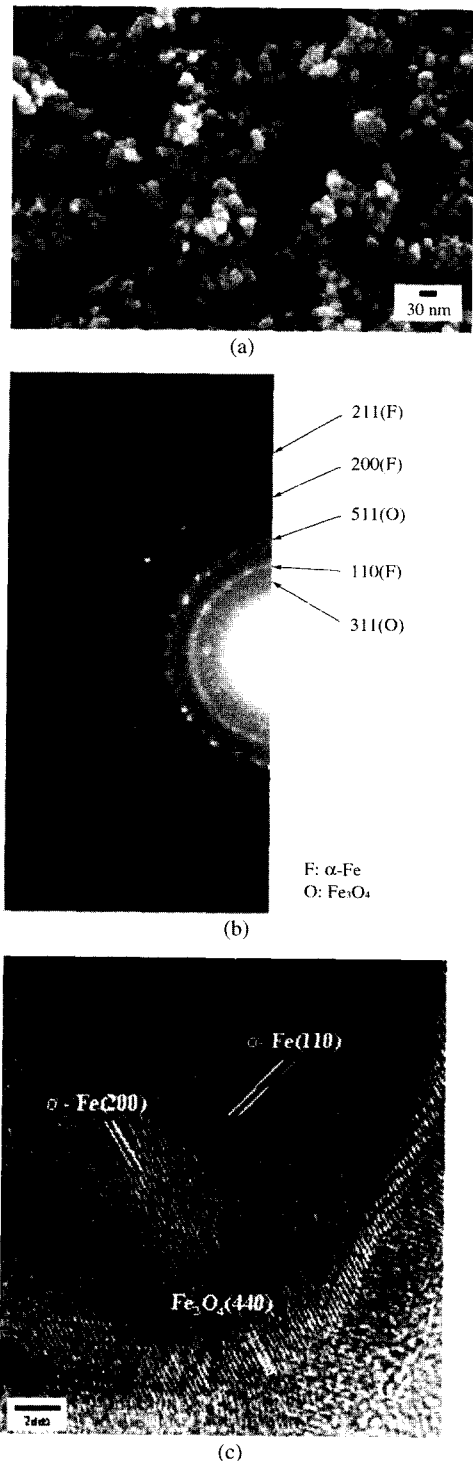


Fig. 3. (a) FE-SEM micrograph, (b) electron diffraction pattern and (c) FE-TEM micrograph of the synthesized Fe nanoparticles by the plasma arc discharge method.

그림 3에 제조된 Fe 분말의 (a) FE-SEM 사진, (b) 전자선 회절패턴, (c) 고분해능 TEM 사진을 각각 나타내었다. 제조된 분말은 구형의 입자로서, 입자크기는 분말제조 공정조건에 따라 변화하는 경향을 나타내었다. 제조된 Fe 분말의 전자선 회절패턴(그림 3(b))에서는 그림 2의 XRD 회절패턴에서 관찰되어진 α -Fe 이외에 Fe_3O_4 에 해당하는 회절패턴이 관찰되어, 본 실험의 플라즈마 아크 방전법에 의해 제조된 Fe 분말은 α -Fe와 Fe_3O_4 로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 고분해능 TEM에 의한 Fe 분말의 내부구조 관찰 결과(그림 3(c)) 제조된 분말은 크게 2부분으로 나누어진 shell 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 즉 내부의 핵 형태로 존재하는 α -Fe와 이를 둘러싸고 있는 Fe_3O_4 층으로 구성되어져 있는 것으로 판단된다. Fe_3O_4 상은 청정한 표면을 가진 제조된 Fe 나노분말을 대기에 노출시 급격한 산화반응에 의해 발생하기 쉬운 발화 현상을 억제하기 위하여, 본 실험에서 분말제조 후 Ar+1 vol.% O_2 가스 분위기에서 실시한 표면 안정화 처리과정에서 형성된 것으로, 안정화 처리과정에서 형성된 양이 미량이어서 XRD 회절패턴에서는 관찰되어지지 않았던 것으로 생각된다. 한편 고분해능 TEM 사진(그림 3(c))을 보면 Fe_3O_4 층 외측에 α -Fe와 Fe_3O_4 에 해당하는 부분들의 원자들이 나타내는 규칙적인 격자상(lattice image)과는 다른 구조를 보이는 두께 약 1~2 nm의 층이 관찰되고 있다. 이 부분에서는 원자들의 규칙적 배열을 나타내는 격자상(lattice image)이 관찰되지 않아 이 부분은 비정질로 추정된다. 이 층은 TEM 관찰용 시편 제작시 사용한 시편 홀더를 구성하는 탄소 막의 내부구조와 같은 형태의 내부구조를 나타내어 현재 탄소 피막으로 추정되고 있으며, 이러한 탄소 피막의 형성은 분말제조 후 대기중에서 분말 취급시 대기 가스의 흡착에 수반된 탄소 성분의 흡착에 의한 것으로 생각되나, 비정질 구조를 가지는 산화물층일 가능성도 있어 현재 이에 대한 분석을 진행중이다. 이러한 분말 내부구조는 본 실험의 모든 분말제조 공정조건에서 제조된 Fe 나노분말에서 모두 관찰되었다.

그림 4에 분말 합성시 합성챔버내의 압력에 따른 분말 생성속도와 입자크기의 변화를 나타내었다. 이때 입력전류와 챔버내 수소가스의 분율은 각각 60 A, 10 vol.%로 일정하게 하였다. 분말 생성속도는 분말

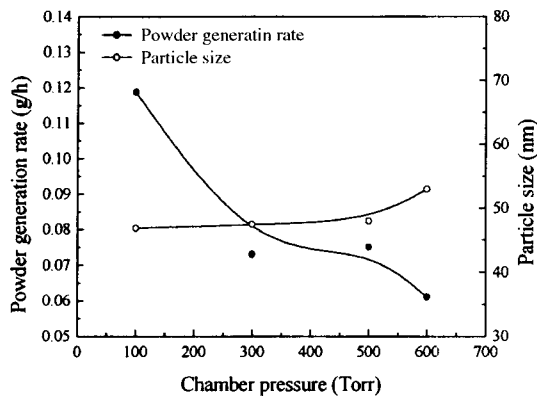


Fig. 4. Changes of the powder generation rate and average particle size with the chamber pressure.

제조 전후의 고체 원료의 무게 차이로부터 계산하였으며, 입자크기는 FE-SEM 관찰결과로부터 실측하였다. 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 분말 생성속도는 챔버내 압력이 100 Torr에서 600 Torr로 증가함에 따라 약 0.12 g/h에서 0.06 g/h로 감소하는 경향을 나타내며, 입자크기는 챔버 압력이 증가함에 따라 약 45 nm에서 50 nm로 약간 증가하는 경향을 나타내나 입자크기의 변화 정도는 크지 않음을 알 수 있다. 물리상용측법에서의 나노분말의 생성은 용융된 원료로부터 원료성분의 증발/응축에 의한 것으로 분말 생성속도는 일반적으로 다른 공정 조건이 일정할 때 용융된 고체원료의 증기압이 높을수록 커진다⁷⁾. 용융된 고체원료 주위에 분위기 가스가 존재하는 경우에는 분위기 가스의 압력이 증가할수록 용융된 고체원료의 증기압은 감소하게 된다. 따라서 분위기 챔버내의 압력이 증가할수록 Fe 분말 생성속도가 감소하는 것은 챔버내 압력 증가에 따른 Fe 증기의 발생량 감소에 의한 것으로 생각된다. 한편 챔버내 압력이 증가하여 Fe 증기의 발생량이 감소하면 챔버내의 Fe 원자의 농도가 감소하여 생성되는 Fe 분말의 크기는 감소할 것으로 생각되나, 실제적으로 Fe 분말의 크기는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 기상용측법에서 형성되는 분말입자의 크기는 입자의 핵생성과 그 핵의 성장에 의존한다⁸⁾. 용융된 고체 Fe로부터 증발된 고온의 Fe 증기 원자는 저온의 분위기 가스 원자(혹은 분자)와 충돌하여 냉각되어 Fe 고체 핵을 형성하고 이 핵을 매개로 하는 계속된 Fe 증기 원자의 응축에 의해 형성된 Fe 고체 핵이 계속 성장하거나

혹은 형성된 Fe 고체 핵들이 상호 충돌/합체하여 그 크기가 증가하게 된다. 이때 고온의 Fe 증기 원자가 저온의 분위기 가스 원자(혹은 분자)와 충돌할 확률을 증가시켜 Fe 고체 핵의 형성을 촉진하고 형성된 고체 핵들간의 상호 충돌/합체를 억제하면 상대적으로 입자크기가 작은 Fe 분말 입자가 형성되고, 이와 반대의 경우에는 상대적으로 입자크기가 큰 Fe 분말 입자가 형성된다. 챔버내의 분위기 가스의 농도를 증가(챔버내 압력 증가)시키면 Fe 증기원자와 분위기 가스 원자와의 충돌에 필요한 평균자유행로가 감소하게 되어 핵생성이 촉진되어 입자크기가 작아질 것으로 예상된다. 한편 챔버내에는 고온부(고체 원료의 용융부)와 저온부(챔버 냉각부)가 형성되고 챔버내의 가스원자는 챔버내의 이러한 온도차이에 의해 대류 기류를 형성하게 된다. 이러한 대류 기류에 의해 고온부에서 형성된 Fe 핵은 저온부로 이동하게 되고 Fe 핵의 이동과정 중에 Fe 증기 원자가 핵의 표면에 응축되거나 형성된 핵 상호간에 충돌/합체하여 입자크기가 증가하게 된다. 이러한 밀폐된 공간내에서의 온도차이에 의한 대류 기류의 형성 정도는 일반적으로 챔버내의 압력이 증가할수록 감소한다⁹⁾. 따라서 챔버내의 압력이 증가하면 형성된 Fe 핵들이 성장하기 용이한 고온부에 체류할 시간이 증가하게 되어 입자크기는 증가하게 된다. 이와 같이 챔버내의 압력증가는 입자크기에 서로 상반된 영향을 미치게 된다. 따라서 그림 4와 같이 챔버 압력에 따라 입자크기가 큰 변화를 보이지 않은 것은 전술한 챔버압력의 증가에 따른 입자크기를 감소시키는 효과와 입자크기를 증가시키는 효과가 본 실험의 범위내에서는 서로 상쇄되었기 때문으로 생각된다.

그림 5에 입력전류에 따른 분말 생성속도와 입자크기의 변화를 나타내었다. 이때 챔버압력과 챔버내 수소가스의 분율은 각각 100 Torr, 10 vol.%로 일정하게 하였다. 분말 생성속도는 입력전류가 60 A에서 180 A로 증가함에 따라 약 0.12 g/h에서 1.0 g/h로 증가하여 입력전류 180 A 이상에서는 포화하는 경향을 나타낸다. 또한 입자크기는 입력전류가 증가함에 따라 약 45 nm에서 50 nm로 약간 증가하는 경향을 나타내나, 입자크기의 변화정도는 크지 않음을 알 수 있다. 아크방전에 의해 형성된 플라즈마의 온도는 일반적으로 입력전류가 증가할수록 증가하게 되어 플라즈마에 의해 용융되는 고체원료의 온도는 입력전

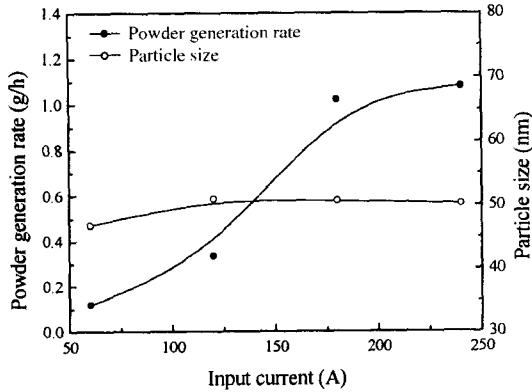


Fig. 5. Changes of the powder generation rate and average particle size with the input current.

류가 증가할수록 증가하게 된다. 용융 금속의 온도가 증가하면 용융 금속의 증기압이 증가하게 되고 용융 금속으로부터 증발되는 Fe 증기의 양은 증가하게 된다. 이에 따라 챔버내의 Fe 증기 농도가 증가하게 되고 높은 입력전류 조건에서 제조된 분말입자는 낮은 입력전류에서 형성된 입자보다 상대적으로 큰 입자크기를 가지게 된다. 한편 용융 금속의 온도가 증가하면 챔버내의 고온부와 저온부의 온도차이가 증가하여 챔버내 가스의 대류 이동이 심해져 입자크기가 감소할 것으로도 생각되나, 본 실험의 분말 제조 범위에서는 입력전류가 증가함에 따라 입자크기가 약간 증가하는 경향을 보였으나, 그 변화의 정도는 크지 않았다. 따라서 본 실험의 챔버 압력범위(100 Torr)와 Fe 증기 농도 범위에서는 챔버내의 Fe 증기 농도 변화가 입자크기에 미치는 영향과 챔버내의 가스 대류 변화가 입자크기에 미치는 영향이 서로 상쇄되어 입자크기는 큰 변화를 보이지 않은 것으로 판단된다.

그림 6에 분말제조시 챔버내 분위기 가스 중의 수소분율에 따른 분말 생성속도와 입자크기의 변화를 나타내었다. 이때 챔버압력과 입력전류는 각각 300 Torr, 60 A로 일정하게 하였다. 분말 생성속도는 분위기 가스 중의 수소분율이 10 vol.%에서 30 vol.%로 증가하면 약 0.12 g/h에서 약 0.5 g/h로 증가하여 수소분율 약 40 vol.%에서 약 3.0 g/h로 급격하게 증가하고 수소분율 40 vol.% 이상에서는 포화하는 경향을 나타내고 있다. 또한 입자크기도 수소분율이 증가할수록 약 45 nm에서 약 130 nm로 크게 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 분말 생성량이 급격하게

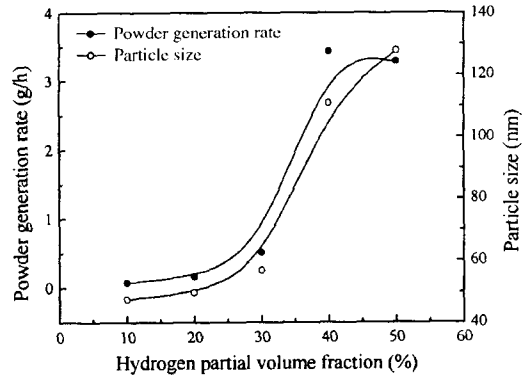


Fig. 6. Changes of the powder generation rate and average particle size with the hydrogen partial volume fraction in the powder synthesis atmosphere.

증가한 수소분율 약 40 vol.% 범위에서 입자크기가 급격하게 증가하여, 분말 생성량의 변화와 입자크기의 변화가 같은 거동을 나타내는 것을 알 수 있다. 아르곤(Ar)과 같은 단원자(單原子) 가스의 플라즈마에 수소(H₂)와 같은 이원자(二原子) 가스가 혼합되면, 이원자 가스는 단원자 가스로의 해리반응을 일으키게 되고 이 해리반응은 흡열반응으로 플라즈마의 온도가 약간 저하하게 된다¹⁰⁾. 또한 수소분율이 증가할수록 플라즈마가 국부적으로 집중되는 현상이 관찰되어, 용융 금속의 온도가 국부적으로 증가할 것으로 판단된다. 이러한 플라즈마의 집중현상은 수소가 아르곤에 비하여 열전도도가 큰 가스로서 플라즈마 주위의 수소농도 증가에 따른 플라즈마 열에너지의 주위가스로의 급격한 방출에 의한 것으로 생각된다. 한편 가스 분위기에서 금속을 용융시키면 분위기 가스 성분은 용융된 금속내에 단원자 상태로 용해하게 되고, 이때 가스의 용해도는 일반적으로 용융 금속의 온도와 분위기 중의 그 가스성분의 분압에 의존하게 된다¹¹⁾. 따라서 이원자 가스가 포함된 가스분위기에서 플라즈마로 금속을 용융시키면 이원자 가스는 해리되어 플라즈마가 금속용탕에 직접 접촉하는 부위(용융 금속중에서 온도가 가장 높은 부분)를 통하여 금속용탕으로 급격하게 용해되게 된다. 금속용탕으로 용해된 가스 성분은 금속용탕내로 확산하여 금속용탕의 다른 부분(플라즈마가 직접 접촉하는 부분에 비하여 상대적으로 온도가 낮음)으로 이동하게 되고 이 부분의 가스성분의 농도는 이 부분의 온도에 해당하는 평형용해도에 비하여 과포화상태가 되어 이 부분

에서 가스성분의 방출이 일어나게 된다¹²⁾. 가스성분의 방출은 해리되어 용해된 단원자 상태의 가스성분 원자들이 금속용탕과 분위기 가스와의 계면에서 상호 재결합하여 이원자 상태로 전환되어 일어나게 된다. 이러한 가스의 용해 방출과정에 의해 방출되는 가스는 용융된 금속의 증기를 포함하게 되어, 분위기 가스 중에 이원자 가스가 존재하면 이원자 가스가 존재하지 않는 경우보다 금속 증기의 발생량이 증가한다. 이러한 분위기 가스성분의 용해/방출과정은 플라즈마를 이용한 금속의 단순 용해공정 뿐만 아니라 본 연구의 플라즈마 아크 방전 공정에서도 일어날 것으로 판단된다. 따라서 분위기 가스 중에 수소의 분율이 증가할수록 분말생성량이 증가하고 입자크기가 증가한 것은, 분위기 가스 중의 수소 분율이 증가할수록 전술한 분위기 가스성분의 용해, 방출작용이 활발하게 되어 Fe 증기의 발생량이 증가하고 이에 따라 챔버내의 Fe 증기의 농도가 증가하였기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Fe를 대상으로 하여 플라즈마 아크 방전법으로 나노분말 제조시 분말제조 공정변수가 나노분말의 형성과 형성된 분말의 입자특성에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 플라즈마 아크 방전법에 의해 평균 입자크기 약 45~130 nm의 다양한 입자크기를 가지는 구형의 Fe 입자를 제조할 수 있었으며, 제조된 Fe 입자는 중심부의 α -Fe와 이를 둘러싸고 있는 Fe_3O_4 로 구성된 shell 구조를 가지고 있었다.

2) Fe 나노입자의 크기는 분말제조시의 챔버 압력과 입력전류가 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내었으나 입자크기의 변화 정도는 크지 않았다. 그러나 분말제조시의 챔버내의 분위기 가스 중의 수소가스의 분율이 증가할수록 입자크기는 급격하게 증가하여, 플라즈마 아크 방전법에 의해 제조된 Fe 나노분말의 입자크기는 분말제조 공정변수 중에서 분

말제조시의 분위기가스 중의 수소가스의 분율에 크게 의존하는 경향을 나타내었다.

3) Fe 나노분말의 생성속도는 분말 제조시의 챔버 압력이 증가할수록 감소하고, 분말제조시의 입력전류와 챔버내 분위기 가스 중의 수소가스의 분율이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 분말 생성속도는 챔버내의 분위기 가스 중의 수소가스의 분율에 크게 의존하는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00784-0)지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. W. Siegel : Mater. Sci. Eng., **A164** (1993) 189.
2. T. Sugimoto : *Monodispersed Particles*, Elsevier Science, New York, (2001) 580.
3. Y. Fukano : Jpn. J. Appl. Phys., **13** (1974) 1001.
4. M. Kusunoki and T. Ichihashi : Jpn. J. Appl. Phys., **25** (1986) 219.
5. K.E.Gonsalves, S. P. Rangarajan and J. Wang : *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* edited by H. S. Nalwa, Academic Press, London, (2000) 2.
6. N. Ichinose, Y. Ozaki and S. Kashu : *Superfine Particle Technology*, Springer-Verlag, New York, (1988) 85.
7. M. Uda : *Nanostructured Materials*, **1** (1992) 101.
8. M. Winterer : *Nano-Crystalline Ceramics*, Springer-Verlag, New York, (2002) 35.
9. J. P. Ahn, J.K.Park and M.Y. Huh : J of the Korean Inst. of Met. & Mater., **34** (1996) 877.
10. D. Y. Kim and I. Y. Go : *Plasma Metallurgy*, Bando, Seoul, (1997) 186.
11. D. Gaskell : *Introduction to Metallurgical Thermodynamics* 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1981) 475.
12. D. Y. Kim and I. Y. Go : *Plasma Metallurgy*, Bando, Seoul, (1997) 390.