

동시 전기 폭발법에 의한 나노 합금 분말 제조에 관한 연구 II - Fe-Al alloy 분말 제조

이근희 · 이창규 · 김홍희 · O. M. Samatov* · Yu. A. Kotov* · 권영순**

한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

*러시아 전기물리 연구소

**울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가연구센터, 첨단소재공학부

A Study on the Nano Alloy Powders Synthesized by Simultaneous Pulsed Wire Evaporation (S-PWE) method II - Synthesis of Fe-Al Nano Alloy Powders

G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, O. M. Samatov*, Yu. A. Kotov* and Y. S. Kwon**

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjindong Yusonggu Daejeon, Rep. Korea

**Institute of Electrophysics, Ural Branch RAS, Ekaterinburg, Russia*

***Regional Research Center(RRC)/ReMM, School of Materials Eng., Univ. of Ulsan, Ulsan, Korea*

(Received 19 January 2004 ; Accepted form 15 March 2004)

Abstract In this study the possibility to obtain a homogeneous mixture and to produce solid solutions and intermetallic compounds of Fe and Al nano particles by simultaneous pulsed wire evaporation (S-PWE) have been investigated. The Fe and Al wires with 0.45 mm in diameter and 35 mm in length were continuously co-fed by a special mechanism to the explosion chamber and simultaneously exploded. The characteristics, e.g., phase composition, particle shape, and specific surface area of Fe-Al nano powders have been analyzed. The synthesized powders, beside for Al and α -Fe, contain significant amount of a high-temperature phase of γ -Fe, Fe Al and traces of other intermetallics. The phase composition of powders could be changed over broad limits by varying initial explosion conditions, e.g. wire distance, input energy, for parallel wires of different metals. The yield of the nano powder is as large as 40 wt % and the powder may include up to 46 wt % FeAl as an intermetallic compound.

Keywords : Homogeneous mixture, Nano intermetallic compound, Nano powders, Simultaneous Pulsed Wire Evaporation

1. 서 론

초미세 금속분말 제조에 있어서 전기폭발 방식을 이용한 기술^{1,2)}은 세계적으로 소수의 나라만이 그 기술을 확보하고 있는 첨단 기술 분야 중 하나이다. 전기폭발방법은 물리적 기상합성법 중의 하나로 펄스 파워를 이용해 전기에너지를 저장, 압축한 후 금속 도선에 매우 짧은 순간(수 ns~수 μ s)동안 고전압, 대전류($10^4 \sim 10^5$ V, 10^{10} A/m²)를 집중 투입하여 증발 응축 과정을 거쳐 초미세 분말을 합성하는 방법으로

다른 제조방법에 비해 에너지 효율이 높고, 전기 펄스의 폭, 전압, 전류 등을 조절함으로써 분말의 크기를 조절할 수 있으며, 에너지 효율이 낮은 다른 물리적 방법에 비하여 양산화의 가능성이 높다. 이 방법은 고순도, 무응집 결정상을 얻을 수 있으며 낮은 증기압을 갖는 고용점 재료(W, Co 등)의 초미세 분말화가 가능하고, 다른 부산물들이 발생하지 않아 환경 친화적이며, 금속 분말 뿐만 아니라 분위기를 조절함으로써 산화물, 질화물, 탄화물 등의 세라믹 분말의 제조^{3,5)} 또한 가능하다.

전기 폭발 기술을 이용하여 순수 금속 및 세라믹 분말을 제조하는 기술은 정립 단계에 접어들었으나 합금 나노 분말을 제조하기 위한 공정은 아직 미약한 상태이다. 전기 폭발법으로 합금 나노 분말을 제조하기 위해서는 폭발을 위한 금속선 자체를 합금으로 제조하여, 이것을 폭발시킴으로써 합금 분말을 제조할 수 있지만 제조되는 분말의 합금조성이 초기 금속선의 조성과 동일하기 어렵고, 제조상의 여러 난점들이 있다. 한편 합금을 이루는 원료 순수 금속선을 동시에 투입하여 폭발함으로써 자발적인 합금 분말을 제조할 수 있는 아이디어에 착안하여 다선 금속 투입장치(Multi-wire feeding equipment)⁶⁾나 동시 폭발(Simultaneous explosion)에 관한 연구⁷⁾를 시작하고 있지만 현재까지는 매우 미미한 상태이다. 본 연구에서는 선투고 논문⁸⁾에 이어 이중선 투입 장치를 이용한 동시 전기 폭발법을 이용하여 철(Fe)-알루미늄(Al) 복합 및 합금 나노 분말을 제조하고자 하였다. 지난 논문에서 주로 전기 폭발 및 동시 전기 폭발에 대해 전기적인 관점에서의 이론적, 실험적 배경을 주로 다루었으므로 본 논문에서는 이를 기초로 하여 실제 동시 전기 폭발을 통하여 제조되는 분말의 특성에 미치는 폭발 변수의 영향을 실험적으로 고찰하고자 하였다. 전기 폭발 상태에서의 금속 기체는 일종의 비평형 상태로 존재하므로 완벽한 조성의 합금을 제조하는 것은 기대하기가 어렵다. 그러나 여러 가지 전기폭발 공정 조건에 따라 제조되는 금속상 - 순수 금속상(pure metallic phase), 비평형상(non-equilibrium phase), 합금 분말상(alloy), 금속간 화합물상(inter metallic compound) 등 - 들의 분율, 형상, 분포 등을 조절할 수 있을 것으로 기대하였다.

2. 실험방법

2.1. Fe-Al 분말의 제조

그림 1은 기존의 전기폭발 장치의 개략도⁹⁾와 동일하나 Fe와 Al 금속선을 폭발 챔버에 동시에 연속적으로 공급할 수 있는 금속선 공급장치를 새롭게 제조, 부착한 것이 다르다. 본 연구에서의 폭발 빈도는 0.5 Hz였다. 전기 폭발의 원리 및 금속선 공급 장치를 제외한 다른 부분은 이전에 보고된 문헌⁹⁾과 동일하다. Al의 승화에너지(Sublimation energy)는 37 J/mm³이고 Fe는 55 J/mm³이므로 만약 길이 10 mm의

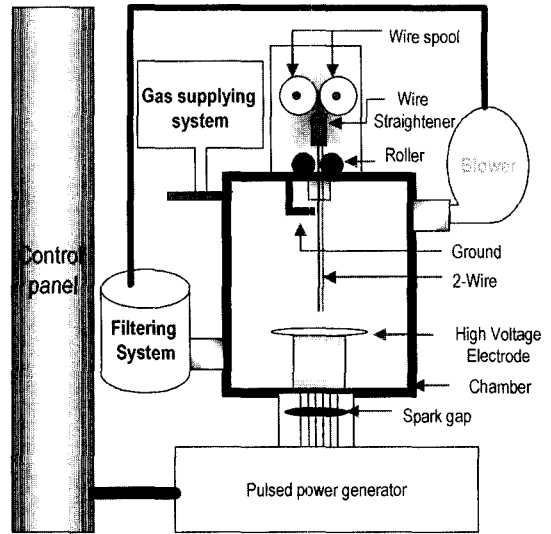


Fig. 1. Experimental scheme for simultaneous pulsed wire evaporation method.

두 금속선을 과열상수 $K=2^{9)}$ 인 조건으로 폭발시키려는 경우 필요한 에너지는 다음의 식(1)로 계산된다.

$$w_1 = K \frac{\pi D^2}{4} l \cdot w_{s,Al} + K \frac{\pi D^2}{4} l \cdot w_{s,Fe} = K \frac{\pi D^2}{4} l \cdot (w_{s,Al} + w_{s,Fe}) \quad (1)$$

금속 도선의 직경을 0.45 mm로 했을 때 계산된 에너지는 292.5 J이며, 회로상 충전($C=3.1$ F)될 수 있는 에너지는 1130 J로서 회로 손실을 10%정도로 가정하더라도 $K=2$ 조건에서 약 35 mm 정도를 폭발시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 직경 0.45 mm, 길이 35 mm, 순도 99.9%의 Fe, Al 금속선을 이용하였다. 이러한 조건에서 형성되는 Fe와 Al의 분율을 결정하기 위하여 우선 대기 중에서 두 금속선을 동시 폭발시켰다. 이 경우에는 두 금속 원소가 반응하기 이전에 산화물을 우선 형성하므로 얻어진 산화물의 양을 정량 분석하여 분율을 얻을 것으로 기대한 것이다. 두 금속의 분율을 확인한 후 폭발 챔버의 분위기를 1.3×10⁵ Pa의 알곤(Ar) 또는 질소(N₂) 불활성 분위기로 조절하였다¹⁰⁾. 이 때 가스는 직렬로 연결된 사이클론, 필터(분말포집기) 순으로 순환하도록 하였다. 본 실험에서는 두 개의 금속선 사이의 거리(A), 금속 도선에 인가되는 폭발 전압(U₀)

을 변수로 하여 그 결과 얻어지는 복합 분말의 조성, 크기, 분포도를 분석한 후 이들 변수들의 영향을 고찰하고자 하였다. 금속선 사이의 거리는 0, 26, 52 mm로 변화시켰고, 인가 전압은 23~27 kV였다. 전체 실험 조건 및 특성 평가 순서도를 그림 2에 도시하였다.

2.2. 특성 평가

제조된 나노 금속 분말의 형상 및 크기를 관찰하기 위해 투과전자현미경(TEM, Transmission electron microscopy; 200 kV, JEOL 6300)을 이용하였으며, 정확한 상분석을 위해 X-선 회절실험(XRD, Cu K α , DRON-4 diffractometer, 40 kV, 30 mA)을 하였다. 비표면적 (Specific surface area)을 측정하기 위하여 액체질소 흡착법을 이용한 BET 비표면적 측정(Bel-mini, Japan)을 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 미세 구조 분석

표 1에 정리된 바와 같이 입력 전압을 27 kV로 일정하게 하고, 두 금속선 사이의 거리를 변화시켰을 때 분말의 분급 비율을 비교할 수 있다. 일반적으로 필터에 포집되는 분말은 사이클론에 포집되는 분말보다 약 10배 이상의 비표면적(Specific surface

area, SSA)를 보였다. 이것은 공기역학적인 저항에 의해 분급되는 본 장치의 특징으로 보다 작은 크기의 분말이 보다 멀리 이동한 후 포집되기 때문이다. 알곤 분위기에서 제조되어 BET 법으로 측정된 필터 포집 분말(1028)의 비표면적은 40 m²/g이상이었지만 질소 분위기에서 폭발된 경우(1032)는 상대적으로 낮은 비표면적 값을 보였다. 이것은 질소 분위기에서 제조되는 경우 금속선에 인가된 에너지의 일부가 방전시에 질소 가스의 이온화 에너지로 소모되면서 실제적으로 금속에 투입되는 에너지가 알곤 가스의 경우보다 상대적으로 낮기 때문에, 결과적으로 같은 인가전압에서 과열도가 낮아지기 때문으로 사료된다. 과열도가 낮은 경우 보다 조대한 분말이 얻어지는 이전 실험의 결과^{7,8)}와 동일한 결과이다. 한편 같은 알곤 분위기에서 분말의 비표면적은 금속선간의 거리가 줄어들수록(1027, 1029) 증가하였고, 같은 선간 거리에서 초기 인가전압이 줄어들수록(1028, 1030) 감소하는 경향이 있었다. 이것은 금속선간 거리가 줄어들수록 두 금속 클러스터가 만나서 많은 핵들이 생성될 수 있는 확률이 커지고 조대화될 경우가 적기 때문으로 사료되며, 인가 전압이 줄어들어 의한 비표면적 감소는 앞서 설명한 투입 에너지의 측면에서 과열도가 낮아지므로 당연한 결과라고 할 수 있다. 결국 인가 전압이 낮은 경우(1030) 제조되는 분말의 크기가 전반적으로 증가하면서 필터에서의 포집 수

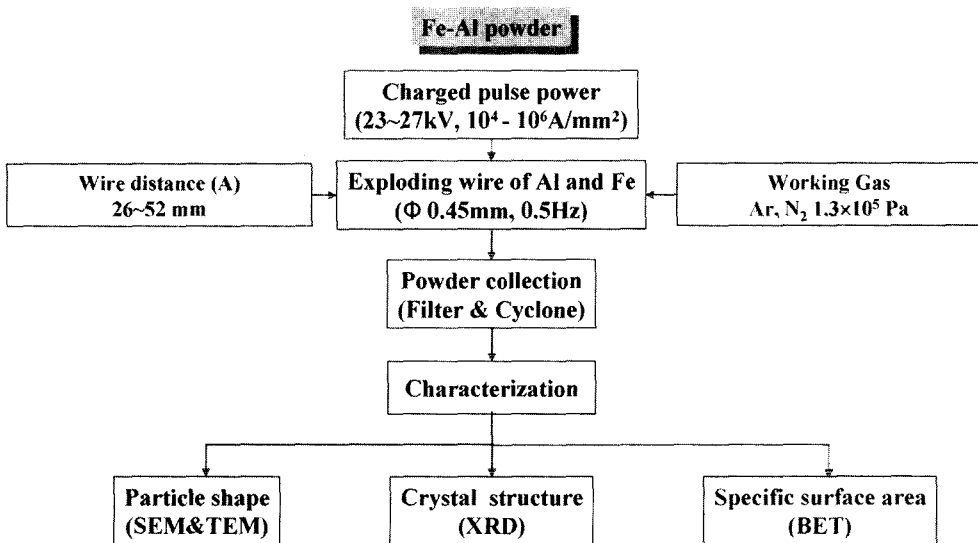


Fig. 2. Experimental procedures for simultaneous pulsed wire evaporation method.

Table 1. Experimental conditions and results of the powders.

No.	Atmosphere	U_0 , kV	A, mm	S , m ² /g		yield, %	
				Cyclone (c)	Filter (f)	Cyclone (c)	Filter (f)
1025	Air	25	52	8.9	42.6	-	-
1027	Ar	27	52	3.4	42.8	-	-
1028	Ar	27	26	3.1	44.9	59	41
1029	Ar	27	0	4.7	47.2	56	44
1030	Ar	23	26	3.1	41.2	76	24
1032	N ₂	27	26	8.3	21.9	19	81



(a)



(b)

Fig. 3. TEM images of Fe-Al powders.

율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 투과 전자 현미경(TEM) 관찰 결과 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 필터 쪽에 포집된 분말들은 응집이 거의 일어나지 않았으며, 약 10~350 nm의 구형 분말로 존재함을 알 수 있었다. 초미세 나노 분말이 응집되어 있는 조대 입자의 경우 최대 2 μm 정도의 크기를 보였는데 그림 3(b)의 고배율 관찰을 통해서 이러한 입자 내의 나노 분말은 약간의 응집된 형태를 이루고 있음을 알 수 있다.

3.2. XRD 분석에 의한 상 분석

그림 4에 표시한 X-ray 회절 분석(XRD, a DRON-4 diffractometer, Cu K α) 결과 각각의 분말들은 다양한 상들을 포함하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 상들의 분율은 폭발 조건과 분말 포집 위치에 따라 달랐다. 표 2에 정리한 여러 상과 아울러 FeAl₂과 FeAl₃ 금속간 화합물상이 존재하였다. 표 1에서 공기 중에서 폭발시킨 경우(1025) 필터와 사이클론에서 포집된 전체 분말에 대하여 73 wt% ($\gamma+\delta$)-Al₂O₃와 27 wt% γ -Fe₂O₃ 상이 존재하였다. 이

것은 폭발시 약 67.2 wt% Al과 32.8 wt% Fe를 형성하는 것을 의미한다. 표 2의 총 Al과 Fe의 농도를 계산해 보면 각각의 경우에 대하여 62%, 38%로서 약 5.2%의 오차가 발생하며 이러한 오차는 다상 분계에서 허용가능한 오차 범위라고 사료된다. 한편 사이클론에서 포집된 분말(1027c)이 보다 많은 분율의 α -Fe와 FeAl 상을 포함하고 있으며, 필터에서 포집된(1027f) 경우보다 보다 적은 양의 γ -Fe상을 포함하고 있다. 즉 α -Fe와 FeAl상은 비교적 조대한 입자로 형성되는 반면 γ -Fe상은 보다 미세하게 형성되는 것을 알 수 있다. 평형상인 α -Fe와 FeAl상은 조대한 입자로 성장하여 형성되는 반면 비평형상인 γ -Fe상이 훨씬 미세한 입자로 형성되는 것은 본 동시 전기 폭발법의 특이한 점이라고 할 수 있다. 현재까지 조대한 입자들은 주로 완전히 기화되지 못하고 폭발시 낮은 에너지 상태에서 존재하던 액적에서 형성된 것으로 판단되고, 반면 비평형상인 γ -Fe상과 같은 미세상은 충분히 증발한 후 급격하게 냉각되면서 매우 미세한 분말로 형성된 것으로 사료된다. 한편 인가 전압(U_0)이 증가함에 따라 α -Fe 분율은 급격히 감소하

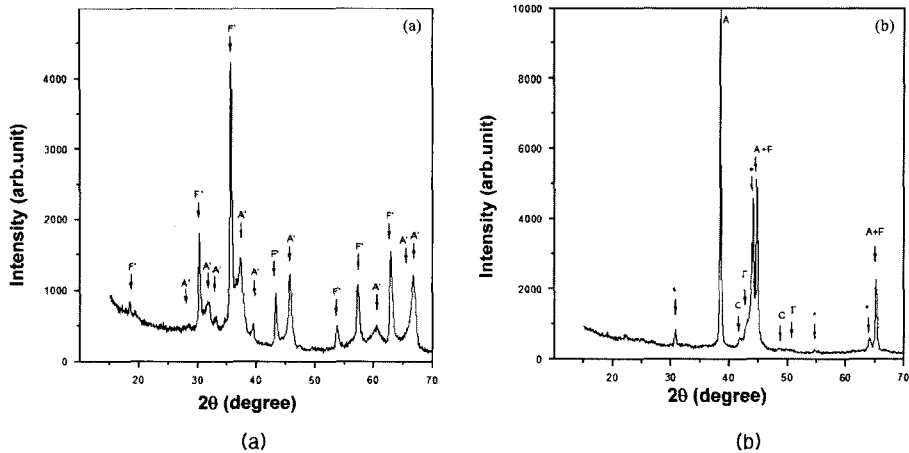


Fig. 4. X-ray phase analysis of powders of (a) No.1025 (A'; Al₂O₃, F'; (-Fe₂O₃) and (b) No.1030 (A; Al, F; α-Fe, Γ; γ-Fe, *, FeAl, C; Fe₃AlC).

Table 2. Phase concentrations (wt %) and grain size (nm) (c ; cyclone, f ; filter)

No.	Phase concentration (%)/Grain size (nm)					
	Al	α-Fe	γ-Fe	FeAl	Fe ₃ AlC _{0.69}	(δ+γ)Al ₂ O ₃
1027c	58/98	22/31	2/11	18/14	-	-
1027f	58/85	9/44	21/12	10/15	2	-
1028f	60/54	2/41	23/8	10/32	2	1
1029f	15/46	2/32	20/14	42/36	6	4
1030f	64/56	7/31	6/15	15/27	5	1
1032f	12/52	39/42	3/20	46/26	-	-

고, 비평형상인 γ-Fe와 화합물 상인 FeAl 분율은 증가하며, γ-Fe 입도의 크기는 감소하고 있음을 알 수 있다(1030f and 1028f). 인가 전압의 증가에 따른 영향은 앞의 고찰에서와 마찬가지로 보다 높은 에너지가 인가됨에 따라 증발하여 기체 상태가 될 수 있는 양이 많아지고 따라서 급격한 냉각에 의해 비평형상으로 분말화되는 확률이 커지기 때문이다. 금속 선간의 거리가 52에서 26 mm로 감소함에 따라 (1027f and 1028f) α-Fe 분율은 역시 감소하며, 입도 크기는 큰 변화가 없었다. 결국 입도 크기에 영향을 미치는 주 인자는 인가 전압, 즉 금속선에 걸리는 과열도의 영향이 가장 큰 것으로 사료되며 금속선간의 거리의 영향은 동시 폭발시 생성되는 분말의 종류에 영향을 미치는 것으로 보인다. 위의 상들을 제외한 나머지 상들의 분율은 거의 변화가 없지만, 그

입도의 크기는 변화가 있었다. 극단적으로 두 금속선을 서로 붙여놓은 상태에서 폭발시킨 경우(A = 0, 1027), Al상의 분율은 약 1/4정도로 감소한 반면 FeAl 상의 분율은 이에 비례하여 약 4배정도 증가하였다. 즉 보다 많은 Fe와 Al이 반응에 참여하여 화합물 상을 형성하는 것이다.

질소 분위기(1032)와 알곤 분위기(1028)에서의 폭발을 비교해 보면, 질소 분위기에서 폭발시키는 경우 Al과 γ-Fe상의 분율이 급격히 감소한 반면 α-Fe과 FeAl상의 분율은 증가하였음을 알 수 있다. 같은 과열도에서 질소 분위기에서는 많은 에너지가 질소의 이온화 에너지로 작용하여 실제 투입되는 에너지보다 낮은 에너지만 폭발에 작용한다. 따라서 예상보다 낮은 과열도에서 폭발한 금속 증기는 보다 많은 양의 평형상을 형성하는 것으로 사료된다. 이 경우 분

말들의 크기에 대한 분급 효과는 감소했음을 알 수 있는데, 나노 크기 분말의 회수율은 감소하고, 전체 입자들의 평균 크기가 증가하였다(표 1). 반면 알곤 분위기의 경우 금속선간의 거리가 52 mm(1027c and 1027f)일 때에도 폭발 생성물들이 반응하여 상당량의 금속간 화합물들이 생성되었다. 따라서 순 금속 분말의 혼합상을 얻고자 하는 경우 우선 금속선간의 거리를 증가시키고, 질소 가스 분위기에서 폭발을 진행하는 것이 합당함을 알 수 있다. 한편 2~6 wt%의 Fe₃AlC 나노 분말이 형성된 것은 폭발되는 Fe 도선 안에 약 0.09 wt%의 탄소가 불순물로 포함되어 있었기 때문으로 사료된다. 사이클론에서 포집된 γ -Fe 상이 매우 적고 그 변화량 또한 미미한 것은 금속선간의 거리 변화와는 거의 무관한 반면, 인가 전압(U_0)이 감소함에 따라 필터에서 얻어진 분말은 급격하게 감소하였다. 앞서 언급한 바와 같이 γ -Fe상은 나노 입자 상태로 존재하며, 기체상으로 폭발된 Fe로부터 형성된 것임을 알 수 있다. 반면 α -Fe 상은 주로 낮은 에너지 상태의 기체상이나 액적으로부터 얻어진 것으로 사료된다. α -Fe 상분율은 필터에서 2~9 wt %내외로 변화되고, 사이클론에서 약 22%까지 증가하고 있다.

4. 결 론

Fe-Al 동시선 폭발 실험을 통해 포집된 분말들은 넓은 범위에서 다양한 나노 금속분말을 형성하였음을 확인하였다. 각각의 금속 상분율은 초기 폭발 조건인 인가전압, 금속선간 거리에 따라 변화하고 있음을 확인하였다. 나노 분말 회수율은 필터부를 통해 약 40 wt% 정도였으며, 이중 약 46 wt%의 금속간 화합물 상인 Fe Al상을 포함하고 있었다. 금속선간의 거리가 증가하는 경우 순금속 분말의 혼합상 분율이 증가하며, 금속간 화합물 상은 거의 나타나지 않았다. 또한 알곤 분위기의 경우에서 보다 많은 분율

의 금속간 화합물 상이 얻어지는 것을 확인하였다. 현재까지는 완전히 순 금속 분말의 혼합상이나 원벽한 금속간 화합물 상으로의 제조 조건을 확립한 것은 아니지만, 일정 범위 내에서 폭발 변수에 따라 상분율의 조절이 가능하며, 분말의 용도에 따라 혼합상 또는 화합물 상으로의 제조가 가능함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대 나노복합재 사업과 과학기술부의 21세기 프론티어 사업인 차세대 소재 성형 기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee, and W. W. Kim: *J. Ind. Eng. Chem.*, **9** (2003) 71.
2. C. K. Rhee, G. H. Lee, and W. W. Kim: *J. Kor. Powder Metallurgy Institute*, **9** (2002) 433.
3. V. Sabari Giri, R. Sarathi, S. R. Chakravarthy, C. Venkateshaiah: *Materials Letters*, **58** (2004) 1047.
4. K. Suwa, M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui: *Proc. 4th Int. Symp. on Pulsed Power and Plasma Application, Nagaoka, Japan* (2003) 330.
5. R. Kobayashi, S. Nishimura, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui: *Proc. 4th Int. Symp. on Pulsed Power and Plasma Application, Nagaoka, Japan* (2003) 316.
6. C. K. Rhee et al.: *Research report, KAERI/RR-2296/2002* (2002) 10.
7. G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, O. M. Samatov, Yu. A. Kotov, and Y. S. Kwon: *J. Kor. Powder Metallurgy Institute*, **11** (2004) 60.
8. N. H. Lee: M.S thesis, Department of Metals and Materials Science and engineering, Chosun University, Korea (2002) 32.
9. Y. H. Jung, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J. S. Kim, and G. H. Rim: *J. Kor. Powder Metallurgy Institute*, **9** (2002) 73.
10. G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, and Yu. A. Kotov : *대한금속재료학회지*, in revision (2003).