Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 11, No. 4, 2004

플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Fe 나노분말의 미세조직에 미치는 챔버압력 영향

박우영[1,2] · 윤철수[2] · 김성덕[2] · 유지훈[2] · 오영우[1] · 최철진[2]
[1]경남대학교 재료공학과
[2]한국기계연구원 재료기술연구부

Effect of Chamber Pressure on the Microstructure of Fe Nano Powders Synthesized by Plasma Arc Discharge Process

Woo-Young Park[1,2], Cheol-Su Youn[2], Sung-Duk Kim[2], Ji-Hun Yu[2], Young-Woo[1] Oh and Chul-Jin Choi[2]
[1]Division of Materials Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701, Korea
[2]Materials Technology Department, Korea institute of Machinery and Changwon, 641-831, Korea
(Received 17 May 2004 ; Accepted form 12 August 2004)

Abstract Fe nanopowders were successfully synthesized by plasma arc discharge (PAD) process using Fe rod. The influence of chamber pressure on the microstructure was investigated by means of X-ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The prepared particles had nearly spherical shapes and consisted of metallic cores (α-Fe) and oxide shells (Fe_3O_4). The powder size increased with increasing chamber pressure due to the higher dissolution and ejection rate of H_2 and gas density in the molten metal.

Key words : Fe nanopowder, Plasma arc discharge, Core/shell structures

1. 서 론

미립자가 나노미터 크기의 입자가 되면 체적특성은 감소하고 표면특성이 두드러지게 되어 마이크로미터 크기의 입자와는 다른 독특한 새로운 물성을 나타내므로 전기 전자 분야 뿐 아니라 촉매, 생명공학 및 의학 등 각종 산업분야의 응용이 기대되고 있다[1]. 또한 재료로서 이용할 때 나노입자는 고성능화, 고기능화 그리고 소형화 등이 요구되는 새로운 장치의 원재료로서 향후 중요성하게 활용될 것으로 예상된다. 특히 금속 나노분말의 물리적, 화학적인 특성들은 입자형상, 크기, 표면구조 등의 입자특성에 크게 의존하며, 이러한 입자특성은 제조방법에 따라 많은 차이를 보인다. 나노분말을 제조하는 방법에는 다음과 같은 방법들이 있다. 액체를 이용하여 제조하는 액상법에는 침전법(Precipitation)과 분무 건조법(Spray Drying) 등이 있고, 기계적인 힘을 이용한 기계적 분쇄법(Mechanical Alloying) 그리고 물리적, 화학적 가스 응축에 의한 기상법 등이 있다. 기상법에서는 증기원들의 생성원에 따라서 스퍼터링, 화학기상응축법(Chemical Vapor Condensation)[1], 불활성가스응축법(Inert Gas Condensation)[2], 전기 폭발법(Pulsed Wire Evaporation)[3], 아크 방전법(Arc Discharge)[4] 등이 있다.

기상법에서 물리적 방법인 플라즈마 아크 방전법은 두 전극 사이에 전기적 아크를 발생하여 금속고체를 용융 증발시킨 후 냉각된 가스내에서 응축시킴으로서 나노분말을 제조하는 공정이다. 이 공정은 삽

입된 가스 운반자의 강제적 유동으로 금속 고체 원료 증기의 농도를 감소시키고 성장시간을 낮추어 100 nm이하의 입자 크기를 가진 무응집, 고순도 금속 및 합금제조가 가능하며, 분위기가스 조절을 통해 표면 산화층을 대신하여 질화물, 탄화물 등으로 개질 가능한 장점이 있다. 특히 이 공정은 기상법에서 문제가 되는 낮은 생산성을 양극인 금속봉을 연속적으로 공급하여 증발시킴으로서 분말의 연속생산이 가능하며 동시에 한번 주입된 가스를 챔버내에서 연속 순환시켜 분말 제조가 가능한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 플라즈마 아크 방전법을 이용하여 공정변수 중 챔버압력 변화를 통해 제조된 분말의 특성을 고찰하여 연속적인 분말제조를 위한 기본 토대를 구축하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 PAD 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 장비 구성원은 아크 발생장치를 포함하는 작업 챔버(Work Chamber), 분말이 응축되는 포집 챔버(Collect Chamber), 안정화 처리를 목적으로 하는 취급 챔버(Treating Chamber)와 분말을 강제적으로 작업 챔버에서 포집 챔버로 순환시키는 가스 팬(Gas Fan) 등이 있다.

본 실험에서는 순철 rod(99.9%, 고순도 화학, 일본)을 양극으로, 텅스텐을 음극으로 사용하였다. 대기 불순물 오염을 방지하기 위해 챔버 내 압력을 4×10^{-1} Pa까지 진공 배기한 뒤 플라즈마 생성과 입자수송 두 가지 역할로서 사용되는 아르곤을 챔버 내에 채워 아크를 발생시킨 후 인가전류 200 A로 고정하고, 수소를 주입하여 분위기가스의 조성(Ar+40 vol%H_2)이 되도록 하였다. 챔버압력에 따른 분말 특성의 변화를 관찰하기 위해 상기 분위기가스 조성을 유지하면서 챔버압력을 200, 400, 760 Torr로 변화시켰다. 생성되는 분말을 강제로 대류시키기 위해 분말생성 동안에 가스 팬을 작동하였으며 수집 챔버 내에 위치한 회전체를 동일한 속도로 회전을 유지하면서 분말이 응축되도록 하였다. 생성된 Fe 나노분말이 대기와 접촉시 급격한 산화반응으로 인한 폭발 위험성을 방지하기 위하여 분말제조 후 혼합가스(Ar+1 vol%O_2)를 유입시켜 2시간 동안 안정화처리를 하였다.

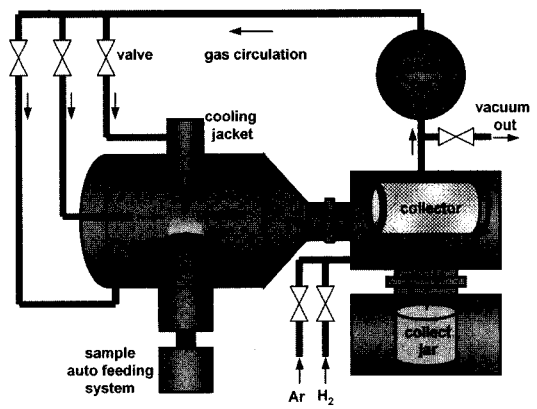

Fig. 1. Schematic diagram of the Plasma Arc Discharge process.

포집된 나노분말의 상분석은 X-선 회절 분석기(X-ray Diffraction; XRD, Philips)를 이용하였고, 전체적인 분말의 형상은 전계방출 전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM, Hitachi, S-4200)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM)으로 분석하였다. TEM 시료 준비는 제조된 분말을 알코올로 10분간 분산시킨 후 200mesh Cu-grid로 채취하여 건조시키는 방법을 사용하였다. 합성분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET)의 질소 흡착법을 이용하여 측정하였으며 이 비표면적으로부터 분말이 구형이라는 가정하에 분말의 평균 입도를 계산하였다. 또한 표면층의 성분분석을 위해서 X-선 광전자 분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

일정한 입력전류(200 A)와 분위기가스(Ar+40 vol%H_2)에서 챔버압력 변화에 의해 제조된 분말의 X-선 회절 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 플라즈마 아크 방전법을 통해 제조된 나노분말은 α-Fe 단상을 나타내었고 챔버압력 증가시 회절피크의 강도는 증가하는 경향을 보였다. 반면 Fig. 3에서와 같이 모든 변수에서 제조된 Fe 나노분말은 표면층이 존재하나 X-선 회절 분석에서 검출되지 않았다. 그 이유는 챔버압력이 높아짐에 따라 표면층은 Fe 분말입자 크기에 비해 체적비가 상대적으로 작아져 검출되지 않은 것으로 판단된다[3].

제조된 Fe 나노분말의 입자 표면과 형상을 분석하

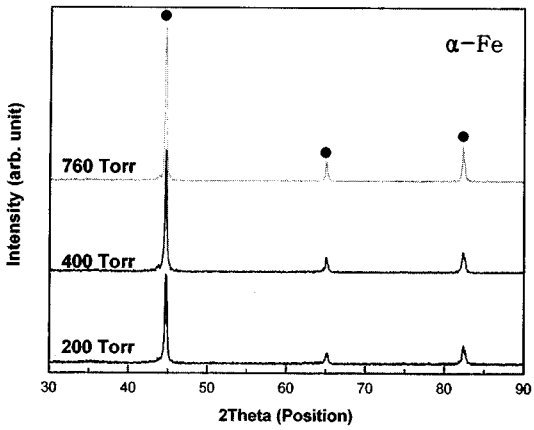

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Fe nanoparticles synthesized at (a) 200, (b) 400 and 760 Torr of chamber pressure.

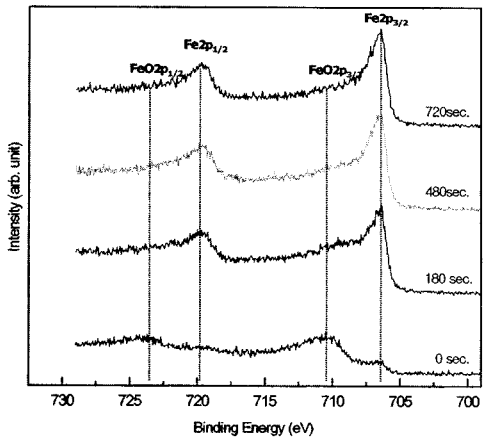

Fig. 4. XPS analysis of Fe nanopowders synthesized at 400 Torr of chamber pressure.

기 위해 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 분말은 기상법에서 전형적으로 나타나는 Core/Shell 구조를 가진 것을 알 수 있으며[3,5], 4 nm정도의 표면층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 관찰된 표면층의 성분확인을 위해 X-선 광전자 분광분석(XPS)을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 나노분말을 깊이 방향으로 에칭하여 분석한 결과 Fe2p의 결합에너지 피크들은 에칭시간에 의해 에너지가 낮은 쪽으로 이동하였고, 706.4 eV에서 Fe, 710.5 eV에서 산화층(Fe_3O_4)피크가 각각 검출되었다. 에칭 시간이 180초 이상 일 때 더 이상

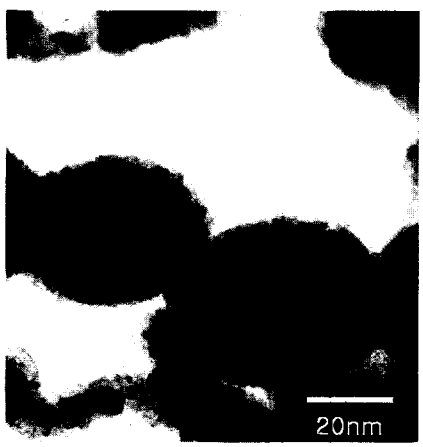

Fig. 3. TEM micrograph of Fe nanoparticles showing the metallic core and oxide shell.

의 산화물피크를 찾을 수가 없었고, Fe의 결합에너지 피크가 높게 나타나는 결과로 보아 Fig. 3에서 관찰된 나노분말의 표면에는 산화층이 존재하고 내부에는 Fe가 존재하는 것을 알 수 있었다. 분말 제조 후 혼합가스(Ar+1 vol%O_2)를 챔버 내 주입시켜 이러한 산화층을 표면에 생성시키는 이유는 금속재료를 나노화시 높은 비표면적을 가져 표면개질 없이 대기 노출시 급격한 산화반응으로 인한 폭발 위험을 줄이고, 더 이상의 산화를 방지하기 위한 것이다.

동일한 분위기가스 와 입력전류에서 챔버압력 변화에 의해 제조된 Fe 나노입자의 형상과 크기를 전계방출 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fe 나노입자의 형상은 거의 구형에 가깝고 접촉목(contacting neck)에 의한 약한 응집체로 이루어져 있다. 한편 나노분말 제조 과정 중 일어나기 쉬운 강한 응집체는 형성되지 않았다.

그림에서 표시된 몇 가지 독특한 입자의 형태는 다음과 같이 설명할 수 있다. 기상법에서 입자의 성장기구는 증기 원자들의 흡수를 통하여 성장하는 흡수 성장(absorption growth)과 입자들 간의 충돌-합체에 의한 융합성장(coalescence growth)으로 나누어진다[6,7]. 그림에서 A와 같은 넥(neck)형상은 증기원자들의 흡수 성장이 일어난 뒤 입자들 간의 충돌-합체과정에서 상호 결합력의 증가로 형성되는 융합성장의 중간 단계(intermediate stages of coalescence growth)라고 판단되고, B형상의 경우는 A형상의 과

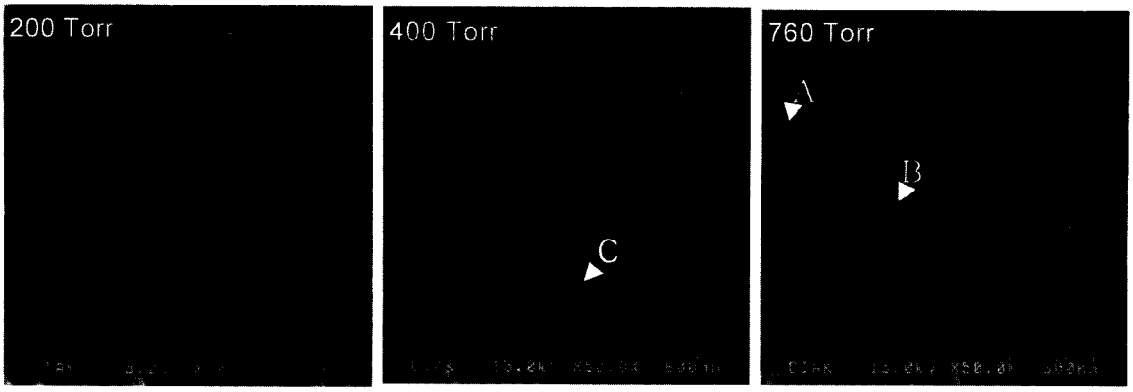

Fig. 5. FE-SEM images of the synthesized Fe nanopowders with chamber pressure; (a) 200, (b) 400 and (c) 760 Torr.

정을 거친 뒤에 융합성장의 마지막 단계(final stages of coalescence growth)로 추정된다. Rod형상인 C와 같은 경우는 A형상과 비슷하지만 입자 형태는 차이가 난다. 이는 흡수성장을 한 뒤 입자들 간 충돌합체 과정만 일어났을 뿐 융합성장은 일어나지 않은 것으로 판단된다[7].

챔버압력 변화에 따라 제조된 나노분말의 평균입도를 파악하기 위해 BET(질소 흡착법)를 이용하여 입자크기를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 챔버압력이 200 Torr에서 760 Torr로 증가함에 따라 나노분말의 평균입자크기는 상대적으로 증가하는 경향을 나타내고 이는 Fig. 5의 미세구조 관찰결과와 일치하였다[6,7]. 일반적인 물리적기상법에서 분말 생성속도는 용융된 고체원료의 증기압이 높을수록 증가하나, 분위기가스가 존재하는 경우 분위기가스의 압

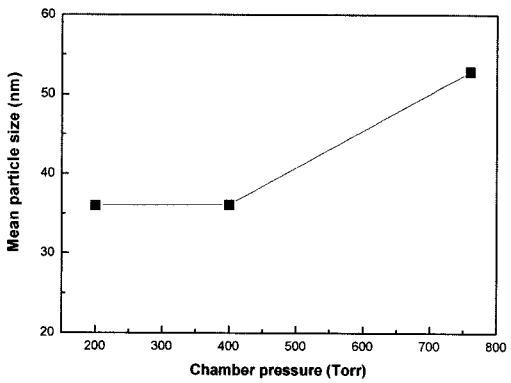

Fig. 6. Variation of Fe nanoparticles size with chamber pressure.

력이 증가할수록 용융된 고체원료 증기압이 낮아져 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 챔버압력이 높아짐에 따라 분말생성속도가 증가하는 것으로 나타났는데 이는 아래와 같이 수소의 용해-방출현상으로 설명할 수 있다.

Uda[8]는 0.1 Mpa에서 수소(50 vol%)-아르곤 플라즈마내 생성되는 금속증기 비율은 동일 압력하에서 아르곤 플라즈마에 비하여 6802배 된다고 보고하였다. 즉 분위기가스 중 수소가스가 분말 생성속도에 직접적으로 관련이 있다고 볼 수 있다.

플라즈마 아크 방전법에서 가장 중요한 변수인 수소의 역할은 다음과 같이 설명할 수 있다. 플라즈마 컬럼 안에 존재하는 활성화된 수소원자는 수소가스가 분자상태로 존재하는 경우보다 용해성이 높아 용융철에서 온도가 가장 높은 표면을 통해 안으로 용해되어 들어가며 이 용해된 수소원자는 용융철 내로 확산하여 가장 온도가 낮은 곳으로 이동하여 금속 결합하는 철의 결합력을 약화시킨다. 이때 온도가 제일 낮은 부분의 가스 성분 농도는 평형용해도에 비하여 과포화가 됨으로서 가스원자는 방출되기 시작하며 용해된 수소분자의 수소원자들은 용융철과 분위기가스와의 계면에서 상호 재결합하여 금속증기와 함께 방출된다[4,5,9]. 따라서 수소가스가 상대적으로 많은 높은 챔버압력에서는 수소의 용해-방출현상이 더욱 가속화되어 금속증기 생성비율은 높아진다. 수소의 용해 - 방출현상의 가속화로 단위 부피당 생성된 Fe 증기가 많아져 증기들 간의 평균자유행로는 감소하며 충돌-합체과정을 통한 융합성장이 주도적으로 일어나는 것

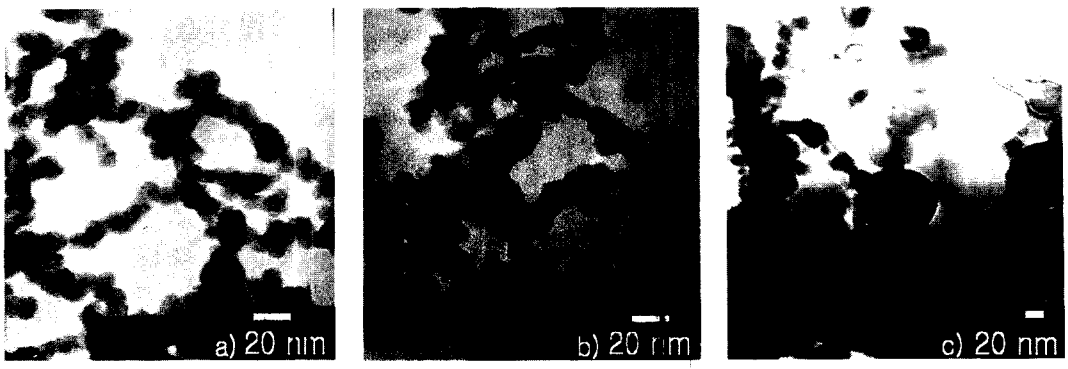

Fig. 7. TEM images of Fe nanoparticles synthesized at (a) 200, (b) 400 and 760 Torr of chamber pressure.

으로 생각된다. 한편 챔버압력이 높아질수록 주입된 가스 밀도의 증가는 가스 입자와 금속 증기간의 평균자유행로를 감소시켜 충돌확률을 더욱 높게 한다. 이러한 결과로 인해 최종적으로 생성되는 분말의 평균입도는 챔버압력이 높아질수록 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 챔버압력 변화에 따른 나노분말의 크기 및 형상변화를 TEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 입자크기는 챔버압력 증가와 동시에 증가하는 경향을 보여 Fig. 6과 동일한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 자성금속이 수십 나노미터의 입자크기로 될 경우 입자 하나하나가 자석의 기능을 하므로 자기에너지(magnetic energy)를 최소화하기 위해 입자들이 길게 붙어 나열된 사슬구조(chain structure)를 보이고 있다[10].

상기한 결과를 종합하면, 플라즈마 아크 방전법에서 챔버압력 변화에 따라 다른 입자특성을 갖는 분말을 제조할 수 있었으며, PAD 공정을 이용한 나노분말 제조시 분말특성 제어에 챔버압력이 중요한 변수임을 알 수 있었다. 제조된 Fe 나노입자의 특성을 비교한 결과, 챔버압력 760 Torr에서 평균입도 60 nm미만의 나노분말 제조가 가능한 것으로 나타났다.

4. 결 론

플라즈마 아크 방전법으로 단분산된 구형의 나노분말을 챔버압력 변화를 통해 제조할 수 있었다. 제조된 Fe 나노분말의 상분석으로 α-Fe 단상임을 확인할 수 있었고, 입자의 형상은 거의 구형이며 Core/Shell구조를 나타내었다. XPS 결과, 표면은 산화층이 존재하며 TEM 관찰결과, 4 nm의 표면산화층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 일정한 전류와 가스분위기에서 챔버압력이 높으면 수소의 용해-방출거동과 가스밀도의 증가로 Fe 증기의 평균자유행로가 감소하여 금속증기간의 충돌-합체과정을 통한 융합성장으로 평균입자크기는 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호 : 04K1501-00410)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. B. K. Kim and Z. H. Wang: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **9** (2002) 322.
2. J. P. Ahn and J. K. Park: J. of Korean Inst. of Met.& Mater., **34** (1996) 877.
3. D. Y. Maeng and C. K. Rhee: Korean Journal of Materials Research, **12** (2002) 941.
4. G. G. Lee and S. G, Kim: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **10** (2003) 51.
5. D. Y. Kim and I. Y. Go: Plasma Metallurgy, Bando, Seoul, (1997) 390.
6. Shigeki Yatsuya and Susumu Kasukabe: J. J. of Applied Physics, **12** (1973) 1675.
7. Takehisa Ohno and Shigeki Yatsuya: J. J. of Applied Physics, **15** (1976) 1213.
8. Masahiro Uda: Nanostructured Materials, **1** (1992) 101.
9. Uyeda R.: Prog. Mater. Sci., **35** (1991) 1.
10. Tong Liu, Yonghua Leng and Xingguo Li: Solid State Communications, **125** (2003) 391.