

## 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Fe 나노분말의 특성

박우영<sup>\*,\*\*†</sup> · 윤철수<sup>\*\*</sup> · 유지훈<sup>\*\*</sup> · 오영우<sup>\*</sup> · 최철진<sup>\*\*</sup>

경남대학교 재료공학과\*  
한국기계연구원 재료기술연구부\*\*

### Characteristics of Fe Nano Powders Synthesized by Plasma Arc Discharge Process

Woo-Young Park<sup>\*,\*\*†</sup>, Cheol-Su Youn<sup>\*\*</sup>, Ji-Hun Yu<sup>\*\*</sup>, Young-Woo Oh<sup>\*</sup>, Chul-Jin Choi<sup>\*\*</sup>

\*Division of Materials Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701, Korea

\*\*Materials Technology Department, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-831, Korea

(2004년 6월 7일 받음, 2004년 7월 14일 최종수정본 받음)

**Abstract** Fe nano powders were synthesized by plasma arc discharge (PAD) process and studied by means of X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Pure Fe rod(99.9%) was used as a source of metallic vapor under argon and hydrogen mixed atmosphere. The synthesized Fe nano powders had nearly spherical shapes and core-shell type structures. The influence of process parameters on the structure and size was investigated. The powder size increased with increasing of the chamber pressure and input current. High hydrogen gas ratio in chamber atmosphere affected the particle size and amount of Fe nanopowder.

**Key words** Fe nano powder, Plasma arc discharge, Core/shell structure

## 1. 서 론

최근 나노재료에 대한 관심과 기대로 인해 산업 전반에 걸쳐서 연구가 활발히 진행되고 있다. 100 nm 이하의 크기를 갖는 나노분말은 근본적인 물성의 변화(높은 비표면적과 모세관효과)로 인해, 기존의 벌크재료에 비해 새롭고 윤택한 자기적, 전기적, 화학적 특성들을 갖는다. 특히 Fe, Ni, Co 등의 자성재료를 나노화시 입자크기가 단자구 영역에 가까워짐에 따른 높은 보자력과 초상자성 현상 등을 이용하여 자기기록재료, 자성유체, 자기냉동장치 그리고 나아가서 의학분야(약물전달매체) 등에 응용될 수 있다<sup>1)</sup>. 이러한 새로운 특성을 갖는 나노분말의 제조 방법은 지난 몇 년 동안 매우 빠른 성장을 보이고 있다. 그 중 기상법에서 나노분말 제조방법에는 대표적으로 화학기상응축법 (Chemical Vapor Condensation), 불활성가스응축법 (Inert Gas Condensation)<sup>2)</sup>, 아크 방전법 (Arc Discharge)<sup>3)</sup> 등이 있다. 이들 방법은 무응집, 고순도 나노분말의 제조가 가능하나 수율이 낮다는 단점이 있다.

본 연구에서 사용된 플라즈마 아크 방전법은 기존의 아크 방전법의 단점인 낮은 생산성을 연속적인 원료 공급

과 가스순환을 통해 획기적으로 개선하여 100 nm 이하의 입자 크기를 가진 단일성분의 금속 및 세라믹분말 제조 뿐 아니라 원료 물질의 합금여부에 따라서 합금나노분말이나 이종물질이 코팅된 복합나노분말의 제조가 가능하며 분위기 가스를 조절하여 나노분말의 표면개질 등에 유리한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 플라즈마 아크 방전법(plasma arc discharge method)의 공정변수 변화가 Fe 나노분말의 특성에 미치는 영향을 조사하고 연속적인 나노분말 제조시 최적의 조건을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 PAD장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장비는 작업챔버(work chamber), 포집챔버(collect chamber), 취급챔버(treating chamber), 가스팬(gas fan) 등으로 구성되어 있다.

본 실험에서는 순철 Fe(99.9%, 고순도화학, 일본)봉을 양극으로, 텅스텐(2% 토륨 함유)를 음극으로 사용하였다. 불순물 오염 방지를 위해 챔버내 압력을  $4 \times 10^{-1}$  Pa 까지 진공 배기 뒤 아르곤가스를 챔버내에 채운 뒤 두 전극사이에 전류를 인가하여 아크를 발생시킨 후 수소를

<sup>†</sup>E-Mail : nawarago@hanmail.net

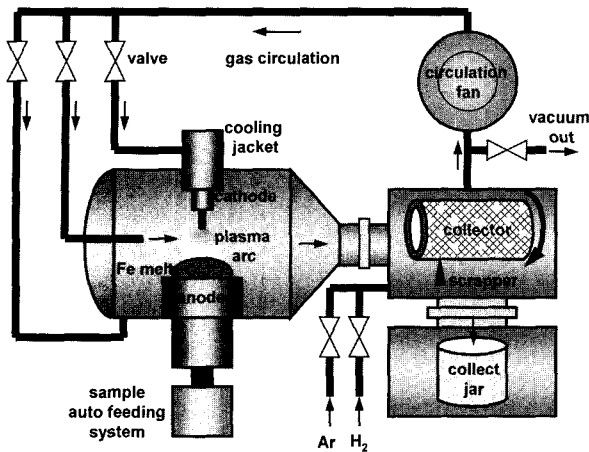


Fig. 1. Schematic diagram of the Plasma Arc Discharge(PAD) process.

천천히 유입시켰다. 두 전극간의 거리와 순환가스의 회전속도는 동일하게 하였다. 본 실험에서는 플라즈마 아크 방전법에서 분말에 가장 직접적으로 영향을 미치는 공정 변수인 챔버압력, 입력전류 그리고 분위기가스 내 수소가스 비율을 변화시키면서 Fe 나노분말을 제조하였다. 챔버압력이 200, 400 그리고 760 Torr로 변화시, 동일한 입력전류(200 A)와 분위기가스(Ar+40 vol% $H_2$ )를 사용하였다. 한편 입력전류에 따른 분말특성의 변화를 조사하기 위해 입력전류를 100, 200 그리고 300 A로 변화시켰고 챔버압력은 300 Torr로 수소 비율은 40%로 고정하였다. 마지막으로 수소비율을 10, 30 그리고 50%로 변화시 입력전류 200 A, 챔버압력 300 Torr로 고정시켰다. 분말 생성 후 안정화처리는 혼합가스(Ar+1 vol% $O_2$ )를 유입시켜 2시간 동안 유지한 뒤 분말을 수집하였다. 포집챔버(collect chamber)에서 회수된 나노분말의 상분석을 위해 X선 회절분석(XRD, Philips)을 이용하였고 전체적인 분말의 형상과 크기분석을 위해 투과전자현미경(TEM)으로 분석하였다. TEM 시편 준비는 제조된 분말을 알코올로 10분간 분산시킨 후 200 mesh의 Cu-grid로 채취하여 건조시키는 방법을 사용하였다. 표면분석은 X선 광전자분광법(XPS)을 이용하여 시편을 깊이 방향으로 예칭하여 측정된 결합에너지변화를 통해 성분 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

입력전류와 챔버압력을 고정한 뒤 분위기가스 중 수소 비율 변화를 통해 형성된 플라즈마 아크컬럼의 형상변화를 Fig. 2에 나타내었다. 아르곤 상태에서 아크컬럼의 모양은 신발모양의 형상(footpoint)이 관찰되며, 수소비율이 높아질수록 플라즈마 아크컬럼의 밝기는 증가하며 형상은 좁아지는 경향을 보였다. 컬럼 집속력은 아르곤 분위

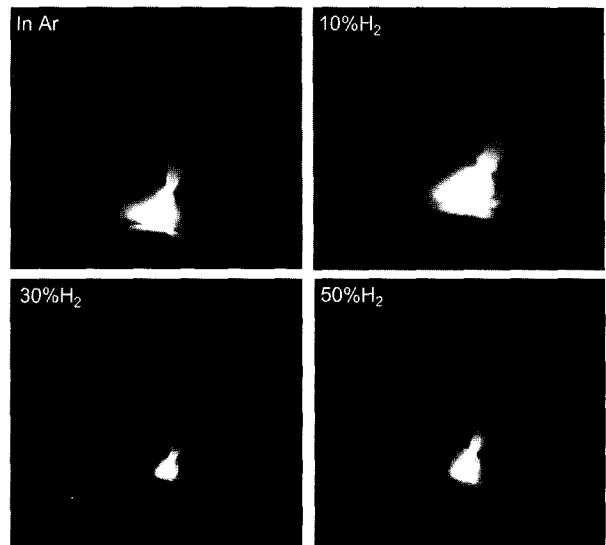


Fig. 2. The shape and brightness of plasma arc under gas. (a) Ar, (b) 10% $H_2$ , (c) 30% $H_2$  and (d) 50% $H_2$ .

기에서 방전부 주위를 흐르는 아크와 가스기류가 중성가스의 표피층에 의한 열핀치효과(thermal pinch effect)와 자기핀치효과(magnetic pinch effect)로 인해 아크와 가스류가 음극중앙부로 집중되며, 수소가스 첨가시 수소의 높은 열전도도로 인한 플라즈마 열에너지의 급격한 방출로 인해 형상은 좁아지는 것으로 보인다. 한편 아크컬럼 밝기는 금속증기로부터 나온 빛이 아르곤 분자와 충돌하여 생성되는 산란작용이 많아져 증가한다<sup>24)</sup>. 이는 수소의 비율이 높을수록 Fe 금속증기의 생성비율이 높아짐을 간접적으로 보여준다.

플라즈마 아크 방전법에서 생성되는 나노 분말의 미세구조와 입자크기에 제조공정 변화가 어떠한 영향을 미치는지 조사를 하였다.

공정변수(챔버압력, 입력전류, 수소비율)에 따라 제조된 분말의 X선 회절 분석결과를 각 공정변수당 대표적인 하나만 Fig. 3에 나타내었다. 모든 조건에서의 X선 회절 분석 결과, 제조된 나노분말은  $\alpha$ -Fe 단상임을 관찰할 수 있었다. 그러나 Fig. 4의 TEM 사진결과에 나타난 표면층은 회절피크에서 관찰되지 않았다.

제조된 나노분말의 입자형태 및 구조를 파악하기 위해 TEM을 이용하여 관찰한 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a), (b), (c)는 공정변수 변화를 통해 제조된 나노분말의 TEM 분석한 결과를 나타낸 것이다. 공정변수 변화로 제조된 나노분말은 구형이며 분산이 잘된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4의 (d)에 입자형태는 기상법에서 전형적으로 나타나는 핵(core)/껍질(shell) 구조를 보이며 약 5 nm의 표면층으로 덮여있었다<sup>4,5)</sup>. 그러나 Fig. 3의 XRD 결과에서 표면층은 관찰되지 않았다. 그 이유는 표면층이  $\alpha$ -Fe의 체적보다 상대적으로 작기 때

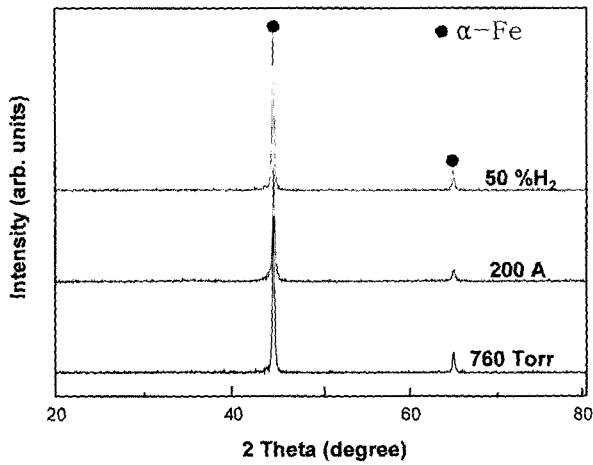


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Fe nanoparticles synthesized at (a) 760 Torr of chamber pressure, (b) 200 A of input current and (c) 50%H<sub>2</sub>.

분에 X-선 범위를 벗어나 검출되지 않은 것으로 판단된다<sup>6)</sup>.

껍질층에 해당되는 표면층을 보다 명확하게 규명하기 위해 제조된 Fe 나노분말에 대해 X-선 광전자 분광

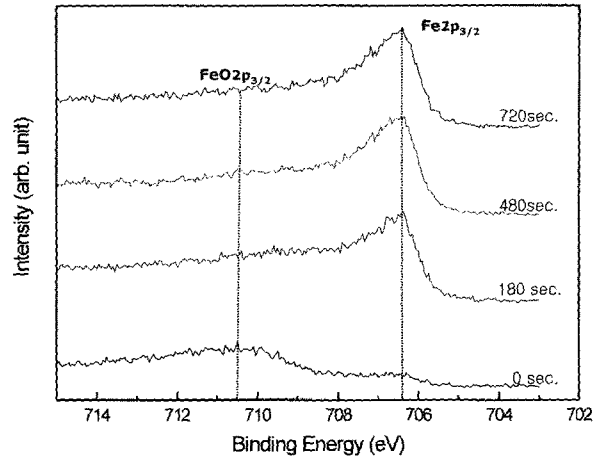


Fig. 5. XPS result of Fe nanopowder synthesized at 400 Torr of chamber pressure.

(XPS) 시험을 시행하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 에칭 전 분말의 표면에는 Fe-O 결합피크가 높게 나타났다으나, 에칭 시간이 180초 이상 일 때 더 이상의 산화물 피크를 찾을 수가 없었고 Fe 결합피크가 높게 나타나는 것을 확인하였다. 결합에너지를 조사한 결과 706.4

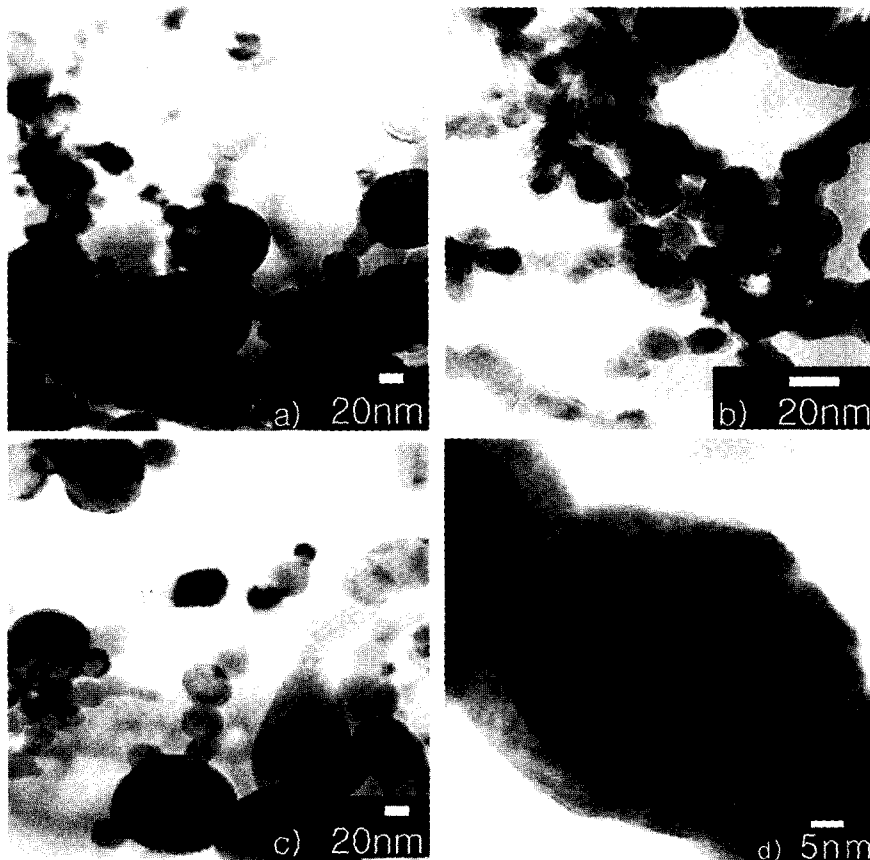


Fig. 4. TEM micrograph of Fe nanoparticles synthesized at (a) 760 Torr of chamber pressure, (b) 200 A of input current, (c) 50%H<sub>2</sub> and (d) 50%H<sub>2</sub> showing the metallic core and oxide shell.

eV는  $\alpha$ -Fe이고, 710.5 eV는  $Fe_3O_4$ 로 판명되었다. 이 결과 Fig. 4에서 나타난 핵/껍질층 구조에서 핵은 Fe, shell은  $Fe_3O_4$ 임을 알 수 있었다. X선 회절에서 검출되지 않은 산화층 존재는 나노분말이 대기와 접촉시 급격한 산화반응으로 야기되는 폭발위험 방지 및 대기상태에서 더 이상의 산화를 방지하기 위한 안정화처리(passivation) 결과이다.

Fig. 6은 공정변수 중 챔버압력을 변화시켜 제조한 나노분말의 평균분말입도를 나타낸 것이다. 챔버압력이 높아질수록 평균입자크기는 증가하였다<sup>7,8)</sup>. 챔버압력의 증가시 챔버내 주입된 수소가스의 함유량 증가로 수소의 용해-방출거동이 증가하여 금속증기 생성이 증가한다. 그 결과 생성된 금속증기의 평균자유행로는 감소하며 충돌-합체과정을 통한 융합성장의 영향으로 입자크기는 증가한 것으로 사료된다.

입력전류 변화에 따라 제조된 나노분말의 입자크기 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 아크 입력전류의 증가에 따

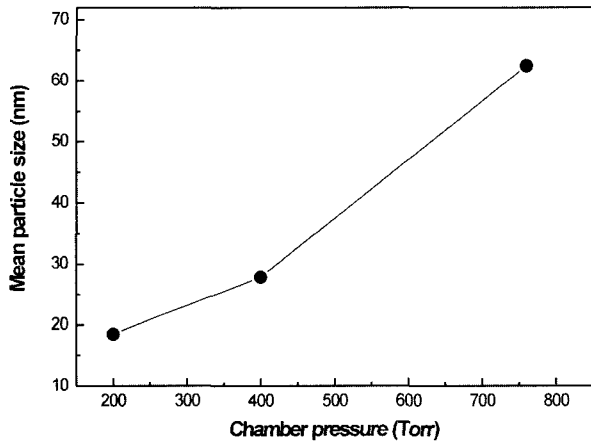


Fig. 6. Variation of Fe nanoparticle size with chamber pressure.

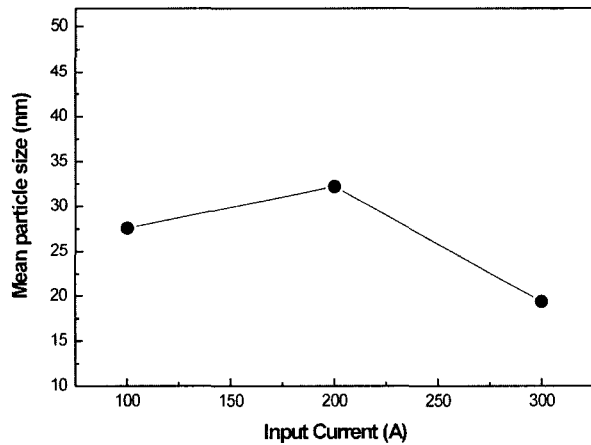


Fig. 7. Dependence of Fe particle size on input current.

라 입자크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 아크내 입력전류 증가는 열원의 증가, 즉 플라즈마 온도 증가로 용융된 철에 전달되는 총열량 증가와 더불어 용융된 금속표면에 가스유속이 높아진다. 따라서 수소의 용해-방출거동이 증가하여 증발되는 금속증기 비율은 높아지며, 이 결과 증기들 간 충돌확률의 증가로 입자크기는 증가하였다<sup>9)</sup>. 한편 입력전류 300 A에서 입자크기 감소는 입력전류가 증가할수록 음극 직하의 아크영역에서 강한 아크수축이 발생하며 이 영역에서는 높은 전류밀도와 강한 자기장에 기인하여 강력한 전자기력이 아크 중심축을 향하는 자기핀치현상 때문이다. 즉 이 자기 핀치효과로 인해 플라즈마 아크컬럼은 속박현상의 증가로 불안정하며 금속증기의 증발이 상대적으로 감소하여 입자크기는 줄어든 것으로 판단된다.

Fig. 8은 분위기 가스내 수소가스의 비율변화를 통해 제조된 나노분말의 입자크기를 나타낸 것이다. 입자크기는 수소가스의 비율에 많이 의존하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 플라즈마 아크 방전법에서 챔버내 주입된 수소가스의 역할은 다음과 같이 설명할 수 있다. 금속생성속도에 결정적인 영향을 주는 수소가스는 플라즈마 상태에서 용융된 철과 용해-방출거동(dissolution and release of hydrogen gas)을 한다<sup>4,10,11)</sup>. 플라즈마 상태에서 수소가스는 용융된 철 표면에 접촉할 시 가스분자의 확산이 일어난 뒤 용융된 철 표면에 가스분자가 흡착하여 표면에서 해리현상이 일어나고 금속 표면층으로 흡착된 가스원자의 이동이 일어난다. 수소원자 가스는 수소분자 가스에 비해 더욱 용해성이 우수하여 이들 수소원자가 용융금속의 온도가 가장 높은 표면을 통해 안으로 용해되며, 용해된 수소원자 가스는 용융 철 내로 확산하여 철의 결합력을 약화시키며 가장 온도가 낮은 곳으로 이동한다. 이때 온도가 제일 낮은 부분의 가스성분 농도는 포화되어 이 부분 수소가스원자는 방출되면서 다시 수

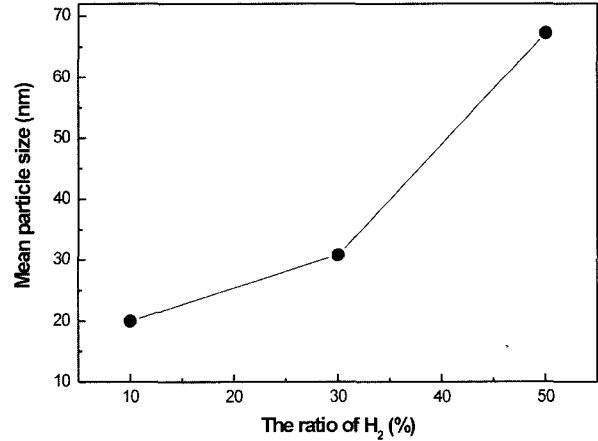


Fig. 8. Dependence of Fe particle size on the ratio of H<sub>2</sub> gas.

소분자 가스로 전환되며 금속증기와 같이 방출된다. 고온의 플라즈마 아크를 이용하여 철을 용융시켜 증발되는 고온의 금속증기 원자들은 저온 분위기가스와 충돌하여 냉각되어 Fe 핵을 형성하고 이런 핵들의 계속된 금속증기 원자와의 응축에 의해 금속증기 핵이 계속 성장하거나 이런 핵들 사이에 충돌-합체과정을 통한 융합성장(coalescence growth)으로 핵성장이 이루어진다. 분위기가스내 주입된 수소가스 비율이 상대적으로 높아짐에 따라 용해-방출거동의 증가로 금속증기 생성비율은 높아진다. 그 결과 챔버내 단위부피당 높은 금속증기밀도로 인해 금속증기들간 충돌 확률은 높아져 제조된 나노분말의 입자크기는 증가한 것으로 판단된다<sup>9)</sup>.

상기결과를 종합하면, 플라즈마 아크 방전법에서 제조된 나노분말의 입자크기는 챔버압력, 입력전류 그리고 분위기 가스내 수소가스 비율 등의 공정변수 변화를 통해 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

PAD법을 이용하여 공정최적화를 통해 Fe 나노분말을 성공적으로 제조하였다. 이 때 공정변수의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 플라즈마 아크형상은 열핀치효과와 자기핀치효과로 인한 집속현상으로 좁아지며, 또한 금속증기와 분위기가스의 충돌에 의한 산란작용의 영향으로 밝아졌다.
- 2) 상분석시  $\alpha$ -Fe 단상이 검출되었으나, TEM과 XPS 분석 결과 입자형태는 core/shell구조를 보였으며, XRD 결과에서 검출되지 않은 산화층 존재를 확인하였다.
- 3) 챔버압력, 입력전류 그리고 분위기 가스내 수소비율이 증가시 입자크기는 증가하는 경향을 보였다. 입력

전류 변화에서는 플라즈마 아크의 온도증가와 표면의 가스유속 증가로 금속증기 생성이 많아지며, 챔버압력과 분위기 가스내 수소비율 증가시 수소의 용해-방출거동이 증가하여 생성된 금속증기의 평균자유행로 감소로 인해 나노분말의 입자크기는 증가하는 경향을 보였다.

#### 감사의 글

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

#### 참 고 문 헌

1. C. J. Choi, O. Tolochko and B. K. Kim, *Materials Letters*, **56**, 289 (2002).
2. J. P. Ahn and J. K. Park, *J. of Korean Inst. of Met. & Mater.*, **34**(7), 877 (1996).
3. C. J. Choi and X. L. Dong, *J. of Korean Powder Metallurgy Institute*, **11**(1), 16 (2004).
4. G. G. Lee and S. G. Kim, *J. of Korean Powder Metallurgy Institute*, **10**(1), 51 (2003).
5. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, p.38, Istitute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, USA, (1996).
6. D. Y. Maeng and C. K. Rhee, *Korean Journal of Materials Research*, **12**(12), 941 (2002).
7. Takehisa Ohno and Shigeki Yatsuya, *J. J. of Applied Physics*, **15**(7), 1213 (1976).
8. Shigeki Yatsuya and Susumu Kasukabe, *J. J. of Applied Physics*, **12**(11), 1675 (1973).
9. Masahiro Uda, *Nanostructured Materials*, **1**, 101 (1992).
10. Uyeda R, *Prog. Mater. Sci.*, **35**, 1 (1991).
11. V. Dembovsky, *Plasma Metallurgy*, Bando, Korea, p.390, (1997).