

부양가스증발응축법으로 제조된 Ti-Ni 합금 나노분말의 특성 연구

한병선^{a, b} · 엄영량^a · 이민구^a · 김길무^b · 이창규^{a,*}

^a한국원자력연구소 원자력나노소재응용랩, ^b충남대학교 재료공학부

A study on the Particulate Properties of Ti-Ni alloy Nanopowders Prepared by Levitational Gas Condensation Method

B. S. Han^{a, b}, Y. R. Uhm^a, M. K. Lee^a, G. M. Kim^b and C. K. Rhee^{a,*}

^aNuclear Nano materials Development Lab., Korea Atomic Energy Research Institute,
P. O. Box 105, Yuseong, Daejeon, 305-600, South Korea

^bDepartment of Materials Engineering, Chungnam National University,
Yuseong, Daejeon, 305-533, South Korea

(Received September 25, 2006; Accepted November 2, 2006)

Abstract The Ti-Ni alloy nanopowders were synthesized by a levitational gas condensation (LGC) by using a micron powder feeding system and their particulate properties were investigated by x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The starting Ti and Ni micron powders 150 μm were incorporated into the micron powder feeding system. An ingot type of the Ti-Ni alloy was used as a seed material for the levitation and evaporation reactions. The collected powders were finally passivated by oxidation. The x-ray diffraction experiments have shown that the synthesized powders were completely alloyed with Ti and Ni and comprised of two different cubic and monoclinic crystalline phases. The TEM results showed that the produced powders were very fine and uniform with a spherical particle size of 18 to 32nm. The typical thickness of a passivated oxide layer on the particle surface was about 2 to 3 nm. The specific surface area of the Ti-Ni alloy nanopowders was 60 m^2/g based on BET method.

Keywords : Levitational gas condensation, Ti-Ni alloy, Nano powder

1. 서 론

현재 신소재로서 주목을 받고 있는 Ti-Ni 형상기억 합금은 초탄성 및 부식저항성 그리고 생체적 합성 등과 같은 우수한 재료적 특성으로 인해 각종 배관의 온도센서 또는 로봇산업 및 의료분야 등에서 폭넓게 사용되고 있다¹⁻⁷⁾.

최근 들어, 초미세 입자크기를 갖는 나노분말은 재료의 기계적 특성을 향상시키거나 다양한 성질로 변화시킴으로써 기존의 재료와는 다른 성질을 갖는다는 점에서 높은 관심과 이를 응용하려는 연구가 활발히 진행 중이다⁸⁾. 특히 Ti-Ni합금 나노분말의 제조

는 과학적인 연구 및 기술적 응용분야가 넓다는 점에서 좋은 연구대상으로 받아들여지고 있다.

Ti-Ni합금의 나노분말 제조 방법으로는 볼밀장비를 이용하여 분말을 나노화시키는 기계적합금화 (mechanical alloying) 방법이 잘 알려져 있다^{9,10)}. 그러나 이러한 방법은 일반적으로 볼(ball)에 의한 분말의 오염이 발생하므로 고순도 분말의 제조가 어렵고 입자특성이 불균일하며 100 nm 이하의 분말제조에는 매우 어려운 것으로 보고되고 있다¹¹⁾. 또 다른 방법으로는 화학적 기상합성법(chemical vapor synthesis)이 있으나, 변수가 많고 세심한 조절을 필요로 하며 제조과정 중 입자가 응집에 민감하다는 문제점을 가지

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

고 있다¹²⁻¹³⁾.

따라서 본 연구에서는 다른 방법에 비해 고순도이며 더욱 미세하고 균일한 크기분포를 갖는 Ti-Ni합금 나노분말을 얻기 위하여 부양가스증발응축법(levitational gas condensation, LGC)¹⁴⁾을 사용하였다. 부양가스증발응축법에 의한 Ti-Ni합금 나노분말의 제조과정을 상세히 소개하였고, 제조된 나노분말의 형상과 구조, 크기 그리고 비표면적과 같은 특성 등을 연구하였다.

2. 실험방법

부양가스증발응축법은 서로 반대방향으로 감겨진 유도코일에 전류를 흘려주어 유도전류로 인해 중력에 대항하는 자기모멘트를 생성시켜 용융된 금속구를 공중에 부양시킨 상태에서 지속적으로 증발-응축시켜 분말을 제조하는 방법이다. 그림 1은 시료제조를 위한 부양가스 증발응축장치를 나타낸 그림이다. 상업적으로 판매되고 있는 SE-JONG MATERIALS의 Ti(99.9 at.%, 100 mesh) 분말과 고순도화학의 Ni(99.9 at.%, ~150 μm) 분말을 초기시료로 사용하여 부양가스증발응축법으로 Ti-Ni합금 나노분말을 제조

하였다. 각각의 Ti분말과 Ni분말을 1:1(at.%)로 총 30 g을 막자사발을 이용하여 혼합한 후, 부양가스증발응축장치의 마이크론 분말공급부분에 투입하였다. 이 마이크론 분말공급 부분은 크게 유도코일 부분에서 용융된 금속구에 마이크론 분말을 공급해 주는 부분과 마이크론분말이 잘 섞이도록 진동을 주는 진동부분으로 나뉜다. 잘 섞인 두 분말이 공급되는 속도는 141 mg/min이며, 유도코일 안쪽에서 용융시킬 잉곳(ingot)은 Ti-Ni합금 와이어(wire) 82 mg을 촘촘히 말아주어 사용하였다. 아르곤(Ar) 분위기에서 6 kW의 유도전류를 흘려주었으며, 아르곤은 2 l/min의 유속으로 분위기내 압력은 100 torr로 유지하였다. 상온에서 처리하기 위하여, 반응 후 필터에 얻어진 Ti-Ni합금 나노분말은 400 torr의 아르곤 분위기에서 약 48시간 동안 공기에 서서히 노출시켰다. 이렇게 얻어진 Ti-Ni합금 나노분말의 상분석을 위해 x-선 회절기(x-ray diffraction, XRD, Cu Kα, RIGAKU D/MAX-3C, 35 kV, 25 mA, Japan)를 이용하였고, 형상 및 분말크기를 조사하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, JEOL, JEM-2010, 200 kV)을 이용하여 관찰하였다. 더불어

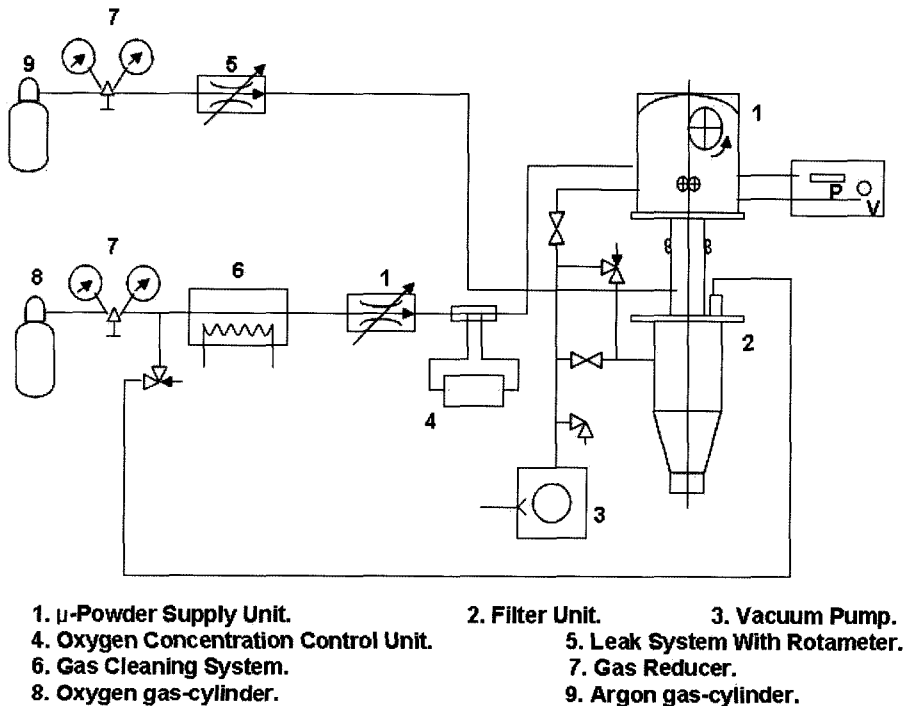


Fig. 1. A schematic illustration of equipment of levitational gas condensation(LGC).

비표면적 측정을 위해 액체질소 흡착법을 이용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller method, Belsorp-mini, Japan)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

부양가스증발응축법은 반대 방향으로 감겨진 두개의 유도코일 내부에 전류를 흘려주어 열이 발생하면서 잉곳을 녹이고, 동시에 유도코일에서 발생된 로렌즈 힘 즉, 자기력에 의해 용융된 액체 금속구가 공중에 부양된다. 이 때 용융된 금속구 표면에서 금속원자가 증발하면서 아르곤 분위기 내에서 빠른 응축과정을 거쳐 나노분말을 제조하는 방법이다.

이때 용융된 액체 금속구 내에 공급계에 따라 와이어 공급 부양가스증발응축법과 마이크론 파우더 공급 부양가스증발응축법으로 나눌 수 있다. 제조된 나노분말의 결정구조는 x-선 회절에 의해 관찰되었으며, 그림 2는 부양가스증발응축법에 의해 제조된 Ti-Ni합금 나노분말의 x-선 회절패턴을 나타낸다. 그림에서 보는바와 같이 x-선 회절 결과는 JCPDS 카드(JCPDS No. 18-0899, 35-1281)와 잘 일치하고 있으며, Ti-Ni합금 나노분말은 cubic과 monoclinic의 두 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 회절피크의 폭이 매우 넓게 나타난 것은 매우 작은 크기의 입자로 존재하기 때문이며, Ti-Ni합금 나노분말은 이차상이 생성되지 않았고, 초기 분말과 유사한 비율로 합금화

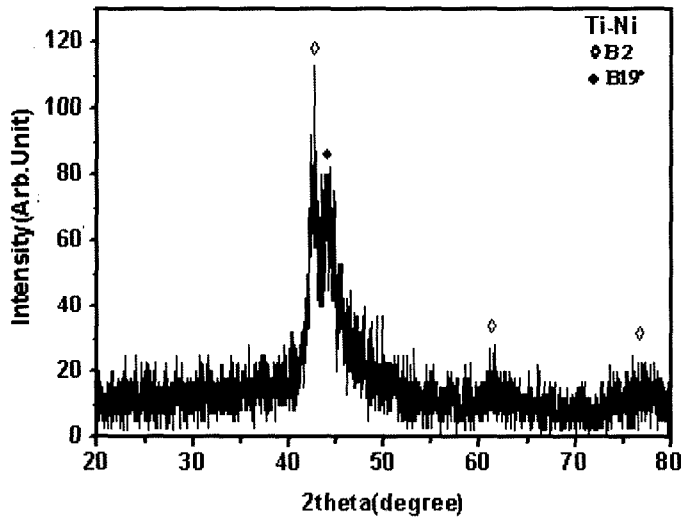


Fig. 2. XRD pattern of the Ti-Ni alloyed nanopowders synthesized by the LGC process.

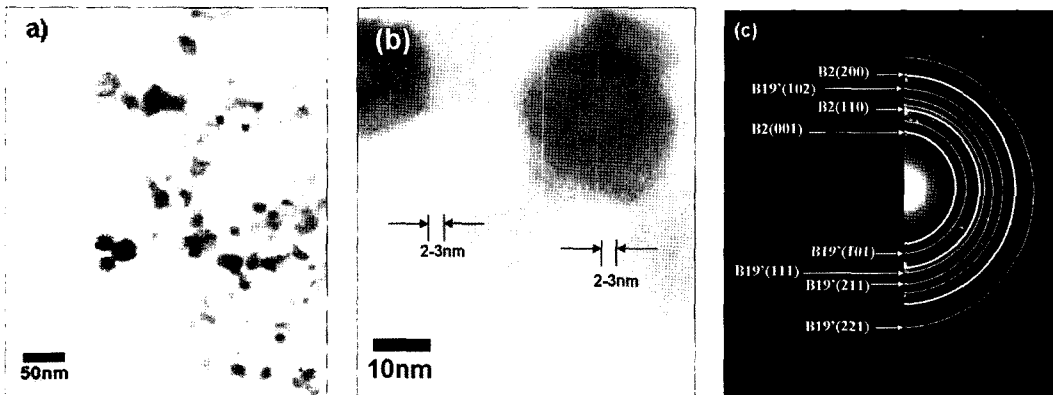


Fig. 3. TEM images for (a) the Ti-Ni alloy nanopowders and (b) the passivated ones, and (c) a SAED (selected area electron diffraction) pattern.

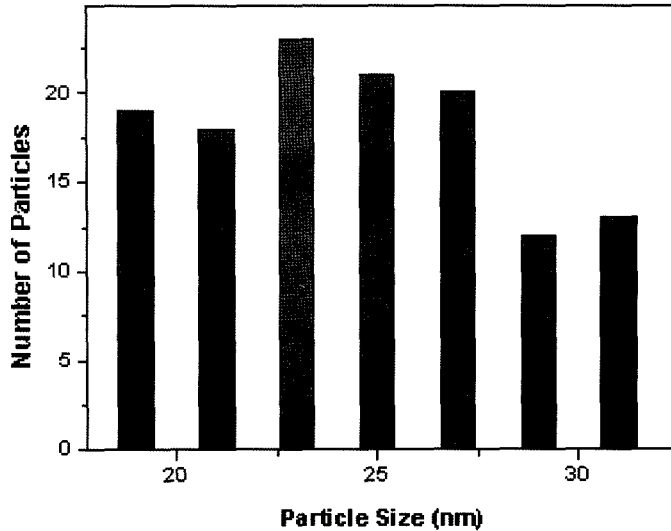


Fig. 4. Particle size distribution of Ti-Ni alloy nanopowders made by LGC method.

되었다. 그림 3은 LGC방법으로 제조된 Ti-Ni합금 나노분말의 TEM 사진을 보여 주고 있다. 그림 3(a)에서 보는바와 같이 Ti-Ni합금 나노분말의 입자형태는 구형으로 존재하는 것을 보여주고 있으며, 입자크기는 약 ~23 nm 크기로서 매우 균일함을 알 수 있다. 또한 그림 3(b)는 상온에서 처리하기 쉽게 공기와 반응시켜 생성된 산화피막이 약 2~3 nm의 두께로 존재하는 것을 보여주고 있으며, 그림 3(c)는 제한시야회절도형(SAED) 결과를 보여주고 있는데, 이는 그림 2의 x-선 회절결과에서 나타난 바와 같이 cubic과 monoclinic의 다른 두 가지 상을 보여주고 있음을 의미한다.

그림 4는 LGC방법으로 제조된 Ti-Ni합금 나노분말의 TEM사진으로부터 입도분석을 한 결과이다. 여기서 Ti-Ni합금 나노분말의 크기는 약 18 nm~32 nm로서 입도분포가 상당히 좁게 분포하고 있음을 알 수 있으며, 또한 액체질소 흡착법을 이용한 비표면적 측정 결과 약 60 m²/g의 값을 가짐으로써 비표면적이 넓음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 고순도, 균일한 크기의 초미세 나노분말을 제조하기 위하여 마이크론 분말 공급 부양가스증발응축법으로 Ti-Ni합금 나노분말을 제조하였다.

X-선 회절결과 초기 Ti 마이크론 분말과 초기 Ni 마이크론 분말이 완벽히 Ti-Ni합금 나노분말이 되었음을 확인 할 수 있었으며, 투과전자현미경의 제한시야 회절도형을 통해 재확인하였다. 또한 이 Ti-Ni합금 나노분말은 cubic과 monoclinic상의 두 가지 다른 상으로 존재한다는 것을 알 수 있었으며, 투과전자현미경 분석결과 Ti-Ni합금 나노분말은 구형으로 존재하며, 입자크기는 평균 23 nm 크기로서 매우 균일함을 알 수 있다. 또한 공기중에 반응시켜 생성된 산화피막은 약 2~3 nm의 두께로 존재하였으며, 입도분석 결과 크기가 약 18 nm~32 nm로서 입도분포가 상당히 좁게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 또한 액체질소 흡착법을 이용한 비표면적 측정 결과 다른 구형 분말에 비해 약 60 m²/g의 비교적 높은 값을 가지는 것으로 나타났다.

감사의글

본 연구는 과학기술부 나노핵심사업인 “나노촉매사업단”의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki : J. Phys., **43** (1982) 255.

- 2 H. C. Lin and S. K. Wu : Acta. Metall. Mater., **42** (1944) 1623.
3. E.-S. Mohammed, E.-S. Martha and F. B. Helge : Bio-materials., **22** (2001) 2153.
4. D. G. Morris and M. A. Morris : Mater. Sci. Eng. A., **110** (1989) 139.
5. M. Igharo and V. Wood : Powder Metall., **28** (1985) 131.
6. S. M. Green, D. M. Grant and R. Kelly : Powder Metall., **40** (1977) 43.
7. G. F. Bastin and D. Rieck : Metall. Trans., **5** (1974) 1817.
8. R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein and P. Marquardt : Phys. Lett. A., **102** (1984) 365.
9. I. Manna, P. P. Chattopadhyay, F. Banhart and H. J. Fecht : Mater. Lett., **58** (2004) 403.
10. K. W. Liu and F. Mucklich : Scripta Mater., **49** (2003) 207.
11. C. Suryanarayana : Prog. Mater. Sci., **46** (2001) 1.
12. V. V. Srdic, M. Winterer and H. Hahn : Nanostruct. Mater., **12** (1999) 95.
13. S. Benfer and E. Knozinger : J. Mater. Chem., **9** (1999) 1203.
14. Y. R. Uhm, W. W. kim and C. K. Rhee : J. Korean powder Metall. Inst., **11** (2004) 1.