

나노분말 제조를 위한 펄스방전 특성 연구

정용훈, 김광수, 이홍식, 임근희
한국전기연구원

A study on the characteristics of pulsed discharge for nanopowder production

Y. H. Jung, K. S. Kim, H. S. Lee, G. H. Rim
KERI

Abstract - 본 연구에서는 금속와이어를 자동으로 공급할 수 있는 피딩장치와 금속와이어가 전극에 일정거리 도달하면 자발방전에 의하여 나노분말이 제조될 수 있는 챔버, 그리고 충전기 등의 장비 일체를 제작하여 연속적인 전기폭발 실험을 행하였으며, 이렇게 제조된 분말입도와 공정 중에 나타나는 펄스방전 특성과의 상호연관성을 조사하였다. 그 결과, 진동이 없는 전류 파형을 갖는 경우에 나노분말을 제조하기가 가장 적합함을 확인할 수 있었다.

이 순간 고밀도 전류가 금속와이어에 인가되어 나노분말 제조가 이루어진다.

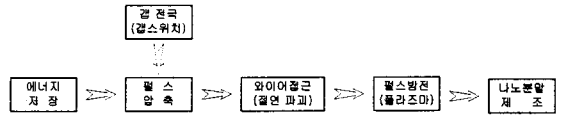


그림 1. 전기폭발시스템의 기본 흐름도

1. 서 론

나노분말의 제조는 출발상의 종류에 따라 크게 고상, 액상 그리고 기상합성법으로 구분한다. 이 중에서 고순도, 무응집 결정상의 나노분말을 제조할 수 있는 기상합성법은 가장 이상적인 차세대 기술로 부각되고 있다. 하지만, 전통적으로 사용되어오던 DC 가열을 이용할 경우 낮은 증기압을 갖는 고융점 재료의 나노분말 제조가 어렵고, 과도한 초기 설비투자비용 및 낮은 에너지 효율로 인하여 상업화에는 한계가 있다. 이에 비해, 기상합성법 중에서 pulsed power를 이용한 전기폭발(WEE; wire electric explosion)법은 전기에너지를 저장, 압축한 후 금속와이어에 짧은 시간(수 ns~수 ms)동안 고밀도 전류($10^{10}A/m^2$ 이상)를 집중 투입하는 방법으로써 매우 효과적인 도구라고 할 수 있다.[1-2] 즉, 전기폭발법은 고밀도 전류가 금속 와이어를 통과할 때, 와이어가 미세한 입자나 증기 형태로 폭발하는 현상을 이용하여 나노분말을 제조하는 방법으로써, 다른 제조법에 비해 값싼 비용으로 1~50μsec의 짧은 시간 동안 극히 높은 $10^4 \sim 10^6 K$ 의 온도에 도달할 수 있고, 와이어 전체가 동시에 기화되기 때문에 원재료의 조성을 갖는 분말의 합성이 가능하며, 와이어에 공급되는 에너지를 제어함으로써 평균 분말 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 금속 와이어 주위의 분위기를 조절함으로써 금속 분말뿐만 아니라 산화물·질화물·탄화물 분말, 합금 분말, 화학적 화합물이나 복합재료 분말들을 만들 수 있어서 여러 산업분야에 대한 응용이 크게 기대되고 있다.[3-4]

본 논문에서는 금속와이어를 자동으로 공급할 수 있는 피딩장치와 금속와이어가 전극에 일정거리 도달하면 자발방전에 의하여 나노분말이 제조될 수 있는 챔버, 그리고 충전기 등의 장비 일체를 제작하여 연속적인 전기폭발 실험을 행하였으며, 이렇게 제조된 분말입도와 공정 중에 나타나는 펄스방전 특성과의 상호연관성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 방법

실험에 사용된 전기폭발장치의 기본시스템 구성은 그림 1과 같다. 저장된 에너지를 펄스로 압축한 후 고전압 스위치 역할을 하는 방전 갭(discharge gap)에 금속와이어를 접근시키면 절연파괴에 의해 회로가 구성되고,

그림 2는 전기폭발장치에 사용된 실제 RLC-회로도로서, 충전기, 충전용 커패시터 뱅크, 갭전극과 평판전극, 접지전극, 피딩장치, 전류변압기, 오실로스코프로 구성하였다. 전기폭발 공정의 메카니즘은 다음과 같다. 충전기를 통하여 커패시터가 U_0 의 전압을 가질 때까지 저장되고, 금속와이어가 평판전극에 접근하면 방전 갭(S_1)과 S_2, S_3 에서 거의 동시에 절연파괴가 일어난다. 이 때, 평판전극과 접지전극 사이에 위치한 금속 와이어에 강력한 충격전류가 인가되고, 금속와이어는 먼저 저항 발열에 의해 용융이 되며, 계속적인 온도 상승에 따라 와이어의 표면은 주위의 매개체에 의해 냉각되는 반면 와이어 내부는 액적(droplet)을 형성하여 액적간에 방전이 일어나서 기화하게 된다. 기화된 금속 가스는 핀치 효과와 관성의 법칙 때문에 와이어 내부에 구속되어 있다가 압력이 임계값 이상으로 도달되면 순간적으로 팽창하여 충격파를 형성하고 금속 미립자와 가스가 고속으로 분출되어 미세한 분말을 형성하게 된다.[5]

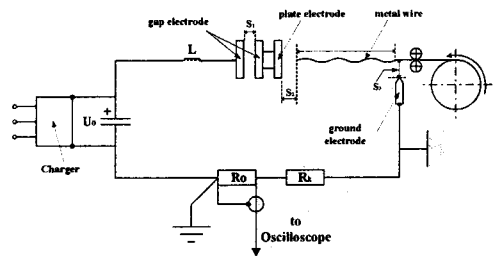
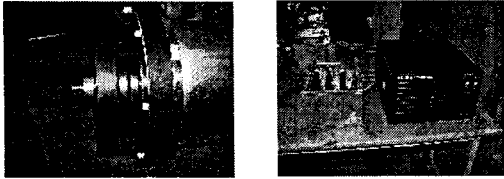


그림 2. 전기폭발장치에 이용된 실제 RLC-회로도

그림 3은 챔버와 충전기 실제 사진으로써, 챔버는 절연특성이 뛰어난 MC 나일론과 고압 플라즈마에 견딜 수 있는 SUS 304, 전도도가 우수한 Cu 전극으로 만들었으며, 충전기는 0.4A의 충전전류를 가지며 충전전압을 최대 20kV까지 조절 가능하도록 설계하였다.

본 연구에서는 고성능 유효제 적용이 크게 기대되고 있는 Cu 나노분말의 제조를 위해서, 아래의 Table 1. 조건으로 2분 동안 40~60회 연속적인 전기폭발 실험을 행하였다. 펄스방전 특성은 커패시터 뱅크 양단에 나타나는 전압과 접지전극을 지나는 전류의 파형을 이용하여

여 측정하였다. 측정은 고전압 probe(Tektronix P601 5A)와 전류 probe(Pearson 4997)를 디지털 오실로스코프(Yokokawa DL 1540CL)에 각각 연결하여 측정하였다. 제조된 분말은 sieve(-35mesh, -325mesh)를 이용하여 분급하였고, 분말의 형태와 입도는 SEM, XRD, PSA를 이용하여 분석하였다.



(a) Chamber (b) Charger

그림 3. 실험에 이용된 챔버와 충전기 사진

Table 1. 전기폭발 실험 조건

Circuit	Capacitance	32 μ F
	Charging voltage	10~12 kV
	Half cycle	~20 μ s
Wire	Material	Cu
	Diameter	0.6 mm
	Length	70~100 mm
Atmosphere	Species	Air

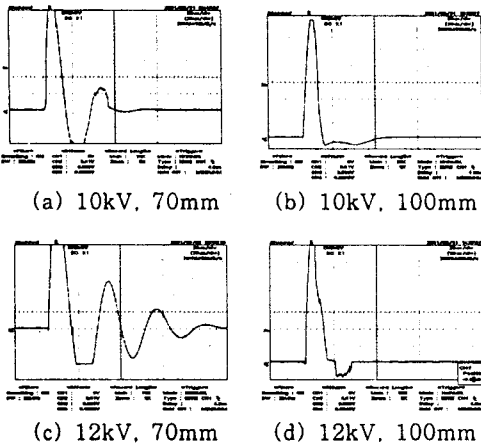
2.2 실험결과 및 고찰

그림 4는 Cu 와이어 전기폭발시 짧은 시간(20 μ s이내) 동안 방전 갭(S_1)에서 펄스방전에 의한 방전플라즈마가 (a)→(b)→(c) 순서대로 생성되는 모습을 찍은 사진이다.



(a) (b) (c)

그림 4. 펄스방전에 의한 방전플라즈마 사진



(a) 10kV, 70mm (b) 10kV, 100mm
(c) 12kV, 70mm (d) 12kV, 100mm

그림 5. 인가전압 및 와이어 길이에 따른 전류 파형

그림 5는 인가전압 및 Cu 와이어의 길이에 따른 전류-시간의 oscillogram으로, 변수에 따라 여러 가지 다른 파형을 가질 수 있음을 보여주고 있다. 일반적으로 금속 와이어 대신 케이블을 접지전극과 평판전극에 연결하여 단락회로를 만들면, 전기폭발 회로의 인덕턴스에 의해서 전류는 연속적인 진동 파형을 나타내며, 이때 진동의 감쇄폭은 전체 회로의 저항에 의해서 결정된다. [5] 즉, 인가전압과 Cu 와이어의 길이를 일정하게 맞추어주면 회로의 저항이 전류의 진동을 완전히 감쇄시켜서 거의 진동하지 않는 반주기 파형을 갖게 된다(그림 5의 (b)). 다만, Cu 와이어 길이의 감소로 저항이 작아지면 전류의 진동이 남게 되고(그림 5의 (a)), 반대로 Cu 와이어 길이와 인가전압의 증가로 저항이 커지면 반주기 파형이 끝나기 전에 과도한 저항발열에 기인하는 잉여 에너지가 2차 방전을 유도하게 되어 전류의 감소 기울기는 완만하게 된다(그림 5의 (d)). 또한, 인가전압이 커지면 와이어에 흐르는 순간 전류가 커져서 저항이 증가하고 이로 인하여 진동이 감쇄하는게 일반적이지만, 갭 전극간 거리(S_1)가 가까우면 와이어가 접근하기도 전에 폭발이 발생하여, 실질적으로 설정된 와이어 길이(평판전극과 침전극간 거리)보다 더 짧은 길이에서 폭발이 이루어져서 저항이 보다 낮아지는 결과를 초래하여 진동이 보다 커지게 된다(그림 5의 (c)). 이처럼 진동이 커지는 경우에는 순간적으로 surge 전류가 발생하여 장비 및 사람에게 큰 피해를 줄 수 있기 때문에 여러 변수를 고려하여 실험에 임해야 한다.

Table 2는 Cu 와이어를 2분 동안 40~60회 연속적으로 폭발시킨 후 sieve(-35mesh, -325mesh)를 이용하여 30분 동안 분급한 결과이다. Table 3은 Table 2의 결과를 백분율로 환산한 결과이다.

Table 2. 제조된 Cu 분말의 분급 결과

(unit: gram)

	sample1	sample2	sample3	sample4
	10kV, 70mm	10kV, 100mm	12kV, 70mm	12kV, 100mm
45~425 μ m	3.0510	0.5261	4.9363	2.8086
45 μ m below	2.4598	7.3890	1.5124	4.7550
Total	5.5108	7.9151	6.4487	7.5636

Table 3. Table 2를 백분율로 환산한 결과

(unit: %)

	sample1	sample2	sample3	sample4
	10kV, 70mm	10kV, 100mm	12kV, 70mm	12kV, 100mm
45~425 μ m	55.36	6.65	76.55	37.13
45 μ m below	44.64	93.35	23.45	62.87

그림 5와 Table 3의 결과를 종합해 보면, 인가된 에너지가 거의 와이어에 사용되어 진동이 없는 sample 2의 경우에 45 μ m 이하의 분말의 비율이 93.35%로 가장 컸으며, 2차 방전이 유도되거나 진동이 발생한 경우에는 45 μ m 이하의 분말 비율이 작아짐을 알 수 있었다. 여기서, 진동이 커질수록 45 μ m 이하의 분말 비율이 작아지는 원인은, 상대적으로 짧아진 Cu 와이어의 저항 감소로 인하여 전체적인 전기폭발 공정 시간이 길어져서 기화된 입자들이 상호간에 응집되기 때문인 것으로 사료된다. 결국, 진동이 없는 펄스방전의 파형만 나타내는 그림 5의 (b)와 같은 sample 2의 경우가 나노분말을 제조하기에 가장 적합한 형태라고 할 수 있다.

그림 6은 45 μ m 이하의 Cu 나노분말의 주사전자현

3. 결 론

본 연구에서는, 전기폭발 장치를 직접 설계·제작하여 펄스방전 특성에 따른 제조된 나노분말의 특성을 조사하였다. 실험을 통하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 전기폭발시 대부분 에너지가 와이어에 사용되어 펄스방전(1차 방전)만 발생하는 즉, 전류가 거의 진동하지 않는 경우에 나노분말을 제조하기가 가장 적합함을 확인할 수 있었다. 다만, 와이어에 인가되는 에너지가 커서 펄스방전 이후에 2차 방전이 유도되거나, 와이어 저항의 감소로 전류의 진동이 커지게 되면 전기폭발 공정시간이 증가되어, 기화된 입자들이 상호간에 응집되어 분말 입도가 커지는 결과를 초래함을 알 수 있었다.
2. 45 μm 이하의 Cu 나노분말의 수율은 전기폭발시 인가에너지가 와이어에 거의 사용된 sample 2가 93.35%로 가장 높았으며, 공정시간이 커지는 순서대로 sample 4 > sample 1 > sample 3 수율이 낮아짐을 알 수 있었다.
3. 전기폭발법으로 제조된 나노분말은 실험 조건에 상관없이 모두 구형에 가까운 등축상 분말임을 확인할 수 있었다. 또한, 분말들의 입도가 작아짐으로써 표면에너지가 증가하여 상호결합력이 커지는 이유로 인하여 대부분이 neck을 형성하여 응집체로 존재하였다.
4. 45 μm 이하의 Cu 나노분말의 평균입도는 100~200nm 내외로 확인되었으며, 응집체의 크기는 대략 2 μm 임을 알 수 있었다.
5. 제조된 Cu 나노분말은 대기중의 산소와 반응하여 대부분이 Cu₂O로 이루어져 있었고, 일부분이 CuO, Cu로 이루어져 있음을 X선 회절에 의해서 확인할 수 있었다.
6. 본 연구를 바탕으로 향후에는, 전기폭발 장비의 커패시턴스를 낮추고 인가전압을 높여 전기폭발 공정시간을 줄임과 동시에 챔버 외부표면에 냉각수를 순환시켜 챔버의 온도상승을 제어한다면, 100nm 이하의 무응집 나노분말을 적어도 500g/hr을 생산할 수 있는 우수한 성능을 가질 것으로 사료된다.

(참 고 문 헌)

- [1] B. V. Semkin, A. F. Usov, and V. I. Kurets, "The Principles of Electric Impulse Destruction of Materials", Nauka St. Petersburg, pp.276, 1995
- [2] A. D. Rakhel, "About metal evaporation by high density electrical current", GTF, V.65 N12, pp.27-38, 1995
- [3] V. M. Volkov, I. A. Shaikovich, "Studying the configuration and effects at the conductors electrical explosion", Izv. Vuzov USSR. Series Physics, N7, pp.138-139, 1975
- [4] A. P. Baikov, L. S. Gerasimov, and A. M. Iskoldsky, "Experimental research of an electrical conductance of an aluminum foil during electrical explosion", J. Tech. Phys., V.45, pp.49-55, 1975
- [5] Y. H. Jung, "A study on the Production of Ultrafine Powder by Wire Explosion Method", M.S. Degree paper, pp.1-76, 2000

미경(SEM) 사진으로써, 그림 6의 (a)는 5,000배 확대한 사진이며 (b)는 50,000배 확대한 사진이다. 전류파형의 진동에 상관없이 모두 구형에 가까운 등축상 분말임을 보여주고 있으며, 제조된 분말의 평균입도는 100~200nm임을 알 수 있다. 특히, 분말 입도가 작아짐으로써 표면에너지가 커지는 즉, 상호결합력이 커지는 원인 때문에 분말들 대부분이 neck을 형성하고 있음을 SEM 사진을 통해서 확인할 수 있다.

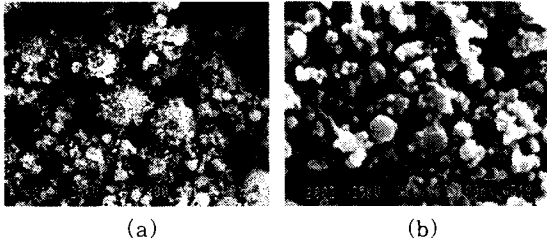


그림 6. 45 μm 이하의 Cu 나노분말 SEM 사진

그림 7은 20nm ~ 2000 μm 의 분말 입도 측정 능력을 갖고 있는 입도 분석기(Mastersizer-2000, Malvern)를 이용하여 45 μm 이하의 Cu 나노분말의 체적(volume)에 대한 입도 분석(PSA; particle size analysis) 결과로써, 입도 분포는 uni-modal 이나 bi-modal 형태를 하고 있으며, 응집체의 크기는 대략 2 μm 임을 보여주고 있다.

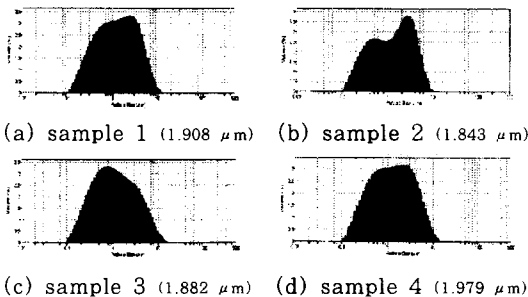


그림 7. 45 μm 이하의 Cu 나노분말 입도 분석 결과

그림 8은 X선 회절에 의한 상분석 결과로써, 제조된 Cu 나노분말 대부분이 Cu₂O로 이루어져 있고, 일부분이 CuO, Cu로 이루어져 있음을 보여주고 있다. 이것은 전기폭발 도중에 Cu 미립자들이 대기중의 산소와 반응하여, 입자가 작아질수록 커지는 표면에너지를 낮추려는 데 기인하는 것으로 사료된다.

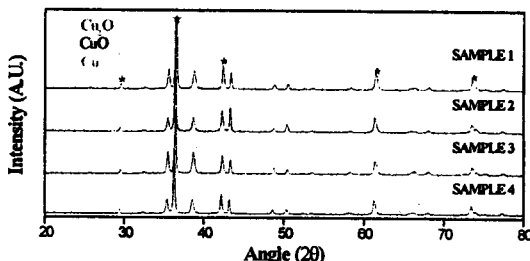


그림 8. Cu 나노분말의 X선 회절에 의한 상분석 결과