

## Sodium Flame Encapsulation 방법에 의한 초미립 Ti 분말 합성 및 공정개발

맹덕영<sup>†</sup> · 이창규 · 김홍회

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

### Synthesis and Process Development of Ultrafine Ti Powder by Sodium Flame Encapsulation Method

D.Y. Maeng<sup>†</sup>, C. K. Rhee and W.W. Kim

Nuclear Material Technology Development Team, Korea Atomic Energy Research  
Institute, P.O. Box 105, Yusong, Daejeon 305-600

(2002년 3월 30일 받음, 2002년 5월 8일 최종수정본 받음)

**Abstract** Synthesis and process development of nano-sized Ti powder by SFE(Sodium/halide Flame Encapsulation) method were investigated. Four concentric coflow burner was used and its flame configuration was  $TiCl_4/Ar/Na/Ar$  in order from the center. Flame has been controlled by the various processing parameters such as temperature of burner and flow rates of both  $TiCl_4(g)$  precursor and  $Na(g)$ . It was found that yellow-colored flame was shown in the flow rates of 70cc/min of  $TiCl_4(g)$  precursor and 2 l/min of  $Na(g)$  which were regarded as optimum flame condition. The powders encapsulated by NaCl were produced having the average powder size of 250nm. The results of X-ray diffraction showed that powders from the optimized condition consisted of pure Ti and NaCl. TEM analysis confirmed that the several Ti powders of 20–100nm were encapsulated with NaCl. After removing sodium chloride by heat treatment, the spherical Ti powders with the size range of 80 to 150nm were obtained.

**Key words:** nano, powder, SFE, coflow burner, encapsulation

### 1. 서 론

초미립 나노 분말 제조기술 및 소재산업화 시도에 대한 관심이 각 분야에 걸쳐 중요한 기술로 대두되면서 국외뿐만 아니라 국내에서도 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>1~3)</sup> 이러한 나노크기의 분말들은 분쇄방법에 의해서는 제조가 어려우며 핵으로부터 성장시키는 방법에 의해서 제조가 수월하다. 제조방법으로는 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있으며 그 중에서도 화학적인 방법은 반응에 참여하는 금속화합물의 상태에 따라 기상, 액상, 고상 반응법으로 나누어지며 어느 것이든 화학반응을 전제로 하기 때문에 자유에너지 변화가 음의 값을 가져야 하는 제한성이 따른다.<sup>1~3)</sup>

일반적으로 초미립 분말에서 요구되는 성질로는 구형의 분말, 적은 수의 뭉침(agglomeration) 현상 및 외부로부터의 오염방지 등이 중요하게 다루어지고 있다. 이러한 초미립 나노 분말을 제조하는 공정 중에서도 화염(flame) 확산에 의한 기상반응은 금속계, 산화물계, 탄화물계 등의 다양한 종류의 초미립 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 이러한 공정을 이용하여 미분체를 제조할 경우 분말의 입도 분포 제어가 용이하여 반응기체, 반응온도 및 다른 조건들의 조절에 의해 미세한 분말크기 조절이 가능한 장점이 있으며

고순도의 분말제조, 표면적이 넓은 분말제조 그리고 다양한 크기변화 등이 가능하다. 또한 생산적인 면에서도 유리한 액상법과 기상법에 대한 연구개발이 활발히 진행 중에 있으며 그 중에서도 액상법 보다 응집이 덜 일어나는 기상법을 이용한 새로운 나노분말의 효율적 제조공정 개발에 대한 연구가 전 세계적으로 집중화되고 있다.<sup>2~5)</sup> 이러한 시점에서 최근에는 다양한 재료의 응용분야 중에서도 고순도, 무응집 결정상의 나노분말을 요구에 맞도록 재료를 기상합성시키는 Sodium/halide Flame Encapsulation (SFE) 기술은 그 응용 가능성을 높게 한다. 이러한 공정은 금속분말을 sodium에 의해 NaCl(sodium chloride)로 캡슐화(encapsulation) 시켜 응집을 억제하고 산화 및 폭발을 방지하는 우수한 기술로 coflow diffusion burner, counter-flow diffusion burner, flame burner, high velocity jet burner, premixed flat burner 등이 SFE 기술에 적용되는 공정이다. 이러한 SFE 기술은 Fig. 1과 같이 화염으로부터 원자의 생성과 과포화에 의한 핵의 생성 및 일차분말들의 성장을 거쳐 응축(condensation)과 응집(coagulation)이 일어나 불완전한 응집체를 형성하고 뭉침 현상이 일어나는 일반적인 기구(mechanism)와는 달리 일차분말에서 캡슐화가 되어 최종적으로 그 상태에서도 약한 응집체를 구성하게 되

† E-mail: ex-mdy@kaeri.re.kr

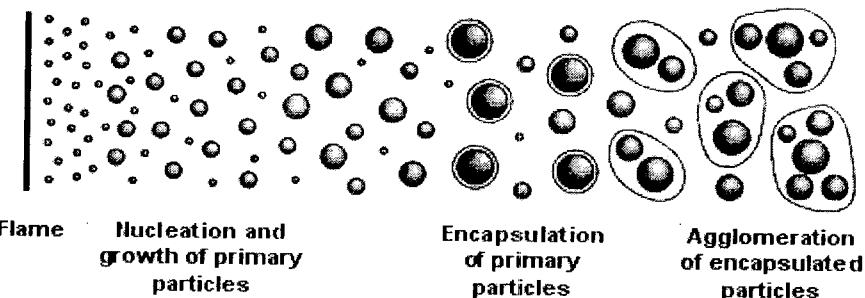


Fig. 1. Nano-sized powder synthesis is to encapsulate the powders in situ with an appropriate material.<sup>5)</sup>

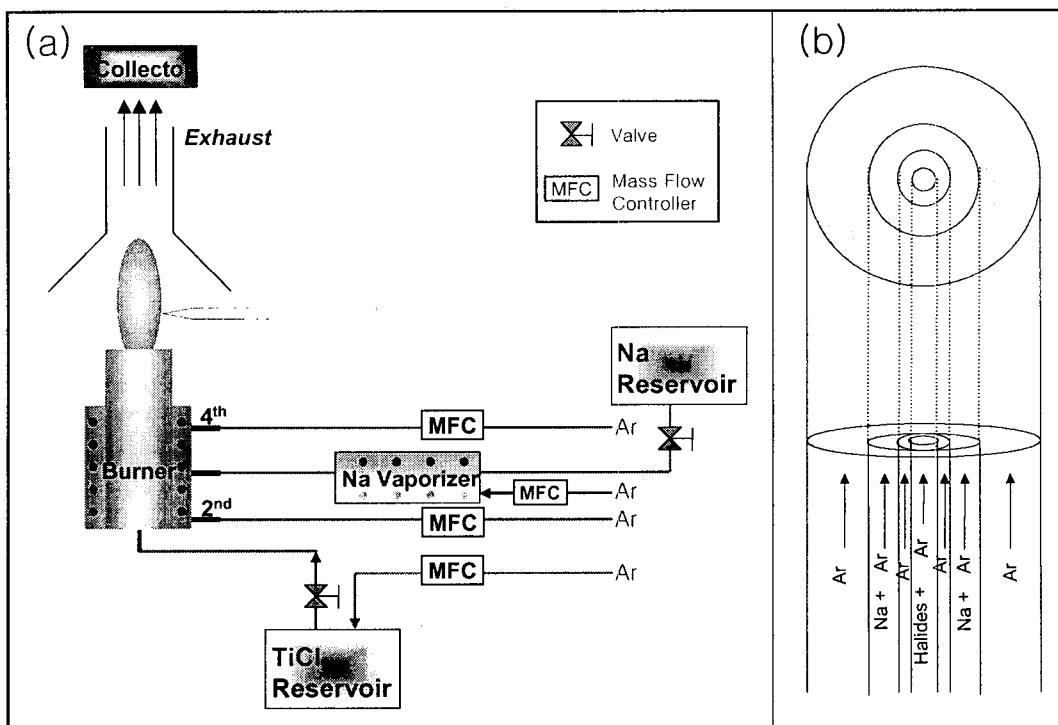
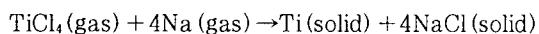


Fig. 2. The schematic diagram of experimental apparatus(a) and coflow diffusion burner(b).

는 기구를 갖고 있다.

본 연구에 적용된 SFE 기술에 의한 반응식은 다음과 같다.



여기서 Ti 분말은 제조시 화학반응으로 생성되는 NaCl에 의해 감싸지게 되어 외부 환경으로부터 Ti를 보호하고 대기 중에 방치하여도 산화되지 않고 금속형태를 그대로 유지할 수 있는 특성으로 그 가능성을 더욱 부각시킨다. 즉 대부분의 halide기가 sodium vapor의 존재 하에서 감소되어이며 캡슐화 반응은 매우 빠르게 나타날 수 있어, 본 공정으로부터 제조될 수 있는 기술적으로 중요한 물질도 많이 존재한다.<sup>4~7)</sup> 현재까지 SFE 공정을 이용하여 응집되지 않고 산소가 존재하지 않는 분말 및 composite는 Ti, Al, TiN, TiB<sub>2</sub>, W, W-Ti 분말뿐만 아니라 AlN 및 Al-AlN composite가 있다.<sup>5~7)</sup>

따라서 본 연구에서는 SFE 기술에서도 대량 연속형 coflow diffusion burner 공정을 사용하여 Ti 분말을 제조

하기 위한 공정조건 확립과 그에 따른 물성을 평가하는데 연구목적이 있다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 나노크기의 Ti 분말 제조 시험

본 실험에 사용된 시료(전구체; precursor)는 99.9%의 순도를 갖는 액체상태의 TiCl<sub>4</sub> (Aldrich Chemical Co., INC)를 사용하였으며, 반응기체로서 Na (99.9%) 그리고 수송기체로는 Ar (99.9%)을 사용하였다. 나노크기의 Ti 분말을 제조하기 위한 SFE 장치는 대량 연속형의 coflow diffusion burner로 구성된 반응 장치를 자체 제작하여 실험하였다. 본 실험에 적용된 실험장치의 개략도는 Fig. 2 (a)와 같으며 coflow diffusion burner는 Fig. 2 (b)에 나타내었다.

Ti 분말을 합성하기 위해서 설계된 coflow burner (burner)는 기존연구자<sup>4,5)</sup>의 화산형 화염 반응기의 버너형태 및 크기를 참고하여 직경이 다른 4개의 stainless steel판으로 구성된 새로운 형태의 버너를 자체 설계 제작하였다. 즉 지

Table 1. The synthesis conditions of process variables(unit of flow rate : sccm).

	TiCl <sub>4</sub> + Ar	Na + Ar	Inner(2nd) Ar	Outer(4th) Ar	Phase	Remark <sup>ref 5-7)</sup>
Condition 1	70	below 1500	1000	20000	Ti, NaCl	TiCl <sub>4</sub> + 2Na →
Condition 2	70	1500	1000	20000	Ti, NaCl	TiCl <sub>2</sub> + 2NaCl
Condition 3	70	2000	1000	20000	Ti, NaCl	
Condition 4	70	2000-2500	1000	20000	Ti, NaCl	
Condition 5	70	3000	1000	20000	Free Na, Free Na	NaOH

름이 서로 다른 4개의 관으로 양쪽 중심관으로부터 전구체(기상)와 Ar가스, Ar가스, Na(기상)와 Ar가스 및 Ar가스의 순으로 반응에 필요한 증기와 가스가 각각 독립적으로 흘러나와 만나도록 설계된 4구 버너이다. 이때 버너 양쪽 중심관의 내경은 6.4mm, 최외각관의 외경은 70mm이며 총 버너의 길이는 400mm로 제작하였다.

최외각에서 흘러나오는 Ar 가스는 합성반응의 화염을 안정되게 함과 동시에 외부 공기를 최대한 차단하고, 합성된 분말을 포집기까지 운반하는 역할도 하기 때문에 가장 많은 양이 흐르도록 하였다. 또한 직경이 가장 큰 부분에서 흘러나오기 때문에 버너 직하에 stainless steel wool을 사용하여 가스의 흐름이 균일해지도록 하였다. 중간에서 흘러 나오는 Ar 가스(2구 버너)는 합성된 분말이 버너 입구에 흡착되는 것을 방지할 목적으로 설계하였다. 또한 본 실험에서는 버너 tip 부분에서의 최외각 shroud gas에 의한 1차적인 외부 공기차단에 이어 2차적인 외부 공기 차단과 더불어 원활한 합성을 고려한 수렴화 장치(상부내경 20φ(mm), 하부내경 80φ(mm), 높이 80mm)를 고안하여 실험하였다.

각각의 증기 및 Ar은 분당 1cc까지 제어할 수 있는 고성능 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 나오는 Ar과 혼합되어 4구 버너까지 운반되게 하였다. 기화된 Na와 TiCl<sub>4</sub> 증기와 만나면 배관 내부에 응축될 가능성성이 있기 때문에 Ar의 배관과 혼합 가스가 흐르는 배관 모두에 line heater를 사용하여 400°C까지 가열할 수 있도록 설계하였다. Coflow 공정에 의한 분말 합성 실험은 온도 및 분위기가 안정된 화염에서 행해지기 위하여 반응기의 main furnace를 800°C로 유지하면서 액화된 Na을 다시 기화시키기 위한 vaporizer의 온도를 평균 650°C가 되도록 하였다. 전구체인 TiCl<sub>4</sub> 용액의 증기압이 온도에 민감하므로 증기압 곡선을 고려하여 140°C에서 전조된 Ar 가스 내에 포화되어 기체상태로 반응기 내 화염 속으로 공급되도록 하였고 이 때의 line heater는 150°C를 유지하여 가스의 응축을 방지하였다. 이렇게 공급된 TiCl<sub>4</sub> 가스는 carrier 가스인 Ar로 기화된 Na과 화학 반응시켰다.

상기 설명된 바와 같은 온도 조건에서 shroud gas로 사용된 최외각 Ar은 20 l/min로 유지하면서 Table 1과 같이 다양한 변수 조건에서 Na/Ar의 유량변화에 따라 실험 공정을 최적화하였다. 이 때 생성되는 화염 온도의 측정을 위해 1mm 두께의 K type 열전대를 이용하여 온도를 측정하였다. 반응기 중앙부에서 z(axial direction) 방향 및 r

(radial direction) 방향으로 열전대를 이동하여 반응기 각각의 위치별 온도를 측정하였다.

## 2-2. 분말특성분석

얻어진 분말은 반응기를 지나는 동안 분말들끼리 서로 충돌하면서 성장하고 이렇게 생성된 분말은 화염반응기의 출구 약 10cm에서 포집용필터를 사용하여 포집하였다. 얻어진 분말의 모양, 크기 및 분포를 측정하기 위해 직접관찰법인 SEM (JEOL 6300F)과 TEM (JEOL JEM 2000FX II) 분석을 하였다. 분말의 입도분포는 LPSA (Laser Particle Size Analyzer-BIC, Co., 90 Plus)를 이용하여 측정하고 이를 전자현미경에 의한 직접관찰법과 비교 평가하였다. 이 때의 분석방법은 극미량의 분말을 pH=8인 상태의 알코올 분산용액 내에서 초음파로 약 5분간 분산하여 분말을 최대한 분산시킨 후, 1분 30초 간격으로 총 6회 실시하여 평균값으로 나타내었다. 생성 분말의 상분석은 TEM-EDS와 X 선 회절 분석방법으로 하였다. X 선 회절(Rigaku D/Max-III) 분석은 파장 1.54056 Å의 Cu(Kα) target을 이용하여 분당 0.02°의 속도로 10-90°까지 분석하였다. NaCl로 감싸여 있는 Ti 분말을 추출하여 분석하기 위한 방법으로  $1 \times 10^{-3}$  Torr의 진공 분위기에서 800°C, 2시간 동안 열처리를 행하여 NaCl을 승화시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Coflow법에 의한 화염 특성 및 공정개발

본 연구에서 공정변수의 영향을 고찰하기 위한 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 4구 버너로부터 형성되는 화염의 안정과 충분히 기화가 유지되는 조건 그리고 불완전 연소합성이 일어나지 않는 연소 상태를 각 조건별 화염형태로 확인 한 후 실험을 하였다. 상기 실험방법에 설명된 온도 조건에서 얻은 결과들은 각 조건의 변화량에 따라 그 결과치가 다르다(Table 1 참조). 이에 대한 분석은 연소합성 후 포집 용기에 부착된 합성 미립자를 X-ray 회절에 의해 각 조건에서 얻어진 상을 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과, 연소 조건 3에서 Ti, NaCl의 상을 얻었으나, 조건 4와 5에서는 Ti, NaCl 뿐만 아니라 free Na이 관찰되었는데 이는 초과 Na(excess Na)이 halide기를 완전히 감소시키는 역할과 함께 지속적으로 공급되는 Na 증기에 의해 free Na을 부분적으로 형성하기 때문이다. 이러한 초과 Na 중 일부가 대기 중에 노출되게 되면 대기 중의 수분과 반응하여 NaOH를 형성하여 NaCl 층을 분리시켜 분말 자체를 오염시키는 역할도하게 되므로 과량의 Na 증기의 조건은 적절

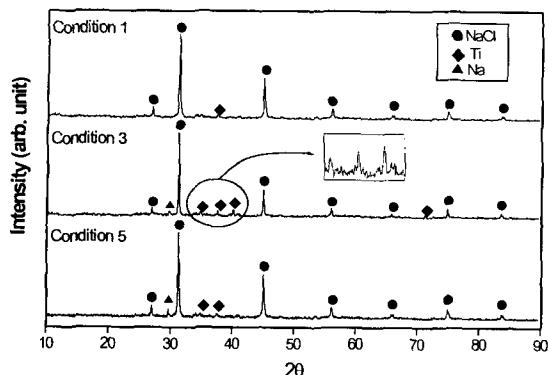


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of as-produced powder under conditions of Table 1.

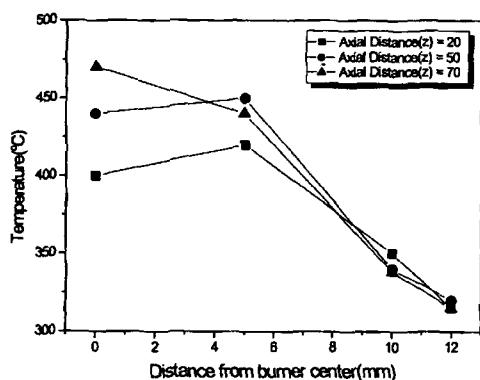


Fig. 4. The temperature profiles along the axial distance as a function of radial distance at the flame condition 3 of Table 1.

하지 않다.<sup>5~7)</sup> 이와 같이 각 공정 조건 중 Na 증기 공급 양에 의한 현상은 TEM 분석을 통해 구체적으로 설명하였다. 이러한 현상과는 반대로 Na 증기에 공급되는 Ar flow rate가 연소 조건 1, 2와 같이 2000cc/min 이하인 경우, Fig. 3과 같이 Na peak는 전혀 관찰되지 않았을 뿐만 아니라 Ti peak 또한 낮게 관찰되었다. 이는 상대적으로 적은 양의 Na 증기가 전구체인 halide기를 완전하게 제거하지 못하고  $TiCl_4(g) + 2Na(g) \rightarrow TiCl_2(g) + 2NaCl(s)$ 의 화학반응을 형성해 화염 tip을 통해서  $TiCl_2$ 가 증발되고  $NaCl$ 만 남게 되는 core가 없는 shell 구조를 갖는 분말만 형성시킨 것으로 판단된다.<sup>5, 6)</sup> 이러한 현상은 실험 중에 흰색 기체를 쉽게 관찰할 수 있었고 리트머스 시험지를 통해서 산성인 halide기를 검출할 수 있었다. 이러한 실험적인 결과로부터 본 실험에서는 Table 1의 연소 조건 3에서 안정된 불꽃의 반경방향 ( $r$ ) 및 축방향 ( $z$ )의 온도변화를 측정하였으며 이때의 조건에서 분말을 제조하였다.

연소 조건에서 형성된 화염의 길이는 최대 80mm 정도였고 Fig. 4와 같이 화염의 중앙에서 반경방향으로의 거리 변화에 따른 화염반응기 내 온도분포를 나타낼 수 있다. 화염의 온도는 축방향 ( $z$ )에 따라서 다르게 측정이 되지만 일부는 버너 중심으로 450에서 500°C 부근에서 온도가 일정하게 유지되다가 중심으로부터 반경방향 ( $r$ )으로 5mm 부근에서 최고 470°C 정도의 온도를 나타내는 영역이 있는가하면 오히려 온도가 낮아지는 경향을 보이는 구간도 관찰되

었다. 축방향 ( $z$ )이 약 50mm 일 때  $r=5mm$ 에서 온도는 중앙에서 보다 높게 관찰되는데 이는 화염반응기로 유입되는 전구체, Ar 및 Na 증기가 혼합되면서 상당량의 연소열을 발생하므로 기체온도가 높게 나타나는 것으로 볼 수 있다. 전반적으로 축방향 ( $z$ ) 온도분포는 70mm 높이에서 최고 온도를 나타내다가 약 20mm일 때는 연소반응이 종결되는 경향을 보이는데 이는 열전달에 의해 주위로 열이 방출되므로 기체온도가 점차 감소함을 보여주고 있다. 또한 축방향이 70mm 이상일 때는 화염 중앙부의 온도가 바깥쪽 보다 높게 나타나는데, 이는 화염이 안쪽으로 집중되는 효과가 20mm과 50mm의 축방향 보다 크며, 자체 제작된 수령화 장치로 인해서 약간의 온도 상승 효과를 보이는 것으로 판단된다. 수령화 장치로 인한 다른 연소 조건에서의 온도 profile은 상기 연소 조건 3과 비교하였을 때 큰 차이점은 관찰되지 않았는데, 이는 Na에 공급되는 Ar의 flow rate에 의한 영향보다는 바깥으로 흐르는 최외각 Ar의 flow rate에 의한 효과에 의존한다고 볼 수 있다.

### 3-2. Coflow법에 의한 Ti 분말 특성평가

Fig. 5(a)는 연소 조건 3(Table 1 참조)에서 합성된 분말들의 SEM 사진으로 형상은 구형으로 되어 있으며 크기는 200~300nm의 범위로 관찰되었다. 이러한 분말들은 SEM-EDS 분석결과(Fig. 5(b)), Ti, Na 및 Cl의 원소가 검출되었고, 이는 Ti 분말이  $NaCl$ 에 의해 감싸여(encapsulation) 있는 core-shell 형태를 이루고 있는 것으로 사료된다. 또한 앞서 설명된 XRD 분석을 통해 알 수 있듯이 주

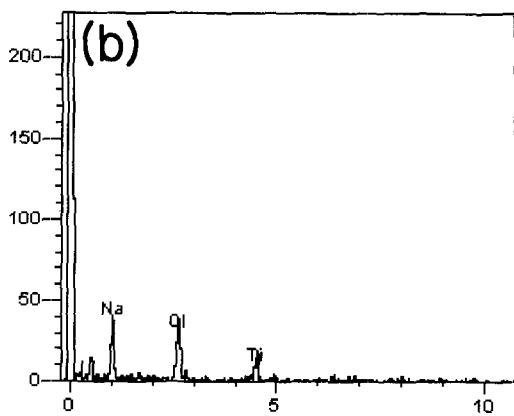


Fig. 5. SEM image(a) and EDS spectrum(b) of as-produced powder collected from flame condition 3.

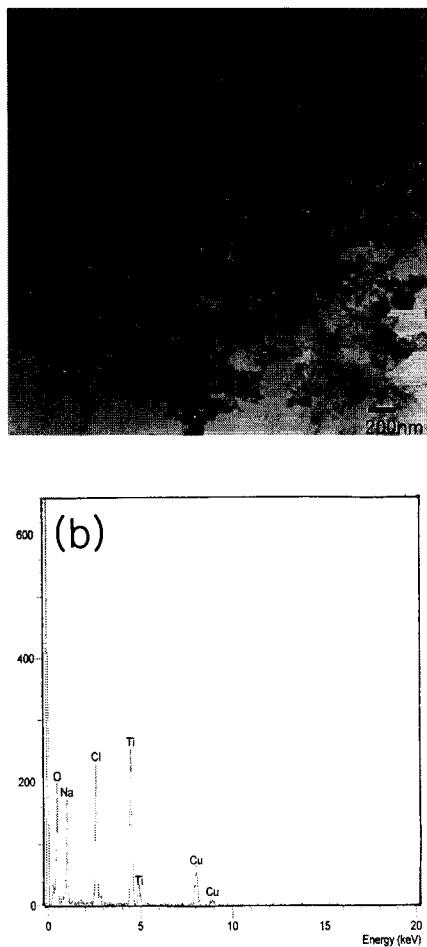


Fig. 6. TEM image(a) and EDS spectrum(b) of as-produced powder collected from flame condition 3 (TEM grid was holey carbon on copper).

peak인  $40^\circ$ 의 Ti과  $31.5^\circ$ 인 NaCl의 peak로 이를 예측할 수 있다. 이에 대한 입도 크기를 증명하기 위하여 분말 응집이 최대한 억제된 상태에서 LPSA를 사용하여 측정한 결과 평균 250nm의 값을 얻었으며, SEM에 의한 분석 데이터 값과 유사한 범위를 나타내고 있다. Fig. 6(a)는 TEM에 의한 합성된 분말들의 미세조직으로 20,000배의 배율로 관찰한 결과 분말들은 150–200nm의 크기를 갖는 구형의 형태로 대체적으로 분말간의 응집성향을 보이고 있으나 부분적으로는 느슨하게 결합되어 있다. 이러한 크기의 분말들 주변에는 작은 100nm 이하의 크기를 갖는 분말들도 관찰되었다. 나노 크기의 분말 분석에는 여러 가지 방법이 있으나 TEM을 이용하여 line에 따라 입도를 측정하는 분석 방법도 많이 쓰이고 있다.<sup>8,9)</sup> 실험결과 TEM에 의한 분말 크기는 SEM 또는 LPSA 분석 결과와는 그 크기에 있어서 50nm 이상의 차이를 관찰할 수 있는데 이러한 차이는 최적 조건에서 측정된 LPSA에 의한 분석일지라도 분말들의 일부 응집체들이 큰 단일 분말로 간주되기 때문이다. 이와 같은 TEM 분석을 통해 얻어지는 분말 크기 해석은 TEM의 우수한 분해능과 최대 수 백개의 분말의 입도 측정에 따른 통계처리로 그 측정 범위의 정확도는 떨어지지

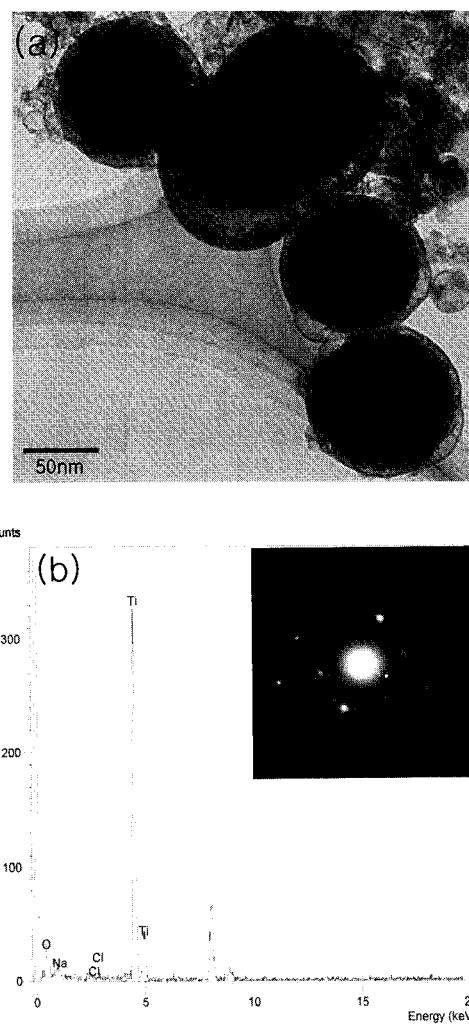


Fig. 7. TEM image(a) and SAD pattern(b) of as-produced powder collected from flame condition 3.

않는다고 볼 수 있다. 연소조건 3에서 얻어진 분말을 고배율로 관찰한 미세구조에서는 Fig. 7(a)와 같이 평균 80nm 되는 구형의 분말들이 얇은 막에 의해 캡슐 되어 있는 것을 관찰할 수 있다. Axelbaum 등<sup>5~7)</sup>에 의하면 캡슐화된 분말들은 구형 또는 각형으로 존재하며, 단분말 또는 수 개의 단분말로 캡슐화 되어 agglomeration을 최대한 억제하고 대기중에서의 산소와의 반응 및 오염을 차단한다고 하였다. 평균 80nm 되는 분말을 감싸고 있는 얇은 층은 NaCl로 판단되며 이는 Fig. 7(b)로 확인할 수 있다. Fig. 7(b)과 같이 EDS 분석 결과, Ti peak이 다른 Na, Cl 및 O의 peak에 비해 상당히 높게 관찰됨을 알 수 있고, 우측상단의 SAD(Selected Area Diffraction) 패턴으로부터 hexagonal의 구조를 갖는 Ti로 이는 NaCl에 둘러싸여 있는 것을 나타낸다. 이와 같은 결과로부터 얻어진 Ti 분말은 평균 80nm의 크기를 갖지만 Ti를 감싼 NaCl 분말은 상대적으로 넓은 범위에서의 150–200nm 정도의 큰 분말을 형성한다. 즉 순수 Ti 분말을 NaCl이 감싸고 있으며 부분적으로 수 개의 Ti 분말을 감싸므로써 전체적인 분말 크기가 증가하는 것을 뜻한다. 또한 부분적으로 Ti 분말이 서로 강한

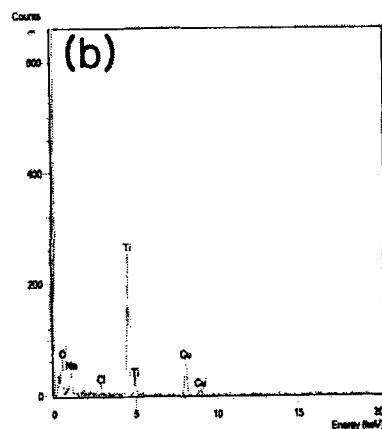
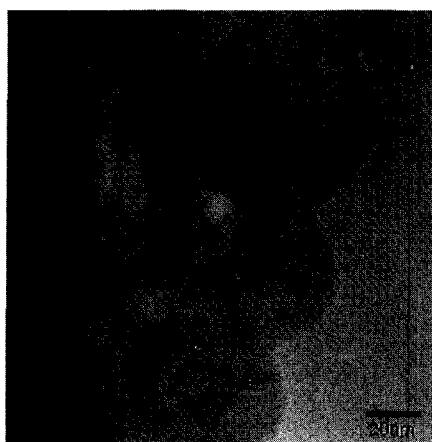


Fig. 8. TEM image(a) and EDS spectrum(b) of as-produced powder collected from flame condition 5.

응집이 되어 있는 것을 볼 수 있는데 이는 전구체의 과포화도가 상대적으로 감소하여 조대화된 것으로, 일반적인 기상 합성법에서 과포화도가 증가할 경우, 응집된 분말들이 높은 반응온도에서 소결되어 큰 분말을 형성<sup>8,9)</sup>하는 현상과 반대되는 것으로 이는 화염온도가 기존의 단열온도 보다 낮은 온도에서 일어남과 동시에 소결 온도에 훨씬 못 미치는 온도구간으로 소결되지 않은 분말 자체 크기를 유지한 것으로 사료된다.

일차분말 크기 제어는 기상합성에서는 중요한 인자 중에 하나이다. 연소 조건 5에서는 Fig. 8(a) 와 같이 20nm 정도 되는 Ti 분말이 NaCl에 둘러싸여 있는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 부분적으로는 NaCl 자체가 균일하게 핵생성되어 Ti이 없는 분말도 형성될 수 있다. 실험결과, 이러한 현상은 국부적으로 발생되었는데 이는 열역학적으로 계산된 단열온도 (adiabatic temperature : 864°C)에 비해 Fig. 4와 같이 상대적으로 낮은 온도에서의 반응과 과량으로 공급되는 Na증기에 의한 화학양론 (stoichiometry)에 위배되기 때문에 부분적으로 생기는 현상으로 사료된다.<sup>5,6)</sup> 이와 같은 실험결과로부터 각 연소조건에 따른 분말 크기 변화에 대한 해석은 전구체 ( $TiCl_4$ )의 농도 증가현상과 함께 기상 합성으로 분말제조시 공정설계에 중요한 인자가 될 수 있는

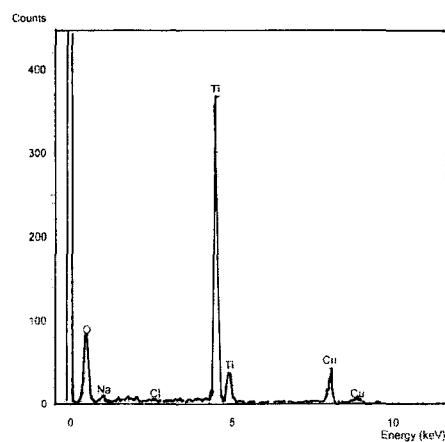
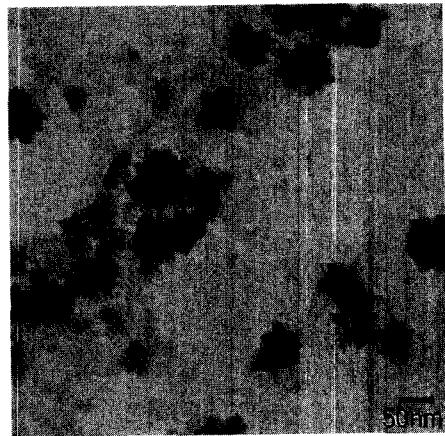


Fig. 9. TEM image and EDS spectrum after the salt is removed by sublimation at 800°C in vacuum.

Kelvin 효과로 설명이 가능하다. 여기서 Kelvin 효과는 과포화도와 임계핵 크기의 상관관계를 설명한다.<sup>6,10,11)</sup> 과포화도가 증가하면 핵의 Kelvin 직경이 감소하므로 많은 수의 미세한 분말이 형성되고 과포화도가 낮은 경우는 반대로 적은 수의 조대한 분말이 형성되는 것으로 연소 조건 2에서 가장 작은 분말 크기를 갖는 Ti이 생성되어야 하지만 본 공정조건에서는 생성된 분말 안에 core(Ti)가 없는 shell 구조를 갖는 분말만이 존재하였다. 이러한 현상은 이미 전술한 바와 같이 적은 양의 Na 증기가 전구체인 halide기를 완전하게 제거하지 못하고 화학양론비에 위배되면서 나타나는 것으로 Fig. 3의 XRD 실험결과 연소 조건 3과는 틀리게 주 peak이 아닌 다른 곳에서 낮은 한 개의 Ti peak만이 관찰됨으로써 이를 간접적으로 설명할 수 있다. 연소 조건 5인 경우, 전구체의 과포화도가 작아져 연소 조건 2와는 반대로 큰 입자가 형성되어야 하지만, 3 l/min의 많은 Na 증기의 공급으로 충분한 화학양론비의 형성과 Ti 분말 간의 응집현상을 저지시켜 생성초기 분말을 유지한 것으로 사료된다. 이에 대한 보다 명확한 원인 규명을 위하여 정량적인 실험이 앞으로 요구되어진다.

Coflow 공정에 의해 얻어진 금속분말은 둘러싸여진 NaCl 코팅층을 제거해야만 최종적으로 얻을 수 있다.

NaCl을 제거하고 안정된 순수 Ti 분말을 얻기 위한 방법으로는 두 가지가 행해지는데 첫째는 증류수에 의한 NaCl의 제거와 sublimation에 의한 NaCl의 제거이다. 본 연구에서는 진공에서 800°C로 2시간 열처리하여 NaCl을 제거하였다. 진공열처리하고 난 후의 분말을 TEM으로 관찰한 결과, Fig. 9와 같은 조직을 얻었다. 그림에서 알 수 있듯이, 분말 크기는 80nm에서 150nm로 구형 상태가 아닌 약간의 굴곡이 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 굴곡으로 구성된 분말을 TEM-EDS로 분석한 결과, Ti peak이 Na, Cl peak에 비해 월등히 높게 관찰되었고 상대적으로 작은 O peak이 관찰되었다. 본 연구에서는 진공열처리 시 외부 공기와의 차단을 위해 백금도가니로 최대한 밀폐를 시켜 실험을 하였음에도 불구하고 대기에 노출되면서 산화가 일어난 것으로 판단된다. 특히 나노 크기의 분말은 순금속뿐만 아니라 화합물일지라도 고온 열처리 후 대기 중에 노출되는 순간 마이크론 크기의 분말 보다 산화가 쉽게 된다.<sup>7)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구는 SFE 기술에 의한 나노 크기의 Ti 분말의 합성 및 공정개발에 대한 연구로서 각 공정조건에서의 분말 특성을 관찰하였다. 그 결과로부터 NaCl에 캡슐화된 평균 80nm 크기의 Ti 분말을 얻을 수 있었으며 각 공정 변수와 분말특성에 대한 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 화염에 의한 온도분포는 반응기 상부 약 50mm까지는 화염 중앙부 온도가 연소반응이 활발히 일어나는 바깥쪽 지역 보다 낮게 나타났으나, 축방향 약 70mm 이상부터는 화염 중앙부의 온도가 바깥쪽 보다 높게 관찰되었다.

2) X-ray 분석결과, 연소 조건 3에서 안정된 Ti 및 NaCl 상이 관찰되었으며, 이는 TEM을 통해 Ti이 NaCl에 캡슐화 되어있는 것을 확인하였다.

3) NaCl을 제거하기 위해 합성된 분말을 800°C에서 열처리한 결과, 80-150nm 크기의 Ti 분말을 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 차세대 신기술 개발사업의 일환인 고기능 나노 복합재 개발 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Gleiter, *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000).
2. J.K. Park, *Trends in Metals & Materials Eng.*, **4**, 7, 4 (2001).
3. B.K. Kim, C.J. Choi, *Trends in Metals & Materials Engl.*, **13**, 2, 26 (2000).
4. M.S. Wooldridge, *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. **24**, 63 (1998).
5. R.L. Axelbaum, *Powder Metallurgy*, **43**, 4, 323 (2000).
6. R.L. Axelbaum, D.P. Dufaux, C.A. Frey and S.M. L. Sastry, *Metal. and Mater. Transactions B*, **28B**, 1199 (1997).
7. D.P. Dufaux and R.L. Axelbaum, *Combustion and Flame*, **100**, 350 (1995).
8. H.D. Jang and S.K. Kim, *Materials Research Bull.*, **36**, 627 (2001).
9. Y. Suyama, K. Ito and A. Kato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1993 (1975).
10. S.Y. Kim, J.H. Yu, J.S. Lee, J.R. Kim and B. K. Kim, *J. Kor. Cer. Society*, **36**, 7, 742 (1999).
11. W.C. Hind, *Aerosol Tech.*, p.252, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.