

## 플라즈마아크방전(PAD)법으로 제조된 FeAl 나노분말 특성

박우영<sup>1,2</sup> · 윤철수<sup>2</sup> · 유지훈<sup>2</sup> · 오영우<sup>1</sup> · 최철진<sup>2</sup>

<sup>1</sup>경남대학교 신소재공학부

<sup>2</sup>한국기계연구원 재료연구부

### Preparation of FeAl nanopowders by Plasma Arc Discharge Process

Woo-Young Park<sup>1,2</sup>, Cheol-Su Youn<sup>2</sup>, Ji-Hun Yu<sup>2</sup>, Young-Woo Oh<sup>1</sup> and Chul-Jin Choi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701, Korea

<sup>2</sup>Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-831, Korea

(Received 22 October 2004 ; Accepted form 8 December 2004)

**Abstract** Nano sized FeAl intermetallic particles were successfully synthesized by plasma arc discharge process. The synthesized powders showed core-shell structures with the particle size of 10-20 nm. The core was metallic FeAl and shell was composed of amorphous  $Al_2O_3$  and a little amount of metallic  $Fe_3O_4$ . Because of the difference of Fe and Al vapor pressure during synthesis, the Al contents in the nanoparticles depended on the Al contents of master alloy.

**Key words** : FeAl nanoparticle, Plasma arc discharge

### 1. 서 론

최근 전자, 정보통신 및 생명공학 산업의 급속한 발전으로 나노분말에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>1-4)</sup>. 특히 금속 나노분말의 물리적, 화학적인 특성들은 입자형상, 크기, 표면구조 등의 입자특성에 크게 의존하며, 나노미터 크기의 입자가 되면 체적특성은 감소하고 표면특성이 두드러지게 나타나 입자크기가 마이크로에 비해 예상치 못한 독특한 새로운 물성이 관찰됨에 따라서 전기 전자 분야뿐만 아니라 촉매, 생명공학 및 의학 등 각종 산업분야에 응용이 기대된다. 이러한 입자특성은 제조방법에 따라 많은 차이를 보인다. 특히 금속간화합물(intermetallic compound)은 그들의 독특한 특성 즉 내부식성, 고용점 및 뛰어난 기계적 특성으로 인해 많은 관심을 받고 있다<sup>5-7)</sup>. Ti, Ni, Co 등 알루미늄아이드(aluminide)를 기초로 두는 중간상은 높은 온도, 1000°C 이상에서 산화와 부식에 대한 저항성이 우수하여 공구, 열전재료, 섬유나 종이 절단기 및 파이프와 고온 가스필터로 사용

가능하다. 한편 철계 금속간화합물의 경우 특히 분말 야금, 자기기록재료 및 자기유체 등 잠재적인 응용이 가능하다. 그러나 벌크재료 FeAl는 상온에서 내구성 및 고온에서 낮은 강도치를 보인다. 이러한 기계적인 특성은 출발 물질의 입자크기, 형상 그리고 표면구성에 두드러진 영향을 받는 것으로 보고되었다<sup>8)</sup>. 따라서 고온에서도 높은 결합강도 및 내구성 등의 특성을 갖는 미세한 분말제조가 우선시 되고 있다. 현재 기계적 합금화방법을 통해 미세입자 제조는 800시간 동안 볼밀링 후 소량의 Fe 함유를 피할 수 없다고 보고하였다. Perez<sup>6)</sup>의 경우 액체질소 온도에서 cryogenic milling을 통해 나노입자를 제조한 결과, 입계의 이동을 제한하는  $Al_2O_3$ 와 AlN의 형성으로 열적 안정성은 Fe 나노분말의 경우보다 월등히 높은 결과를 얻었다. 그러나 볼밀링 방법은 볼과 분위기에 따른 불순물 오염, 높은 응집성 제거가 거의 불가능한 단점이 있다. 입자크기에 많은 영향을 받는 이런 특성을 고려해서 좋은 결합강도 및 내구성을 갖는 미세한 입자생성이 중요하다. 그러나 국내에는 기상법

을 통한 FeAl 나노분말제조에 대한 연구는 미비한 실정이다.

불밀링을 통해 제조된 나노분말의 경우 불순물함유가 불가피한 것으로 알려져 있으나, 기상법 중에서 물리적인 방법으로 나노분말 제조가 가능한 플라즈마 아크방전법은 100 nm 이하의 입자 크기를 가진 무응집, 고순도 금속 및 합금제조가 용이하다. 즉 두 전극 사이에 전기적 아크를 발생시켜 금속고체를 용융 증발시킨 후 냉각된 가스내에서 응축시킴과 동시에 삽입된 운반가스의 강제적 유동으로 금속 고체 원료 증기의 농도를 감소시키고 성장시간을 낮추어 입자크기가 작은 나노분말 제조가 가능하다. 또한 기상법에서 문제가 되는 낮은 생산성을 양극인 금속봉을 연속적으로 공급하여 증발시킴으로서 나노분말의 연속생산이 가능하며 동시에 한번 주입된 가스를 챔버 내에 연속 순환시켜 분말 제조가 가능한 장점을 가지고 있다.

본 연구는 플라즈마 아크방전법으로 FeAl 나노분말 합성과정에서 모합금(master alloy)의 알루미늄 조성변화가 FeAl 나노분말의 미세구조, 표면특성 그리고 자기적 성질에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에 사용된 PAD 장비의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 본 실험에서는 Fe와 Al 혼합분말 성형체를 양극으로, 텅스텐봉(2%, 토륨 함유)을 음극으로 사용하였다. 출발물질은 전해철 덩어리를 진공용해로

에서 용해한 뒤 ingot을 제조 후 다시 원하는 크기로 가공하는 기존의 방법과는 달리 분말을 혼합하여 일축가압성형으로 제조하였다. 이는 기존방법보다 저비용으로 성형체 제작이 가능할 뿐 아니라 합금조성의 제어가 가능하다는 장점이 있다. 출발물질 준비는 Fe분말에 Al분말을 2.5~20wt%을 각각 첨가하여 10분 동안 혼합(blending)을 거친 후 성형체를 제조하였다. 대기 불순물 오염을 방지하기 위해 챔버 내 압력을  $3.0 \times 10^{-1}$  Pa까지 진공 배기한 뒤 플라즈마 생성과 입자수송 두 가지 역할로서 사용되는 분위기가스(Ar+20vol%H<sub>2</sub>)를 챔버압력이 150 Torr까지 유입하여 아크를 발생시킨 후 입력전류를 150 A로 고정된 뒤 분말을 제조하였다. 생성된 나노분말은 대기와 접촉 시 급격한 산화반응으로 인한 폭발 위험성이 있어 분말제조 후 혼합가스(Ar+1vol%O<sub>2</sub>)를 유입시켜 2시간 동안 안정화처리를 하였다.

포집된 나노분말의 상분석은 X선 회절 분석기(X-ray Diffraction; XRD, Philips)를 이용하였고, 출발분말과 합성분말의 조성분석을 관찰하기 위해 유도결합플라즈마(Induced coupled plasma, ICP)분석을 하였다. 또한 합성분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET)의 질소 흡착법을 이용하여 측정하였으며 이 비표면적으로부터 분말이 구형이라는 가정하에 분말의 평균 입도를 계산하였다. 전체적인 분말의 형상은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy; TEM) 및 고분해능투과전자현미경(HRTEM)으로 관찰하였으며, 표면분석은 X선 광전자 분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)을 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

출발물질(master alloy)과 제조된 나노분말의 조성 변화 관찰을 위해 유도결합플라즈마(ICP) 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. 알루미늄 2.5wt%을 함유한 출발물질(master alloy)의 경우, 합성 후 함유량이 11wt%로 증가하였으며, 10wt% 이상의 알루미늄을 함유한 출발물질에서는 합성 후 나노분말 내 알루미늄의 함유량은 급격히 증가하는 경향을 보였다. Liu 연구에 따르면 플라즈마 아크방전법에서 0.1 MPa 챔버압력하에 분위기가스를 Ar(50vol%)+H<sub>2</sub>(50vol%)로 조절 후 실험한 결과를 보면, Fe와 Al의 경우 각각 0.184와 0.411의 속도로 생성된다고 보고하였다<sup>7)</sup>. 즉

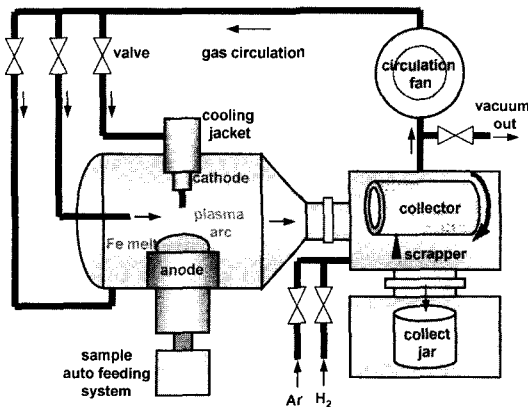


Fig. 1. Schematic diagram of the Plasma Arc Discharge process.

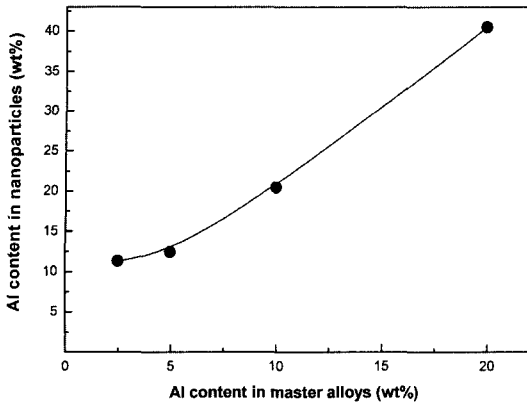


Fig. 2. ICP result of FeAl nanopowders with Al content.

출발물질과 생성물질의 조성변화는 분말제조 시 두 물질(Fe와 Al)의 증기압 차이에 상응하며 이는 나노 분말의 생성속도에 큰 영향을 준 결과로 판단된다. 그러므로 생성된 나노분말 내 Fe와 Al의 조성비율 변화는 출발물질 내 조성변화 조절을 통해 가능한 것으로 사료된다.

동일한 조건에서 출발물질의 조성변화를 통해 제조된 분말을 X선회절분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. 제조된 나노분말은 FeAl로 형성되었음을 알 수 있었다. 이는 불밀링을 통해 제조된 분말과 달리 불순물의 오염이 없는 것으로 판명되었다.

입자 표면과 형상을 분석하기 위해 제조된 FeAl 나노분말의 HRTEM 분석결과를 그림 4에 나타내었

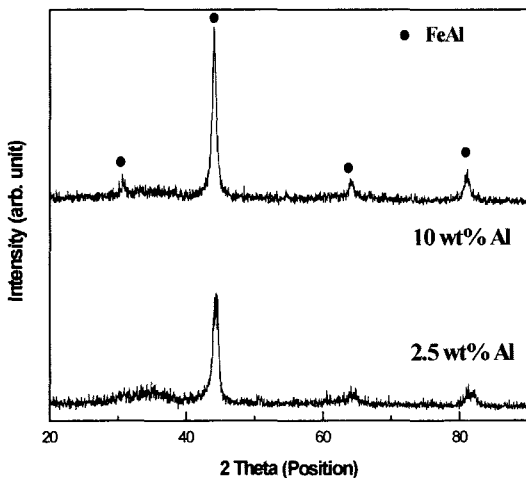


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of FeAl nanoparticles.

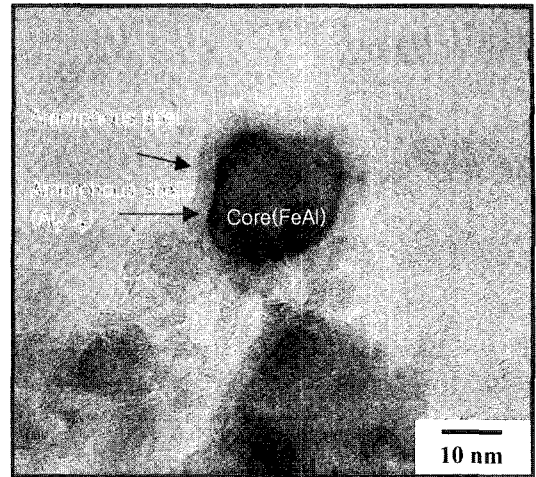


Fig. 4. HRTEM micrograph of FeAl nanoparticles showing the metallic core and oxide shell.

다. 제조된 분말은 기상법에서 전형적으로 나타나는 core/shell 구조를 나타냈으며 표면층(shell)은 약 4 nm 정도의 두께로 표면에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 내부 core에 존재하는 FeAl은 규칙적인 격자상이 관찰되었으나 표면층은 규칙적인 격자상이 관찰되지 않아 비정질층으로 구성된 것을 알 수 있었다. 모든 변수에서 제조된 Fe 나노분말은 표면층이 존재하나 X선 회절 분석에서 검출되지 않았다. 그 이유는 표면층은 Fe 분말입자 크기에 비해 체적비가 상대적으로 작아져 검출되지 않은 것으로 판단되어진다<sup>3)</sup>.

보다 명확한 표면층 성분분석을 위해 X선광전자분광분석(XPS)을 시행하였고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 제조된 나노분말을 표면분석 결과, Fe, Al, O 그리고 C 결합에너지 피크의 존재를 확인할 수 있었다. 청정 전(as-prepared)과 청정 후(surface cleaned) 시료의 결합에너지 피크강도 비교시, 탄소(carbon)는 대기 중 불순물 CO<sub>2</sub>로부터 표면에 흡착된 것으로 청정 후 대부분 없어지며, Fe 및 Al의 피크 강도 증가는 내부에 core(FeAl) 존재를 단적으로 보여준다. 표면층 구성성분을 파악하기 위해 Al2p 결합에너지 피크를 Fitting 처리한 결과, 표면 청정 전(as-prepared) 시료의 경우 Al2p 결합에너지 74.14 eV와 에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 AlOOH가 관찰되었고, 알곤가스를 이용하여 표면 청정 후(surface cleaned) 결합에너지 피크는 74.14 eV에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 대부분을 차지하

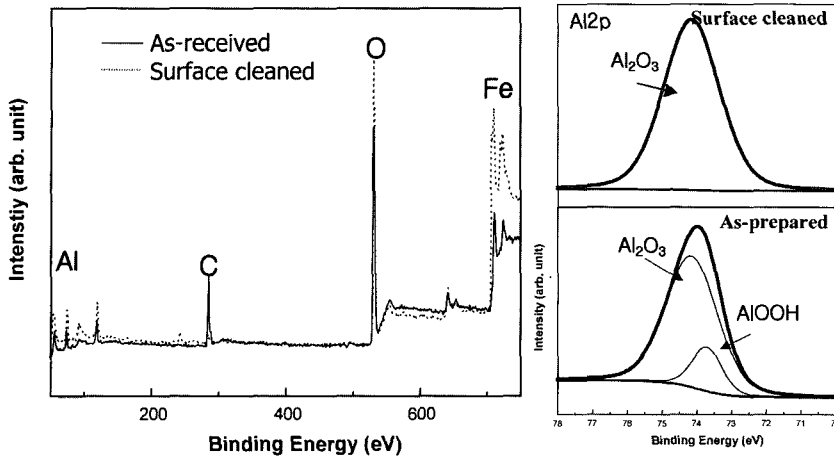


Fig. 5. XPS analysis of FeAl nanopowders synthesized at 2.5wt% of Al content.

는 것으로 나타났다. 또한 Fe2p<sub>3/2</sub> 결합에너지 710.4 eV 소량의 산화철이 존재하는 것으로 사료된다. 따라서 그림 4의 미세구조상에서 관찰된 표면층은 대부분 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 소량의 산화철로 구성된 것으로 판단된다<sup>9)</sup>.

분말제조시 두 물질의 증기압 차이로 인해 Al의 생성비율은 Fe보다 높아 처음엔 Fe원자와 결합하여 FeAl을 생성한 뒤 Fe보다 낮은 표면장력으로 인해 표면은 Al rich 영역으로 형성된 것으로 판단된다<sup>5)</sup>. 이러한 표면층이 형성된 원인은 분말제조 후 안정화 처리 목적으로 주입된 혼합가스 중 산소와 표면에 형성된 Al 및 소량의 Fe 원자들이 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 소량의 산화층을 형성한 것으로 사료된다. 이 산화층은 나노분말의 표면안정성 및 산화방지에 효과적인 역할뿐 아니라 앞에서 기술한 기계적인 특성 향상에 많은 영향을 미칠 것으로 사료된다<sup>5,9)</sup>.

제조된 나노분말의 평균 입자크기를 파악하기 위해 BET(질소 흡착법)로 측정한 결과를 그림 6에 나타내었다. 알루미늄 함유량의 증가에 따라 FeAl의 평균입자크기는 거의 동일한 10-20 nm 정도의 범위에서 변화하였다. 분말생성 중 알루미늄의 증발비율이 철보다 높아 출발물질 내 알루미늄 함유량의 증가시 제조된 나노분말의 입자크기는 증가할 것으로 예상되었으나, 입자크기는 알루미늄의 함유량에 큰 영향을 받지 않는다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 나노분말의 크기 및 형상을 관찰하기 위해 TEM 분석결과를 그림 7에 나타내었다. 제조된 나노분말의 형태

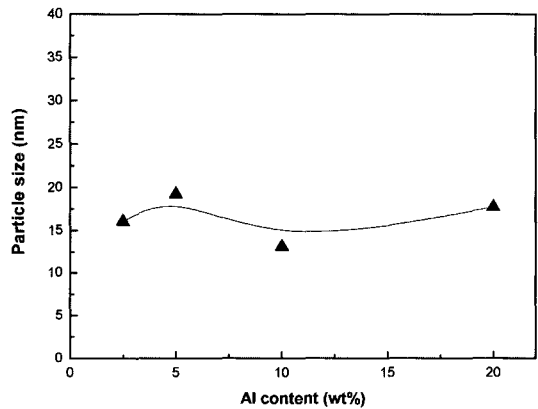


Fig. 6. Variation of FeAl nanoparticle size with Al content.

는 자성금속이 수십 나노미터의 입자크기로 될 경우 입자 하나 하나가 자석의 기능을 하여 자기에너지 (magnetic energy)를 최소화하기 위해 길게 붙어 나열된 사슬구조(chain structure)를 보였다. 또한 비교적 구형의 균일한 분포상태를 보여주며 10-20 nm의 입자크기를 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 BET결과와 잘 일치하였다. 이처럼 플라즈마 아크방전법에서 알루미늄 함유량변화에 따라 제조된 나노분말의 입자크기는 출발물질의 조성과는 무관한 것으로 사료된다. 이전 연구에 의하면 플라즈마 아크방전법에서 입자크기는 분위기 가스 내 수소의 함유량에 많이 의존하는 경향을 보였다<sup>10)</sup>. 즉 수소와 용융금속과의 용해방출거동으로 금속증기의 생성비율의 조절이

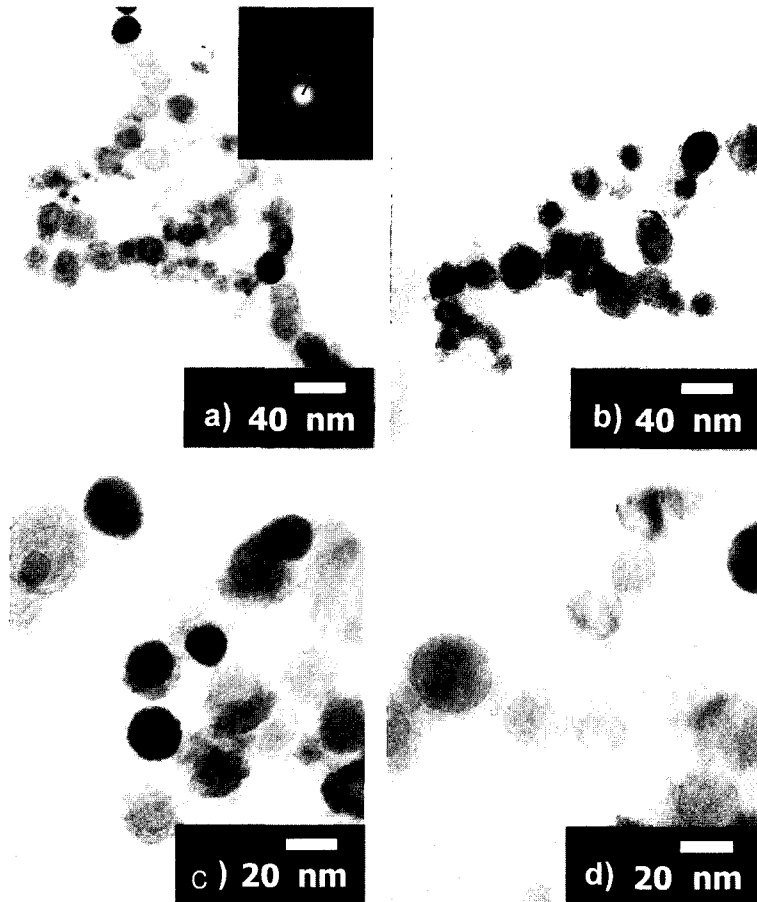


Fig. 7. TEM images of FeAl nanoparticles synthesized at (a) 2.5, (b) 5, (c) 10 and (d) 20 wt% of Al contents in the master alloy.

가능하였다. 그러나 본 실험에서는 분위기 가스 내 수소비율이 고정되어 수소의 영향으로 입자크기 변화를 기대하기 힘들었다.

상기 결과를 종합하면, 플라즈마 아크방전법에서 출발물질의 조성변화를 통해 각각의 입자특성이 다른 분말 제조가 가능하였으며, 이는 분말특성과 조성 변화는 민감한 상호관계가 있어 PAD 공정을 이용한 나노분말 제조시 분말특성 제어에 출발물질 내 조성 변화의 중요성을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

플라즈마 아크방전법을 이용하여 출발물질 내 알루미늄의 조성변화를 통해 단분산된 구형의 FeAl 나

노분말을 제조할 수 있었다. 제조된 나노분말의 상분석시 FeAl 임을 확인할 수 있었고, 분말제조 시 Fe와 Al의 증기압 차이로 인해 출발물질과 생성물질의 Al함유량의 차이가 나타났다. 입자크기는 약 10-20 nm 정도이며, 조성변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 제조된 나노분말의 형상은 core/shell 구조를 나타냈으며 core는 FeAl, shell은 다수의 비정질  $Al_2O_3$ 와 소량의 산화층으로 구성되어 있었다.

#### 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** (2003) 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. Y. B. Pithawlla, M. S. Shall and S. C. Deevi: Intermetallics, **8** (2000) 1225.
6. Perez RJ, Huang B and Lavernia EJ: Nanostructured Materials, **7** (1996) 565.
7. Tong Liu, Yonghua Leng and Xingguo Li: Solid State Communications, **125** (2003) 391.
8. Jartych E, Zurawica JK, Oleszak D and Pekala M: Nanostructured Materials, **12** (1999) 801.
9. D. Y. Geng, Z. D. Zang, W. S. Zhang and P. Z. Si: Scripta Materialia, **48** (2003) 593.
10. W. Y. Park, C. S. Youn, J. H. Yu, Y. W. Oh and C. J. Choi: Korean Journal of Materials Research, **14**(7) (2004) 511.