

난류 용탕 In-situ 합성 믹서의 설계 및 Cu-TiB₂ 나노 복합재료의 제조

최백부 · 박정수 · 윤지훈 · 하만영* · 박용호 · 박익민[†]

부산대학교 재료공학부

*부산대학교 기계공학과

Design of Turbulent In-situ Mixing Mixer and Fabrication of Cu-TiB₂ Nanocomposites

Baek-Boo Choi, Jung-Su Park, Ji-Hun Yun, Man-Young Ha*, Yong-Ho Park and Ik-Min Park[†]

School of Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

(2006년 11월 8일 받음, 2007년 1월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Turbulent in-situ mixing process is a new material process technology to get dispersed phase in nanometer size by controlling reaction of liquid/solid, liquid/gas, flow and solidification speed simultaneously. In this study, mixing which is the key technology to this synthesis method was studied by computational fluid dynamics. For the simulation of mixing of liquid metal, static mixers was investigated. Two inlets for different liquid metal meet and merge like 'Y' shape tube having various shapes and radius of curve. The performance of mixer was evaluated with quantitative analysis with coefficient of variance of mass fraction. Also, detailed plots of intersection were presented to understand effect of mixer shape on mixing. The simulations show that the Reynolds number (Re) is the important factor to mixing and dispersion of TiB₂ particles. Mixer was designed according to the simulation, and Cu-TiB₂ nano composites were evaluated. TiB₂ nano particles were uniformly dispersed when Re was 1000, and cluster formation and reduction in volume fraction of TiB₂ were found at higher Re.

Key words In-situ mixing, Static mixer, COV, Cu-based MMCs, Nanocomposite.

1. 서 론

나노 복합재료를 제조하는 방법으로 나노 입자 크기를 가지는 구성상을 서로 혼합하는 방법¹⁻⁶⁾이 가장 많이 사용되고 있으나, 나노미터 크기의 특성을 충분히 발현시킬 수 있는 청정 표면을 가지면서 열역학적으로 안정한 분산상을 기지상에 균일 분산시킬 수 있는 in-situ 공정 기술의 개발이 필요하다.⁷⁻⁹⁾ 난류 용탕 in-situ 합성법은 금속 용탕의 반응성을 제어하여 용탕/용탕, 용탕/고체, 용탕/가스 상호간의 반응¹⁰⁾ 및 혼합을 제어함과 동시에 용탕의 흐름과 용탕의 응고속도를 조절하여 기지상에 나노미터 크기의 분산상을 in-situ에서 합성시킬 수 있는 새로운 재료공정 기술이다. 특히 용탕/용탕의 혼합은 분산상에 많은 영향을 미치기 때문에 원하는 나노 복합재료를 위해서는 혼합의 제어가 필수적이다. 또한 여러 가지 다양한 강화입자의 생성이 가능하고 기존의 용해-주조 공

정에의 도입이 용이하기 때문에 대량생산에 쉽게 부응할 수 있어 경제적인 면에서 효율적이다.

믹서는 크게 교반이 있는 능동 믹서와 수동 믹서로 분류된다. 수동 믹서는 능동 믹서에 비해 혼합 성능은 떨어지지만 움직이는 부분이 없어 구조가 간단하고 밀봉이 잘되어 유지보수가 쉽다. 일반적으로, 수동 믹서 내부에 헬리컬 같은 구조물을 사용하여 유동을 복잡하게 만들어 혼합을 촉진시킨다.

Ottin¹¹⁾은 혼합 현상에 대해 이론적으로 연구를 하였다. Myers 등¹²⁾은 여러 혼합 조건에 따라 수동 믹서와 능동 믹서를 선정하는 flow chart를 소개하고, 수동 믹서의 혼합 과정과 압력강하에 대해 연구하였다. 양희천 등^{13,14)}은 수치해석과 실험을 통하여 수동 믹서의 유동특성과 혼합 특성을 연구하였다.

본 연구에서는 나노 복합재료 제조를 위한 용탕의 혼합과정의 이해를 위하여 세 가지 형상의 수동 믹서를 선정하여 해석하였다. 또한 해석을 바탕으로 믹서를 설계하여 Cu-TiB₂ 나노 복합재료를 제조하였으며, 믹서 설계에 따른 나노 복합재료의 미세조직을 분석하였다.

[†]Corresponding author

2. 실험 방법

수치해석 방법으로 믹서 내 유체에 대한 지배방정식은 질량보존 방정식, 운동량 보존 방정식을 수치 해석의 한 방법인 SIMPLE 법을 사용하여 해석하였다. 난류모델은 일반적으로 많이 쓰이는 표준 $k-\varepsilon$ 모델을 이용하였고, 농도장을 해석하기 위하여 Species Transport Equation을 이용하였다. 본 연구에 사용한 질량보존 방정식과 운동량 보존 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial t} \mu \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \left(\frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \right] \\ &\quad - \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho u'_i u'_j) - \overline{\rho u'_i u'_j} \quad (2) \\ &= \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \delta_{ij} \end{aligned}$$

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3)$$

여기서 μ_t 는 난류점성계수, k 는 난류운동 에너지, ε 는 소산율이다.

Species transport model에 적용되는 일반적인 지배 방정식은 다음과 같이 표현된다.¹⁵⁾

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho v Y_i) = \nabla \cdot J_i \quad (4)$$

여기서 Y_i 는 각상의 질량분율(mass fraction)을 나타내고 있으며 위의 방정식의 해로부터 구한다. 특히 여기서 J_i 는 i 상에 관한 확산유량을 나타내는데, 이는 농도의 기울기에 의해 결정된다. 아래와 같은 방정식으로 표현된다.

$$J_i = - \left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{\rho D_i} \right) \nabla Y_i \quad (5)$$

여기서 $D_{i,m}$ 은 혼합상에서 i 상에 관한 확산계수를 나타내며, S_{ci} 는 난류 Schmidt 수를 나타낸다. S_{ci} 는 아래와 같이 정의된다.

$$S_{ci} = \frac{\mu_t}{\rho D_i} \quad (6)$$

여기서 μ_t 는 난류 점성계수이며 D_i 는 난류 확산계수를 나타낸다.

경계조건은 입구에서 유체의 속도를 지정하는 입구조건을 사용하였고, 출구에서는 출구조건을 사용하였다. 벽면은 점착조건을 사용하였고, 벽면의 온도는 작동 유체

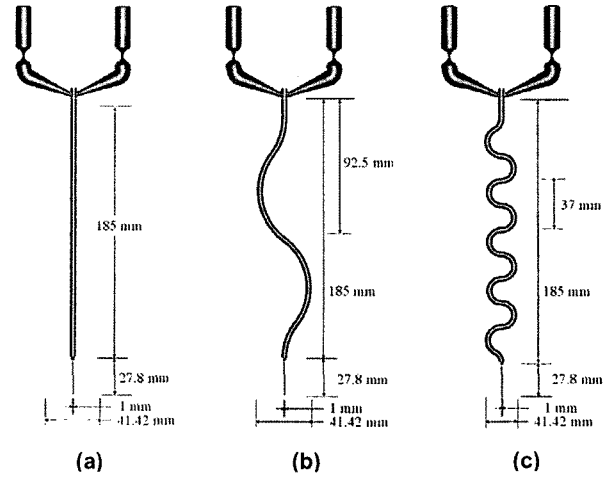


Fig. 1. Geometries of static mixers: (a) straight, (b) curved 1, and (c) curved 2.

인 구리가 혼합 반응 중에 응고되는 것을 막기 위해 구리의 용융점보다 높은 1500 K으로 지정하였다.

본 연구에서는 형상이 혼합에 미치는 영향을 파악하고자 3가지 믹서를 선정하였다. 이번 연구에서는 믹서 내부에 구조물이 없이, 관 자체의 형상에 따른 혼합도를 알아보고자 한 것이다. Fig. 1은 한 개의 직관과 서로 다른 곡률을 가진 두 개의 곡관을 나타낸다. 각 믹서는 직경이 11.5 mm인 2개의 입구가 존재하며, 두 개의 입구가 만나 혼합이 이루어지는 부분(혼합관)의 직경은 4.5 mm이다. 그리고 출구 부분은 관의 지름이 급격히 줄어들어 직경은 1 mm이다.

혼합되는 유체는 용융된 구리가 사용되었다. 본 해석에서 사용된 유체의 밀도는 8000 kg/m^3 , 점도는 0.004489 Ns/m^2 이며, 두 유체가 혼합될 때 혼합물이 가지는 물성치는 혼합물에 포함된 한 종류의 유체가 차지하는 부피비 또는 질량비로써 계산하였고 두 유체간에 대한 질량 확산율은 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 하였다. 질량 확산율은 실험적으로 구할 수 있으며 일반적으로 두 액상간의 혼합인 경우에는 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 알려져 있다.

또한 세 가지 형상의 정적 믹서를 설계하여 해석한 후, 난류 용탕 in-situ 합성에 적합한 직관 형태의 믹서를 선정하여 실제 제작하였다. 믹서는 석영으로 제작하였으며 Fig. 2는 석영 믹서의 개략도이다. 제작된 믹서를 사용하여 Cu-TiB₂ 나노 복합재료를 제조하였으며, Cu-TiB₂ 나노 복합재료에 미치는 레이놀즈 수(Reynolds number: Re)의 영향을 알아보았다.

Cu-TiB₂ 나노 복합재료는 난류 용탕 in-situ 합성법으로 제조되었다. 제작된 석영 믹서 내에 Cu-Ti와 Cu-B 혼합금을 각각 장입한 후 난류 용탕 in-situ 합성 장치 내부를 10^4 torr 이하로 유지한 후 고순도 Ar 가스 분위기에서 고주파 유도 용해를 사용하여 용해시켰다. 용해된 모

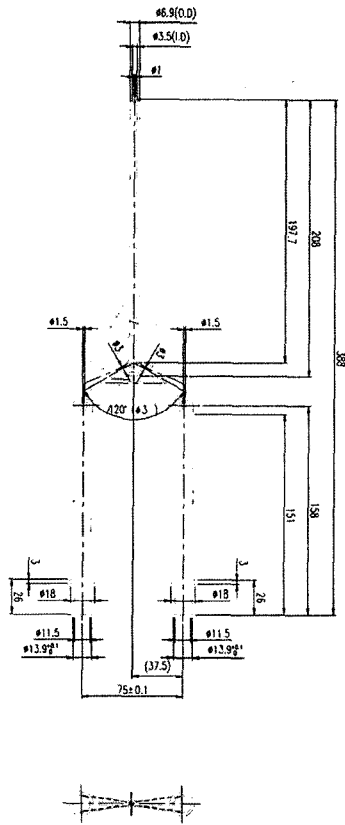


Fig. 2. Schematic diagram of straight static mixer.

합금을 직경 0.22 m 크기의 구리 롤러에 4000 rpm의 속도로 melt spun시켰다. 제조된 리본은 두께가 약 28 μm 이고 폭은 약 1.5 mm였다. 난류 용탕 in-situ 합성법으로 제조된 나노 복합재료의 구성상을 측정하기 위하여 X선 회절(XRD) 및 광전자 분광기(XPS)를 사용하였다. 그리고 나노 입자의 존재 및 분산 정도를 알아보기 위하여 주사식 전자현미경(SEM)과 투과식 전자현미경(TEM)으로 나노 복합재료의 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 레이놀즈 수(Reynolds number: Re)를 사용하여 mixer 출구의 속도를 나타내었다. Re의 정의는 다음과 같다.

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (7)$$

여기서 ρ는 유체의 밀도를, v는 출구 평균 속도를, D는 출구의 직경을, μ는 유체의 동점성 계수를 나타낸다.

Fig. 3은 Re가 3000일 때 관 단면의 속도 contour를 보여준다. 유체는 좌에서 우로, 위에서 아래의 순서로 흘러간다. 직관의 경우 동심원을 그리며, 그 모양이 유지된다. 곡관의 경우는 관의 형상에 의해 등속을 나타내는 선이 휘어지게 되는데 곡관 1 보다 곡관 2가 더 많이 휘어진다. 운동량이 큰 부분이 관의 형상에 따라 좌우로 치우쳐 분포되는 것을 볼 수 있다.

최초 두 개의 입구로부터 유입된 유체는 두 개의 입구가 만나면서 혼합이 일어난다. Fig. 4는 3가지 형상의 믹서의 혼합을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 두 유체가 만남 직후 대부분의 혼합이 일어나지만, 그 이후에는 혼합의 정도를 판별하기 쉽지 않다. 혼합의 정도를 정량적으로 나타내기 위해 다음과 같이 COV(covariance of variation)를 정의 한다.

$$COV = \frac{\sigma}{x_m} = \frac{\sqrt{\frac{\sum(x_i - x_m)^2}{N-1}}}{x_m} \quad (8)$$

여기서, σ는 표준 편차, x_m은 평균 그리고 N은 표본의 개수를 나타낸다. 일반적으로 공업 용도로는 COV가 0.05 정도이면 충분히 혼합되었다고 할 수 있고, 물감의 혼합에 대해서는 0.01 보다 작아야 충분히 혼합이 되었

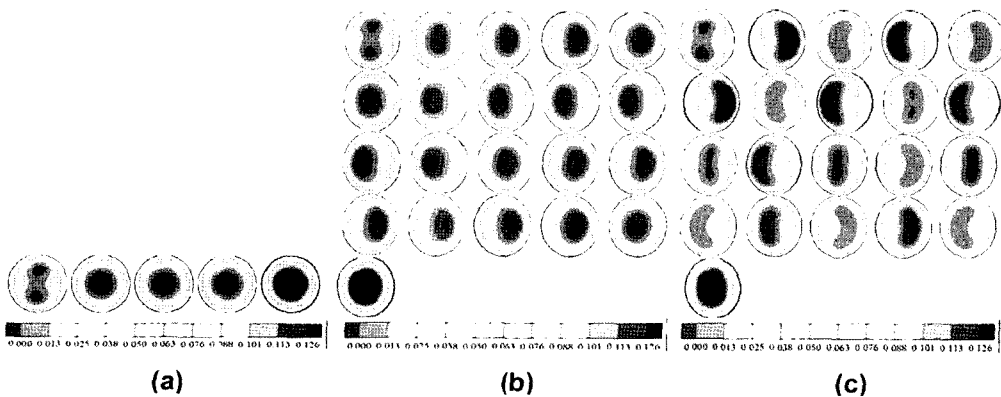


Fig. 3. Velocity contour at the cross section of the static mixer at Re=3000: (a) straight, (b) curved 1, and (c) curved 2.

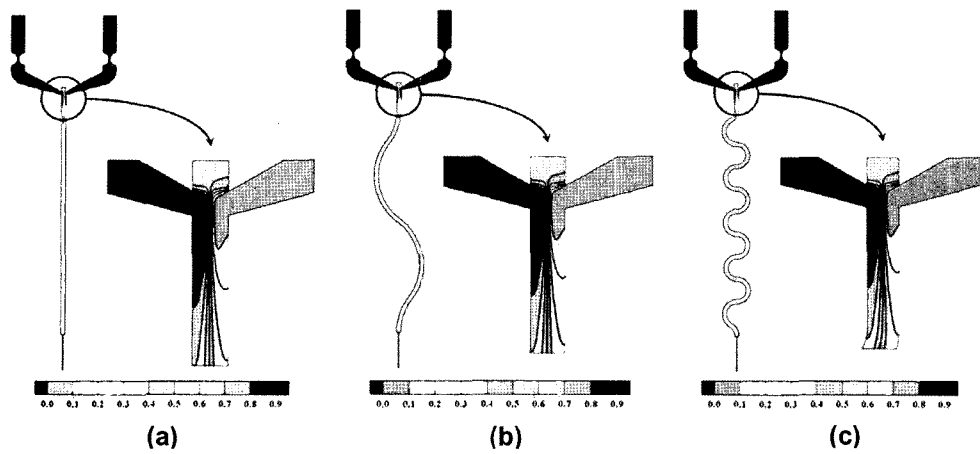


Fig. 4. Mixing results of each mixers: (a) straight, (b) curved 1, and (c) curved 2.

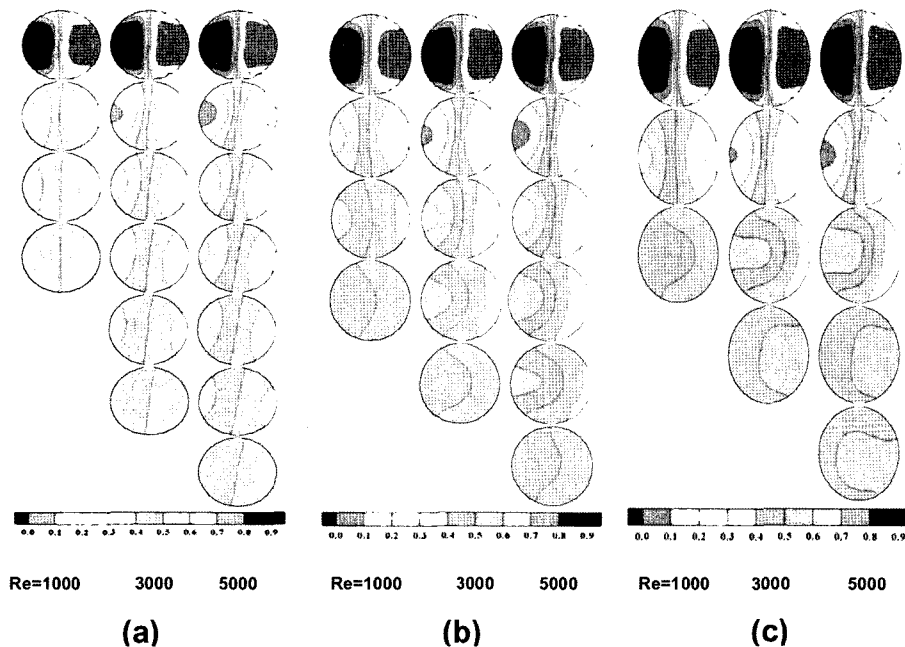


Fig. 5. Mass fraction contour at the cross section of (a) straight, (b) curved 1, and (c) curved 2 static mixer at each Re number.

다고 할 수 있다.

Fig. 5에서는 각 형상에 대한 질량 분율선도(mass fraction contour)를 관의 단면에 나타내었다. Re가 1000일 때 직관의 각 단면을 잘라 혼합도를 나타내었다. 유체가 관을 흘러 내려가면서 혼합이 되는 과정을 볼 수 있다. 일반적인 파이프 내 유동과 같이, 주 유동방향의 속도가 크고, 단면을 가로지르는 속도의 크기는 작기 때문에 분자 확산에 의한 혼합이 지배적이다. 각 유체의 질량 분율 선도가 중심을 기준으로 거의 대칭이며 질량 분율이 0.5를 나타내는 선은 직선으로 나타내고 이것은 Fig. 3(a)의 유동 모양이 관을 따라 흘러감에 따라 대칭인 모습

을 보이는 것과 관계가 있다. Re가 3000, 5000인 경우에도 Re가 1000일 때와 유사한 모양을 가지며, 혼합되는 길이는 Re가 1000일 때보다 길다. 이것은 1000, 3000, 5000에서는 혼합이 분자 확산에 크게 의존하므로 인해, 속도가 빠른 Re=3000, 5000의 경우에 용탕의 운동량 증가로 인해 잔류 시간이 짧기 때문에 혼합할 수 있는 시간이 감소하고 확산에 의한 효과도 감소하므로 혼합이 잘 이루어지지 않는다. 또한 Fig. 5에서 Re가 5000일 때는 3000 보다 혼합이 잘 되지 않았음을 확인할 수 있다.

Fig. 5의 (a)의 경우는 곡관 1에서, Re=1000, 3000,

5000일 때의 경우를 모사한 결과이다. 초기 모습은 직관과 유사 하지만 더 내려 갈수록 직관과는 다른 모습을 볼 수 있다. Fig. 3(b)에서 유동이 믹서의 형상에 의해 좌우로 치우치는 것과 유사하게, 질량 분율이 0.5를 나타내는 선이 휘어져 있는 것을 확인할 수 있다. 직관과 비교할 때 중심에서 서로 다른 혼합도를 가진 유체가 직관보다는 더 넓은 부분을 공유하기 때문에, 이 부분을 통해 더 많은 확산이 일어난다는 것을 의미한다. 또한 관을 따라 흘러감에 따라, 단면을 가로지르는 속도의 크기와 방향의 변화가 직관보다 커서, 대류에 의한 혼합이 발생한다. 여기서 Re가 3000, 5000의 경우에도 직관과 비슷하게 Re=1000 보다 더 늦게 혼합이 되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5(b)는 곡관 1 보다 더 작은 곡률을 가진 곡관 2에서 Re가 각각 1000, 3000, 5000일 때를 계산한 결과이다. 곡관 2는 곡관 1 보다 곡률이 작아서 더 많이 휘어지기 때문에 길이도 곡관 1 보다 더 길며, 훨씬 더 혼합도의 분포가 복잡함을 알 수 있다.

Fig. 6의 (a)는 Re=1000, (b)는 Re=3000, (c)는 Re=5000인 경우에 각각의 형상에 대해 혼합거리에 따른 COV를 그린 것이다. ‘L’은 직관을 나타내고, ‘LW’는 곡관 1 그리고 ‘SW’는 곡관 2를 나타낸다. 앞서 혼합도 분포에서 살펴 보았듯이, 곡관 2, 곡관 1 그리고 직관의 순서로 혼합이 더 잘됨을 알 수 있다. 즉, 분자 확산을 하는 면적이 넓은 순서이고 단면을 가로지르는 속도의 변화가 큰 순서이다. 모든 경우에서 일반적인 산업 용도에서 요구하는 COV=0.05를 만족할 뿐만 아니라 COV=0.01까지 모두 만족한다.

앞의 혼합 모사를 통하여 선정된 3가지 형태의 믹서 중에서 나노 복합재료를 제조하기에 충분한 형상과 혼합도(COV)를 가진 직관형태의 믹서를 선정하여 Cu-TiB₂ 나노 복합재료를 제조하였다. 레이놀즈 수(Reynolds number: Re)를 1000, 3000, 5000으로 변화를 주어 Cu-TiB₂ 나노 복합재료를 제조하였으며, Fig. 7(a)-(c)는 Re가 1000, 3000, 5000 일 때의 Cu-TiB₂ 나노 복합재료의 SEM 사진이다. Re가 1000일 때의 나노 복합재료에서는 약 50 nm 크기의 TiB₂ 나노 입자들이 비교적 균일하게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.(Fig. 7(a)) 하지만 Re가 3000으로 증가하게 되면 TiB₂ 입자들은 비교적 균일하게 분산되어 있으나 나노 복합재료 내의 TiB₂ 나노 입자들의 부피 분율이 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있으며, Re가 5000으로 증가하게 되면 TiB₂ 입자들이 균일하게 분산되지 않고 cluster를 이루고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 레이놀즈 수(Reynolds number: Re)가 증가함에 따라 TiB₂ 나노 입자의 분산이 불균일 해지고 부피 분율이 감소하는 이유는 믹서 내의 두 용탕 간의 in-situ 반응에 의한 혼합은 분자확산에 크게 의존하는데 속도가 빠른 Re=3000, 5000의 경우에 잔류 시간이 짧기 때문에

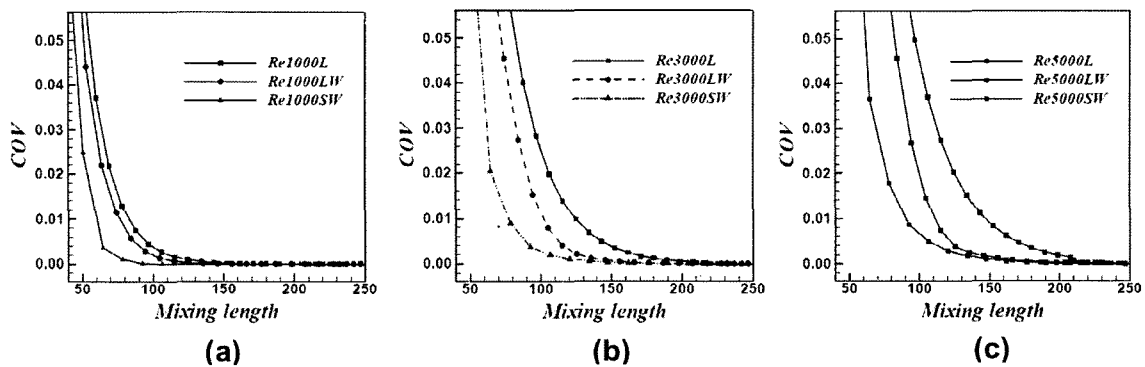


Fig. 6. COV of each static mixers: (a) Re=1000, (b) Re=3000, and (c) Re=5000.

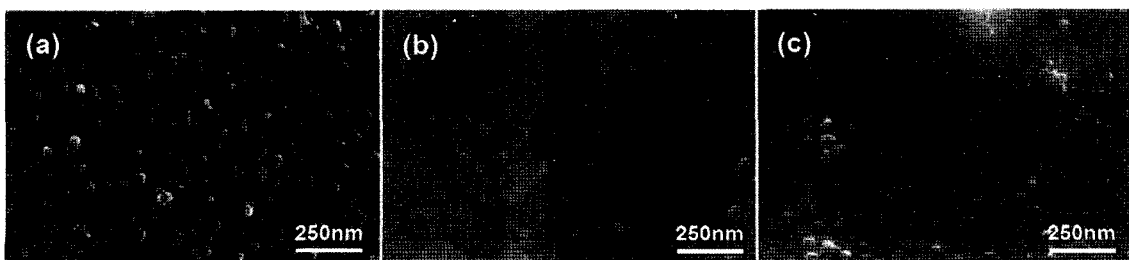


Fig. 7. SEM micrographs of Cu-TiB₂ composite fabricated by turbulent in-situ mixing process: (a) Re=1000, (b) Re=3000 (c) Re=5000.

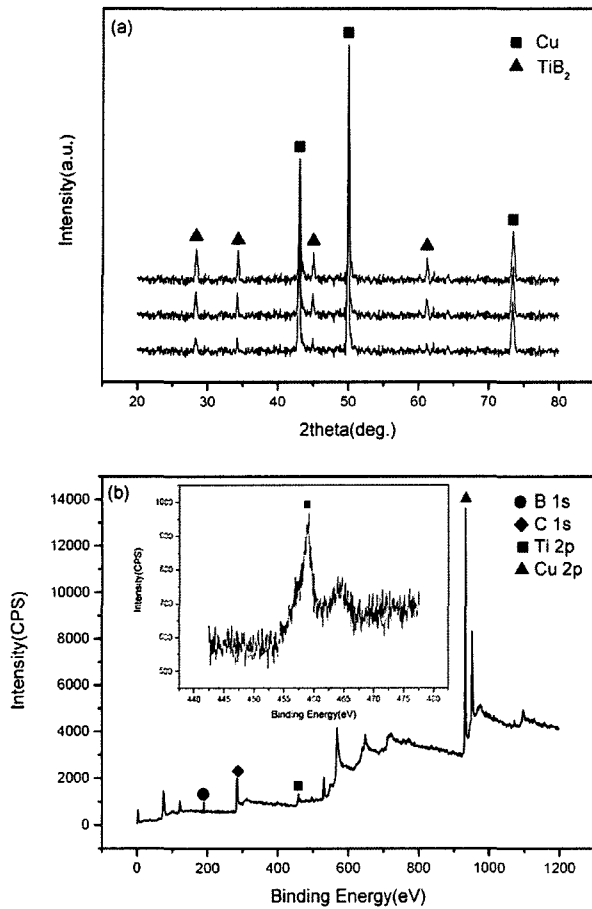


Fig. 8. XRD(a) and XPS spectra(b) of Cu-TiB₂ composite fabricated by turbulent in-situ mixing process.

혼합이 잘 이루어지지 않으며, 이로 인해 나노 입자를 생성시킬 수 있는 충분한 in-situ 반응이 일어나지 못했기 때문이라 생각된다.

난류 용탕 in-situ 합성법으로 제조한 Cu-TiB₂ 나노 복합재료에 대한 X선 회절 및 광전자 분광(XPS) 결과를 Fig. 8에 나타내었다. X선 회절(XRD) 분석결과에서 TiB₂가 관찰되었으며 Re가 5000에서 1000으로 감소할수록 TiB₂ 입자의 peak가 증가하였다. 그리고 Fig. 8의 광전자 분광(XPS) 결과로부터 TiB₂의 결합 에너지(TiB₂: 454.4 eV)와 일치하는 peak를 관찰할 수 있었다. 위의 X선 회절(XRD) 및 광전자 분광(XPS) 결과로부터 난류 용탕 in-situ 합성법으로 제조된 Cu-TiB₂ 나노 복합재료 내에 TiB₂ 나노 입자가 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

난류 용탕 in-situ 합성법으로 제조한 Cu-TiB₂ 나노 복합재료의 내부를 TEM에서 관찰한 명시야상과 제한시야 회절을 Fig. 9에 나타내었다. 구형의 입자는 약 50 nm의 크기를 가지고 있고 제한시야회절으로부터 이 구형의 입자는 TiB₂로 확인되었다.

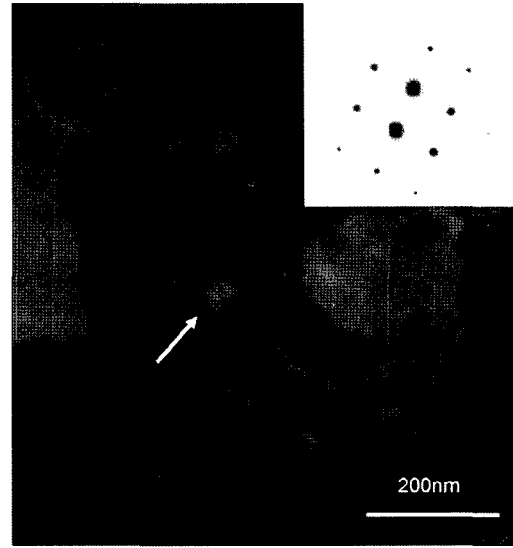


Fig. 9. TEM micrographs and SADP of Cu-TiB₂ composite fabricated by turbulent in-situ mixing process.

4. 결 론

본 연구에서는 나노 복합재료 제조를 위한 세 가지 형태의 정적 믹서의 혼합 특성을 분석하였으며 나노 복합재료 제조에 미치는 레이놀즈 수(Reynolds number: Re)의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이번 연구는 정적 믹서의 관 내부에 구조물을 설치하지 않은 빈 공간으로 되어 있으며, 관 자체의 형상으로 인한 혼합 특성을 파악하기 때문에 압력강하로 인한 손실을 상당히 낮출 수 있었다. 그러므로, 레이놀즈 수(Reynolds number: Re)에 따른 유체의 속도가 혼합에 중요한 인자임을 알 수 있었다.
2. 세 가지 형태의 정적 믹서의 혼합 특성 분석을 통하여 선정된 직관 형태의 믹서를 사용하여 약 50 nm 크기의 TiB₂ 나노 입자가 분산된 Cu-TiB₂ 나노 복합재료를 성공적으로 제조할 수 있었다.
3. 레이놀즈 수가 1000인 경우에는 잔류시간이 길어져 용탕 간의 혼합이 잘 되었으며, 충분한 in-situ 반응으로 인해 TiB₂ 나노 입자가 균일하게 분산됨을 알 수 있었다. 이에 반해 레이놀즈 수가 3000, 5000으로 증가할 경우, 용탕의 운동량도 같이 증가하기 때문에 두 용탕이 혼합할 수 있는 시간이 감소할 뿐만 아니라 확산에 의한 효과도 감소하여 TiB₂ 나노 입자의 부피 분율이 감소하였으며 균일하게 분산되지 못하거나 cluster가 형성되는 현상을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 나노핵심기반기술

개발사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.
(M10203000005-06M0300-00510)

참 고 문 헌

1. Y. Flom and R. J. Arsenault, *J. Met.*, **38**, 31 (1986).
2. A. Moryensen, J. A. cornie and M. C. Flemings, *J. Met.*, **40**, 12 (1988).
3. T. W. Chow, A. Kelly and A. Okura, *Composites.*, **16**, 187 (1986).
4. I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed and E. J. Lavernia, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1137 (1991).
5. Y. Wu and E. J. Lavernia, *Metall. Trans.*, **23A**, 2923 (1992).
6. Z. Y. Ma, X. G. Ning, Y. X. Lu, J. H. Li, J. Bi and Y. Z. Zhang, *Mater. Lett.*, **21**, 69 (1994).
7. Y. V. Baikalova and O. I. Lomovsky, *J. Alloy. Compound.*, **297**, 87 (2000).
8. T. Maruyama and S. Onose, *J. Nuclear. Sci. Tech.*, **36**(4), 380 (1999).
9. J. Lee, N. J. Kim, J. Y. Jung, E. S. Lee and S. Ahn, *Scripta. Mat. Materialia.*, **39**(8), 1063 (1998).
10. M. J. Koczak and M. K. Premkumar, *JOM.*, **1**, 44 (1993).
11. J. M. Ottino, *The kinematics of mixing: stretching, chaos, and transport*, Cambridge University Press, (1989).
12. K. J. Myers, A. Bakker and D. Ryan, *Chemical Engineering Progress.*, **93**(6), 28 (1997).
13. H.-C. Yang, S.-K. Park and S.-W. Oh, *Proceedings of the KSME 2003 Spring Annual Meeting.*, 1955 (2003).
14. H.-C. Yang, S.-K. Park and S.-W. Oh, *Proceedings of the KSME 2004 Spring Annual Meeting.*, 1957 (2004).
15. *Fluent V6.1 Users Manual Users Guide*, (2003).