액중 전기선 폭발법에 의한 Ni-free Fe계 나노 합금분말의 제조:

1. 합금 wire의 직경 및 인가 전압의 영향

류호진 · 이용희 · 손광욱 · 공영민* · 김진천 · 김병기 · 윤종열^a

울산대학교 공과대학 첨단소재공학부, ^a한국기계연구원 부설 재료연구소

Fabrication of Ni-free Fe-based Alloy Nano Powder by Pulsed Wire Evaporation in Liquid: Part I. Effect of Wire Diameter and Applied Voltage

Ho-Jin Ryu, Yong-Heui Lee, Kwang-Ug Son, Young-Min Kong*,
Jin-Chun Kim, Byoung-Kee Kim, and Jung-Yeul Yun^a

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

^aKorea Institute of Materials Science, Changwon, Kyungsangnam-do 641-010, Korea

(Received February 24, 2011; Revised March 8, 2011; Accepted March 14, 2011)

Abstract This study investigated the effect of wire diameter and applied voltage on the fabrication of Ni-free Fe-based alloy nano powders by employing the PWE (pulsed wire evaporation) in liquid, for high temperature oxidation-resistant metallic porous body for high temperature particulate matter (or soot) filter system. Three different diameter (0.1, 0.2, and 0.3 mm) of alloy wire and various applied voltages from 0.5 to 3.0 kV were main variables in PWE process, while X-ray diffraction (XRD), field emission scanning microscope (FE-SEM), and transmission electron microscope (TEM) were used to investigate the characteristics of the Fe-Cr-Al nano powders. It was controlled the number of explosion events, since evaporated and condensed nano-particles were coalesced to micron-sized secondary particles, when exceeded to the specific number of explosion events, which were not suitable for metallic porous body preparation. As the diameter of alloy wire increased, the voltage for electrical explosion increased and the size of primary particle decreased.

Keywords: Fe-based alloy nano powder, Pulsed wire evaporation (PWE), Metallic porous body, Soot filter, Wire diameter, Applied voltage

1. 서 론

화석연료의 연소와 관련된 각종 오염물질의 저감을 위한 규제가 지속적으로 강화되고 있는 현재, 각 기업체들은 강화되는 규제에 대응할 수 있는 신기술을 개발하고 있다. 예를 들어, 내연기관의 기체상 오염물질의 저감을 위하여 귀금속 촉매 물질이 세라믹 담체에 잘 부착된 형태의 catalytic converter를 활용하여 배기가스를 정화하고 있다[1]. 하지만, 연료를 직분사(direct injection)하는 디젤 엔진(diesel engine)이

나 최근 개발된 휘발유 직분사 엔진(GDI, gasoline direct injection)의 경우는 미연소된 고체상 입자 물질(주로 탄소 입자 덩어리, particulate matter; PM 또는 soot)이 필연적으로 발생된다. 이는 기존의 기체상 오염물을 처리하는 데 사용되는 촉매반응만으로는 정화할 수 없으므로, 고체상 입자인 soot를 포집할 수 있는 필터(filter) 즉 DPF(diesel particulate filter, 디젤분진필터) 또는 soot filter에 의해서만 정화가 가능하다[2]. 또한, 소각로, 복합발전 등과 같이 고온의 배기가스와 함께 입자상 물질이 배출될 수

*Corresponding Author : [Tel : +82-52-259-2240; E-mail : longmin2@ulsan.ac.kr]

있는 산업에서도 이러한 soot filter의 사용이 필수적이라 할 수 있다.

이러한 필터는 입자상 물질의 포획을 위한 필터 내부의 기공 크기 및 기공 형상 등의 기본적인 다공질 특성이 중요한 뿐더러, 고온의 연소가스 및 포집된 고체상 입자들의 재생(regeneration, 필터에 포집된 탄소 입자를 태워버리는 공정) 과정에서 고열이 발생하므로 필터 재료의 수명과 깊은 연관을 가지는 고온의 내산화 특성이 요구된다. 아직까지는, 금속에 비해 열적 안정성이 우수한 세라믹 소재(SiC , Si_3N_4 , Al_2TiO_5 , 등)가 재생과정(regeneration)에서 발생하는 1000°C 이상의 고온에서 견딜 수 있어 soot filter의 필터 소재로 사용되고 있으나, 제품의 생산 단가가 높다는 문제점과 함께 열전도 특성과 내열충격성이 낮아서 실차 운행 상황에서 필터의 failure가 종종 일어나며, honeycomb 형태의 다공성 cell 벽을 통한 표면 포집(surface filtration)의 형태를 가질 수밖에 없는 한계가 있다[4].

한편, 기공률이 약 90%인 스폰지 형태의 금속 다공성 소재의 경우는 3차원 망목구조를 가짐으로써 내부 포집이 가능하고 배압이 적어 활용성이 높아지고 있다. 이러한 금속 다공체는 polyurethane(PU) foam에 PVD 및 electroplating 공정을 통해 Ni를 코팅하고 열처리 공정을 거쳐 Ni 프리폼을 형성한 후, 그 위에 고온 내산화성이 뛰어난 합금분말 슬러리를 코팅하여 후속 열처리를 거쳐 제조된다. 이렇게 제조된 금속 다공체는 약 50% 이상 Ni를 함유하고 있으므로, 고온 산화 저항성이 떨어지고 foam 사용 온도 저감 및 수명의 단축 및 제조 공정이 복잡하다는 한계점이 있다[4]. 따라서 위와 같은 문제점을 해결함과 동시에 기공 특성이 우수한 금속 다공체를 개발하기 위해서는, 고온 내산화 특성이 우수한 Ni-free Fe계 나노 합금분말의 경제성이 높은 제조 공정의 확립이 필수적이며, 이렇게 제조된 나노 합금분말을 이용하여 고분자 foam에 코팅을 하고 탈지 및 소결 공정을 통하여 금속 다공성 소재로 만드는 것이 필요하다.

Fe계 나노 합금분말의 제조를 위하여, 본 연구팀에서는 고순도 금속 wire에 순간적인 고전압, 대전류의 pulsed 에너지를 가하여 증발, 응축 등의 과정을 거쳐 나노 금속분말을 제조하는 전기선 폭발법(pulsed wire evaporation, PWE)을 사용하였다. 이 방법은

비교적 공정이 단순하고 생산성이 양호하여 매우 경제적인 금속 분말 제조법으로, Cu, Al, Ni 등의 다양한 순금속 나노 분말과 산화물 분말의 제조에 널리 사용되고 있으며, Fe-Al, Sn-Pb, Al-Cu 등의 합금분말에 대해서도 제한적인 연구가 보고되었다[5-10]. 또한, 금속 분말 다공성 소재의 고온에서의 내산화 특성을 유지하기 위해서는, 금속 다공체 제조에 사용되는 초기 분말의 표면 산화를 최대한 억제할 필요가 있으므로 액중 전기선 폭발법(pulsed wire evaporation in liquid)을 적용하였다. 이 방법은 기상에서의 전기선 폭발법보다 나노 금속분말의 산화 방지 기능이 있고, 기체상에서보다 빠른 냉각을 시킬 수 있어 합금 wire 원재료의 조성을 갖는 고순도의 균일한 나노 금속 입자를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 고온 내산화 특성이 있는 Ni-free Fe계 나노 합금분말을 액중 전기선 폭발법으로 제조하고, 전기선폭발을 위한 공정 변수인 인가 전압(applied voltage)과 사용되는 합금 wire의 직경에 따른 나노 합금분말의 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서는 액중 전기선 폭발법을 사용하여 Ni-free Fe계 나노 합금분말을 제조하였으며, 그 공정 모식도를 그림 1에 나타내었다[11]. 실험에 사용된 wire는 Fe-Cr-Al 합금 금속선(Cr 22-Al 5.8 wt%, FCH-WA1, 쌍희금속)으로, 직경이 0.1 mm, 0.2

Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup for the pulsed wire evaporation (PWE) process in liquid.

mm, 0.3 mm의 세 종류였다. 본 연구에 사용된 나노 입자 제조장치는 주)솔고어드밴스에서 제조한 PNC(plasma nano colloid system) 장비이며, 4 L 부피의 용기를 사용하며 실험에 사용된 액체는 94% 순도의 에탄올이었다. 또한, 합금 wire의 폭발이 에탄올이 담긴 cylinder 내의 한 가운데 부분이 되도록, 액면에서 100~150 mm 사이에서 폭발 실험을 진행하였다. 1회 폭발 시 제공되는 합금 wire의 총 길이는 70 mm이며, 폭발에너지를 인가하는 전극 사이의 폭은 45 mm로 평균 25 mm의 잔여 합금 wire가 에탄올이 담긴 cylinder 내에 남게 된다. 폭발 이후 다음 폭발을 위하여 다시 70 mm의 합금 wire가 제공되고 이 모든 공정은 자동으로 되풀이되면서 진행된다.

각기 다른 직경의 wire에 0.5~3.0 kV의 인가 전압을 변화시켜 가면서, 전기선 폭발법에 의해 생성되는 분말의 특성을 연구하였다. 합금 wire 샘플의 상 분석을 위해서는 유도 플라즈마 분석법(Inductively Coupled Plasma, ICP)과 X선 회절 분석법(X-ray Diffraction, XRD)을 시행하였고, 액중 전기선 폭발법으로 제조된 나노 합금분말의 형상은 FE-SEM(field-emission scanning electron microscope)과 TEM(transmission electron microscope) 분석을, 상 분석(phase analysis)을 위하여 XRD 분석을 시행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 wire는 72.2Fe-22Cr-5.8Al의 조성을 가지도록 설계된 합금으로 그 직경은 0.1 mm, 0.2 mm, 0.3 mm이다. 실험에 사용된 합금 wire의 정확한 조성을 측정하기 위하여 ICP분석을 하여 표 1에 나타내었다. 합금 wire의 직경에 따라 주성분인 Fe, Cr, Al의 함량에 약간의 차이가 있었으며, Cr 함량은 22.2~22.4%로 합금 조성 설계치 22%보다 조금 높았고, Al의 함량은 5.0~5.3%로 합금 조성

설계치인 5.8%보다 약간 낮은 값을 보였다. 표 1에 나타난 바와 같이 조성 설계치에는 없는 Ni이 0.1% 소량 검출되었는데, 이는 실험에 사용된 Fe계 합금 wire 제조사의 주력 품목이 Ni계 합금 이어서 소량의 불순물이 혼입된 것으로 여겨진다.

실험에 사용될 합금선재의 phase 분석을 위하여, 일정 너비를 가진 플라스틱 기판에 각기 다른 직경의 합금 wire를 그림 2처럼 감은 후 XRD 분석을 실시하였다. 그림 3에 나타난 바와 같이, Fe계 합금 wire의 XRD 패턴에서는 wire 직경에 상관없이 세 개의 주 피크들이 $2\theta = 44.1^\circ$, 64.2° , 81.8° 에서 뚜렷하게 관찰되었으며, 이는 JCPDS 데이터(JCPDS34-0396)와 대조한 결과 모두 Fe-Cr-434L stainless steel의 주 피크임을 확인하였다.

본격적인 실험에 앞서, 전기선 폭발법의 주요 공정 변수인 인가 전압(applied voltage)에 변화를 주면서 Fe-Cr-Al 합금 wire의 액중 전기선 폭발법 실험의 안정성 및 폭발 여부를 관찰하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. wire의 직경이 굵어짐에 따라 폭발

Fig. 2. Preparation of Fe-Cr-Al alloy wire samples for XRD analysis.

Fig. 3. XRD patterns of Fe-Cr-Al alloy wire samples with different diameter.

Table 1. ICP analysis results of Fe-Cr-Al alloy wires

Wire diameter [mm]	Main composition	Minor
0.1	72.5Fe-22.2Cr-5.2Al	0.1Ni
0.2	72.4Fe-22.2Cr-5.3Al	0.1Ni
0.3	72.5Fe-22.4Cr-5.0Al	0.1Ni

Table 2. Fabrication condition of nano alloy powders with various applied voltage in pulsed wire evaporation in liquid (Δ weak, $\circ$ good, $\bullet$ best)

Applied voltage(kV)		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Diameter							
0.1 mm	Explosion	$\times$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$
	Safety	-	Δ	Δ	$\bullet$	$\circ$	$\circ$
0.2 mm	Explosion	$\times$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$
	Safety	-	Δ	Δ	$\bullet$	$\circ$	$\circ$
0.3 mm	Explosion	$\times$	$\times$	$\circ$	$\circ$	$\circ$	$\circ$
	Safety	-	-	Δ	Δ	$\bullet$	$\circ$

에 필요한 인가 전압이 높아지는 경향을 보였다. 즉, wire 직경이 0.1 mm와 0.2 mm 샘플은 1.0 kV이상의 인가 전압에서 폭발이 일어났고, 직경이 0.3 mm wire의 경우 폭발이 시작된 전압은 1.5 kV였다. 이는 단일 금속선의 폭발에 있어서 도선의 직경(또는 단면적)과 길이에 따라 폭발 공정 이전에 wire에 인가되는 입력 에너지가 달라지는 것과 관련이 있다는 Lee 등의 주장과 관련이 있다[12]. 즉, 금속 wire의 직경이 커지게 되면 인가 전압이 증가할 경우에만 커패시터에 저장된 모든 에너지가 금속 wire에 투입되어 과열도가 최소 1이상이 되는 폭발 상태가 가능해지게 되는 것이다. 특히, 액중 전기선 폭발법의 경우는 폭발이 일어나더라도 액체가 담겨진 cylinder 용기 밖으로 액체가 넘치거나, 혹은 폭발시의 높은 에너지 상태에 의해 액체가 증발되는 등의 사유로 안정성에 문제의 소지가 있으므로 인가 전압에 의한 폭발 여부 외에 폭발 안정성도 평가하였다. 표 2를 바탕으로 하여, wire 직경이 0.1 mm와 0.2 mm의 샘플은 인가 전압을 2.0 kV으로 고정하고, 0.3 mm 직경의 샘플은 인가 전압을 2.5 kV로 고정을 하여 이후 실험을 진행하였다.

0.3 mm 직경의 Fe-Cr-Al 합금 wire를 사용하여 액중 전기선 폭발법(PWE)으로 제조한 분말의 XRD 상분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4a)에 보듯이 액중 전기선 폭발법에 의해 제조된 Fe-Cr-Al 합금 나노 분말의 main peak들은 출발재료인 Fe-Cr-Al 합금 wire(그림 4b))의 main peak들과 잘 일치하였으며, Miller 지수는 각각 (110), (200), (211)이다. 하지만, (110) peak 주변으로 Fe_5C_2 와 Al_2O_3 의 작은 peak들이 관찰이 되었다. 이러한 경향은 다른 직경의 합금 wire를 이용하여 PWE법으로 제조한

Fig. 4. XRD patterns of (a) fabricated Fe-Cr-Al alloy nano-powder and (b) alloy wire of 0.3 mm thickness (diameter).

분말에서도 동일하게 관찰이 되었다. 이는 Fe계의 다 성분 합금이 고전압/고전류의 pulsed energy를 받아서 증발/응축하는 과정에서 극히 짧은 시간과 최소의 공간에서 유기 용매의 carbon과 만나 결합을 한 것으로 추정된다.

전기선 폭발법 실험에서는 폭발횟수를 제어하여 나노 분말의 수득률을 제어할 수 있는 장점이 있는 반면, 액중 전기선 폭발법의 경우에는 앞서 언급한 액체의 흘러내림 및 증발에 의하여 금속 wire가 증발/응축되는 분위기가 달라지게 되므로 제조된 나노 분말의 형상 및 입도 상태가 달라질 수 있다. 따라서, 본 실험에서는 폭발 횟수에 따른 나노 분말들의 입도 분석 및 SEM 관찰을 통하여 최대 폭발 횟수를 제어하였다.

직경 0.3 mm의 합금 wire를 700회 폭발을 시킬 경우, 그림 5에서 보는 바와 같이 10 μm 대의 조대

Fig. 5. Fe-SEM images of PWEd nano powder after 700 times explosion (made from 0.3 mm-thick wire); scale bars are 10 μm in a) low magnification and 1 μm in b) high magnification, respectively.

Fig. 6. Fe-SEM images of PWEd nano powder of a) 0.1 mm, b) 0.2 mm, and c) 0.3 mm thick wire after 300 times explosion; scale bars are all 100 nm.

입자가 관찰되었다. 그림 5a)는 1~2 μm 크기의 1차 입자들이 응집 후 소결되어 불규칙한 형태의 조대한 2차 입자(또는 powder sintered secondary particle)가 되었음을 보여주며, 그림 5b)의 경우는

수백 nm 크기의 금속 분말들이 흡사 spray-drying 된 후 소결된(10 μm 이상) 조대한 구형 금속 입자를 보여주고 있다. 따라서, 금속 다공체로의 응용을 목적으로 하는 본 실험에서는 100 nm대의 합금 분

Fig. 7. TEM images of PWEed nano powder of a) 0.1 mm, b) 0.2 mm, and c) 0.3 mm thick wire; scale bars are all 100 nm.

말입자가 중요하므로, 폭발 횟수를 700회 미만으로 제한하였다.

그림 6는 폭발 횟수를 300회로 제한하면서, 각 wire 직경에 맞는 최적 인가 전압을 가하여 액중 전기선 폭발법으로 얻은 분말들의 FE-SEM 미세조직이다. 분말의 형상 및 크기 관찰을 위하여, 액중 전기선 폭발법으로 얻어진 합금분말 슬러리를 동일 비율로 희석하여 Si wafer에 떨어뜨리고 건조시킨 후 Au 코팅을 하였다. 그림 6의 a)~c)에 나타난 것처럼 구형의 작은 일차입자들이 응집되어 불규칙한 형태의 큰 이차입자를 이루고 있어 합금 wire 직경에 따른 일차입자의 크기를 직접적으로 비교하기가 어려워, 액중 전기선 폭발법으로 제조된 나노 합금분말 슬러리 희석액을 TEM분석용 Cu grid에 떨어뜨린 후 램프로 건조하고 TEM 분석을 시행하여 정확한 일차입자의 크기 비교를 하였다.

그림 7a)는 직경이 0.1 mm 합금 wire로부터 얻은 분말의 TEM 사진으로, 가장 큰 60 nm 수준의 입자가 아주 작은 수 nm 분말과 혼재함을 알 수 있다. 그림 7b)는 직경 0.2 mm의 wire로부터 제조한 나노 분말의 TEM 사진으로, 직경 0.1 mm 샘플에 비해 가장 큰 입자의 크기가 줄어들었고 수 nm

크기의 작은 분말들이 많이 관찰됨을 알 수 있다. 또한, wire 직경이 0.3 mm인 경우(그림 7c))에는 가장 큰 입자의 크기가 50 nm 안팎으로 수 nm 크기의 작은 입자가 많이 관찰되었다. 이를 정량적으로 분석하고자 동일 배율의 TEM 사진 여러 장으로부터 입도분석을 실시하고, 그림 8에 그 결과를 나타내었다. 참고로, 직경이 0.1 mm 샘플과 0.2 mm 샘플은 2.0 kV의 동일한 인가 전압에서, 직경 0.3 mm 샘플은 2.5 kV의 높은 인가 전압에서 액중 전기선 폭발법을 시행하였다. 직경이 0.1 mm과 0.2 mm 샘플의 경우 동일한 2.0 kV에서 실험이 이루어졌으므로, 그림 8에 나타내어진 분석 결과를 바탕으로 판단할 경우 wire 직경이 증가하면서 입도 분포가 커지는 것으로 판단이 된다. 그러나, 0.3 mm 샘플의 경우에는 인가 전압이 다소 높은 2.5 kV에서 실험이 진행되어 평균 입도가 다른 경우보다 작아진 것으로 판단된다. 이는, Lee 등이 전기선 폭발법에서 Cu 나노 분말의 실시간 입자특성을 연구하여 인가 전압이 증가함에 따라서 생성되는 Cu 입자의 결정 크기가 감소한다고 보고한 결과와 관련을 지을 수 있다[13]. 본 실험은 Lee 등의 연구와는 다르게 액중 전기선 폭발법을 사용하고, 사용 wire의 직경에

Fig. 8. Nano particle size distribution data processed with TEM images of PWEed powder from 3 different diameter wires.

차이가 있긴 하나, 전기선 폭발 공정에서 인가 전압이 증가하게 되면 금속선에 인가되는 에너지가 증가하여 과열도가 높아지게 되어 증발/응축되는 금속 입자의 크기가 줄어들게 되는 것으로 생각이 된다.

4. 결 론

고온 내산화 특성이 우수한 금속 다공성 소재에 적합한 Ni-free Fe계 나노 합금분말을 경제성 있게 제조하기 위하여, 에탄올을 매개로 하는 액중 전기선 폭발법(pulsed wire evaporation in liquid)을 사용하여 고온 내산화성 특성을 가지는 Fe-Cr-Al 합금 분말을 제조하였다. 합금 wire의 직경(0.1~0.3 mm)과 인가 전압을 변화시켜 가면서 에탄올이 담긴 cylinder 내에서 전기선 폭발이 일어나게 하고, cylinder내에 형성된 합금분말의 형상과 크기, 상분석을 시행하였다. 폭발횟수를 제어하지 않을 경우 증발/응축된 금속 분말의 크기가 급격하게 커지게 되어, 금속 다공성 소재의 제작에 적합한 100 nm 이하 크기의 분말을 얻을 수 없으므로 액중 전기선 폭발횟수를 제한하였다. 액중 전기선 폭발법으로 제조된 Fe계 나노 합금분말의 분석을 통하여, 실험에 소요된 합금

wire의 직경이 커질수록 폭발이 일어나는 인가 전압이 커지고 얻어지는 분말의 일차입자의 크기가 줄어드는 경향을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(M-2009-01-0020)의 일환으로 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] KIPO: Automotive Exhaust Gas After-treatment, (2004) 73.
- [2] KIPO: Automotive Exhaust Gas After-treatment, (2004) 90.
- [3] Y. Park and H. D. Kim: Ceramist, **10** (2007) 58.
- [4] Alantum, <http://www.alantum.com/kr/manufacturing.html>
- [5] H. M. Lee, J. H. Park, S. M. Hong, Y. R. Uhm and C. K. Rhee: J. Korean Powder Metall. Inst., **16** (2009) 243. (Korean)
- [6] C. K. Kim, G. J. Lee and C. K. Rhee: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 276. (Korean)
- [7] J. H. Park, Y. R. Uhm, K. H. Kim, W. W. Kim and C. K. Rhee: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 83. (Korean)
- [8] G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, O. M. Samato, Y. A. Kotov and Y. S. Kwon: J. Korean Powder Metall. Inst., **11** (2004) 105. (Korean)
- [9] Y. S. Kwon, A. P. Ilyin, and D. V. Tichonov: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2010) 157. (Korean)
- [10] J. Park, W. Kim, C. Suh, J. Ahn and B. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **15** (2008) 234. (Korean)
- [11] E. J. Park, L. H. Bac, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J. C. Kim, H. S. Choi and Y. H. Chung: J. Korean Powder Metall. Inst., **16** (2009) 218. (Korean)
- [12] G. H. Lee, C. K. Rhee, W. W. Kim, O. M. Samatov, Y. A. Kotov and Y. S. Kwon: J. Korean Powder Metall. Inst., **11** (2004) 61. (Korean)
- [13] C. W. Lee, D. Y. Maeng, J. H. Park, J. Yu, J. Lee, C. K. Rhee and W. W. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 279. (Korean)