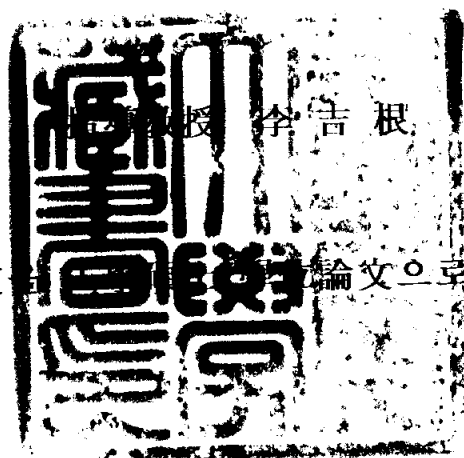


7-4
E-D/1
6/1
=2

工學碩士學位論文

아크플라즈마법에 의한
Fe 나노분말 제조



이 論文을 指導 教授 李 吉 根 先生 에게 提出함

2003年 2月

釜慶大學校 大學院

生産加工工學科

金 性 德

金性德의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 26日

主	審	工學博士	朴	興	日
委	員	工學博士	金	星	圭
委	員	工學博士	李	吉	根



목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	4
2.1 나노분말 재료	4
2.1.1 나노분말재료의 제조방법	4
2.1.2 기상으로부터의 나노분말 형성	5
2.1.2.1 입자의 형성	5
2.1.2.2 입자의 성장	5
2.1.3 나노분말의 자기적 특성	10
2.2 아크플라즈마	21
2.2.1 아크플라즈마의 정의	21
2.2.2 아크플라즈마의 특성에 영향을 미치는 인자	26
3. 실험방법	34
3.1 아크플라즈마 분말 제조장치	34
3.2 Fe 분말 제조	37
3.3 Fe 분말의 특성 평가	39
3.3.1 입자특성 평가	39
3.3.2 자기적특성 평가	40

4. 결과 및 고찰	41
4.1 아크플라즈마 공정변수가 Fe 나노분말 생성에 미치는 영향	41
4.1.1 챔버압력의 영향	41
4.1.2 챔버내의 수소분압의 영향	47
4.2 Fe 나노분말의 구조분석	59
4.3 Fe 나노분말의 자기적 특성	70
5. 결론	75
6. 참고문헌	77

Synthesis of Fe Nano Powder by Arc Plasma Process

Sung-Duk Kim

*Department of Production and Joining Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

To investigate the effect of the parameters of the arc plasma process on the characteristics of the iron nano powder, the chamber pressure and the hydrogen partial volume fraction in the powder synthesis atmosphere were changed. The particle size, phase structure and magnetism of the synthesized iron powder were studied using the XRD, FE-SEM, FE-TEM, XPS, FT-IR and VSM.

The iron nano powder could be synthesized by the arc plasma process and this powder has a stable surface characteristic on the rapid spontaneous combustion. The powder generation rate and particle size were increased with increasing of the hydrogen partial volume fraction in the powder synthesis atmosphere. The powder generation rate was decreased with the increasing of the chamber pressure, but the particle size was increased with increasing of the chamber pressure. The synthesized iron nano powder particle had a shell-core structure composed of the crystalline α -Fe in the core, the crystalline Fe_3O_4 in the inner shell and noncrystalline $\text{FeO}(\text{OH})$ in the outer shell.

The iron nano powder synthesized under the high chamber pressure condition had a higher saturation magnetism and lower coercive force than the values of the one synthesized under the low chamber pressure condition. The saturation magnetism of iron nano powder increased with the increasing of the hydrogen partial volume fraction. However, the coercive force of iron nano powder increased with increasing hydrogen partial volume fraction and showed maximum value at 20vol.% hydrogen and then decreased with increasing hydrogen partial volume fraction. It thinks that these changes of the magnetic properties of the synthesized iron powder comes

from the change of the relative amount of composing phase(α -Fe, Fe₃O₄, FeO(OH)) and particle size with the process parameters.

1. 서 론

최근 과학 기술 분야에서 가장 흔하게 접할 수 있는 용어가 “나노 재료(나노 소재)”이다. 이는 나노기술이 과학기술 전반에 스며들고 있음을 의미하며, 또한 21세기에 부각될 가장 중요한 기술이 나노기술이라는 점을 시사한다.

나노(nano)라는 말은 “10억 분의 1m(10^{-9} m)”에 해당하는 크기를 나타내는 말로서 나노 재료에서 관심을 갖는 대상의 크기는 나노미터(10^{-9} m)급이다(그림 1참조). 대상 재료 분야는 금속 재료로부터 세라믹, 고분자 등 매우 다양한 재료 분야로 세분될 수 있다.^{(1)~(5)}

재료적인 관점에서 보면 1nm는 대략 3~4개의 원자를 한 줄로 이어놓은 길이에 해당하며, 인류가 사용하는 물질(소재)의 성질(물성)을 결정하는 최소단위가 원자 혹은 분자이므로 나노재료기술은 현재의 과학상식으로는 마지막 재료기술이라 할 수 있다.

이러한 나노재료는 분말형태(0차원), 튜브 혹은 휘스커형태(1차원), 박막형태(2차원), 벌크형태(3차원) 등 다양한 형태를 가질 수 있다. 이 중 가장 보편화되어 있고 가장 많은 연구가 진행되고 있는 분야가 분말 형태이다. 나노분말재료가 많이 연구되고 있는 이유는 다양한 합성법에 의해 비교적 쉽게 제조될 수 있다는 점과 거의 전 과학기술 분야에 있어서 창조성, 응용성, 경제성에 미치는 잠재적 영향력이 대단히 크다는 점 때문이다.^{(4),(5)}

한편 현재의 금속재료 중 Fe는 구조용 재료로 가장 많이 사용되고 있는 기본 원소일 뿐만 아니라, Fe 자체로는 물론 다른 원소와의 합금 또는 화합물로서 자성재료로서의 응용범위가 매우 높은 원소이다.

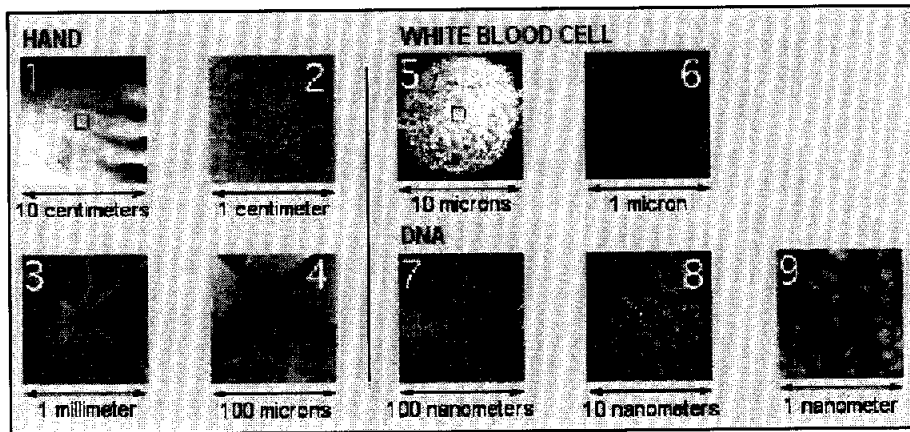


Figure 1.1 Example of nano scale.

지금까지 Fe 나노분말을 제조하여 자기기록매체로 이용하려는 연구나 자성유체에 응용하려는 연구들이 선진외국에서 일부 시도되어 왔으나, 입자 미세화기술의 미확립, 입자 미세화에 따른 폭발적인 반응성과 산화성, 응집성 등의 문제로 큰 결실을 맺지 못하고 있는 실정이다.^{(4),(5)}

국내의 나노분말재료는 지금까지 대부분 세라믹 분말재료에 집중되어 왔고, 금속 나노분말재료는 용점이 낮고 증기압이 높은 비철계(Sn, Cu 등)⁽⁴⁾가 주류를 이루고 있어, 세라믹 분말재료에 비하여 아직 연구가 체계적으로 진행되고 있지 못한 상황이다. 특히 모든 원소들 중에서 가장 기본이 되는 원소인 Fe에 대한 연구는 전무한 실정이다. Fe 분말을 나노화하면 최대 2.5kOe의 보자력을 나타내어 벌크 상태의 Fe 보다 훨씬 높은 보자력(약 5배)을 얻을 수 있어⁽⁵⁾, 고순도의 Fe 분말의 나노 입자화는 기존 자성재료의 응용범위를 더욱 넓혀주는 기회를 제공하게 될 것이다.

따라서 본 연구에서는 고순도의 Fe 나노분말을 제조하기 위하여, 기존의 물리적 기상응축법을 보완하여 반응성이 풍부한 아크플라즈마를 열원으로 사용하여 Fe 나노분말을 제조하고, 제조된 Fe 나노분말의 특성을 규명하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 나노분말재료

나노분말에 대한 연구는 전자현미경의 발달과 더불어 나노분말의 형태, 결정학적 연구가 60년대 일본에서 일부 학자들을 중심으로 꾸준히 연구되어 왔다. 또한 비슷한 시기에 미국에서는 Sherr등에 의해, 아크열원을 이용하여 금속, 금속산화물 및 금속탄화물을 증발시켜, 나노입자를 만들어 이들 나노입자의 전자현미경 관찰, 표면측정에 의한 입자크기 산출 및 나노입자의 소결성 등을 연구하였다.^{(1),(6)}

일본에서는 70년대 말까지는 그다지 주목을 받은 분야가 아니었으나 80년대에 추진된 대형 프로젝트인 과학기술청의 “창조과학 기술추진”과 통산성의 “차세대 산업기반 기술”의 연구과제로 선정되어 이 분야에 대한 연구비 투자가 집중적으로 이루어지면서 크게 주목을 받기 시작하였다.⁽⁴⁾

나노분말의 제조에 관한 연구는 1970년 초부터 독일의 H. Gleiter⁽⁷⁾에 의해 본격적으로 시작되었으며, 특히 일본에서는 대형연구과제로서 선정되어 집중적인 개발을 하기 시작하여 현재는 특정한 분야에 산업화가 이루어지고 있으나, 금속 및 합금의 나노분말을 고효율로 저가, 대량으로 생산하는 기술은 아직 확립되어 있지 않다.^{(4),(5)}

2.1.1 나노분말재료의 제조방법

나노분말재료의 제조법에는 breaking-down process와 building-up process로 크게 구분할 수 있다. 현재 분말야금 방식에서 많이 쓰이고 있는 breaking-down process, 즉 높은 에너지의 불밀을 이용하는 기계

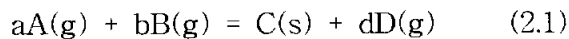
적 밀링법은 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자를 효율성이 높게 제조 하기는 힘들다. 한편 building-up process로는 증발법, sputtering법, laser ablation법, 분무/열분해법, combustion flame법, 플라즈마법, 용액/석출법, sol-gel법, 증기응축법, shock wave법 등을 포함하여 많은 물리/ 화학적 방법이 개발되었다.^{(8)~(10)} 그 중 기상법(vapor phase method)과 액상법(liquid phase method)이 산업화를 위한 scale-up이 용이하여 이에 대한 연구개발이 활발히 진행중이다.^{(4),(5)(8)~(10)}

표 2.1에는 나노분말재료의 대표적인 제조방법을 나타내었다.

2.1.2 기상으로부터의 나노분말 형성

2.1.2.1 입자의 형성

기상법에서의 입자생성은 기상에서의 고체의 균일 핵생성과 그 성장에 의해 이루어진다. 일반적으로 균일 핵생성을 하기 위해서는 높은 과포화도가 필요하다. 성분증기를 응축할 경우의 과포화비는 실제의 증기압 P 와 그 온도에서의 평균증기압 P_0 와의 비 P/P_0 에 의해 주어진다. 한편 기체성분의 화학반응에 의해 고체가 석출될 경우의 과포화비는 석출반응의 평형상수 K 에 비례하며, 식 (2.1)과 같고 식 (2.2)와 같은 관계가 있다.⁽¹¹⁾



$$\begin{aligned} \text{과포화비} &= \frac{(P_A^a P_B^b / P_D^d)_{\text{reacting}}}{(P_A^a P_B^b / P_D^d)_{\text{equilibrium}}} \\ &= K \frac{(P_A^a P_B^b)}{P_D^d} \text{reacting} \quad (2.2) \end{aligned}$$

Table 2.1 Synthesis methods of nano powders.

	Type	Methods	Characteristics
Breaking-down process	Solid phase method	Mechanical grinding	<ul style="list-style-type: none"> • Low degree of purity
Building-up process	Vapor phase method (Physical)	IGC (Inert gas condensation)	<ul style="list-style-type: none"> • High degree of purity • Monodispersed powder • Mass production
	Vapor phase method (Chemical)	CVC(IGC + CVD) (Chemical vapor condensation)	<ul style="list-style-type: none"> • High degree of purity • Monodispersed powder • Mass production • Oxidation problem • Environment pollution
	Liquid phase method (Chemical)	Spray pyrolysis	<ul style="list-style-type: none"> • Environment pollution • Agglomeration

여기에서 $aA(g)$, $bB(g)$ 는 사용되는 가스, $C(s)$ 는 석출되는 고체, P 는 증기압이며 K 는 평형상수이다.

따라서 기상반응에 의해 입자를 생성시키기 위해서는 평형상수값이 큰 반응계가 필요하다. 즉, 평형상수값이 큰 경우에는 입자가 생성되며 균일 핵생성이 일어난다.

입자가 생성되는 경우는 반응의 평균상수가 큰 경우이므로 원료금속화합물의 반응율은 실질적으로 100%에 이를 수 있다. 이 때 기상의 단위 체적당 입자생성수 $N(\text{cm}^{-2})$, 생성입자의 직경 D , 기상의 금속 source의 농도 $C_0(\text{mol}/\text{cm}^3)$ 와의 사이에는 다음과 같은 식 (2.3)이 성립된다.⁽¹¹⁾

$$D = \left(\frac{6}{\pi} \times \frac{C_0 M}{N \rho} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

M : 생성물의 분자량(금속 1 mol 당)

ρ : 생성물의 밀도

이처럼 입자의 크기는 핵생성수와 금속 source농도의 비에 의해 정해지고 핵생성 속도는 반응온도 및 반응가스의 농도에 의해 제어된다.

2.1.2.2 입자의 성장

입자의 충돌/융합(Collision and coalescence)에 의해 입자성장이 지배받을 경우 입자를 구상으로 생각하면 입자크기에 대한 입자수의 분포는 다음과 같은 식 (2.4)로 표시된다.⁽¹¹⁾

$$f_{LN}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{s \ln^2 \sigma}\right] \quad (2.4)$$

x : particle diameter

$f_{LN}(x)$: log-normal distribution function (LNDF)

σ : geometric standard deviation

식 (2.4)에서 어느 크기 x 보다 작은 크기를 갖는 입자의 전체 입자에 대한 비율 $f_{LN}(x)$ 와 x 의 관계는 직선관계를 갖는다. 이것을 log-probability plots라 부른다. 이 직선에 의해 x 와 σ 를 쉽게 구할 수 있다. 위의 식은 나노입자의 형상을 구형으로 가정하여 구한 것으로 나노입자의 크기가 200~300 Å인 경우 각각의 나노입자는 각형을 나타내기 시작하여 구형으로부터 벗어나기 시작한다. 가스중 증발-응축법에 의해 얻어진 각종 금속 나노입자에 대하여 이러한 직선관계를 갖고 있으며, 입자크기를 넘어 성장한 나노입자간의 충돌, 융합이 최종적인 입자의 크기와 분포를 결정한다.

그밖에 기체속 물질의 증발과 응축에 대해 여러 사람들의 제안이 있으며 Kawamura는 핵생성 이론에 의한 나노입자의 생성과정에 대해 이론적으로 풀어나가고 있으며, Wada는 이와는 다른 관점에서 가스중 증발에 있어서 열기의 응축은 결국 spinodal적 분해에 의해 생긴다는 결과를 얻어 기존의 핵생성과 성장기구에 의한 것이 아니라고 주장하고 있다. 그러나 현실적으로 대류의 존재를 어떻게 설명하느냐가 커다란 한계점으로 남아 있다. Yatsuya는 증발 source 주위에 발생하는 연기의 관찰을 통해 그 내부영역과 외부영역의 사이에서 입자밀도가 가장 높은 점을 지적하고 이 영역에서의 핵과 핵의 충돌빈도가 가장 높고, 융합성

장(coalescence growth)이 활발하게 일어나는 것을 지적하였다.

한편, 형성되는 나노입자의 평균입자크기 D 는 가스의 종류(Xe, Ar, He등), 가스압력 및 증발원 온도의 3개의 변수를 적정 제어함으로서 임의로 제어할 수 있다. 가스의 종류(가스의 분자직경: d)및 가스압력 P 와 가스의 평균자유행로 L 사이에는

$$L = \frac{KT}{\sqrt{2\pi}d^2P} \quad (2.5)$$

의 관계⁽⁹⁾가 있어 d 의 값은 L 과 깊은 관계가 있는 것을 알 수 있지만, 금속나노입자의 경우와 산화물 나노입자의 경우 d 와 P 의 상관관계가 다르다. 금속나노입자의 경우에는

$$D = K_1(P)^{1/3} \quad (2.6)$$

산화물 나노입자의 경우는

$$D = K_2(P)^{1/2} \quad (2.7)$$

로서 입자의 크기는 가스압력에 크게 의존함을 알 수 있다.⁽¹¹⁾ 여기서 K_1 , K_2 는 가스의 종류, 증발원료, 증발원 온도에 따라 다른 상수이다. 또한 증발원료의 증기압이 같도록 제어하면 증발원료의 종류에 관계없이 동일한 D 를 얻을 수 있다.

한편 반응의 진전에 따라 과포화비는 급격히 감소하고 균일 핵생성 속도는 과포화비에 매우 민감하므로 반응의 진행에 따른 핵생성속도의

감소는 성장속도에 의한 것보다 훨씬 크다. 또한 기상에서 결정핵이나 입자가 생성되면 균일 핵생성보다 이들 결정립상에서의 석출반응이 우선하게 된다. 이와 같은 2가지 이유에서 기상반응법에서는 불균일 핵생성은 주로 초기에 일어나며 입자분포가 좁은 분말을 얻을 수 있다.

2.1.3 나노분말의 자기적 특성

자기적 성질들 중에서 일반적으로 포화자화(M_s)는 입자크기에 영향을 받지 않고 구성상에 영향을 받으며, 보자력(H_c)은 입자크기에 크게 영향을 받는다. 직경 150Å인 길쭉한 Fe 입자의 보자력은 벌크(bulk) Fe의 보자력에 비해 10,000배 정도 크다. 이는 나노입자가 자기기록과 영구자석분야에서 매우 중요함을 암시한다.^{(13),(14)}

자기학의 연구에 있어서 가장 관심이 높은 성질은 보자력이며 여기에는 영구자석으로 응용되기 위해서는 적어도 수백 Oe(에르스텝)를 능가하는 높은 보자력을 가져야 하기 때문이다.

나노입자의 보자력은 입자크기에 강하게 영향을 받는다. 입자크기가 감소함에 따라 보자력이 점차 증가하여 최고값에 이르고, 입자크기가 더욱 줄어들면 0으로 되는 것이 가장 대표적인 현상이다.^{(13),(14)}

그림 2.1에 보자력과 입자크기의 관계를 모식적으로 표시한 것으로 보자력의 변화에 따라 입자크기를 단자구와 다자구 영역으로 구분하였다. 가장 큰 입자로부터 다음과 같은 영역으로 구분할 수 있다.

1. 다자구 영역: 자화량은 자벽이동에 의해서 변화한다. 전부는 아니지만 대부분의 재료에서 보자력의 입자크기 의존성은 실험적으로 다음의 식 (2.8)을 따른다.⁽¹⁴⁾

$$H_c = a + \frac{b}{D} \quad (2.8)$$

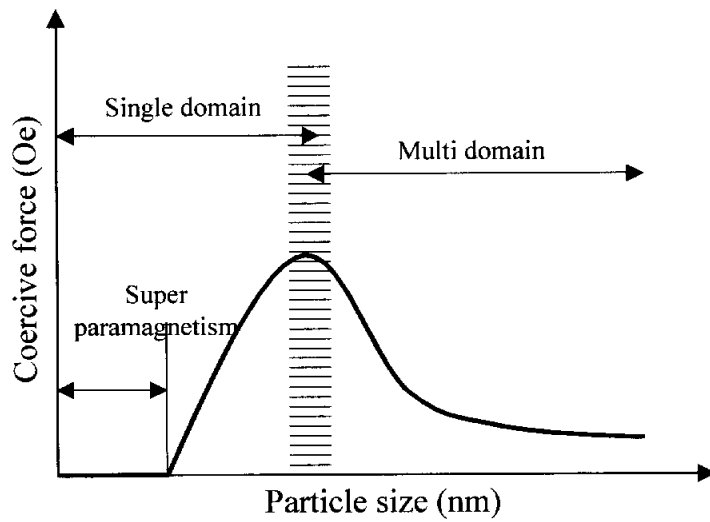


Figure 2.1 The variation of the coercive force with the particles size.

여기서 a, b는 상수이다.

2. 단자구 영역: 입자가 단자구로 되는 입자크기는 재료마다 다르지만 단자구 크기 근방의 영역에서 보자력은 최대값을 나타낸다. 임계직경 이하의 입자들은 스핀회전에 의해서 자화상태를 변화시키는데 한 가지 이상의 회전자화기구가 포함될 수 있다.

a) 입자가 임계직경 이하로 줄어들면 열적효과 때문에 다음과 같은 식 (2.9)에 따라 보자력이 감소하게 된다.⁽¹⁴⁾

$$H_{cl} = g - \frac{h}{D^{3/2}} \quad (2.9)$$

여기서 g, h는 상수이다.

b) 임계직경 이하에서는 열적효과 때문에 다시 보자력이 0이된다. 열적효과가 매우 강하게 되면 앞서 포화된 입자들을 자발적으로 자기소거시킨다. 이러한 입자들은 초상자성(superparamagnetism)을 띄고 있다고 부른다.

대부분의 나노입자의 자기적 강도는 형태자기이방성이나 결정자기이방성에 의존한다.⁽¹⁴⁾ 형태자기이방성이 우세할 경우 입자간의 상호작용 때문에 충전율(응집)이 증가함에 따라 보자력은 감소하게 된다. 충전율이 증가함에 따라 입자들은 더욱 가깝게 되어 상호작용은 점점 커지게 되고 보자력은 계속적으로 감소한다. 충전율이 1인 경우 결국에는 모든 입자들이 완전히 접촉하게 되며 만약 다른 자기이방성이 존재하지 않는다면 형태자기이방성이 소실되어 보자력은 0이 된다.

반면에 결정자기이방성이 우세할 경우에는 보자력은 충전율에 무관하게 된다. 이런 종류의 자기이방성은 형태자기이방성처럼 입자외부의

정자기가장(magnetostatic field)에 의존하는 것이 아니고 입자자체의 고유한 어떤 힘(스핀-궤도 결합)에 의존한다. 충전율이 1인 경우를 포함해서 어떤 충전율 값에서도 결정자기이방성 힘은 일정하게 유지된다.

단자구입자에서 자화반전(magnetization reversal)은 M_s 벡터가 강한 자기이방성힘을 극복하여 회전 가능할 때 일어나므로, 많은 연구자들은 이 같은 큰 보자력은 입자들이 단자구상태에 있기 때문에 일어난다고 가정하였다. 처음부터 다자구로 된 입자는 반자장보다 큰 인가자장에 의해 포화상태를 유지 할 수 있다. 즉 인가자장이 제거되기만 하면 포화상태에서 생성된 정자기에너지가 입자를 다자구상태로 만들어 M 과 반자장의 크기를 줄인다. 그러나 단자구는 항상 포화되어 있다. 따라서 단자구입자의 경우 인가자장이 M_s 를 회전시키기 위해서 반자장을 극복할 필요가 없다. 이것은 등방성의 경우에 M_s 를 매우 작은 자장으로 회전시킬 수 있다는 것과 유사하다.

한편, 모든 원자의 스핀들은 반전이 되는 동안에 서로 평행하다는 자화반전 모드를 일체회전(coherent rotation)모드라고 부른다.^{(13),(14)} 하지만 이런 모드로 보자력의 크기를 결정자기이방성으로 설명할 수 없다. 따라서 자화반전시 모든 스핀이 서로 평행하지 않는 비일체회전(incoherent rotation)을 고안하여 이러한 모드에 의한 보자력⁽¹⁴⁾을 설명하였다. 이러한 비일체회전모드에서 가장 중요한 두 가지는 패닝(fanning)과 컬링(curling)이다.

패닝모드(fanning mode)⁽¹⁴⁾는 전자현미경으로 관측된 Fe 입자가 땅콩모양을 하고 있어 부드러운 면보다는 주기적인 돌출부위로 되어 있는 형상 때문에 제안되었다. 그림 2.2의 모양으로부터 두 개의 구로 된 구사슬모델로 가정할 수 있다. 즉, 두 개의 구로 이루어진 사슬에서 이웃하고 있는 구들의 M_s 벡터가 어떤 면에서 특정각도로 번갈아 가며 회전

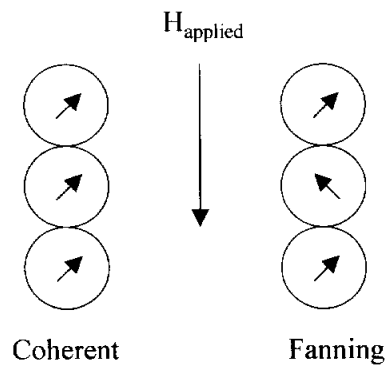


Figure 2.2 Schematics of coherent and fanning rotation of magnetization in particles.

함으로써 물결치듯 하고 있는 것과 일제회전으로 모든 구의 M_s 벡터가 항상 평행한 상태로 있는 것이다.

패닝모드에서 쉽게 반전이 일어나는 것은 일제회전에 비해 1/3밖에 되지 않는 에너지장벽을 극복하면 되기 때문이다.

앞에서 언급했듯이 패닝기구(panning mechanism)는 그들의 점접촉 때문에 생기는 이웃하는 구들 사이의 접촉면적이 커지면 교환력은 일제회전기구로 자화반전기구를 변화시킬 것이다. 이러한 입자들의 실제적인 형태는 주기적인 구로 된 원통형태가 될 것이고, 이것은 점접촉하는 구들의 사슬보다는 으스러진 구들의 형태에 가깝게 될 것이다. 그럼에도 불구하고 이러한 입자들의 구조에는 일제반전보다는 비일제반전을 하게 하는 어떠한 것이 있음에 틀림없다.

반면, 단자구로 된 장축타원체를 가정하고 또 이 타원체가 장축방향인 $+z$ 방향으로 자화되어 있다고 가정하면 여기에 $-z$ 방향으로 자장을 가하여 각 스핀들이 원주방향으로 회전하고 또 각 스핀들이 놓여있는 xy 면에 평행하다고 가정하자. 이러한 컬링모드(curling mode)⁽¹⁴⁾는 그림 2.3에 명료하게 나타나 있는데, 반전이 약 1/4이 끝난 것처럼 보인다. 반전이 약 반정도 진행되면 모든 스핀들은 xy 면에 평행하게 되고, (b)에서 보는 것처럼 어떤면을 잘라도 자속은 폐쇄회로를 구성하게 된다. 만약에 타원체의 축비가 무한대가 되어 무한 원통이 된다면 컬링으로 반전되는 경우 모든 스핀들은 표면에 항상 평행하게 되어 어떠한 자유자극 (free pole)도 생성되지 않아 정자기에너지가 배제되게 된다. 컬링반전의 에너지장벽은 전적으로 교환에너지가 되며, 이것은 반전하는 동안에 모든 스핀들이 평행하지 않기 때문이다. 반면에 (c)와 (d)에서처럼 일제자화의 경우에는 자유자극이 표면에 형성되게 되어 교환에너지는 생성되지 않으나 정자기에너지가 생성되게 된다.

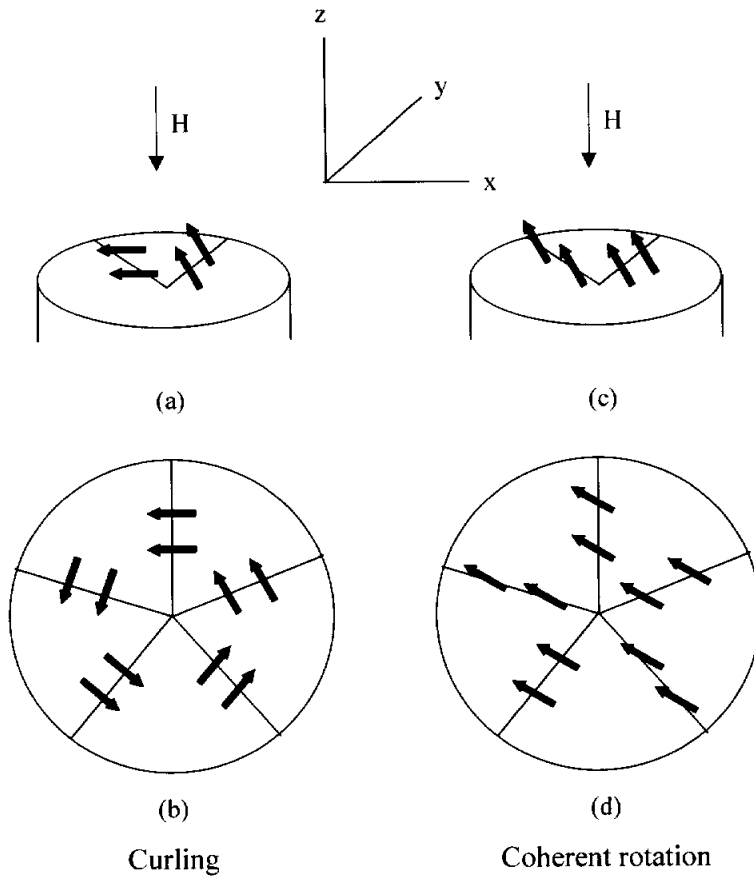


Figure 2.3 Compare coherent and curling rotation of particle magnetization due to applied field.

그러므로 집합체에서의 매우 길쭉한 입자들이 컬링모드로 자화반전을 하게 되면 정자기에너지가 관여하지 않게 되므로 보자력은 충진율에 무관하게 되고 이것이 일체자화와 크게 대비되는 것이다.

결론적으로 작은 입자는 일체회전으로, 큰 입자는 컬링으로 자화반전을 하게 된다. 이러한 주된 원인은 일체회전의 경우 입자가 커짐에 따라 정자기에너지가 급격히 증가하기 때문인데, 정자기에너지는 입자의 부피에 직선적으로 증가한다. 그러나 스핀을 반전시키려는 외부자장이 가해지게되면 포텐셜에너지도 같이 급격하게 증가하므로 결과적으로 일체자화에서 보자력은 입자크기에 무관하게 된다. 반면에 컬링으로 반전을 할 경우 입자단면에 걸쳐 평균해서 구한 이웃 스핀들간의 평균각도는 입자가 커질수록 작아지게 되므로 단위 부피당의 교환에너지는 입자부피가 커짐에 따라 감소하게 되어 보자력은 줄어들게 된다. 그래서 큰 입자들은 컬링으로 자화반전을 하게 된다. 컬링모드에서 무한원통의 경우에는 입자내에서 자속이 폐쇄되어 있으므로 교환에너지는 존재하게되나 정자기에너지는 없어지게 되고, 장축 타원체나 구의 경우에는 부분적으로 자속이 폐쇄되어 있으므로 약간의 정자기에너지만 있게 된다. 작은 입자의 경우에는 일체자화반전에 필요한 정자기에너지가 컬링의 경우에 필요한 교환에너지보다도 더 작게 되어 일체회전으로 자화반전을 하게 된다.

이상과 같이 입자가 크면 표면적이 커지므로 강한 결합을 가질 확률은 높아지게 된다. 그래서 이런 입자는 낮은 핵생성자장에서 자화반전을 하게 된다. 더구나 큰 입자의 반전은 큰 부피로 말미암아 집합체의 자화량을 크게 변화시킨다. 따라서 보자력은 낮아지며 이것은 많은 입자들이 강한 결합을 가질 확률이 높기 때문이다. 반면에 작은 입자들은 입자표면적이 작아 표면에 결합이 작다. 그러므로 입자당 가능한 핵

생성자장의 범위는 더욱 제한된다. 따라서 보자력은 커지게 된다.

한편 그림 2.4에 강자성(Fe), 반강자성(Fe_3O_4), 초상자성(Fe 나노분말(단자구의 크기는 약 10~20nm))의 전형적인 hysteresis 곡선을 나타내었다. 일반적으로 강자성은 높은 포화자화와 잔류자화값을 가지며, 반강자성은 낮은 포화자화와 잔류자화값을 나타낸다. 반면 초상자성은 포화되지 않는 포화자화값을 가지며, 잔류자화와 보자력은 0의 값을 나타낸다. 이는 재료의 구성상에 영향을 받는 것이다.

그림 2.5에 강자성, 반강자성, 초상자성의 자계하에서의 스핀방향과 자기모멘트값을 모식적으로 나타내었다. 강자성은 자계하에서 두 개의 스핀이 모두 자계방향으로 회전을 하는 반면, 반강자성은 하나의 스핀방향만이 자계방향으로 회전을 하며, 다른 스핀은 자계의 반대방향으로 회전을 한다. 한편 초상자성은 자계방향으로 모든 스핀이 회전을 하지만 자기모멘트값에 있어 보통 강자성의 2배 이상의 값을 가진다. 즉 이와 같은 구성상과 입자크기의 영향으로 강자성, 반강자성, 초상자성의 포화자화, 잔류자화, 보자력값이 다르게 나타나는 이유이다.

한편, 일축자기이방성을 가지는 단자구 입자로 된 집합체를 생각하면 이 입자들은 자기이방성에너지밀도 $E=K\sin^2\theta$ ⁽¹⁴⁾를 가지며, 이 식에서 K는 이방성상수, θ 는 포화자화와 용이축과의 각도이다. 만약 각 입자들의 부피를 V라고 하면 입자가 반전을 하기 전에 극복해야 할 에너지장벽 ΔE 는 KV ergs가 된다.⁽¹⁴⁾ 어떠한 물질에 있어서도 미세적 관점에서는 열에너지의 요동(fluctuation of thermal energy)이 항상 있다. 1949년 Neel은 단자구입자의 크기가 아주 작아진다면, KV가 매우 작아져서 외부자장이 없어도 열적요동이 이방성힘을 극복하여 자발적으로 다른 방향으로 자화반전시킨다고 지적하였다. 자장이 가해지면 각 입자들은 자기모멘트 $\mu=MsV$ 를 가지고 있고, 이 자장은 입자의 모멘트를 정

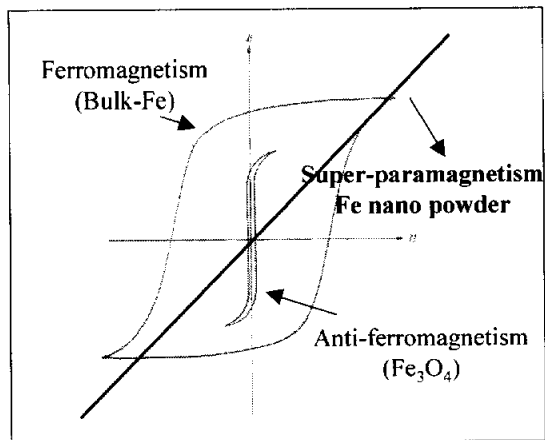


Figure 2.4 Hysteresis loop of Ferromagnetism, anti-ferromagnetism and super-paramagnetism

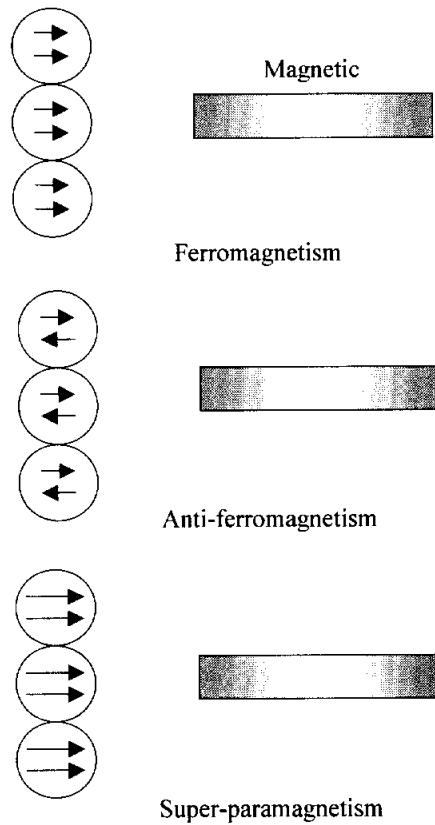


Figure 2.5 Ferromagnetism, anti-ferromagnetism and super-paramagnetsim of spin direction and magnetic moment under magnetic field.

렬 하고자 한다. 반면에 열에너지는 이들을 흐트릴려고 한다. 이것은 한 가지 사실만 제외하면 보통의 상자성 거동과 비슷하다. 보통의 상자성을 띄고 있는 재료에서는 이온 또는 원자당 자기모멘트는 수 Bohr magneton(μ_B)에 지나지 않는다. 그러나 직경 50Å인 Fe 입자의 경우는 5560개의 원자를 포함하고 있으며, $5560 \times 2.2 = 12.000 \mu_B$ 나 되는 모멘트를 가지고 있다. 결과적으로 Bean은 이러한 거동을 묘사하기 위해 초상자성(Superparamagnetsim)이라는 매우 적절한 단어를 생각해 냈다.⁽¹⁴⁾

만약 $K=0$ 이 되어 집합체를 구성하는 입자들의 자기이방성이 소실된다면, 각 입자의 모멘트는 어떤 방향으로도 향할 수 있어 상자성의 고전적 이론이 적용될 수 있다.

한편 초상자성에서는 자기이력현상이 없어진다. 즉 잔류자화와 보자력이 0이 된다. 일정크기의 입자를 특정온도 이하로 냉각시키든지, 일정온도에서 입자의 크기를 임계크기 이상으로 만들면 이력현상이 나타나고 초상자성은 사라진다. 임계크기나 임계온도를 결정하기 위해서는 열적평행에 도달하는 속도를 고려해야 된다. 먼저 자장이 없는 경우는 열축이방성을 가지는 입자의 집합체에 자장을 가하여 초기상태 M_i 로 만들 후 $t=0$ 에서 자장을 없앤다. 집합체내의 어떤 입자들은 평균이상의 열에너지 가지고 있어 즉시 자화반전이 되므로 집합체의 자화량은 줄어들기 시작한다.

2.2 아크플라즈마

2.2.1 아크플라즈마의 정의

플라즈마는 그림 2.6에 나타내듯이 부분적으로 이온화된 기체의 상태(state)를 나타내는 말로, 플라즈마 상태는 고체, 액체, 기체 상태에 이어 제 4의 상태로 일컬어지며, 일반적으로 물리학적으로는 다음과 같은

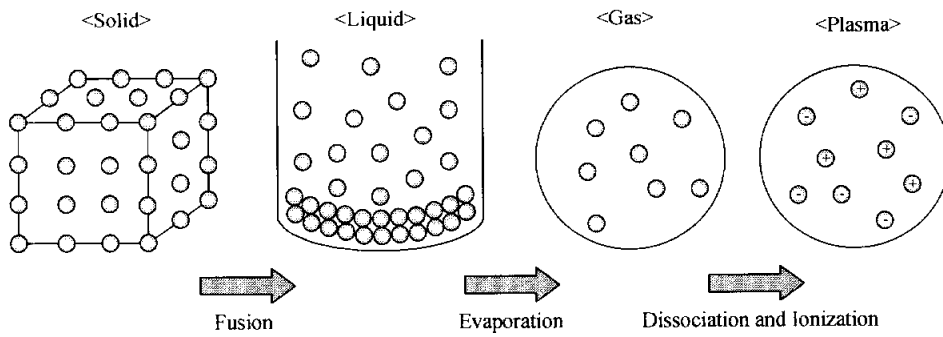


Figure 2.6 Change of matter state.

정의를 내린다.^{(12),(15)}

플라즈마 상태란 “양성을 띤 입자(positively charged particle)와 음성을 띤 입자(negatively charged particle), 그리고 중성입자(neutralparticle)가 전체적으로 가중성(quasi-neutrality)상태를 유지하며 debye shielding과 plasma oscillation에 의하여 종합적인 거동(collective behavior)을 보이는 상태” 를 말한다. 여기서 debye shielding이란 플라즈마 내에서 입자들의 자유운동에 의하여 순간적으로 발생하여 국부적으로 주위와 다른 입자의 전하를 차단하는 것을 말하며, plasma oscillation이란 여러 입자의 규칙적인 운동이 주위의 개개의 입자도 끌어들여 함께 거동하는 파동 현상을 말한다.⁽¹⁵⁾

플라즈마 상태는 고체, 액체, 기체들에 비해 큰 에너지를 보유하고 있어서 다양한 분야에 응용되고 있으며 성질을 지배하는 인자로서는 기체중의 전자밀도, 전계, 압력, 온도 등을 들 수 있다.⁽¹⁵⁾

또한 플라즈마는 분자상 기체보다도 고도로 여기된 활성상태, 즉 극히 반응성이 풍부한 상태에 있다고 말할 수 있다. 즉 기존의 열원에 비해 단시간 내 초고온을 발생시킬 수 있는 플라즈마는 반응온도와 열 흐름의 방향을 정밀하게 조절 할 수 있으며 반응챔버 내부의 분위기를 자유롭게 제어할 수 있다.

이러한 플라즈마는 기체의 열전도도보다 기체 주위가 냉각되기 때문에 중앙부에 전류가 집중되는 열 핀치효과와 기류가 전류를 수반할 때 자기장에 의해서 흐름이 작게 조여지는 자기핀치효과가 작용하므로 보통의 방전에 비하여 훨씬 가늘고 고온(10,000℃ ~ 20,000℃)의 플라즈마 흐름을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

이러한 플라즈마는 전자 에너지와 전자밀도에 따라 각각의 특성이 다르므로 응용분야에 따라 여러 종류의 플라즈마가 사용되게 된다. 일

반적으로 화학증착법이나 물리증착법에 많이 이용되는 플라즈마는 전자의 온도, 즉 전자의 에너지가 양이온 입자의 에너지보다 훨씬 높은 비평형 상태의 플라즈마(non-equilibrium)이다. 비평형 상태의 플라즈마란 플라즈마가 발생하는 압력에 따라 전자와 기체의 온도 즉 에너지가 변화하게 되는데 압력이 높을 때는(10Torr 이상)전자의 온도(T_e)와 기체의 온도(T_g)가 같으며, 이러한 상태의 플라즈마를 high temperature plasma 또는 equilibrium plasma라하며, 압력이 감소함에 따라 전자의 온도가 기체의 온도보다 훨씬 크게 되며($T_e \gg T_g$), 이러한 상태의 플라즈마를 low temperature plasma 또는 not-equilibrium plasma라 한다.⁽¹⁵⁾

일반적으로 플라즈마는 전기장 또는 전자기장을 이용하여 활성화된 기체 분자에 의하여 발생되며, 사용되는 전기장은 직류(direct current), 고주파교류(50kHz~40MHz)와 microwave(>GHz)를 사용하고 있다. 이들 중 플라즈마 상태의 안정성과 플라즈마 전위가 작아 (10~20 volt) 이온의 충돌에 의한 효과가 적은 고주파 교류가 사용되고 있다.

또한, 플라즈마 전위에서 부동 전위, 외부에서 가해진 전기장의 전위 또는 접지 전위(ground potential)로 변화되는 부분을 sheath영역이라 한다. 또한 플라즈마 상태에서 빛이 발생하는 것은 여기된 상태(excited state)의 원자들에서 전자들의 천이에 의한 것이므로 빛의 세기는 전자의 밀도 에너지에 따라 변화한다. 그러므로 전자의 밀도가 적은 sheath영역은 어두운 부분이 된다. 결국 플라즈마는 항상 어두운 sheath영역으로 둘러 쌓이게 된다. 이렇게 형성된 sheath영역을 극복해서 전자가 전극에 도달하기 위해서는 $e(V_p - V_f)$ 의 전위차를 극복해야 하므로 $e(V_p - V_f)$ 보다 큰 에너지를 갖는 전자만이 전극에 도달하게 된다.⁽¹⁵⁾

한편 플라즈마 화학증착시 중요한 역할을 하는 이온은 sheath영역

으로 들어가기 전에는 에너지가 작으나 sheath내에서 충돌에 의한 에너지의 감소가 없을 경우에는 sheath전압에 해당하는 운동 에너지를 갖게 된다. 실제로 D.C. glow discharge 플라즈마 화학증착의 경우 sheath전압에 의해서 가속된 이온의 운동 에너지는 플라즈마 화학증착법으로 증착한 박막의 원자간 결합에너지와 비슷한 것으로 보고되고 있으므로 플라즈마 화학증착법으로 증착할 때, 박막의 성장이나 etching은 이온의 충돌에 의하여 큰 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.⁽¹⁵⁾

이러한 아크플라즈마는 열적으로 매우 고온의 성질을 가지며, 따라서 전자, 이온, 여기된 원자 및 분자, 화학적으로 매우 활성이 강한 라디칼(radical)로 구성되며, 전기적이거나 열적으로 보통의 기체와는 매우 다른 성질을 갖는다.

플라즈마중의 원자는 분자에 속박되지 않은 전자를 많이 갖고 있기 때문에 외부에서 전기장을 가해주면 전류를 흘릴 수 있는 특성을 갖고 있다. 전기전도도는 고체와는 달리 온도가 증가할수록 증가하며, 전자온도가 약 천만도일 때 구리의 전기전도도에 가까운 값을 갖는다. 플라즈마 분야에서는 천만도의 온도는 그렇게 높은 온도는 아니며, 핵융합에 이용되는 플라즈마는 수억도의 온도를 필요로 한다.

운동에너지를 전기에너지로 변환하는 것이 발전기이며, 일반적인 발전기에서는 자계중에서 도체가 움직일 때 생기는 기전력을 이용하고, 도체가 플라즈마와 같은 도전성 유체인 경우에도 기전력을 얻을 수 있으며, 이 원리를 이용해서 발전을 하는 것이 MHD(Magneto-Hydro Dynamic, 전자유체)발전이다.

한편, 전기 에너지를 운동에너지로 변환시키는 것이 전동기이며, 플레밍의 왼손 법칙에 의해 힘의 방향이 정해진다. 자계중에 위치한 플라즈마내에 전류가 흐르면 플라즈마가 움직이는 힘을 받게 되며, 이를 이

용하면 플라즈마를 초고온, 고압의 상태로 압축하거나, hyper velocity로 가속시키는데 이용할 수 있다.

한편, 플라즈마는 내부에 전자나 이온의 활발한 열운동에너지, 원자나 분자의 여기에너지, 해리에너지, 전리에너지의 형태로 내부 에너지를 축적할 수 있으며, 온도가 높아질수록 내부에너지가 크게 증가하여 고온 플라즈마는 유효한 열원이 될 수 있어, 고온재료의 가공이나 분출을 통한 추진력을 얻는데 이용할 수 있다. 수소 플라즈마의 경우 십만도 K 정도의 온도인 경우 내부 에너지 밀도가 20cal/cm³, 압력은 100기압 정도에 해당하는 내부에너지를 갖는다.

플라즈마내의 전자는 활발한 열 운동을 통하여 기체 원자나 분자를 여기, 해리, 전리시킬 수 있기 때문에 사용하는 기체의 종류에 따라 플라즈마내에서나 플라즈마와 접하고 있는 고체 표면상에서 화학반응을 일으킬 수 있으며, 열적으로 비평형 상태에서 일어날 수 있는 초고온 화학반응, 이온이나 전자가 반응에 참가하는 charged particle chemical reaction을 통해 보통의 방법으로는 얻을 수 없는 반응이나 공정방법을 구현할 수 있다.

한편, 아크플라즈마 용해법은 사용되는 플라즈마 토치의 종류에 따라 이송식과 비이송식으로 크게 구분할 수 있으며, 이송식은 전극봉이 음극이 되고 동판이 양극이 되어 플라즈마를 발생하는 방식으로서 비이송식에 비해 토치에 가해지는 열적 및 부식응력이 적어 효과적인 열효율이 요구되는 야금 공정에 주로 사용하고 있는 방식이다. 비이송식은 전극봉 주위에 토치가 양극이 되어 플라즈마를 발생시키는 방식으로 피가 열체의 전도성에 관계없이 이용될 수 있어 용접과 용사분야에 주로 사용되고 있다.

2.2.2 아크플라즈마의 특성에 영향을 미치는 인자

대기압과 그에 가까운 낮은 압력 조건에서 플라즈마 컬럼은 대기압에서는 컬럼의 모양이 삼각형이지만 약간 압력이 낮아지면 컬럼의 모양은 조금 변하여 원통모양이 되고 압력이 더욱 낮아짐에 따라 사다리꼴 모양은 유지되면서 컬럼이 더욱 넓어진다. 특히 압력이 10^5Pa 에서 10^4Pa 로 낮아지면 컬럼이 넓어져 음극 끝으로부터 100mm 떨어진 원통 부분에서의 평균 전류밀도가 전류가 1600A까지의 조건에서 $95\text{A} \cdot \text{cm}^2$ 로부터 $65\text{A} \cdot \text{cm}^2$ 로 낮아진다.⁽¹⁵⁾

저압 플라즈마 컬럼은 전극 재료의 증기로 구성된 얇은 sheath로 둘러싸여 있다(이런 형상은 대기압 상태에서는 관찰되지 않는다). 아크 온도는 대기압 조건에서보다 더 높으며, 고온 구역이 양극 쪽으로 더욱 멀리 연장되어 있다. 이로부터 감압 조건에서 아크 컬럼의 열역학적 평형이 방해를 받는다고 생각하게 되었다.

압력이 감소함에 따라 컬럼의 중심부의 온도가 올라가고, 컬럼의 전도대가 넓어진다. 이는 아크 컬럼 자신에 의해 형성되는 자기장의 작용 때문으로 설명할 수 있다. 상대적으로 차가운 양극에서 나타나는 아크보다 온도가 낮게 된다. 이것은 용융금속을 포함하는 작업 공간의 주변 온도가 더 높고 이 환경에서 아주 강한 금속 증기의 발생이 나타나며, 이 증기가 플라즈마 컬럼으로 들어가는 비율이 더 높기 때문이다.

감압하에서 이송 아크 방식으로 운전되는 플라즈마로에서는 복사 손실이 대단히 크기 때문에 로내 압력을 10^4Pa 이하로 하는 것은 바람직하지 않다.

한편, 플라즈마의 실제 온도는 토치에 입력되는 파워(전압, 전류)에 따라 달라지는 것이 당연하다. 그림 2.7에 입력의 증가가 온도의 증가와 직선적인 비례관계에 있지 않음을 보여주고 있고⁽¹⁵⁾, 이것은 입력이 크면

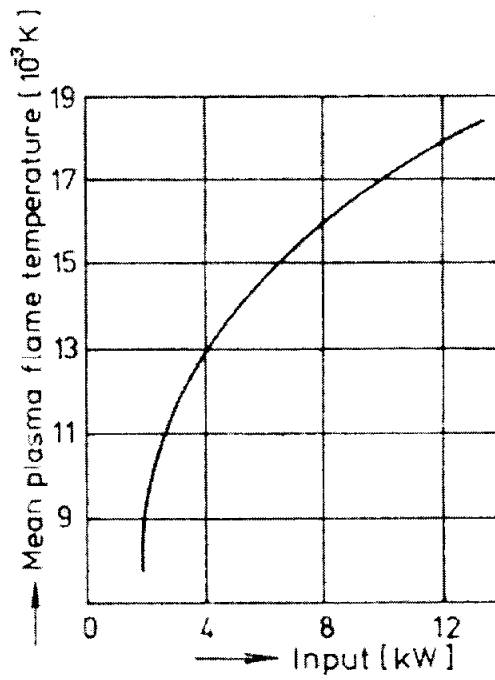


Figure 2.7 Heating efficiency of arc torch varies with the input power

높은 열 손실이 나타남을 의미한다.

이런 현상은 플라즈마가 강렬한 복사열을 방출하고, 또한 열전도도를 증가시키는데 기여하고 있음을 나타낸다.

또한, 정해진 전류 강도에서 아크컬럼의 길이 증가에 따라 전위구배도 증가하며, 플라즈마 컬럼의 출력은 전압강하에 따라 증가하므로 플라즈마 컬럼의 성능은 전류 강도를 높여주는 것뿐만 아니라 컬럼의 길이를 늘리고 전압 강하를 증가시킴에 의해서도 높일 수 있다.

또한 플라즈마 컬럼의 전기저항은 전류 강도가 증가하면 감소하고, 아크 컬럼의 길이가 늘면 증가하는 관계가 있다. 전압의 증가는 열출력의 증가와 아크의 안정화가 향상되는 경향이 있다. 그러나 일정한 아크 컬럼 길이 조건에서 아크 전류를 증가시키면 전기장 강도가 높아지고, 그러므로 컬럼 길이가 변화하게 되면 아크의 안정화가 깨진다.

마지막으로 플라즈마 컬럼의 성질과 변수는 플라즈마 형성가스의 성질에 의해 결정된다. 대부분의 플라즈마 토치들은 아르곤, 헬륨, 질소, 수소 또는 둘 또는 그 이상의 기체들의 혼합물에 의해 동작한다.

이원자 기체에서 원자는 분자가 해리된 후에만 이온화될 수 있다. 수소는 단지 5,000K에서 완전히 해리 하지만 질소의 완전 해리는 10,000K의 온도를 필요로 한다. 이들 두 기체의 해리 에너지가 다른 점에 의해 다른 반응기구로 설명할 수 있다. 단원자기체는 이원자 기체와 열용량이나 플라즈마 생성온도등이 다르다. 예를 들면 5000K에서 질소는 아르곤의 다섯배의 열용량을 갖는다.

몇 가지 플라즈마 형성 기체들의 열용량의 온도 의존성⁽¹⁵⁾을 그림 2.8에 나타내었다. 온도가 높아지면 열용량은 점차적으로 증가한다. 그러나 이원자 기체들의 곡선은 뚜렷한 피크를 보이고 있는데, 이 구역이 해리 또는 이온화구역을 나타낸다. 열용량의 커다란 차이는 단원자 기

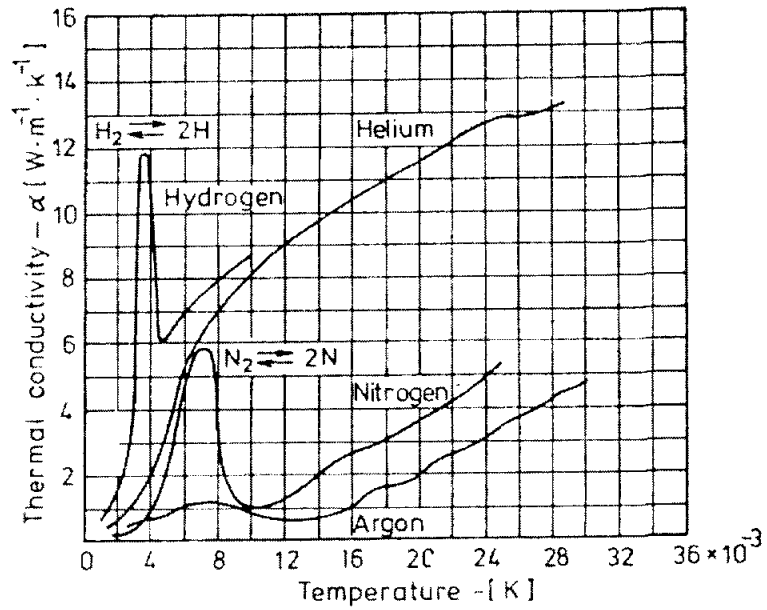


Figure 2.8 Temperature dependences of the thermal conductivity coefficients of argon, nitrogen, helium and hydrogen

체에서는 플라즈마 컬럼으로부터 추출되는 에너지 양이 고유의 열용량과 이온화 에너지에만 의존하여 결정되는데 반하여 이원자 기체에서는 분자의 해리에 필요한 에너지 양만큼을 더 필요로 하기 때문이다. 단원자 기체에서는 플라즈마의 서냉에 의해 이온들이 재결합하게 되고, 이 과정에서 이온화에 소모되었던 만큼의 에너지를 방출하게 된다. 분자상 기체들에서는 분자의 해리에 소모되었던 만큼의 에너지가 더 방출됨으로써 원자상 기체보다 더 많은 에너지를 방출한다.

여러 종류의 플라즈마 형성 기체들이 서로 다른 열용량을 갖고 있으므로 장비의 전압-전류 특성에 영향을 받는다. 열 용량이 클수록 더 많은 에너지가 가스에 전해져야만 하며, 따라서 필요한 에너지 입력은 더 높게 될 것이다. 온도가 높을수록 복사 방열 손실은 커지고, 결과적으로 열전달 효율은 감소하게 된다. 보다 높은 열 전달 효율은 낮은 온도에서 큰 열용량을 갖는 기체에서 얻을 수 있다. 낮은 온도의 수소나 헬륨 플라즈마는 아주 뛰어난 열전도체로서 구리의 대략 절반 정도의 열전도도를 갖는다. 그러나 높은 열전도도와 큰 열용량을 갖는 수소나 질소의 경우 빠른 과열 현상이 나타나 전극의 용융을 촉진하기도 한다.

토치에 대한 전력이 같은 조건에서 분자상 기체들은 불활성 기체보다도 낮은 온도의 플라즈마를 발생한다. 그러나 이러한 상대적으로 낮은 온도라 할지라도 플라즈마 장치에서 보통으로 처리되는 모든 재료들의 용융점을 훨씬 능가하는 높은 온도이다. 이 점이 대부분의 플라즈마 금속 공정에서 플라즈마의 열용량과 열전도도가 실제 플라즈마의 온도보다 훨씬 중요하게 생각되는 이유이다.

한편 그림 2.9에 아르곤 중에서 텅스텐 전극을 음극으로 하여, 수냉 동판(양극)상에 직류 플라즈마(전류 200A, 전압 14V)를 발생시켰을 때의 플라즈마의 온도분포를 나타내었다.⁽¹²⁾ 일반적인 플라즈마의 온도는 약

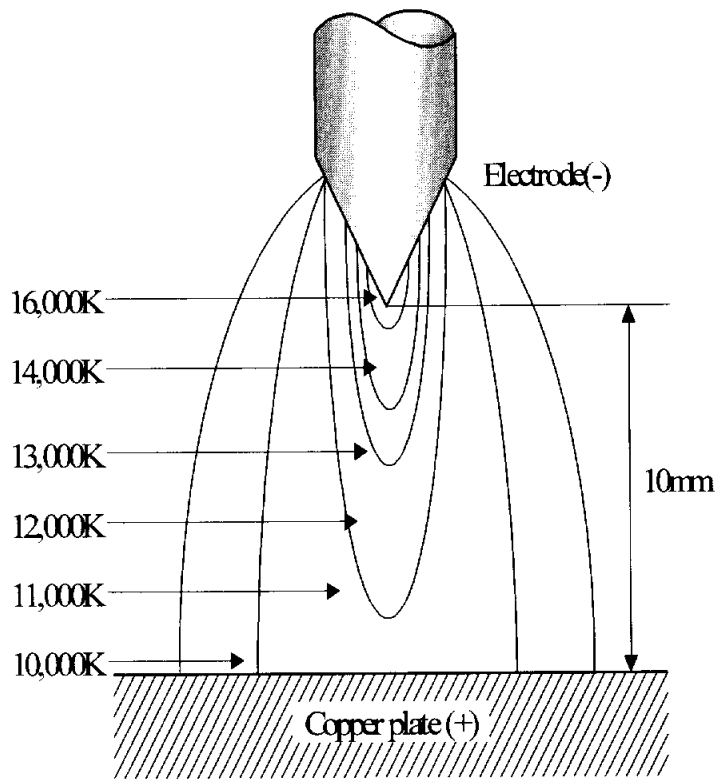


Figure 2.9 Iso-temperature profiles within an argon plasma.

10^4K (1만도)정도이며, 이와 같은 고온도의 플라즈마에서 가열된 금속의 온도는 용융금속의 교반, 수냉동판으로의 열전도 등에 의해, 플라즈마 온도보다는 꽤 저온으로 되어 있다. Masahiro⁽¹⁾에 의하면 용융금속이 Fe 일 경우 Ar중에서는 약 2073K (1800°C), H_2 중에서는 약 1873K (1600°C)이라고 한다.

3. 실험방법

3.1 아크플라즈마 분말 제조장치

본 연구에 사용된 아크 플라즈마 분말 제조장치는 그림 3.1, 3.2, 3.3에서처럼 전극봉(cathode)과 수냉동판(anode)사이에서 아크플라즈마가 발생하는 이송식(transfer type)으로 설계 및 제작하였으며, 플라즈마에 의한 분말생성 챔버, 포집 챔버, DC 전원 및 컨트롤러, 가스 공급장치, 배기 장치 등의 5부분으로 구성되어 있다. 이 중 분말생성 챔버는, 고온의 아크플라즈마로부터 야기되는 열 충격을 흡수하게 할 뿐만 아니라, 나노분말의 부유, 정체, 용융금속에서 발생한 나노분말이 아크방전 혹은 시료로부터의 열복사 및 아크방전으로 가열된 가스에 의한 입자의 2차 성장을 방지하는 것을 목적으로 챔버내는 수냉 이중벽의 구조로 되어 있으며, 플라즈마 토치 및 동판 하부에도 수냉 장치를 갖추었다.

또한, 양극 동판은 전기전도도 및 냉각능을 고려하여 높이 17mm, 외경 123mm의 크기의 순동으로 제작하였으며 아크발생을 위한 텅스텐(W-2%ThO₂)전극은 외경 6mm, 길이 75mm의 환봉을 사용하여 끝 부분 10mm를 뾰족하게 깎아 아크발생을 용이하게 하였다.

한편, 본 실험에 사용된 가스(Ar, H₂)는 고순도가스(99.999%)를 사용하였으며, 공급가스의 유량 조절은 기체유량기(Mass Flow Controller, model GMC 1000, (주)지에이디)를 사용하였고, 가스중에 있을 수분을 제거하기 위하여 각각의 레귤레이터에 가스건조기를 설치하였다. 기체유량기를 통과한 가스의 균일한 혼합을 위하여 가스 혼합 장치를 부착하였다.



Figure 3.1 Photographic of arc plasma reactor.



Figure 3.2 photgraphic of electrode and copper plate.

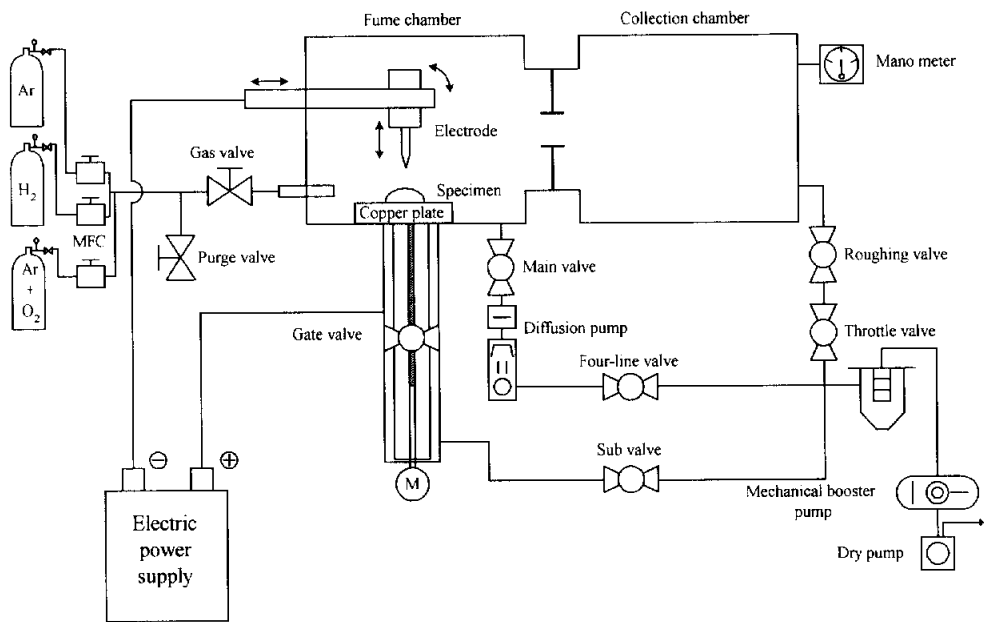


Figure 3.3 Schematic apparatus of arc plasma reactor for synthesis of nano powders.

3.2 Fe 분말제조

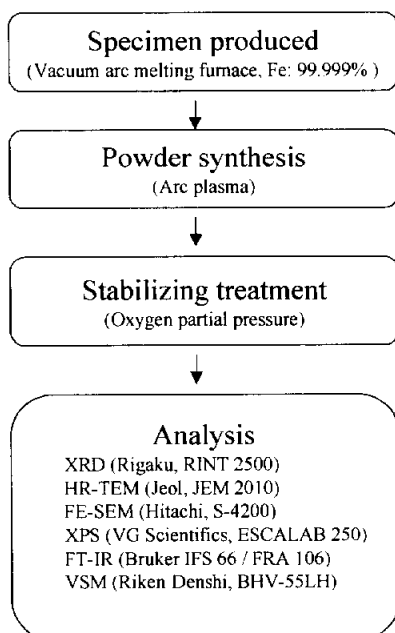
그림 3.4에 본 연구의 개략적인 실험 방법을 나타내었다. 본 연구에서 Fe 나노분말 제조를 위해 전해철(순도 99.999%)을 원료로 사용하였으며, 이를 약 10g(± 0.2 g)으로 칭량하여 진공아크용해로(AVAR 3030-5, Ace 진공)를 이용하여 4×10^{-4} Torr 정도로 진공배기 후, 공업용 Ar 가스를 충전하는 작업을 1회 반복하여 챔버내를 아르곤 분위기로 치환하였다. 그 후 4×10^{-4} Torr 정도의 진공으로 배기한 후, Ar 가스(압력 약 310 Torr)를 유량 2 l/min, 아크전압 200V, 아크전류 60A의 조건으로 버튼상의 시편을 제조하였다.

제조된 버튼상의 시편을 그림 3.2에 나타내는 아크 플라즈마 용해로의 수냉동판에 놓고, 챔버를 2×10^{-2} Torr로 진공 배기 후, 챔버내를 Ar+H₂ 혼합가스 분위기로 치환하였다.

이 후, 1×10^{-5} Torr로 진공 배기 후 목적하는 Ar+H₂ 혼합가스를 목적하는 압력으로 충전한 후, 설정된 입력전류로 수냉동판에 올려놓은 시료(양극)와 텅스텐 전극(음극)사이에서 아크플라즈마를 발생시켜 시료를 용융하였다.

본 연구에서는 공정변수가 분말 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 챔버압력, 챔버내의 수소분압의 2가지 공정변수를 선택하여 실험하였다. 이때 챔버압력은 100~600Torr, 입력전류는 60A로 고정하였으며, 챔버내의 수소분압은 0%~50%로 각각 변화시켰다.

또한, Fe 나노분말의 생성속도는 분말제조 전후의 벌크시편의 무게 차이로부터 환산하였다.



Synthesis conditions

Parameter	Condition
Chamber pressure	100 ~ 600 Torr
Atmosphere	Ar + H ₂ (H ₂ = 0 ~ 50 vol. %)
Arc current	60 A
Arc voltage	16 ~ 26 V
Arc power	0.96 ~ 1.56 Kw/h

Figure 3.4 Experimental procedure.

3.4 Fe 분말의 특성평가

3.4.1 입자특성 평가

제조된 Fe 나노분말의 상(phase)과 결정립 크기를 분석하기 위하여 CuK α 선을 이용한 X선 회절기(Rigaku, RINT 2500)를 이용하였다.

결정립 크기는 XRD(X-ray diffraction)분석 결과 Fe 주피크에 대해서 분당 0.1°의 속도로 스캔한 후 반가폭(FWHM)을 측정하여 아래의 Sherrer⁽¹⁶⁾ 식을 이용하여 계산하였다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

여기서 β 는 주피크의 반가폭이고, θ 는 주피크의 회절각도, λ 는 Cu 타겟으로부터 나오는 X선의 파장(1.54Å)이다.

제조된 Fe 나노분말의 입자 크기와 표면구조는 투과전자현미경(TEM: Transmission Electron Microscopy, Jeol, JEM2010)과 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy, Jeol, 4000FX)을 이용하여 각각 분석하였다. 이때 투과전자현미경 분석용 시료는 Fe 분말을 에탄올에 분산시킨 후, poly Cu-grid를 사용하여 준비하였다. 또한 제조된 Fe 나노분말의 크기 분포와 형상을 관찰하기 위하여 15kV의 가속전압의 조건으로 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-4200)분석을 하였다.

또한, Fe 나노분말의 표면구조분석을 위하여 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)을 이용하여 분말의 표면부터 점차 내부층으로 etching 하여 측정하였다. X선원

은 Al-K α 를 사용하였으며, 결합에너지 보정은 Anthony⁽¹⁷⁾들의 방법에 의해 시료표면의 C1s=284.6eV로 하였다.

또한, FT-IR(Fourier-Transform Infrared Spectrometer, Bruker, IFS 66)을 이용하여 KBr disc법으로 KBr에 섞어 만든 원료분말을 10% 섞어 pellet을 준비하여 Fe 나노분말을 분석하였다.

3.4.2 자기적특성 평가

제조된 Fe 나노분말의 자기적 특성 평가를 위해, VSM(Vibrating Sample Magnetometer, Riken Denshi, BHV-55LH)을 이용하여 실온에서 최고 20,000kOe까지 자장을 인가하여 M-H 곡선을 측정하였다. 이때 시편홀더에 나노분말의 충전율을 일정하게 하기 위하여 tapping을 5회 반복하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 아크플라즈마 공정변수가 Fe 나노분말 생성에 미치는 영향

4.1.1 챔버압력의 영향

그림 4.1에 챔버압력 증가에 따른 Fe 나노분말의 X-ray 회절패턴을 나타내었다. 이때 분말 제조조건은 아크전압 16V, 아크전류 60A, 초기진공도 1×10^5 Torr, 챔버내의 분위기는 90%Ar+10%H₂로 일정하게 하였으며, 안정화 처리는 제조분위기에서 12시간 방치후 99%Ar+1%O₂가스로 안정화 처리를 하였다. 그림 4.1에서 알 수 있듯이 챔버압력이 100Torr일때는 α -Fe 회절 피크 이외에 Fe₃O₄의 산화물 회절피크가 혼재되어 나타나지만, 챔버압력이 증가함에 따라 α -Fe 단상의 회절피크만 나타남을 알 수 있다.

그림 4.2에 챔버압력 증가에 따른 Fe 나노분말의 증발속도를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 챔버압력이 증가함에 따라 Fe 나노분말의 증발속도가 감소하였는데 이는 챔버압력이 증가함에 따라 잘 알려진 다음의 Hertz-Langmuir-Knudsen^{(18),(19)}식에 따라 Fe의 증기압이 낮아지기 때문에 증발속도가 감소한 원인이라 판단된다.

$$J_v = \frac{tSP_M}{\sqrt{2\pi RTM}} \quad (4.1)$$

여기서 t는 시간, s는 증발면적, P_M은 온도 TK에서의 금속의 증기압, R은 기체상수, T는 금속의 용융온도, M은 금속의 원자량이다.

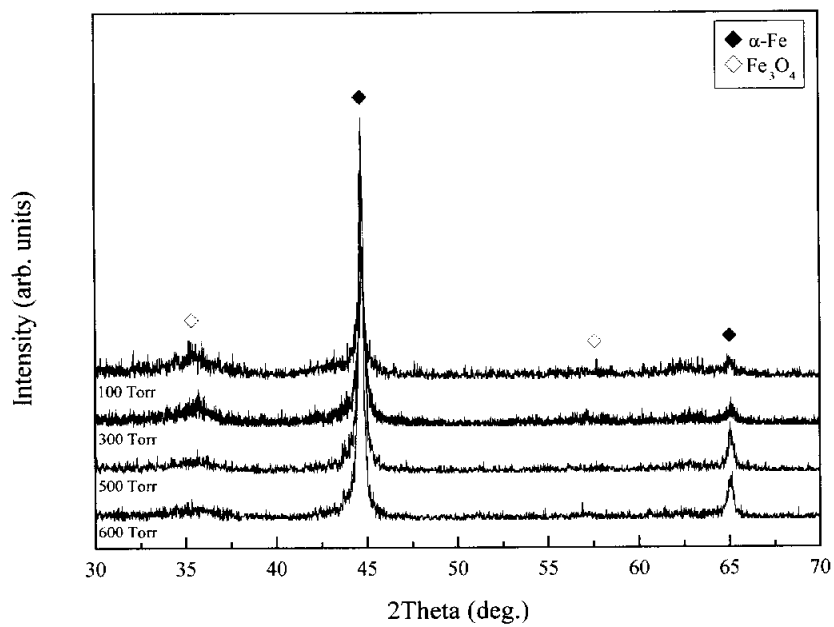


Figure 4.1 The variation of the X-ray diffraction patterns for synthesized Fe nano powder with the various chamber pressure.

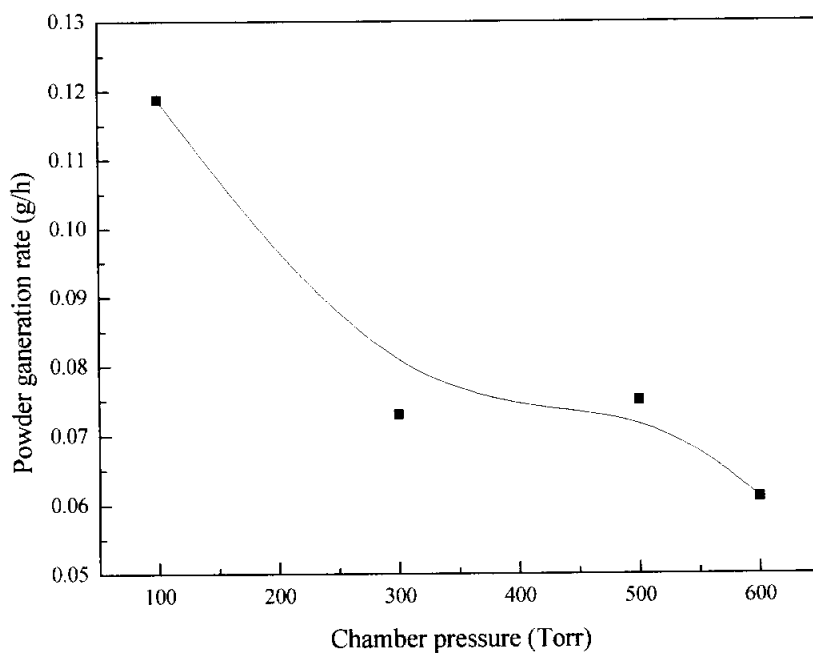


Figure 4.2 Powder generation rate.

위의 (4.1)식은 진공하에서의 금속의 증발속도를 나타낸것인데, 본 실험과 같이, 용융금속의 주위에 분위기 가스가 존재하는 경우에는 분위기 압력의 증가와 함께 증발속도는 저하하는 것이 알려져 있다. 이 분위기 가스의 압력이 금속의 증발속도에 미치는 영향은 대략 다음의 (4.2) 식⁽¹⁹⁾에 의해 나타내어진다.

$$\frac{V}{V_0} = \sqrt{(1+0.012) \cdot P} \quad (4.2)$$

여기서 V는 임의의 압력하에서의 금속의 증발속도, P는 가스압력, V₀는 진공하에서의 금속의 증발속도이다.

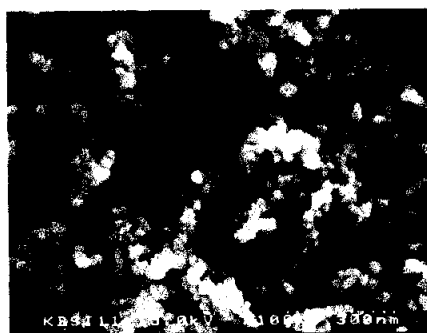
그림 4.3에 챔버압력 증가에 따른 Fe 나노분말의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 모두 구형의 나노분말임을 알 수 있으며 SEM에서 실측한 Fe 나노분말의 입자크기는 약 45nm로 단분산(monodisperse)되어 있음을 알 수 있다.

그림 4.4에 챔버압력에 따른 Fe 나노분말의 입자크기를 XRD, SEM, TEM의 크기와 함께 비교하였다. 그림에서 알 수 있듯이 챔버압력이 증가함에 따라 입자크기는 다소 증가함을 알 수 있다.

이는 챔버압력이 증가함에 따라 (4.2)식에 따라 Fe 증발의 구동력인 증기압이 낮아져 증발되는 Fe의 양이 감소하므로 분말의 크기는 작아질 것으로 예상되나, 챔버압력이 증가하면 가스의 점성유동시 대류의 속도가 느려지므로 대류기류의 크기가 작아지게 되고 기류내에 단위부피당 Fe의 밀도는 높아지기 때문에 챔버내 가스분자의 개수가 증가하여 증발된 Fe 원자와 가스분자 사이에 충돌 확률이 높아져 Fe 증기입자들이 뭉쳐서 덩어리를 형성할 확률도 높아진다.



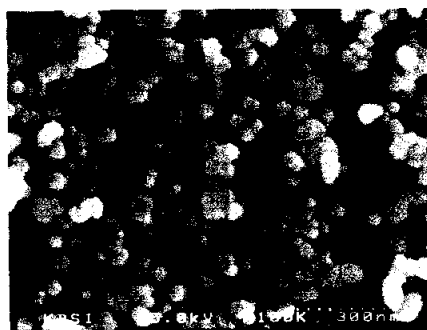
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4.3 SEM micrographs of Fe nano particles.
(a) 100Torr, (b) 300Torr, (c) 500Torr, (d) 600Torr

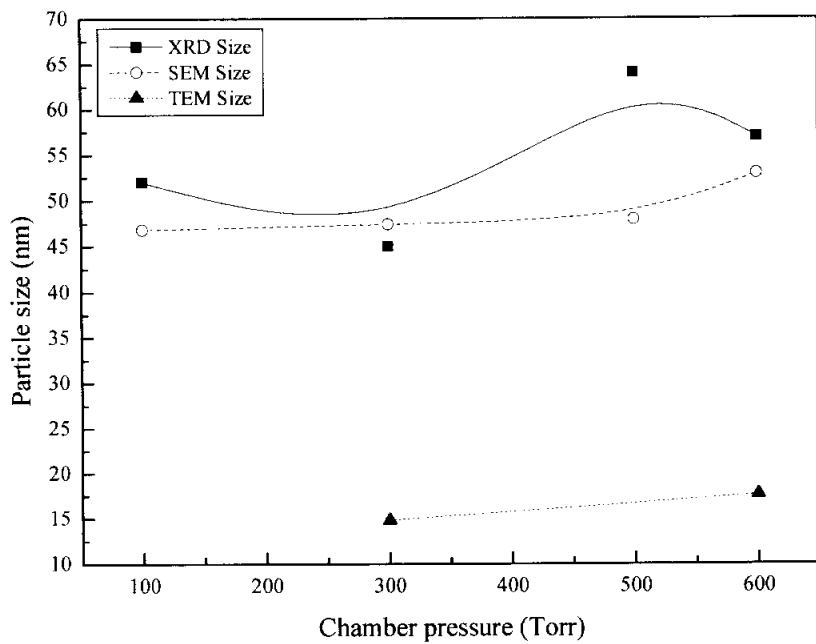


Figure 4.4 Compare with particle size(XRD, SEM, TEM).

따라서 챔버압력이 증가함에 따라 생성되는 Fe 나노분말의 크기가 증가한 것으로 판단된다.

이상과 같은 실험결과로 공정변수 중 챔버압력이 Fe 나노분말의 형성에 영향을 미치는 요인은 챔버압력이 증가함에 따라 X-ray 회절상 단상의 α -Fe 회절피크만 나타나며, Fe 나노분말의 증발속도는 0.12g/hr에서 0.06g/hr로 감소하였다.

4.3.2 챔버내의 수소분압의 영향

보다 청정하고, 증발량이 많은 Fe 나노분말을 제조하기 위하여 공정변수 중 챔버내의 수소분압을 변화시키면서 실험하였다. 이러한 수소를 사용한 이유는 모든 가스중에서 가장 가벼운 기체로서 최소의 밀도를 가지며 확산속도가 1.8km/s로서 가장 빠르고, 높은 열용량과 열전도도를 갖고 있어 열 전달 매체로서 가장 뛰어나기 때문⁽¹⁵⁾이며 또한 환원성을 이용하여 보다 청정한 Fe 나노분말을 제조하기 위해서이다.

그림 4.5에 챔버내의 수소분압에 따른 Fe 나노분말의 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. 이때 분말 제조조건은 아크전압 21~25V, 아크전류 60A, 챔버압력 300Torr, 초기진공도 1×10^5 Torr로 일정하게 하였으며, 안정화 처리는 제조분위기에서 12시간 방치후 99%Ar+1%O₂가스로 안정화 처리를 하였다. 챔버내의 수소 분압이 높아질수록 일정한 전류에서 전압이 높아지는데 이는 플라즈마 불꽃을 안정하게 유지하기 위해 필요한 전력이 높아지기 때문이다. 즉, 아르곤 가스에 수소 가스가 주입이 되면 플라즈마의 온도가 떨어지게 되는데, 이는 수소가스가 이원자 분자로서 초고온 상태에서는 원자 상태로 해리가 되며 이에 따라 잠열을 흡수하기 때문이며 또한 해리되는데 에너지가 더 필요하기 때문이다. 수소가스를 주입하면서 전력을 높여주지 않으면 플라즈마 불꽃이 작아지면

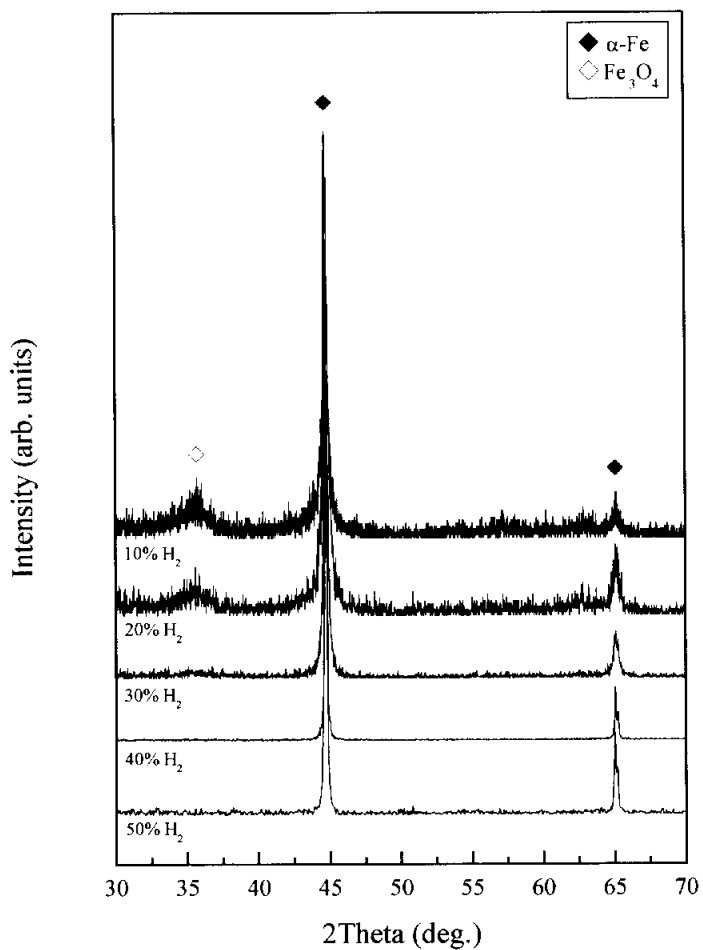


Figure 4.5 The variation of the X-ray diffraction patterns for synthesized Fe nano powder with the various hydrogen partial volume fraction.

서 불안정해지고 경우에 따라서는 불꽃이 꺼지게 된다.

그림 4.5에서 알 수 있듯이 Fe 나노분말들은 챔버내의 수소분압이 20%까지는 α -Fe 회절피크 이외에 Fe_3O_4 의 회절피크가 관찰되지만 수소분압이 30%를 초과하면 단상의 α -Fe 회절피크만 나타남을 알 수 있다. 이는 챔버내의 수소분압이 증가할수록 수소의 환원분위기 작용과 나노분말의 증발속도가 증가하여 분말의 산소함유량이 낮아졌기 때문이라 판단된다.

또한 그림 4.6에 챔버내의 수소분압의 증가에 따른 Fe 나노분말의 증발속도를 나타내었다. 챔버내의 수소분압이 증가함에 따라 Fe 나노분말의 증발속도는 20%까지는 서서히 증가하다, 30%가 초과되면 급격히 증가하는 경향을 보이다가 40%에서는 포화되는 경향을 나타내었다. 이는 챔버내에 수소가 없는 경우, 즉 Ar(불활성가스)중에서 아크플라즈마 용해에서는 Fe의 증발은 거의 일어나지 않았으나, 챔버내의 수소분압의 증가와 함께 Fe 나노분말의 증발속도는 급격히 증가하였다. 이는 Fe 나노분말의 증발에 수소가 큰 역할을 하고 있는 것을 의미한다. 수소가스는 소모되는 일이 없기 때문에, 나노입자화를 위한 촉매 작용을 가지고 있다고 말할 수 있다.

그림 4.7에 Fe 나노분말의 TEM 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 모두 구형의 분말들이 얻어졌으며 챔버내의 수소분압이 증가함에 따라 TEM에서 실측한 Fe 나노분말의 입자사이즈는 15nm에서 127nm로 증가하는 경향과 함께 수소분압이 40%를 초과하면 단분산이 되지 않고, 큰 입자와 작은 입자가 불균일하게 섞여있는 모습을 관찰할 수 있다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 Fe 나노분말이 응집되는 경향은 제조되는 Fe 나노분말의 상이 강자성의 α -Fe로서 자성을 띄므로 서로 응집이 된다고 판단된다.

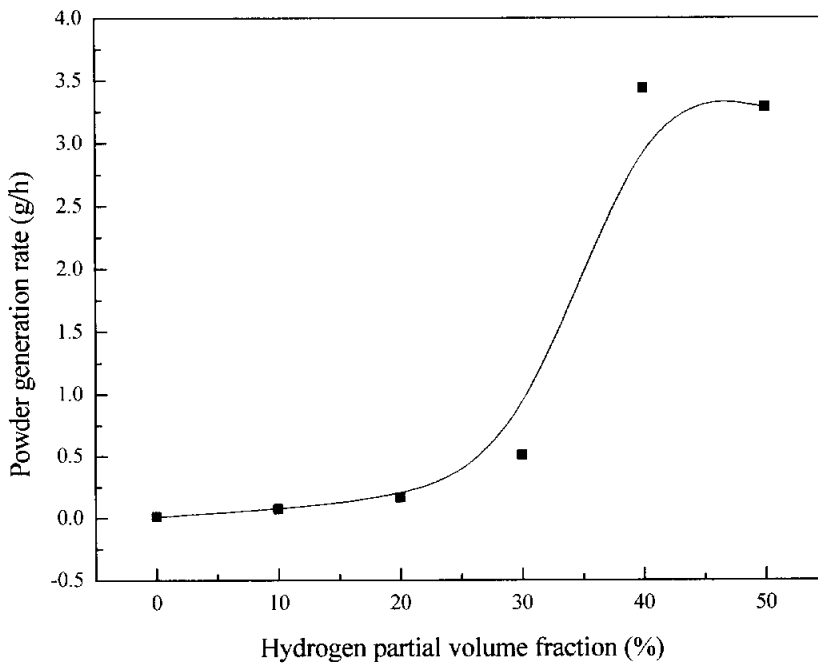


Figure 4.6 Powder generation rate.

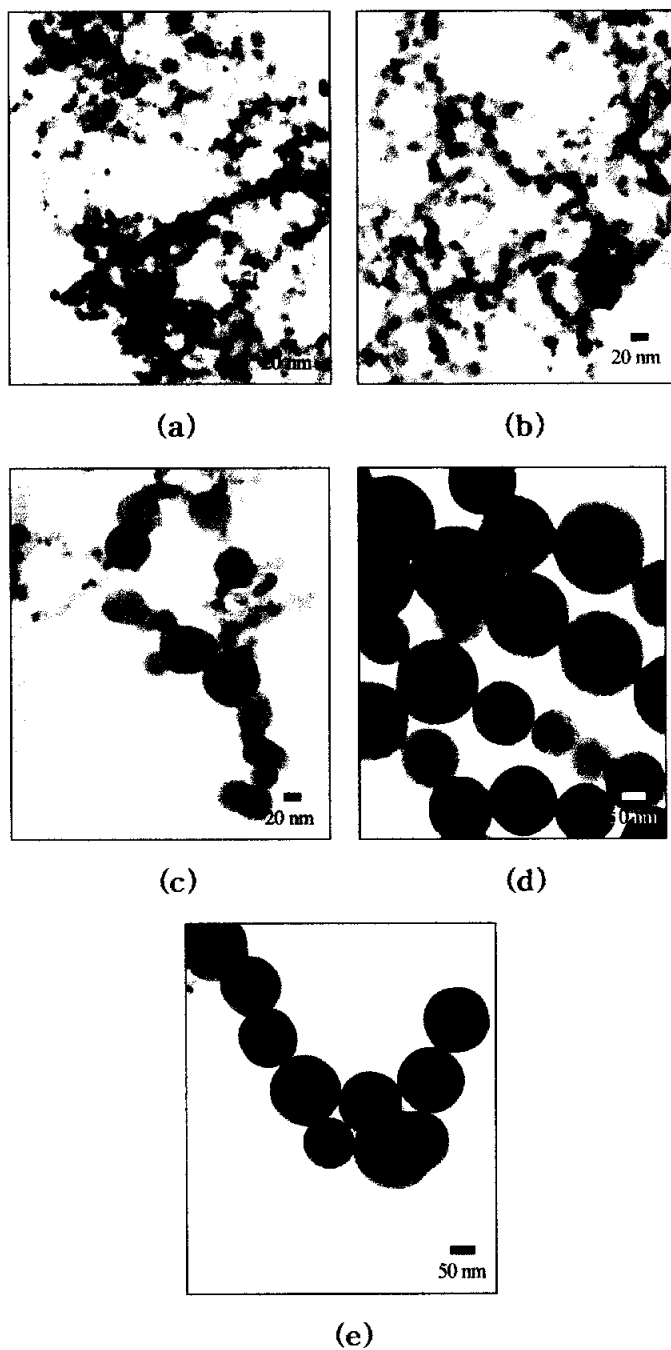


Figure 4.7 TEM micrographs of Fe nano particles.
(a) 10% H_2 , (b) 20% H_2 , (c) 30% H_2 , (d) 40% H_2 , (e) 50% H_2

그림 4.8에 챔버내의 수소분압에 따른 Fe 나노분말의 입자크기를 XRD, SEM, TEM의 크기와 함께 비교하였다. 챔버내의 수소분압이 증가할수록 입자크기는 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 증발되는 Fe의 절대양이 많아 대류기류내의 단위부피당 Fe 증기의 밀도가 증가하여 증발된 Fe의 평균자유행로가 짧아져 입자사이즈가 큰 나노분말이 제조된 것으로 판단된다.

그림 4.9에 챔버내의 수소분압에 따른 아크형상 변화를 나타내었으며, 챔버내의 수소분압이 증가함에 따라 아크가 집중됨을 알 수 있다. 이는 사용되어진 수소가스의 흡열반응으로 인하여 아크의 열을 빼앗기게 되는 열 핀치효과가 작용하기 때문이라 판단된다. 따라서 아크가 용융 금속에 집중됨으로 용융금속의 온도는 국부적으로 높아지게 된다고 판단된다. 이는 용융금속의 온도는 직접 측정하지는 못했지만, 챔버내의 수소분압이 증가할수록 아크의 불빛이 강해지고, 챔버내에 장착한 열전대로부터 계측한 온도가 증가하므로 고온이 되는 것으로 판단된다.

이상과 같이 Fe 나노분말의 증발은 단순한 아크 가열에 의한 금속의 증발현상 이외에 증발을 촉진시키는 구동력이 존재한다고 판단된다.

대기압하에서 아크플라즈마의 온도는 10,000K 이상에 달하므로 이를 열원으로서 금속을 용융하는 경우, 아크플라즈마와 접촉하는 용융금속의 계면부위(arc spot)의 온도는 용융금속의 평균온도보다 훨씬 높다고 생각되어지며 나노분말의 증발속도는 계면부위의 온도와 상관관계가 있으리라 예상된다. 대다수 금속의 계면부위의 온도는 금속의 용융점 이상에 있다고 추정되며, Uda⁽¹⁾등의 측정에 의하면 아르곤 분위기에서 용융금속(Fe)의 아크 직하에서의 온도는 약 2,700K 라고 한다.

본 연구에서 챔버내의 수소분압이 40%까지는 수소분압의 증가와 함께 Fe 나노분말 증발속도의 증가가 있었으나, 40% 이상의 수소분압에

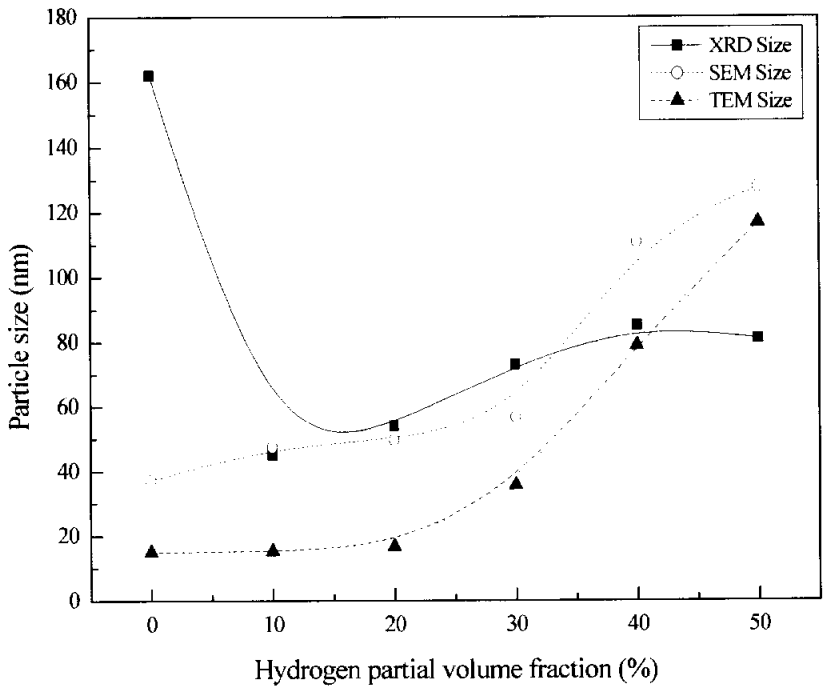


Figure 4.8 Compare with particle size(XRD, SEM, TEM).

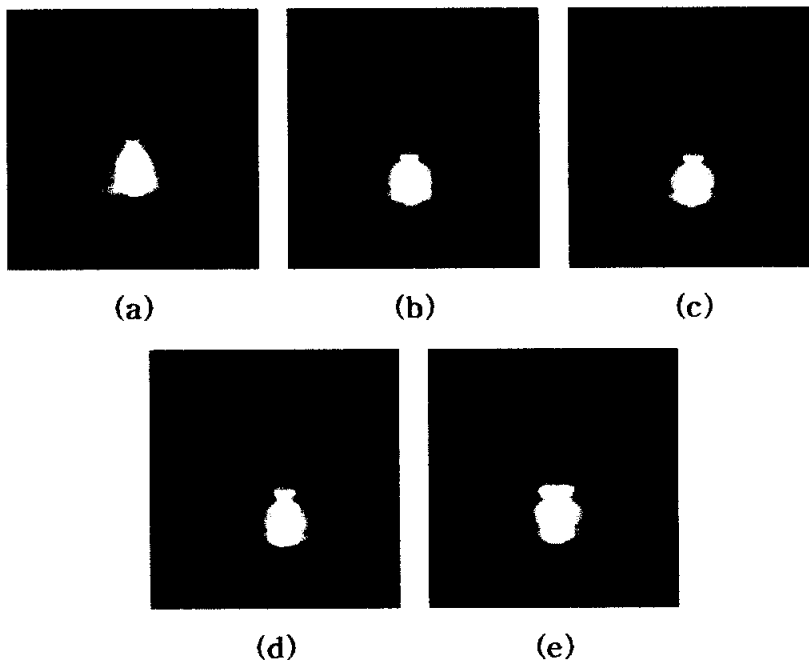


Figure 4.9 The variation of the arc appearance on specimen with the hydrogen partial volume fraction.

서는 증발속도는 포화되는 경향을 나타내었다. 이러한 사실로부터 단순히 챔버내의 가스중에 수소가 존재하는 경우와 용융금속에서 아크플라즈마의 열전달 특성이 향상되어 Fe 나노분말의 증발속도가 증가한다고 설명하기는 어려울것이라 판단된다.

Uda⁽¹⁸⁾ 등은 나노분말의 증발속도는 용융금속으로 용해되는 용해수소의 과포화도에 의존하며, 과포화되어 용해된 수소의 재결합 및 방출열의 크기에 의존한다고 제안하였다. 따라서 나노분말은 수소분압에 비례하며 시료의 온도가 높아짐에 따라 용융금속내의 수소 용해도가 증가하므로 용융금속과 수소의 결합력도 강해진다고 생각하고, 용융금속의 표면으로부터 나노분말의 증발은 활성화된 수소원자와 용융금속이 가스와 용융금속 표면에서 수소화물이나 Cluster의 형태로 일시적인 결합을 이루었다가 다시 수소분자와 나노분말로 분리하는 과정으로 이루어진다고 제안하였다.

한편, 일반적으로 진공하(약 10pa 이하)에서의 금속의 증발 속도는 앞서 언급하였던 Hertz-Langmuir-Knudsen식에 따른다.

따라서 챔버내의 수소분압이 증가함에 따라 금속의 증기압이 증가하면 점성유동시 대류의 속도가 느려지므로 대류기류의 크기가 작아지게 되고 기류 내의 단위부피당 나노분말의 밀도는 더욱 높아진다. 이러한 사실은 챔버내의 수소분압이 증가함에 따라 대류의 겉보기 밝기가 증가하는 것으로부터 확인 할 수 있다. 챔버내의 수소분압이 증가하면 챔버내의 수소분자의 개수가 증가하여 증발된 나노분말원자와 수소분자 사이에 충돌 확률이 높아져 나노분말 증기입자들이 뭉쳐서 입자가 성장할 확률도 높아지게 되며, 따라서 일정 증발온도에서 챔버내의 수소의 농도가 증가함에 따라 생성되는 나노분말의 크기는 커지게 된다. 또한 가열체와 챔버 사이의 온도차가 증가하기 때문이다. 즉, 증발온도가 높아짐에

따라 제조되는 분말의 크기가 증가하는 것은 증가된 Fe의 증발량이 기류가 커지는 효과를 없애고 나노분말의 평균자유행로를 감소시키기 때문 일 것으로 판단된다.

앞에서 서술한 바와 같이 본 제조법에 있어서의 나노분말 증발의 구동력은 단지 용융금속이 가지는 증기압에만 의존하는 것은 아니라 판단되었다.

그림 4.10에는 수소플라즈마-용융금속간에서 일어나는 반응의 개념도⁽¹⁸⁾를 나타내었다. 여기에는 아크기둥, 아크와 용융금속이 접하고 있는 근방의 온도 경계층, 용융금속표면, 아크경계층 직하의 용융금속층(초고수농도영역), 그 주위의 용융금속층(과포화수소농도영역) 및 아크기둥으로부터 떨어진 영역의 용융금속(미과포화 수소농도영역)의 6부분으로 분할하고 있다.

그림 4.10, 4.11에 나타낸 것과 같이 아크기둥의 고온(10,000K 이상)하에서 수소분자는 대부분 완전히 해리하여, 수소 원자 혹은 수소이온의 상태로 존재하고 있다(II). 이 해리된 수소는 온도경계층 내에서 일부는 재결합하여 분자상 수소가 되지만, 일부는 그대로 원자상 수소로서 잔류한다. 이 원자상 수소는 극히 활성(이하 활성수소)으로, 경계층과 접하는 용융금속 표면으로부터 용융금속 중으로 급속히 용해한다(III). 그 결과 경계층 직하의 용융금속에는 다량의 수소가 용해된 초고수소농도영역이 형성된다. 이 용해된 수소는 용융금속의 대류와 확산에 의해 용융금속 내부로 이동하는데, 용융금속에는 그 온도 및 압력에 의해 규정되는 다음의 Sievert⁽¹⁵⁾ 법칙에 따른다.

$$H = \sqrt{KP_{H_2}}$$

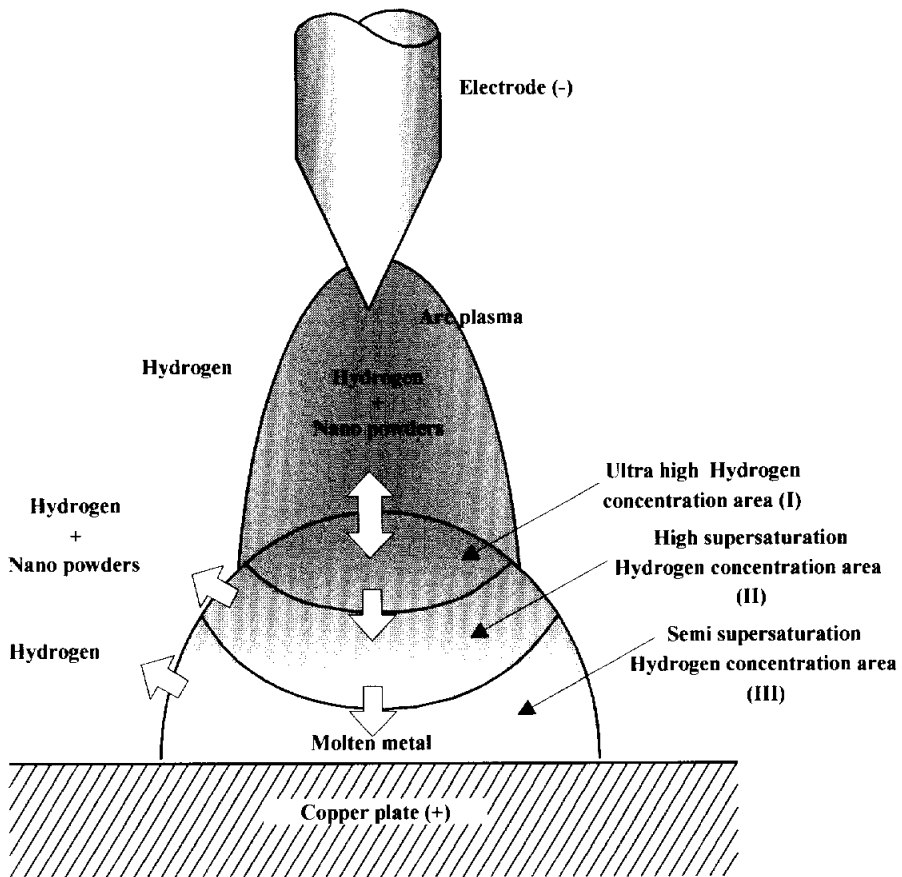


Figure 4.10 Schematic model of hydrogen plasma-metal reaction.

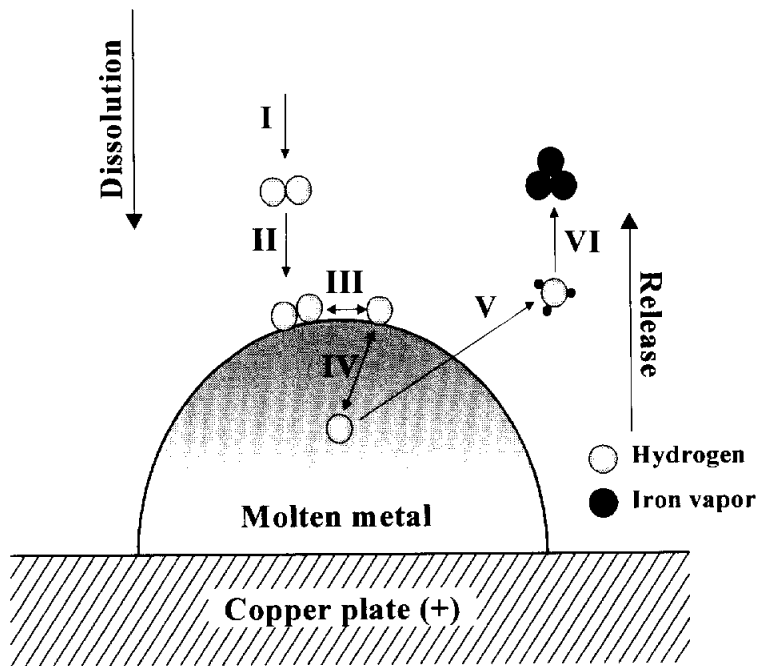


Figure 4.11 Major role of hydrogen.

여기서 H는 수소의 용해도, K는 상수, P_{H_2} 는 수소의 분압이다.

따라서 어느 일정한 수소양만이 용해 가능하기 때문에 위의 용해수소는 용이하게 과포화 농도에 달한다(과포화 수소농도영역). 이 영역에서 과포화에 해당하는 수소가 용융금속표면(과포화도가 현저히 높은 경우에는 용융금속 내부에서도 재결합하여 분자상 수소가 되어)으로부터 방출된다(V, VI). 더욱이, 나노분말의 증발은 주로 이와 같은 용해수소의 방출과정에서 발생하는 것이라 생각할 수 있다(증발상황의 관찰에 의하면 나노분말의 증발은 아크와 용융금속이 접하는 근방에서 많이 일어난다). 이와 같이, 과포화에 해당하는 수소의 대부분은 위의 영역에서 방출되기 때문에, 그 영역보다 더욱 외측의 용융금속 중의 수소의 과포화도는 현저히 저하하고, 챔버내에 있는 분위기의 수소 분압에 대응하는 평형 수소 용해양 보다도 약간 높은 온도로 되어있다(미과포화 수소농도영역).

이상과 같이 플라즈마 중의 수소와 용융금속의 반응시에 아크로부터 용융금속으로의 급속한 수소용융과 방출이 발생하고 있다. 여기서 특히 주목해야 할 것은, 용해수소(원자상으로 용해)의 방출과정에서는 필연적으로 수소의 양 결합반응이 발생하는 것이다.

즉, 본 제조법에서의 나노분말 증발속도는 아크로부터 용융금속으로의 수소용해속도, 즉 과포화 수소농도영역에서의 용해수소의 과포화도에 의해 변화하게 되고, 나노분말의 증발속도는 챔버내의 수소농도의 증가와 함께 증가한 원인이라 판단할 수 있다.

4.2 Fe 나노분말의 구조분석

그림 4.12에 제조된 Fe 나노분말의 구조분석을 위한 HR-TEM(고분해능 투과전자 현미경)사진을 나타내었다.

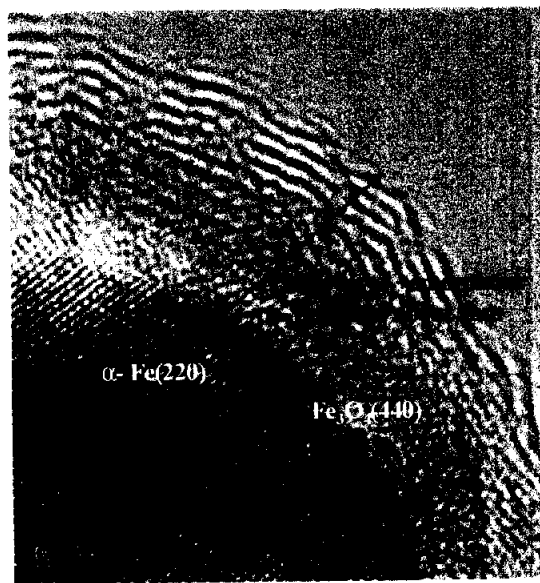


Figure 4.12 HR-TEM micrographs Fe nano particle.

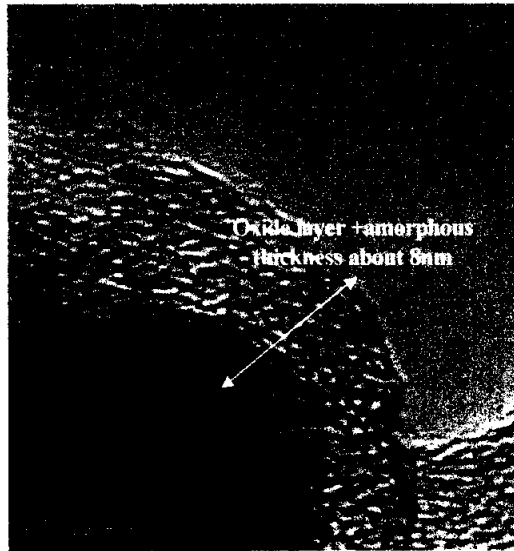
HR-TEM 분석결과 Fe 나노분말의 구조는 크게 3개 부분으로 나뉘어지는 shell 구조임을 알 수 있다. 즉 핵 부분의 α -Fe, 핵을 둘러싸고 있는 Fe_3O_4 의 산화물층과 가장 최외각층은 비정질로 판단되어지는데, 이는 가장 최외각층의 원자 배열이 일정하지 않은 것으로 보아 비정질로 판단되어진다.

그림 4.13에 챔버내의 수소분압이 10%, 50%에서 제조된 Fe 나노분말의 HR-TEM 사진을 각각 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 산화물층과 비정질의 층이 약 8nm에서 2.5nm로 감소하는 것을 알 수 있다. 산화물층과 비정질층의 두께는 챔버내의 수소분압이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. Bulk Fe의 경우 약 2~3nm의 산화물층이 형성되어 내부의 Fe를 안정적으로 보호한다고 발표되고 있는데 Fe 나노분말에도 이러한 산화물층의 형성으로 내부의 Fe를 안정적으로 보호한다고 판단되어진다.

그림 4.14에는 챔버내의 수소분압이 10%, 50%에서 제조된 상부챔버에서 채취한 Fe 나노분말의 전자회절 패턴⁽²⁰⁾을 나타내었다. X-ray 회절상에서 단상의 α -Fe 회절피크만 나타나는 50%의 수소분압에서도 Fe_3O_4 의 전자회절패턴이 나타남을 알 수 있다.

제조된 Fe 나노분말의 최외각층 산화물층의 원자조성을 분석하기 위하여 X선 광전자 분광(XPS)실험⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾을 하였다.

그림 4.15에 그림 4.47의 XPS 피크를 Gauss 함수의 근사식으로 근사하여 커브 피팅한 예를 각각 나타내었다. XPS의 피크를 단순하게 보면 하나의 피크로 보이지만 커브 피팅툴을 이용하여 분석하면 단순한 하나의 피크가 아니라 2개의 피크로 분리가 된다. 즉 Fe2p의 결합에너지를 분석하면 약 706.8eV에서 Fe, 709.47eV에서 Fe_3O_4 , 711.35eV에서 FeO(OH)피크가 각각 검출됨을 알 수 있다.



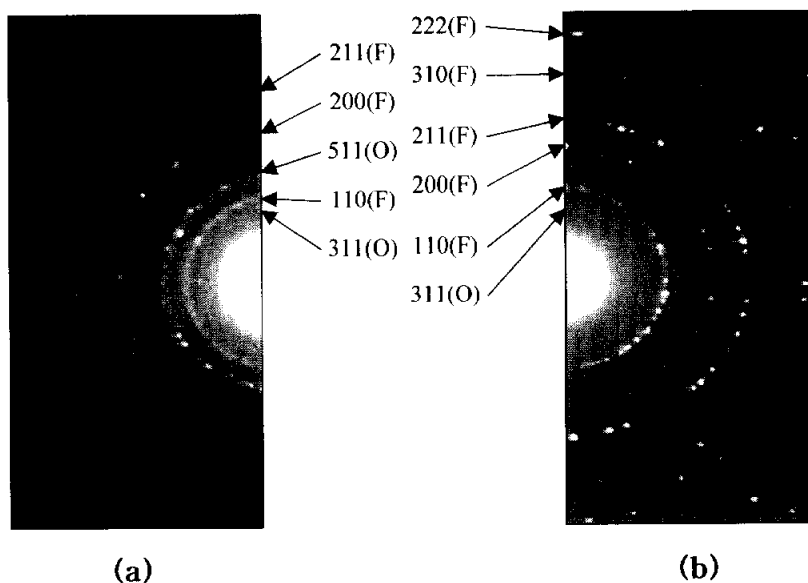
(a)



(b)

Figure 4.13 HR-TEM micrographs Fe nano particle.

(a) 10% H_2 , (b) 50% H_2



(a)

(b)

F: Fe O: Fe₃O₄

Figure 4.14 Electron diffraction patterns of Fe nano particles. (a) 10% H₂, (b) 50% H₂

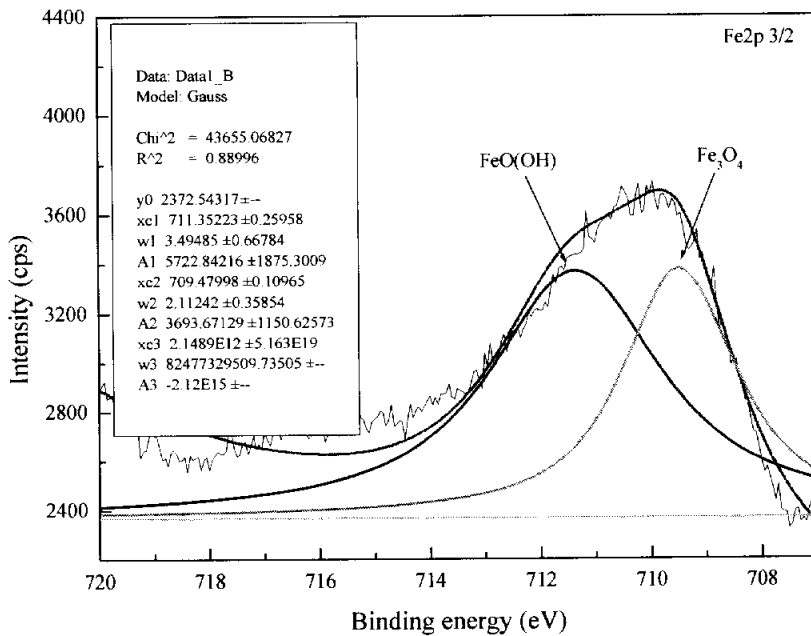


Figure 4.15 Example of Gauss curve fitting for XPS Fe_{2p} binding energy.

그림 4.16에 Fe 나노분말을 에칭하지 않은 표면상태의 Fe2p 결합 에너지를 분석한 결과를 나타내었다. Fe2p의 결합에너지 분석결과 지금까지 X-ray 회절패턴, 전자회절패턴에서 검출되지 않았던 FeO(OH)의 피크가 관찰됨을 알 수 있다. 또한 챔버내의 수소분압이 증가할수록 Fe 피크가 상대적으로 증가하고 FeO(OH), Fe₃O₄의 피크는 상대적으로 감소하는 경향을 알 수 있는데 이는 챔버내의 수소분압이 증가할수록 Fe의 증발량 증가에 따른 산소 농도의 감소와 사용되어진 수소의 환원성 작용이라는 판단을 뒷받침 해준다. 한편 Fe₂O₃, FeO의 피크는 검출되지 않았다.

이러한 XPS 분석방법은 일정한 에너지를 가지는 X선(광자)을 시료에 쬐면 시료로부터 광전자(photoelectron)들이 방출되는데 이 광전자들의 운동 에너지를 측정하면 광전자를 시료로부터 방출하기 위해 필요한 에너지인 결합에너지를 알 수 있다. 광전자를 방출하는 원자의 고유한 성질인 이 결합에너지의 측정으로부터 원소의 정성 및 정량분석, 그리고 화학결합 상태 등을 분석하는 기법으로 물질에 따라 차이가 있겠지만 표준시편인 Si의 경우 초당 약 0.04nm가 etching되어진다.

X선원은 MgK α 를 사용하였으며, 결합에너지의 보정은 Anthony⁽¹⁷⁾들의 방법에 의해 시료표면의 Cls=285eV로 하여 행하였다. 보통 이와 같은 얇은 피막의 두께 방향 깊이분석에는 전자를 방출하는 각을 바꾸어 유효탈출 두께를 변화시켜서 측정하는 등의 비파괴법이 바람직하지만, 시료가 구형인 나노분말이기 때문에 이온 etching하는 방법을 이용하였다.

그림 4.17에 Fe 나노분말을 깊이 방향으로 etching하여 분석한 Fe2p 결합에너지 피크의 변화를 각각 나타내었다. Fe2p 결합에너지 피크들은 etching 시간에 의해 FeO(OH), Fe₃O₄의 피크가 저에너지 쪽으로

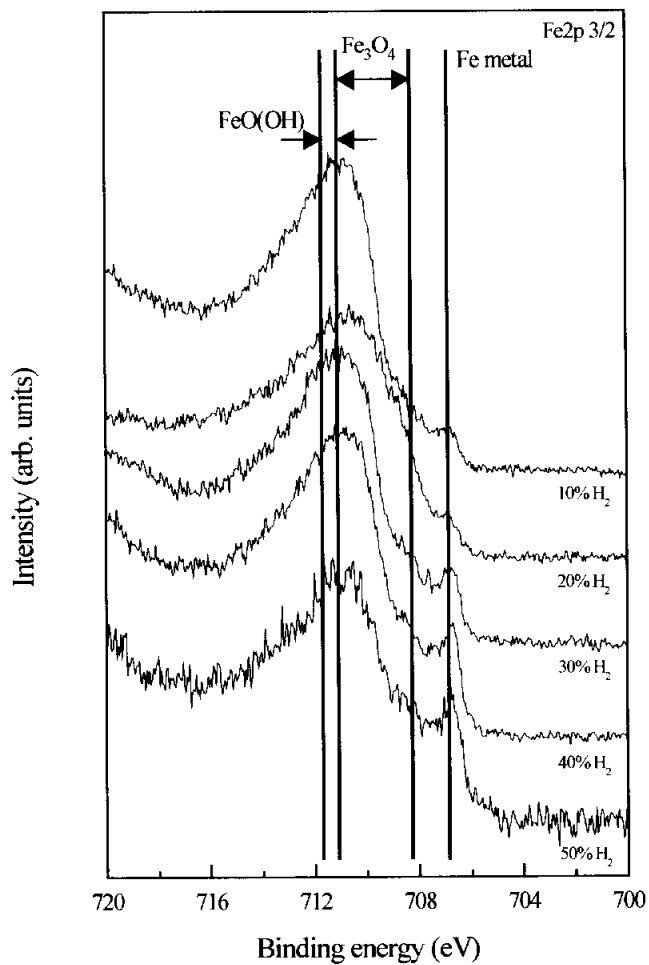
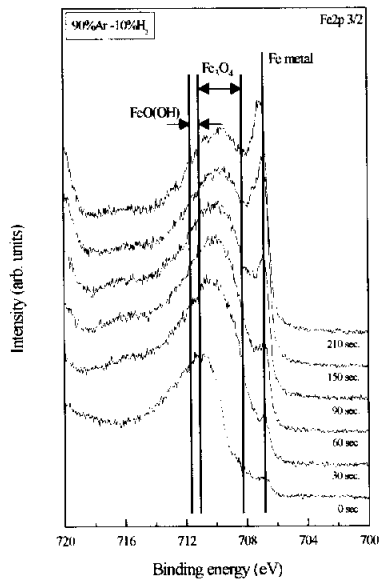
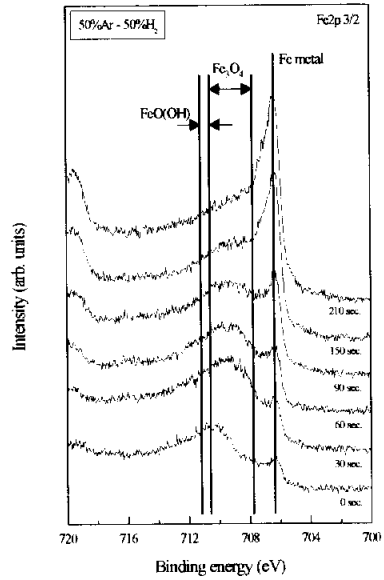


Figure 4.16 The variation of the XPS spectra for Fe nano powders with the various hydrogen partial volume fraction.



(a)



(b)

Figure 4.17 The variation of the XPS spectra for Fe nano powder with the various hydrogen partial volume fraction.

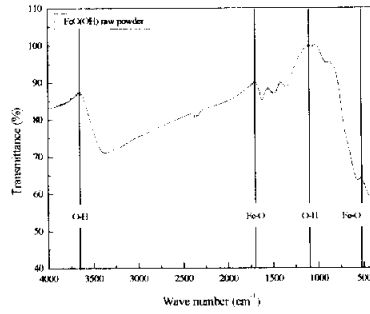
(a) 10% H₂, (b) 50% H₂

이동하는 경향을 알 수 있으며 모든 시료에서 210초 이상 etching 하여도 이 이상의 이동은 볼 수 없었다. 또한 Fe의 피크는 etching 전이나 후, 모두 706.8eV에 나타났으며, 그 후 etching 시간이 증가할수록 Fe 피크강도가 증가해 가는 것을 알 수 있으며, FeO(OH), Fe₃O₄의 피크가 상대적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 챔버내의 수소분압이 증가할수록 etching 시간이 길어지면 표면층이 제거되어 내부가 출현하는 비율이 증가하기 때문이라 판단된다.

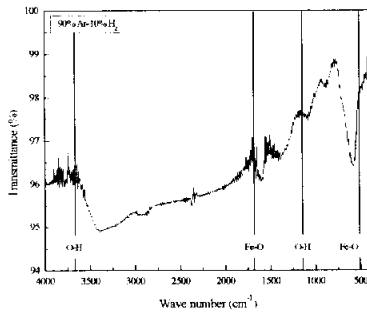
이상과 같은 구조 분석 결과, Fe 나노분말은 외층으로부터 내층으로 향하여 FeO(OH)/ Fe₃O₄/ Fe metal의 순으로 변화하고 있고 FeO, Fe₂O₃의 존재는 확인 할 수 없었다.

한편 Fe 나노분말의 최외각층에 있는 FeO(OH)의 존재유무를 확인하기 위하여 Adrich에서 시판하는 FeO(OH)원료분말(30~50mesh, 37125-4)과 본 실험에서 제조한 Fe 나노분말과 함께 FT-IR 측정한 결과를 그림 4.18에 나타내었다. Fe 나노분말 입자의 크기가 적외선의 파장보다도 작고 입자 자체가 적외선의 흡수를 일으키기 때문에 투과된 피크의 강도는 약하지만, Fe 나노분말 입자의 적외선 투과 피크는 FeO(OH)의 특징으로 보이는 3600cm⁻¹, 1200cm⁻¹부근의 O-H의 피크가 나타나고 있으며, 대략 1650, 550cm⁻¹부근에서 타나는 Fe-O의 피크가 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 원료분말과 본 실험에서 제조된 Fe 나노분말의 적외선 투과 피크를 비교하여 보면 투과된 강도는 다르지만 모두 비슷한 곳에서 피크가 나타남을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 Fe 나노분말의 최외각층에는 FeO(OH)가 존재한다고 판단되어진다.

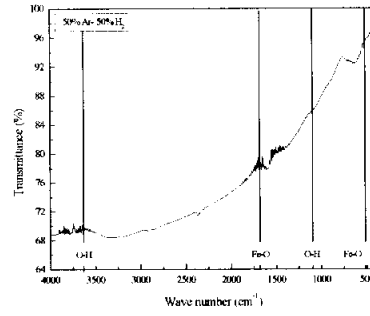
이상의 구조분석 결과 Fe 나노분말은 크게 3개 부분으로 구분되어 있는데 핵 부분의 α-Fe, 핵을 둘러싸고 있는 Fe₃O₄의 산화물층과 가장 최외각층은 비정질의 FeO(OH)로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.18 Infrared absorption spectrum of (a) FeO(OH) raw powder, (b) 10%H₂, and (c) 50%H₂.

4.3 Fe 나노분말의 자기적 특성

그림 4.19, 4.20에 Fe 나노분말의 자성특성 평가를 위하여 VSM을 이용하여 실온에서 최고 20,000Oe의 자장을 인가하여 챔버압력, 챔버내의 수소분압에 따른 hysteresis 곡선 각각 나타내었다. 또한 그림 4.21, 4.22에 챔버압력, 챔버내의 수소분압에 따른 Fe 나노분말의 포화자화, 잔류자화, 보자력값을 각각 나타내었다. 그림 4.21, 4.22에서 알 수 있듯이 챔버압력에 따라 포화자화는 57.51Oe에서 118.8Oe으로 증가하며, 잔류자화 역시 13.05Oe에서 26.87Oe으로 증가함을 알 수 있으며, 보자력은 331.5Oe에서 263.7Oe로 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 챔버내의 수소분압에 따른 포화자화와 잔류자화는 76.15Oe에서 183.1Oe, 19.17Oe에서 27.46Oe로 각각 증가함을 알 수 있으며, 보자력은 297.9Oe에서 120.8Oe로 감소함을 알 수 있다. 이는 일반적으로 보자력은 입자 크기에 의존하며 포화자화, 잔류자화는 구성상에 의존하기 때문이다.

챔버압력과 챔버내의 수소분압이 증가함에 따라 Fe 나노분말의 크기는 증가하며, 구성상에 있어서는 X-ray회절패턴 및 XPS분석결과에서 알 수 있듯이 Fe의 상대적인 양이 증가하며, 산화물의 양이 감소하기 때문이라 판단된다.

따라서 챔버압력에 따라 Fe 나노분말의 입자사이즈가 증가하므로 보자력은 감소하며 구성상에 있어서 Fe의 상대적인 양이 증가하여 포화자화와 잔류자화가 감소한 원인이라 판단된다. 또한 챔버내의 수소분압에 따라 20%H₂를 기준으로 제조된 Fe 나노분말은 단자구크기(약 10~20nm)근방이 되어 최고의 보자력을 나타내며, 이를 기준으로 10%H₂는 단자구크기보다 더욱 작아져 다시 보자력이 감소한 원인이라 판단된다. 또한 20%H₂를 초과하면 Fe 나노분말의 입자사이즈가 증가하므로 보자력이 감소한 원인이라 판단된다. 또한 구성상에 있어서 Fe의 상대적인

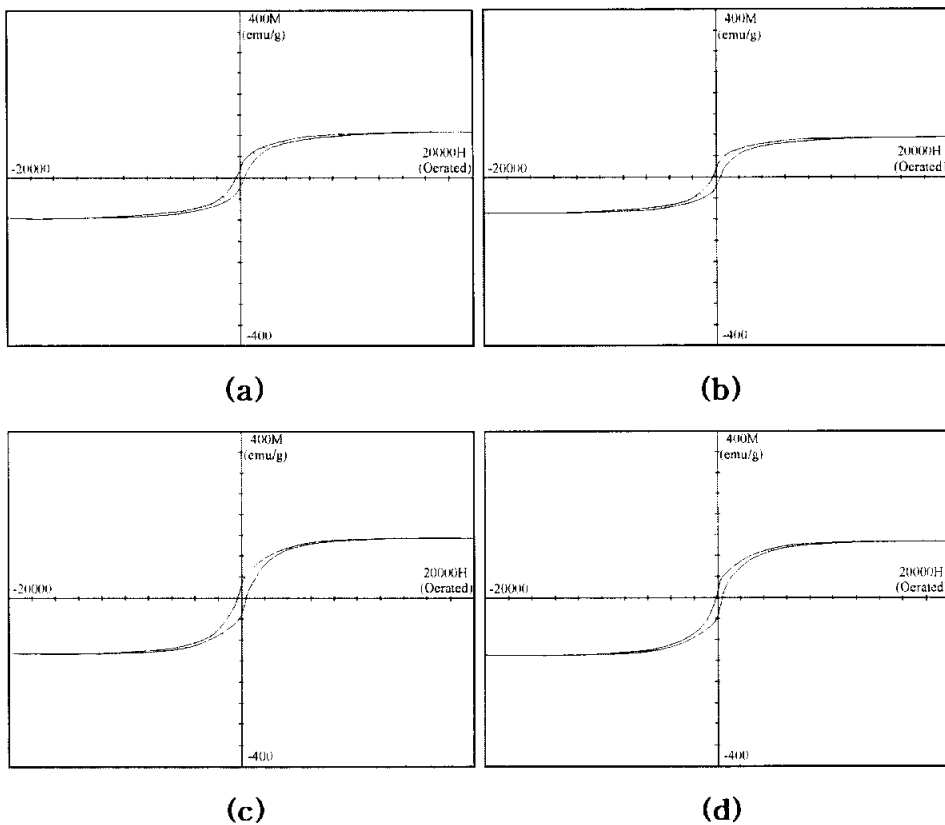


Figure 4.19 The variation of the hysteresis loops curve for synthesized Fe nano powder with the various chamber pressure. (a) 100Torr, (b) 300Torr, (c) 500Torr, (d) 600Torr

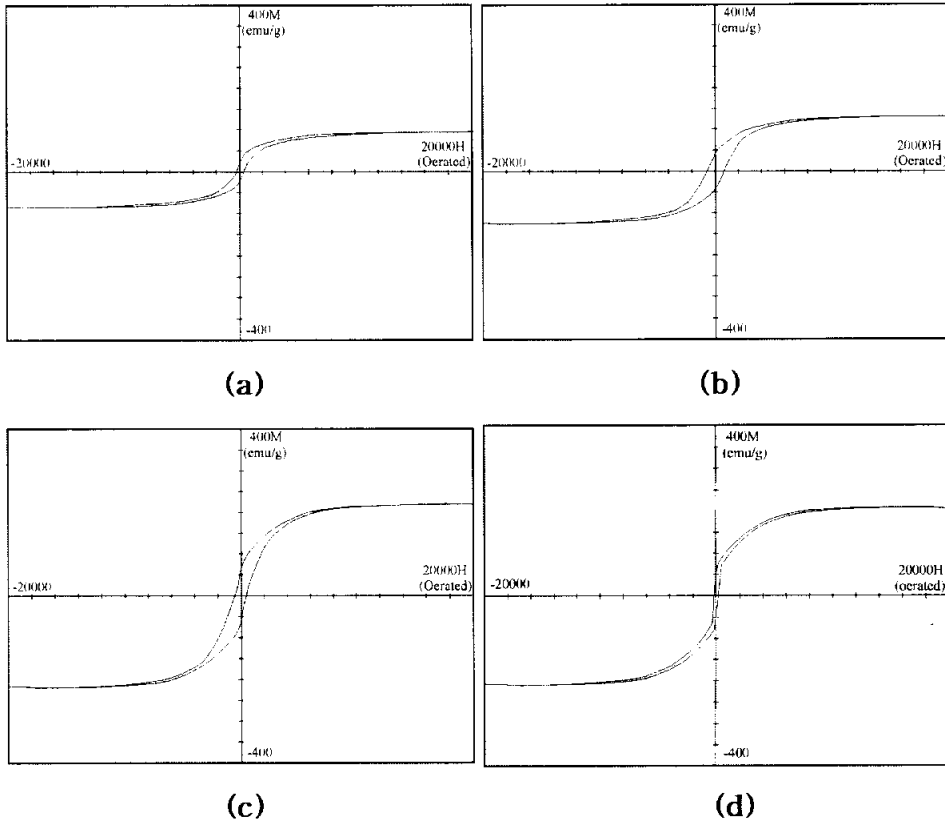


Figure 4.20 The variation of the hysteresis loops curve for synthesized Fe nano powder with the various hydrogen partial volume fraction. (a) 10%H₂, (b) 20%H₂, (c) 30%H₂, (d) 40%H₂

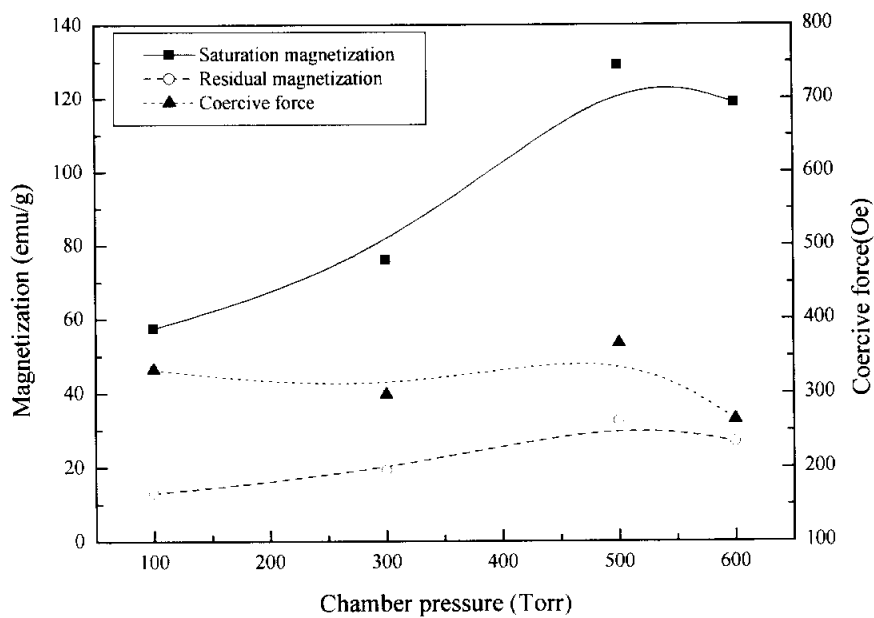


Figure 4.21 The variation of the magnetic property for synthesized Fe nano powder with the various chamber pressure.

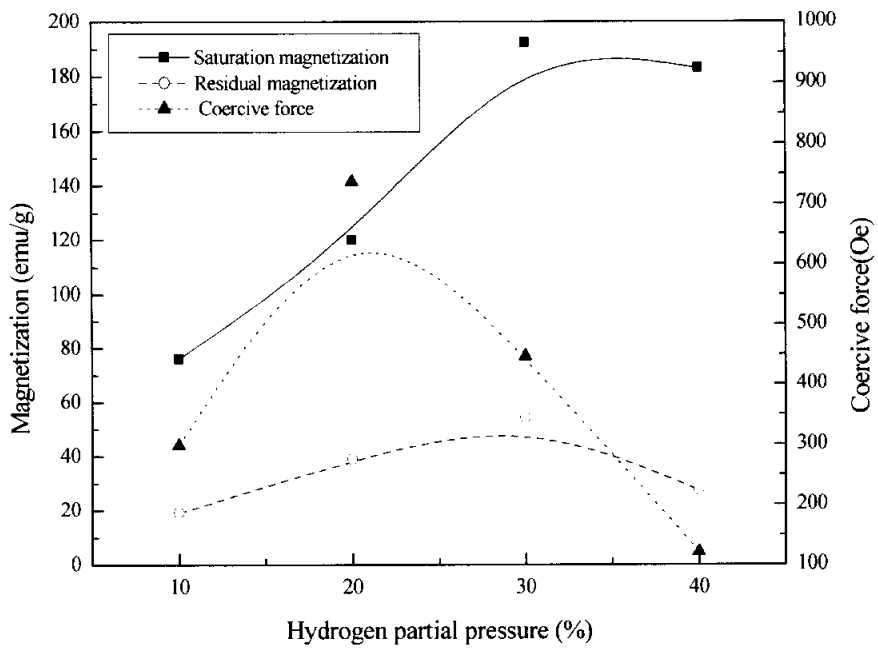


Figure 4.22 The variation of the magnetic property for synthesized Fe nano powder with the various hydrogen partial volume fraction.

양이 증가하여 포화자화와 잔류자화가 감소한 원인이라 판단된다.

한편, 자기적 성질에서 가장 중요한 보자력은 일반적으로 재료의 자화는 자장이 인가되었을 때 자장과 같은 방향의 자화 스핀을 가지는 자구가 에너지적으로 안정하여 확장을 하게 됨으로써 이루어지게 되는데, 벌크재료에서는 입자크기가 감소할수록 자구의 확장에 수반되는 자벽 이동을 저지하는 결정립계의 분율이 증가하여 보자력값이 증가하게 된다. 그러나 결정립 크기가 수십 나노정도로 작아지게 되면 열진동 효과의 증가로 자화 스핀의 안정성이 감소되어 보자력값이 감소되기 때문이라 판단된다.

5. 결 론

이상과 같이 아크플라즈마법으로 Fe 나노분말 제조하고, 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 챔버압력이 증가할수록 분말 생성량은 감소하였으며, 입자크기는 증가하였다. 이는 Hertz-Langmuir-Knudsen식에 따라 챔버압력이 증가할수록 Fe의 증기압이 낮아지기 때문에 증발속도가 감소한 원인이라 판단된다. 또한, 입자크기의 증가는 일정 증발 온도에서 챔버압력이 증가할수록 대류속도가 느려지고 대류기류의 크기가 작아져 기류의 단위부피당 Fe 증기의 밀도가 증가하여 증발된 Fe 증기와 가스분자 사이에 충돌 확률 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

2) 챔버내의 수소분압이 증가할수록 분말 생성량과 Fe 입자크기는 증가하였다. 이는 Sievert법칙에 의해 챔버내의 수소분압이 증가할수록 용융 금속(Fe)으로의 용해되는 수소의 양이 증가하여 과포화된 수소의 재결합 및 방출되는 양의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 입자크기의 증가는 챔버내의 수소분압이 증가할수록 대류기류중의 Fe 증기의 농도 증가에 따른 단위부피당 Fe 증기의 밀도가 증가하여 증발된 Fe의 평균자유행로가 짧아지기 때문이라 판단된다.

3) 아크플라즈마법으로 제조된 Fe 나노분말은 α -Fe로 이루어진 핵과 결정질의 Fe_3O_4 및 비정질의 $FeO(OH)$ 로 구성되어 있는 shell 구조를 가지고 있었으며 챔버압력, 챔버내의 수소분압이 증가할수록 shell층의 두

계가 감소하는 경향을 나타내었다.

4) 제조된 Fe 나노분말은 챔버압력, 챔버내의 수소분압이 증가할수록 포화자화, 잔류자화값은 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 보자력은 챔버압력이 증가함에 따라 증가하였으며, 챔버내의 수소분압이 증가함에 따라 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 제조 공정변수의 변화에 기인하는 Fe 나노분말의 구성상(α -Fe, Fe₃O₄, FeO(OH))의 상대적인 양의 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 한편, 챔버압력의 증가에 따른 보자력의 감소는 입자크기의 증가에 의한 것으로 판단된다. 챔버내의 수소분압의 증가에 따른 보자력의 변화는 제조된 Fe 나노분말의 크기가 단자구 크기(10nm~20nm)보다 작은 수소분압에서는 열진동효과의 증가로 자화스핀의 안정성이 감소되어 낮은 보자력값을 나타내는 것으로 판단된다. 입자크기가 증가하면 열진동효과의 저하로 보자력값은 증가하며, 단자구 크기 이상으로 증가하면 입자크기 증가로 인하여 보자력이 감소한다고 판단된다.

6. 참고 문헌

- (1) Masahiro Uda ; 日本金屬學會會報, 22(5) 1983, 412~420
- (2) T. Uchikoshi, M. Yoshitake, Y. Sakka, T. Furubayshi and K. Yoshihara ; Chemical Society of Japan, (1) 1993, 92~97
- (3) T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Yoshitake, T. Furubayshi and K. Yoshihara ; Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, 14A, 1994, 65~68
- (4) 박종구 ; 대한금속학회회지, 12(5) 1999, 555~563
- (5) 김병기, 최철진 ; 재료마당, 13(2) 2000, 26~37
- (6) H. Okuyama, K. Honnma, S. Ohno, Y. Sakka ; Journal of Japan Society of Powder Metallurgy, 48(4) 2001, 353~357
- (7) H. Gleiter ; NanoStructured Materials, 6(3) 1995, 3
- (8) Randall M. German ; *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, 1994
- (9) Ulrich Schubert, Nicola Husing ; *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-Vch, 2000, 63~235, 363~365
- (10) Masahiro Uda ; 第 6會 最新粉末冶金技術講座, 1988, 22~29
- (11) 이길근, 하국현, 이동원, 김병기 ; *나노구조재료 기술동향 분석연구*, 과학기술처, 1997
- (12) Masahiro Uda, Satoru Ohno ; The Chemical Society of Japan, 6 1984, 862~868
- (13) A. E. Berkowitz, R. H. Kodama, Salah A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, E. J. McNiff Jr, S. Foner ; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 196~197, 1999, 591~594

- (14) 김광윤, 김동엽 외 6명 ; *자성재료학*, 반도체출판사, 1992, 505~562
- (15) V. Dembousky ; *플라즈마 금속학*, 반도체출판사, 1997, 259~277
- (16) 加藤誠軌 ; *X-선 회절분석*, 반도체출판사, 1993, 254~256
- (17) M. T. Anthony and M. P. Seah ; *Surface and Interface Anal.*, 6, 1984, 95
- (18) Satory Ohno, Masahiro Uda ; *日本金屬會誌*, 48(6) 1984, 640~646
- (19) Masahiro Uda ; *Nanostructured Materials*, 1 1992, 101~106
- (20) 성장모 ; *분석투과 전자현미경의 이론과 실험*, 반도체출판사, 1993, 68~91
- (21) 이원종 ; *大韓金屬學會會報*, vol. 2, No. 4, 1989, 303~314
- (22) <http://srdata.nist.gov/xps/>
- (23) T. Uchikshi, Y. Sakka, M. Yoshitake and K. Yoshihara ; *NanoStructured Materials*, 4(2), 1994, 199~206
- (24) X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, W. M. Sun and Y. C. Chuang ; *NanoStructured Materials*, 10(4), 1998, 585~592
- (25) X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, B. K. Kim ; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 210(2000), 143~149

감사의 글

돌이켜보면 제 인생에 있어서 많은 것을 배우게 되었던 짧지만 길었던 2년 생활이었던 것 같습니다. 그 동안 아쉬운 점도 많이 있었지만 앞으로 살아가게 될 날들에 있어서 지금의 나를 반성하는 좋은 기회가 되었던 것 같습니다.

“인간은 사회적 동물이다”라는 아리스토텔레스의 말을 초등학교때 배웠던 것 같습니다. 대학원 2년이라는 시간동안 예상하지 못한 새로운 일들에 대하여 힘들어할 때 주위사람들의 소중한 관심을 느끼게 했던 소중한 시간들이었습니다.

본 논문이 완성되기까지 세심한 배려와 지도, 때로는 노여움과 질타, 때로는 용기를 북돋아 주시던 이 길근 교수님께 진심으로 먼저 고개 숙여 감사의 말씀을 드립니다.

논문심사 과정에서 날카로운 지적을 아끼시지 않으셨던 자상하신 김 우열 교수님, 항상 바른 학자의 길을 행동으로 보여주셨던 박 홍일 교수님, 언제나 웃으시면서 명쾌한 답을 제시해 주셨던 김 성규 교수님, 아직도 배울것이 많다고 겸손해 하시던 방 국수 교수님, 연구과제로 항상 바쁘신 조 상명 교수님, 학과장으로 과 발전을 위해 노력하시는 이 병우 교수님, 늘 자상하게 웃음으로 대해주시던 서 원찬 교수님들께도 감사의 마음을 전합니다.

바쁜 실험 과정에서 저를 많이 도와주던 고마운 사람들이 많이 있습니다. 어려울 때 늘 옆에서 도와주던 종래, 옆자리에 있다는 이유만으로 괴로웠을 호일이, 너털웃음을 보여주던 예환이, 술을 너무 좋아하던 현수, 썰렁한 유머로 늘 구박받았던 종모, 늦게 실험 배운다고 고생하는

회재, 상록이, 술 잔 기울이며 많은 이야기를 했던 병철이, 학과 업무에
실함에 늘 바쁜 창민씨, 힘들고 짜증날 때 웃음으로 즐겁게 해주던 한상
이, 같이 대학원 입학해서 고생한 호재씨, 현상씨, 막내라 여러모로 고생
했던 훈성이, 바쁜 생활에서도 선배의 넋두리를 받아주던 대영이, 뭐든
지 흔쾌히 도와주던 말 없는 현준이, 맛있는 학교생활을 즐겁게 해주던
태교씨, 영진, 지경이, 언제나 열심히 하는 건우, 중석, 충선이, 밤늦은
시간 야식을 준비해주던 육진이 모두에게 고마움을 전합니다.

멀리 서울에 있으면서 동생을 걱정을 해주시던 형님, 형수님, 그리고
귀여운 조카, 들심양면으로 후원자를 자칭한 누나, 영섭이형, 바쁜 회사
생활에서도 자기일처럼 도와준 안숙이, 먹을 것 들고 멀리서 찾아와 주
던 봉창이, 대웅이에게도 고마움을 전합니다.

언제나 철없는 막내아들 걱정으로 마음 편하지 않으셨을 아버지, 어
머니께 이 논문을 바칩니다.

2003년 1월 7일

김성덕 올림

