

Fe-8wt%Ni 나노합금 분말의 대량 생산을 위한 수소환원 공정의 최적화

The Optimization of Hydrogen Reduction Process for Mass Production of Fe-8wt%Ni Nanoalloy Powder

한양대학교 정성수*, 이재성

1. 서론

금속나노분말의 대량생산을 위한 방법 가운데, 금속산화물 분말의 불밀링 과정과 수소환원의 두 가지 기본공정을 이용하는 방법이 폭넓게 이용되고 있다. 특히 환원분말은 최종 소결체의 기계적, 자기적 특성 등에 중대한 영향을 미치기 때문에 수소환원 단계에서 환원온도, 시간 등의 공정변수 제어를 통하여 입자성장을 최대한 억제하고, 동시에 완전하게 환원된 분말을 얻기 위한 공정의 최적화가 반드시 수반되어야 한다.

수소환원 공정의 최적화에 있어서 환원시 발생하는 수증기의 거동을 파악하기 위한 기존의 연구들은 주로 thermogravimetry(TG), differential thermal analysis(DTA)등을 이용하여 수행되었다. 그러나 기존의 TG, DTA등을 이용한 연구결과들은 사용되는 산화물 분말의 양, 입도, 수증기의 분압, packing shape, 수소유량, 발생 수증기의 이동속도등 여러 차이점을 갖기 때문에 대량의 금속산화물을 이용한 수소환원 공정에 적용하는 것은 어려움이 있다. 따라서 대량의 금속산화물을 이용한 수소환원시 수증기의 거동을 파악하기 위해서는 다른 측정 방법이 요구된다.

이에 본 연구에서는, 높은 정도의 우수한 기계적 특성으로 기계 및 자동차용 부품재료에 널리 이용되고 있는 Fe-8wt%Ni 나노합금계를 선택하여 산화물의 수소환원 공정시 분말의 환원 거동을 hygrometry를 이용하여 실시간 분석함으로써 분말의 대량생산 공정의 최적화를 위한 기초연구를 수행하였다. 이 때, 공정변수로는 환원속도와 입자성장에 가장 큰 영향을 미치는 환원온도와 시간을 선택하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 출발원료로서 α -Fe₂O₃(99.9%, 평균입도 1 μ m)와 NiO(99.9%, 평균입도 7 μ m) 산화물 분말을 사용하였다. 산화물 분말의 건식혼합을 실시한 후, attritor 내에서 300 r.p.m.의 회전속도로 10h 동안 불밀링하였다. 불밀링이 끝난 시료는 60°C의 온도에서 12h 동안 건조한 후, 100mesh 망으로 체질하였다. 또한 더욱 균일한 응집도를 갖는 분말을 얻기 위해 2h 동안 건식밀링을 실시한 후, 400mesh 망으로 체질하였다.

상기한 방법으로 혼합분쇄한 α -Fe₂O₃-NiO 혼합 산화물분말을 수소환원을 위하여 3개의 석영 tray에 각각 10 g씩 가로 27 mm, 세로 74 mm, 높이 10 mm의 조건으로 충전시킨 후, 450°C, 500°C, 550°C의 온도조건을 20 min동안 승온 후, 등온으로 수소(노점 -76°C, 순도 99.999%, 유량 4.5 l/min)분위기에서 환원을 실시하였다. 환원중에 방출되는 수증기는 환원로에 장착된 hygrometry를 이용하여 실시간으로 측정하였고, 환원이 종료된 분말은 즉시 냉각챔버로 옮겨, 환원이 끝난 뒤 로에서 공급되는 열에 의한 입자성장을 최대한 억제하였다. 또한 냉각챔버내에서 냉각시킨 분말은 재산화 방지하기 위하여 Ar(순도 99.999%)분위기의 glove box내로 이동시켰으며, 이러한 모든 공정은 연속적으로 진행하였다.

환원분말의 상분석과 환원량을 조사하기 위해 X-선 회절분석기를 이용하였고, 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분말의 평균입자크기와 응집도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

30 g의 금속산화물 분말을 이용한 수소환원 공정에서 hygrometry 결과를 바탕으로 모든 온도조건에서 순간 수증기 방출량이 최대를 나타내는 시간까지 환원한 분말은 XRD 분석을 통하여 90% 이상이 α -Fe로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한 γ -FeNi와 Fe_3O_4 가 각각 약 5%의 부피분율로 존재함을 확인할 수 있었다(Fig. 1.). 여기서 Fe_3O_4 는 환원 분말의 취급시 재산화에 의한 것이라고 판단되었다. 이러한 결과는 hygrometry curve로부터 순간 수증기 방출량이 최대를 나타내는 시간에서 환원은 종료되고 이 시간 이후의 그래프는 수증기 방출의 지연에 의한 것임을 나타낸다. 순간 수증기 방출량이 최대를 나타내는 시간동안 환원한 분말의 평균입자 크기는 450°C , 500°C , 550°C 에서 각각 80 nm, 100 nm, 130 nm임을 SEM과 TEM을 통해 확인할 수 있었고, 고온의 환원온도 조건에서는 분말의 응집현상에 의해 분말 내부로 반응가스와 수증기의 이동이 원활하지 못하여 입자성장에 큰 영향을 미치고 있음을 확인하였다.

4. 결론

상기한 결과들을 바탕으로 대량의 금속산화물을 이용한 수소환원 공정은 환원중에 발생된 수증기의 방출거동에 의존하는 것으로 판단할 수 있었다. 또한 수증기 방출량이 최대가 되는 시간까지 환원을 실시하고, 환원온도를 조절하여 환원반응이 chemical reaction으로만 이루어지게 함으로써 환원시간을 줄임과 동시에 입자성장을 최대한 억제할 수 있었다 따라서 대량의 나노합금분말을 제조하기 위한 최적의 공정조건을 확립하는 것이 가능하였다.

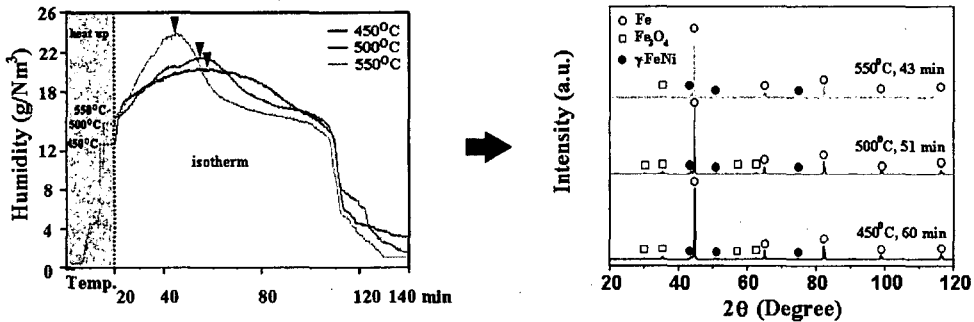


Fig. 1. Hygrometry curves and XRD patterns of reduced Fe-8wt%Ni nanoalloy powder at 450°C for 60 min, 500°C for 51 min and 550°C for 43 min.