

습식법에 의한 동-흑연 복합분말 제조

김동진, 정헌생, 윤기병*

한국자원연구소 재료공정연구그룹, 대전, 305-350

*인천대학교 재료공학과, 인천, 402-749

Preparation of Copper-coated Graphite Composite Powder by Hydrometallurgical Process

Dong Jin Kim, Hun Saeng Chung and Ki Byoung Youn*

Korea Institute of Geology, Mining and Materials(KIGAM),

Dae Jeon, 305-350, KOREA

*Dept. of Materials Science and Eng., Incheon University, Incheon, 402-749, KOREA

요 약

황산동 수용액으로부터 치환법을 이용하여 흑연입자에 동을 코팅시켰다. 흑연입자표면에 연속적이고 균질하게 동이 코팅된 최적조건을 확립하기 위하여 동이온 농도, 교반속도, 반응시간 및 반응 온도 등의 영향을 조사하였다. 이 때 동 코팅반응의 활성화에너지는 3.59 kcal/mole이었다.

ABSTRACT

Copper coating on graphite powders was carried out by cementation process from copper sulfate solution. Effects of operation variables such as copper ion concentration, stirring speed, reaction time and temperature were investigated to obtain optimum conditions for continuous and uniform copper coating on graphite powders. The activation energy of the copper coating process was found to be 3.59kcal/mole.

1. 서 론

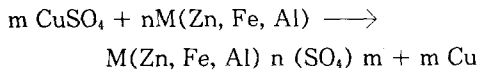
복합분말은 소재제조시 편석이 없는 균질한 조성을 얻을 수 있고, 산화하기 쉬운 원소들을 보호하기 용이하며, 비중이 다르거나 용해도 및 wettability가 낮은 화합물이나 원소들을 조직내에 균질하게 분산시킬 수 있는 장점이 있

기 때문에 지난 20-30년 동안 선진국에서는 항공우주, 자동차, 선박, 전자 및 신소재 산업 등에 필요한 첨단소재 원료로써 금속-금속, 금속-세라믹, 금속-흑연, 세라믹-세라믹 등 다양한 종류의 복합분말을 연구개발하여 사용하고 있다. 이러한 복합분말 중의 하나인 금속-흑연계 복합분말은 wear resistance [1, 2], machinab-

ility, anti-friction[3] 성질 등이 우수한 Graphitic Al 합금, 연료전지의 다공성 전극으로 사용되는 금속 strips 및 항공기 터빈 엔진의 내마모셀링 소재 등으로 활용되고 있다.

금속-흑연계 복합분말 제조에는 증착법, 전해법, 무전해 도금법, 수소환원법, 화학환원법 등 여러가지 기술이 응용되고 있으나 core material 표면에 연속적이며 균질한 동 코팅층을 얻을 수 있고 경제적으로 유리한 점 등을 고려하여 습식 환원법을 선택하였다.

한편, 코팅용액인 황산동 수용액으로 부터 동이온 환원을 위한 치환제로는 Zn, Fe, Al 등을 주로 사용하며 다음 반응식에 의해 진행된다.



B. C. Pai[4] 등은 Al을 치환제로 사용하였을 경우는 반응온도가 70~80°C로 높고, Fe은 건조시 동-흑연 복합분말 표면에 존재하는 Fe 성분이 산화되는 단점이 있기 때문에 Zn이 치환제로 적합하다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 황산동 수용액 중 동이온을 아연으로 환원하여 흑연입자 표면에 동이 균질하게 석출 코팅된 동-흑연 복합분말을 제조하였으며, 코팅반응시 동이온의 환원속도, 동 코팅층의 형태 및 생성속도, 그리고 복합분말 중 동 함량 등에 미치는 반응인자의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 인조흑연 봉(Toyo carbon 社)을 분쇄, 입도 분리하여 약 87 μm의 평균 입도를 갖는 흑연입자를 core material로 사용하였으며, 표면상태는 Fig. 1에 나타나 있다. 코팅용액인 일정농도의 황산동 수용액 600ml를 내경 100mm인 반응용기에 넣은 후 heating

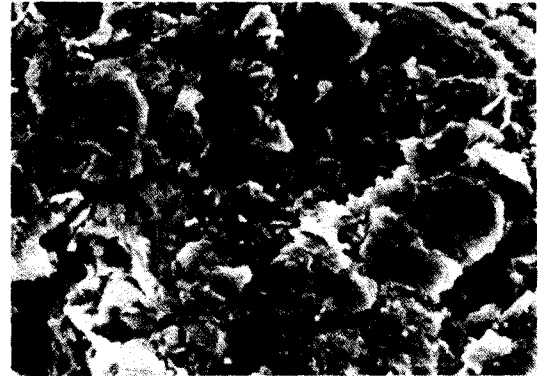


Fig. 1. SEM microstructural view of graphite (×1010).

Table 1. Standard test conditions

내 용	조 건
황산동 수용액의 초기 동이온 농도	0.2 M
교반 속도	110 rpm
반응 온도	25 °C
반응 시간	60 mins
흑연입자/황산동 수용액	1/150 (g/ml)
흑연입자의 표면활성화 처리	400°C, 60 mins
분 위 기	Air

mantle에 설치하였으며, 가열이 필요한 실험 조건에서는 heating mantle에 부착된 온도조절기에 의해 ±1°C 온도범위로 코팅용액의 온도를 조절하였다. 활성화 처리된 흑연시료와 소량의 빙초산을 잘 혼합한 후 sample 채취구멍을 통하여 투입하고 일정한 속도로 교반하면서 치환제로 아연 granule (5-8mmφ)을 첨가하였다. 이때부터 반응시간을 측정하였으며 일정시간 간격으로 10ml의 반응시료를 취하여 고액분리한 후 코팅용액중 잔류 동이온 농도를 화학분석 하였으며, 고체입자인 동-흑연 복합분말은 증류수로 깨끗이 세척하여 60°C의 온도로 건조한 후 동 함량 분석, X-선 회절분석, SEM

및 광학현미경 관찰을 하였다.

한편 동 코팅반응은 별도의 설명이 없는 한 Table 1에 소개된 표준 실험조건하에서 행하였으며, 교반봉은 길이 98mm, 높이 5mm 크기를 갖는 일자형 impeller를 반응용기 밑면으로 부터 1mm간격을 유지하도록 설치하므로써 교반시 치환제인 아연 granule이 함께 회전하도록 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 표면 활성화 처리

F. J. Clauss[5]는 core 입자로 흑연을 첨가한 황산동 수용액 중 아연에 의한 동이온의 환원반응시 동이온은 positive charge를, 부유된 흑연입자표면은 negative charge를 띄기 때문에 동이온이 흑연표면으로 이동 흡착하게 되며, heterogeneous nucleation process에 의해 동 핵 생성이 일어나 흑연입자 표면에 동 코팅층이 형성된다고 보고 하였으며, A. R. Burkin [6]등은 연속적이고 균질한 동 코팅층을 얻고 코팅효율을 높이기 위해서는 코팅반응에 앞서 흑연입자 표면을 활성화시켜야 한다고 주장한 바 있다.

Core material의 표면활성화 처리 방법에는 SnCl₂-PdCl₂ 용액을 이용하는 법, 일정한 온도로 가열하는 법[4, 7], 코팅 catalyst을 첨가하는 법[8]등이 있으나, 본 실험에서는 가열법을 이용하여 흑연입자 표면에 존재가능한 유기물, 흡착된 가스류, 수분 또는 grease 등을 제거 흑연입자를 활성화하였다.

한편 S. Biswas[9] 등은 500°C에서 8시간, An Tiwari[7] 등은 400°C에서 1시간, 그리고 B. C. Pai[4] 등은 380°C에서 1시간 가열하여 흑연입자 표면을 활성화 처리하였으며, B. P. Krishnan[10] 등은 500°C이상의 온도에서는 흑연의 산화가 일어나기 때문에 400°C에서 30분 동안 공기 분위기하에서 활성화 처리하므로써 휘발분과 가스류를 대부분 제거할 수 있다

고 보고한 바 있다.

이들의 연구결과를 참고로하여 본 연구에서는 300°C부터 600°C까지 온도를 변화시키면서 60분동안 흑연시료를 활성화 처리한 후 표준 실험조건하에서 코팅하였으며 코팅용액 중 잔류 동이온의 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다.

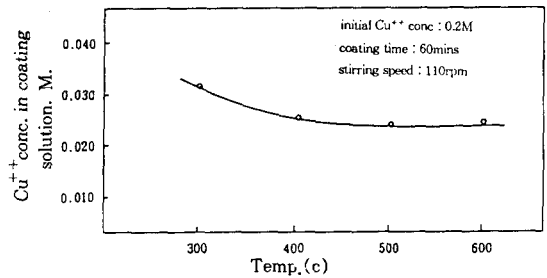


Fig. 2. Cu⁺⁺ concentration in coating solution as a function of graphite surface activation temperature.

그림에서 보는 바와 같이 코팅용액 중 동이온 농도는 300°C에서 0.032M, 400°C에서 0.026M로 약간 감소한 후 500°C 이상에서는 변화를 보이고 있지 않다. 300°C에서 활성화 처리시 동이온의 환원율이 떨어지는 것은 흑연입자 표면의 휘발분 또는 가스성분 등이 완전히 제거되지 않아서 나타나는 현상으로 생각된다.

Fig. 3은 활성화 처리시간을 변화시킨 실험 조건하에서 생성된 반응산물 중 +75/-125 μm 입도의 복합분말에 코팅된 동을 화학분석한 결과이다. 10분 활성화 처리시 코팅된 동의 양은 약 42.0w/o이며 활성화 처리시간이 길어짐에 따라 코팅된 동의 양도 점차 증가하여 60분에서는 약 47.0w/o를 나타내었으며, 그 후 활성화 처리시간을 180분까지 연장하여도 코팅된 동의 양은 거의 변함이 없었다.

이상의 실험결과를 종합하면 본 실험에서 시료로 사용한 흑연의 활성화 처리에 적당한 온도와 시간은 400°C에서 60분인 것으로 판단된다.

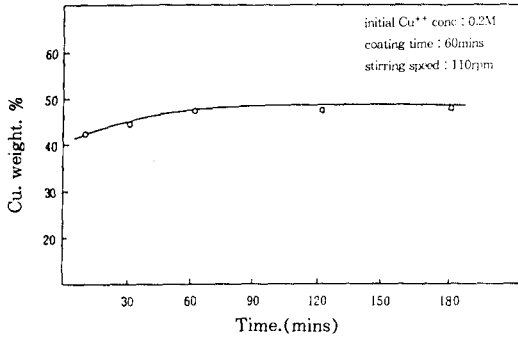


Fig. 3. Copper weight percent of Cu-coated graphite composite powders as a function of graphite surface activation time.

3.2. 동이온 농도 영향

코팅용액 중 동이온 농도가 흑연입자 표면에 생성되는 동 코팅층의 생성속도 및 형태 등에 미치는 영향을 관찰, 검토하기 위하여 표준실험 조건하에서 코팅용액의 초기 동이온 농도를 0.05M부터 0.40M까지 변화시켰으며, 반응시간에 따른 동이온 농도 감소를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 0.1M 이하의 낮은 동이온 농도에서는 반응시간에 따른 코팅용액 중 동이온 농도 감소는 크지 않으며, 이러한 현상은 아연 granule 표면에 동이 환원, 석출 됨으로써 동이온이 아연에 의해 더이상 환원되기 어렵기 때문이다. 또한 0.15M 이상의 실험조건에서는 반응시간에 따라 코팅용액 중 동이온 농도는 급격히 감소하고 있다.

Fig. 5는 코팅용액의 농도를 변화시키면서 20분 및 60분 반응시켰을 때 생성된 반응산물의 단면을 나타낸 광학현미경 사진이다. 사진에 나타나 있듯이 코팅용액 농도 0.1M이하의 실험조건에서는 60분 반응시에도 동이 코팅되지 않은 흑연입자가 상당량 존재하고 있으며, 코팅용액의 초기 동이온 농도가 증가함에 따라 동 코팅층의 두께는 점차 증가하고 있다. 또한 반응초기산물(Fig. 5(b))에 대한 현미경 관찰

결과 초기 동이온 농도가 높을수록 동이 코팅된 흑연입자의 수는 상당히 증가함을 볼 수 있다.

한편 코팅용액의 농도를 변화시키면서 60분 동안 코팅시킨 반응산물 중 동의 함량을 화학 분석한 결과 0.1M 코팅용액에는 약 25.5w/o의 동이 코팅되었으며, 코팅용액의 농도가 높아짐에 따라 복합분말 중 동의 함량은 점차 증가하여 0.2M 코팅용액에서는 약 47.0w/o, 그리고 0.4M 코팅용액에서는 약 71.3w/o를 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5의 결과로부터 환원된 동이 흑연입자 위에 핵을 생성하는 속도보다 동 코팅층 위에서 성장하는 속도가 빠르다는 것, 즉 동 코팅층 위에 동이 계속 성장하는 반응의 활성화 에너지가 흑연입자 표면에 핵을 생성하는 에너지보다 작다는 것을 알 수 있으며, 따라서 균질한 동 코팅층을 갖는 동-흑연 복합분말을 제조하기 위해서는 코팅 반응초기에 가능한 많은 흑연입자 표면에 동의 핵 생성이 일어날 수 있는 일정농도 이상의 초기 동이온 농도가 필요함을 알 수 있다.

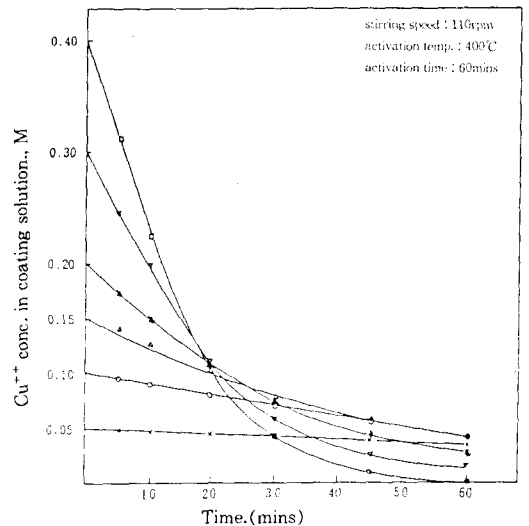


Fig. 4. Cu^{++} concentration in coating solution at various initial Cu^{++} concentration.

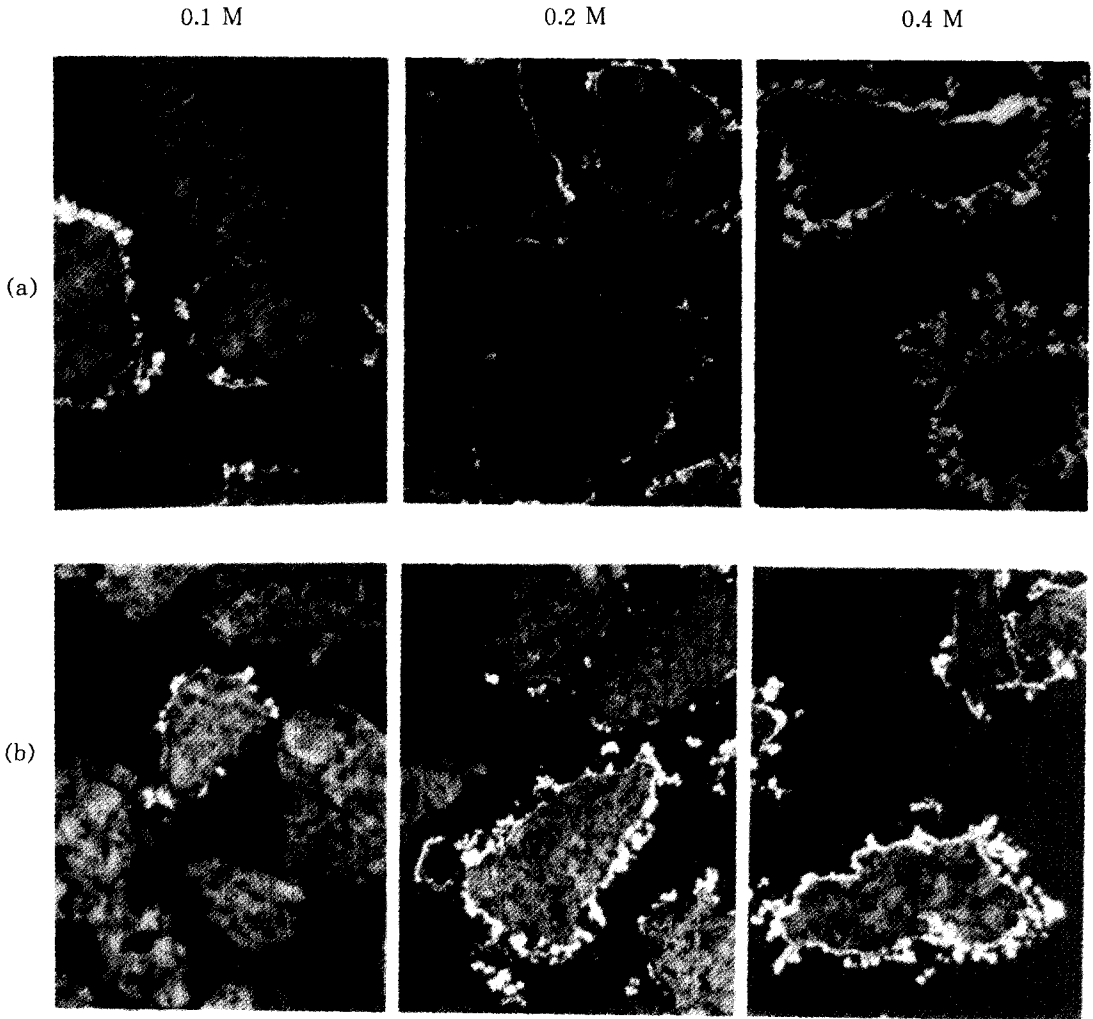
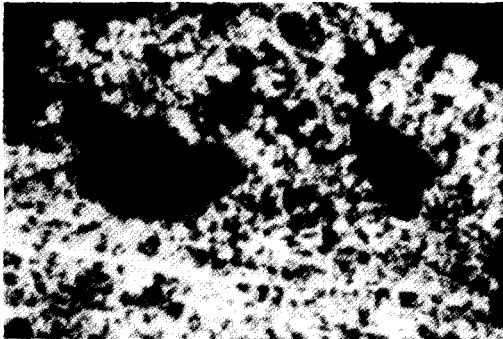


Fig. 5. Surface states of Cu-coated graphite composite powders ($\times 200$) (coating time : (a) 60mins, (b) 20mins).

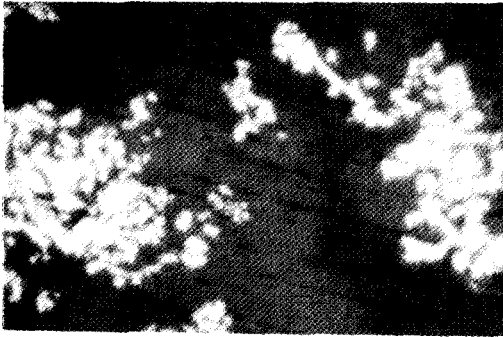
Table 2. Size distribution of Cu-coated graphite composite powders

(단위 : wt%)

코팅용액농도 반응산물의 입도	0.05M	0.10M	0.15M	0.20M	0.30M	0.40M
+150 μm	0.5	0.6	2.3	4.4	5.7	9.5
-150/+125 μm	0.6	2.2	4.9	8.1	11.6	15.9
-125/+75 μm	88.0	80.2	72.9	66.0	58.1	48.8
-75 μm	10.9	17.0	19.9	21.5	24.6	25.8



(a) +150 μm ($\times 200$)



(b) -75 μm ($\times 400$)

Fig. 6. Coarse and fine products in 0.4 M coating solution.

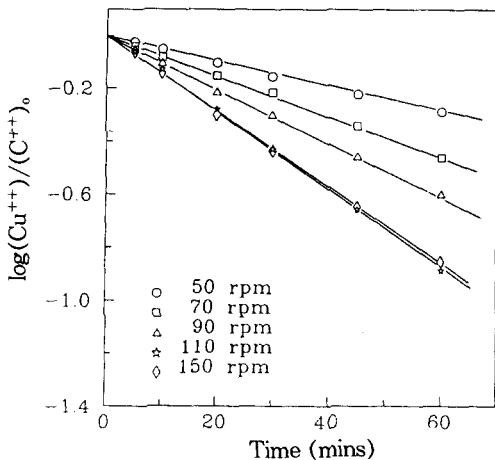


Fig. 7. Effect of stirring speed (rpm) on the cementation rate of Cu^{++} in coating solution.

Table 2는 코팅용액 농도변화 실험후 생성된 반응산물을 입도분리한 결과로 초기 동이온 농도가 증가할수록 +150 μm 의 조대한 입자들과 -75 μm 의 미세한 입자들의 분포도가 증가함을 볼 수 있다. 또한 Fig. 6은 0.4M의 코팅용액에서 제조한 반응산물 중 +150 μm 의 조대한 입자와 -75 μm 의 미세한 입자들의 단면을 나타낸 것이다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과를 검토하면 높은 초기 동이온 농도에서는 동 코팅층의 성장속도가 상당히 빠르기 때문에 이웃하는 복합분말들이 서로 엉겨붙어 조대한 입자군(Fig. 6(a))을 형성하게 되며, 대부분이 유리동(free Cu)으로 구성되어 있는 -75 μm 의 미세한 입자들(Fig. 6(b))은 동 입자들이 흑연입자 표면 위로 이동 부착되기 전에 이미 유리동의 핵으로 성장하거나 또는 불균일하고 급격하게 성장하는 동 코팅층의 일부가 기계적 충격 등으로 떨어져 나와 계속 성장한 것으로 사료된다.

3.3. 교반속도의 영향

코팅용액 중 동이온의 환원반응속도에 미치는 교반속도의 영향을 조사하기 위하여 50rpm부터 150rpm까지 교반속도를 변화시켜 실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 보듯이 코팅용액 중 동이온의 환원속도는 교반속도가 증가함에 따라 급격히 증가하고 있으나 110rpm 이상의 교반속도에서는 거의 일정함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 cementation 반응의 일반적인 현상으로 고-액계에서 반응속도는 확산층의 두께가 10^{-3}cm 정도의 Nernst limiting boundary layer가 형성될 때 까지는 교반속도의 영향을 받지만 일단 반응층이 형성되면 교반속도에 무관하다[11]고 알려져 있으며, Sareyed-Dim[12] 등은 입자가 반응시 완전히 부유하게 되면 입자와 반응용액간의 실질적인 상대속도의 증가는 없고 단지 고-액간 이동만 증가하기 때문에 교반속도에 관계없이 반응속도가 일정하게 된다고 보

고한 바 있다. 따라서 110rpm 이하의 교반속도에서 동이온의 환원반응속도는 Nernst-boundary layer를 통한 확산이동의 영향을 받으며 110rpm이상의 교반속도에서는 흑연입자가 코팅용액에 완전히 부유하게 되어 고체입자 표면에서의 반응이 율속단계인 것으로 사료된다.

또한 교반속도를 변화시켜 제조한 동-흑연 복합분말중의 동 함량을 분석한 결과 50rpm에서는 38.5w/o, 70rpm에서는 44.8w/o, 그리고 90rpm에서는 47.5w/o의 동이 석출된 것으로 판명되었으며, 90rpm이상의 교반속도에서는 복합분말에 코팅된 동의 양은 변화가 없었다.

한편, 200rpm부터 400rpm까지 고속도로 교반하였을 경우, 코팅용액 중 동이온의 환원속도는 큰 변화가 없었으나 환원된 동이 흑연표면에 코팅되지 않고 유리동으로 석출되는 양이 점차 증가하고 있음을 관찰할 수 있었으며, 이것은 높은 교반속도로 인하여 동 nodule이 흑연표면에서 계속 성장하지 못하고 떨어져 나오기 때문으로 사료된다.

3.4. 반응시간 및 온도의 영향

코팅 반응이 진행됨에 따라 코팅용액 중 동이온 농도변화를 살펴보기 위하여 일정시간 간격으로 sample을 취하여 분석한 결과 0.2M인 코팅용액의 동이온 농도는 반응이 진행됨에 따라 반응초기에는 급격히 감소하여 30분 반응시에는 0.077M, 60분 반응시에는 0.026M로 약 87%의 환원율을 나타내고 있으며 60분 이상 반응시에는 반응속도가 상당히 둔화됨을 볼 수 있었다.

Fig. 8은 60분 동안 환원반응 시킨 동-흑연 복합분말에 대한 DTA-TG 분석결과이다. 그림에서 보듯이 공기분위기 하에서 온도가 상승하면 동 코팅층의 산화로 인하여 200°C 부근에서 무게의 증가가 일어나기 시작하여 500°C 정도에서 무게의 증가량이 최대치에 도달한 후 570°C 이상의 온도에서는 발열반응을 일으키

는 흑연에 의해 동 산화물이 환원됨으로써 급격한 무게의 감소가 일어나고 있다. 한편 코팅용액 중 동이온의 환원반응속도에 미치는 반응온도의 영향을 살펴보기 위하여 표준실험조건에서 25°C부터 80°C까지 온도를 변화시켰으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에 나타나 있듯이 반응온도가 상승함에 따라 코팅용액 중 동이온의 환원속도는 증가하고 있으며 일반적인 cementation 반응과 마찬가지로 first-order reaction을 나타내고 있으므로 코팅용액 중 동이온 농도는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log \frac{(Cu^{+2})}{(Cu^{+2})_0} = - \frac{K_0 A t}{2.303 V} \dots\dots\dots(1)$$

- 여기서 (Cu⁺²)=copper concentration at time t
- (Cu⁺²)₀=initial copper concentration
- t =time(sec)
- A =initial exposed precipitant area(cm²)
- V =average solution volume(cm³)
- K₀=specific rate constant(cm sec⁻¹)

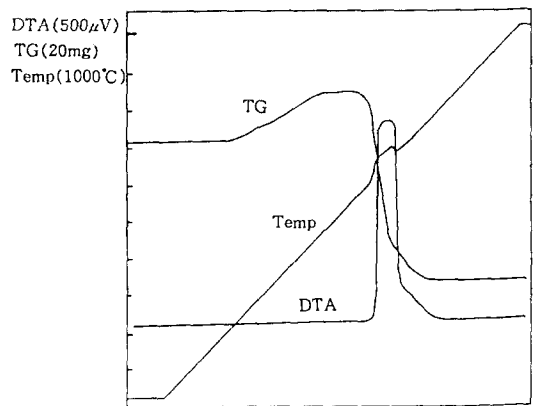


Fig. 8. DTA-TG curve for copper-coated graphite composite powders.

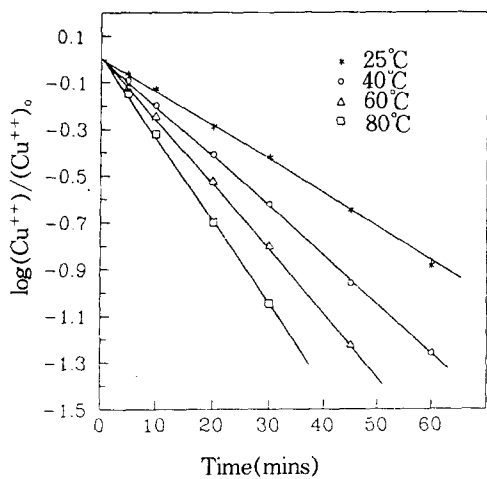


Fig. 9. First-order plots showing the removal of Cu^{++} from coating solution at various temperatures.

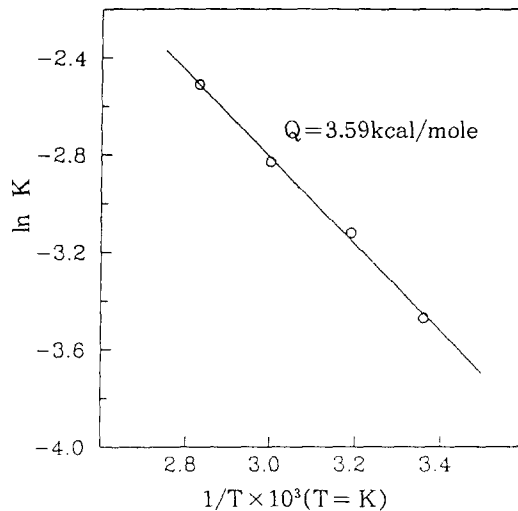


Fig.10. Arrhenius plot for the reaction of copper coating on graphite particles.

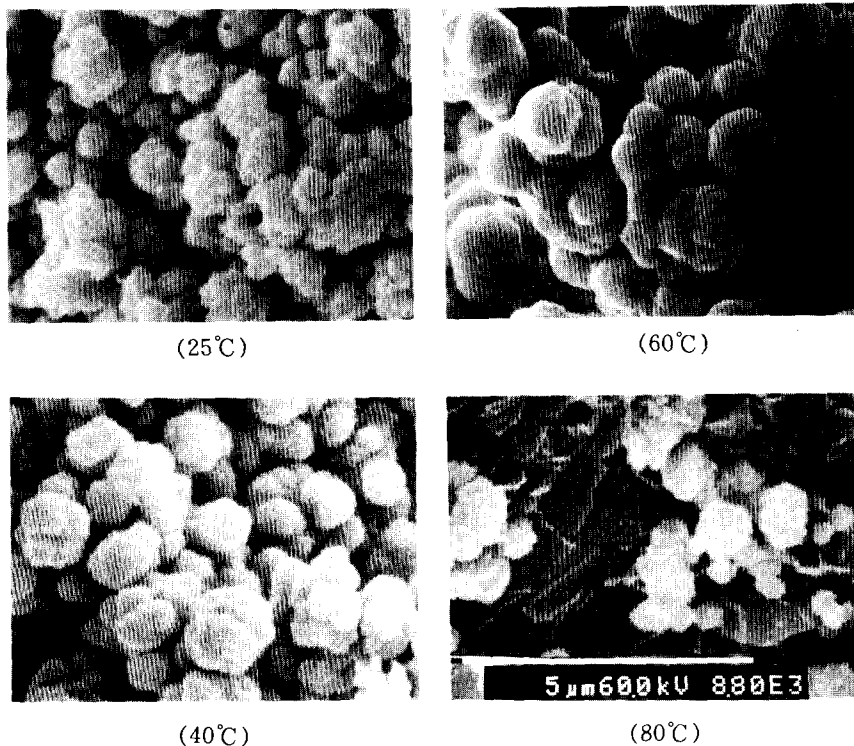


Fig.11. Surface of Cu-coated graphite composite powders produced at various temperatures ($\times 8800$).

Table 3. Size distribution of Cu-coated graphite composite powders

(단위 : wt%)

반응온도 ^o C	25 ^o C	40 ^o C	60 ^o C	80 ^o C
반응산물의 입도				
+150 μm	2.1	4.0	8.8	15.7
-150/+125 μm	6.9	7.8	11.2	18.9
-125/+75 μm	67.0	64.3	62.1	52.6
-75 μm	24.0	23.9	17.9	12.8

Fig. 10은 식(1)과 Fig. 9의 기울기로부터 구한 반응속도상수(k)로부터 얻은 각 반응온도에 대한 Arrhenius plot 이며, 직선의 기울기로부터 약 3.59Kcal/mole의 활성화 에너지를 얻을 수 있었다.

한편 반응온도 변화시 각 반응산물의 표면을 SEM 관찰한 결과(Fig. 11) 환원된 동은 흑연 입자 표면위에 작은 nodule로 성장되어 포도송이(botryoidal)모양을 나타내며 반응온도가 낮은 경우 nodule의 크기는 작고 치밀하게 석출되었다. 또한 사진으로부터 계산된 동 nodule 크기는 반응온도 25^oC의 경우 약 0.4 μm, 60^oC에서는 약 1.0 μm정도이며 반응온도 80^oC에서는 환원된 동 중 극히 일부만 흑연입자 표면에 코팅되었으며 대부분은 동 분말로써 석출되었다.

Table 3은 온도변화 실험에서 생성된 반응산물을 입도분리한 결과로 반응온도가 높아짐에 따라 +125 μm의 조대한 반응산물의 양은 증가하고 있으나, -125 μm인 반응산물의 양은 감소함을 나타내고 있다. 즉 25^oC 반응온도에서는 동이온의 낮은 환원속도로 인하여 균질한 두께로 동이 코팅된 복합분말을 얻을 수 있으나 반응온도가 높아지면 활성화 정도가 높은 일부의 흑연입자 표면에서 동의 핵이 생성, 급격히 성장하여 불균질한 동 코팅층을 갖는 조대한 복합분말 및 동 분말의 양이 증가하기 때문이다.

Fig. 12는 반응온도 25^oC, 교반속도 110rpm,

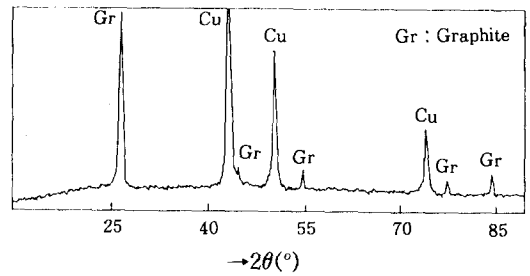


Fig.12. X-ray diffraction curve for Cu-coated graphite composite powders.

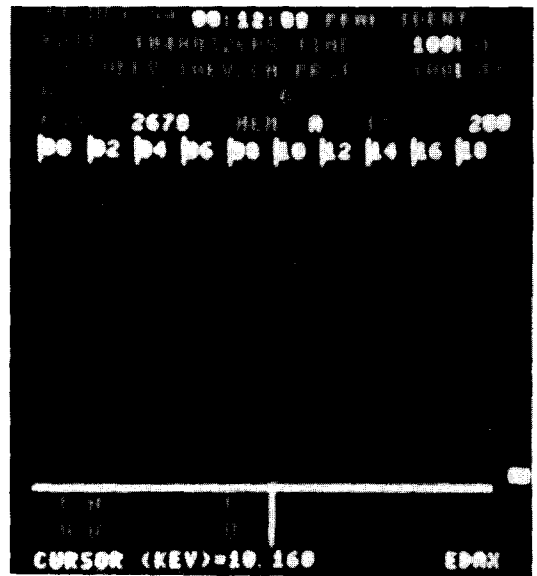


Fig.13. EDAX analysis of coating layer formed on the graphite surface.

반응시간 60분인 실험조건에서 제조한 반응산물에 대한 X-선 회절분석곡선으로 2θ 값 26.52° 및 54.70° 에서 흑연의 주 peak가, 그리고 43.33° , 50.48° 및 74.20° 에서 동의 주 peak들이 나타나고 있으며, Fig. 13은 동 코팅층에 대한 EDAX 분석결과이다. 이들 결과로부터 동-흑연복합분말은 다른 불순물이 존재하지 않는 순수한 상태임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

습식법에 의한 동-흑연 복합분말 제조에 관한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 공기 분위기하에서 400°C 온도로 60분 가열 유지하므로써 흑연입자 표면을 활성화 시킬 수 있었다.
- 2) 0.2M 황산동 수용액으로부터 동이온을 아연으로 환원하여 평균입도 $87\mu\text{m}$ 인 흑연입자 표면에 치밀하고 연속적인 동 코팅층을 형성하기 위하여 필요한 최적실험 조건은 반응온도 25°C , 교반속도 110rpm, 반응시간 60mins이었다.
- 3) 코팅층을 형성하고 있는 동 nodule의 크기는 반응온도가 낮아질수록 작아져 반응온도 25°C 에서는 $0.4\mu\text{m}$ 정도이었다.

- 4) 동 코팅반응에 대한 활성화 에너지는 3.59 kcal/mole 이었다.

참 고 문 헌

- [1] F. A. Badia, SAE. Trans., (1969), 1200
- [2] B. C. Pai, Trans. Ind. Inst. Met., 27(1974), 97
- [3] B. C. Pai, Wear., 30(1974), 117
- [4] B. C. Pai, Mater. Sci. Eng., 21(1975), 161
- [5] F. J. Clauss, Solid Lubricants and Self Lubricating Solids, Academic Press, New York(1972) p.67
- [6] A. R. Burkin, Met. Mater. Metall. Rev. 111, 1967
- [7] An Tiwari, PMAI. Newsletters., 10 (1984), 19
- [8] B. Medding, Can. Min. Met. Bull., July (1963), 525
- [9] S. Biswas, AFS. Trans., 80(1971), 159
- [10] B. P. Krishnan, J. Mater. Sci., 16(1981), 120
- [11] J. D. Miller, Min. Soc. Eng., 5(1973), 242
- [12] N. A. Sareyed-Dim, Trans. Inst. Min. Metall. Sec C. 85(1976), 1