

흑연-금속동 복합분말제조에 관한 연구

오종기 · 김택훈 · 이화영*

한국과학기술연구원 금속재료공정연구실

A Study on the Preparation of Cu-Graphite Composite Powders

Jong Kee OH, Taek Hoon KIM and Hwa Young LEE

Metallic Materials Processing Lab. Korea Institute of Science and Technology

초 록 금속동-흑연복합분말을 제조하기 위하여 염화동을 흑연주위에서 수소환원시킴으로써 흑연 표면에 금속동을 석출시키는 새로운 방법으로 흑연-금속동 복합재료를 제조하고자 하였으며, 이를 위해 325 mesh 이하의 KISH 및 천연흑연을 모재로 하여 350-500°C의 환원온도에서 염화동을 환원시키는 실험을 실시하였다. 금속동의 분산도는 환원온도가 낮을수록 양호한 것으로 나타났으며 수소분압이 전체반응속도에 큰 영향을 주고 있다. 율속단계는 염화동의 표면환원반응이었으며, 금속동의 분산도를 높이기 위해서는 가능한한 환원온도를 낮게 하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

Abstract It has been attempted to make the copper-graphite composites by deposition of copper on the surface of graphite through the hydrogen reduction of copper chlorides. Both KISH and natural graphites of less than 325 mesh were used as substrates and the hydrogen reduction also was conducted in the range of 350-500°C. The distribution of copper on the surface of graphite was found to increase with the decrease of reduction temperature. In addition, the partial pressure of hydrogen played an important role in the overall rate of reduction which was substantially dominated by the chemical reaction on the surface of each particle. It was concluded that the reduction temperature should be maintained as low as possible to accomplish the well distribution of copper in the composites.

1. 서 론

흑연은 높은 전기전도성, 고융점, 내마모성, 윤활성등의 물리적 특성과 내식성등의 화학적 특성이 우수하여 전파 흡수체, 도전성흑연도료, 흑연 접착제등의 전자재료와 그의 제강등의 전기로제작에 필수적인 흑연 내화물, 기계공업 및 화학공업등에 널리 사용되고 있다. 이와 같이 그 용도가 광범위한 흑연은 성형 및 가공성이 용이하며 또한 불순물의 제거가 용이한 인조흑연을 많이 사용되고 있으나 내화재, 고체윤활제, 선풍 탄소재료등은 그 특성상 천연흑연을 사용하고 있다. 최근에는 전동기나 발전기등의 브러쉬(brush)로 흑연을 단독으로 쓰는 대신 기계적 충격에 잘 견디며 전기적 특성을 유지하기 위하여 동-흑연 복합물을 많이 사용하며¹⁻³⁾ 또 고체 윤활제⁴⁾로의 활용이 증대되고 있다. 브러시는 코일 부분이

고속으로 회전하면서 전류가 흐르는 장치로써 기계적, 전기적성질이 양호하게 유지될 수 있도록 비금속인 흑연과 금속성분과의 밀접한 접촉과 상호 분산 효과를 양호하게 하여야한다. 과거에는 브러시의 소재로 구리나 흑연의 단일 품목을 상용하였으나 이는 전기적 통전 특성이나 기계적강도 및 윤활성등이 모두 충족되지 못하고 특정한 한가지만의 성질만이 뛰어나므로 사용상에 문제점이 많았다. 따라서 이러한 취약점들을 보완하기 위하여 카본-메탈 복합재료로 대체해 가는 추세이다. 기존의 카본-메탈 복합재료를 제조하는 방법으로는 다공성 카본과 주석 또는 주석과 납, 아연, 은의 합금을 물리적으로 혼합하여 제조하는법⁵⁾, 다공성 카본과 non-melting grease, non-melting wax등을 첨가하여 내마모성을 증진시키고 윤활성을 부여하기 위하여 metal sulfides, metal oxide 또는

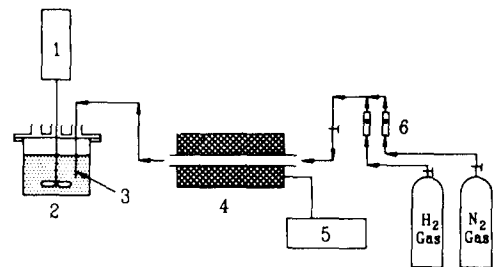
PTFE분말을 혼합하여 제조하는법⁶⁾, 고흑연화도의 흑연을 박판(foil)형태로 적층하여 제조하는법⁷⁾, tetrafluoroethylene을 결합제로 사용하여, Sn, Cu, carbon을 혼합한 후 가압성형하여 제조하는법⁸⁾, 동과 흑연의 혼합상태를 균질화하기 위해 동합금용탕에 흑연을 넣어 mixer로 교반, 분산시켜 이를 가압, 성형하는법⁹⁾등이 있다. 이외에 금속-흑연 복합물은 고체 윤활제로 각광을 받고 있는데 이를 제조하는 방법으로 금속이나 금속합금에 흑연 혹은 윤활성이 있는 황화물을 물리적으로 혼합분산¹⁰⁾하는 것이 일반적이며 때로는 Si, Al, Cu, 흑연등을 물리적으로 혼합, 교반하여 고온 성형으로 제품화¹¹⁾하는 방법등이 알려져있다. 그러나 기존의 방법으로 제조하여 성형한 제품은 금속과 흑연과의 접촉이 완전하지 못하고 또 비중차이가 크기 때문에 분산도가 불충분하여 전기적 및 기계적 성질이 크게 향상되지 못하는 단점이 있다.

따라서 본연구는 염화동을 350-500°C 범위에서 수소환원으로 흑연표면에 직접 석출^{12~14)} 시킴으로써 금속과 비금속인 흑연과의 표면접촉증진과 상호분산효과를 향상시킬 수 있는 복합분말을 제조하고자 하였으며, 이를 위해 염화물의 종류, 흑연의 종류 및 입도, 반응온도, 수소분압, 염화물과 흑연의비 등의 각종변수가 복합분말제조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 국내 금암광산에서 산출된 천연흑연 정광을 325 mesh 이하로 분쇄한 후 실험실에서 불산처리하여 F.C. 99% 이상의 것을 사용하였고 그의 KISH 흑연과 Asbury사의 흑연 -200 mesh와 -10 μ m의 것을 사용하였다. 또한 금속원으로는 특급시약인 CuCl과 CuCl₂를, 환원제와 분위기 조절용으로는 수소와 질소가스를 각각 사용하였고 반응 산물인 염화수소를 스크러빙하기 위하여 알칼리 용액을 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 장치를 도식화한 것으로 관상로(tube furnace)내에 3cm ϕ x 90 cm L의 실리카 관(silica tube)을 설치하고 소정량의 CuCl 혹은 CuCl₂와 흑연을 혼합하여 보우트접시(boat crucible)에 적재하였으며 질소 가스로 관내부

를 불활성 분위기로 한 다음 온도 조절기로 소정온도까지 승온시켰다. 이때 질소가스는 계속 유입시켰으며 미리 예정된 온도에 도달하였을 때 수소가스를 관내에 주입하여 수소 환원반응을 시켰다. 한편 반응 후 나온 HCl가스는 일정량의 표준 적정된 NaOH용액으로 스크러빙하여 산-알칼리 적정으로 분석하였다. 이와 같은 방법으로 환원반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 후 시료를 회수하여 광학현미경으로 반응물의 형태를 조사하였으며 환원율은 HCl의 적정양으로부터 구하였다.



1. Stirrer 2. Scrubber 3. Gas Sparger
4. Tube Furnace 5. Temp. Controller 6. Flowmeter

Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus for the Preparation of Cu-Graphite Composite Powders.

3. 결과 및 검토

Fig. 2는 CuCl과 KISH 흑연을 혼합하여 수소환원 반응시켰을 때 환원온도가 CuCl의 환원반응에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응속도가 460°C일 때 반응시작 30분만에 CuCl은 전량 환원되었으나 온도가 낮을수록 환원속도가 느려져 350°C의 경우에는 10시간이 경과한 후에도 반응이 종결되지 않고 있다. 이상과 같이 환원온도가 높을수록 반응속도는 크게 증대되고 있는데, 이에따른 금속동의 석출형태를 살펴보면 Fig. 3과 같다. 이 사진에서 보면 온도가 낮을수록 흑연입자 주변이나 표면에 석출된 금속동은 입자 크기가 작아지는 경향을 보이고 있으며 상당량의 금속동이 흑연 표면 주변에 석출되고 있다. 금속동의 입자크기는 온도에 크게 영향을 받고 있는데 이것은 온도가 높을수록 염화물의 증발속도가 증가하기 때문에 염화물의 위치이동이 용이하여 금속표면에서 염화물의 연속적인 환원이

이루어지기 때문에 금속입자의 성장이 용이한 것으로 해석된다. 또한 반응속도가 염화물의 용융온도(430°C)보다 낮은 경우에는 고체-기체의 비균질 반응이 주반응이 되어 반응속도가 느리고 입자가 작아지는 경향을 나타내고

있다. Fig. 2의 실험결과로부터 CuCl의 환원반응에 대한 활성화에너지를 계산한 결과 $E_a = 29.8 \text{ Kcal/mole}$ 로 나타나 표면환원반응에 의해 전반반응속도가 지배되고 있음을 알 수 있다¹²⁾. 또 탄소종류에 따라서도 그 표면에 금

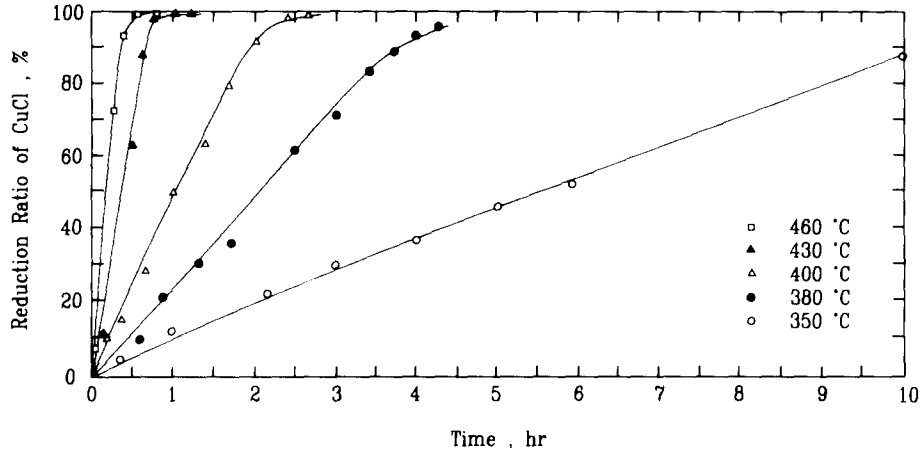


Fig. 2. Effect of Reaction Temperature on the Reduction Ratio of CuCl for 1 : 1 Mixture of Copper and Graphite (Flow Rate 100 cm³/min, P_{H2}=1 atm).

속석출이 형태를 달리하는데 일부 KISH 흑연 중 흑연화도가 다소 낮은 탄소입자를 금속동이 포획하여 석출되는 현상을 볼 수 있으나 흑연화도가 큰 KISH 흑연을 모재로 흑연-동 복합재료를 만들고자 할 때는 CuCl의 흑연화도가 큰 KISH 흑연을 모재로 흑연-동 복합재료를 만들고자 할 때는 CuCl의 용융점보다 다소 낮은 380~400°C 근방이 비교적 양호한 것으로 판단된다. Fig. 4는 금암흑연(천연산인상흑연입)을 대상으로 금속기준으로 Cu/흑연의 비가 1이고 수소분압을 0.3 그리고 총유량을 100cm³/min로 하여 환원반응 시킬때 반응온도에 따른 CuCl의 환원율을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 KISH 흑연을 수소반응시켰을 때와 마찬가지로 온도가 증가 함에 따라 반응속도는 급격히 빨라지고 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 천연흑연을 모재로 하여 여러온도에서 CuCl을 환원석출시킨 현미경사진이다. 이 사진에서 확인할 수 있는 것처럼 환원온도가 낮을수록 금속동의 입자가 작을 뿐만 아니라 금속동이 주로 흑연표면에 석출되고 있음을 알 수 있다. 따라서 금속동의 분산효과를 증진시키고 또 금속동-흑연간

의 밀착도를 높이기 위해서는 KISH 흑연을 모재로 실험하였을 때와 마찬가지로 380~400°C 범위에서 환원시키는 것이 좋을 것으로 사료된다. Fig. 6은 반응온도를 380°C에 고정시키고 수소분압을 변화 시켰을 때 CuCl의 환원율을 보여주는 그림으로 수소분압이 1일 때와 0.7일 때는 동일반응시간상에서 약 5~10%의 환원을 차이가 있을 뿐 환원속도가 거의 비슷하다. 그러나 수소분압이 0.3일 때는 초기 반응이 늦어져 반응유도시간이 길게 나타나고 8시간후에도 환원율이 60%에 그치고 있다. Fig. 6의 결과에 나타난 반응산물의 현미경 사진을 살펴보면 Fig. 7에서 보는 바와 같이 수소분압이 1일때 흑연입자 주변이나 표면에 금속동이 고르게 분포되어 있고 또 흑연 주변에 금속동들이 붙어 있는 형태로 존재하고 있으며 금속동의 입자가 흑연입자에 비하여 매우 작고 균질성을 보여준다. 대체로 염화물을 수소환원시켜 흑연입자표면에 석출시키는 방법으로 금속동-흑연복합분말을 제조하는 데는 온도를 CuCl의 용융점인 430°C이하로 하고 수소분압을 0.7이상으로 높히는 것이 환원율의 증대뿐만 아니라 석출되는 금속동의 분산

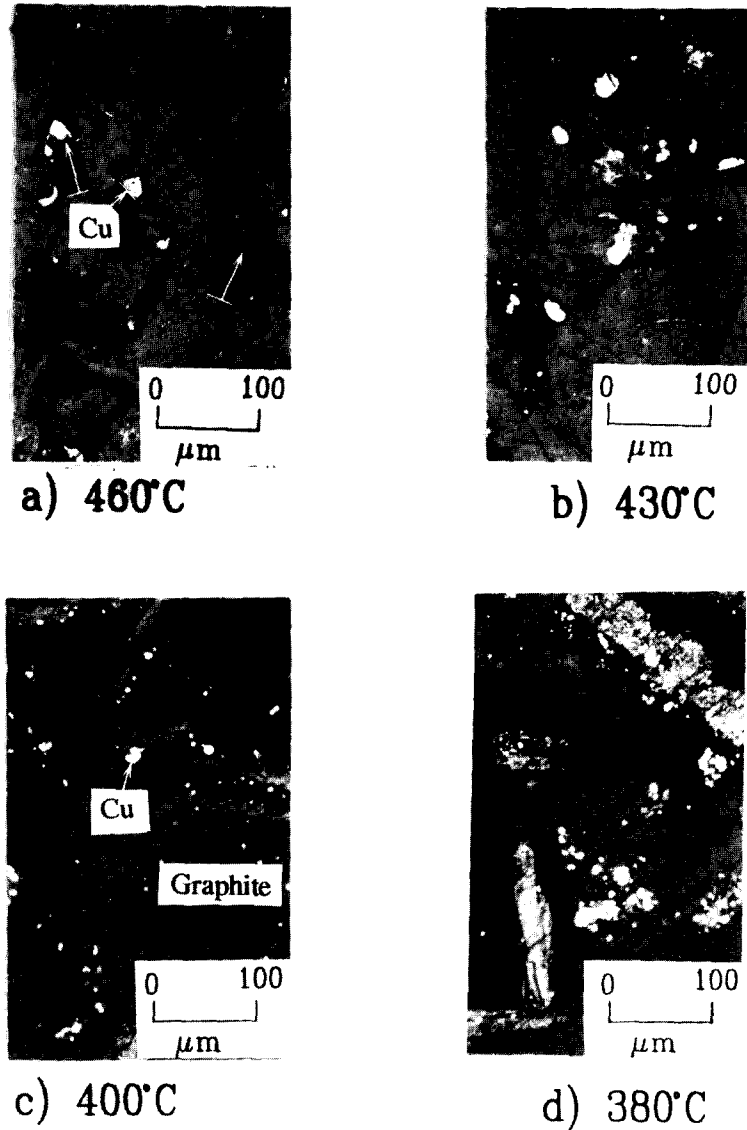


Fig. 3. Optical Microscope Photographs of the Cu-Graphite Composite Powders Obtained for 1 : 1 Mixtures of Copper and Graphite.

에도 효과적이다. Fig. 8은 반응속도를 380°C에 고정시키고 CuCl과 흑연이 혼합되는 양을 Cu무게로 환산하여 무게비를 변화시켜가면서 수소환원시켰을 때 CuCl이 환원된 비율을 도시한 것이다. 이 그림에서 보면 CuCl대 흑연의 비가 증가할 수록 전환율이 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 반응물인 CuCl의 양이 상대적으로 많아질 수록 분산도가 낮아져 노출면적이 감소되기 때문인 것으로 해석된다. Fig. 9은 CuCl 대신에 CuCl₂를 사용하여 흑연과

함께 수소환원반응시켰을 때 반응온도의 변화에 따른 CuCl₂의 환원율을 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 CuCl₂로 반응시켰을 때 역시 온도가 올라가면 그에 따라 반응속도가 크게 증대되며 CuCl₂의 전환율은 크게 향상된다. 한편, 이들 반응산물의 현미경사진에 의하면 금속동의 석출상태는 온도에 민감하지 않은 것으로 나타났다. 대체로 이온도 범위에서는 CuCl₂가 CuCl로 전환된 다음 증발되면서 흑연입자에 흡착된 후 환원되는 것으로

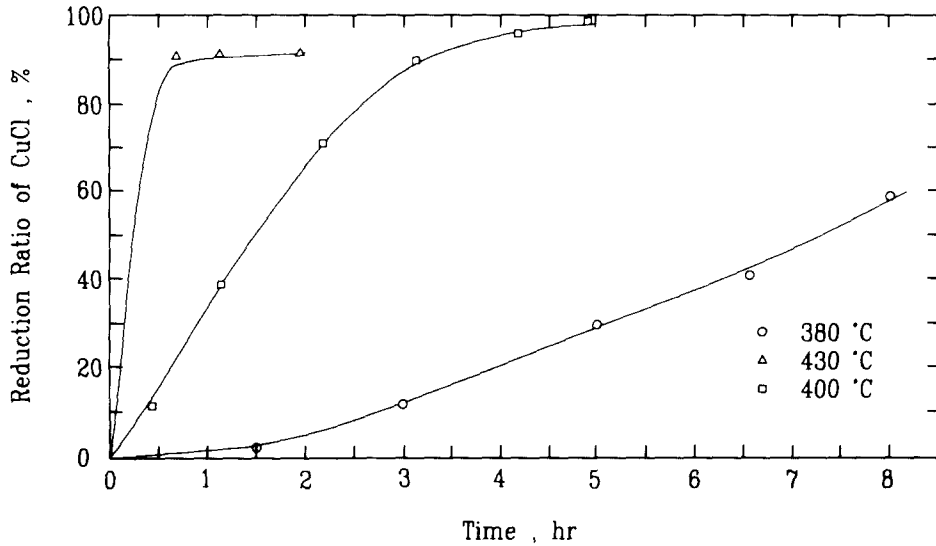


Fig. 4. Variation of Reduction Ratio of CuCl with the Reduction Time on Using Natural Graphite (Kum-Ahm Graphite, F.C. 99%, -325 mesh) as the Substrate (Flow Rate 100 cm³/min, P_{H2}=0.3 atm).

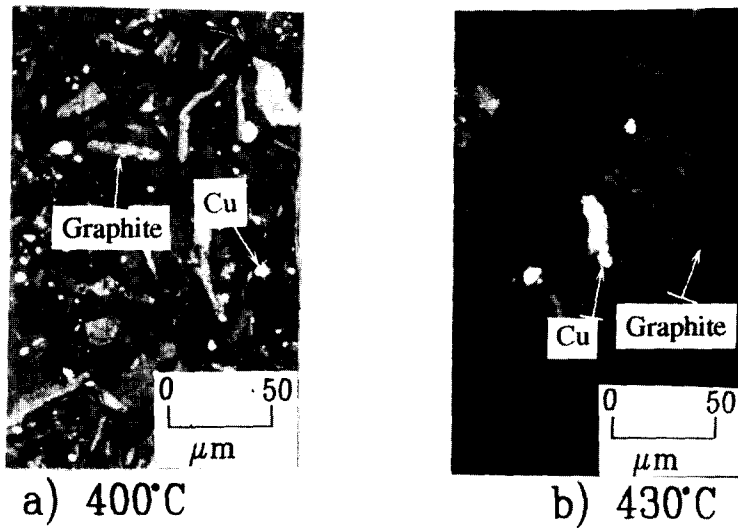


Fig. 5. Optical Microscope Photographs of the Cu-Graphite Composite Powders on Using Natural Graphite as the Substrate.

설명되는데 CuCl의 경우와 비교하여 불매 흑연주변에 환원석출된 동 입자가 다소 큰 것으로 나타나는 것이 약간의 특징이었다. 그러나 전반적으로는 동의 원료로는 CuCl이나 CuCl₂의 결과는 큰 차이는 없겠으나 CuCl₂는 염소함량이 많아 반응후 염소의 생성이나 보다 많은 염산이 생성되므로 가격과 공정비용에 따라 임의 선택할 수 있을 것으로 생각된다.

다. Fig. 10은 천연흑연의 top size가 325 mesh 및 10μm인 것을 모재로 하여 Cu/흑연의 중량비를 1로 하여 380°C에서 100% 수소분위기하에서 환원반응 시켰을 때 CuCl의 환원을 변화시킨 것이다. 이 그림에서 보면 동일한 조건하에서 흑연의 입도가 작으면 CuCl의 환원속도는 크게 증대되어 반응시간을 크게 단축시킬 수 있음을 알 수 있다. 이와같이

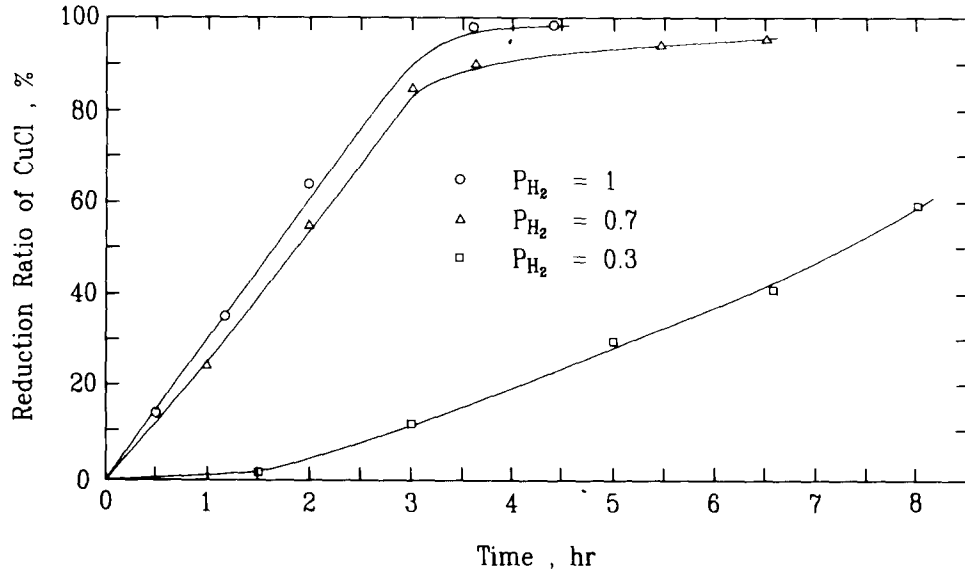


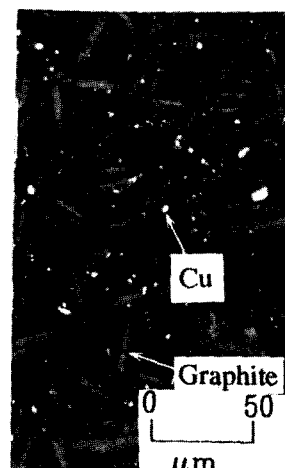
Fig. 6. Effect of Partial Pressure of Hydrogen on the Reduction Ratio of CuCl on Using Natural Graphite as the Substrate.

흑연입도가 작아지면 흑연입자와 CuCl이 혼합될 때 고체입자인 흑연의 비표면적이 증대되어 CuCl의 분산을 촉진시키고 그에 따라 환원반응도 빨라지는 것으로 해석된다. 이상과 같은 흑연-동간의 복합분말제조를 위한 기초실험을 통하여 볼때 각각의 분말을 물리적

으로 혼합하는 경우보다 분산도가 증진되고 또 금속동의 상당량이 흑연표면에 석출됨으로써 이들 상호간의 밀착도가 향상되는 것을 알 수 있어 이들을 원료로 하여 성형품을 만들 경우 기계적강도 및 윤활성등의 물리적 특성이 훨씬 향상되리라 예측된다.



a) $P_{H_2} = 1.0$



b) $P_{H_2} = 0.7$

Fig. 7. Optical Microscope Photographs of the Gu-Graphite Composite Powders Depending upon the Partial Pressure of Hydrogen.

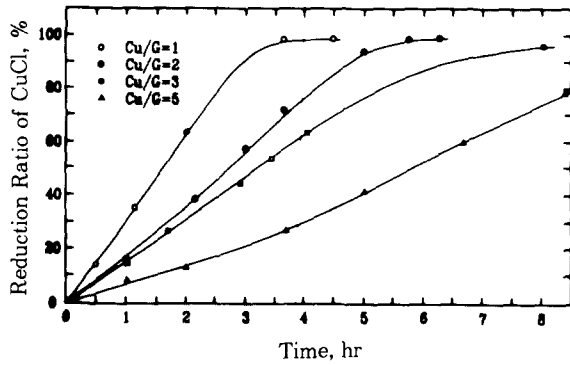


Fig. 8. Effect of the Mixing Ratio of Cu/Graphite on the Reduction Ratio of CuCl (Reduction Temperature 380°C, Flow Rate 100 cm³/min, P_{H2}=1 atm).

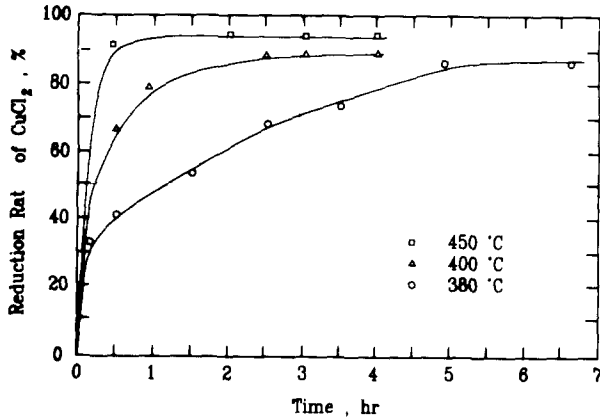


Fig. 9. Effect of Temperature on the Reduction Ratio of CuCl₂ for 1 : 1 Mixture of Copper and Graphite (Flow Rate 100 cm³/min, P_{H2}=1 atm).

4. 결 론

지금까지 흑연-금속동 복합분말을 제조하기 위하여 기초실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

1. CuCl과 흑연을 혼합하여 수소환원 시키면 온도가 낮을수록 환원속도는 느리나 금속동과 흑연입자의 분산이 서로 균질하며 금속동이 흑연입자의 표면이나 주변에 용이하게 석출됨으로써 서로의 접촉이 증대된다. 이때 적정온도 범위는 380~400°C이다.

2. 염화동/흑연의 비가 클 경우 수소분압이 높으면 금속동의 입자크기가 별로 변하지 않고 분산도도 양호하지만 수소분압이 낮으면

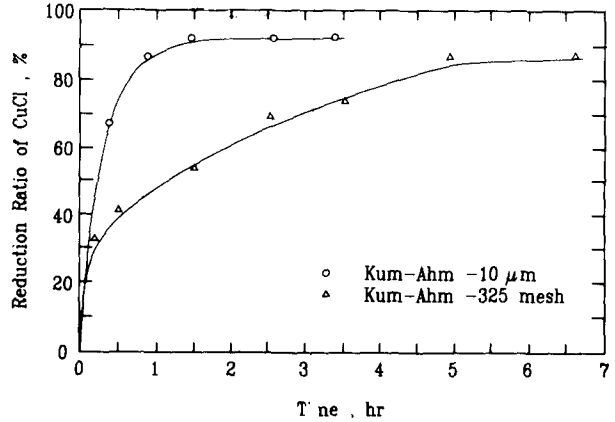


Fig. 10. Effect of Particle Size on the Reduction Ratio of CuCl (Reduction Temperature 380°C, Flow Rate 100 cm³/min, P_{H2}=1 atm).

금속성분이 많을수록 동입자가 다소 커지는 경향이 있다.

3. 수소분압이 크면 환원속도는 크게 증대되지만 온도가 높으면 수소에 의한 환원속도보다 염화물의 증발속도가 증대되어 금속입자가 커지는 경향이 있고, 비교적 낮은 온도에서는 수소분압을 높혀 환원속도를 크게 하는 것이 금속입자의 크기를 작게 한다.

4. 흑연의 입도가 작으면 비표면적이 증대되어 염화동의 분산증대와 함께 금속동이 석출되는 자리가 많아 분산성이 향상되며 또 그에 따라 금속입자의 크기는 작아지는 장점이 있다.

5. CuCl 대신에 CuCl₂의 사용도 가능하나 CuCl₂는 CuCl로 전환된후 반응되고 금속동의 입자크기나 분산도등에는 별차이가 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. U.S. Patent 4,240,830, "Method for Making Sintered Metal-Loaded Graphite for High-Current Collector Brushes"(1980)
2. E. Rabinowicz, "The Temperature Rise at Sliding Electrical Contacts", Wear, 78, 29-37(1982)
3. M.D. Bryant and R. A. Burton, "Frictional and Electrical Interactions in Current Collectors", Wear, 78, 49-58(1982)
4. H. Chiyoda and T. Yamamoto, "Recent trends in Solid Lubricants, Lubricating

- Properties and Uses of Graphite”, Nisseki Rebyu, 29(1), 5-16(1987)
5. U.S. Patent 4,220,884, “Carbon Brush for Motors and Method of Making the Same” (1980)
 6. U.S. Patent 4,117,316, “Impregnated Carbon Brush for Electrical Machinery” (1979)
 7. U.S. Patent 4,314,172, “Current Transfer Brush” (1982)
 8. Japanese Patent 昭 49-36,081, 아팩스 seal材 (1974)
 9. Japanese Patent 昭 55-24,950, 黒鉛分散鑄造銅合金の製造方法 (1980)
 10. Japanese Patent 昭 57-120,643, 固體潤滑劑分散合金の製造法 (1982)
 11. Japanese Patent 昭 57-54,203, Cylinder, Liner の 製造方法 (1982)
 12. D.T. Williams, S.K. El-Rahaiby and Y.K. Rao, “Kinetics of Reduction of Nickel Chloride with Hydrogen”, Metall. Trans. B, 12B, 161-166 (1981)
 13. J.K. Wright, “The Segregation Process”, Miner. Sci. Engng., 5,119-134 (1973)
 14. M.R. W. Rey, “Early Development of the Copper Segregation Process”, Trans. IMM, 76, C101-107 (1967)